



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e prestazioni in celle litio e sodio ione con elettrodi innovativi non convenzionali

C. Gerbaldi¹, G. Lingua¹, S. Porporato¹, E. Maruccia¹, G. Meligrana¹,
M. Di Carli²



SVILUPPO E PRESTAZIONI IN CELLE LITIO E SODIO IONE CON ELETTRODI INNOVATIVI NON CONVENZIONALI

C. Gerbaldi¹, G. Lingua¹, S. Porporato¹, E. Maruccia¹, G. Meligrana¹, M. Di Carli²

¹ Group For Applied Materials And Electrochemistry - Game Lab, Dipartimento Di Scienza Applicata E Tecnologia – Disat, Politecnico Di Torino, Corso Duca Degli Abruzzi 24, 10129, Torino, Italia

² Enea, Agenzia Nazionale Per Le Nuove Tecnologie, L'energia E Lo Sviluppo Economico Sostenibile, Via Anguillarese 301, 00123, Roma, Italia

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 o Sistema Elettrico)*

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: *LA74 Materiali elettrodi per batterie litio e sodio-ione (3)*

Responsabile del Progetto: *Ing. Giulia Monteleone-ENEA*

Responsabile del Work package: *Dr. Pier Paolo Prosini-ENEA*

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sviluppo e ottimizzazione di anodi nanostrutturati innovativi, non convenzionali"*

Responsabile scientifico ENEA: *Dr.ssa Mariasole Di Carli*

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Claudio Gerbaldi

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 REALIZZAZIONE DEL TESSUTO DI NANOFIBRE (CNF)	5
2.2 SINTESI DEL MATERIALE CATODICO ATTIVO $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP).....	5
2.3 PREPARAZIONE DEI CATODI AUTOSUPPORTATI (NVP/CNF)	6
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI	6
2.5 ASSEMBLAGGIO CELLE SU SCALA DA LABORATORIO E MISURE ELETTROCHIMICHE	7
2.6 CARATTERISTICHE DEL SUPPORTO CNF IN TESSUTO NON TESSUTO.....	7
2.7 CARATTERIZZAZIONE DEGLI ELETTRODI AUTOSUPPORTATI NVP/CNF.....	11
2.8 TESTING ELETTROCHIMICO DEGLI ELETTRODI AUTOSUPPORTATI NVP/CNF IN CELLE A IONI SODIO SU SCALA DA LABORATORIO ...	13
2.9 ASSEMBLAGGIO E PRESTAZIONI IN CELLA COMPLETA A IONI SODIO SU SCALA DA LABORATORIO	18
3 CONCLUSIONI	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	22

Sommario

Il Rapporto Tecnico in oggetto fornisce una sintesi concisa dei risultati raggiunti nel corso della terza annualità (LA 2021) del PTR 2019-2021 relativamente allo sviluppo e caratterizzazione di materiali elettrodi per batterie agli ioni litio e sodio, che si è chiaramente inserita ed ha proseguito il solco tracciato nel corso delle annualità precedenti di collaborazione con ENEA e partecipazione ai precedenti PAR 2016/17/18. Nonostante le problematiche relative all'emergenza COVID-19, che ha chiaramente limitato il lavoro di ricerca in laboratorio, i risultati ottenuti sono interessanti ed in linea con quanto programmato.

Nello specifico, nel corso del terzo anno di attività di ricerca si è proceduto a completare lo studio dei fenomeni di inserzione degli ioni litio e sodio nei vari materiali anodici sviluppati nel corso delle precedenti annualità. I materiali sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrochimico in celle a ioni di litio e/o ioni sodio. In particolare, la tecnologia a ioni di sodio è una valida alternativa a quella agli ioni di litio per l'accumulo di energia su larga scala a causa dell'abbondanza di fonti di sodio e del relativo basso costo. Nello specifico, in questo rapporto tecnico si è deciso di focalizzarsi sui risultati ottenuti mettendo a punto una metodologia semplice per la fabbricazione di elettrodi autoportanti basati su nanofibre di carbonio elettrofilate (CNF) caricate con $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ con struttura NASICON, che è un materiale elettrodo promettente che ha mostrato buone prestazioni elettrochimiche quando la sua bassa conduttività elettronica viene opportunamente potenziata. Il metodo proposto è semplice, a basso costo, potenzialmente scalabile per fabbricare e caricare il supporto del catodo con materiale attivi di vario tipo. I test elettrochimici hanno confermato prestazioni stabili in ciclazione e l'elevata capacità di C-rate dei materiali compositi NVP/CNF, con centinaia di cicli senza perdita di prestazioni. Il nostro lavoro dimostra che possono essere ottenuti elettrodi NIB stabili, autosupportati e con prestazioni durevoli, pronti all'uso senza aggiunta di alcun additivo, utilizzando procedure rapide ed economiche, adatte per essere scalate a livello industriale.

Per confermare la bontà della scelta e le potenzialità del materiale oggetto di sviluppo, si è poi proceduto all'assemblaggio dell'elettrodo in celle completa Na-ione utilizzando come anodo uno dei materiali carboniosi sintetizzati a partire da varie fonti di scarto naturali presentati nell'ambito del precedente rapporto tecnico (LA 2020), nello specifico quello ottenuto da cellulosa nanocristallina, che aveva mostrato le migliori caratteristiche elettrochimiche in celle su scala da laboratorio principalmente a base sodio. La cella in oggetto ha mostrato risultati complessivamente incoraggianti sia in termini di ciclazione galvanostatica con capacità dell'ordine dei 150 mAh/g a vari regimi di corrente e temperatura ambiente. I risultati ottenuti su questa attività sono promettenti per una possibile implementazione futura in NIBs con materiali sostenibili a prezzi accessibili.

1 Introduzione

Grazie alla loro elevata densità di energia e al basso peso, le batterie agli ioni di litio (LIB) sono utilizzate come dispositivi di accumulo di energia nei sistemi elettronici portatili e nella mobilità elettrica per dispositivi a trazione elettrica di vario tipo, quali ad esempio e-bike, auto elettriche, e moderni veicoli ibridi [1,2]. L'attuale tecnologia a ioni di litio, basata su materiali elettrodici ad inserzione/intercalazione di ioni Li^+ , è ben consolidata. Nel corso negli ultimi anni piccoli passi evolutivi hanno portato a migliorarne la densità di energia, la stabilità ai cicli e la sicurezza. Malgrado tutti i potenziali vantaggi raggiunti utilizzando la tecnologia a ioni di litio, ulteriori studi hanno esplorato la relazione tra la disponibilità di risorse di litio e la probabile domanda futura di veicoli elettrici. La maggior parte ha concluso che anche nella più ottimistica delle previsioni, la domanda del mercato del veicolo elettrico non può essere soddisfatta dalla disponibilità di litio [5,6]. Il potenziale esaurimento della disponibilità di litio e l'aumento dei costi di produzione ha portato alla necessità di esplorare alternative alle LIB per soddisfare la crescente domanda di sistemi per l'accumulo di energia. Ci sono poche potenziali tecnologie ancora da sviluppare in grado di superare tutte le sfide tecniche della tecnologia agli ioni di litio, tra di esse hanno suscitato interesse quelle basate sull'impiego di magnesio, zinco, alluminio e sodio [7,8]. In particolare, la batteria agli ioni di sodio (Na-ione, NIB) è un'alternativa promettente alla LIB grazie all'abbondanza, all'ampia distribuzione e al basso costo del sodio e delle relative materie prime [9]. Infine, materiali attivi per elettrodi positivi e negativi per NIBs sono stati oggetto di molte ricerche e di enormi sforzi e ci sono celle in via di sviluppo che mostrano elevate prestazioni elettrochimiche. Sul lato catodico, i materiali attivi più studiati e promettenti possono essere raggruppati in due famiglie: ossidi metallici a strati (LMO) e materiali polianionici (fosfati, fluorofosfati, silicati, ecc.) [10,12]. Gli LMO come NaMnO_2 o $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ mostrano una capacità specifica fino a 200 mAh/g e potenziale operativo di circa 3 V. Le caratteristiche più interessanti sono il basso costo, l'abbondanza ed il basso impatto ambientale dei precursori. Tuttavia, sono altamente sensibili all'umidità e soffrono di una scarsa durata ai cicli a causa della deformazione reticolare durante l'intercalazione/deintercalazione. Tra i sistemi polianionici, i materiali conduttori super ionici di ioni sodio (NASICON), come $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{NaV}(\text{PO}_4)\text{F}$, sono caratterizzati da un'elevata conducibilità ionica (>1 mS/cm), stabilità strutturale, capacità specifica fino a 180 mAh/g e tensioni di lavoro fino a 3.4 V.[13] L'inconveniente è la bassissima conducibilità elettronica che obbliga ad usare additivi, quali dopanti o supporti elettrodici conduttivi [13,14]. A tal proposito, le nanofibre di carbonio (CNF), grazie alle loro elevate proprietà meccaniche e di conducibilità elettrica, sono state ampiamente utilizzate nella preparazione di elettrodi, principalmente come additivi conduttivi [15,16], materiali attivi anodici [17,18] e supporti conduttivi per materiali catodici [19–21].

In effetti, nanofibre con strutture unidimensionali (1D) possiedono una struttura unica che fornisce un rapporto superficie/volume migliorato, un cammino ridotto per il trasporto ionico e un efficiente trasporto degli elettroni lungo la direzione longitudinale. Possono essere prodotte tramite tecniche CVD o processi standard di fabbricazione dei polimeri, come la filatura e l'elettrofilatura, partendo da una soluzione di precursore del carbonio [22]. I CNF possono quindi fornire un supporto conduttivo autoportante abbattendo il costo ed il peso delle batterie evitando l'utilizzo di collettori di corrente metallici. L'elettrofilatura è un metodo versatile, facilmente scalabile, efficiente e a basso costo che è stato ampiamente utilizzato di recente per produrre CNF con diametri variabili da 1 μm a 100 nm [23,24]. Polimeri di uso frequente che originano CNF di alta qualità sono poliacrilonitrile (PAN), poliimmide (PI), fluoruro di polivinilidene (PVdF) e alcol polivinilico (PVA). Il PAN è spesso utilizzato per produrre CNF con un'elevata resa di carbonio. Dopo filatura, le fibre di PAN vengono prima stabilizzate termicamente in aria a 200/300 °C e quindi pirolizzate in atmosfera inerte a temperature comprese tra 800 e 1500 °C per rimuovere gli atomi non di carbonio. L'elevata conducibilità elettrica (fino a 1000 S/cm) e la struttura interconnessa porosa di tessuto non tessuto elettrofilato di CNF, sono caratteristiche che ben si adattano ai requisiti di un elettrodo ideale, con una bassa resistenza interna e che consenta la diffusione dell'elettrolita con l'utilizzo completo della materia attiva. I materiali attivi, che soffrono di una bassa conducibilità elettronica e di una durata ai cicli limitata quando utilizzati in un celle standard ad elettrolita liquido, raggiungono prestazioni migliori in termini di maggiore C-rate, aumentata capacità di ciclazione una maggiore efficienza coulombica se combinati con adeguati supporti conduttivi [16,19–21,25]. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ supportato su carbonio è a tutt'oggi al centro di molte

ricerche e di interessanti procedure di sintesi e diversi risultati elettrochimici sono stati pubblicati recentemente [26–28]. Sono state considerate anche diverse fonti di carbonio come additivi, quali nanosfere di carbonio, nanotubi di carbonio e nanosheet di grafite [29].

