



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di celle a ioni misti $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$

C. Arbizzani, L. Bargnesi, N. Albanelli, F. Gigli



ALMA MATER STUDIORUM •
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA ED ELETTROCHIMICA DI ELETTRODI SOSTENIBILI PER CELLE ACQUOSE
IBRIDE SODIO/LITIO.

C. Arbizzani, L. Bargnesi, N. Albanelli, F. Gigli
Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"
Università di Bologna

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico"

Linea di attività: LA76 - *Elettroliti per batterie sodio-ione 3*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì, 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.....	7
2.1 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI ELETTRODI A BASE DI ANALOGHI DEL BLU DI PRUSSIA.	7
2.1.1 <i>Caratterizzazione del materiale C1: esacianoferrato di manganese e sodio $Na_2[Fe(II)Mn(II)(CN)_6]$</i>	8
2.1.2 <i>Caratterizzazione del materiale C2: esacianoferrato di ferro e sodio $Na_2[Fe(II)Fe(II)(CN)_6]$</i>	10
2.2 STUDIO DEL CHITOSANO COME LEGANTE PER ELETTRODI IN DIVERSI ELETTROLITI	12
2.2.1 <i>Caratterizzazione chimico – fisica del legante</i>	12
2.2.2 <i>Preparazione degli elettrodi con legante a base di chitosano</i>	15
2.2.3 <i>Sodio titanio fosfato $NaTi_2(PO_4)_3$</i>	16
2.2.4 <i>Carboni attivi (AC)</i>	17
2.2.5 <i>Litio ferro fosfato $LiFe(PO_4)_3$ (LFP)</i>	19
2.2.6 <i>Cella ibrida NTP//LFP in Mix Li/Na</i>	21
2.3 IMMAGINI SEM ELETTRODI.....	22
3 CONCLUSIONI	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	25

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 LA76 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 L76 è stato quello di caratterizzare dal punto di vista chimico fisico ed elettrochimico elettrodi operanti in elettroliti acquosi con sali di sodio, sali di litio e con elettroliti misti Li^+/Na^+ .

Prendendo in considerazione gli aspetti di sostenibilità, bassi rischi per la salute e l'ambiente e costi, questo studio si è concentrato sull'utilizzo di Li_2SO_4 e Na_2SO_4 e di legante polimerico non fluorurato e di origine rinnovabile, per realizzare elettrodi e processati in acqua, operanti in elettroliti acquosi. Il carattere di novità è che tali elettrodi sono stati realizzati con un legante a base di chitosano, un polisaccaride ottenuto dalla chitina estratta dai gusci di crostacei, che per la prima volta è stato utilizzato in celle con elettrolita acquoso con sali di sodio o litio.

Sono state valutate diverse strategie anche per ottenere elettrodi processabili in acqua, senza l'uso di un collettore di corrente, con ulteriori vantaggi in termini di sostenibilità. Sono state testate diverse celle contenenti elettrodi a base di carbone attivato, di sodio titanio fosfato e di litio ferro fosfato in elettroliti a base acquosa contenenti Li_2SO_4 1M, Na_2SO_4 1.5 M o Na_2SO_4 0.75 M - Li_2SO_4 0.5 M, mediante misure voltammetriche e misure di carica e scarica a corrente costante. Alcuni elettrodi sono stati inoltre analizzati, pristini e post mortem, mediante microscopia a scansione elettronica.

1 Introduzione

Negli ultimi anni le batterie ricaricabili acquose agli ioni di metalli alcalini (Na^+ , K^+), hanno suscitato crescente interesse come potenziale alternativa alle tecnologie convenzionali, LIB e batterie al piombo acido [1]; soprattutto, a causa delle future problematiche inerenti alla disponibilità e costi del litio e dei rischi connessi all'uso di solventi organici. Utilizzando l'elettrolita acquoso, 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 camere ad atmosfera controllata e i costi dei sali e additivi sono generalmente bassi [2, 3].

Queste caratteristiche rendono i sistemi operanti con elettroliti acquosi ideali per l'utilizzo come sistemi di accumulo di energia su larga scala. 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) [1,3], anche se al momento attuale la maggiore sostenibilità delle NIB rispetto alle LIB, valutando ad esempio il costo o la quantità di CO_2 equivalente emessa durante il ciclo di vita [3], è ancora in discussione. Tuttavia, per applicazioni in ambito stazionario, dove i valori specifici di energia e potenza sono meno rilevanti e la sicurezza e i costi diventano parametri più stringenti, la batterie sodio ione operanti in mezzo acquoso acquistano maggiore interesse [2].

Le batterie sodio ione rappresentano una grande sfida in quanto, nonostante le similitudini con le batterie litio ione, solo pochi materiali attivi sono adatti ai processi di inserzione/deinserzione, a causa delle maggiori dimensioni degli ioni Na^+ , 1.02 Å rispetto a 0.76 Å del Li^+ . La maggiore dimensione degli ioni sodio influisce sia sulla stabilità della struttura dei materiali a seguito dei processi di sodiazione/desodiazione, che la diffusione ed il trasporto di massa dei portatori di carica e di conseguenza modificano la cinetica delle reazioni di inserzione[4].

E' possibile combinare più ioni nei processi elettrochimici, ad esempio utilizzando un sistema nel quale da un lato si abbia l'inserzione di uno ione mentre dall'altro si verifichi l'inserzione dell'altro ione [5, 6]. Diversi materiali attivi che funzionano con gli ioni Na^+ possono ospitare anche gli ioni Li^+ negli stessi siti del reticolo cristallino [6, 7]. Utilizzando un sistema con elettrolita acquoso misto Li/Na , visibile in Figura 1, sarebbe possibile ottenere valori capacità specifica superiori rispetto ad una NIB e al tempo stesso diminuire l'impatto ambientale, utilizzando minori quantità di litio rispetto alle LIB [5, 7].

Li^+/Na^+ Mixed-ion Batteries

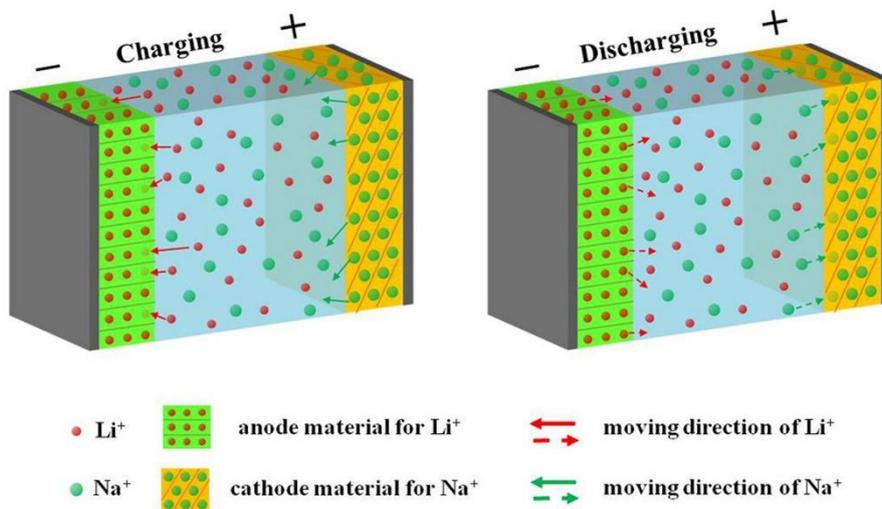


Figura 1 Funzionamento di una cella operante con elettrolita misto Li^+/Na^+ [5]

Un componente fondamentale della formulazione elettrodica è il legante, un polimero organico che ha la funzione di mantenere l'integrità dell'elettrodo permettendo una buona coesione tra tutte le particelle che lo compongono, anche in seguito alle variazioni dimensionali dovute all'inserzione/de-inserzione degli ioni sodio nell'elettrodo o al verificarsi di forti variazioni di temperatura [8, 9]. Dal punto di vista della capacità specifica di elettrodo, che poi si riflette sulla capacità della cella e quindi sulla sua energia specifica, è desiderabile avere la più bassa quantità di legante che consenta di mantenere una buona coesione. Il legante più comunemente utilizzato, il PVdF, è solitamente processabile in un solvente altamente tossico, l'N – metil pirrolidone. I vantaggi di utilizzare l'acqua come solvente per la preparazione degli elettrodi sono molteplici, come evidenziato in Figura 2, processo libero da solvente tossico, meno energivoro, meno costoso e con minori emissioni di CO₂ [8, 10].

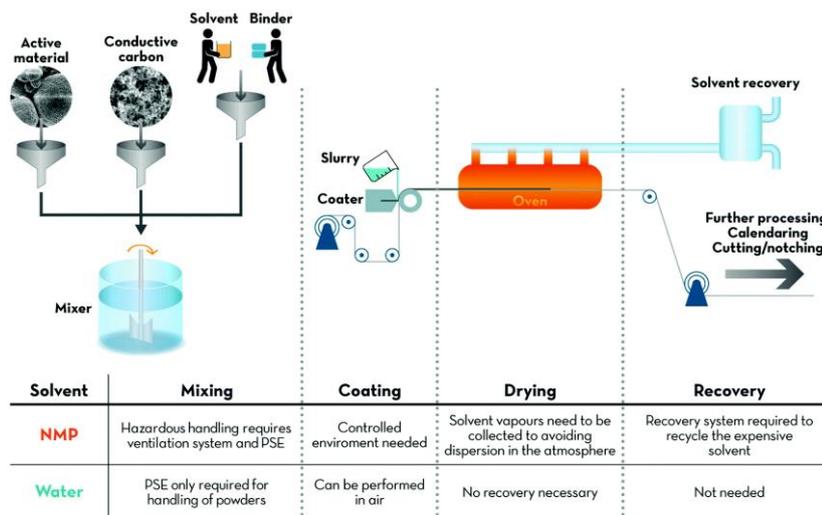


Figura 2 Schema del processo di preparazione degli elettrodi con solventi organici e acquosi [4]

Recentemente anche i leganti fluorurati più comuni, PVdF e PTFE, si possono trovare in emulsioni acquose, e polimeri non fluorurati come i poli acrilati e i polimeri aromatici, poli stirene e poli uretani sono processabili anche in acqua (Figura 3) [8, 9].

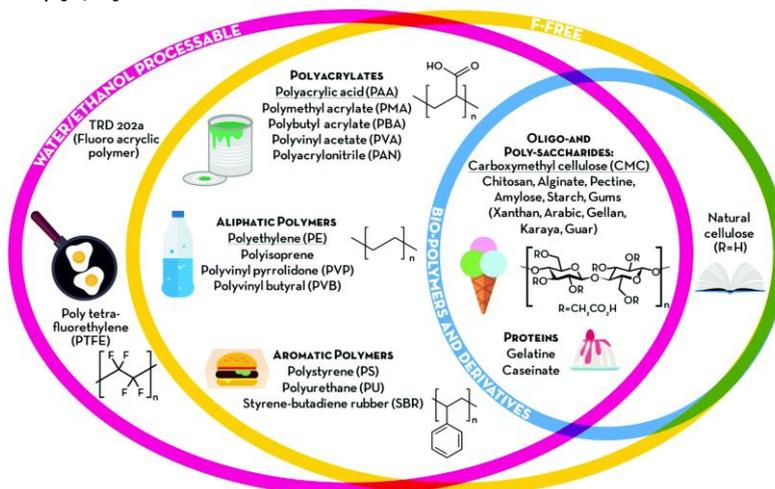


Figura 2 Classi di leganti polimerici comunemente utilizzati per elettrodi [8]

Negli ultimi anni è stato rivolto un particolare interesse verso leganti più ecologici e meno costosi, processabili in condizioni acquose. I biopolimeri utilizzati come leganti sono i polisaccaridi che possono essere estratti da una varietà di fonti di natura rinnovabile (Figura 3) [11]. Questi generalmente contengono esosi come blocchi di costruzione, mentre diversi legami glicosidici e sostituenti sull'anello piranosico definiscono le proprietà peculiari di ciascun polimero (cellulosa, alginato, amido, ...) [8, 12].

La nostra ricerca si è pertanto focalizzata sull'utilizzo di elettrodi ad inserzione di Na^+/Li^+ processabili in acqua per l'utilizzo in celle operanti in mezzo acquoso, eventualmente con elettrolita misto. Come leganti abbiamo utilizzato il PTFE in sospensione acquosa e il chitosano reticolato. Il chitosano, rappresentato in Figura 4, è uno dei più diffusi biopolimeri naturali, ottenuto per deacetilazione dei gruppi ammidici della chitina ricavata direttamente dal carapace di alcuni crostacei [11].

