



Ricerca di Sistema elettrico

Anodi per celle complete Li-ione e Na-ione: compatibilità con elettroliti alternativi e materiali catodici

F. Nobili, L. Sbrascini, A. Staffolani, L. Minnetti, L. Bottoni, H. Darjazi



ANODI PER CELLE COMPLETE LI-IONE E NA-IONE: COMPATIBILITÀ CON ELETTROLITI ALTERNATIVI E MATERIALI CATODICI

F. Nobili, L. Sbrascini, A. Staffolani, L. Minnetti, L. Bottoni, H. Darjazi
Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: WP1 – Accumulo Elettrochimico

Linea di attività: LA 73 – *Sintesi e alla caratterizzazione di anodi nanocompositi per batterie litio-ione a base di materiali ad alligazione e a conversione 3*

Responsabile del Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Materiali anodici per batterie sodio/litio-ione*"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Annalisa Aurora

Responsabile scientifico: Prof. Francesco Nobili

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO..... | 3 |
| INTRODUZIONE..... | 4 |
| 1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 5 |
| 1.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE..... | 5 |
| 1.1.1 Sintesi dei materiali attivi..... | 5 |
| 1.1.2 Preparazione di elettrodi e celle..... | 5 |
| 1.1.3 Caratterizzazioni interfacciali e cinetiche in-situ..... | 6 |
| 1.2 VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITÀ DI CCDHC/SI CON LFP PER APPLICAZIONI IN CELLA COMPLETA..... | 6 |
| 1.2.1 PEIS a OCV e dopo 50 cicli..... | 9 |
| 1.3 VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITÀ DI Fe ₃ O ₄ CON NFP PER APPLICAZIONI IN CELLA COMPLETA..... | 10 |
| 1.4 VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITÀ DI CCDHC/SI CON ELETTROLITI A BASE DI LIQUIDI IONICI E SOLIDI POLIMERICI..... | 12 |
| 1.4.1 Test con elettrolita a base di liquido ionico..... | 12 |
| 1.4.2 Test con elettrolita polimerico quasi-solido (PEO-EMIFSI - LiFSI)..... | 13 |
| 2 CONCLUSIONI..... | 14 |
| 3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 15 |
| 4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 16 |
| CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI RICERCA..... | 17 |

Sommario

Le celle Li-ione sono i sistemi di accumulo elettrochimico maggiormente utilizzati sia per applicazioni stazionarie che per veicoli elettrici. Visti i problemi di geolocalizzazione del Li, questi sistemi possono essere convertiti in maniera abbastanza semplice verso sistemi Na-ione, soprattutto per quanto concerne l'applicazione stazionaria su larga scala. Inoltre, la possibile sostituzione degli elettroliti convenzionali a base di solventi organici carbonati (altamente infiammabili) con sistemi basati su liquidi ionici (ILs) o su elettroliti a stato solido può aumentare la sicurezza di questi dispositivi di accumulo e può portare anche ad un aumento della densità energetica della cella.

Nel lavoro di ricerca presentato in questo rapporto, è stata analizzata la compatibilità dei materiali anodici CCDHC/Si e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, testati e ottimizzati preliminarmente nel corso delle attività della seconda annualità dell'Accordo di Programma MISE – ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 [1,2], con i materiali catodici LFP e NFP in cella completa Li-ione e Na-ione, rispettivamente. Le misure mostrano la compatibilità in cella Li-ione del materiale CCDHC/Si con buone prestazioni, elevate efficienza coulombica e ritenzione di capacità, e elevata efficienza energetica. Per quanto riguarda la cella Na-ione col materiale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, questa ha mostrato elevata isteresi con scarsa reversibilità dei processi e scarsa efficienza energetica. Il materiale risulta quindi incompatibile col catodo utilizzato.

Sono inoltre state effettuate prove preliminari sul materiale CCDHC/Si in semicella al Li con il liquido ionico EMIFSI – LiFSI 4:1 e con l'elettrolita semisolido PEO – EMIFSI – LiFSI. I risultati ottenuti evidenziano buone prestazioni dell'anodo con il liquido ionico utilizzato (con valori paragonabili ad elettroliti liquidi convenzionali), mentre con l'elettrolita semisolido mostrano performance relativamente basse a temperatura ambiente, ma con possibilità di ottimizzazione con ulteriori test a più elevate temperature.

Introduzione

Le batterie Li-ione (LIBs) sono ad oggi una delle tecnologie più utilizzate nell'ambito dello stoccaggio di energia, con applicazioni che vanno dall'impiego nei dispositivi portatili ad applicazioni di tipo stazionario su larga scala e all'impiego in veicoli elettrici di nuova generazione [3,4]. Tuttavia, se da un lato il loro successo commerciale ha promosso una considerevole ricerca per incrementare in maniera sostanziale caratteristiche quali densità energetiche, vita ciclica e sicurezza [5], dall'altro l'incremento della domanda e il conseguente innalzamento dei prezzi dovuto alla scarsa abbondanza delle risorse di litio ha portato allo studio parallelo di nuove tecnologie di stoccaggio energetico più economiche, al fine di alleviare parte della pressione che grava sui sistemi Li-ione[6]. Ciò ha portato allo sviluppo di diverse tematiche di ricerca applicata in questo ambito, tra cui:

- 1) Lo sviluppo di materiali per batterie Li-ione a più elevata densità energetica per un aumento del range di guida per singola carica nei veicoli elettrici e un aumento della velocità di ricarica [7,8];
- 2) Lo sviluppo di materiali per batterie Na-ione (SIBs) come possibili sostituti per applicazioni stazionarie su larga scala, per via delle abbondanti riserve di sodio e del loro più basso costo [9,10];
- 3) Lo sviluppo di sistemi "solid-state" per un aumento della sicurezza della cella dovuto all'eliminazione dei convenzionali elettroliti liquidi organici infiammabili [11,12].

In ognuna delle tematiche di ricerca a fini applicativi presentate, deve necessariamente essere valutata la compatibilità tra i componenti – anodo, catodo ed elettrolita - con lo scopo di valutarne una possibile scalabilità a livello industriale.

Nel presente rapporto tecnico è valutata la compatibilità di anodi compositi a base di Si e una matrice Hard Carbon derivante da tutoli di mais (CCDHC) in cella completa con catodo a base di LiFePO_4 (LFP), scelto in virtù della ormai affermata commercializzazione nell'industria delle batterie e della sua sostenibilità ambientale; per lo stesso scopo, è valutata la compatibilità di elettrodi compositi a base di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ in cella completa Na-ione, impiegando l'analogo NaFePO_4 (NFP).

Per il materiale CCDHC/Si in celle Li-ione, sono inoltre stati effettuati test preliminari di compatibilità sia con sistemi a base di liquidi ionici (EMIFSI-LiFSI in rapporto 4:1) che con sistemi polimerici a stato quasi-solido (Matrice polimerica basata su PEO + EMIFSI-LiFSI) forniti da partner (PoliTO), al fine di valutare una possibile realizzazione di una cella completa per una progressiva transizione verso sistemi "all-solid-state".