L'elettrofilatura è stata impiegata per ottenere nanofibre NVP/C, per esempio con il metodo di co-filatura ottenendo CNF incorporando NVP [30,31]. Tutti questi lavori mostrano risultati di ciclazione notevoli per i nanocompositi $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ utilizzando elettrodi tradizionali basati su un classico collettore di corrente di metallo. Per quanto ne sappiamo, molto poco è stato pubblicato sull'elettrofilatura realizzata in laboratorio di CNF su cui viene successivamente caricato NVP. Questo può permettere di proporre elettrodi autoportanti e lo sviluppo di un metodo generale facile da scalare e adattabile a diversi materiali e celle. Questo è in effetti lo scopo del presente lavoro, dove tessuti di CNF di diverso spessore sono state prodotte mediante elettrofilatura ed è stata eseguita la loro caratterizzazione morfologica/composizionale. La stabilizzazione e la carbonizzazione del tessuto di CNF sono state studiate in dettaglio per dimostrare la riproducibilità del metodo e trovare una correlazione utile tra i parametri di processo e la morfologia del tessuto di CNF. Il materiale attivo catodico $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), è stato scelto per il notevole aumento nelle prestazioni di ciclo di vita quando utilizzato in combinazione con un supporto conduttivo poroso [20]. NVP viene caricato direttamente nel supporto CNF tramite dip coating e attraverso il sistema di filtrazione sottovuoto, due tecniche a basso costo e facilmente scalabili, che portano alla realizzazione di un catodo auto-supportato pronto all'uso senza, in linea di principio, alcun collettore di corrente di supporto e/o l'aggiunta di qualsivoglia additivo conduttivo, il che risulta in una conseguente maggiore densità di energia a livello di cella. I test elettrochimici sul catodo NVP/CNF autoportante condotti a temperatura ambiente in una configurazione di celle metalliche al sodio su scala di laboratorio, hanno fornito un'elevata capacità specifica anche a seguito di test di ciclazione prolungati, confermando per la prima volta le caratteristiche altamente promettenti di una configurazione dell'elettrodo così semplice, a basso costo e facilmente scalabile.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Realizzazione del tessuto di nanofibre (CNF)

Le membrane in nanofibra sono state preparate mediante una procedura di elettrofilatura. Il Poliacrilonitrile (PAN, $M_w = 150.000$, Aldrich) è stato disperso in N,N-dimetilacetammide (DMAC, Aldrich) e agitato magneticamente per 36 ore a 60 °C. La concentrazione della soluzione è stata fissata all'8% in peso come riportato da Lee et al. [32] La soluzione polimerica è stata alimentata attraverso una siringa a punta smussata ago ($\varnothing = 0.8$ mm, acciaio inossidabile) per mezzo di una siringa per infusione a pompa (Harvard Apparatus PHD Ultra), a portata costante di 1.5 ml/h, applicando una tensione continua di 14 kV. La siringa era collegata all'ago con connettori in PTFE e tubo in PTFE. La distanza tra l'ago e il collettore (messa a terra, statica, collettore in acciaio inossidabile ricoperto di lamina di alluminio) era di 15 cm. L'apparato è stato posto all'interno di una scatola di plexiglass per il controllo dei parametri ambientali. Il livello di umidità è stato regolato utilizzando un flusso di azoto all'interno della scatola e monitorato con sensore di umidità Sensirion. Per monitorare il processo di filatura è stata utilizzata una fotocamera digitale. L'umidità relativa e la temperatura ambientale sono state mantenute costanti a 35% e 23 °C, rispettivamente.

I tessuti elettrofilati sono stati poi stabilizzati in aria, in un forno Thermo Scientific Heraeus con un processo in più fasi con tre rampe di temperatura e tempo di sosta: 100 °C per 30 min, poi 200 °C per 30 min e infine 260 °C per 120 min. La successiva carbonizzazione è stata eseguita a 900 °C per 2 h sotto flusso di Ar ad una velocità di riscaldamento di 5 °C/min [25].

2.2 Sintesi del materiale catodico attivo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)

Il materiale catodico NVP è stato sintetizzato per coprecipitazione [20]. Ad una soluzione 0.25 M di NH_4VO_3 (reagente ACS 99,0%, Aldrich) in acqua deionizzata è stato aggiunto acido ossalico (99%, Aldrich) in concentrazione 0.75 M per portare lo stato di ossidazione del vanadio a 4+. Dopo 12 h di agitazione magnetica

a 50 °C, sono stati aggiunti lentamente alla precedente due soluzioni di sodio acetato (reagente ACS 99%, Aldrich) e fosfato di ammonio (ACS reagente 99%, Honeywell) in quantità stechiometrica ottenendo una soluzione di colore blu scuro. Dopo 6 h di agitazione a 80 °C, il precursore liquido è stato evaporato e si è ottenuto un precipitato di colore verde. La polvere di precipitato è stata accuratamente essiccata in forno a 120 °C per 2 h e tenuta in un essiccatore fino al nuovo utilizzo.

2.3 Preparazione dei catodi autosupportati (NVP/CNF)

Per la preparazione dei materiali catodici, elettrodi autosupportati a base di NVP supportato su CNF (NVP/CNF), sono state utilizzate due procedure per caricare le particelle di materiale attivo sul tessuto di CNF prodotto, vale a dire rivestimento per immersione e filtrazione tramite filtro Büchner. Nella prima procedura, per l'ottenimento del rivestimento tramite immersione, pezzetti di circa 3 cm² di fibre carbonizzate sono stati immersi in 4 mL della soluzione di precursore NVP sopra descritto e lasciate riposare per 12 h. Dopo l'ammollo, le fibre sono state essiccate in un forno ad aria (Thermo Scientific Heraeus) a 120 °C per 2 ore. Prima di assemblare la cella elettrochimica, il campione di NVP/CNF è stato ricotto in atmosfera di Ar per 8 ore a 800 °C con velocità di riscaldamento 5 °C/min per ottenere la fase di NVP cristallina.

Nella seconda procedura di caricamento, è stato utilizzato il tessuto CNF come carta filtrante in un sistema di filtrazione Büchner. La soluzione del precursore NVP è stata fatta colare sul tessuto CNF e filtrata sottovuoto. Il vuoto è stato mantenuto per pochi minuti e il tessuto di NVP supportato su CNF è stato asciugato in forno all'aria. Il campione è stato successivamente pirolizzato per 2 ore a 800 °C con velocità di riscaldamento 5 °C/min in atmosfera di Ar per cristallizzare NVP.

2.4 Caratterizzazione dei materiali

La diffrazione di raggi X (XRD) della polvere è stata effettuata utilizzando un diffrattometro Empyrean PANalytical nell'intervallo 10–90° 2theta (dimensione passo 0.02° e passo della scansione 2 s).

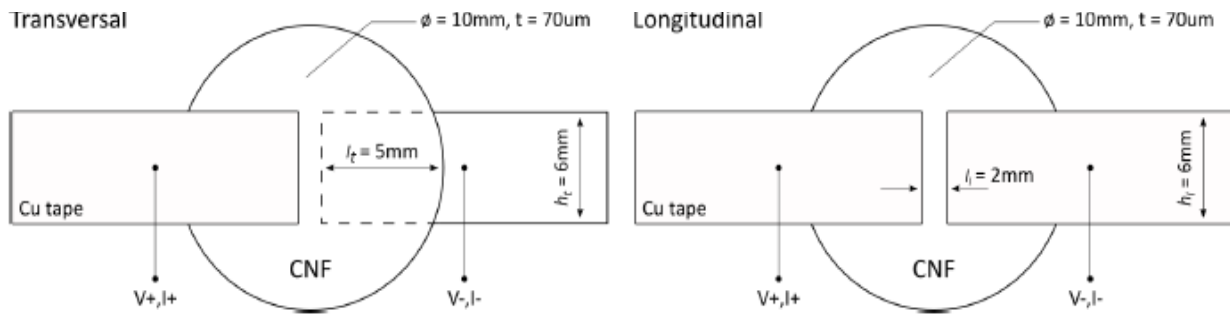
Le immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) e le mappe EDX sono state raccolte su campioni rivestiti con un ricoprimento di carbonio di 5 nm di spessore, utilizzando uno strumento Zeiss Gemini 300 SEM. Un microscopio FEI Talos a trasmissione elettronica (TEM) è stato utilizzato per le immagini TEM e l'EDX su campioni di polvere NVP/CNF. Per l'analisi TEM, la polvere NVP/CNF è stata dispersa in etanolo e fatto gocciolare su griglie di supporto in rame.

Gli spettri FTIR sono stati acquisiti mediante uno spettrometro Nicolet 6700 in modalità ATR. Le scansioni sono state acquisite da 600 a 4000 cm⁻¹. La rimozione della baseline e la corrispondenza dei picchi sono state entrambe eseguite con il software Nicolet. Gli spettri utilizzati per il confronto su campioni trattati a differenti temperature di stabilizzazione sono stati moltiplicati per un fattore comune al fine di evidenziare meglio i picchi rilevanti.

Gli spettri Raman del tessuto CNF prima e dopo la carbonizzazione sono stati acquisiti con un microscopio Renishaw inVia nell'intervallo 700–2400 cm con lunghezza d'onda di eccitazione di 532 nm.

Si è valutata la conducibilità elettronica di CNF attraverso e lungo il piano del tessuto (σ_t ; σ_l , rispettivamente trasversale e longitudinale). Sono state utilizzate due sonde di misurazione (vedi **Schema 1**) per misurare la resistenza trasversale e longitudinale (R_t ; R_l). I contatti con il CNF sono stati effettuati con del nastro di rame (resistenza <0.01 Ω) montato su vetrino. Un secondo vetrino è stato utilizzato per applicare una pressione uniforme sulla parte superiore del CNF. La corrente è stata portata da -1 a 1 mA con un passo di 0.10 mA (Keithley 2400 Source Meter; Keithley 2000 multimetro per la misurazione della tensione). I dati sono stati acquisiti con il software LabView a disposizione nel laboratorio. Sono stati valutati il valore medio e la deviazione standard di cinque campioni (MATLAB). I valori di resistenza trasversale e longitudinale sono stati estratti dal fitting lineare del potenziale V vs. I e σ_t , σ_l , utilizzando la seguente equazione:

$$\sigma_t = \frac{t}{R_t h_t l_t} \quad \sigma_l = \frac{l_l}{R_l h_l t}$$



Schema 1. Setup per la misurazione della resistenza trasversale e longitudinale dei campioni di CNF. Le quantità riportate sono state utilizzate per valutare σ_t ; σ_l .

2.5 Assemblaggio celle su scala da laboratorio e misure elettrochimiche

Sono state assemblate celle di tipo Swagelok a tre elettrodi in una glove box ad atmosfera controllata con Ar (MBraun UNILab, H_2O e $O_2 < 0.1$ ppm). Gli elettrodi autosupportati di NVP/CNF sono stati testati come catodi in celle al sodio su scala di laboratorio con sodio (Na) metallico usato sia come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Una membrana in fibra di vetro Whatman è stata utilizzata come separatore impregnato con una soluzione di elettrolita costituito da $NaClO_4$ 1M in una miscela 50:50 (in peso) di etilencarbonato (EC) e propilen carbonato (PC). Il contenuto di materiale attivo NVP all'interno dell'elettrodo è risultato circa 2.0 mg/cm.

