



Ricerca di Sistema elettrico

## Miglioramento dell'interfaccia elettrodica di catodi per batterie sodio-ione

C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Di Carli, R. Marras, I. Ruggeri



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

## MIGLIORAMENTO DELL'INTERFACCIA ELETTRODICA DI CATODI PER BATTERIE SODIO-IONE

C. Arbizzani<sup>1</sup>, F. De Giorgio<sup>1</sup>, M. Di Carli<sup>2</sup>, R. Marras<sup>1</sup>, I. Ruggeri<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”

<sup>2</sup>ENEA

Dicembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Miglioramento dell'interfaccia elettrodica di catodi per batterie sodio-ione”

Responsabile scientifico ENEA: Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico UNIBO: Prof. Catia Arbizzani

## Indice

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| SOMMARIO .....                                                                                                                    | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....                                                                                                               | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....                                                                             | 6  |
| 2.1 SELEZIONE DEL MEZZO ELETTROLITICO PER LE CELLE SODIO-IONE .....                                                               | 6  |
| 2.2 STUDIO DELL'ELETTRODO C3 ( $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$ ) NEI NUOVI MEZZI ELETTROLITICI..... | 8  |
| 2.3 POLIMERIZZAZIONE DEL OAP SU C3 E CARATTERIZZAZIONE DI C3/OAP IN PF 1M. ....                                                   | 11 |
| 2.4 STUDIO DELL'ELETTRODO C2 ( $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ ) IN PF 1M. ....                                             | 15 |
| 2.5 POLIMERIZZAZIONE SU DI OAP SU C2 E CARATTERIZZAZIONE DI C2/POAP IN PF 1M.....                                                 | 17 |
| 3 CONCLUSIONI .....                                                                                                               | 19 |
| 4 RIFERIMENTI .....                                                                                                               | 20 |
| 5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI.....                                                                                                   | 20 |

## Sommario

L'attività di ricerca dal titolo: *"Miglioramento dell'interfaccia elettrodica di catodi per batterie sodio-ione"* affidata all'Università di Bologna con l'Accordo di collaborazione riferito alla estensione della terza annualità dell'Accordo di Programma MISE-ENEA 2015-2017, si inserisce nell'ambito del Progetto C.5 "Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico" del Piano Annuale di Realizzazione 2018. In particolare, attiene all'Area "Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica", tematica di ricerca "Materiale e tecnologie per l'accumulo di energia per il sistema elettrico"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo a. "Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi", sotto-obiettivo a.1 "Accumulatori elettrochimici innovativi" del progetto "Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico", attività a.1.4 Batterie sodio-ione.

Il compito dell'Università di Bologna era quello di studiare l'interfase e di modificare la superficie di catodi preparati da ENEA allo scopo di migliorarne il funzionamento per un utilizzo in celle sodio-ione. Gli elettrodi erano il C3 ( $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$ ) e il C2 ( $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Il primo è caratterizzato da un elevato potenziale di inserzione dello ione sodio e pertanto l'eventuale reazione con un mezzo elettrolitico poco stabile elettrochimicamente potrebbe portare alla formazione di specie indesiderate con effetti negativi sulla vita di ciclo. Il secondo, dai risultati già in possesso di ENEA, presenta una elevata sovratensione presumibilmente ascrivibile alla lentezza del processo di inserzione e deinserzione del sodio nella struttura tridimensionale.

Dapprima è stato individuato un elettrolita per il miglioramento dell'interfase con l'elettrodo. Sono stati caratterizzati 4 mezzi elettrolitici costituiti da miscele di etilene carbonato (EC), propilene carbonato (PC), 1-fluoroetilenecarbonato (FEC) e dimetilcarbonato (DMC) come solventi e  $\text{NaPF}_6$  come sale di sodio. Sono state preparate due miscele: la prima contenente EC:PC:DMC:FEC, con i solventi in percentuale in peso di 30:50:15:5, e la seconda contenente PC:FEC (95:5). Entrambe le miscele di solvente sono state utilizzate per preparare soluzioni contenenti  $\text{NaPF}_6$  0.5 M e 1 M (rispettivamente abbreviate con EPDF 0.5M, PF 0.5M, EPDM 1M, e PF 1M). Sono state condotte misure di conducibilità di tali miscele a diverse temperature ed è stata effettuata la loro caratterizzazione voltammetrica per individuare la finestra elettrochimica di stabilità.

E' stato inoltre studiato un anodo alternativo al sodio metallico per effettuare le misure sul catodo in semicella. Alcune misure in semicella sono state effettuate a tre elettrodi utilizzando un elettrodo di litio metallico come riferimento per meglio valutare il comportamento dei catodi.

Infine, si è cercato di migliorare le prestazioni dei catodi modificando la loro superficie mediante l'elettropolimerizzazione di o-amminofenolo (oAP). L'elettrodo C3 è stato protetto con un sottile film polimerico di poAP elettrodepositato mediante voltammetria ciclica. L'elettrodo C2 è invece stato ricoperto di un sottile strato conduttore a base di poAP/carbone ottenuto a partire dalla soluzione contenente il monomero e particelle di carbone Super P che durante l'elettropolimerizzazione sono state inglobate nello strato polimerico. Pur non riuscendo a caratterizzare i film polimerici elettropolimerizzati sugli elettrodi dati i loro bassi spessori, è tuttavia stato possibile visualizzare i loro effetti mediante le misure di impedenza e analizzando le prestazioni dei catodi.

Le misure hanno dimostrato che è possibile utilizzare un mezzo elettrolitico più sicuro, sostituendo  $\text{NaClO}_4$  e limitando o evitando l'uso del DMC, e più economico, utilizzando  $\text{NaPF}_6$  alla sua concentrazione di saturazione. Inoltre, la formazione di uno strato polimerico riduce la resistenza di interfase e migliora le prestazioni degli elettrodi, che sono superiori a quelle ottenute precedentemente in elettrolita a base di PC e  $\text{NaClO}_4$ .

## 1 Introduzione

Esistono diversi studi sui materiali elettrodi e sugli elettroliti utilizzati per le celle al Na o Na-ione [1-3], ma è piuttosto difficile estrapolare da questi quale sia il mezzo elettrolitico ottimale, che dipende anche dai materiali elettrodi utilizzati. Il mezzo elettrolitico deve possedere una buona stabilità termica e chimica, buona conducibilità specifica, bassa viscosità e una buona stabilità elettrochimica.

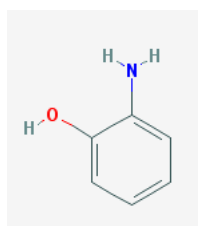
Poiché il compito dell'Università di Bologna era quello di migliorare l'interfase catodo-elettrolita in celle sodio-ione, e volendo anche individuare un mezzo elettrolitico che potesse essere utilizzato in cella completa, abbiamo per prima cosa esaminato due mezzi elettrolitici che consentano di evitare l'uso del  $\text{NaClO}_4$  e di limitare l'uso di solventi bassobollenti nell'ottica di aumentare la sicurezza del sistema. Inoltre, si è anche tenuto in considerazione il costo e il sale da noi proposto,  $\text{NaPF}_6$ , è il più economico tra quelli che possono essere utilizzati e che forniscono buone prestazioni. Come solventi sono stati selezionati etilene carbonato (EC), propilene carbonato (PC), 1-fluoroetilenecarbonato (FEC) e dimetilcarbonato (DMC) e sono state preparate due miscele: la prima contenente EC:PC:DMC:FEC (abbreviata con EPDF), con i solventi in percentuale in peso di 30:50:15:5, e la seconda contenente PC:FEC (95:5) abbreviata con PF. Abbiamo cercato di mantenere bassa la quantità di FEC, utile per creare un buon *solid electrolyte interface* (SEI) sull'anodo soprattutto in assenza di EC, e di abbassare il più possibile il DMC nella miscela contenente EC, sostituendo parzialmente entrambi con PC.

Entrambe le miscele di solvente sono state utilizzate per preparare soluzioni contenenti  $\text{NaPF}_6$  0.5 M e 1 M (rispettivamente abbreviate con EPDF 0.5M, PF 0.5M, EPDM 1M, e PF 1M). Molti autori riportano l'uso di  $\text{NaPF}_6$  in miscele simili a quelle studiate in concentrazioni fino a 1M [4-6]. Altri autori invece hanno evidenziato la scarsa solubilità del  $\text{NaPF}_6$  che a concentrazioni superiori a 0.4 M lascia un corpo di fondo [2]. La scelta del sale e dei solventi è stata fatta ovviamente, oltre che sulla base di criteri di sicurezza ed economicità, anche sulla base delle loro caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche, considerando la moltitudine di parametri che influenza il funzionamento di una cella elettrochimica.

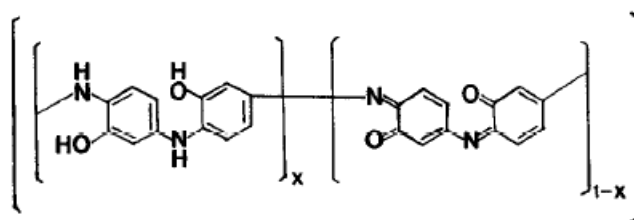
L'Università di Bologna ha caratterizzato il catodo sviluppato da ENEA C3 ( $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$ ) nei 4 mezzi elettrolitici e il catodo C2 ( $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), ricevuto successivamente, solo in PF 1M. Abbiamo infatti selezionato il PF 1M, sulla base della caratterizzazione chimico/fisica ed elettrochimica, per studiare le prestazioni dei catodi modificati.

Il catodo C3, a causa del suo alto potenziale di lavoro, è stato protetto con la polimerizzazione di un sottile strato di oAP sulla base di studi fatti in precedenza con altri polimeri elettrodepositati [7]. L'oAP è un monomero che polimerizza a potenziali relativamente bassi e compatibili con la stabilità del catodo, ma non è particolarmente conduttore [8, 9]. Tuttavia, uno strato sufficientemente sottile può costituire una efficace barriera protettiva per il catodo senza innalzare troppo la resistenza elettroica come dimostrato anche nella sua applicazione in biosensori elettrochimici [10, 11]. Durante il PAR 2017 il poAP era stato elettrosintetizzato *in situ* su catodi di zolfo in un mezzo elettrolitico totalmente diverso [12].