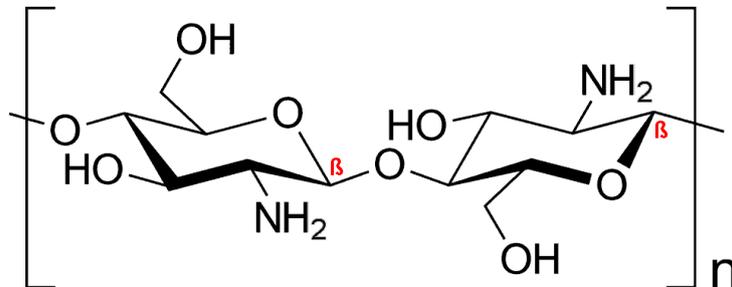


Figura 3 Molecola del chitosano [12]

Si tratta di un polisaccaride biocompatibile, biodegradabile e non tossico; può essere solubile in acqua con pH superiori a 6.2, questo grazie alla natura idrofila dei gruppi idrossilici e amminici [11, 12].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi a base di analoghi del blu di prussia.

Gli analoghi del blu di Prussia (PBA) sono una classe interessante di materiali attivi elettrodi per batterie ricaricabili, in particolare per le batterie di sodio-ione. Il blu di Prussia e suoi analoghi furono studiati come elementi ospitanti ioni alcalini [13, 14]. La loro formula chimica generale è $A_xP[R(\text{CN})_6]_{1-y}\square_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A: cationi mobili; P: ione metallico di transizione coordinato con l'azoto; R: ione di metallo di transizione coordinato con il carbonio; \square : $[\text{R}(\text{CN})_6]$ vacanza; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y < 1$) [15, 16]. I PBA dispongono tipicamente della ben nota struttura cristallina cubica a facce centrate con il gruppo spaziale $Fm-3m$, in cui gli ioni del metallo di transizione sono collegati tra loro tramite legami con il gruppo cianuro (CN^-) (Figura 5). Ogni cella elementare è costituita da otto subunità e quindi contiene otto siti interstiziali che possono ospitare vari ioni, quali Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , ioni bivalenti alcalini e acqua zeolitica [15, 16]. Il ferro è spesso utilizzato come metallo coordinato con il carbonio (R) mentre il metallo coordinato con l'azoto (P) è spesso compreso nel gruppo del Mn, Fe, Co, Ni, anche se sono possibili PBA che contengono altri metalli [15, 16].

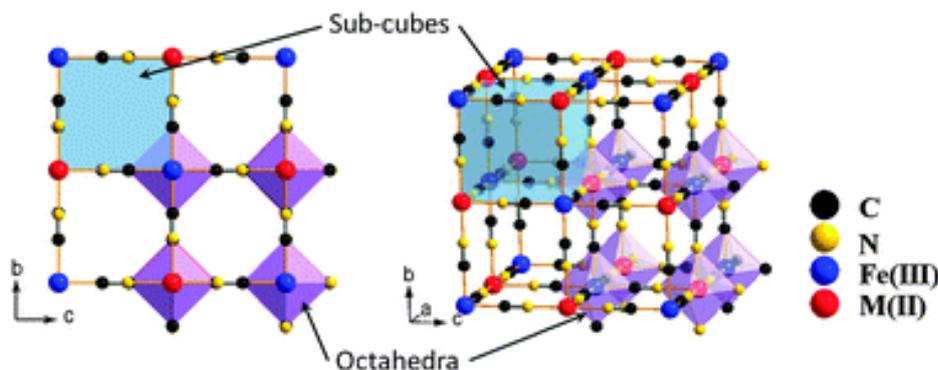


Figura 4 Struttura degli analoghi del blu di Prussia. Gli atomi di metallo (III) sono legati solo con atomi di azoto, mentre quelli del metallo (II) solo con i carboni [16]

I PBA assumono una struttura aperta, simile a quella della perovskite, caratterizzata dalla presenza di tunnel di grosse dimensioni. Le proprietà elettrochimiche dei PBA possono essere attribuite al comportamento

redox degli ioni di metallo di transizione nei siti P o R [15]. Ad esempio, nel caso di ioni monovalenti A^+ possiamo scrivere:



Nel caso di un PBA generico, in assenza di vacanze, la capacità teorica dovuta allo stoccaggio di cationi monovalenti risulta dall'occupazione di ognuno degli otto siti interstiziali vuoti con ioni A^+ e, nel caso del blu di Prussia, è di 171 mAh g^{-1} [15].

In questo report sono stati caratterizzati elettrochimicamente due diversi materiali attivi a base di PBA: il $Na_2FeMn(CN)_6$ e $Na_2Fe_2(CN)_6$, denominati rispettivamente C1 e C2.

2.1.1 Caratterizzazione del materiale C1: esacianoferrato di manganese e sodio $Na_2[Fe(II)Mn(II)(CN)_6]$

Gli elettrodi C1 e C2, sono stati forniti dal Laboratorio Sviluppo Laboratori Sviluppo Processi Chimici e Termofluidodinamici per l'Energia Centro Ricerche ENEA-Casaccia (Figura 6). Per il composto C1 è stato inoltre fornito anche il materiale attivo in polvere. Per la preparazione degli elettrodi C1 è stato rispettato i medesimi rapporti e la preparazione del materiale che ci è stato fornito. Le sintesi e caratterizzazioni dei PBA C1 e C2 sono indicate nel Report ENEA RdS/PAR2016/150 [15].

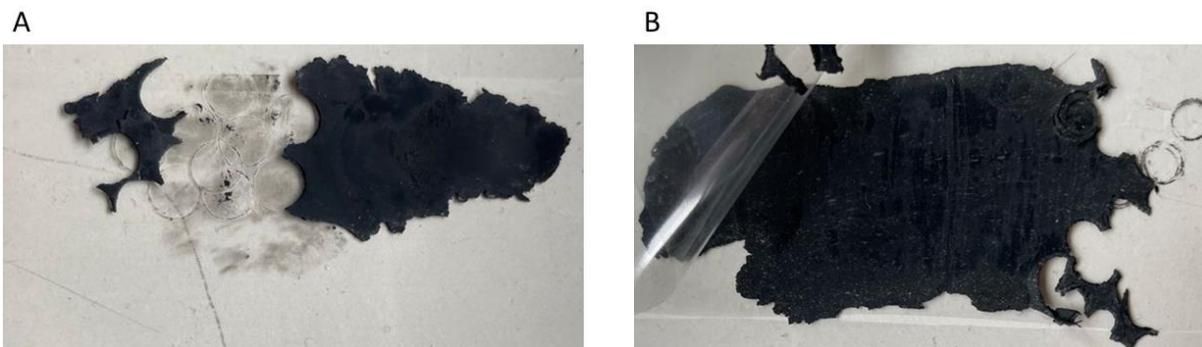


Figura 5 Elettrodi self standing (A) composto C1 e (B), C2

L'elettrodo è composto da materiale attivo (C1), additivo conduttore carbone Ketjen Black (KJB) e PTFE in rapporto 75:17:8 p/p. Il materiale elettrodico, dall'aspetto plastico, è stato tagliato in elettrodi circolari dal diametro di 4.8 mm. Il peso della massa attiva negli elettrodi era di circa 15 mg/cm^2 . I dischi sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro in una cella in Swagelok (Figura 7).

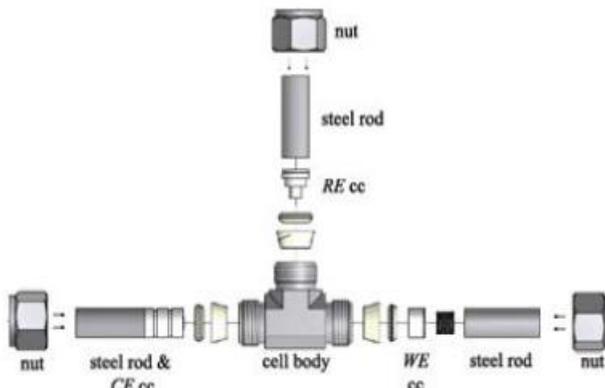


Figura 6 Esploso di una cella elettrochimica in acciaio "Swagelok"

Il contro elettrodo scelto è a base di carbone attivato (AC) ed è stato ottenuto in maniera simile all'elettrodo C1, utilizzando in rapporto 90:5:5 p/p nell'ordine, Picactif BP10, carbon black C-45 e PTFE in sospensione

acquosa 60%. Dal materiale elettrodico sono stati tagliati degli elettrodi dal diametro di 11.4 mm, con un mass loading pari ad 11 mg/cm².

Sia gli elettrodi C1 che gli AC, sono stati trattati termicamente prima di essere testati elettrochimicamente, per 12 ore sottovuoto alla temperatura rispettivamente di 80 e 120 °C, rispettivamente.

Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un disco di argento il cui potenziale era stato preventivamente verificato essere - 0.07 V vs. SCE. I due elettrodi erano separati da un separatore in fibra di vetro Whatman GF/D imbibito con un elettrolita acquoso a base di Na₂SO₄ 1.5 M.

La cella Swagelok è stata quindi collegata ad un potenziostato multicanale VMP Biologic, e sono state effettuate scansioni voltammetriche con una velocità di scansione pari a 0.5 mV/s, in forno termostato alla temperatura di 30 °C.

Dalle curve voltammetriche (VC) di Figura 8 si possono osservare, durante il primo ciclo, due coppie di picchi corrispondenti a due processi redox, il primo più intenso a 0.5 V vs SCE in ossidazione e 0.25 vs SCE in riduzione, mentre il secondo, meno definito, a 0.75 V in ossidazione e 0.7 V in riduzione.

La prima coppia di picchi corrisponde alla specie redox Fe²⁺/Fe³⁺, mentre i picchi visibili intorno a 0.7 V, sono attribuibili alla coppia redox Mn²⁺/Mn³⁺[17, 18].

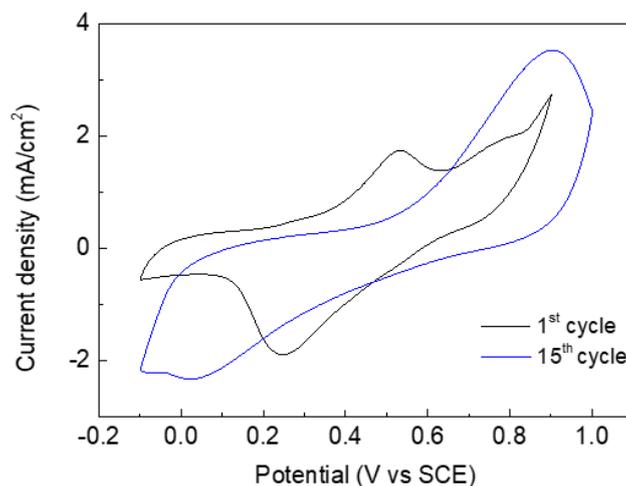


Figura 7 Voltammetrie cicliche a 0.5 mV/s del composto C1: in nero è rappresentato il primo ciclo, in blu il quindicesimo

Dopo solo pochi cicli voltammetrici, osserviamo un progressivo spostamento dei picchi, fino ad avere un unico picco di ossidazione intorno a 0.9 V e di riduzione vicino a 0 V.

Ciò che si osserva è dovuto a più di una singola causa: il primo luogo, il Mn³⁺ è sensibile all'effetto Jahn – Teller, che causa una variazione della geometria del reticolo cristallino a seguito del riarrangiamento elettronico. Inoltre, sempre il Mn³⁺ in ambiente acquoso può dare la reazione di disproporzione a dare Mn²⁺ e Mn⁴⁺ [17 – 19]

Questi due fenomeni, che inducono un cambiamento nella struttura cristallina, influenzano la stabilità e la vita di utilizzo di questo tipo di elettrodi, in un ambiente acquoso [15, 19]. Inoltre, questi cambiamenti nella struttura del materiale attivo, hanno come effetto di restituire un elettrodo con un comportamento più resistivo, mostrando un ΔE tra il processo di ossidazione e quello di riduzione maggiore, dopo una decina di cicli, rispetto al comportamento iniziale.

Confrontando queste VC con quelle dei mezzi elettrolitici che verranno presi in esame in questo rapporto, si vede che i fenomeni osservati sono all'interno della finestra di stabilità del mezzo elettrolitico. Le VC riportate in Figura 8 sono state ottenute a 20 mV/s in cella convenzionale, utilizzando elettrodi di acciaio (0.567 cm²), spirale di platino e calomelano saturo, rispettivamente come elettrodo di lavoro, contro elettrodo ed elettrodo di riferimento.