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Tecniche sperimentali utilizzate

1.1.1 Sintesi dei materiali attivi

Il composito a base di CCDHC/Si è stato ottenuto miscelando meccanicamente tramite mulino a palle la matrice Hard Carbon, prodotta tramite pirolisi della biomassa di scarto (tutoli di mais) in ambiente inerte ad alte temperature, con Si commerciale (Alfa Aesar, 100nm). Il composito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ è invece stato sintetizzato tramite un processo di co-precipitazione per ottenere Fe_3O_4 nanoparticellare, e successiva riduzione sonochimica del Grafene Ossido (NanoInnova[®]) in presenza dell'ossido misto. I dettagli delle due sintesi sono riportati in [1-2]. Il materiale catodico impiegato in celle complete Li-ione è LiFePO_4 (LFP) commerciale utilizzato tal quale, mentre per celle complete Na-ione è stato prodotto l'analogo NaFePO_4 (NFP) effettuando una sodiazione per via elettrochimica di LFP.

1.1.2 Preparazione di elettrodi e celle

Lo slurry per la preparazione di elettrodi compositi a base di CCDHC/Si è stato realizzato impiegando il binder Chitosan/Acido Citrico (CS/CA) e il Super C65 (Imerys) come agente conduttivo, nella formulazione standard di 80:5:15 (composito: agente conduttivo: binder), con un rapporto in peso tra materiale attivo (Si) e matrice di contenimento (CCDHC) di 3:5. La miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12 ore e poi stratificata su un foglio di Cu metallico (spessore 10 μm) tramite Doctor Blade ad uno spessore bagnato di 150 μm . Lo strato ottenuto è stato lasciato ad asciugare a $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ per circa 2 ore per indurre condensazione tra le componenti del binder. Gli elettrodi da test sono stati tagliati (diametro 9mm), pressati a 7.86 ton cm^{-2} ed infine seccati a 120°C sottovuoto.

Lo slurry per la preparazione di elettrodi compositi a base di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ è stato realizzato utilizzando acido poliacrilico (PAA – Mw 450000) come binder e Super C65 (Imerys) come additivo conduttivo. In particolare, lo slurry è stato preparato disperdendo il materiale attivo ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$), il carbone conduttivo (Super C65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo: additivo conduttivo: binder). La miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12 ore e successivamente stratificata su un foglio di Cu metallico (spessore 10 μm) tramite Doctor Blade, con uno spessore bagnato di 150 μm . Lo strato ottenuto è stato lasciato ad asciugare a $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ per circa 2 ore. Gli elettrodi da test sono infine stati tagliati (diametro 9mm) e seccati a 120°C sottovuoto.

Lo slurry per la preparazione dello strato catodico è stato realizzato utilizzando PVdF (Solef 6020) come binder e Super P come additivo conduttivo. In particolare, lo slurry è stato preparato disperdendo il materiale attivo (LiFePO_4), il carbone conduttivo (Super P45) e il binder in NMP in un rapporto di 90:5:5 (materiale attivo: additivo conduttivo: binder). La miscela è stata lasciata in agitazione per circa 1 ora e successivamente stratificata su un foglio di Al metallico (spessore 20 μm) tramite Doctor Blade, con uno spessore bagnato di 300 μm . Lo strato ottenuto è stato lasciato ad asciugare a $T = 70^\circ\text{C}$ per circa 3 ore. Gli elettrodi da test sono infine stati tagliati (diametro 9mm) e seccati a 120°C sottovuoto.

Gli elettrodi sono stati assemblati in celle a 3 elettrodi di tipo Swagelok. Sia per le celle complete Li-ione che per le celle complete Na-ione, sono stati effettuati 10 cicli di pre-litiazione/pre-sodiazione all'anodo in configurazione di semicella, al fine di formare un SEI stabile ed ovviare alle perdite di capacità irreversibile ai primi cicli, che sarebbero risultate deleterie in cella completa; per la cella completa Na-ione, il catodo NaFePO_4 (NFP) è stato ottenuto per via elettrochimica [13], delitiando LFP completamente, recuperando l'elettrodo e sodiandolo in semicella con Na metallico al contro elettrodo. Le celle complete sono state assemblate recuperando gli elettrodi e utilizzando fibra di vetro Whatman GF/A come separatore. L'elettrolita utilizzato in celle Li-ione è una soluzione 1M di LiPF_6 in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato

(EC:DMC) 1:1 v/v (LP30) modificata per aggiunta di 5% Vinilen Carbonato (VC); l'elettrolita impiegato in celle Na-ione è una soluzione 1M di NaClO_4 in Etilen Carbonato : Propilen Carbonato (EC:PC) 1:1 v/v. Tutte le operazioni di assemblaggio e disassemblaggio delle celle, e di recupero degli elettrodi lavoranti, sono state eseguite in atmosfera inerte (Ar) tramite l'uso di un glove box ($\text{O}_2 \leq 0.1$ ppm; $\text{H}_2\text{O} \leq 0.8$ ppm).

1.1.3 Caratterizzazioni interfacciali e cinetiche in-situ

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate su workstation VMP-3 con software di controllo EC-Lab (Bio-Logic). Per la pre-litiazione di CCDHC/Si, i cicli galvanostatici sono stati effettuati applicando una corrente specifica costante di 250 mA g^{-1} , nel range di potenziale 0.01 – 3.00 V vs. Li^+/Li . Per la pre-sodiazione di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, i cicli galvanostatici sono stati effettuati applicando una corrente specifica costante di 500 mA g^{-1} , nel range di potenziale 0.02 – 3.00 V vs. Na^+/Na . La delitiazione da LiFePO_4 a FePO_4 è stata effettuata applicando una corrente specifica costante pari a C/20 fino al potenziale di 4.2 V vs. Li^+/Li ; la sodiazione da FePO_4 a NaFePO_4 è stata effettuata applicando una corrente specifica costante pari a C/20 fino al potenziale di 2.4 V vs. Na^+/Na .

Per la cella completa CCDHC/Si||LFP, i cicli galvanostatici sono stati effettuati applicando una corrente specifica costante di 1000 mA g^{-1} calcolata rispetto al materiale anodico, nel range di potenziale 0.01-1.5 V (potenziale anodico), con recupero potenziostatico al termine del processo di carica/litiazione fino a corrente residua pari a 100 mA g^{-1} . Per la cella completa $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ||NFP, i cicli galvanostatici sono stati effettuati applicando una corrente specifica costante di 25 mA g^{-1} calcolata rispetto al materiale anodico, nel range di potenziale 0.01-2.2 V. Le misure di impedenza del catodo, dell'anodo e della cella completa sono state registrate al potenziale di OCV e al termine dei cicli galvanostatici effettuati nel test, applicando una perturbazione sinusoidale $\Delta E = \pm 5 \text{ mV}$ nel range di frequenze $7 \text{ mHz} < f < 200 \text{ kHz}$.

Tutte le procedure di fit dei Nyquist plot ottenuti sono stati effettuati tramite il software Equivcrt con il metodo descritto da Boukamp [14,15].

Per le semicelle Li-ione con CCDHC/Si testate con elettrolita a base di liquido ionico EMIFSI-LiFSI (1:4) è stato effettuato un test di Rate Capability in cella EL-Cell, applicando correnti specifiche di 0.1 A g^{-1} , 0.2 A g^{-1} , 0.5 A g^{-1} , 1.0 A g^{-1} , 2.0 A g^{-1} e 4 A g^{-1} cambiando valore ogni 5 cicli, per poi tornare al valore standard di 1.0 A g^{-1} , nel range di potenziale 0.01 – 1.50V. Per le semicelle Li-ione con CCDHC/Si testate con elettrolita polimerico a matrice PEO + EMIFSI-LiFSI, sono stati effettuati in cella EL-Cell dei cicli galvanostatici di carica/scarica applicando una corrente specifica costante di 100 mA g^{-1} , nel range di potenziale 0.01 – 1.5 V. Sia i test con liquido ionico che quelli con elettrolita polimerico sono stati effettuati ad una temperatura di 25°C .