Per il catodo C2 invece, per le sue proprietà poco conduttrici emerse dallo studio preliminare fatto in ENEA, si è pensato di polimerizzare il poAP a partire da una soluzione contenente il monomero e particelle carboniose. Lo studio al momento è stato condotto con il carbon black, sempre tenendo conto dei criteri di economicità, ma si pensa di poter utilizzare anche grafene ossido ridotto o il pEDOT come polimero conduttore elettronico. Relativamente all'elettropolimerizzazione introdotta nel PAR 2016 e 2017, la novità è la presenza di un mezzo elettrolitico più favorevole alla polimerizzazione e la presenza di particelle carboniose.



oAP



poAP

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Selezione del mezzo elettrolitico per le celle sodio-ione

La selezione del mezzo elettrolitico è stata condotta sulla base delle caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche dei sali e dei solventi, tenendo presente anche criteri di sicurezza ed economicità.

Nelle Tabelle 1 e 2 sono riportati alcuni dati relativi ai diversi sali e solventi più comunemente utilizzati [2, 3].

**Tabella 1. Proprietà chimico fisiche di sali di sodio**

| sale                              | Punto di fusione (°C) | solubilità a RT in EC:DMC (mol L <sup>-1</sup> ) | $\sigma$ a RT in EC:DMC (mS cm <sup>-1</sup> ) | $\sigma$ a RT in 1M PC (mS cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| NaPF <sub>6</sub>                 | 280                   | 0.4                                              | 6.8                                            | 8.0                                           |
| NaClO <sub>4</sub>                | 310                   | 1.0                                              | 5.1                                            | 6.5                                           |
| NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 258                   | 0.8                                              | 3.7                                            | -                                             |
| NaTFSI                            | 263                   | > 1                                              | 4.1                                            | 6.2                                           |

**Tabella 2. Proprietà chimico fisiche di solventi**

| solvente        | Punto di ebollizione (°C) | $\eta$ at RT (mPa s) | $\epsilon$ | Numero donatore |
|-----------------|---------------------------|----------------------|------------|-----------------|
| DMC             | 90                        | 0.5                  | 3.1        | 17.2            |
| dietilcarbonato | 126                       | 0.3                  | 2.8        | 16.0            |
| EC*             | 243 (987 mbar)            | -                    | 89.8       | 16.4            |
| FEC*            | 212                       | 4                    | 100        | 9.1             |
| PC              | 242                       | 2.2                  | 64.9       | 15.1            |
| dimetossietano  | 85                        | 0.7                  | 7.2        | 24.0            |
| triglyme        | 216                       | 1.6                  | 7.5        | 14.0            |
| tetraglyme      | 275                       | 4.1                  | 7.9        | 16.6            |

\*punto di fusione 35-38°C

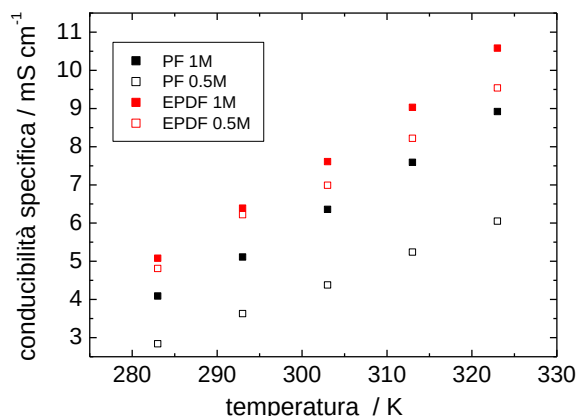
\*\*punto di fusione 10-23°C

Come sale è stato selezionato il NaPF<sub>6</sub> in base a criteri di sicurezza, di economicità e anche valutando la conducibilità delle sue soluzioni riportate in Tabella 1. Il sale NaPF<sub>6</sub> (Alfa Aesar, 99%) è stato aperto in dry-box e qui trasferito in una fiala per il seccaggio sottovuoto dinamico con un fornetto Büchi. E' stato seccato per 48 ore a 120°C e una volta raffreddato è stato riportato in dry-box dove è stato utilizzato per preparare tutte le soluzioni.

Come solventi sono stati selezionati etilene carbonato (EC), propilene carbonato (PC), 1-fluoroetilenecarbonato (FEC) per le elevate temperature di ebollizione e costanti dielettriche, e il dimetilcarbonato (DMC) per la bassa viscosità. Sono state preparate due miscele: la prima contenente EC:PC:DMC:FEC (abbreviata con EPDF), con i solventi in percentuale in peso di 30:50:15:5, e la seconda contenente PC:FEC (95:5) abbreviata con PF. L'EC (Fluka, >99%) utilizzato era stato distillato, messo su setacci molecolari (Fluka 4A, attivati a 400°C per una notte) e mantenuto in dry-box. Il PC (Selectipur Merck ≥99%) è stato bidistillato di fresco, messo su setacci molecolari e portato in dry-box. Il DMC (Sigma-Aldrich, 99%) è stato usato come ricevuto dopo averlo posto su setacci molecolari e il FEC (Solvay Fluor, ≥99%) era in dry-box fin dalla sua apertura ed è stato usato come ricevuto. Sono state dapprima preparate le miscele di solventi per pesata e quindi le soluzioni, aggiungendo il sale gradualmente sotto agitazione. Le soluzioni, inizialmente torbide, sono state lasciate in agitazione tutta la notte ma non hanno perso la torbidità.

Lasciate riposare, presentavano un corpo di fondo molto fine che è stato raccolto per verificarne la natura, considerando che il sale utilizzato conteneva anche 0.72% di fluoruri liberi come riportato nel certificato di analisi.

Gli spettri XRD non ci hanno permesso di identificare con certezza se il corpo di fondo contenesse NaF o altri sali di sodio oltre a  $\text{NaPF}_6$  rimasto indisciolto. In Figura 1 sono riportate le misure di conducibilità effettuate sulle 4 miscele EPDF 0.5M, EPDF 1M, PF 0.5M e PF 1M.



**Figura 1. Conducibilità specifica in funzione della temperatura delle 4 soluzioni studiate.**

Appare evidente che la miscela EPDF ha raggiunto la saturazione alla concentrazione di circa 0.5 M di sale, mostrando un'aumentata conducibilità della soluzione 1M solo a temperature maggiori di quella ambiente per l'aumentata solubilità del sale. Il sale è invece più solubile nella miscela PF, che tuttavia mostra una conducibilità leggermente inferiore a quella della soluzione EPDF 0.5M. Sono state eseguite misure di termogravimetria (TGA) per verificare la solubilità del  $\text{NaPF}_6$  nelle soluzioni. In particolare, si è eseguita l'analisi di un campione di surnatante (dopo centrifugazione) di EPDF 0.5M, di PF 0.5 M e sulla parte di soluzione limpida di PF 1M lasciata a riposo per 72 ore. La Figura 2 riporta le termogravimetrie corrispondenti condotte sotto flusso di Ar a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Per confronto sono inoltre riportate le TGA del sale e della miscela di solventi PF.

Sebbene dal punto di vista della conducibilità specifica EPDF 0.5M e PC 1M risultino essere quasi equivalenti, dal punto di vista della stabilità termica il PF 1M appare più stabile.

La similitudine delle curve termogravimetriche di EPDF 0.5M e PF 0.5M indica una simile stabilità termica per le due formulazioni elettrolitiche, fortemente dipendente dalla presenza del sale piuttosto che dalle caratteristiche dei solventi presenti. Infatti, la soluzione contenente il 15% di DMC non mostra l'atteso calo dovuto alla sua evaporazione, dimostrando che sono presenti forti interazioni del DMC con il sale e con le altre molecole di solvente. Pertanto, PF 1M risulta essere l'elettrolita più sicuro.

La miscela di PF senza sale mostra una stabilità leggermente superiore rispetto a PF 0.5M e EPDF 0.5M, presumibilmente dovuta alle interazioni molecolari più forti delle molecole PC e FEC tra di loro, essendo molecole molto simili, rispetto a quelle che si instaurano in presenza del sale.

La massa residua che si osserva in tutti e tre gli elettroliti è dovuta ai prodotti di decomposizione del sale; tale residuo aumenta all'aumentare della concentrazione di  $\text{NaPF}_6$ . Infatti, in PF 1M si osserva un residuo del 3%, il doppio rispetto a quello osservato in PF 0.5M e EPDF 0.5M [13]. Questo è confermato dalla misura TGA del  $\text{NaPF}_6$ , che presenta un residuo del 25%. Infatti, poiché in una soluzione PF 1M la percentuale del sale è di circa 16%, la percentuale attesa di residuo sarebbe attorno al 4%.



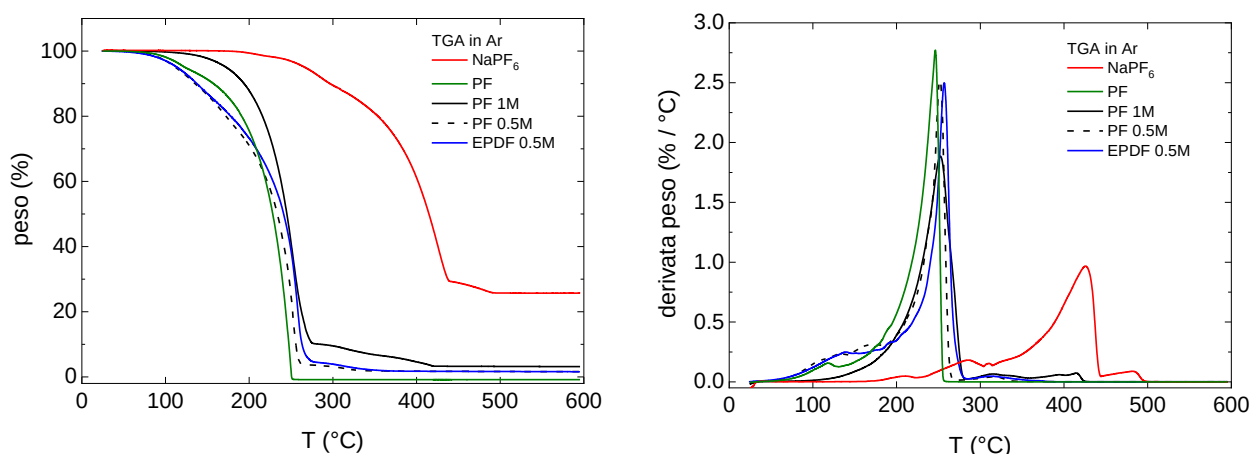


Figura 2. TGA sotto flusso di Ar (10°C/min) di EPDF 0.5M, PF 0.5M, PF 1M, PF e NaPF<sub>6</sub> e le rispettive derivate.

La finestra elettrochimica dei diversi mezzi elettrolitici è stata valutata in cella convenzionale a tre elettrodi a comparti separati utilizzando un elettrodo di carbone vetroso o di Pt come elettrodo di lavoro (WE), una spirale di Pt come controelettrodo (CE) in un setto poroso contenente la soluzione elettrolitica e un elettrodo di riferimento (RE) di litio metallico in un setto poroso contenente EC:DMC (1:1) LiPF<sub>6</sub> 1M (LP30). Nella Figura 3 sono mostrate le voltammetrie cicliche (VC) a 20 mV s<sup>-1</sup> delle due miscele di solventi con concentrazione di sale 0.5 M.