Tutte le misure elettrochimiche sono state eseguite con un Gamry Reference 600 alla temperatura ambiente del laboratorio. La voltammetria ciclica è stata eseguito nell'intervallo da 1.6 a 4 V vs. a Na^+/Na alla velocità di scansione di 0.10 mV/s. La ciclazione galvanostatica è stata effettuata a diverse velocità di corrente da 0.1 a 10 C nell'intervallo di 2.8–3.5 V rispetto a Na^+/Na . La C-rate è una misura dell'intensità alla quale la batteria è scaricata relativamente alla sua massima capacità. 1C vuol dire che la corrente scaricherà completamente la batteria in 1 ora. L'unità di misura è rappresentata dalla lettera C maiuscola (da non confondere col coulomb). È stata eseguita la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) nell'intervallo di frequenza di frequenza da 1 Hz a 100 kHz con un segnale sinusoidale di 10 mV.

2.6 Caratteristiche del supporto CNF in tessuto non tessuto

L'impostazione sperimentale del sistema di elettrofilatura utilizzato per la preparazione dei tessuti in CNF è mostrata in **Figura 1a**. Una soluzione polimerica di PAN è stata alimentata attraverso l'ago a una velocità costante e controllata, formando una goccia pendente sulla punta dell'ago. Le cariche sono state indotte sulla superficie delle goccioline da un campo elettrico. Quando la repulsione tra le cariche supera la tensione superficiale della soluzione, si forma un getto che si muove dalla punta dell'ago verso il collettore. Il progressivo allungamento del getto e l'evaporazione del solvente portano alla riduzione del diametro della fibra. La **Figura 1b-c** mostra le immagini SEM della superficie del tessuto. Il PAN elettrofilato durante il processo di filatura ricopre un'area circolare di circa 10 cm del collettore di acciaio. Dopo averlo staccato, il tessuto risulta essere morbido, flessibile/ripiegabile e facile da tagliare (vedi **Figura 2**).

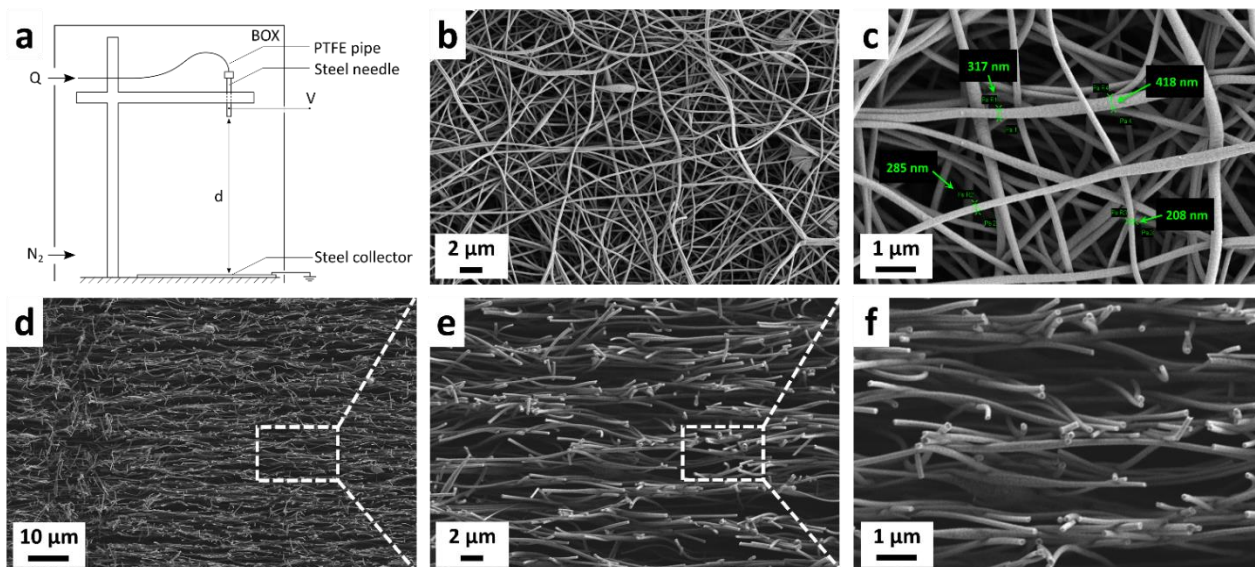


Figura 1. a) Schema sperimentale dell'apparato di elettrofilatura; immagini SEM di b) superficie del supporto CNF con fibre orientate in modo casuale disposte in struttura di tessuto non tessuto e c) esempio di fibre filate utilizzate per la misurazione del diametro; d, e, f) immagini SEM di una sezione trasversale di CNF a vari ingrandimenti.

La distribuzione delle fibre di PAN sulla superficie è casuale e porta alla formazione di un tessuto non tessuto con dimensione dei pori nell'intervallo dei micron determinati dalla spaziatura e sovrapposizione tra e inter-fibra. La media stimata del diametro è di 320(80) nm, analogamente ai valori riportati in precedenza per la stessa soluzione PAN/DMAC ottenuta tramite una configurazione comparabile [32].

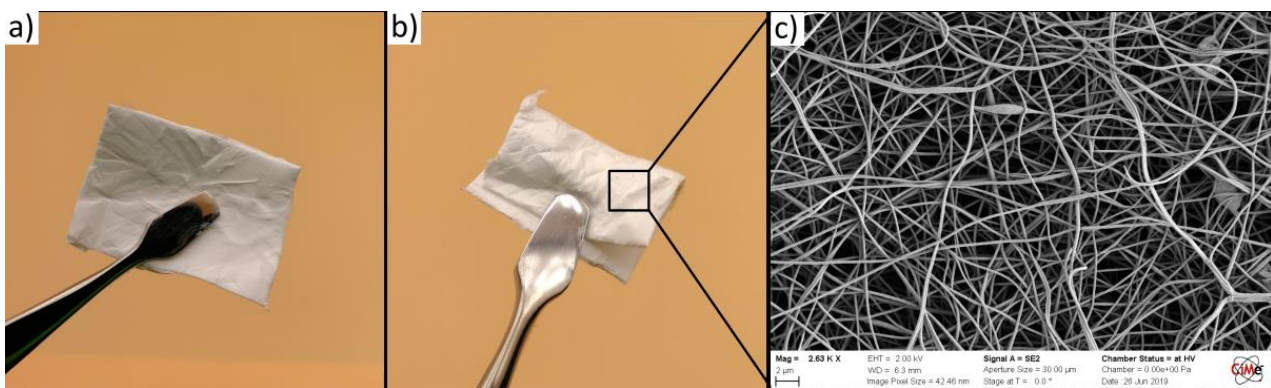


Figura 2: a) Membrana di PAN prodotta mediante elettrofilatura e taglio. b) Membrana di PAN ripiegata che mostra le caratteristiche di elevata flessibilità. c) Immagine al SEM della superficie del supporto elettrofilato, che mostra le fibre di PAN orientate in modo casuale, disposte in struttura di tessuto non tessuto.

La tecnica dell'elettrofilatura ha fornito un certo grado di flessibilità per mettere a punto alcune caratteristiche delle nanofibre, come il diametro delle fibre e altre caratteristiche relative all'intero tessuto, in particolare lo spessore. Un supporto (tappeto di fibre) spesso può ospitare più particelle di materia attiva aumentando l'output di energia fornita dalla cella, e facendo in modo che la diffusione dell'elettrolita non sia ostacolata da un elettrodo troppo denso. Poiché lo spessore del tessuto è un parametro cruciale per un supporto elettrodico, sono stati eseguiti degli esperimenti al fine di ottimizzarlo e indagare la relazione tra la velocità di filatura e il volume della soluzione filata e lo spessore del tessuto. Lo Spessore cresce rapidamente fino a 500 μ L di soluzione filata; quindi, linearmente fino a 1 ml (vedi **Figura 3**) e alla fine rallenta per ulteriori aumenti del volume (vedi **Figura 4**, nessuna ulteriore differenza morfologica importante è visibile lungo la sezione del tessuto).

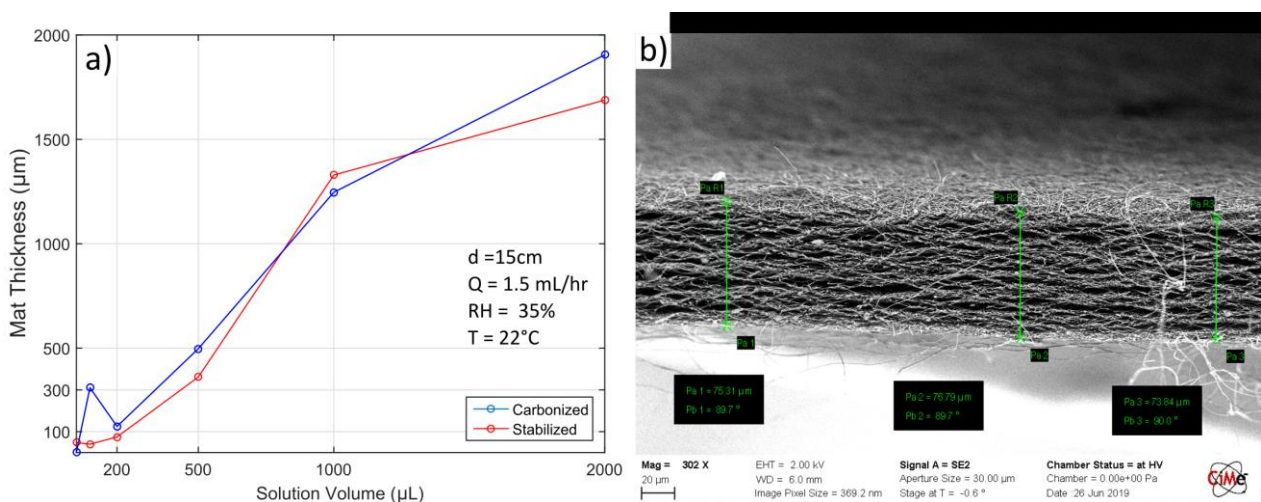


Figura 3: a) Dipendenza dello spessore del supporto dal volume della soluzione filata per le fibre stabilizzate e carbonizzate, b) esempio di immagine SEM usata per misurare lo spessore di un campione stabilizzato.

Finora sono stati condotti pochi studi sulla crescita dello spessore del tessuto [33] e la maggior parte dei lavori recenti riportano di elettrodi supportati su CNF con spessori che vanno solo da 40 a 150 μm [34,35], senza alcun riferimento all'effetto sulle prestazioni in cella elettrochimica.