1.2 Valutazione della compatibilità di CCDHC/Si con LFP per applicazioni in cella completa

La compatibilità del materiale anodico CCDHC/Si con il materiale catodico LiFePO_4 (LFP) è stata valutata tramite cicli galvanostatici. Alla cella completa è stata applicata una corrente specifica di 1 A g^{-1} con recupero potenziostatico fino a raggiungere una corrente residua di 100 mA g^{-1} , con limiti di potenziale 0.01 – 1.5 V vs. Li^+/Li . I valori di corrente specifica sono stati normalizzati in base alla quantità di materiale attivo anodico (che funge da elettrodo di lavoro), in quanto la cella è stata assemblata con un eccesso di materiale catodico.

In **Figura 1** è riportata la capacità specifica normalizzata rispetto alla massa del materiale attivo anodico e l'efficienza coulombica (CE) in funzione del numero dei cicli; la figura mostra al primo ciclo una capacità specifica di 890.5 mAh g^{-1} e 610.1 mAh g^{-1} durante carica e scarica, rispettivamente, con un'efficienza coulombica del 68.5%. La cella presenta una capacità stabile di circa 600 mAh g^{-1} per i primi 20 cicli, con una CE circa del 95%; tuttavia, vi è un leggero calo della capacità a partire dal 25° ciclo, con un contemporaneo calo della CE (soprattutto dopo il 40° ciclo), con valori che si attestano attorno a 500 mAh g^{-1} e 90%,

rispettivamente. Questo andamento è giustificato dal fatto che la cella lavorando in eccesso di catodo perde il bilanciamento al procedere dei cicli, con conseguente perdita di prestazioni e efficienza [16]. Nonostante ciò, l'andamento per 50 cicli manifesta una buona capacità specifica ed una CE comunque superiore al 90%; ciò dimostra la compatibilità del materiale anodico CCDHC/Si con un catodo LFP, con prestazioni che possono essere migliorate attraverso un miglior bilanciamento tra anodo e catodo nella cella completa [17].

Queta compatibilità è confermata dall'andamento dei profili galvanostatici (E vs. Q_{an}) mostrati in **Figura 2**. Il catodo presenta un profilo con un plateau centrato a circa 3.5 V vs. Li^+/Li , tipico dell'LFP; osservando i profili al 1° e al 50° ciclo, si può notare una differenza nella forma dei profili galvanostatici dovuta essenzialmente alla perdita di litio ciclabile a causa di processi interfacciali irreversibili, in accordo con l'andamento delle capacità in Figura 1 [16]. Questa differenza di forma nei profili non si nota invece nell'anodo, nel quale però mettendo a confronto il 1° e il 50° ciclo si evidenzia una perdita di capacità specifica dovuta allo sbilanciamento spiegato in precedenza. Questi due effetti si combinano nel profilo della cella completa (in verde) che mostra una differenza del limite superiore di voltaggio durante la fase di carica, che passa da un intervallo 1.3 – 3.5 V al 1° ciclo, a 1.3 – 4.7 V al 50° ciclo.

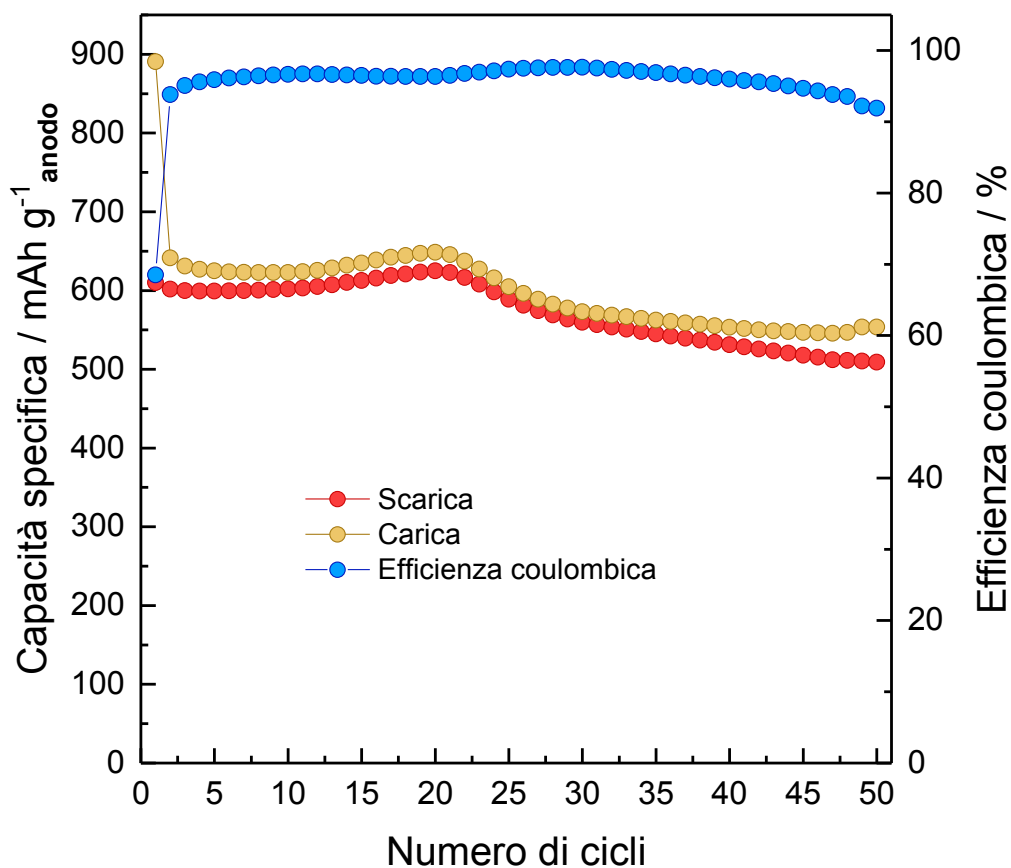


Figura 1: Capacità specifica normalizzata rispetto al materiale anodico CCDHC/Si in funzione del numero di cicli.