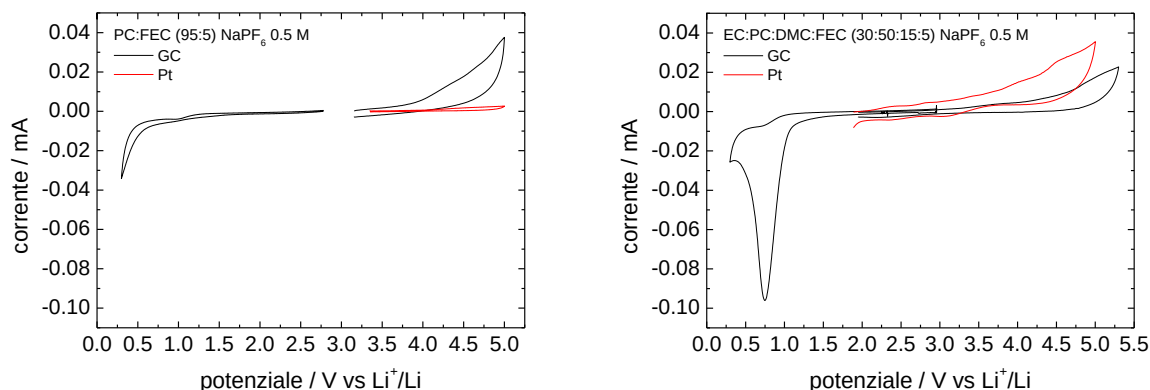


Figura 3. Voltammetrie cicliche di PF 0.5M e EPDF 0.5M a 20 mV s<sup>-1</sup>.

La VC del EPDF 0.5M mostra il processo di riduzione dell'EC che tende a diminuire di intensità ripetendo i cicli voltammetrici senza ripulire l'elettrodo, indicando la crescita di uno strato di passivazione. Poiché siamo focalizzati sullo studio del catodo, dal punto di vista elettrochimico le due miscele sono quasi equivalenti.

## 2.2 Studio dell'elettrodo C3 (NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>δ</sub>) nei nuovi mezzi elettrolitici.

Gli elettrodi sono stati caratterizzati in cella BOLA a tre elettrodi utilizzando un elettrodo di stoffa di carbone ad alta area superficiale (Kynol, ACC-507-15, Kynol Europa, 1500 m<sup>2</sup>/g) come CE e un elettrodo di Li metallico come RE. Il separatore era in fibra di vetro (Whatman GF/D). Il Kynol e il separatore erano stati tagliati a dischetti (rispettivamente di diametro 9 e 10 mm) e seccati sottovuoto dinamico a 120°C per 16 ore e a 80°C per 24 h, rispettivamente, prima di portarli all'interno del dry-box. Il meccanismo di funzionamento del CE è prettamente capacitivo, senza il coinvolgimento di reazioni faradiche di inserzione di ioni sodio nella struttura carboniosa. La capacità del CE è stata valutata per un corretto bilanciamento della semicella ed è risultata essere circa 1 mAh cm<sup>-2</sup>. Utilizzando un CE di 9 mm di diametro occorre usare



un WE di 5-6 mm di diametro. Poiché la stoffa carboniosa richiede una buona imbibizione sono stati aggiunti 100  $\mu\text{L}$  di soluzione elettrolitica sul CE, poi è stato aggiunto il separatore e altri 200  $\mu\text{L}$  di soluzione elettrolitica. Infine, nel comparto del RE sono stati aggiunti circa 300  $\mu\text{L}$  di soluzione elettrolitica e circa 100  $\mu\text{L}$  di LP30, contenente ioni  $\text{Li}^+$ , per permettere il buon funzionamento del RE.

Dalla stesa del catodo fornita da ENEA sigillata e aperta in dry-box sono stati ritagliati elettrodi di diversa dimensione. Da un elettrodo di diametro 8 mm è stato valutato che il carico di massa attiva era di circa  $15.0 \text{ mg cm}^{-2}$ . Tuttavia, data la scarsa quantità di materiale non è stato possibile effettuare la mappatura di tutta la stesa per verificarne l'uniformità e a partire dall'elettrodo C3h si è deciso di pesare i singoli elettrodi, dopo averli tagliati e sigillati in dry-box in un vial precedentemente pesato con la bilancia analitica esterna al dry-box. La Tabella 3 riporta i pesi solo degli elettrodi C3 che sono stati mostrati nel report.

**Tabella 3. Elettrodi C3.**

| Composizione elettrodica*                                     | Codice elettrodo | Area elettrodo | Materiale attivo | Carico materiale attivo |
|---------------------------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|-------------------------|
|                                                               |                  | $\text{cm}^2$  | mg               | $\text{mg cm}^{-2}$     |
| 75 wt.% C3<br>17% carbone conduttore Ketjenblack<br>8% teflon | C3a              | 0,502          | 7,65             | 15,2                    |
|                                                               | C3d              | 0,196          | 2,98**           |                         |
|                                                               | C3f              | 0,196          | 2,98**           |                         |
|                                                               | C3h              | 0,196          | 3,77             | 19,2                    |
|                                                               | C3i              | <0,196         | 2,76             | >14,1                   |
|                                                               | C3l              | 0,196          | 3,86             | 19,7                    |

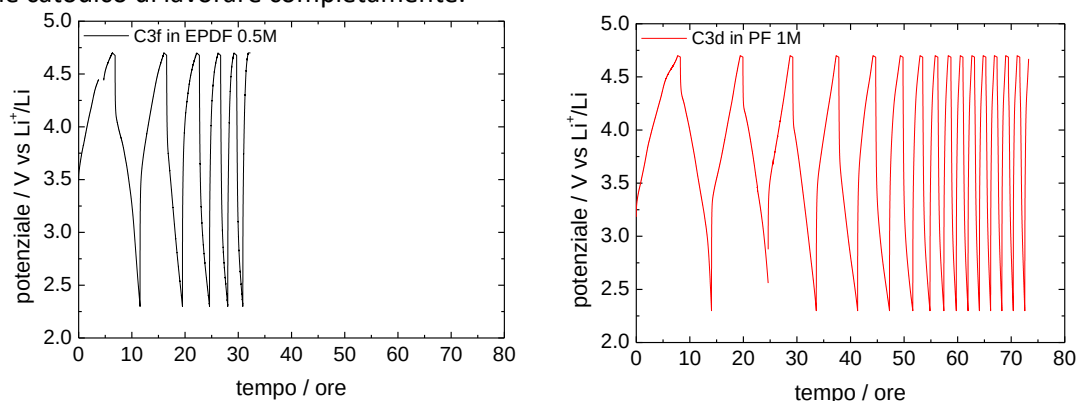
\* elettrodi privi di collettore di corrente; \*\* pesi ottenuti in base alla massa dell'elettrodo C3a

Sono stati eseguiti cicli di carica e scarica galvanostatici tra 2,3 V e 4,7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  applicando una corrente costante (CC) di circa C/5 (55  $\mu\text{A}$ ), per non utilizzare valori troppo bassi di corrente, e mantenendo a fine carica il potenziale costante (CP) di 4,7 V per 30 minuti o fino a quando la corrente raggiungeva i 10  $\mu\text{A}$  (tecnica a CC-PC).

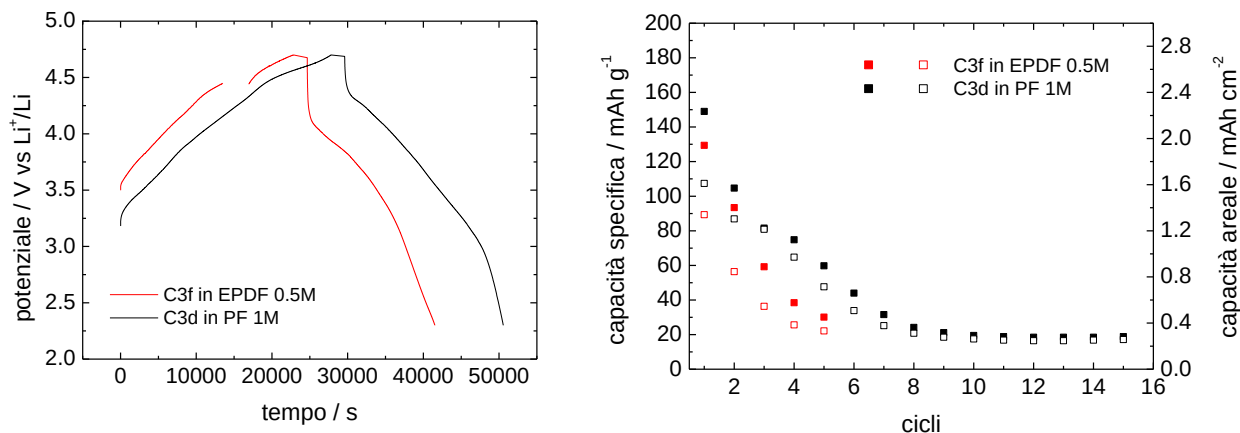
La Figura 4 mostra i cicli CC-PC delle celle con i mezzi elettrolitici EPDF 0.5M e PF 1M e la Figura 5 riporta il primo ciclo CC-PC. La Figura 5 riporta anche l'andamento della capacità specifica e areale di carica e scarica con il numero di cicli.

Dalle figure si evince che entrambe le celle mostrano al primo ciclo una capacità specifica di carica molto maggiore rispetto a quella teorica ( $119 \text{ mAh g}^{-1}$ ) e presentano un forte calo della capacità già dal secondo ciclo. La caduta ohmica della cella con EPDF 0.5M è più elevata fin dal primo ciclo, nonostante la conducibilità della soluzione sia leggermente più alta. Presumibilmente la resistenza più elevata deriva dalla formazione di prodotti di decomposizione del mezzo elettrolitico sia all'anodo, dovuta alla presenza di EC, che al catodo.

In ogni caso l'elevata capacità areale suggerisce che l'alto carico di questi elettrodi non permette al materiale catodico di lavorare completamente.