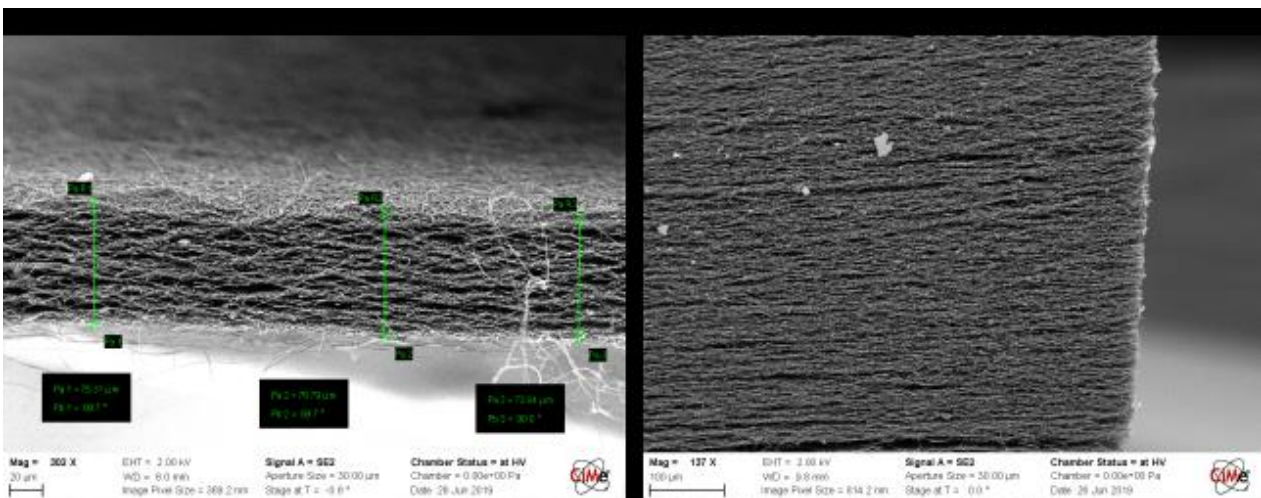


Figura 4: Sezioni trasversali al SEM del supporto CNF stabilizzato che ne mostrano l'elevata omogeneità. Nessuna differenza morfologica importante è visibile lungo la sezione del tessuto.

Immagini SEM in cross section (**Figura 1d-f**) rivelano una struttura formata dall'impilamento di più fogli composti da fibre orientate casualmente. Si sono formate cavità in cui i fogli di fibre non hanno contatto tra loro in modo che i pori interconnessi siano distribuiti omogeneamente lungo la sezione. Tessuti sottili (50 μm) e spessi (1 mm) sono caratterizzati da questa stessa morfologia mantenuta anche dopo la stabilizzazione e la carbonizzazione.

Questa indagine è stata utile anche per valutare le proprietà meccaniche di tessuti di diverso spessore. Più spesso è il tessuto, più esso risulta fragile e i tessuti di spessore maggiore a circa 70–80 μm sono troppo morbidi per essere tagliati senza causare stress da compressione e non sono stati ulteriormente testati per la loro proprietà elettrochimiche. La stabilizzazione è stata eseguita con una lenta rampa di temperatura prima a 100 $^\circ\text{C}$, poi a 200 $^\circ\text{C}$ ed infine a 260 $^\circ\text{C}$. Durante questa fase il PAN rimodella la sua struttura in carbonio in una forma più stabile grazie ad un noto processo intramolecolare di ciclizzazione di gruppi nitrilici e una reticolazione intermolecolare che stabilizza la rete polimerica; questo è determinante per le proprietà

meccaniche delle fibre. In modo da valutare la temperatura e il tempo ottimali per la stabilizzazione, inizialmente sono state scelte condizioni diverse e i tessuti di PAN stabilizzati sono stati studiati tramite spettroscopia FTIR.

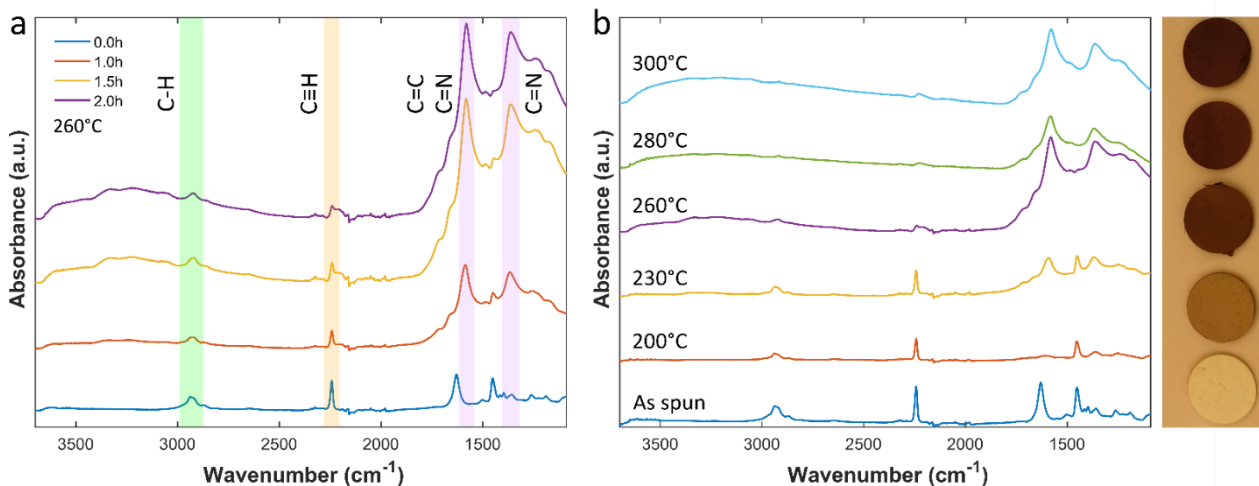


Figura 5: a) Spettri FTIR di fibre stabilizzate a 260 °C per 1, 1.5 e 2 ore. Spettro delle fibre filate a 0.0 h. I picchi rilevanti per PAN e stabilizzazione di PAN sono evidenziati in vari colori. b) Spettri FTIR di fibre stabilizzate per 2 h a 200, 230, 260, 280 e 300 °C, rispettivamente. Sulla destra, la variazione di colore dei campioni stabilizzati a 200, 230, 260, 280 e 300 °C (dal basso verso l’alto), rispettivamente.

In **Figura 5a**, viene mostrata l'evoluzione dello spettro di assorbanza registrato a 260 °C dopo diversi tempi di stabilizzazione. Il tessuto PAN così preparato è caratterizzato da picchi a 2937, 2242 e 1452 cm^{-1} , assegnati a CH, C=N e CH_2 , rispettivamente [17,36]. Un intenso picco è stato rilevato a 1629 cm^{-1} e assegnato al doppio legame C=O di DMAC, il che significa che tracce del solvente sono ancora presenti nel tessuto preparato e successivamente rimosso durante la fase di stabilizzazione. La trasformazione di PAN si completa dopo 2 h di trattamento termico a 260 °C, come confermato dall'abbassamento dell'intensità dei picchi caratteristici e dalla comparsa di nuovi forti assorbimenti a 1581 cm^{-1} (C=C e C-N) e 1363 cm^{-1} (C-N). Gli spettri FTIR del CNF stabilizzato per 2 ore a temperatura crescente da 260 °C a 300 °C non hanno mostrato differenze notevoli (**Figura 5b**). A temperatura più bassa la stabilizzazione è risultata chiaramente incompleta e per questo motivo la temperatura per la stabilizzazione ottimale è stata fissata a 260 °C. Una stabilizzazione incompleta porta ad un effetto distruttivo sulle fibre con parziale fusione del PAN durante la carbonizzazione ad alta temperatura come valutato su un campione stabilizzato a 200 °C e poi carbonizzato (vedi **Figura 6**).

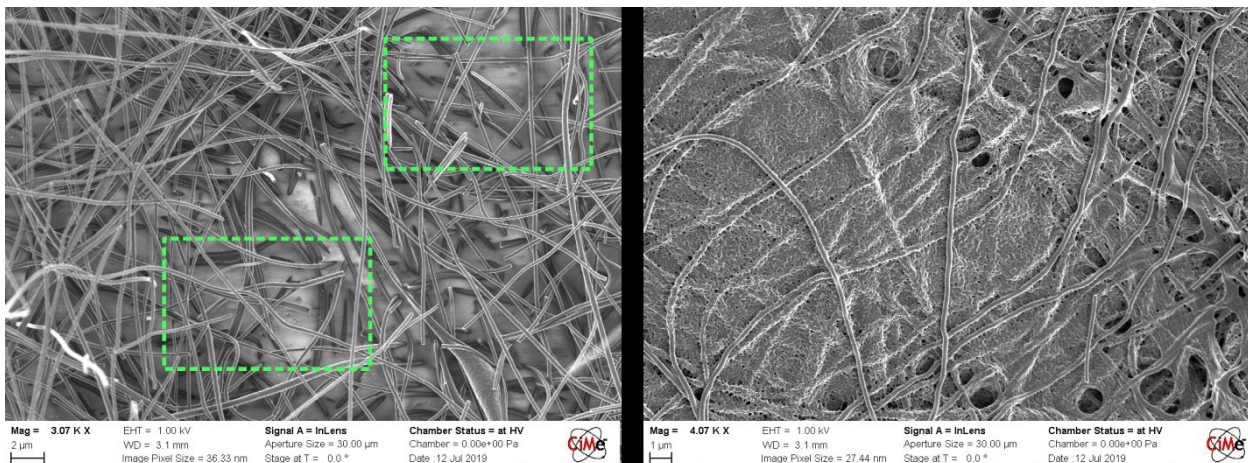


Figura 6: Effetto della stabilizzazione incompleta sulla morfologia CNF. Gli inserti verdi evidenziano, sullo sfondo, le porzioni di inomogeneità con predominanza di PAN parzialmente fuso.

La successiva fase di pirolisi termica a 900 °C in atmosfera riducente ha portato alla produzione della matrice di carbonio di supporto conduttiva finale.

Un tipico disco di campione CNF è mostrato in **Figura 7a** insieme con l'immagine SEM della sua sezione trasversale (**Figura 7b**). I tessuti carbonizzati presentano una buona stabilità meccanica e sono facili da maneggiare e perforare con un perforatore manuale da 12 mm. Gli spettri Raman del CNF dopo stabilizzazione e dopo carbonizzazione sono mostrati nella **Figura 7c**. Le tipiche bande D e G di carbonio [37–39] sono chiaramente visibili per entrambi i campioni. Era prevista la presenza di un'intensa banda D a causa della fase completamente amorfa di PAN nelle fibre filate, mentre dopo la stabilizzazione si presenta una struttura simil-grafitica emergente. Dopo la carbonizzazione si verifica una diminuzione del rapporto ID/IG da 2.76 a 1.85, il che suggerisce un parziale riordino dei domini policristallini della fase amorfa originaria.

Questa parziale struttura grafitica potrebbe favorire la conducibilità elettrica delle fibre fornendo così un supporto conduttivo ottimale per le reazioni elettrochimiche durante il funzionamento in cella. La conducibilità trasversale e longitudinale misurate sono risultate, rispettivamente, 13(2) mS/cm e 423(4) mS/cm. Il valore dieci volte inferiore di σ_t rispetto a σ_l è probabilmente da riferirsi al ridotto contatto tra i fogli di fibra lungo la sezione trasversale del tessuto, il che risulta in un percorso più tortuoso e, quindi, con impedenza maggiore. La conducibilità longitudinale potrebbe invece essere favorita dall'elevata interconnessione di fibre lungo i piani impilati.