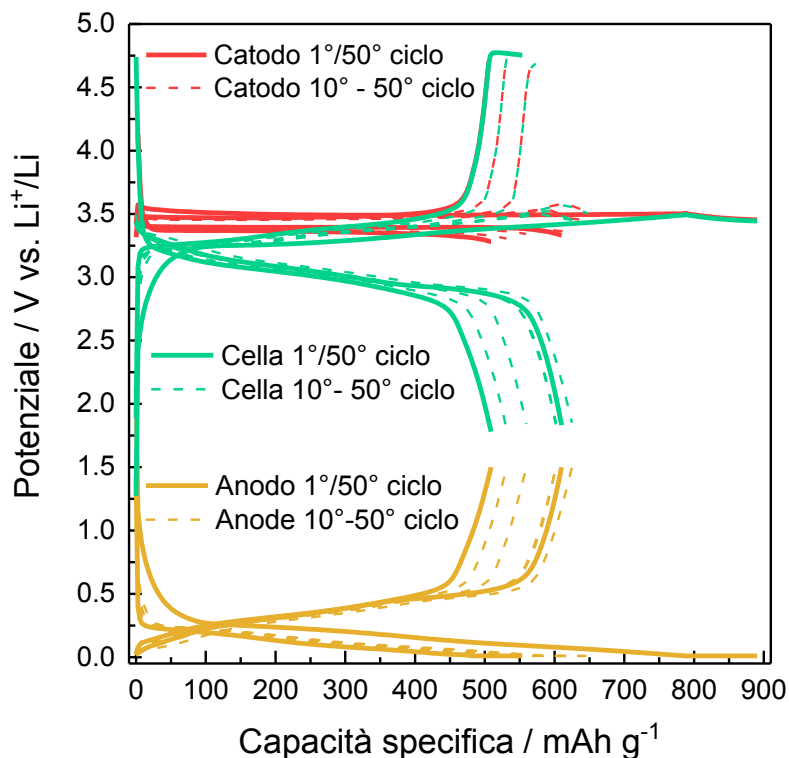


Figura 2: Profili galvanostatici E vs. Q di anodo, catodo e cella completa LFP | LP30+5%VC | CCDHC/Si. Le capacità sono normalizzate rispetto alla massa attiva dell’anodo.

La Figura 3 mostra il potenziale vs. Li⁺/Li in funzione della capacità specifica per evidenziare l’isteresi di potenziale sia del materiale anodico che catodico. Si può notare un’isteresi contenuta, evidenziata in rosso, dovuta al gap tra le curve di carica e scarica dei rispettivi materiali; l’area in verde, invece, indica la quantità di energia reversibile rilasciata durante la fase di scarica. Da questa analisi, è stato possibile calcolare il valore di efficienza energetica della cella tramite l’equazione (1):

$$\eta_E = \eta_Q \times \eta_U = \eta_Q \frac{\bar{U}_{Scarica}}{\bar{U}_{Carica}} = \frac{\int_0^{Q_{fScar}} U(Q) dq}{\int_0^{Q_{fCar}} U(Q) dq} \quad (1)$$

dove η_E è l’efficienza energetica, η_Q è l’efficienza coulombica, η_U è l’efficienza di potenziale, \bar{U} rappresenta il potenziale medio in carica e in scarica che viene calcolato attraverso l’integrale riportato in funzione della carica [18].

La bassa isteresi unita ad un’elevata efficienza energetica, pari a 87.69%, conferma la compatibilità del materiale anodico col catodo utilizzato, con elevata energia reversibile ed elevati valori di efficienza.

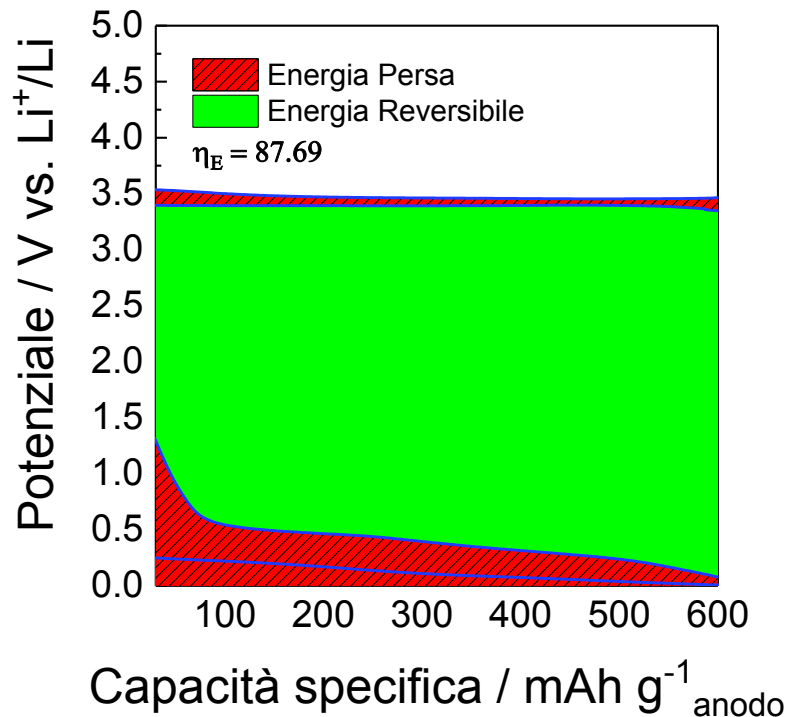


Figura 3: Potenziale vs. Li⁺/Li in funzione della capacità specifica della cella LFP | LP30+5%VC | CCDHC/Si. In rosso l'energia persa e in verde l'energia reversibile.

1.2.1 PEIS a OCV e dopo 50 cicli

La misura di Spettroscopia di impedenza elettrochimica (PEIS) è stata effettuata all'OCV della cella (Figura 4a) e dopo 50 cicli galvanostatici (Figura 4b), nel range di frequenze 200 kHz – 7 mHz, con un segnale di eccitazione ± 5 mV, per valutare il comportamento interfacciale della cella completa, e di anodo e catodo accoppiati ad un elettrodo di riferimento di litio metallico, con i risultati del fit con circuito equivalente mostrati in Tabella 1.

La figura mostra una leggera diminuzione della resistenza dell'interfase per la cella completa (in verde) dovuta probabilmente alla formazione di uno strato di passivazione sottile e stabile al procedere dei cicli, con valori di resistenza che si attestano attorno ai 170 Ω [19]. Per quanto riguarda le impedenze di anodo e catodo, esse mostrano elevati valori di resistenza dell'interfase elettrodo/elettrolita dovuti principalmente alla geometria a T della cella di misura (mentre le misure della full cell si riferiscono ad anodo e catodo a diretto contatto con il separatore), valori che aumentano all'aumentare dei cicli (da circa 3000 a circa 7000 Ω) effetto che si riflette sulla perdita di capacità ed efficienza della cella.

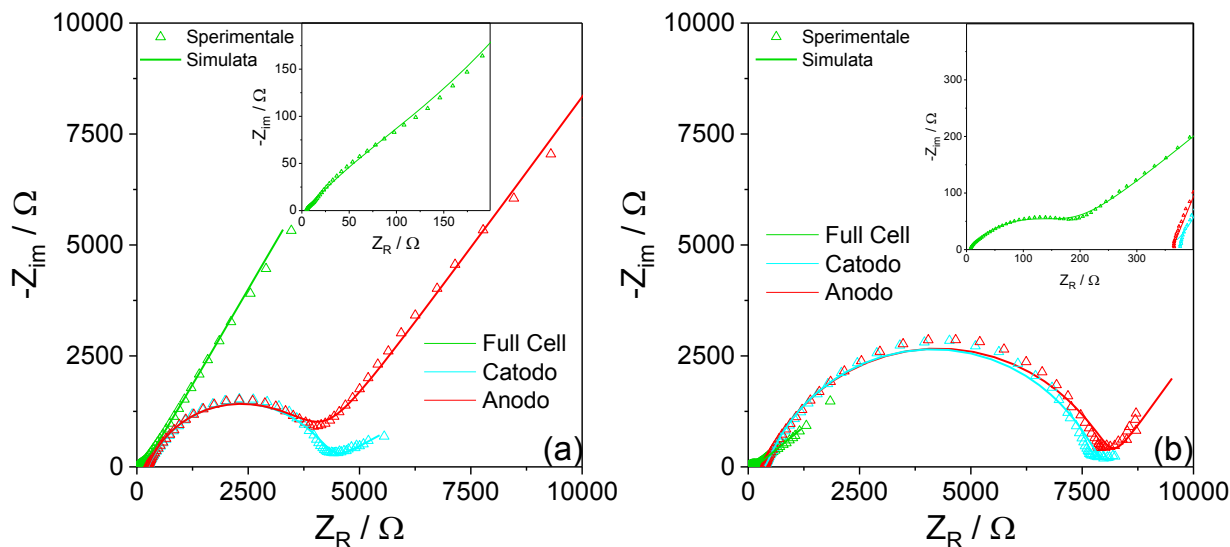


Figura 4: Diagrammi di Nyquist della cella completa LFP | LP30+5%VC | CCDHC/Si all'OCV (a) e dopo 50 cicli galvanostatici (b).