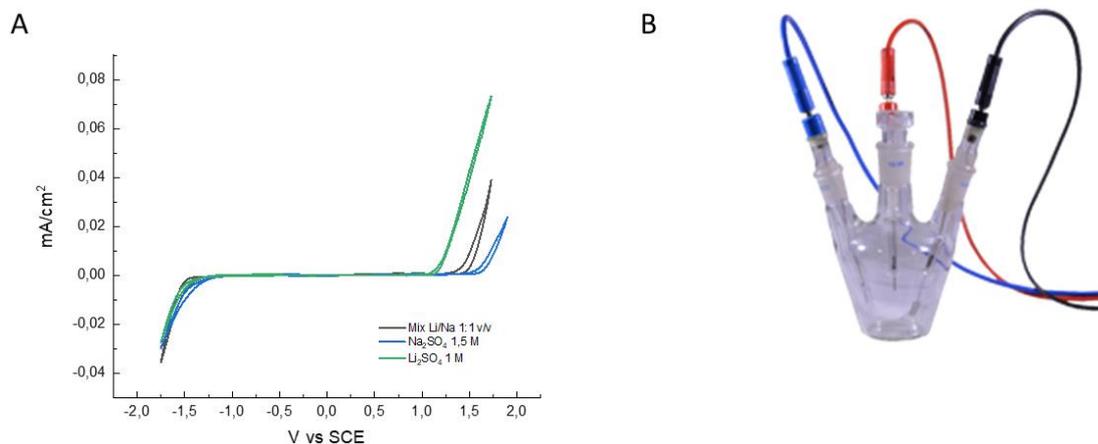


Figura 8 (A) Misure di background svolte a 20 mV/s per determinare la finestra di stabilità dei tre sistemi elettrolitici utilizzati e (B) immagine di una cella elettrochimica convenzionale

Sono stati effettuati i cicli galvanostatici di carica e scarica delle celle AC/H₂O-Na₂SO₄ 1M/C1, con una corrente di carica/scarica (C-rate), pari a C/5 per i primi due cicli e poi a C/3 per i restanti. I cicli sono stati condotti tra 0.8 V in carica e 0 V in scarica, in quanto con correnti nell'ordine del centinaio di μA, coinvolgono anche le reazioni parassite, come in questo caso, l'ossidazione del solvente acquoso. La capacità teorica è stata calcolata attraverso la formula:

$$C_t = n/PM * F / 3600 \text{ s/h}$$

dove C_t = è la capacità teorica (espressa in Ah per grammo), PM è il peso molecolare della sostanza, n sono il numero di elettroni scambiati durante il processo ossido-riduttivo, F è la costante di Faraday (96486 Coulomb/mole) e 3600 sono il numero di secondi in un'ora. Considerando quindi che nel nostro caso il numero di elettroni scambiati durante il processo ossidoriduttivo è pari a 2 in quanto sia il ferro che il manganese si trovano nello stato di ossidazione (II) e possono quindi scambiare un elettrone ciascuno, avremo che la capacità teorica è pari a:

$$C_t = 2/312.87 * 96486 / 3600 = 0.171 \text{ Ah g}^{-1}$$

Si osserva in Figura 9 che con l'elettrodo C1 si ottengono valori di capacità specifica iniziali inferiori a 20 mAh/g che restano stabili ed anzi aumentano leggermente anche applicando una corrente di carica/scarica maggiore. Le efficienze coulombiche invece partono da valori > 90 %, per poi diminuire ed attestarsi intorno all'80 %.

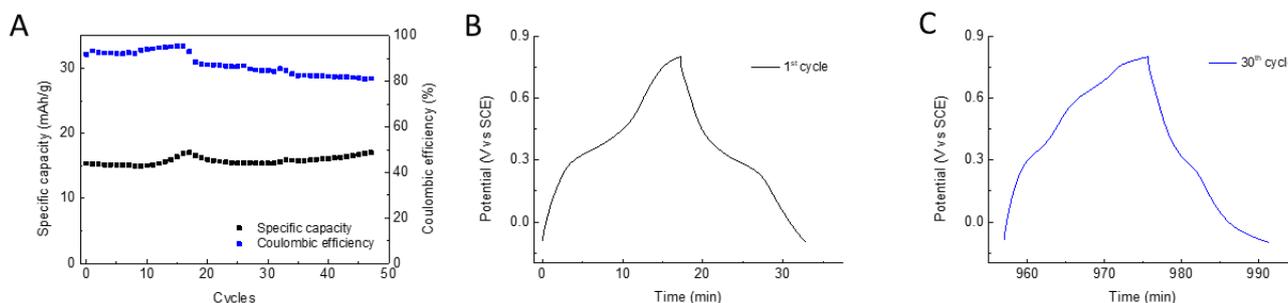


Figura 9 (A) Efficienze coulombiche e valori di capacità specifica del catodo C1, (B) Profili di carica e scarica del catodo C1 al primo ciclo, nero e, (C) trentesimo ciclo, in blu

2.1.2 Caratterizzazione del materiale C2: esacianoferrato di ferro e sodio Na₂[Fe(II)Fe(II)(CN)₆]

Al pari dell'esacianoferrato di manganese e sodio, l'esacianoferrato di ferro e sodio possiede caratteristiche simili al C1 come: una struttura in 3D con ampie cavità adatte al passaggio degli ioni Na^+ , un valore di capacità specifica analogo al C1, 170 mAh/g e presenta basso costo e tossicità.

Tuttavia la presenza di acqua interstiziale e un maggior numero di posizioni vacanti, rispetto ad altri PBA contenenti altri metalli come manganese e rame, possono indurre distorsioni nel reticolo cristallino, durante l'inserzione e deinsersione degli ioni Na^+ , conducendo in ultima analisi, alla rottura dei ponti $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$ [19, 20], causando un collasso della struttura con conseguente riduzione delle prestazioni elettrochimiche.

Gli elettrodi C2, a differenza del composto C1, ci sono stati inviati solamente come elettrodi già preparati, quindi è stato possibile testare elettrochimicamente, eventuali modifiche nella preparazione degli elettrodi. Gli elettrodi C1 hanno sempre un contenuto di materiale attivo, carbone conduttivo e binder rispettivamente pari a 75:17:8 p/p. Sono stati tagliati dei dischi dal materiale elettrodico, dal diametro di 4.8 mm e peso della massa attiva negli elettrodi di circa 14 mg/cm². La caratterizzazione elettrochimica è stata condotta in maniera analoga a quanto fatto con gli elettrodi C1, utilizzando una cella Swagelok, AC come contro elettrodo con diametro pari a 11.4 mm e mass loading di 11 mg/cm², ed Ag come elettrodo di riferimento e separatore Whatman GF/D, utilizzando Na_2SO_4 come elettrolita. La cella appena assemblata ha un potenziale a circuito aperto vicino a 0 V vs SCE. Dalle curve voltammetriche di Figura 10, procedendo nel verso dell'ossidazione, si osserva nel primo ciclo un picco allargato a 0.18 V vs SCE, che in riduzione ha il corrispettivo intorno a 0.04 V vs SCE.

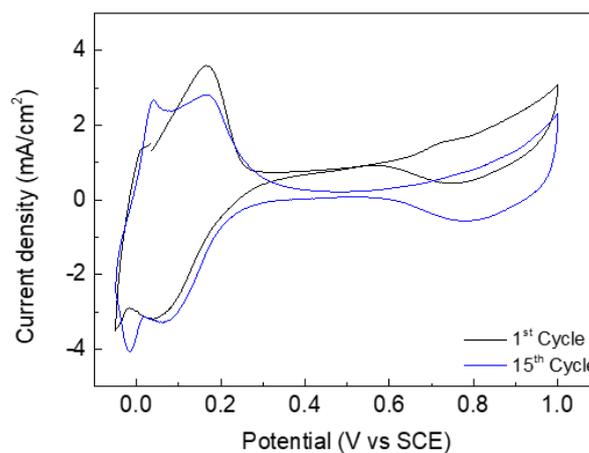


Figura 10 Voltammetrie cicliche a 0.5 mV/s del composto C2: in nero è rappresentato il primo ciclo, in blu il quindicesimo

Dopo pochi cicli voltammetrici si osserva, in ossidazione, un lieve spostamento di entrambi i picchi a potenziali più positivi. A valori superiori a 0.8 V vs SCE, osserviamo come con l'elettrodo C1, la produzione di ossigeno per l'inizio del processo di ossidazione dell'acqua. Tuttavia, con questo elettrodo si osserva, intorno a 0.8 V, un lieve processo faradico in riduzione. La spiegazione è dato dal fatto che, nello stesso intervallo di potenziale in cui si manifesta l'inizio del processo di ossidazione del mezzo acquoso, si ha anche l'ossidazione e riduzione della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a basso spin [17, 18, 21]. All'aumentare del numero di cicli, si possono distinguere meglio due diverse coppie di processi redox, una a -0.01 V e 0.05 V, e l'altra a 0.04 V e 0.18 V, rispettivamente in riduzione e ossidazione, che corrispondono ai processi redox dei due diversi tipi di atomi di ferro, uno legato all'azoto e l'altro al carbonio, presenti nel reticolo cristallino [18, 21].

Sono stati effettuati i cicli galvanostatici di carica e scarica, con una corrente di carica/scarica (C-rate), pari a C/5 per i primi due cicli e poi a C/3 per i restanti. I cicli sono stati condotti tra 0.8 V in carica e 0 V in scarica. La capacità teorica calcolata è stata pari a 170 mAh/g. Dalla Figura 12 si osserva che con l'elettrodo C2 si ottengono valori di capacità specifica iniziali superiori al C1, e che dopo una decina di cicli continuano ad aumentare fino a registrare ad un valore di circa 30 mAh/g, sensibilmente maggiore di quanto registrato con l'elettrodo C1. Le efficienze coulombiche partono da valori molto bassi e continuano a crescere fino a valori di poco superiori al 80 %.

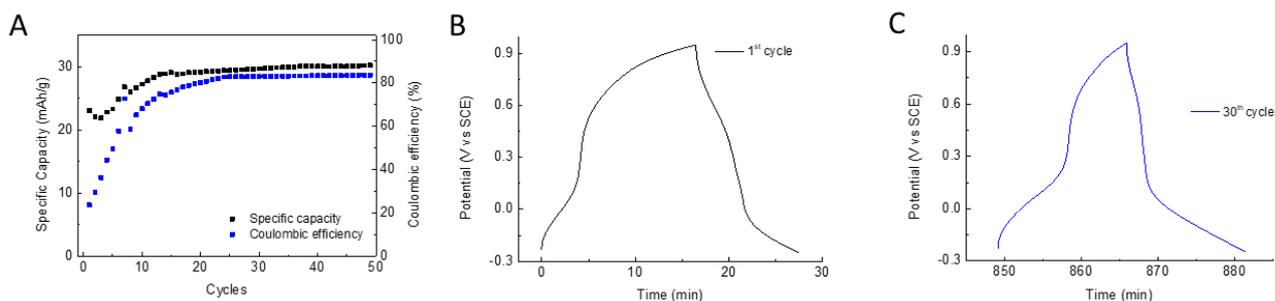


Figura 11 (A) Efficienze coulombiche e valori di capacità specifica del catodo C2, (B) Profili di carica e scarica del catodo C2 al primo ciclo, nero e, (C) trentesimo ciclo, in blu

Le scarse prestazioni di questi elettrodi e la variazione nella forma dei profili di potenziale dopo pochi cicli di carica/scarica galvanostatica, che potrebbe essere indice di una variazione del materiale catodico stesso, ci ha fatto propendere per abbandonare i PBA per applicazioni in ambiente acquoso.

2.2 Studio del chitosano come legante per elettrodi in diversi elettroliti

Il legante è assieme al materiale attivo e all'additivo conduttore, una componente fondamentale nella preparazione di un elettrodo. Tra le caratteristiche che un buon legante deve avere vi sono un'elevata stabilità chimica ed elettrochimica nei confronti degli elettrodi e dell'elettrolita, la capacità di accomodare variazioni dimensionali in seguito all'inserzione/de-inserzione degli ioni nell'elettrodo e di mantenere l'integrità dell'elettrodo permettendo una buona coesione tra tutte le particelle che lo compongono [8, 9].

Un possibile legante per le batterie sodio ione è il chitosano. Il chitosano è poco solubile in acqua e nella maggior parte dei solventi organici per via dei forti legami a idrogeno intra e intermolecolari [22]. In particolare, il chitosano è solubile a pH minori di 6.5, a causa della protonazione dei gruppi NH_2 dell'*N*-acetilglucosammina. Per questa ragione, soluzioni acquose di acidi carbossilici dissolvono il chitosano più efficacemente [22, 23]. Tuttavia nell'ottica di utilizzare un legante che sia prima processabile in acqua e poi utilizzabile in elettroliti acquosi, occorre reticolare il chitosano per evitarne la dissoluzione e mantenere l'integrità dell'elettrodo. Per creare una reticolazione chimica tra i gruppi -NH_2 presenti nella chitosano e i -COOH terminali dell'acido succinico, si è utilizzato un agente di coupling solubile in acqua, l' 1-etil-3-(3-dimetilamminopropil)carbodiimmide (EDC) in quantità pari a 2 moli equivalenti di acido succinico, in modo da permettere la reticolazione di entrambe le due terminazioni di ogni acido succinico con le catene di chitosano.