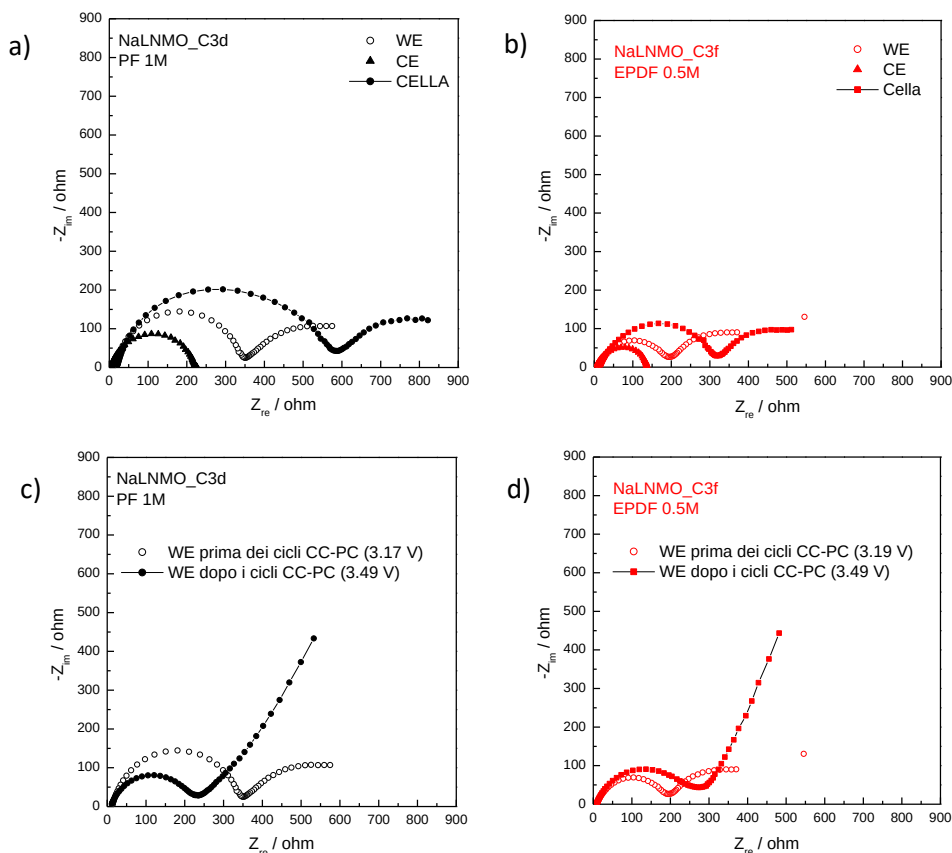


**Figura 4. Profili di potenziale durante le misure CC (55  $\mu\text{A}$ ) -PC di C3f in EPDF 0.5M e C3d in PF 1M a 30°C.**



**Figura 5. Profili di potenziale del 1° ciclo CC (55  $\mu\text{A}$ ) -PC e andamento della capacità specifica e della capacità areale di carica e scarica con il numero di cicli di C3f in EPDF 0.5M e C3d in PF 1M a 30°C.**

Le misure di spettroscopia di impedenza dei singoli elettrodi e delle celle a due elettrodi appena assemblate sono riportate in Figura 6. Nella figura è anche riportato il confronto tra lo spettro iniziale e quello registrato dopo i cicli CC-PC dell'elettrodo di lavoro dopo aver scaricato la cella.



**Figura 6. Spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz, 10 punti/dec, 5 mV ac) delle celle C3f in EPDF 0.5M e C3d in PF 1M e dei singoli elettrodi subito dopo l'assemblaggio della cella (a e b) e spettri di impedenza dell'elettrodo di lavoro (WE) prima e dopo i cicli di carica e scarica in EPDF 0.5M e in PF 1M. Tutti gli spettri sono stati eseguiti con la cella nello stato scarico.**

La cella con il PF 1M ha globalmente una impedenza maggiore rispetto a quella con EPDF 0.5 M. Tuttavia, dopo i cicli, l'ampiezza del semicerchio ad alta frequenza, ascrivibile allo strato di passivazione dell'elettrodo di lavoro in quanto non dipendente dal potenziale, è fortemente diminuito nella cella contenente PF 1M evidenziando che in questo caso la formazione dello strato di passivazione migliora l'interfase elettrodo/elettrolita. Nella cella contenente EPDF 0.5M invece si nota un aumento dell'ampiezza del semicerchio che indica l'aumentare della resistenza di interfase.

### 2.3 Polimerizzazione del oAP su C3 e caratterizzazione di C3/oAP in PF 1M.

E' stata effettuata la polimerizzazione di oAP sul catodo direttamente nella cella BOLA con doppio separatore. La cella è stata assemblata con un CE di Li, un separatore GF/D imbibito con 100  $\mu$ L di LP30, un separatore GF/D imbibito con 100  $\mu$ L di soluzione elettrolitica PF 0.5M contenente oAP 0.15 M e un WE di C3. La polimerizzazione è stata condotta a 2 elettrodi cortocircuitando in esterno RE e CE, mediante 5 VC tra 3 V e 3.8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. La Figura 7 mostra 5 cicli voltammetrici eseguiti sull'elettrodo C3I (3.86 mg attivo). Sono state effettuate alcune prove per valutare dalle misure di spettroscopia di impedenza l'entità della variazione della resistenza di interfase e i risultati sono mostrati in Figura 8.

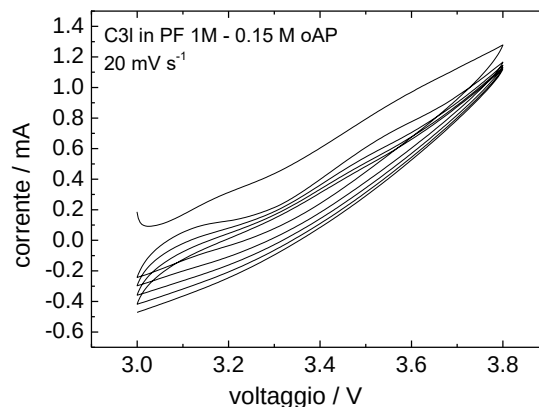


Figura 7. Voltammetrie cicliche di C3I in PF 0.5M – oAP 0.15M a 20 mV s<sup>-1</sup>.

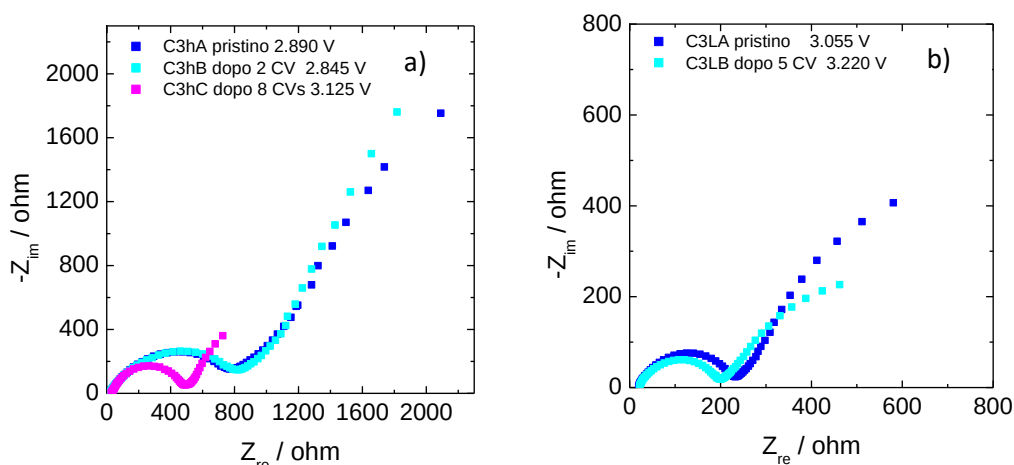


Figura 8. Spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz, 10 punti/dec, 5 mV ac) delle celle con C3h (a) e C3I (b) come WE e Li come CE con due separatori GF/D imbibiti rispettivamente di PF 1M – 0.15 M oAP e LP30, prima e dopo la polimerizzazione mediante CV.

Appare un miglioramento nell'impedenza di cella con l'aumentare del numero di cicli. Poiché le misure di impedenza della Figura 8 sono state effettuate a due elettrodi contengono anche il contributo dell'interfase

del litio che potrebbe essere diversa nei due elettrodi. Per questo motivo è stata valutata solo la variazione relativa dell'impedenza di interfase.

La cella è stata quindi disassemblata. Il CE di Li è stato sostituito con un CE di Kynol imbibito con 100  $\mu\text{L}$  di PF 1M, i separatori sono stati rimossi e sostituiti da un nuovo GF/D imbibito con 100  $\mu\text{L}$  di PF 1M e il pistone di acciaio sul quale era rimasto aderente il WE è stato riposizionato in cella. Nel comparto del RE, oltre al dischetto di Li metallico, sono stati aggiunti 300  $\mu\text{L}$  di elettrolita PF 1M e 100  $\mu\text{L}$  di LP30.

Una cella analoga è stata assemblata con l'elettrodo C3i (2.76 mg attivo), il CE di Kynol e il RE di Li (senza polimerizzazione).

Queste due celle sono state testate con cicli di carica/scarica galvanostatica con una corrente C/10 senza la fase di potenziale costante (CC) per limitare la permanenza dell'elettrodo ad alti potenziali e limitare così la reattività del mezzo elettrolitico. In Figura 9 sono riportati i cicli di carica e scarica delle due celle a confronto, e in Figura 10 il primo ciclo e la capacità specifica e areale di entrambe le celle.

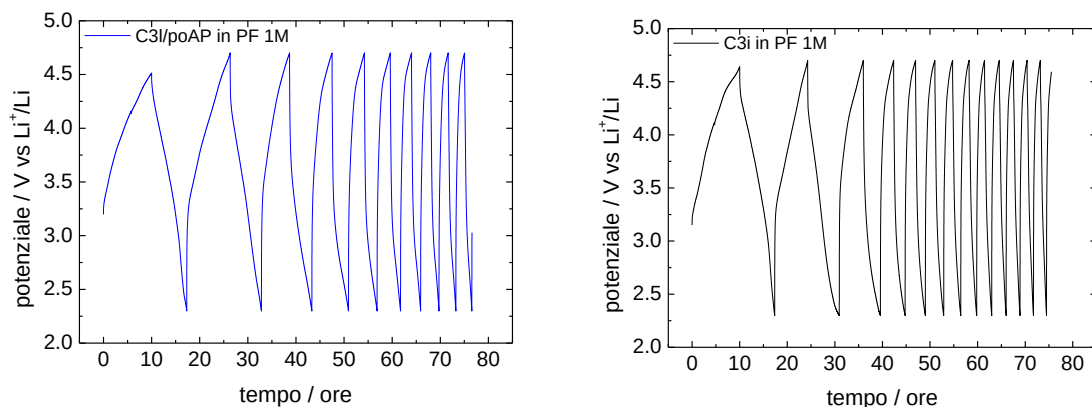


Figura 9. Profili di potenziale durante le misure CC di C3I/poAP (45  $\mu\text{A}$ ) e C3i (33  $\mu\text{A}$ ) in PF 1M a 30°C.