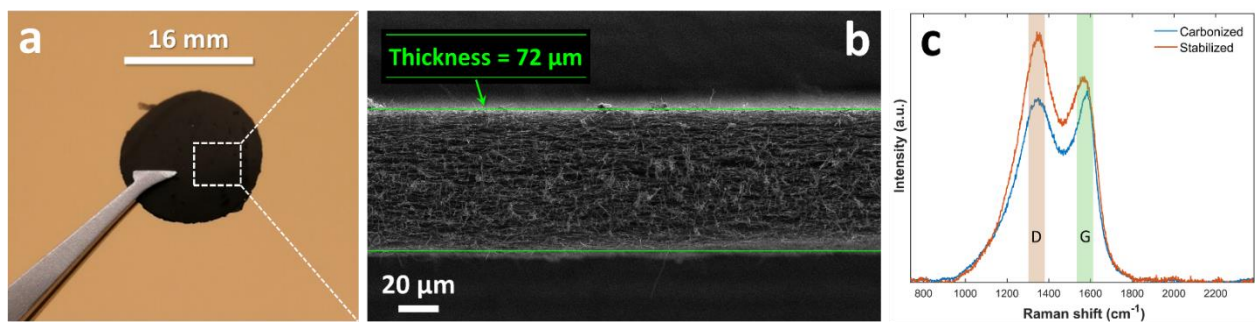


Figura 7: a) Aspetto di un dischetto di CNF e b) immagine SEM che mostra la sua sezione trasversale; c) spettri Raman sovrapposti di fibre stabilizzate e carbonizzate.

2.7 Caratteristiche degli elettrodi autosupportati NVP/CNF

La soluzione NVP è stata utilizzata per preparare CNF/NVP mediante rivestimento per impregnazione analogamente a quanto precedentemente riportato da Yu et al. [19] dove CNF commerciali sono stati impregnati con una soluzione di precursore e, successivamente, trattati termicamente per ottenere elettrodi di tipo NASICON. Le immagini SEM e l'analisi EDX di un campione NVP/CNF rappresentativo sono mostrate nella **Figura 8a-c**. Le immagini e l'analisi hanno rivelato una distribuzione non perfettamente omogenea delle nanoparticelle NVP sulla fibra, il che è risultato in una maggiore concentrazione di materiale attivo su un lato del tessuto CNF.

In primo luogo, l'analisi EDX ha confermato la composizione chimica e la distribuzione omogenea del carbonio lungo la sezione trasversale. Quindi, ha rivelato la presenza di vanadio e fosforo solo in tracce come effetto del metodo di caricamento. Questo fenomeno è probabilmente dovuto all'orientamento del supporto di carbonio durante la fase di essiccazione; infatti, alcune differenze sono state osservate in campioni essiccati orizzontalmente o verticalmente. Ad ogni modo, è stato possibile stabilire su campioni più spessi che le particelle di materiale attivo possono coprire un'area di spessore 100 μm, tanto che si è deciso di procedere con la caratterizzazione elettrochimica di campioni con spessori dell'ordine dei 70 μm. Nella **Figura 8d** è mostrato il profilo XRD di un campione NVP/CNF trattato termicamente in atmosfera di Ar a 800 °C per 8 h.

Si notano i picchi associati al reticolo romboedrico di NVP (come dettagliato in [Figura 9](#)) insieme a picchi di carbonio a 27° e 45° 2θ gradi, rispettivamente, come precedentemente riportato anche da altri autori [20].

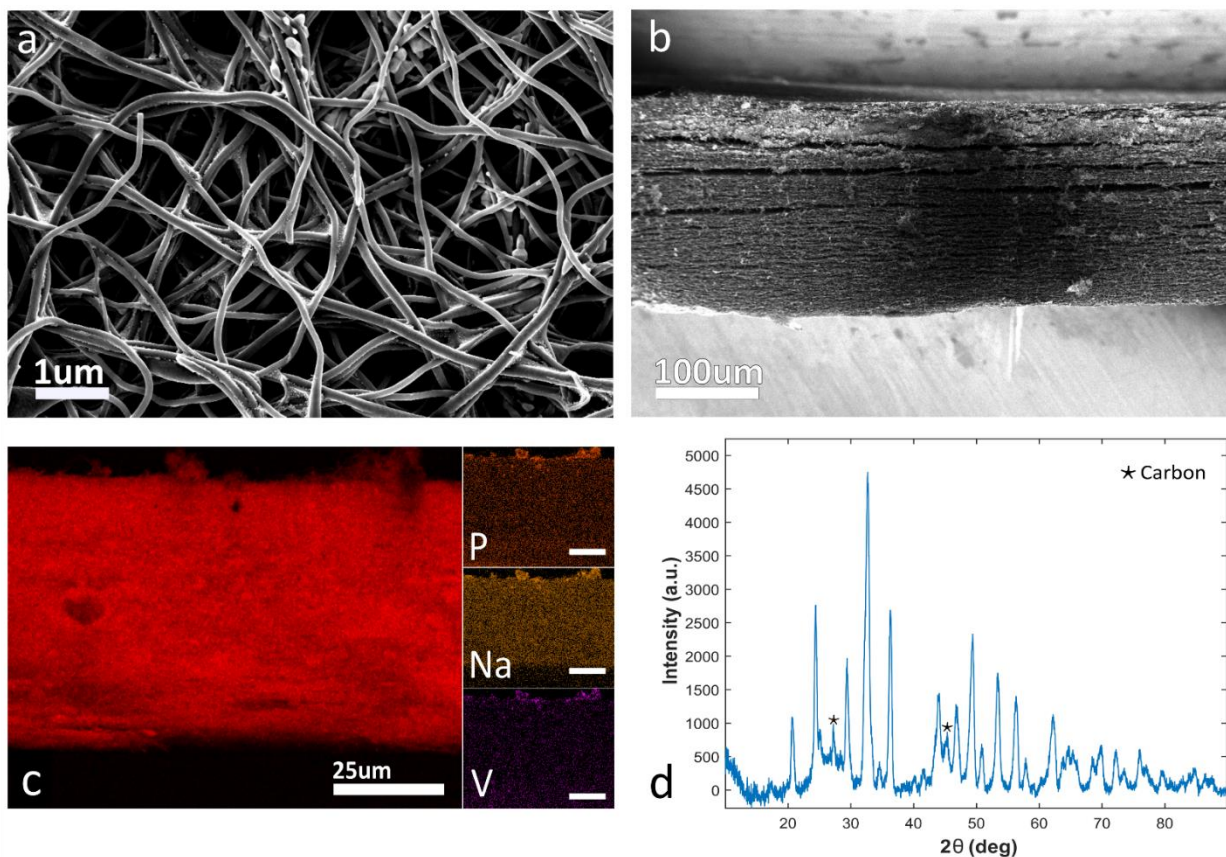


Figura 8: Immagini al SEM della superficie di un elettrodo di NVP/CNF (a), e della sezione trasversale (b) preparata tramite dip coating; analisi EDX della sezione trasversale (c), e XRD di NVP/CNF ricotto a 800 °C per 8 ore (d).

Questo campione è stato specificamente preparato per confermare che la polvere umida di precursore NVP, che presenta solo il picco dell'amorfo all'analisi XRD, potrebbe essere efficacemente ri-pirolizzata (ricotta) dopo caricamento per ottenere particelle NVP cristalline sulle nanofibre di carbonio. Un campione trattato alla stessa temperatura per 2 ore non mostra alcuna fase cristallina nel pattern XRD.

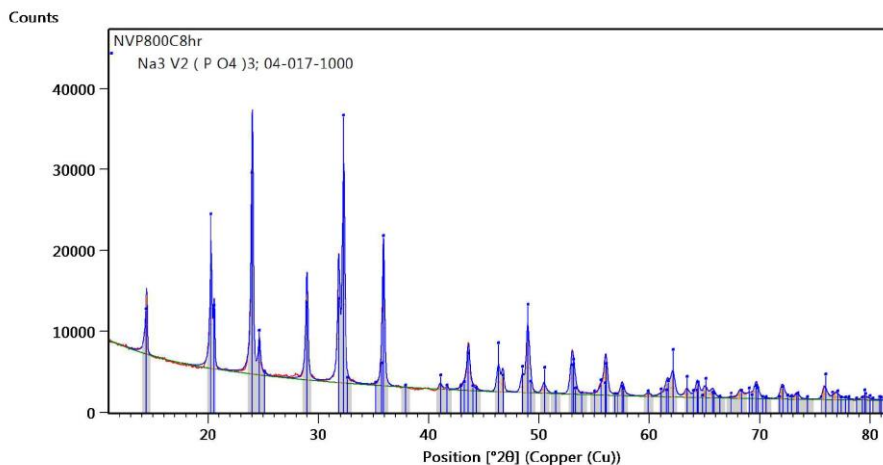


Figura 9: Diffrattogramma del NVP ricotto (800 °C, 8 ore) con i picchi di riflessione della struttura romboedrica.

A supporto di una caratterizzazione completa ed esaustiva, si è impiegata l'analisi TEM per studiare la cristallinità, la morfologia delle fibre dei campioni NVP/CNF e la distribuzione di NVP sul supporto di carbonio. Le particelle NVP sono state osservate lungo le nanofibre di carbonio (**Figura 10a**) con un nucleo amorfo (**Figura 10b**) coesistente con piccole regioni policristalline (**Figura 10c** e primo piano) per la presenza di domini grafittici, confermando così i risultati ottenuti tramite analisi Raman.