2.2.1 Caratterizzazione chimico – fisica del legante

Per la preparazione sono stati aggiunti in acqua acido succinico e chitosano in polvere, in rapporto 1:5 (p/p) e lasciati sotto agitazione per circa due ore a temperatura ambiente, fino alla completa dissoluzione. La soluzione al termine delle due ore è apparsa viscosa, quasi come un idrogel. Per procedere alla reticolazione delle catene di chitosano, sono stati aggiunti, secondo la stechiometria, 2 equivalenti di EDC per formare un legame chimico tra i gruppi amminici presenti nel chitosano e i due gruppi carbossilici terminali dell'acido succinico. In poco tempo in soluzione si è formato un solido bianco (Figura 13).



Figura 12 Chitosano reticolato con acido succinico ed EDC

Questo poi è stato recuperato e lavato con acqua per rimuovere i sottoprodotti di reazione. Un film di solo chitosano è stato invece depositato per drop casting su un foglio di mylar: dopo 16 ore ad 80 °C, il chitosano ha formato film flessibile. Il chitosano reticolato invece, dopo essere stato seccato è diventato un solido duro di colore giallo scuro-arancio. Le reazioni di preparazione e reticolazione del chitosano sono illustrate in figura 14.

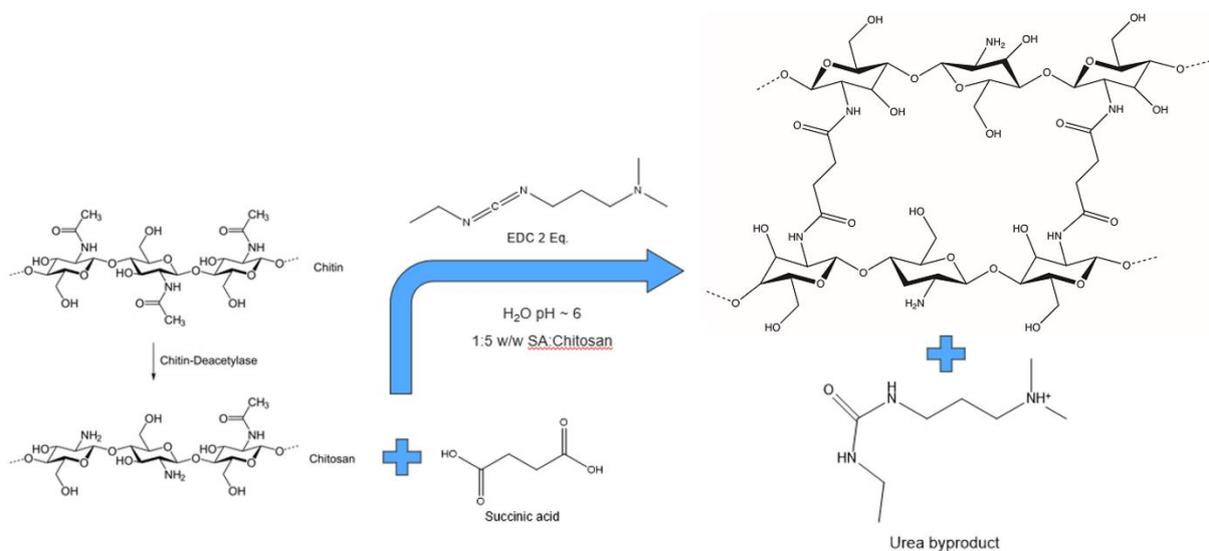


Figura 13 Schema di reazione per la reticolazione del legante a base di chitosano

Sono state condotte le prove di solubilità del legante: sia il chitosano che il chitosano reticolato, dopo essere stati seccati per 12 ore ad 80 °C, sono stati immersi in 10 mL di acqua (figura 15 a), monitorando l'evoluzione nel corso del tempo. Il chitosano dopo una sola settimana ha iniziato a disciogliersi (figura 15 b) fino ad arrivare alla completa dissoluzione dopo 4 settimane. Il chitosano reticolato, invece, era ancora ben visibile dopo 4 settimane, come illustrato in figura 15c.

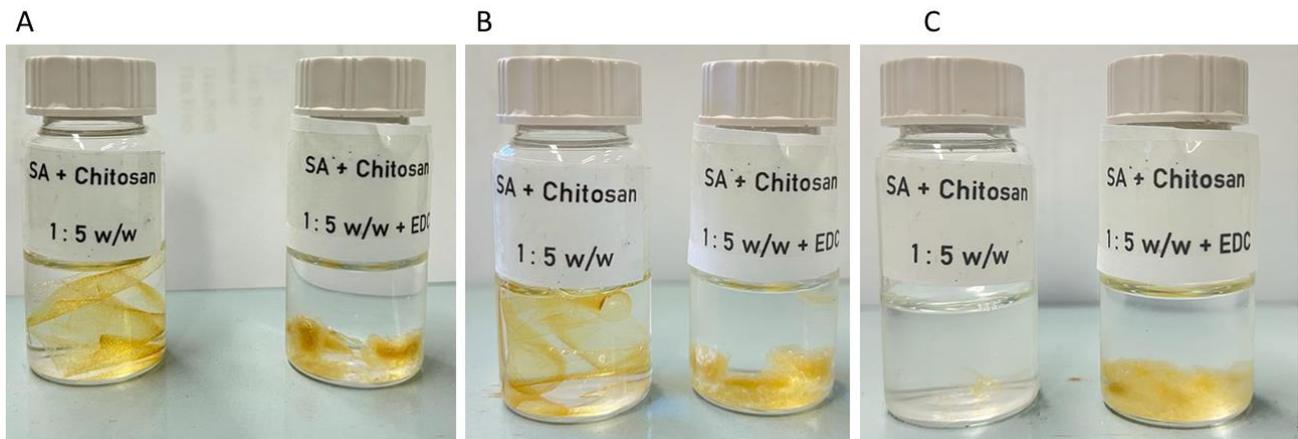


Figura 14 Campioni di chitosano e acido succinico senza e con l'aggiunta di EDC, immersi in acqua dopo (A) un giorno, (B) sette giorni e, (C) 30 giorni

In figura 16a sono riportati gli spettri IR del chitosano, dell'acido succinico e del chitosano reticolato con EDC. Non si notano particolari cambiamenti tra gli spettri del chitosano e del reticolato, si possono osservare delle differenze nella regione compresa tra 2800 e 3000 cm^{-1} , dove vi sono i segnali relativi agli gruppi $-\text{NH}_2$ protonati, che risultano più evidenti e definiti nel chitosano non reticolato. Inoltre, tra 1661 e 1555 cm^{-1} troviamo il bending asimmetrico del legame N-H e lo stretching asimmetrico del COO- dell'ammide; mentre il segnale tra 1424 e 1380 cm^{-1} è dovuto al bending e stretching simmetrici dell'N-H. Altri picchi osservati nello spettro del chitosano reticolato sono simili a quelli del chitosano originario, dimostrando quindi che non vi sono cambiamenti particolarmente rilevanti nella struttura.

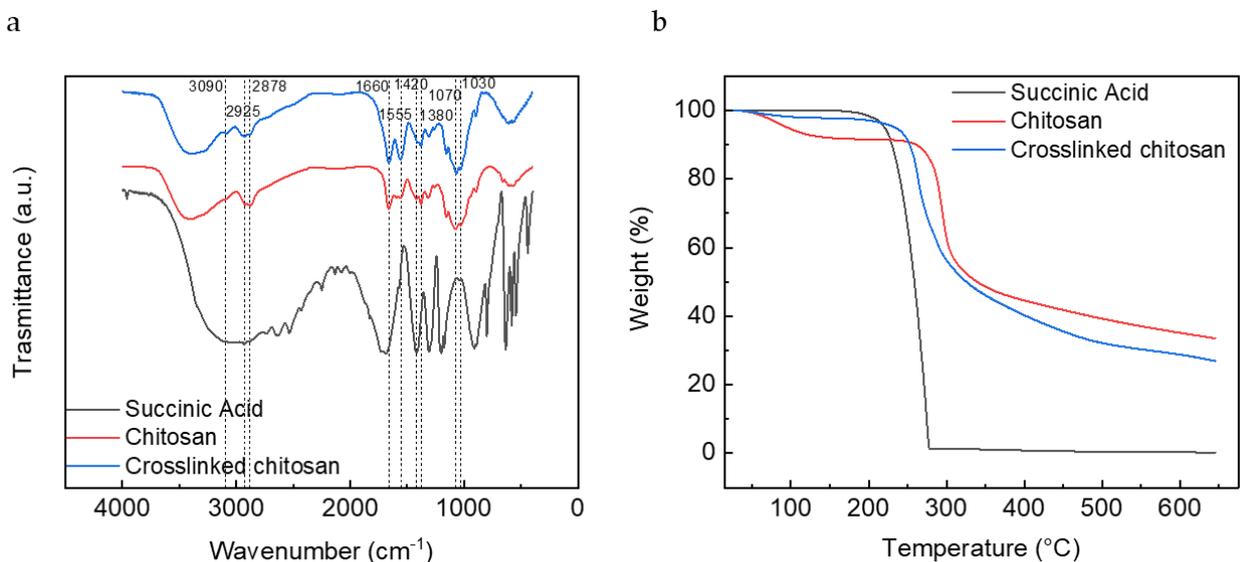


Figura 15 (A) Spettro IR dell'acido succinico e chitosano reticolato e non e, **(B)** analisi termogravimetrica in atmosfera inerte

Dalle TGA mostrate in figura 16b, si può notare che l'acido succinico all'interno del chitosano reticolato tende a spostare il tratto di decomposizione termica dell'acido succinico a più alte temperature per via delle reticolazioni. Terminata la decomposizione dell'acido succinico, le curve del chitosano e del chitosano reticolato mostrano lo stesso andamento. Inoltre, si osserva che nonostante i campioni siano stati seccati prima delle misure, il chitosano trattiene comunque l'acqua, come mostrato dalla perdita sostanziale di massa, di poco inferiore al 10%, attorno ai 100°C.

Le immagini SEM del chitosano reticolato (figure 17) evidenziano una massa compatta e densa, con una struttura globulare.

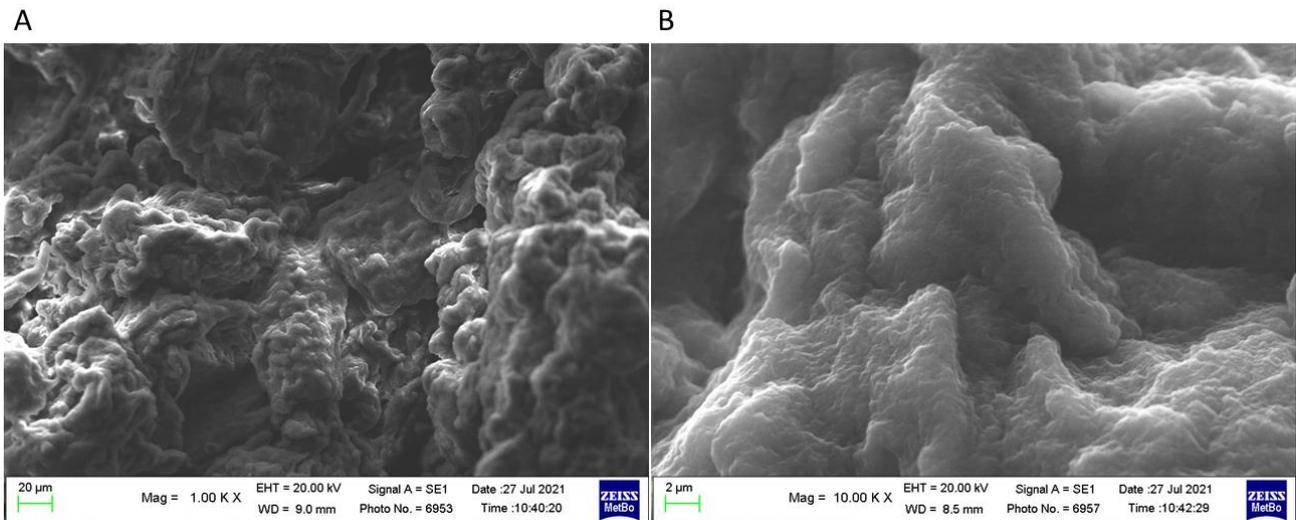


Figura 16 Immagine SEM di un campione di chitosano reticolato con ingrandimento

2.2.2 Preparazione degli elettrodi con legante a base di chitosano

Al fine di poter testare questo nuovo legante sono stati utilizzati catodi a base di litio ferro fosfato (LiFePO_4) denominati LFP. Come anodi sono stati invece utilizzati elettrodi a base di carbone attivato Picactif BP10 (ai quali avvengono processi di tipo capacitivo) e a base di $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ denominati rispettivamente AC e NTP. Tutti gli elettrodi sono stati preparati con una procedura simile, senza l'utilizzo di un collettore di corrente. Il materiale attivo, il carbone conduttivo e il legante (più l'eventuale reticolante, come dettagliato in seguito) sono stati posti in agitazione in un vial con acqua. La sospensione omogenea è stata poi stesa su un foglio di Mylar. Una volta evaporata l'acqua, gli elettrodi tagliati sono stati posti in un fornetto Buchi al fine di far evaporare tutto il solvente residuo, impostando una temperatura di 120°C in vuoto, per 12 h.