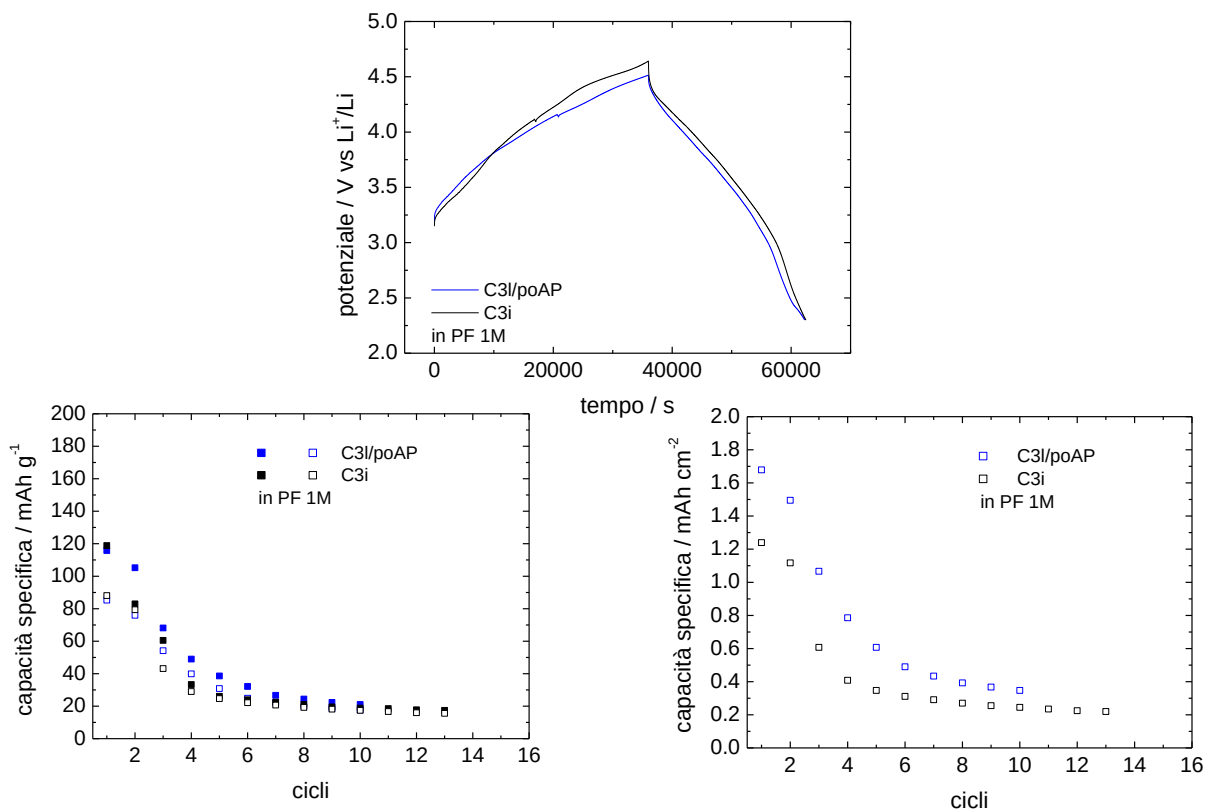
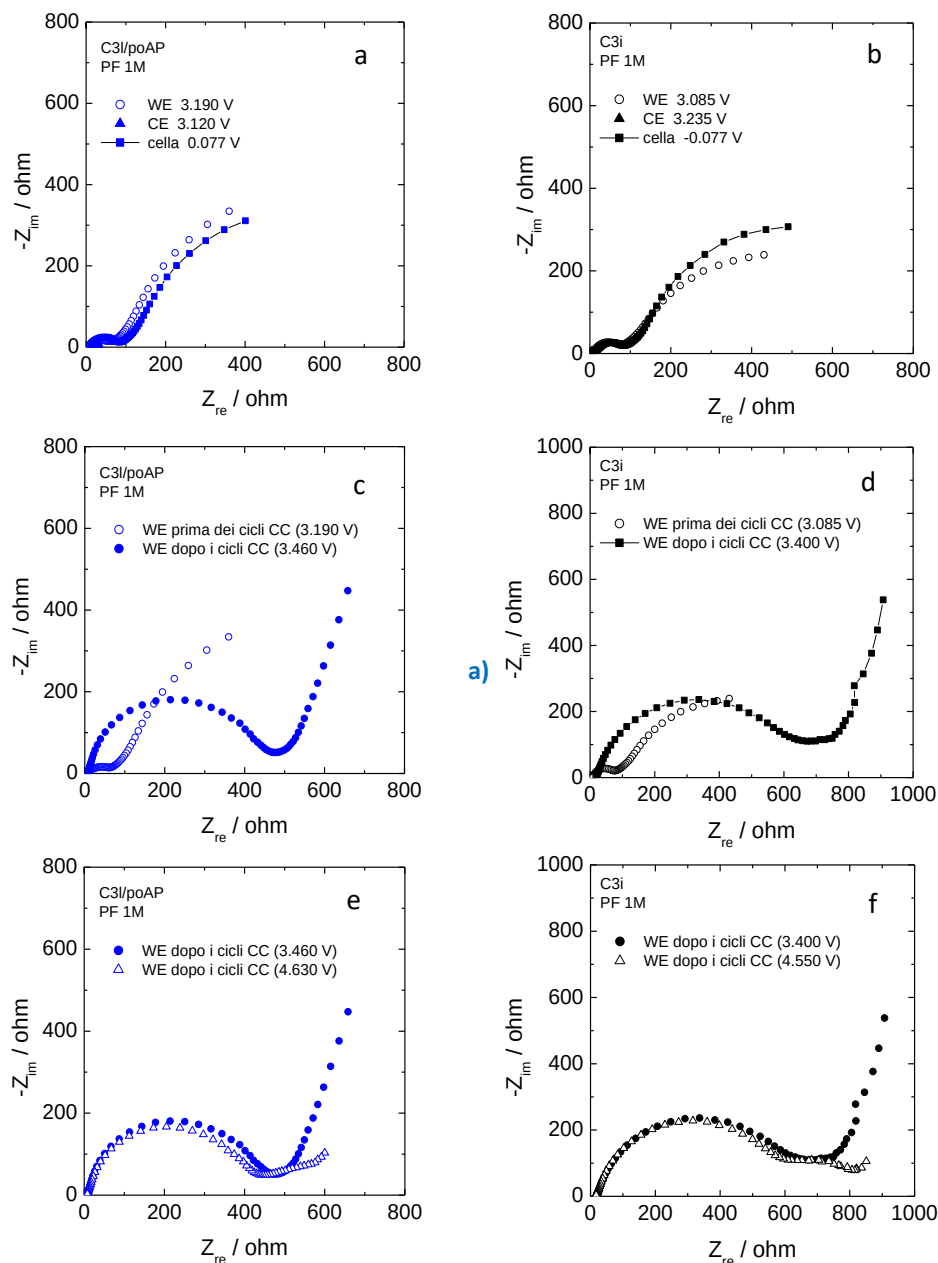


Figura 10. Profili di potenziale del 1° ciclo CC e andamento della capacità specifica e della capacità areale di carica e scarica con il numero di cicli di C3I/poAP e C3i in PF 1M a 30°C.

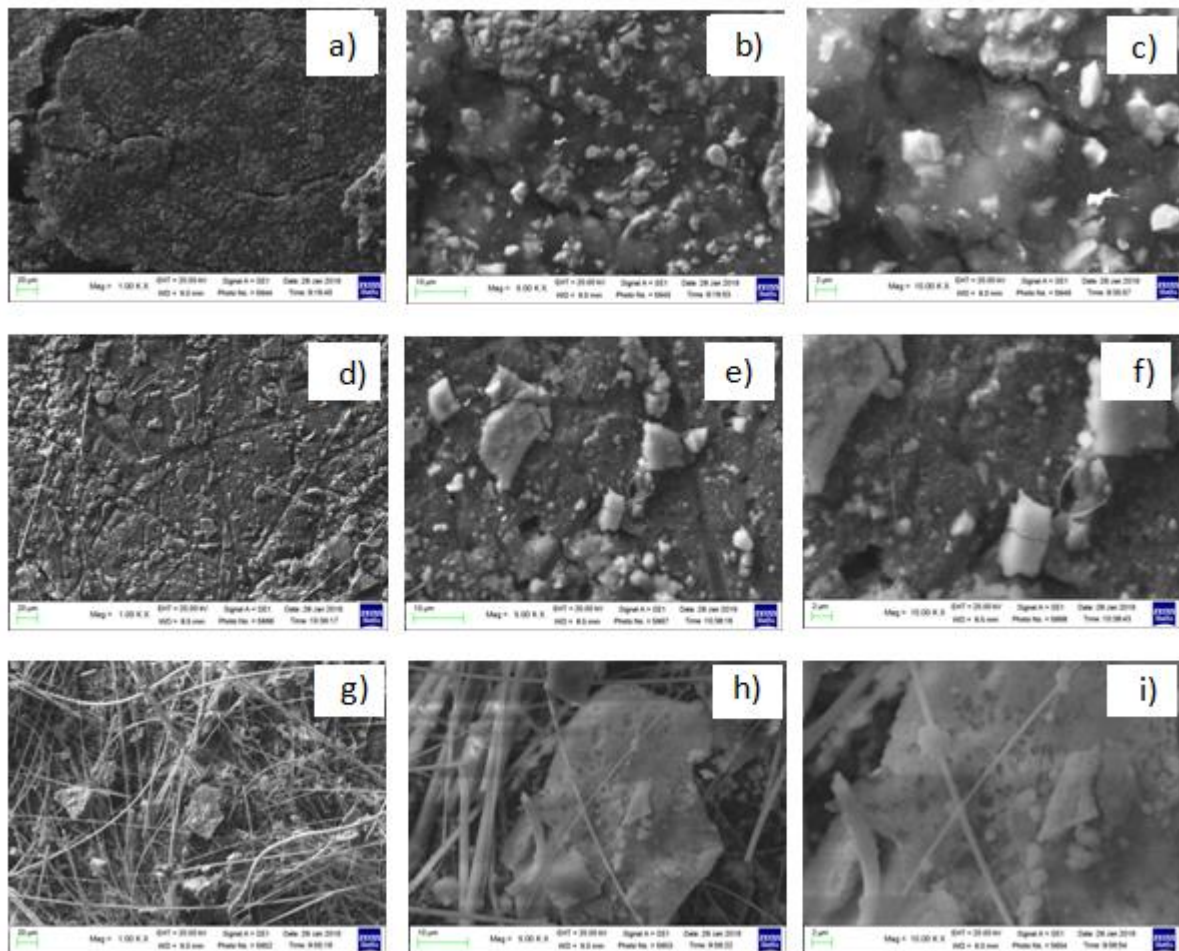
Le Figure 11a e 11b mostrano gli spettri di impedenza delle due celle e dei singoli elettrodi nello stato scarico appena assemblate, le figure 11c e 11d mostrano gli spettri degli elettrodi di lavoro, sempre a cella scarica, prima e dopo i cicli CC e le Figure 11e e 11f mostrano gli spettri degli elettrodi di lavoro dopo i cicli in due diversi stati di carica. Questi ultimi spettri confermano l'attribuzione del semicerchio ad alta impedenza ai fenomeni interfacciali. Inoltre, si continua a osservare una minore resistenza della cella con il film polimerico a giustificazione di un miglioramento del contatto di interfase, mentre non ci sono evidenti variazioni delle resistenze al trasferimento di carica nelle due celle quando sono nello stato carico.