Tabella 1: Valori di resistenza dell'interfase elettrodo/elettrolita e circuito equivalente ottenuti dalla procedura di fit per la cella LFP | LP30+5%VC | CCDHC/Si.

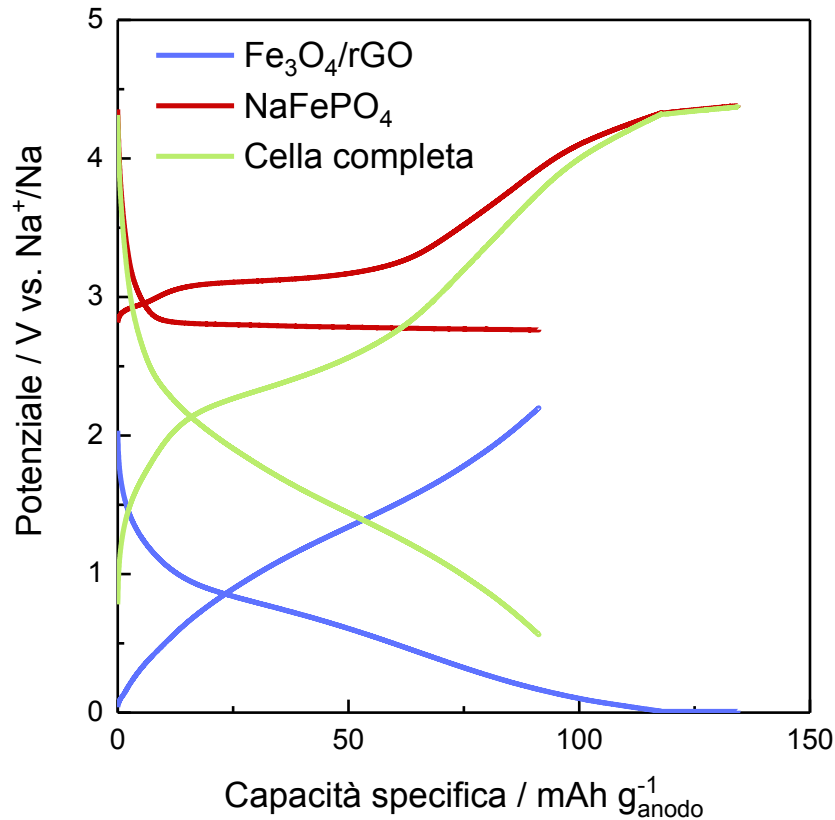
| Condizione Cella | Circuito Equivalente | R_i (Ω) | χ^2 |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| OCV_Full Cell | $R_e(R_i, _1Q_1)Q_g$ | 186.5 ± 15.8 | 9×10^{-4} |
| OCV_Catodo | $R_e(R_i, _1Q_1)Q_g$ | 3958.6 ± 69.7 | 7×10^{-4} |
| OCV_Anodo | $R_e(R_i, _1Q_1)Q_g$ | 3670.0 ± 54.3 | 6×10^{-4} |
| Dopo 50 cicli_Full Cell | $R_e(R_i, _1Q_1)Q_g$ | 161.1 ± 3.9 | 6×10^{-4} |
| Dopo 50 cicli_Catodo | $R_e(R_i, _1Q_1)Q_g$ | 7285.7 ± 90.3 | 6×10^{-4} |
| Dopo 50 cicli_Anodo | $R_e(R_i, _1Q_1)Q_g$ | 7761.8 ± 77.6 | 8×10^{-4} |

1.3 Valutazione della compatibilità di Fe_3O_4 con NFP per applicazioni in cella completa

La compatibilità del materiale anodico Fe_3O_4 /rGO con il materiale catodico $NaFePO_4$ (NFP) è stata valutata tramite cicli galvanostatici. Alla cella completa è stata applicata una corrente specifica di 25 mA g^{-1} con recupero potenziostatico della durata di 1 ora, con limiti di potenziale $0.01 - 2.2 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$. I valori di corrente specifica sono stati normalizzati in base alla quantità di materiale attivo anodico (che funge da elettrodo di lavoro), in quanto la cella è stata assemblata con un eccesso di materiale catodico.

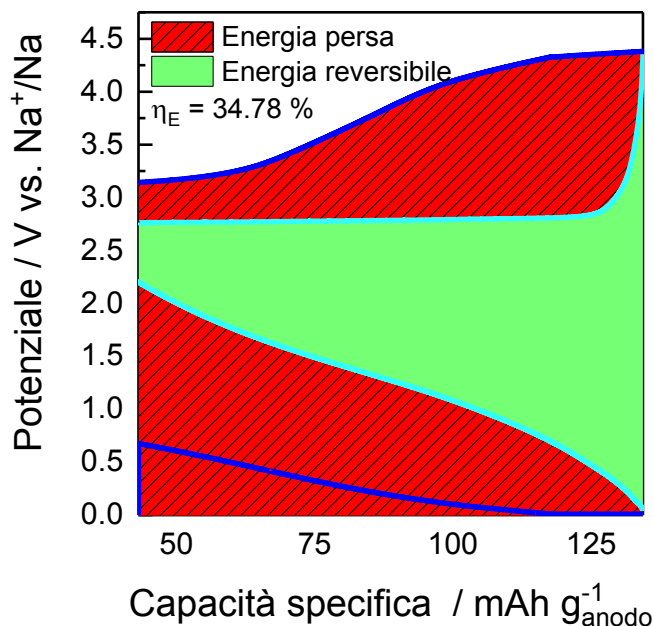
In Figura 5 è riportato l'andamento del profilo galvanostatico (E vs. Q_{an}) per il terzo ciclo. La cella presenta un profilo parzialmente reversibile, con finestra di potenziale da 0.7 a 4.4 V . La notevole irreversibilità riscontrata e l'elevato potenziale raggiunto dal catodo già a partire dai primi cicli (vicino al limite della finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrolita utilizzato), ha influito negativamente sia sulle prestazioni che sulla vita ciclica della cella, che si è infatti attestata attorno ai 5 cicli [20]. Dati i risultati ottenuti, è

possibile affermare che l'anodo impiegato non può essere compatibile con l'NFP poiché il potenziale di scarica applicato all' $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ è inferiore rispetto a quello utilizzato in semicella, quindi non si ha una completa de-sodiazione dell'anodo.