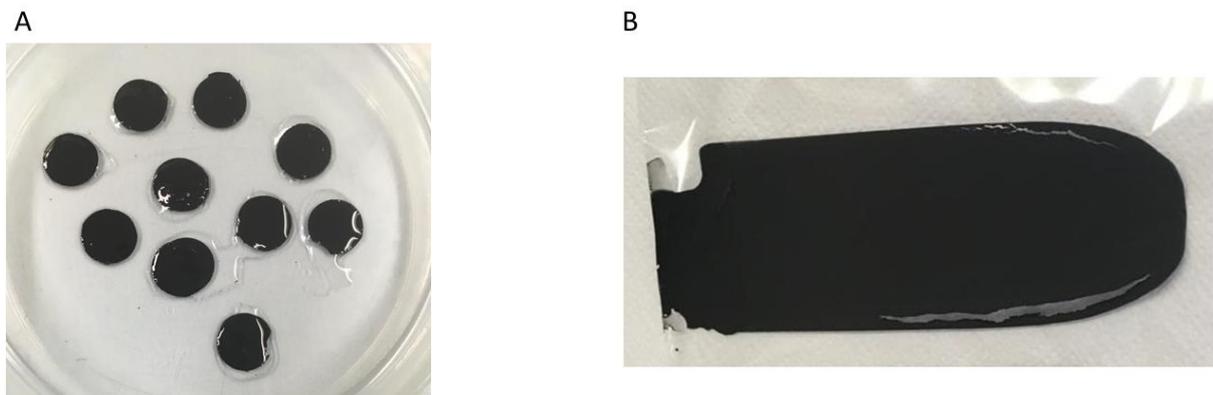
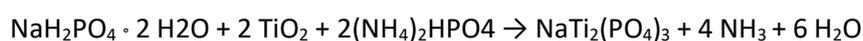


Figura 17 Elettrodi a base di carbone attivo e, (B) stesa self-standing sempre a base di carbone attivo

Dopo il trattamento termico, gli elettrodi sono stati caratterizzati elettrochimicamente in celle Swagelok a tre elettrodi. Sono state eseguite VC e cicli galvanostatici di carica e scarica a diverse C_{-} rate per valutare le capacità specifiche, l'efficienza coulombica, la stabilità e la ritenzione della capacità a cicli ripetuti di carica/scarica. Tutte le misure sono state eseguite in un forno termostato alla temperatura controllata di 30°C .

Per la sintesi del sodio titanio fosfato è stata seguita la procedura descritta da Cao [24, 25]. La reazione che porta alla formazione di NTP è la seguente:



Gli elettrodi AC sono stati preparati come contro-elettrodi per lo studio di anodi a base di sodio titanio fosfato. Per gli AC, la slurry dell'elettrodo è stata preparata mescolando Picactif (materiale attivo), Carbon Black C-45 (CB) e chitosano in rapporto 85:10:5. L'acido succinico ed il chitosano, in rapporto 1:5, sono stati disciolti in agitazione magnetica, utilizzando un solvente acquoso; dopo la completa dissoluzione del binder, il materiale attivo ed il carbone conduttivo sono stati aggiunti e lasciati per 16 ore. Successivamente è stata aggiunta l'EDC e la soluzione è stata nuovamente lasciata in agitazione per 12 ore per permettere la reticolazione del binder. La slurry è stata stesa tramite un coater su un foglio di Mylar e dopo esser stata seccata a temperatura ambiente è stata poi staccata dal mylar. La slurry stesa sul mylar è mostrata in figura 18B. Sono stati quindi tagliati gli elettrodi e trattati a 120°C in vuoto per 12 h. Si sono ottenuti elettrodi con mass loading compreso tra 4.6 e 5.0 mg/cm².

Le slurry a base di NTP e LFP sono state preparate aggiungendo materiale attivo (NTP o LFP), CB e chitosano in rapporto 80:10:10. Tuttavia, solo con un 5% di chitosano, la stesa è risultata troppo fragile, rompendosi sia durante il taglio degli elettrodi che per staccarla dal mylar. Sono stati seguiti gli stessi step della preparazione degli elettrodi AC, ad eccezione dell'aggiunta di EDC che è stata eseguita direttamente su ogni elettrodo. Infatti, l'aggiunta di EDC alle soluzioni produceva agglomerati che non rendevano possibile la stesa della sospensione sul foglio di mylar. Gli elettrodi ottenuti sono stati ricoperti con 200 µl di 20 mM di soluzione acquosa di EDC (come mostrato in figura 18A) che conteneva EDC in quantità stechiometriche rispetto all'acido succinico contenuto negli elettrodi. Attese 12 ore, sono stati lavati gli elettrodi con acqua e lasciati a seccare a 120°C per 12 ore. Si sono ottenuti elettrodi NTP con un carico di materiale attivo tra 5.8 e 6.5 mg/cm² ed elettrodi LFP con materiale attivo tra 4.2 e 7.2 mg/cm². Seguendo le stesse procedure, sono stati preparati elettrodi con LFP, con una diversa quantità di EDC: 1, 0.5 e 0.1 equivalenti rispettivamente; con un massa attiva compresa tra 4.2 e 6.3 mg/cm².

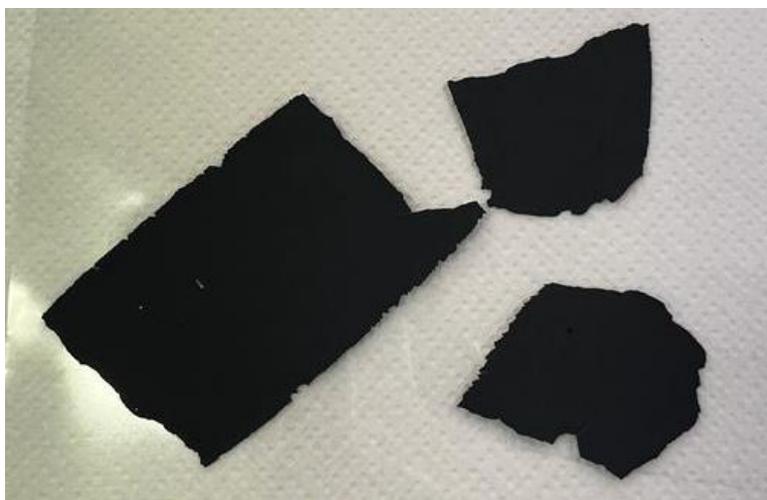


Figura 18 Elettrodi self standing a base di LFP

2.2.3 Sodio titanio fosfato NaTi₂(PO₄)₃

Le voltammetrie cicliche degli elettrodi NTP sono state eseguite con tre soluzioni, Na₂SO₄ 1.5 M, Li₂SO₄ 1 M e un loro mix 1:1 v/v (Na₂SO₄ 0.75 M Li₂SO₄ 0.5 M), a 0.5 mV/s in celle Swagelok con elettrodo di riferimento di Ag (i valori del potenziale sono stati ricalcolati vs. SCE) e AC come contro-elettrodo. Le VC sono riportate in Figura 20. Gli elettrodi NTP, sono stati testati sia in soluzioni elettrolitiche a base di ioni Na⁺, Li⁺ e in un loro mix, per valutare il comportamento elettrochimico nell'ottica di utilizzare gli elettrodi NTP come anodi in una cella operante con elettrolita acquoso misto Na⁺/Li⁺.

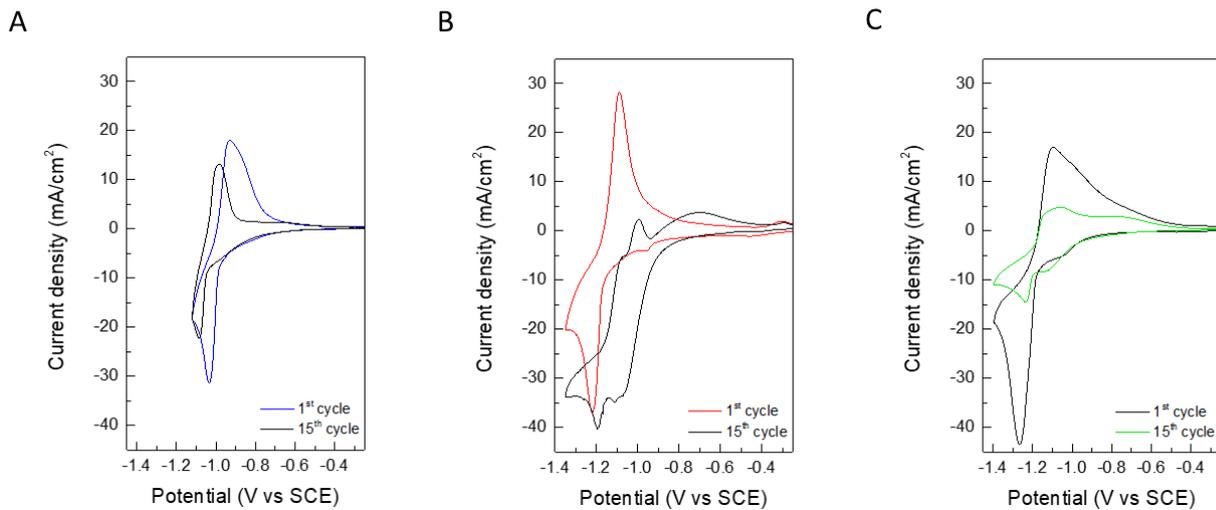


Figura 19 Voltammetrie cicliche a 0.5 mV/s dell'elettrodo NTP al primo e quindicesimo ciclo in (A) Na_2SO_4 , (B) Li_2SO_4 e (C) elettrolita misto Li/Na

Gli elettrodi NTP mostrano comportamenti elettrochimici simili nei tre elettroliti, con i picchi redox della coppia $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ attorno a -1.0 V vs SCE con l'inserzione di ioni sodio e attorno a -1.2 V vs SCE con l'inserzione di ioni litio [26]. I valori di capacità iniziale, pari a 32, 29 e 35 mAh/g rispettivamente per Na_2SO_4 , Li_2SO_4 ed elettrolita misto Li/Na sono buoni considerando che ci troviamo in un sistema acquoso; tuttavia, c'è una progressiva decrescita dei picchi probabilmente dovuta ai processi faradici che avvengono all'inizio della finestra di stabilità dove inizia l'evoluzione dell'idrogeno, come riportato in Figura 9° [27].

Per quanto riguarda la soluzione di sodio solfato, i due picchi voltammetrici catodico e anodico dovuti all'inserzione/deinserzione di ioni sodio si spostano a potenziali più negativi in 15 cicli. In soluzione di litio solfato, il primo ciclo presenta i picchi di inserzione/deinserzione di ioni litio, mentre nei cicli successivi sono presenti anche i picchi relativi all'inserzione/deinserzione di ioni sodio. Nel mix di elettroliti litio-sodio solfato i due picchi appaiono sin dal primo ciclo e la corrente dovuta all'inserzione di ioni sodio è più bassa di quella dovuta all'inserzione di ioni litio. Ciò avviene perchè l'inserzione e la deinserzione di ioni litio e ioni sodio comportano un cambiamento nella struttura del materiale attivo che passa da sodio titanio fosfato a litio titanio fosfato [28].

2.2.4 Carboni attivi (AC)

Per determinare il comportamento elettrochimico e la stabilità degli elettrodi AC a base di chitosano reticolato, sono state condotte delle VC a 0.5 mV/s e cicli di carica e scarica a diverse correnti, in cella simmetrica AC//AC, sempre utilizzando Ag come elettrodo di pseudo-riferimento, in Na_2SO_4 1.5 M.

Le voltammetrie cicliche di Figura 20 in Na_2SO_4 evidenziano un tipico comportamento capacitivo (Figura 21) e la stabilità del materiale in un ampio intervallo di potenziale, da -1 V a 0.5 V vs SCE. I cicli di carica e scarica sono stati condotti applicando dapprima correnti più elevate e via via correnti più basse (Figura 22).

La stabilità degli elettrodi AC è stata testata oltre 500 cicli galvanostatici. I valori di capacitanza mostrati sono molto interessanti per questo tipo di elettrodi capacitivi e si attestano sui 100 F/g [29].