**Figura 11. Spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz, 10 punti/dec, 5 mV ac) in PF 1M. Celle, CE Kynol e WE C3 con WE di (a) C3I/poAP e (b) C3I appena assemblate, elettrodi di lavoro WE (c) C3I/poAP e (d) C3I prima e dopo i cicli CC e elettrodi di lavoro WE (e) C3I/poAP e (f) C3I negli stati scarico e carico.**

Si continua a osservare una minore resistenza della cella con il film polimerico a giustificazione di un miglioramento del contatto di interfase, mentre non ci sono evidenti variazioni delle resistenze al trasferimento di carica nelle due celle quando sono nello stato carico.

In Figura 12 sono mostrate le immagini SEM dell'elettrodo C3 pristino (12a-c) e degli elettrodi C3i (12d-f) e C3h/poAP (12g-i) recuperati dalle celle alla fine dei cicli galvanostatici di carica/scarica. Confrontando le immagini SEM di C3 pristino e C3i si evince che l'elettrodo C3 mantiene la sua struttura compatta. Per quanto riguarda l'elettrodo C3h/poAP a fine ciclaggio, le immagini SEM mostrano chiaramente la presenza di un deposito polimerico sulla superficie elettrodica. Inoltre, la presenza delle fibre del separatore Whatman sulla superficie di C3h/poAP suggeriscono che parte del polimero è stato inglobato dalle fibre rendendo difficile la loro rimozione in fase di disassemblaggio della cella.



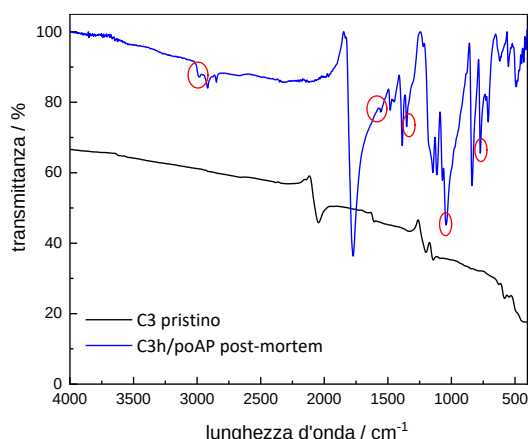
**Figura 12.** Immagini SEM degli elettrodi C3 pristino (11a-c), C3i (11d-f) e C2h/poAP (11g-i) post mortem a diversi ingrandimenti: 1000 X (a, d, g), 5000 X (b, e, h) e 10000 X (c, f, i).

La Figura 13 mostra l'immagine SEM dell'elettrodo C3h/poAP in cui sono evidenziate in rosso le due zone su cui è stata effettuata l'analisi EDS: si osserva che il fascio collimato di elettroni ha provocato la degradazione del polimero.



**Figura 13.** Immagine SEM dell'elettrodo C3h/poAP post-mortem in cui sono evidenziate in rosso le due zone su cui è stata effettuata l'analisi EDS.

La presenza del film polimerico sugli elettrodi C3 è stata ulteriormente confermata attraverso misure FTIR-ATR effettuate sull'elettrodo C3h/poAP post-mortem, riportate in Figura 14. Confrontando lo spettro di C3h/poAP con quello dell'elettrodo C3 pristino si osserva la presenza dei picchi caratteristici del o-amminofenolo, evidenziati in rosso [14].



**Figura 14. Spettri FTIR-ATR degli elettrodi C3 pristino e C3h/poAP post-mortem.**

#### 2.4 Studio dell'elettrodo C2 ( $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ ) in PF 1M.

Gli elettrodi sono stati caratterizzati in cella BOLA a tre elettrodi utilizzando un elettrodo Kynol come CE e un elettrodo di Li metallico come RE. Il separatore era in fibra di vetro (Whatman GF/D). Il Kynol e il separatore erano stati tagliati a dischetti e seccati come descritto nella sezione 2.2 prima di portarli all'interno del dry-box. Durante l'assemblaggio sono stati aggiunti 100  $\mu\text{L}$  di soluzione elettrolitica sul CE, poi è stato aggiunto il separatore e altri 200  $\mu\text{L}$  di soluzione elettrolitica. Infine, nel comparto del RE sono stati aggiunti circa 300  $\mu\text{L}$  di soluzione elettrolitica e circa 100  $\mu\text{L}$  di LP30, contenente ioni  $\text{Li}^+$ , per permettere il buon funzionamento del RE.

Dalla stesa del catodo fornita da ENEA sigillata e aperta in dry-box sono stati ritagliati elettrodi di diversa dimensione. Il carico di massa attiva è stato valutato essere circa  $14 \text{ mg cm}^{-2}$ . Tuttavia, poiché non è stato possibile effettuare la mappatura di tutta la stesa per verificarne l'uniformità, si è deciso di pesare i singoli elettrodi, dopo averli tagliati e sigillati in dry-box in vial precedentemente pesati con la bilancia analitica esterna al dry-box. La Tabella 4 riporta i pesi solo degli elettrodi C2 che sono stati mostrati nel report.

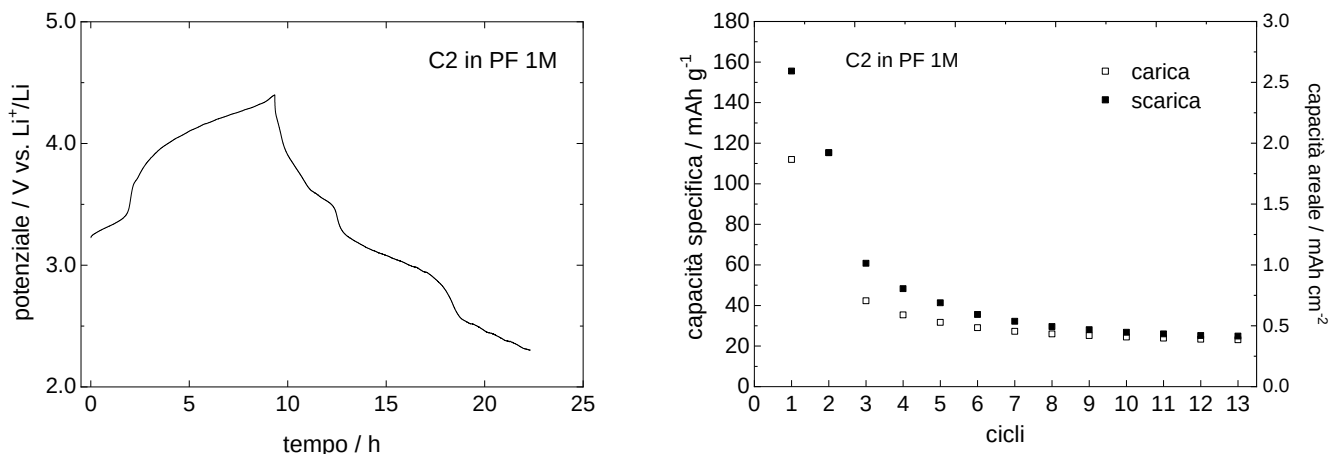
**Tabella 4. Elettrodi C2.**

| Composizione elettrodica*              | Codice elettrodo | Area elettrodo | Materiale attivo | Carico materiale attivo |
|----------------------------------------|------------------|----------------|------------------|-------------------------|
|                                        |                  | $\text{cm}^2$  | mg               | $\text{mg cm}^{-2}$     |
| 75 wt.% C2<br>17% Super P<br>8% teflon | C2b              | 0,283          | 3,85             | 13,6                    |
|                                        | C2c              | 0,283          | 4,11             | 14,5                    |
|                                        | C2d              | 0,283          | 4,13             | 14,6                    |

\* elettrodi privi di collettore di corrente

Sono stati eseguiti cicli di carica e scarica galvanostatici tra 2,9 V (primo ciclo 2,3 V) e 4,4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  applicando una corrente costante (CC) di C/10 (46,2  $\mu\text{A}$ , 163,3  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), per non utilizzare valori troppo bassi di corrente. Le correnti sono state valutate considerando una capacità specifica teorica di 120  $\text{mAh g}^{-1}$ . La Figura 15 mostra il 1° ciclo di carica e scarica dell'elettrodo C2b testato in PF 1M e l'andamento della sua capacità specifica e areale di carica e scarica in funzione del numero di cicli.

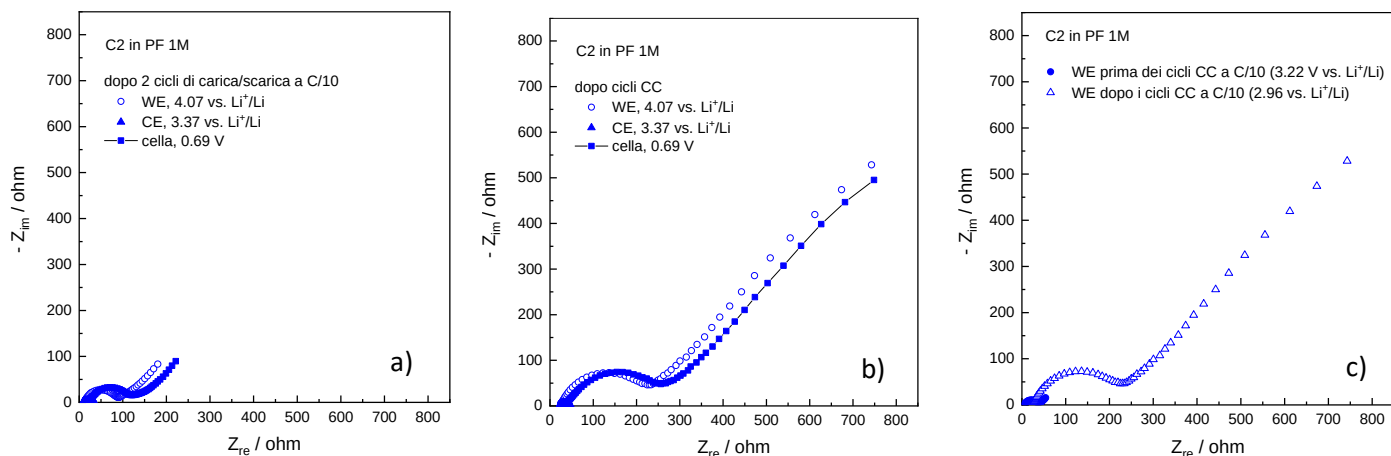




**Figura 15.** Profili di potenziale durante le misure CC a C/10 ( $46,2 \mu\text{A}$ ,  $163,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) in PF 1M a  $30^\circ\text{C}$ , profili di potenziale del 1° ciclo CC e andamento della capacità specifica e della capacità areale di carica e scarica con il numero di cicli di C2b ( $13,6 \text{ mg}_{\text{attivo}} \text{ cm}^{-2}$ ).