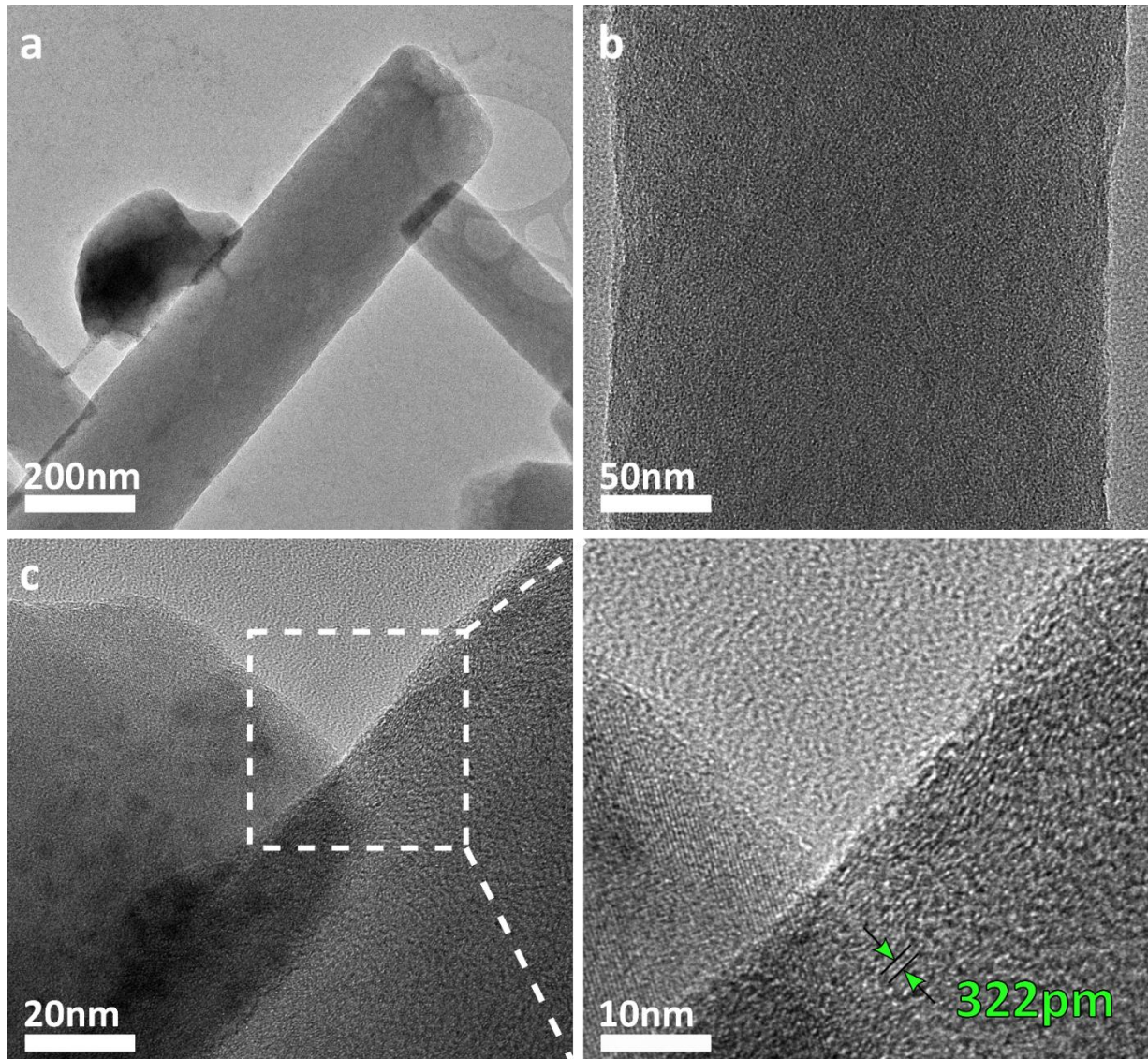


Figura 10: Immagini TEM a vari ingrandimenti di un elettrodo autosupportato di NVP/CNF: a) CNF con particelle NVP, b) nucleo centrale di CNF e c) primo piano della superficie CNF a basso (sinistra) e alto (destra) ingrandimento, che mostra l'ordine policristallino di piccoli domini grafittici.

2.8 Testing elettrochimico degli elettrodi autosupportati NVP/CNF in celle a ioni sodio su scala da laboratorio

Sugli elettrodi autosupportati NVP/CNF sono stati eseguiti alcuni test per valutare attività l'elettrochimica del campione NVP/CNF come catodo per celle a ioni di sodio. NVP è stato recentemente studiato per il suo interessante comportamento elettrochimico e capacità teoretica (117 mAh/g). Ad ogni modo, sono state condotte ricerche limitate sui composti NVP/CNF [14,15,19,31] e questa potrebbe essere una strategia

appropriata per superare la scarsa conducibilità elettronica di questo materiale di tipo NASICON che rende difficile ottenere valori di capacità pratica vicini a quelli della capacità teorica.

I risultati ottenuti tramite voltammetria ciclica (CV) sono mostrati in **Figura 11**. Una classica cella a tre elettrodi con contro elettrodo di sodio (Na) metallico, utilizzato anche come elettrodo di riferimento, è stata utilizzata per condurre test di CV, utilizzando il setup descritto nel paragrafo 2.5. Il caricamento di materiale attivo degli elettrodi autoportanti testati in semicelle di Na è stato effettuato mediante rivestimento per immersione (loading complessivo di materia attiva elettrodica: 2 mg/cm^2). La capacità teorica di tali celle corrisponde a $220 \text{ } \mu\text{Ah/cm}^2$. Sono stati rilevati picchi redox ben definiti e stretti sia in ossidazione che in riduzione dovute alla coppia redox V^{3+}/V^{4+} corrispondente all'intercalazione e de-intercalazione di ioni Na^+ nella struttura cristallina del NVP. Due siti di reazione sono correlati a quei picchi e, in particolare, il sito cristallino M_2 ($18e$) (ovvero Na_2) è legato ai picchi di ossidazione e riduzione rilevati nel grafico CV rispettivamente a 3.46 e 3.30 V vs. Na^+/Na [40]. La separazione tra quei picchi corrisponde solo a 55 mV, un valore molto piccolo che mostra il buon comportamento cinetico dell'elettrodo supportato su fibra. È stato inoltre eseguito un fitting per ottenere informazioni aggiuntive sulla capacità del materiale; integrando l'area del picco a 3.46 V, è stata ottenuta una capacità totale di $265 \text{ } \mu\text{Ah/cm}^2$. La cella è stata scaricata fino a 1 V per esplorare la seconda regione a bassa tensione elettrochimicamente attiva. Sono stati osservati stretti picchi redox a circa 1.60 V in buon accordo con studi precedenti [39]. Questo potenziale di reazione è stato attribuito alla coppia redox V^{3+}/V^{2+} , associata ad una capacità di accumulo di circa 50 mAh/g per cui sono state valutate anche le proprietà NVP come anodo. Altri piccoli picchi visibili nel profilo CV potrebbero essere causati da alcune riorganizzazioni strutturali legate al cambiamento delle occupazioni ioniche; a tal proposito, in letteratura sono state proposte varie possibilità per l'occupazione dei siti interstiziali sia da dati sperimentali che da studi computazionali [40,42].

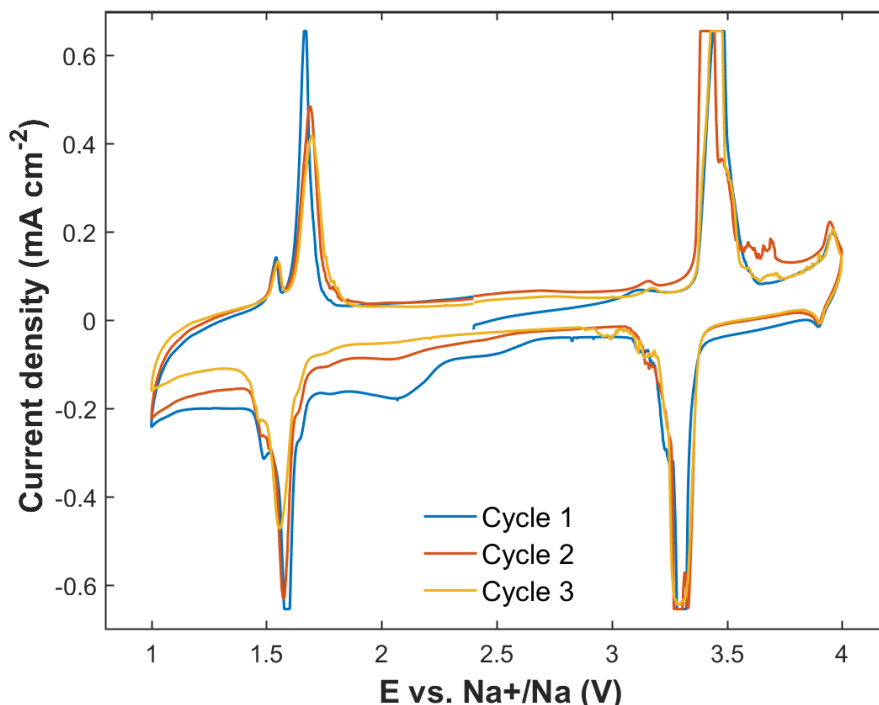


Figura 11: Voltammetria ciclica (CV) a 0.1 mV/s del catodo NVP/CNF nell'intervallo di potenziale 1-4 V vs. Na^+/Na .

I test di ciclazione galvanostatica hanno dato risultati in linea con il fitting del picco CV per il primo ciclo, come si può vedere dal grafico in **Figura 12a**. Dopo 70 cicli, la capacità risulta stabile intorno ai $200 \text{ } \mu\text{Ah/cm}^2$ con un'efficienza del 95% (**Figura 12b**), inferiore a quanto già riportato per altri elettrodi basati su NVP. Questo potrebbe essere attribuito alle caratteristiche intrinseche del supporto in carbonio, che è risultato solo in

parte grafitizzato dopo la fase di pirolisi; inoltre, è degno di nota che gli elettrodi non includano alcun additivo conduttivo come normalmente accade per i dati presenti in letteratura, che potrebbero aiutare a migliorare l'efficienza. Nella **Figura 12c** sono mostrati i profili di scarica a diverse velocità C da 0.1 a 10 C. Prima di ogni scarica, la cella è stata caricata a 0.1 C. Le differenze tra le curve sono evidenti nella regione di tensione da 3.20 a 3.50 V e sono correlate a tre diversi contributi, ovvero caduta di potenziale ohmico (IR), attivazione di polarizzazione e polarizzazione di concentrazione. Per investigare i vari fenomeni, si è effettuata un'analisi EIS a diversi SOC (stati di carica). Il circuito equivalente utilizzato per interpretare gli spettri (riquadro nella **Figura 12d**) è del tipo $R_s (R_{EDL}CPE_{EDL}) (R_{CT}CPE_{DL}) CPE_W$ dove R_s è la resistenza dell'elettrolita, $(R_{EDL}CPE_{EDL})$ è un parallelo tra la resistenza e la capacità associato allo strato di passivazione, $(R_{CT}CPE_{DL})$ è un parallelo tra la resistenza elettrica associata ai processi di trasferimento di carica e la capacità a doppio strato, infine CPE_W è associato a fenomeni di diffusione. Il primo spettro registrato a SOC0 ha una forma simile rispetto a uno al 100° ciclo circa dopo due settimane di ciclazione. Un'ovvia differenza è nella coda diffusiva a bassa frequenza associata a CPE_W , che è legato a un diverso processo di diffusione nella cella ciclata rispetto a quella fresca; infatti, le condizioni di equilibrio della cella fresca non sono governate dalla reazione di inserzione/deinserzione. La degradazione dell'elettrolita e i continui cambiamenti nello strato di SEI potrebbero essere responsabili della diminuzione del coefficiente di diffusione, che è inversamente proporzionale alla pendenza del plot di Nyquist.