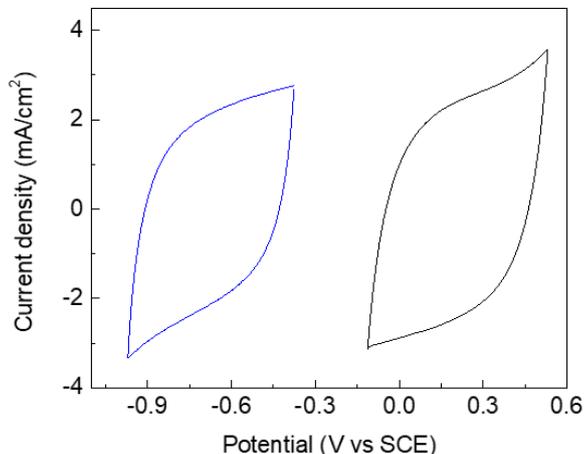


Figura 20 Voltammetrie cicliche a 0.5 mV/s dell'elettrodo AC

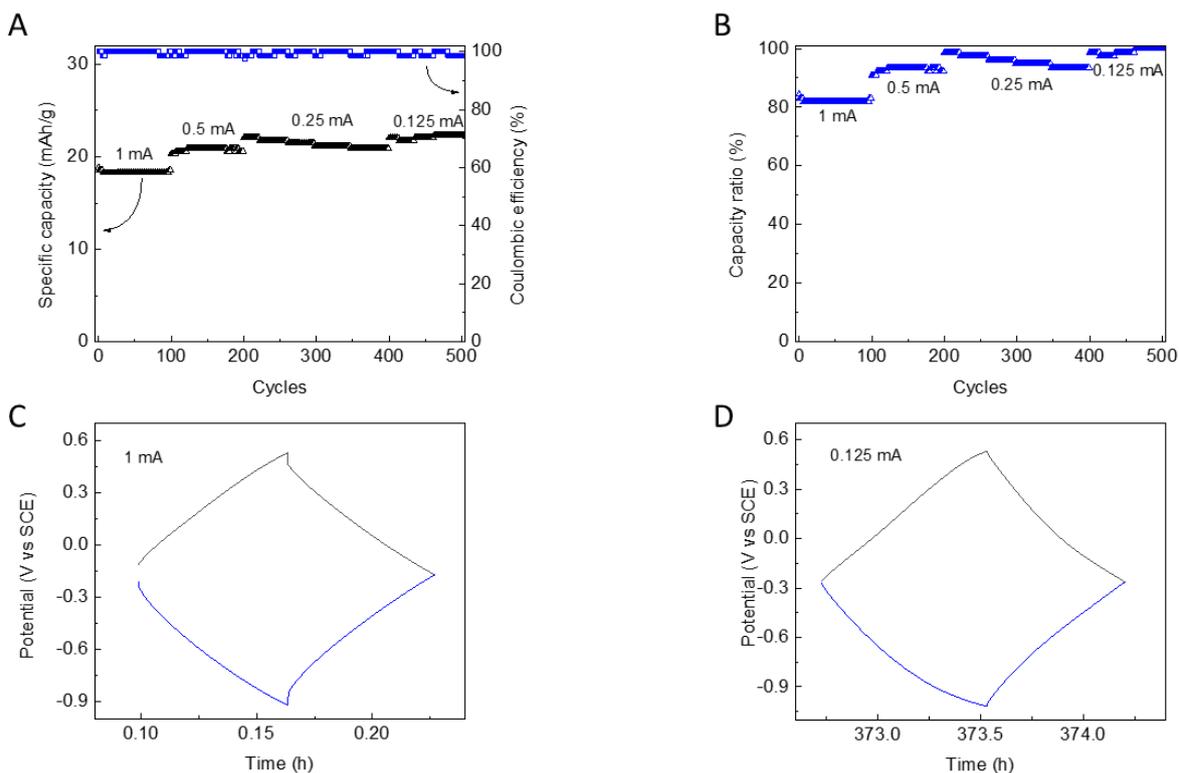


Figura 21 (A) Efficienze coulombiche, in blu e, valori di capacità specifica dell'elettrodo AC, (B) ritenzione di capacità calcolata rispetto al massimo valore ottenuto alla densità di corrente più bassa, profili di carica e scarica degli elettrodi AC, in blu il contro elettrodo, in nero l'elettrodo di lavoro, riportati (C) al primo ciclo e, (D) all'ultimo ciclo

L'efficienza coulombica, definita come $\eta = Q \frac{\text{scarica}}{\text{carica}} \%$, è molto alta (tra 98 e il 100%) durante tutti i cicli. I valori di capacità specifica sono costanti e, come atteso, sono più bassi per valori di corrente di carica e scarica più elevata. Il rapporto di capacità (capacity ratio), cioè il rapporto tra il valore di capacità ad una certa

corrente e quello più elevato ottenuto alla corrente più bassa, alla corrente più elevata è maggiore del 80% del valore più elevato di capacità, ottenuto a 0.125 mA, che è 26 mAh/g, valore buono per un elettrodo di questo tipo in soluzione acquosa [30].

Sono stati inoltre testati elettrodi AC preparati con la stessa procedura degli elettrodi NTP e LFP, cioè aggiungendo il reticolante successivamente alla preparazione degli elettrodi a partire da soluzioni di EDC a pH 6 (così come preparata) e pH 5 (acidificata con HCl) in quanto a bassi valori di pH l'EDC è presente in una forma più reattiva.

Dalla Figura 23a si vede che entrambi gli elettrodi con reticolazione superficiale le efficienze coulombiche si attestano al di sopra del 95%, tuttavia, rispetto agli elettrodi reticolati durante l'agitazione della slurry, le efficienze sono leggermente inferiori e, alle diverse densità di corrente si osserva un andamento più discontinuo, soprattutto con gli elettrodi reticolati a pH 5. Il rapporto tra i valori di capacità ad alte correnti rispetto al valore massimo di capacità osservato a basse correnti è circa del 75% in entrambi i casi (Figura 23b). Sembra che l'utilizzo della soluzione acida di EDC non porti a miglioramenti delle prestazioni e la reticolazione in bulk sembra comunque più efficace.

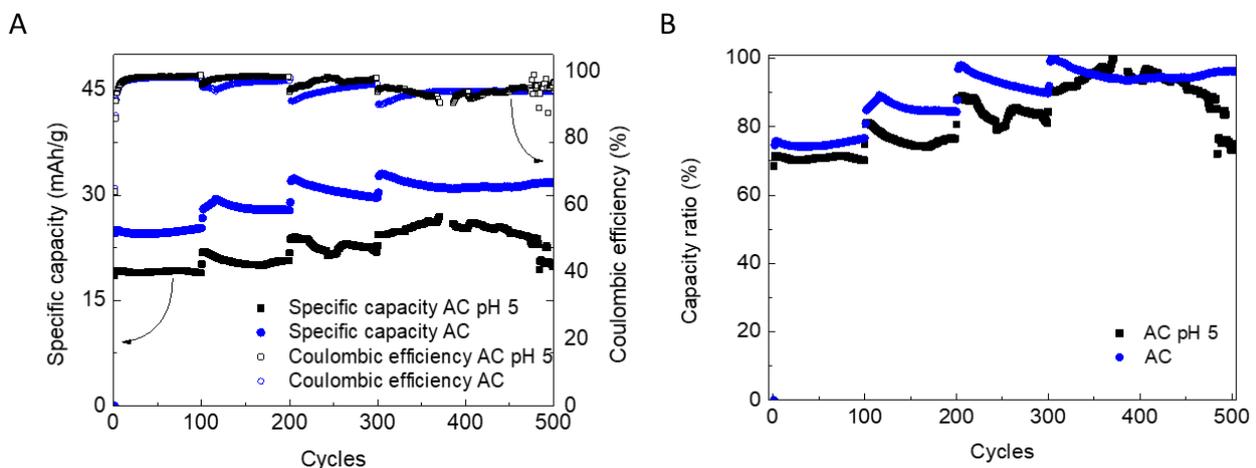


Figura 22 (A) ritenzione di capacità calcolata rispetto al massimo valore ottenuto alla densità di corrente più bassa degli elettrodi AC reticolati modificando e non il pH della soluzione, rispettivamente in nero e blu, (B) Efficienze coulombiche, in blu e, valori di capacità specifica degli elettrodi AC reticolati modificando e non il pH

2.2.5 Litio ferro fosfato $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_3$ (LFP)

Infine, è stato valutato il comportamento elettrochimico degli elettrodi a base di LFP. Per le misure elettrochimiche gli elettrodi LFP sono stati testati in una cella simmetrica, dopo aver delitiato l'elettrodo di lavoro in un'altra cella con AC come contro-elettrodo. Gli elettrodi, inoltre, sono stati preparati con differenti leganti, chitosano e PTFE in sospensione acquosa, per confronto. La cella LFP/FP è stata testata in Li_2SO_4 1 M e in elettrolita organico (LP30), al fine di poter paragonare le prestazioni nei due differenti elettroliti. In figura 24 sono mostrate le VC, eseguite a 0.5 mV/s, in soluzione acquosa con Li_2SO_4 con i due diversi leganti: le densità di corrente e le prestazioni nel corso dei cicli sono pressochè identiche, decrescendo allo stesso modo dopo 15 cicli. La distanza tra i picchi di ossidazione e riduzione della prima CV di LFP con chitosano reticolato passa da 335 mV a 225 mV, mentre quella della CV di LFP con PTFE passa da 200 mV a 113 mV. La formulazione con il chitosano reticolato sembra avere più problemi di natura diffusiva rispetto a quella con il PTFE, probabilmente dovuti alla maggior percentuale di legante. Infatti, la competizione tra il legante, che ostacola il moto degli ioni, e la conducibilità elettronica del carbon black determina le prestazioni del catodo. La conduttività dell'elettrodo di LFP con il legante chitosano è $0.51 \pm 0.01 \text{ S cm}^{-1}$, in linea con quanto riportato in ref. [31] per pVDF-LFP con la stessa composizione e rapporto carbone/legante, e quella di LFP con il legante

PTFE è $0.26 \pm 0.03 \text{ S cm}^{-1}$. Dato che i due valori di conducibilità sono piuttosto simili, la differenza nelle VC può essere attribuita alla più elevate quantità di legante chitosano, necessaria per mantenere l'integrità dell'elettrodo, che ostacola la diffusione degli ioni dentro al materiale.

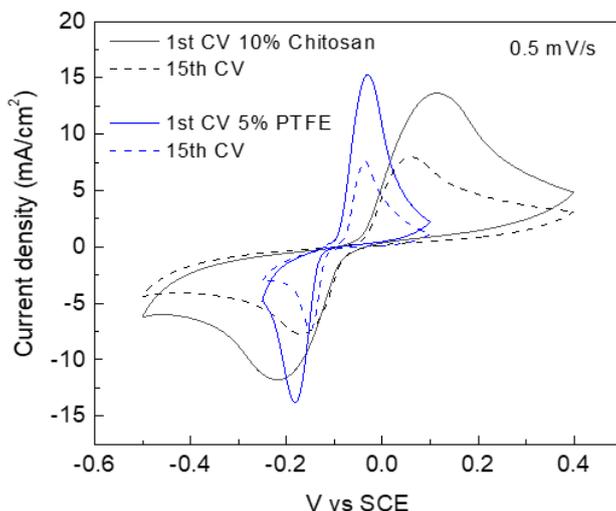


Figura 23 Voltammetrie cicliche a 0.5 mV/s dell'elettrodo LFP con binder a base di chitosano, blu, e PTFE in nero, al primo e quindicesimo ciclo in Li_2SO_4

Sono stati testati, tramite cicli galvanostatici di carica e scarica, elettrodi LFP con differenti percentuali di chitosano reticolato (0.5, 1, 2 equivalenti di EDC) e, per confronto, elettrodi LFP con 5% PTFE. La figura 25 mostra capacità specifica ed efficienza coulombica misurate con cicli di carica e scarica condotti ad una corrente $C/2$. La capacità iniziale per un elettrodo LFP con chitosano è di 133 mAh/g (figura 25A). Considerando che si tratta di un elettrodo sottile, self-standing, in elettrolita acquoso e con legante polimerico quale il chitosano, possiamo considerarlo un buon valore [32, 33]. Questo valore ottenuto è decisamente più alto del valore di capacità iniziale dell'elettrodo LFP con PTFE come legante. Tuttavia, il mantenimento della capacità durante i primi 10 cicli è scarso, e si assesta ad un valore di 40 mAh/g, valore simile a quello ottenuto con l'elettrodo con PTFE. Anche avendo deaerato le soluzioni, potrebbero comunque esser presenti tracce di ossigeno. È noto che l' O_2 disciolto e la presenza di ioni OH^- danno luogo a reazioni indesiderate, che di conseguenza portano ad una perdita di capacità dovuta alla dissoluzione dell'LFP [34]. Gli elettrodi con 0.5 e 0.1 equivalenti di EDC (in figura 25b) sono stati testati in LP30, utilizzando un contro-elettrodo di Litio metallico.