Si sottolinea che il primo ciclo di carica/scarica a C/10 mostra un'efficienza coulombica del 139%, presumibilmente a causa di fenomeni parassiti che avvengono a potenziali inferiori a 2,9 V, come si osserva dal cambio di pendenza del profilo di potenziale durante il processo di scarica. Infatti, la capacità specifica di carica del primo ciclo è  $112 \text{ mAh g}^{-1}$ , mentre quella di scarica è  $156 \text{ mAh g}^{-1}$ . Per questo motivo si è deciso di limitare il potenziale di scarica a 2,9 V. Tuttavia, l'elettrodo ha mostrato scarse prestazioni elettrochimiche, con una perdita di capacità del 78%. Durante il processo di carica in PF 1M non si osservano reazioni parassite come invece osservato durante le cariche dei primi cicli degli elettrodi testati da ENEA in 1 M  $\text{NaClO}_4$  – PC. Pertanto, si ritiene che il PF 1M sia un mezzo elettrolitico più adeguato a questo tipo di elettrodo.

In Figura 16 sono riportati gli spettri di impedenza dei singoli elettrodi (C2b e kynol) e della cella dopo due cicli (Figura 16a) e dopo 13 cicli di carica/scarica a C/10 (Figura 16b) in stato carico. In Figura 16c è mostrato, invece, il confronto degli spettri di impedenza dell'elettrodo C2b prima e dopo i cicli CC nello stato scarico. L'aumento di impedenza lungo il ciclaggio suggerisce che l'interfase elettrodo/elettrodo non è molto stabile nel tempo.

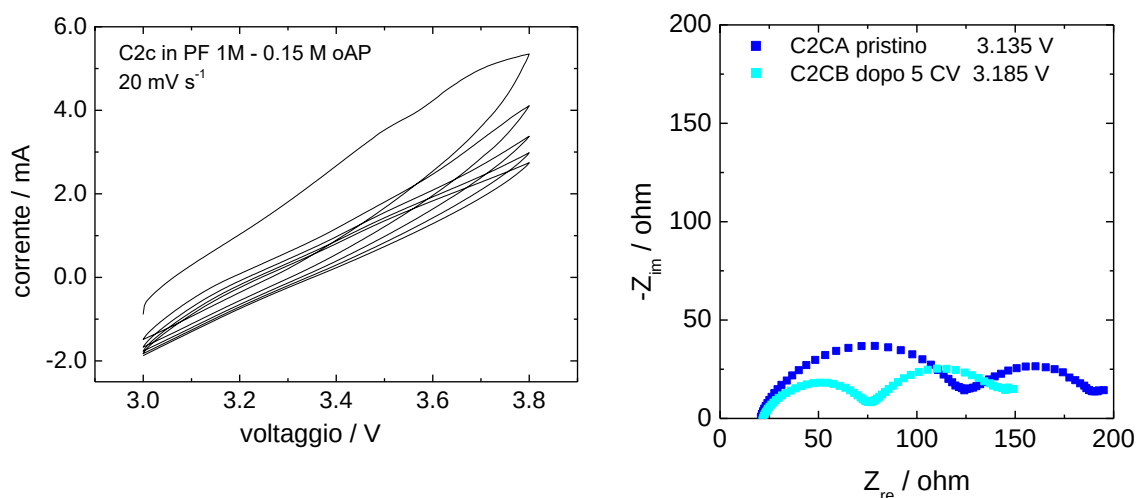


**Figura 16.** Spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz, 10 punti/dec, 5 mV ac) della cella e dei singoli elettrodi (C2b e kynol) nello stato carico (a) dopo due cicli e (b) dopo 13 cicli CC in PF 1M, e (c) dell'elettrodo C2b prima e dopo i cicli CC nello stato scarico.

## 2.5 Polimerizzazione su di oAP su C2 e caratterizzazione di C2/poAP in PF 1M.

E' stata effettuata la polimerizzazione di oAP sul catodo direttamente nella cella BOLA con doppio separatore come descritto in precedenza nel paragrafo 2.3. La cella è stata assemblata con un CE di Li, un separatore GF/D imbibito con 100  $\mu\text{L}$  di LP30, un separatore GF/D imbibito con 100  $\mu\text{L}$  di soluzione elettrolitica PF 1M contenente oAP 0.15 M e particelle di carbon black Super P (SP, 0,7% in peso) e un WE di C2. La sospensione di PF 1M – 0.15 M oAP e SP è stata ottenuta aggiungendo 0,0009 g di SP a 100  $\mu\text{L}$  di soluzione contenente il monomero. La sospensione è stata agitata vigorosamente prima di essere prelevata e posta sul separatore a contatto con il WE.

La polimerizzazione è stata condotta a 2 elettrodi cortocircuitando in esterno RE e CE, mediante 5 VC tra 3 V e 3,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La Figura 17 mostra 5 cicli voltammetrici eseguiti sull'elettrodo C3c (4,11  $\text{mg}_{\text{attivo}}$ , 14,5  $\text{mg}_{\text{attivo}} \text{ cm}^{-2}$ ) e gli spettri di impedenza eseguiti prima e dopo la polimerizzazione.

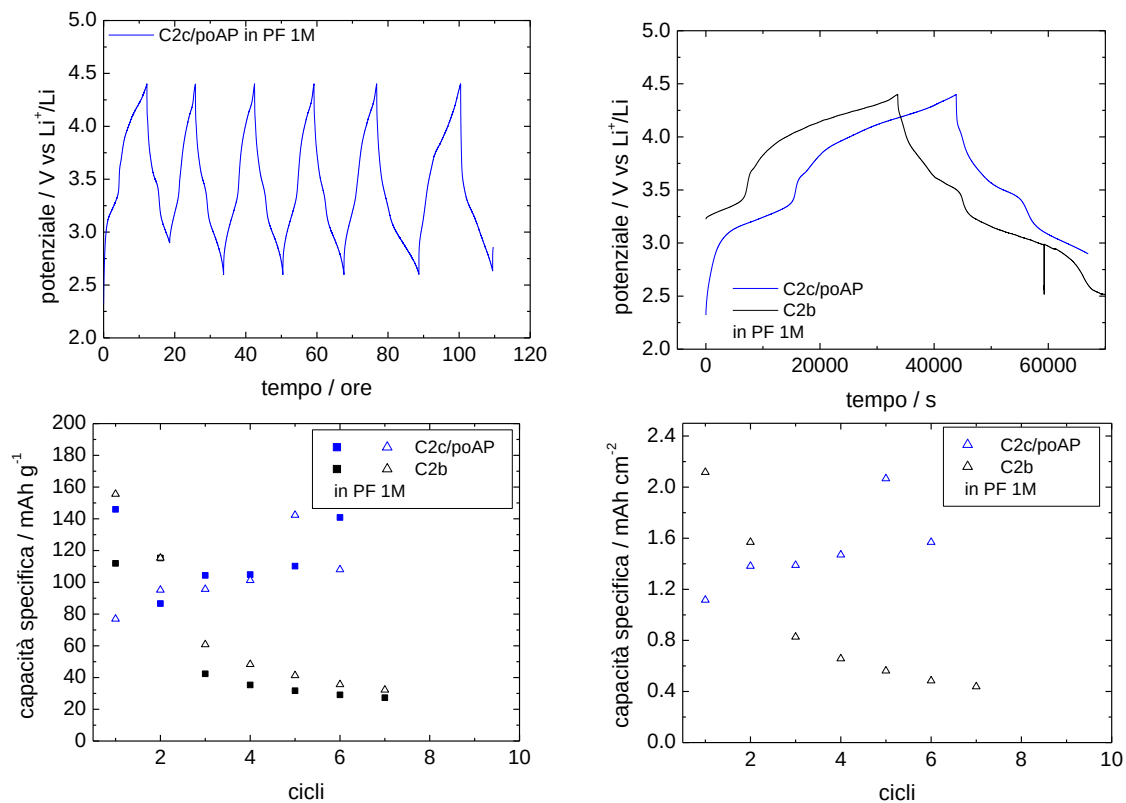


**Figura 17. Voltammetrie cicliche di C2c in PF 1M – oAP 0.15M a 20 mV s<sup>-1</sup> e spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz, 10 punti/dec, 5 mV ac) della cella con C2c come WE e Li come CE con due separatori GF/D imbibiti rispettivamente di PF 0.5M – 0.15 M oAP e LP30 prima e dopo la polimerizzazione.**