**Figura 5: Profili galvanostatici E vs. Q di anodo, catodo e cella completa NFP | NaClO_4 1M EC:PC | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$.
Le capacità sono normalizzate rispetto alla massa attiva dell'anodo.**

La **Figura 6** mostra il potenziale vs. Na^+/Na in funzione della capacità specifica per evidenziare l'isteresi di potenziale sia del materiale anodico che catodico. Si può notare una larga isteresi, evidenziata in rosso, dovuta al gap tra le curve di carica e scarica dei rispettivi materiali; l'area in verde, invece, indica la quantità di energia reversibile rilasciata durante la fase di scarica [18]. Da questa analisi, è stato possibile calcolare il valore di efficienza energetica della cella tramite l'equazione (1). L'efficienza ottenuta è pari al 34.78%, valore estremamente basso per applicazione in batterie Na-ione, a conferma delle limitate prestazioni ottenute dalla combinazione dei due materiali elettrodi.



3

Figura 6: Potenziale vs. Na₂/Na in funzione della capacità specifica della cella NFP | NaClO₄ 1M EC:PC | Fe₃O₄/rGO. In rosso l'energia persa e in verde l'energia reversibile.

1.4 Valutazione della compatibilità di CCDHC/Si con elettroliti a base di liquidi ionici e solidi polimerici

Il materiale CCDHC/Si è stato testato in via preliminare con elettrolita a base di liquido ionico (EMIFSI – LiFSI 4:1) e successivamente con un elettrolita polimerico quasi – solido (PEO – based) al fine di valutare una possibile trasposizione futura del materiale verso sistemi completamente a stato solido.

1.4.1 Test con elettrolita a base di liquido ionico

In **Figura 7** è mostrato il test di rate capability a correnti crescenti, con i valori di capacità specifica ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli per la cella Li | EMIFSI – LiFSI 4:1 | CCDHC/Si, al fine di studiare la stabilità del composito in condizioni di stress. Nello specifico sono state applicate correnti a partire da 0.1 A g⁻¹ fino a 4 A g⁻¹, per poi ritornare al valore standard di 1 A g⁻¹ per 100 cicli.

La misura mostra una progressiva attivazione alle più basse correnti, con un'elevata inefficienza fino al valore di 1 A g⁻¹, dove avviene un'ottimizzazione dell'efficienza coulombica. Alle correnti più elevate la polarizzazione dell'elettrodo è molto minore, e anche considerando la progressiva perdita di capacità riscontrata con l'aumento dei valori di corrente, tornando a valori minori (1 A g⁻¹) si osserva un ripristino delle prestazioni ai valori precedenti, indice di un'ottima reversibilità [21]. Inoltre, successivamente al ripristino della corrente di 1 A g⁻¹, si osserva un'elevata ritenzione di capacità (98 %) e una lieve perdita di efficienza al procedere dei cicli galvanostatici, la quale si mantiene comunque attorno a valori compresi tra il 90 e il 95%.

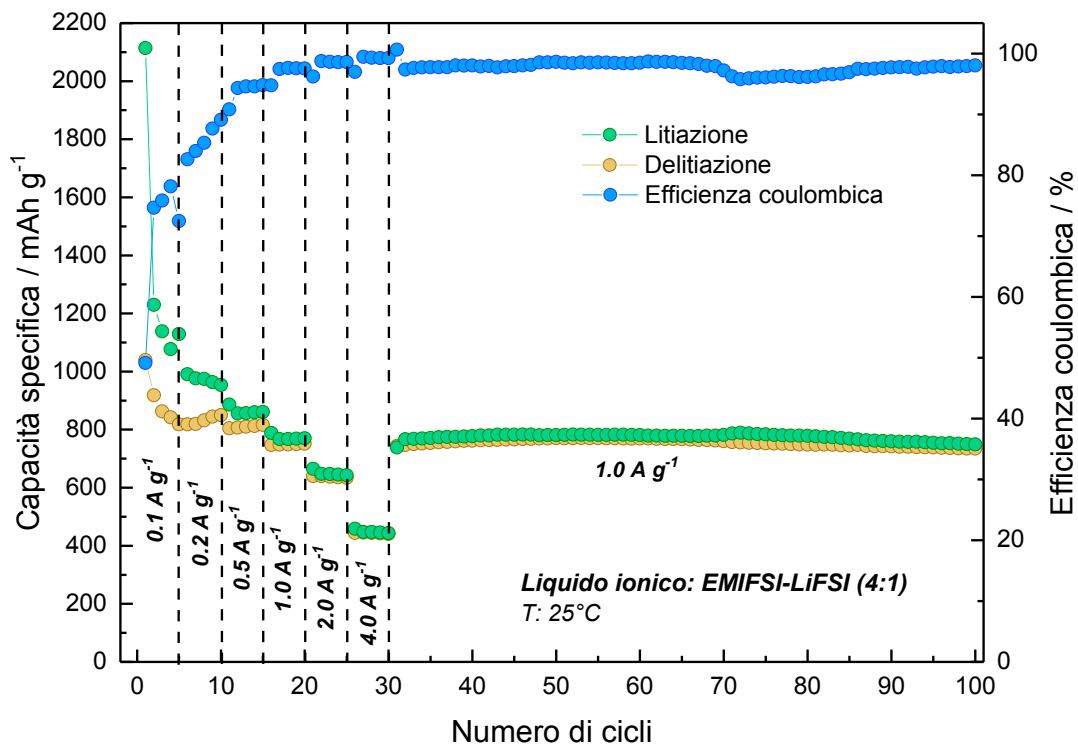


Figura 7: Test di Rate Capability della cella Li | EMIFSI – LiFSI 4:1 | CCDHC/Si. Correnti applicate 0.1 A g⁻¹, 0.2 A g⁻¹, 0.5 A g⁻¹, 1 A g⁻¹, 2 A g⁻¹, 4 A g⁻¹.

1.4.2 Test con elettrolita polimerico quasi-solido (PEO-EMIFSI - LiFSI)

In **Figura 8** è mostrato il test di ciclazione galvanostatica, con in valori di capacità specifica e di efficienza coulombica in funzione del numero di cicli per la cella Li | PEO-EMIFSI - LiFSI | CCDHC/Si, al fine di valutare la compatibilità dell'elettrolita con anodi per batterie al litio. La corrente applicata è di 0.1 A g⁻¹ e il test è stato condotto alla temperatura di 25 °C.

Il grafico manifesta una notevole irreversibilità per i primi 10 cicli, con valori di efficienza coulombica che migliorano al procedere dei cicli, fenomeno indice di una progressiva attivazione dell'elettrodo. I valori di capacità specifica si attestano attorno a 300 mAh g⁻¹ al primo ciclo, per diminuire gradualmente fino a circa 200 mAh g⁻¹ al 20° ciclo, effetto dovuto probabilmente ad un'elevata polarizzazione e ad una non ottimale formazione di un'interfase ideale tra elettrodo ed elettrolita [22].

Questi risultati, anche se limitati ad un basso numero di cicli, indicano una parziale compatibilità tra elettrodo ed elettrolita qui considerato, probabilmente migliorabile attraverso ulteriori analisi anche a più elevate temperature [11].