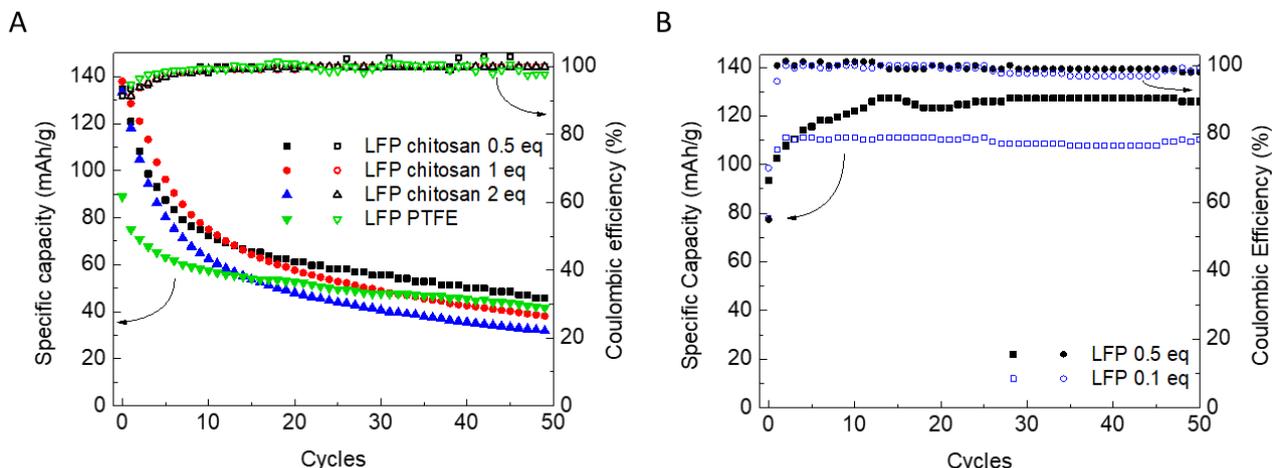


Figura 24 (A) Efficienze coulombiche e valori di capacità specifica dell'elettrodo LFP in (A) elettrolita acquoso Li_2SO_4 e (B), LP30

In particolare, non essendo necessaria la reticolazione del legante in elettrolita organico, in quanto il chitosano non è solubile in etilene e dimetil carbonato, sono stati presi in considerazione gli elettrodi con una minor quantità di agente reticolante. Si può osservare che dopo i primi cicli, man mano che gli elettrodi vengono bagnati dall'elettrolita, la loro capacità specifica cresce. I valori di capacità specifica si stabilizzano ad un valore di 125 mAh/g per l'elettrodo con 0.5 equivalenti di EDC, e ad un valore di 115 mAh/g per l'elettrodo con 0.1 equivalenti di EDC, valori stabili per 50 cicli.

Pertanto, da questi risultati è possibile fare alcune considerazioni. Il chitosano reticolato sembra essere adatto anche in mezzo elettrolitico acquoso. Tuttavia, abbiamo dimostrato una buona stabilità per l'elettrodo AC ed una scarsa stabilità per NTP e LFP. La differenza probabilmente risiede nel fatto che mentre in questi ultimi la reticolazione è stata condotta solo superficialmente, negli elettrodi AC è stata condotta in bulk, quindi sicuramente più efficace. Gli elettrodi AC hanno tuttavia dimostrato buone prestazioni anche con la reticolazione superficiale. Questo probabilmente è dovuto al fatto che gli elettrodi AC subiscono un processo capacitivo che interessa solo il doppio strato, mentre NTP e LFP un processo faradico con inserzione di ioni. Pertanto, in questi ultimi la reticolazione superficiale potrebbe essere distrutta dopo pochi cicli e il legante potrebbe non dare più una struttura stabile all'elettrodo. A dimostrazione di ciò, si è visto che in solvente organico, gli elettrodi di LFP sono stabili per diversi cicli.

2.2.6 Cella ibrida NTP//LFP in Mix Li/Na

Alla luce delle difficoltà riportate con gli elettrodi NTP ed LFP, è stato comunque valutato il comportamento elettrochimico di una cella con elettrolita misto, con elettrodo capace di inserire sia gli ioni Na^+ che Li^+ (NTP) e dall'altro lato con un elettrodo selettivo solo verso gli ioni Li^+ (LFP), attraverso cicli voltammetrici, condotti a 0.5 mV/s, e di carica e scarica ad un C-rate pari a C/2. Il mass loading degli elettrodi era di circa 7.8 e 7.3 mg/cm² rispettivamente per l'elettrodo LFP ed NTP. Dalla Figura 26, è possibile vedere come dopo un ridotto numero di cicli, il profilo delle voltammetrie cambia, mostrando uno spostamento dei picchi redox di ossidazione e riduzione ed un appiattimento delle curve. La diminuzione del ΔE tra il processo di ossidazione e quello di riduzione, può essere spiegato da una progressiva bagnabilità dell'elettrodo e assestamento della struttura interna in seguito ai processi di inserzione e deinserzione.

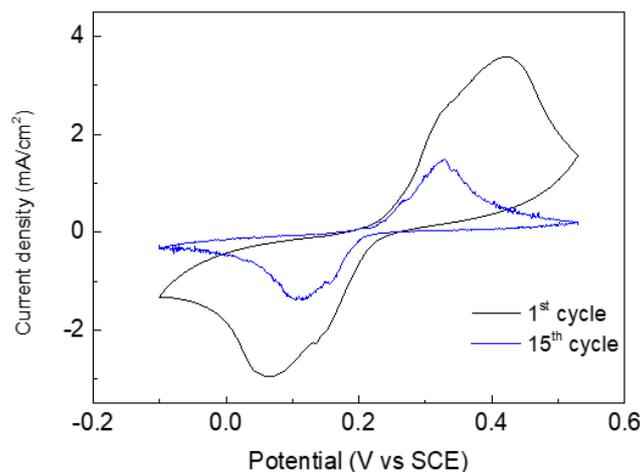


Figura 25 Voltammetrie cicliche a 0.5 mV/s dell'elettrodo LFP al primo e quindicesimo ciclo in elettrolita misto Li/Na

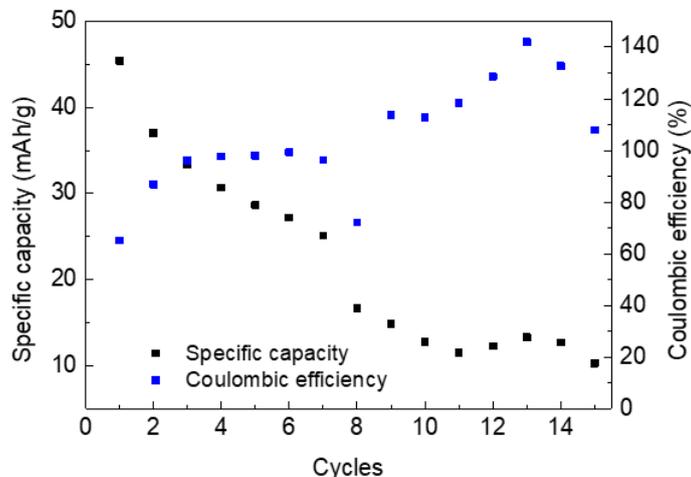


Figura 26 Efficienze coulombiche, in blu e, valori di capacità specifica dell'elettrodo LFP in elettrolita misto Li/Na

Tuttavia, come osservato anche solo elettrodo a base di LFP, anche nella configurazione di cella completa, si nota una progressiva perdita di capacità (Figura 27). Partendo da un valore di capacità interessante per LFP in un sistema acquoso (45 mAh/g), dopo pochi cicli il valore si abbassa drasticamente a causa dell'instabilità del materiale nel mezzo acquoso, evidenziata anche dai valori di efficienza coulombica superiori al 100%.

2.3 Immagini SEM elettrodi

Sono stati esaminati al microscopio a scansione elettronica (SEM) elettrodi AC ed LFP, sia pristini che dopo cicli di carica/scarica, rispettivamente in Na₂SO₄ e Li₂SO₄.

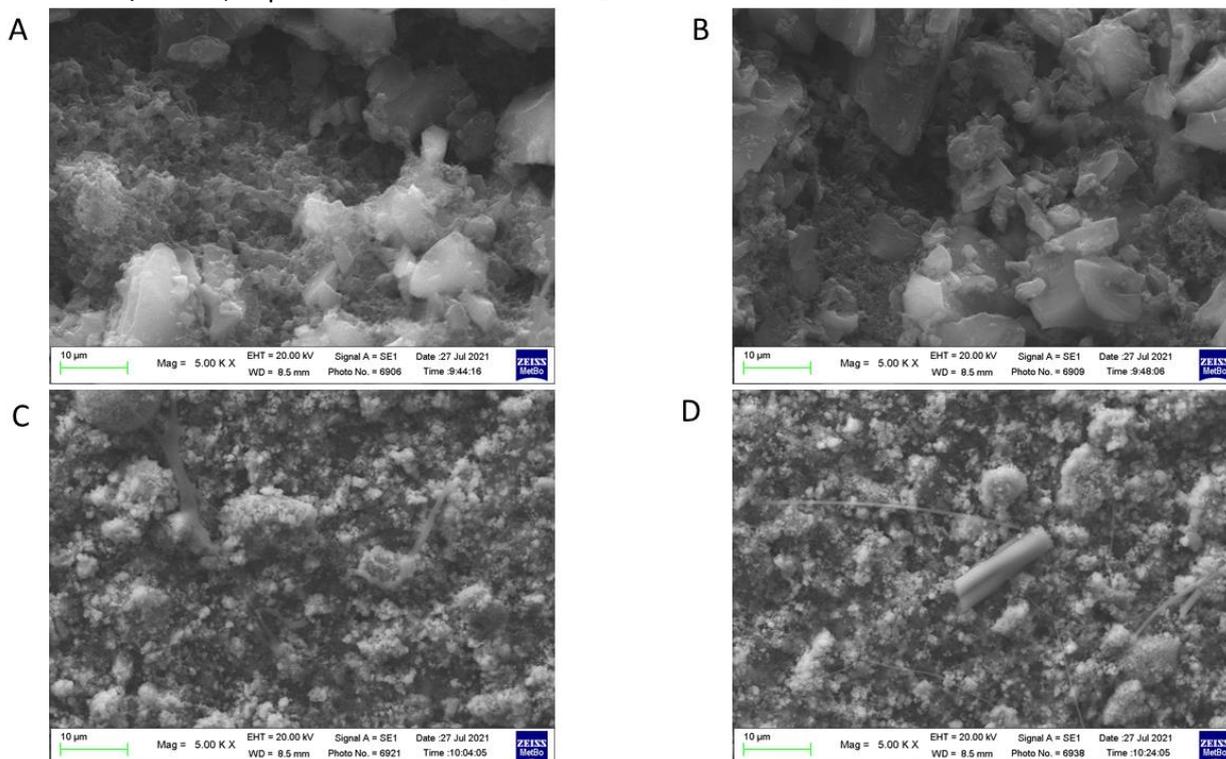


Figura 27 Immagini SEM di elettrodi a base di (A, B) AC pristino e ciclato e, (C, D) LFP pristino e ciclato

Dalle immagini degli elettrodi AC ed LFP, si può notare che per entrambi gli elettrodi appaiono abbastanza omogenei, senza evidenti irregolarità o discontinuità. Con entrambi gli elettrodi, dopo aver completato i cicli

di carica e scarica non si osservano evidenti modifiche o variazioni nella morfologia del materiale rispetto all'elettrodo originario.

3 Conclusioni

È stato studiato l'utilizzo di diversi materiali attivi, capacitivi e ad inserzione, in differenti elettroliti acquosi (Na_2SO_4 , 1.5 M, Li_2SO_4 1 M e soluzione mista litio-sodio solfato 1:1 v/v) e con diversi leganti a base acquosa. La procedura di preparazione degli elettrodi self – standing, senza l'utilizzo di un collettore di corrente, ha permesso la realizzazione di elettrodi con masse di materiale attivo fino a di circa 15 mg/cm^2 , un valore molto elevato per i materiali elettrodici e vicino ai valori dei catodi commerciali.

I materiali attivi PBA a base di manganese e di ferro, con PTFE come legante, non sono risultati molto promettenti in soluzione acquosa in quanto si è osservata una perdita di capacità del materiale attivo. Abbiamo pertanto cambiato il tipo di legante e lo abbiamo testato su altri elettrodi. Si è utilizzato per prima volta in celle litio ione e sodio ione, il chitosano come possibile alternativa ai leganti tradizionali. L'obiettivo è stato quello di trovare un legante più sostenibile, non fluorurato, processabile in soluzione acquosa e che potesse essere utilizzato in elettrodi operanti in elettroliti acquosi. È stato possibile realizzare la reazione di reticolazione tra acido succinico e chitosano aggiungendo l'EDC come agente di coupling, ottenendo un polimero reticolato insolubile in acqua per elettrodi free-standing operanti in elettrolita acquoso. Abbiamo dimostrato, per la prima volta, la possibilità di utilizzare questo legante con elettrodi capacitivi e ad inserzione con ioni litio e sodio in elettrolita acquoso.