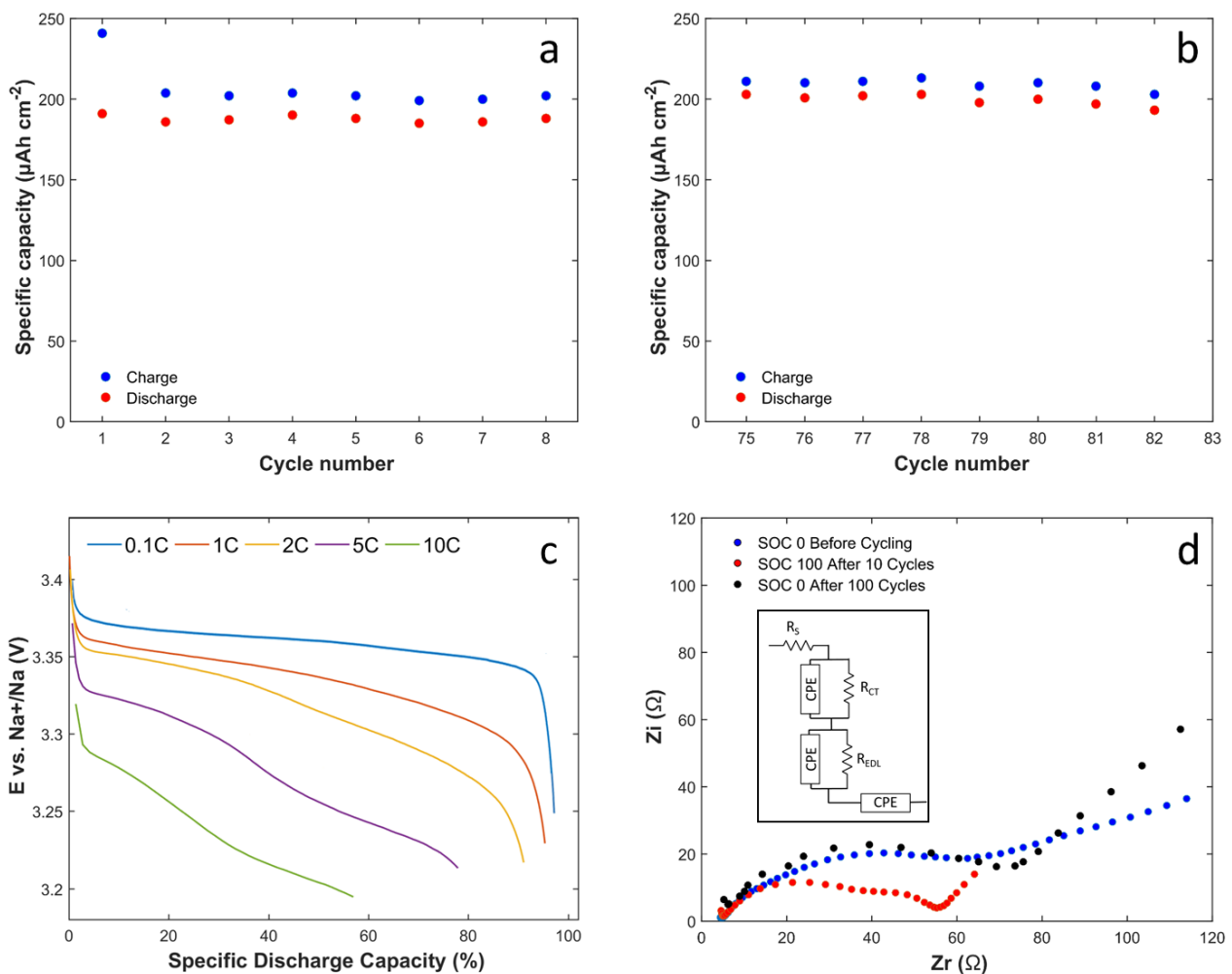


Figura 12: Caratterizzazione elettrochimica in cella a sodio metallico su scala di laboratorio dell'elettrodo autosupportato di NVP/CNF: a) e b) profili galvanostatici di capacità specifica vs. numero di cicli estratti dallo stesso test di lunga durata a temperatura ambiente e corrente di 1.5 C nell'intervallo di tensione 2.8-3.5 V vs Na⁺/Na; c) profili di capacità specifica vs. potenziale di scarica a diversi C-rate e d) spettri EIS a diversi stati di carica registrati durante il test a 1.5 C.

La cella completamente carica mostra uno spettro EIS completamente diverso, come previsto. Si possono identificare due diversi semicerchi depressi, che sono spiegati secondo modelli precedentemente sviluppati [43–45]. La misurazione SOC100 è stata fatta quando la carica è stata interrotta e dopo un po' di tempo per equilibrare il sistema. Lo spettro è stato registrato quando il potenziale è sceso spontaneamente da 3.5 a 3.37 V vs. Na⁺/Na. Come riportato in precedenza [45], R_{EDL} mostra una dipendenza dal potenziale con una marcata differenza tra celle fresche e celle ciclata. L'arco di media frequenza aggiuntivo, che non si vede per la cella fresca, è ascrivito al processo di trasferimento di carica. R_{CT} è stata ottenuta fittando i dati (vedi **Figura 13**) ed è abbastanza simile per la cella fresca e quella ciclata per dieci cicli (circa 36 Ω), dopo 100 cicli invece è quasi raddoppiato (61 Ω). Questa marcata differenza in R_{CT} dopo la ciclazione galvanostatica può essere attribuita a riarrangiamenti strutturali nel materiale e ad un accrescimento del disordine nelle particelle di materiale attivo che hanno subito variazioni di volume continue durante la ciclazione. Anche il comportamento dei CNF deve essere tenuto in considerazione, inclusa l'interfaccia di contatto intorno alle particelle. R_{CT} è risultata relativamente bassa nel corso di 100 cicli, ciò potrebbe suggerire la realizzazione di un supporto con una buona conduttività. Tuttavia, sarebbero necessari ulteriori esperimenti per confermare questa prima interpretazione poiché eventuali artefatti dovuti alla configurazione di cella potrebbero portare a conclusioni errate. È ancora da chiarire se la reazione inizia dalla parte esterna o interna dell'elettrodo in quanto i CNF sono abbastanza resistivi (10^2 S/cm²) rispetto ai valori tipici per la diffusione di circa 10^4 S/cm.

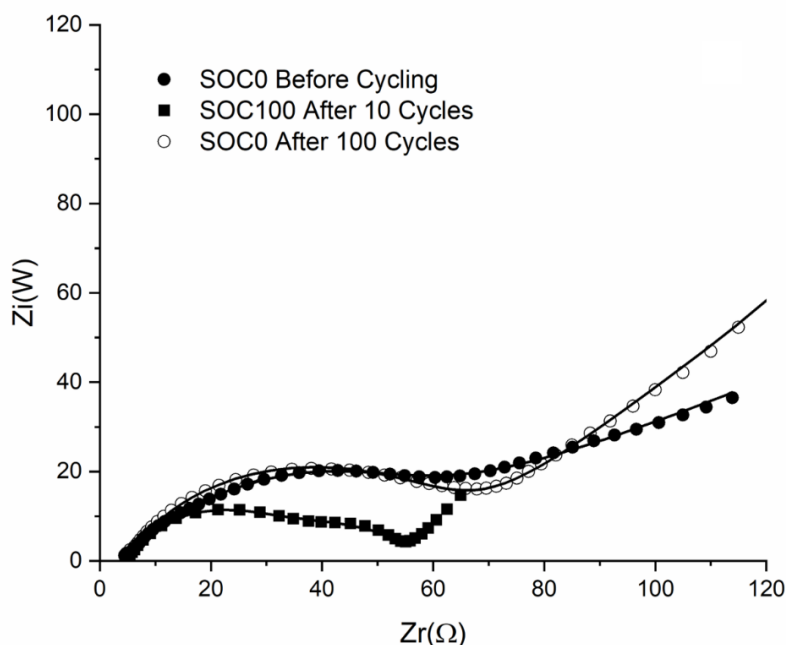


Figura 13: Fitting degli spettri EIS utilizzando il circuito equivalente specificato nel testo.

La cella è stata smontata dopo il ciclo e il catodo analizzato con il SEM per ottenere ulteriori informazioni sulla morfologia dello strato di SEI (**Figura 14**). Molti pori del CNF sono apparsi occlusi per la presenza di uno strato di SEI molto spesso, che garantisce una capacità maggiore quando la cella viene scaricata completamente. Tuttavia, un certo numero di pori risultava ancora aperto e facilmente accessibile, e ciò spiega il buon comportamento durante le ciclazioni ad alto C-rate e la stabilità osservata nelle prestazioni elettrochimiche.

Come accennato in precedenza, si è sviluppato un secondo metodo per produrre NVP/CNF sotto forma di catodi autoportanti, che consiste nel filtrare la soluzione del precursore NVP direttamente sul tessuto di nanofibre di carbonio mediante filtrazione Büchner. Finora, non sono stati presentati articoli che hanno studiato questo processo per la realizzazione di elettrodi specificamente pensati per impiego in batterie NIB. Questo studio preliminare è stato condotto per valutare l'opportunità di realizzare processi più veloci che potrebbero offrire un migliore controllo sul loading di materiale attivo e sull'ottimizzazione del processo di

deposizione. La tecnica qui impiegata è risultata molto semplice, usata di frequente nei laboratori chimici, che potrebbe consentire la preparazione degli elettrodi in modo rapido ed economico. Lo spessore del tessuto utilizzato per confrontare la bontà di questo metodo di produzione è di 50 μm , in modo da favorire una distribuzione omogenea del precursore NVP tra le nanofibre.

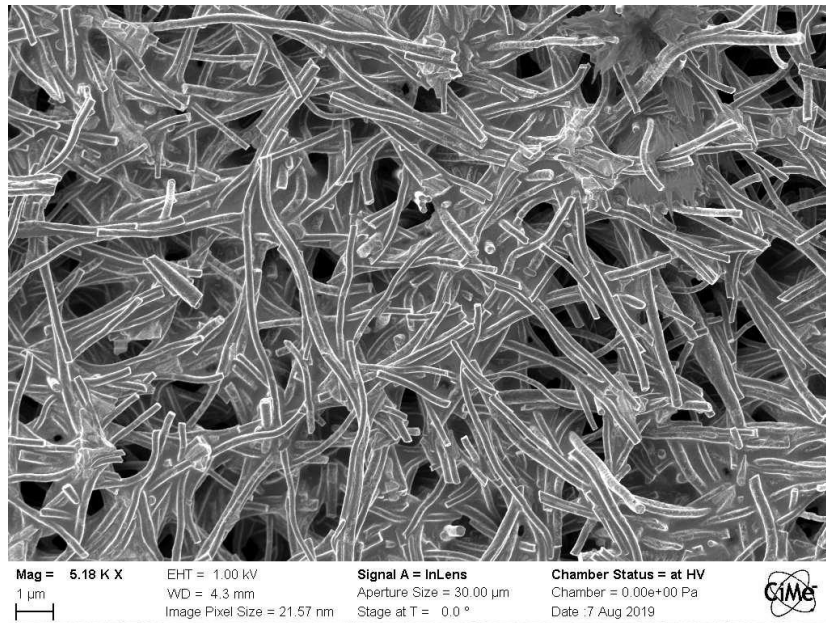


Figura 14: Analisi SEM post mortem dell'elettrodo CNF/NVP. Il SEI può essere apprezzato come occlusione dei pori.

Nelle immagini SEM registrate dopo la filtrazione (vedi **Figura 15**) sono ben visibili le particelle NVP. Il profilo di distribuzione del materiale attivo ha un picco sulla superficie del tessuto, ma le particelle NVP osservate hanno distribuzione casuale. Questo risultato suggerisce che la filtrazione potrebbe essere un modo efficace per controllare al meglio il loading e l'effettivo caricamento delle nanoparticelle di materiale attivo sul supporto rispetto al rivestimento per immersione.

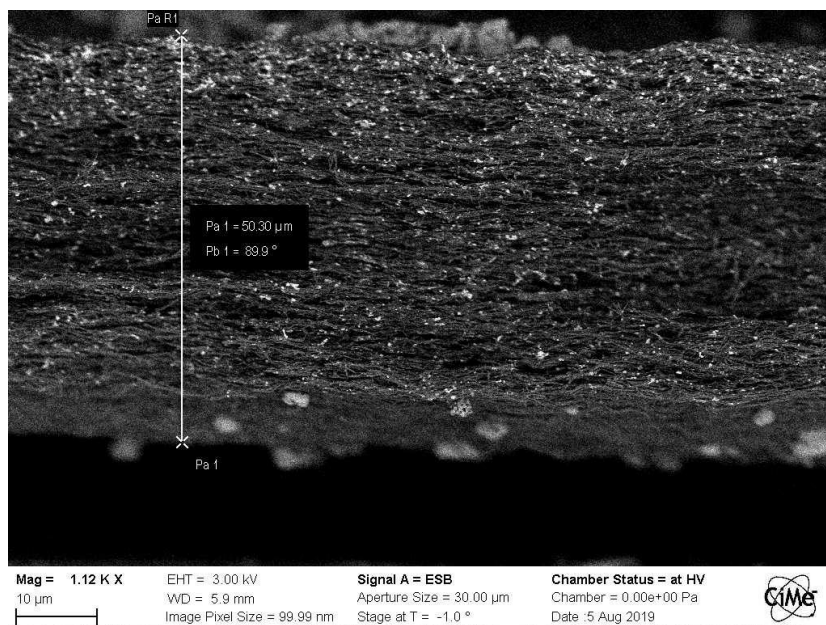


Figura 15: Immagine SEM (elettroni secondari) dell'elettrodo CNF/NVP prodotto per filtrazione Buchner. Lo spessore (50 μm) è riportato.