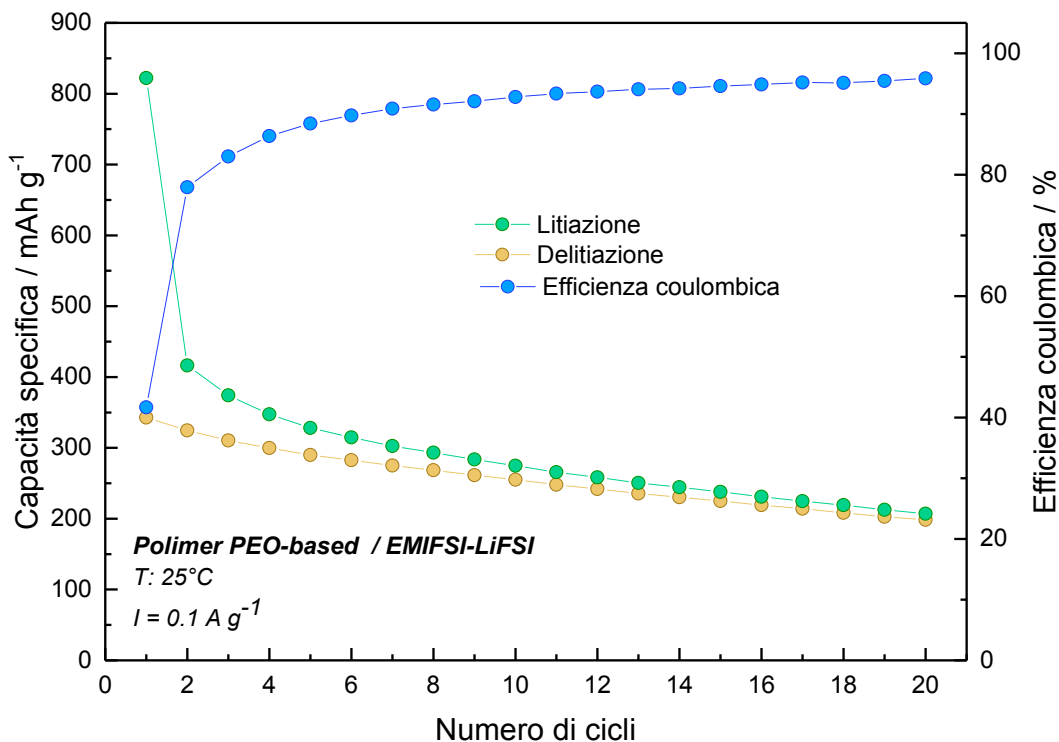


Figura 8: Test di Ciclazione Galvanostatica della cella Li | PEO-EMIFSI - LiFSI | CCDHC/Si. Corrente applicata 0.1 A g⁻¹, temperatura 25 °C.

2 Conclusioni

In questo rapporto tecnico sono stati effettuati test di compatibilità in cella completa per entrambi i compositi, nello specifico Si/CCDHC | LFP in elettrolita LP30 + VC 5% per celle Li-ione, e Fe₃O₄/rGO | NFP in elettrolita NaClO₄ in EC:PC 1:1 per cella Na-ione. La cella Si/CCDHC | LFP restituisce capacità reversibili tra i 600 e i 500 mAh/g (valori riferiti alla quantità di materiale attivo anodico), un'efficienza coulombica che si attesta tra il 90 e il 95%, formazione di uno strato di passivazione sottile e stabile valutato dai dati PEIS, e un'efficienza energetica dell' 87.69%, risultati che confermano la compatibilità tra i materiali anodico e catodico. Per la cella Fe₃O₄/rGO | NFP si osserva invece una ciclabilità molto limitata in quanto l'anodo non arriva a de-sodiazione completa nel range di potenziale di cella permesso dal catodo NFP, fenomeno che si ripercuote sull'efficienza energetica che è del 34.78%.

Inoltre, sono stati effettuati test di compatibilità con elettroliti a base di liquidi ionici ed elettroliti polimerici per il materiale Si/CCDHC. In particolare, la semicella Si/CCDHC | Li, ciclata in presenza di elettrolita EMIFSI-LiFSI 4:1, presenta risultati, in termini di capacità specifica e reversibilità, paragonabili a quelli ottenuti con elettrolita liquido durante un test di rate capability effettuato a correnti nel range 0.1-4 A g⁻¹ [2]. La ciclazione dello stesso anodo in elettrolita quasi-solido (miscela di liquidi ionici EMIFSI-LiFSI 4:1 in polimero a base di PEO) presenta invece valori limitati di capacità. Si suggerisce l'incremento della temperatura operativa come possibile strategia da esplorare per incrementare le prestazioni.

3 Riferimenti Bibliografici

1. F. Nobili, L. Sbrascini, L. Bottoni, A. Staffolani, H. Darjazi, R. Tossici, "Utilizzo di Hard Carbon come materiali attivi o come matrici in anodi compositi per celle Li-ione", Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II Annualità, Report LA58_1.
2. F. Nobili, L. Bottoni, A. Staffolani, L. Sbrascini, H. Darjazi, R. Tossici, F. Nobili, L. Bottoni, A. Staffolani, L. Sbrascini, H. Darjazi, R. Tossici, "Ottimizzazione delle formulazioni di elettrodi ed elettroliti per celle Li-ione e celle Na-ione", Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II Annualità, Report LA58_2.
3. D. Larcher, J.M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nature Chemistry*, 7 (2015), 19–29.
4. B. Scrosati, J. Hassoun, Y.K. Sun, "Lithium-ion batteries. A look into the future", *Energy Environmental Sciences*, 4 (2011), 3287–3295.
5. B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future", *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 2419–2430.
6. M. Sawicki, L.L. Shaw, "Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries", *RSC Advances*, 5 (2015), 53129–53154.
7. A. Franco Gonzalez, N.-H. Yang, R.-S. Liu, "Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives", *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017), 27775–27787.
8. D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun, "Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: Recent advances towards new cell configurations", *Green Chemistry*, 19 (2017), 3442–3467.
9. I. Hasa, J. Hassoun, S. Passerini, "Nanostructured Na-ion and Li-ion anodes for battery application: A comparative overview", *Nano Research*, 10 (2017), 3942–3969.
10. M.Á. Muñoz-Márquez, D. Saurel, J.L. Gómez-Cámer, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, T. Rojo, "Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation", *Advanced Energy Materials*, 7 (2017).
11. G.B. Appetecchi, J. Hassoun, B. Scrosati, F. Croce, F. Cassel, M. Salomon, "Hot-pressed, solvent-free, nanocomposite, PEO-based electrolyte membranes: II. All solid-state Li/LiFePO₄ polymer batteries", *Journal of Power Sources*, 124 (2003), 246–253.
12. V. Marangon, Y. Tominaga, J. Hassoun, "An alternative composite polymer electrolyte for high performances lithium battery", *Journal of Power Sources*, 449 (2020), 227508.
13. S.M. Oh, S.T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y.K. Sun, "Reversible NaFePO₄ electrode for sodium secondary batteries", *Electrochemistry Communications*, 22 (2012), 149–152.
14. B.A. Boukamp, "A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems", *Solid State Ionics*, 20 (1986), 31–44.
15. B.A. Boukamp, "A package for impedance/admittance data analysis", *Solid State Ionics*, 18–19 (1986), 136–140.
16. S. Nanda, A. Gupta, A. Manthiram, "Anode-Free Full Cells: A Pathway to High-Energy Density Lithium-Metal Batteries", *Advanced Energy Materials*, 11 (2021), 2000804.
17. F. Reuter, A. Baasner, J. Pampel, M. Piwko, S. Dörfler, H. Althues, S. Kaskel, "Importance of Capacity Balancing on The Electrochemical Performance of Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ (NCM811)/Silicon Full Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 166 (2019), A3265–A3271.
18. J. Asenbauer, A. Varzi, S. Passerini, D. Bresser, "Revisiting the energy efficiency and (potential) full-cell performance of lithium-ion batteries employing conversion/alloying-type negative electrodes", *Journal of Power Sources*, 473 (2020).
19. D. Aurbach, "Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries", *Journal of Power Sources*, 89 (2000), 206–218.
20. Y. Bin Niu, Y.X. Yin, Y.G. Guo, "Nonaqueous Sodium-Ion Full Cells: Status, Strategies, and Prospects", *Small*, 15 (2019), 1–27.
21. G. Lingua, M. Falco, T. Stettner, C. Gerbaldi, A. Balducci, "Enabling safe and stable Li metal batteries

with protic ionic liquid electrolytes and high voltage cathodes", *Journal of Power Sources*, 481 (2021).