Gli elettrodi NTP hanno mostrato valori promettenti di capacità e di poter operare come anodo anche in elettrolita misto; tuttavia, è necessario ottimizzare la sintesi del materiale attivo, soprattutto nell'ottica di poterli utilizzare come anodi in un sistema operante con elettrolita misto. Gli elettrodi AC invece hanno manifestato una buona stabilità, oltre 500 cicli, con buoni valori per un sistema senza collettore di corrente e in ambiente acquoso (32 mAh/g e 119 F/g). Inoltre, l'idea di lavorare con elettrolita acquoso abbinata all'utilizzo di elettrodi a base di LFP ha condotto ad ottimi risultati: alti valori di capacità iniziale (130 mAh/g), molto più di quelli ottenuti con i leganti acquosi a base di PTFE. Tuttavia, dopo i cicli iniziali è evidente come ci sia stata una repentina perdita di capacità, osservata anche con diverse percentuali di chitosano reticolato, in contrasto a ciò che è stato osservato con elettrolita organico, in cui il valore di 125 mAh/g viene mantenuto stabilmente per oltre 50 cicli. La repentina perdita di capacità può essere spiegata da una reticolazione non ottimale e solo superficiale del legante, che compromette la sua stabilità durante il ciclaggio nel mezzo acquoso. Lo studio sta procedendo con una diversa strategia di preparazione degli elettrodi per ottenere slurry più omogenee e senza agglomerati con una reticolazione in situ anche per NTP e LFP.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Kim H.; Hong J.; Park K.; Kim H.; Kim S.; Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries Chem. Rev. 2014, 114, 11788–11827
- [2] Bin D.; Wang F.; Tamirat A. G.; Suo L.; Wang Y.; Wang C.; Yongyao Xia Y. Progress in Aqueous Rechargeable Sodium – Ion Batteries Adv. Energy Mater., 2018, 8, 1703008
- [3] Schneider S. F.; Bauer C.; Novak P.; J. Berg E. J. A modeling framework to assess specific energy, costs and environmental impacts of Li – ion and Na – ion batteries Sustainable Energy Fuels, 2019, 3, 3061-3070
- [4] Eshetu G. G.; Elia G. A.; Armand M.; Forsyth M.; Komaba S.; Rojo T.; Passerini S. Electrolytes and Interphases in Sodium – Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives Adv. Energy Mater. 2020, 10, 2000093
- [5] Chen L.; Gu Q.; Zhou X.; Lee S.; Xia Y.; Liu Z. New-concept Batteries Based on Aqueous Li^+/Na^+ Mixed-ion Electrolytes Sci Rep. 2013, 3, 1946
- [6] Kosova N. V.; Shindrov A. A. Effect of Mixed Li^+/Na^+ -ion Electrolyte on Electrochemical Performance of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ in Hybrid Batteries
- [7] Zhang X.; Dong M.; Xiong Y.; Hou Z.; Ao H.; Liu M.; Zhu Y.; Qian Y. Aqueous rechargeable Li^+/Na^+ hybrid ion battery with high energy density and long cycle life Small 2020, 2003585

- [8] Bresser D.; Buchholz D.; Moretti A.; Varzi A.; Passerini S. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 3096 – 3127
- [9] Chou S.; Pan Y.; Wang J.; Liu H.; Dou S. Small things make a big difference binder effects on the performance of Li and Na batteries *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 20347--20359
- [10] Cholewinski A.; Si P.; Uceda M.; Pope M.; Zhao B.; Characterization and development toward aqueous electrode fabrication for sustainability *Polymers* 2021, 13, 631
- [11] Bargnesi L.; Gigli F.; Albanelli N.; Toigo C.; Arbizzani C. Crosslinked chitosan for sustainable aqueous batteries *Nanomaterials* 2022, 12(2), 254
- [12] Chai L.; Qu Q.; Zhang L.; Shen M.; Zhang L.; Zheng H.; Chitosan, a new environmental benign electrode binder for use with graphite anode in lithium – ion batteries *Electrochimica Acta* 2013, 105, 378 – 383
- [13] Eftekhari A. J. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode *Power Sources* 2004, 126, 221
- [14] Imanishi N.; Morikawa T.; Kondo J.; Takeda Y.; Yamamoto O.; Kinugasa N.; Yamagishi T. Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery *J. Power Sources* 1999, 79 215
- [15] Prosini P.P.; Aurora A.; Carewska M.; Cento C.; Della Seta L. Materiali di formula generale $\text{NaM}_1\text{M}_2(\text{XY})_n$ da utilizzarsi come catodi in batterie agli ioni sodio 2017, Report RdS/PAR2016/150
- [16] Lu Y.; Wang L.; Cheng J.; Goodenough J. B. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries *Chem. Commun.* 2012,48, 6544-6546
- [17] Qian J.; Wu C.; Cao Y.; Ma Z.; Huang Y.; Ai X.; Yang H. Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries *Adv. Energy Mater.* 2018, 1702619
- [18] Qiu S.; Xu Y.; Wu X.; Ji X. Prussian Blue Analogues as Electrodes for Aqueous Monovalent Ion Batteries *Electrochem. Energ. Rev.* 2021
- [19] Huang T.; Du G.; Qi Y.; Li J.; Zhong W.; Yang Q.; Zhang X.; Xu M. Prussian Blue Analogue as a Long Life Cathode for Liquid-State and Solid-State Sodium-Ion Batteries *Inorg. Chem. Front.* 2020, 7, 3938 –3944
- [20] Ma F.; Li Q.; Wang T.; Zhang H.; Wu G. Energy storage materials derived from Prussian blue analogues *Science bulletin* 2017, 62, 358 – 368
- [21] Kong B.; Selomulya C.; Zheng G.; Zhao D. New faces of porous Prussian blue: interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 7997 – 8018
- [22] Li, B.; Wang, J.; Moustafa, M.E.; Yang, H. Ecofriendly Method to Dissolve Chitosan in Plain Water. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019, 5, 6355–6360
- [23] Staroszczyk, H.; Sztuka, K.; Wolska, J.; Wojtasz-Pajak, A.; Kolodziejska, I. Interactions of fish gelatin and chitosan in uncrosslinked and crosslinked with EDC films: FT-IR study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014, 117, 707–712
- [24] Chen, L.; Cao, L.; Ji, X.; Hou, S.; Li, Q.; Chen, L.; Yang, C.; Eidson, N.; Wang, C. Enabling safe aqueous lithium ion open batteries by suppressing oxygen reduction reaction. *Nat. Commun.* 2020, 11, 2638
- [25] Albanelli N. Anodi a base di titanio per batterie sodio – ione, Master thesis, Università di Bologna, Bologna, Italy, 2019
- [26] Wu, M.; Ni, W.; Hu, J.; Ma, J. NASICON-Structured $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ for Sustainable Energy Storage. *Nano-Micro Lett.* 2019, 11, 44
- [27] Pleckaityte, G.; Petruleviciene, M.; Stasiunas, L.; Tediashvili, D.; Pilipavicius, J.; Juodkazyte, J.; Vilciauskas, L. Understanding and mitigation of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ degradation in aqueous Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2021, 9, 12670–12683
- [28] Kong, Y.; Sun, J.; Gai, L.; Ma, X.; Zhou, J. $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C} \parallel \text{LiMn}_2\text{O}_4$ rechargeable battery operating with Li^+/Na^+ -mixed aqueous electrolyte exhibits superior electrochemical performance. *Electrochim. Acta* 2017, 255, 220–229
- [29] Fic, K.; Lota, G.; Meller, M.; Frackowiak, E. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5842–5850
- [30] Hu, S.; Zhang, S.; Pan, N.; Hsieh, Y.-L. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *J. Power Sources* 2014, 270, 106–112

- [31] Ha, S.; Ramani, V. K.; Lu, W.; Prakash, J. Optimization of Inactive Material Content in Lithium Iron Phosphate Electrodes for High Power Applications. *Electrochim. Acta.* 2016, 191, 173-182
- [32] Gordon, D.; Wu, M.Y.; Ramanujapuram, A.; Benson, J.; Lee, J.T.; Magasinski, A.; Nitta, N.; Huang, C.; Yushin, G. Enhancing Cycle Stability of Lithium Iron Phosphate in Aqueous Electrolytes by Increasing Electrolyte Molarity. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1501805
- [33] He, P.; Zhang, X.; Wang, Y.-G.; Cheng, L.; Xia, Y.-Y. Lithium-Ion Intercalation Behavior of LiFePO₄ in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155, A144–A150
- [34] He, P.; Liu, J.-L.; Cui, W.-J.; Luo, J.-Y.; Xia, Y.-Y. Investigation on capacity fading of LiFePO₄ in aqueous electrolyte. *Electrochim. Acta* 2011, 56, 2351–2357

5 Abbreviazioni ed acronimi

AC: carbone attivato

GCD: *galvanostatic charge / discharge cycle*

LFP: lithium iron phosphate (LiFe(PO₄)₃)

LIB: *lithium ion batteries*

NIB: *sodium ion batteries*

NTP: sodium titanium phosphate Na₂Ti₂(PO₄)₃

NMP: N-metilpirrolidone

OCV: *open circuit voltage*

PTFE: politetrafluoroetilene

SEI: *solid electrolyte interface*

SEM: *scanning electron microscopy*

VC: voltammetria ciclica

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 1 pubblicazione, di 3 presentazioni a Convegni e di 1 tesi di laurea.

Pubblicazioni:

Bargnesi L.; Gigli F.; Albanelli N.; Toigo C.; Arbizzani C. Crosslinked chitosan for sustainable aqueous batteries
Nanomaterials 2022, 12(2), 254

Presentazioni:

C. Arbizzani; L. Bargnesi; F. Gigli, Sustainable binders for Na – ion batteries operating in aqueous electrolytes,
European Materials Research Society (E-MRS) 2021 Fall meeting, 20-23 settembre 2021 (orale)

L. Bargnesi; F. Gigli; C. Arbizzani, Alternative sustainable binder, for environmental friendly Na⁺/Li⁺ ion
batteries, XXVII Congresso nazionale della Società Chimica Italiana, Milano, 14-23 settembre 2021 (poster)

L. Bargnesi; F. Gigli; C. Arbizzani Sustainable binders for Na – ion batteries operating in aqueous electrolytes,
Nanoinnovation 2021, Roma, 21-24 settembre 2021 (orale)

Tesi di laurea: Francesca Gigli, “Elettrodi preparati con leganti solubili in acqua per celle funzionanti in mezzo
acquoso: una nuova sfida per la sostenibilità” (Relatore: C. Arbizzani, Co-relatore L. Bargnesi), Dicembre 2021.

Prof.ssa Catia Arbizzani



Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:

Catia Arbizzani: Professoressa associata all'Università di Bologna, dal 2014 dirige il Laboratorio di Elettrochimica dei Materiali per l'Energetica (LEME) presso il Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician". Da 30 anni svolge la sua attività di ricerca nell'ambito dei materiali per l'energetica. Tale attività è rivolta in particolare ai materiali elettrodi e agli elettroliti per batterie al litio, litio ione e sodio ione. 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), PI di UNIBO (Partner) in EIT Raw Materials KAVA 8 CO2CARBON (Project no. 21081)(2022-2023) e co-PI di UNIBO (Partner) in FETOPEN-01-2016-2017 – MAGNIFY (n. 801378) (2018-2022). E' coautrice di 128 pubblicazioni, 7 capitoli di libro, una voce sull'Enciclopedia Treccani e 2 brevetti.

E' Editor del Journal of Power Sources, Rappresentante Italiano dell'International Society of Electrochemistry (ISE), membro del WG1 di Batteries Europe e Delegato all'Internazionalizzazione del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician".

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). Assegnista di ricerca per il progetto PTR 2019-2021 da aprile a dicembre 2021 (tutor: C. Arbizzani). Dal 1 gennaio 2022 è dottorando del XXXVII ciclo in Chimica (supervisore C. Arbizzani), con un dottorato PON "Ricerca e Innovazione" 2014-2020 su tematica Green dal titolo "Batterie sostenibili e sicure per un'economia circolare".

Nicolò Albanelli: Laureato triennale in Chimica e Chimica dei materiali (Alma Mater Studiorum Università di Bologna) con una tesi dal titolo "Anodi a base di titanio per batterie sodio ione" (Relatore: C. Arbizzani), dicembre 2019. Laureato magistrale in Chimica (Alma Mater Studiorum Università di Bologna) con una tesi dal titolo "Caratterizzazione spettroelettrochimica di cloro-complessi di rame in soluzioni elettrolitiche per celle redox a flusso" (Relatore: C. Arbizzani), ottobre 2021. Laureato frequentatore da novembre a dicembre 2021 presso il laboratorio LEME. Dal 1 gennaio 2022 assegnista nell'ambito del progetto EIT Raw Materials KAVA 8 CO2CARBON (Project no. 21081)

Francesca Gigli: Laureanda "Elettrodi preparati con leganti solubili in acqua per celle funzionanti in mezzo acquoso: una nuova sfida per la sostenibilità" (Relatore: C. Arbizzani, Co-relatore L. Bargnesi), Dicembre 2021