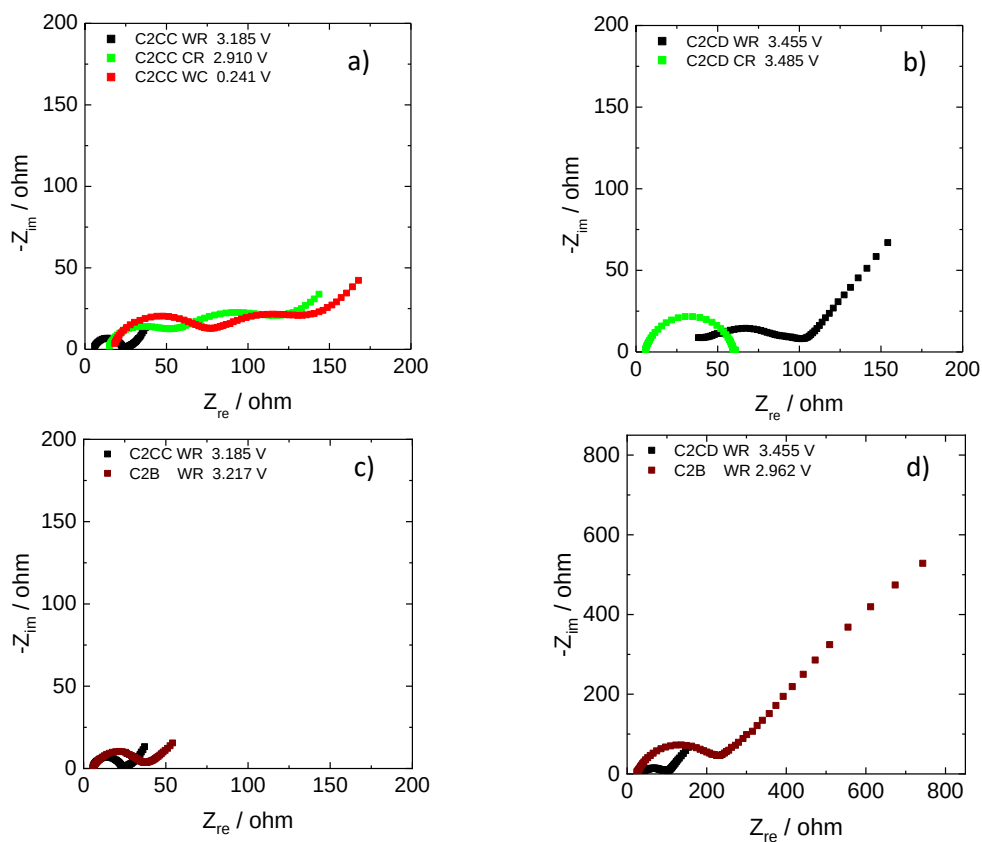
Anche in questo caso si osserva un forte calo della resistenza di interfase, mentre la resistenza al trasferimento di carica rimane pressoché costante.

La cella è stata quindi disassemblata. Il CE di Li è stato sostituito con un CE di Kynol imbibito con 100  $\mu\text{L}$  di PF 1M, i separatori sono stati rimossi e sostituiti con un nuovo GF/D imbibito con 200  $\mu\text{L}$  di PF 1M e il pistone di acciaio sul quale il WE era rimasto aderente è stato riposizionato in cella. Nel comparto del RE, oltre al dischetto di Li metallico, sono stati aggiunti 300  $\mu\text{L}$  di elettrolita PF 1M e 100  $\mu\text{L}$  di LP30. Questa cella è stata testata con cicli di carica/scarica galvanostatica CC e nella Figura 18 sono riportati i profili di potenziale durante i cicli CC. Il primo ciclo e la capacità specifica e areale sono confrontati con quelli dell'elettrodo senza deposito polimerico.

In Figura 19a e 19b sono invece riportati gli spettri EIS della cella e dei singoli elettrodi prima dell'inizio dei cicli e quelli dei singoli elettrodi dopo il ciclaggio, da confrontare con quelli di Figura 16. Nelle Figure 19c e 19d sono riportati gli spettri del C2c/poAP confrontati con quello del C2c (senza deposito polimerico) subito dopo l'assemblaggio e dopo i cicli nello stato scarico. Dal confronto si evince chiaramente che la presenza del polimero sull'elettrodo C2c/poAP migliora il contatto di interfase.

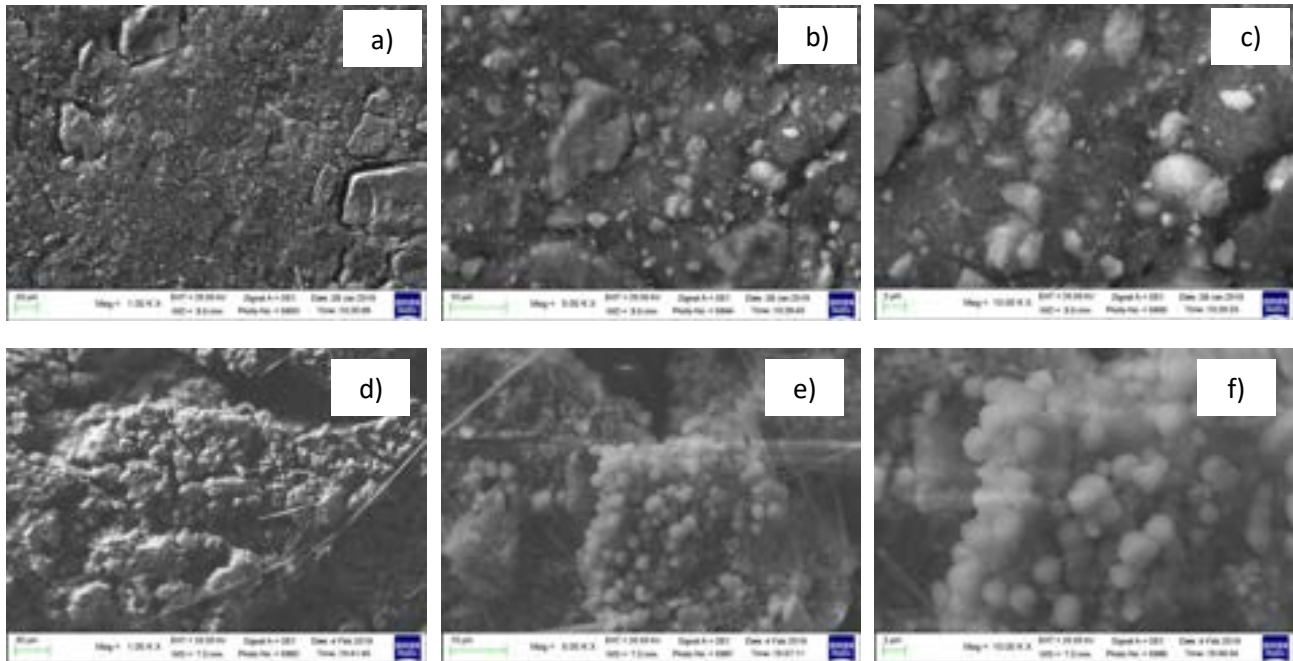


**Figura 18.** Profili di potenziale durante i cicli CC (49  $\mu$ A) e confronto del 1° ciclo e dell'andamento della capacità specifica e della capacità areale di carica e scarica con il numero di cicli di C2c/poAP e C2b in PF 1M a 30°C.



**Figura 19.** Spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz, 10 punti/dec, 5 mV ac) in PF 1M della cella (rosso), CE Kynol (verde) e WE C2c/poAP (nero) (a) appena assemblata e (b) dopo 6 cicli CC nello stato scarico; spettri dei WE C2c/poAP (nero) a confronto con C2b (marrone) (c) prima e (d) dopo i cicli nello stato scarico.

In Figura 20 sono riportate le immagini SEM dell'elettrodo C2 pristino e dell'elettrodo C2c/poAP dopo i test CC a diversi ingrandimenti. L'elettrodo C2 mostra una struttura abbastanza compatta (figure 20 a-c), come osservato per gli elettrodi C3 (vedi Figura 12). Sull'elettrodo C2c/poAP si osserva uno strato che può essere dovuto all'accrescimento del polimero (cfr. figura 12i).



**Figura 20. Immagini SEM dell'elettrodo C2 pristino (a-c) e dell'elettrodo C2c/poAP dopo i test CC (d-f) a diversi ingrandimenti: 1000 X (a), 5000 X (b) e 10000 X (c).**

### 3 Conclusioni

Il lavoro di ricerca svolto durante il trimestre del PAR2018 ci ha permesso di dimostrare che il PF 1M è un ottimo mezzo elettrolitico per entrambi i catodi C3 e C2, anche dal punto di vista di una più alta stabilità termica, e quindi di una maggiore sicurezza. Risultati preliminari sulla polimerizzazione del poAP hanno dimostrato un miglioramento delle prestazioni dei materiali catodici, in particolare di quelle dell'elettrodo C2 con l'aggiunta di particelle di carbon black in fase di polimerizzazione. Per il lavoro futuro, potranno essere presi in esame altri materiali carboniosi e altri polimeri conduttori, oltre che modulare lo spessore dello strato polimerico, per ottimizzare ulteriormente le prestazioni in termini di vita di ciclo.

## 4 Riferimenti

- [1] K. Chayambuka, G. Mulder, D. L. Danilov, P. H. L. Notten, Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1800079.
- [2] A. Bhide, J. Hofmann, A. K. Dürr, J. Janeka, P. Adelhelm, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 1987.
- [3] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon, M. Rosa Palacín, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8572
- [4] R. Alcantara, J. M. J. Jiménez Mateos, J. L. Tirado, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A201.
- [5] C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J. L. Tirado, A. V. Chadwick, M. Alfredsson, E. Kelder, J. Power Sources 197 (2012) 314.
- [6] D. A. Stevens, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4428.
- [7] A. La Monaca, F. De Giorgio, F. Soavi, G. Tarquini, M. Di Carli, P. P. Prosini, C. Arbizzani, ChemElectroChem 5 (2018) 1272.
- [8] A.Q. Zhang, C.Q. Cui, Y.Z. Chen, J.Y. Lee, J. Electroanal. Chem. 373 (1994) 115.
- [9] A. Guenbour, A. Kacemi, A. Benbachir, L. Aries, Progress in Organic Coatings 38 (2000) 121.
- [10] H. Tang, J. Chena, L. Nie, Y. Kuang, S. Yao, Biosensors and Bioelectronics 22 (2007) 1061.
- [11] R. Tucceri, Research 1 (2014) 884.
- [12] C. Arbizzani, F. De Giorgio, A. La Monaca, I. Ruggeri, F. Soavi, Report PAR 2017.
- [13] F. Wu, N. Zhu, Y. Bai, Y. Li, Z. Wang, Q. Ni, H. Wang, C. Wu, Nano Energy 51 (2018) 524.

## 5 Abbreviazioni e acronimi

CC: corrente costante  
CC-CP: corrente costante-potenziale costante  
DEC: dietilcarbonato  
DMC: dimetilcarbonato  
EC: etilenecarbonato  
EIS: *electrochemical impedance spectroscopy*, spettroscopia di impedenza elettrochimica  
EPDF: soluzione EC:PC:DMC:FEC (30:50:15:5)  
FEC: 1-fluoroetilenecarbonato  
GC: carbone vetroso  
NaTFSI: bis(trifluorometansulfonil)immide di sodio  
OCV: *open circuit voltage*  
PC: propilene carbonato  
PF: soluzione PC:FEC (95:5)  
SEI: *solid electrolyte interface*  
SEM: *scanning electron microscopy*, microscopia elettronica a scansione  
TGA: analisi termogravimetrica  
VC: voltammetria ciclica

31 gennaio 2019

Prof.ssa Catia Arbizzani