22. T. Stettner, G. Lingua, M. Falco, A. Balducci, C. Gerbaldi, "Protic Ionic Liquids-Based Crosslinked Polymer Electrolytes: A New Class of Solid Electrolytes for Energy Storage Devices", *Energy Technology*, 8 (2020).

4 Abbreviazioni ed acronimi

ILs – Ionic Liquids / Liquidi Ionici

CCDHC – Corn-Cob-Derived Hard Carbon / Hard Carbon derivato da Tutoli di Mais

rGO – reduced Graphene Oxide / Grafene Ossido ridotto

EMIFSI – 1-Etil-3-metilimidazolo bis(fluorosulfonyl)immide

LiFSI – Litio Bis(fluorosulfonyl)immide

PEO – Poly(ethylene oxide) / Ossido di polietilene

LIBs – Lithium-ion Batteries / Batterie Litio-ione

SIBs – Sodium-ion Batteries / Batteri Sodio-ione

LFP – Lithium Iron Phosphate / Litio Ferro Fosfato

NFP – Sodium Iron Phosphate / Sodio Ferro Fosfato

CS/CA – Chitosan/Acido Citrico

PAA – Acido Poliacrilico

EC – Etilen Carbonato

DMC – Dimetil Carbonato

VC – Vinilen Carbonato

PC – Propilen Carbonato

CE – Coulombic Efficiency / Efficienza Coulombica

OCV – Open Circuit Voltage / Potenziale a Circuito Aperto

(P)EIS – (Potentiostatic) Electrochemical Impedance Spectroscopy / Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (Potenziostatica)

Curriculum scientifico del gruppo di ricerca

Il gruppo di ricerca coordinato dal Prof. Francesco Nobili della Sezione di Chimica della Scuola di Scienze e Tecnologie svolge le sue attività presso il Laboratorio dei materiali per l'accumulo elettrochimico di energia (LabMATES), nel centro di ricerca CHIP (Chemistry Interdisciplinary Project) dell'Università di Camerino, ed è attualmente costituito da due professori associati, un ricercatore post-doc e cinque dottorandi di ricerca.

Le principali tematiche di ricerca riguardano lo sviluppo e la caratterizzazione chimico-fisica di materiali avanzati per dispositivi elettrochimici di accumulo e conversione, quali batterie Li-ione (LIBs), batterie Na-ione (NIBs), celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEMFCs) e celle ad ossidi solidi (SOFCs). Tali dispositivi giocano un ruolo fondamentale come tecnologie abilitanti per la transizione alle energie rinnovabili e la mitigazione dei cambiamenti climatici.

Una particolare attenzione è rivolta alla sostenibilità delle sintesi e dei processi di preparazione degli elettrodi, grazie alla ricerca di soluzioni economiche, a basso impatto ambientale, e che richiedono materie prime largamente disponibili, anche da economia circolare.

Il gruppo vanta inoltre esperienza di lungo termine nell'ambito delle caratterizzazioni dei processi interfacciali mediante tecniche elettrochimiche a corrente e a potenziale controllato, in particolare spettroscopia di impedenza elettrochimica con metodi dei circuiti equivalenti e della distribuzione dei tempi di rilassamento.

Il gruppo collabora su questi temi di ricerca Unicam nell'ambito di progetti nazionali ed europei. Il gruppo aderisce alla Piattaforma Tematica di Ateneo Unicam SUSMED – Sustainable and smart energy development e al network nazionale GISEL – Gruppo italiano sistemi di accumulo elettrochimico di energia, e vanta collaborazioni di ricerca con numerose istituzioni nazionali e straniere, e con aziende tra la quali AEA, MIDAC, FAAM.

Il coordinatore del gruppo di ricerca, prof. Francesco Nobili, è Professore Associato in Chimica Fisica ed è autore di 75 pubblicazioni su riviste scientifiche peer-review (h-index = 28, ~2200 citazioni complessive). Sono di seguito riportate alcune recenti pubblicazioni sui temi inerenti la collaborazione 'Materiali anodici per batterie Na-/Li-ione'.

2022 M. Zarrabeitia, F. Nobili, O. Lakuntza, J. Carrasco, T. Rojo, M. Casas-Cabanas, M.A. Muñoz-Márquez. Role of the voltage window on the capacity retention of P2-Na₂/3[Fe₁/2Mn₁/2]O₂ cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. NATURE COMMUNICATIONS CHEMISTRY, vol. 5, 11, doi: 10.1038/s42004-022-00628-0.

2021 A. Staffolani, H. Darjazi, G. Carbonari, F. Maroni, S. Gabrielli, F. Nobili. Fe₃O₄/Graphene Composite Anode Material for Fast-Charging Li-Ion Batteries. MOLECULES, vol. 26, 4316, doi: 10.3390/molecules26144316.

2020 Maroni F., Bruni P., Suzuki N., Aihara Y., Gabrielli S., Carbonari G., Agostini M., Branchi M., Ferrari S., Navarra M. A., Brutti S., Matic A., Nobili F., Croce F. Highly Stable Fe₃O₄/C Composite: A Candidate Material for All Solid-State Lithium-Ion Batteries. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 167, 070556, doi: 10.1149/1945-7111/ab80ce.

2020 H. Darjazi, A. Staffolani, L. Sbrascini, L. Bottoni, R. Tossici, F. Nobili. Sustainable Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries Based on Coffee Ground-Derived Hard Carbon and Green Binders. ENERGIES, vol. 13 (23), 6216, doi: 10.3390/en13236216.

2019 G. Carbonari, F. Maroni, S. Gabrielli, A. Staffolani, R. Tossici, A. Palmieri, F. Nobili. Synthesis and Characterization of Vanillin-Templated Fe₂O₃ Nanoparticles as a Sustainable Anode Material for Li-Ion Batteries. CHEMELECTROCHEM, vol. 6, p. 1915-1920, doi: 10.1002/celc.201900189.

2018 M. Zarrabeitia, E. Gonzalo, M. Pasqualini, M. Ciambesi, O. Lakuntza, F. Nobili, A. Trapananti, A. Di Cicco, G. Aquilanti, K.A. Nebil J.M. López del Amo, J. Carrasco, M.A. Muñoz-Márquez, T. Rojo. Unraveling the role of Ti in the stability of positive layered oxide electrodes for rechargeable Na-ion batteries.

JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY. A, vol. 7, p. 14169-14179, ISSN: 2050-7488, doi:
10.1039/C9TA02710F.