Attualmente, i risultati preliminari hanno mostrato che la fase di cristallizzazione NVP necessita di ulteriori indagini. Questa procedura ha richiesto un diverso processo di pirolisi al fine di ottimizzare il tessuto di CNF, processo che non risultava l'ideale per il contemporaneo ottenimento di NVP cristallino. Il diffrattogramma XRD registrato per il campione pirolizzato non ha mostrato i picchi tipici della fase cristallina NVP (Figura 16). In ogni caso, alcuni test elettrochimici e principalmente i risultati del CV hanno indicato la probabile presenza di NVP amorfo con il picco di ossidazione registrato a 3.40 V vs. Na⁺/Na.

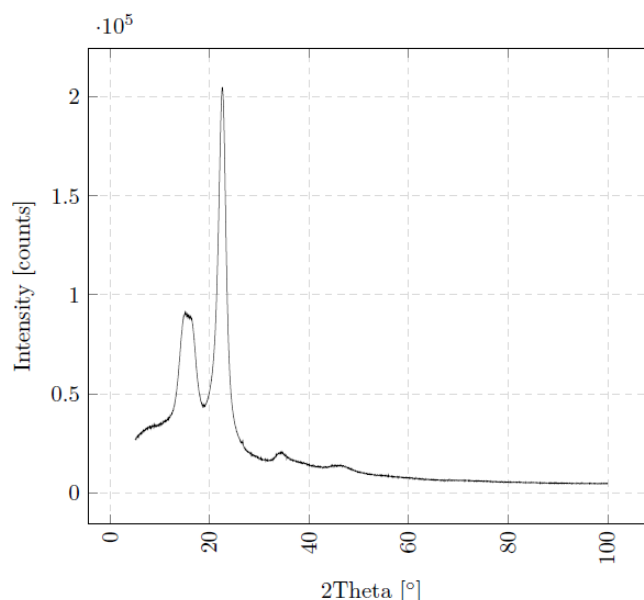


Figura 16: Diffrazione XRD del campione CNF/NVP ottenuto per filtrazione Buchner trattato a 800 °C per 2 ore.

Chiaramente, i risultati relativi a questa nuova procedura di preparazione sono altamente preliminari, ma sicuramente incoraggianti e, tenendo conto della notevole facilità nel controllare il loading di particelle di materiale attivo oltre alla contemporanea realizzazione di elettrodi autosupportati con notevoli caratteristiche meccaniche e di stabilità termica, motivano a ulteriori sforzi e ricerche in questa direzione, i cui risultati verranno presentati in futuro.

2.9 Assemblaggio e prestazioni in cella completa a ioni sodio

Come discusso nei paragrafi precedenti l'elettrodo autoportante di CNF/NVP potrebbe non solo migliorare la cinetica di reazione attraverso un reticolo poroso e conduttivo, ma anche evitare l'influenza dei collettori di corrente o di altri componenti (e.g., i leganti) sulla prestazione generale in cella, soprattutto nell'ottica di sviluppo di celle complete a ioni di metalli alcalini, dove peso e volumi sono fattori di fondamentale importanza pratica.

A tal proposito, per confermare le promettenti prospettive riguardo l'uso dell'elettrodo di CNF/NVP in celle il più possibili vicine a quelle utilizzate nella pratica commerciale con configurazione a 2 elettrodi, l'elettrodo è stato accoppiato con un anodo composito ottenuto impiegando uno dei materiali carboniosi sintetizzati a partire da varie fonti di scarto naturali presentati nell'ambito del precedente rapporto tecnico (LA 2020), nello specifico quello ottenuto da cellulosa nanocristallina (CNC), che aveva mostrato le migliori caratteristiche elettrochimiche in celle su scala da laboratorio principalmente a base sodio. La cella in oggetto è stata testata a temperatura ambiente in termini di ciclazione galvanostatica a vari regimi di corrente (C-rate, calcolato sulla base della capacità teorica del materiale attivo catodico), al fine di ottenere valori di capacità specifica e rate capability a differenti regimi di corrente, usando lo stesso elettrolita a base di carbonati organici standard usato nei precedenti esperimenti.

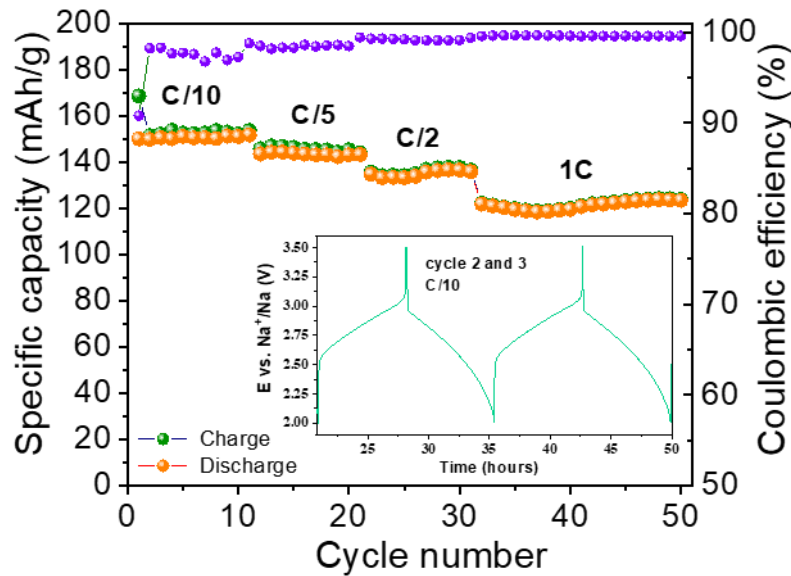


Figura 17: Test elettrochimico a temperatura ambiente (ciclazione galvanostatica) della cella agli ioni di sodio su scala da laboratorio assemblata con il catodo autosupportato CNF/NVP e un anodo composito a base CNC in elettrolita liquido: grafico della capacità specifica vs. numero di cicli a diversi regimi di corrente (da C/10 a 1C calcolato vs. la capacità specifica teorica dell'elettrodo CNF/NVP). Il riquadro mostra due profili rappresentativi del potenziale di carica/scarica vs. tempo della cella agli ioni di sodio.

I risultati della ciclazione sono mostrati in **Figura 17**, da cui si evince il comportamento della cella Na-ione in termini di capacità specifica in diversi cicli al variare del regime di corrente (da C/10 a 1C) e i profili galvanostatici (potenziale vs tempo) del secondo e terzo ciclo a regime di C/10. I risultati sono molto interessanti: la caduta di tensione nel passaggio dalla carica alla scarica risulta molto lieve, il che indica una bassa resistenza interna della cella.

Complessivamente, la cella dimostra una buona tenuta di capacità specifica fino al regime di 1C e, dopo i primi cicli di attivazione a basso regime (C/10), opera con un'eccellente efficienza Coulombica (oltre il 99.5%), fattore fondamentale per applicazioni reali di lunga durata. I valori di capacità specifica sono degni di nota ($>150 \text{ mAh g}^{-1}$ a C/10, $>140 \text{ mAh g}^{-1}$ a C/5; $>130 \text{ mAh g}^{-1}$ a C/2; e circa 120 mAh g^{-1} a 1C), con profili stabili ad ogni regime di corrente testato, e complessivamente un ottimo mantenimento dei valori di capacità specifica.

E' stata effettuata anche un'analisi EIS sulla cella, con configurazione a 3 elettrodi che include un elettrodo di riferimento, prima e dopo la ciclazione a temperatura ambiente. L'analisi EIS ha mostrato una tipica impedenza dominante del catodo, in quanto l'aumento di resistenza al trasferimento di carica è maggiormente attribuibile all'interfaccia NVP/elettrolita, mentre l'interfaccia CCNC/elettrolita contribuisce principalmente alla resistenza alla diffusione della fase solida nel range di basse frequenze. Complessivamente, si sono osservate piccole variazioni di resistenza e di forma e dimensione dei profili di impedenza, con variazioni trascurabili nell'intercetta alle alte frequenze, ma nessuna caduta di potenziale ohmico e un aumento piuttosto limitato dell'impedenza a basse frequenze.

I risultati mostrati in termini di risposta alla ciclazione della cella Na-ione completa NVP/CNF | CNC, hanno confermato le promettenti prospettive dell'elettrodo autosupportato a base di NVP/CNF. Un confronto diretto con altri risultati in letteratura risulta difficile a causa della mancanza di lavori improntati specificatamente sulla realizzazione di elettrodi autosupportati di questo tipo, a loro volta accoppiati con anodi a base di fibre di cellulosa di scarto, sulla loro carbonizzazione e uso in batterie agli ioni di sodio. Nel complesso, possiamo però anticipare che gli elettrodi sviluppati nel corso di queste annualità hanno proprietà molto interessanti per quanto riguarda le applicazioni in sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia.

3 Conclusioni

Nel corso di questo report tecnico, sono stati presentati i risultati relativi alla realizzazione e successiva caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica in celle a ioni sodio su scala da laboratorio di elettrodi compositi NVP/CNF, che sono stati preparati a partire da nanofibre di carbonio elettrofilate. Inizialmente sono stati studiati in dettaglio tessuti di CNF elettrofilati, stabilizzati e carbonizzati, al fine di ottimizzare i parametri di processo e la morfologia del tessuto CNF. NVP è un materiale catodico di tipo NASICON promettente per la tecnologia di accumulo elettrochimico a ioni di sodio. Per sfruttare appieno la capacità energetica di questo materiale e, contemporaneamente, raggiungere un design migliorato dell'intera cella, abbiamo qui suggerito un approccio alternativo, che migliora le proprietà di trasporto dell'elettrodo. Gli elettrodi autoportanti NVP/CNF sono stati preparati per dip-coating o per filtrazione Büchner, considerati metodi di realizzazione semplici e scalabili e che portano a valori effettivi di caricamento di materiale attivo notevoli. I risultati ottenuti in celle elettrochimiche su scala da laboratorio hanno confermato le buone prestazioni in ciclazione e l'alta capacità anche a elevati valori di C-rate del composito NVP/CNF: sono stati eseguiti più di 200 cicli, senza che si sia registrato un degrado rilevante delle prestazioni.

Nel complesso, abbiamo qui proposto un processo semplice, a basso costo e potenzialmente scalabile per fabbricare un elettrodo autosupportato su un tessuto di fibre di carbonio caricabile con materiali attivi di varie tipologie (sia per catodo, come dimostrato qui caricando NVP, oppure come anodo). Infatti, il concetto generale alla base della procedura di caricamento del supporto CNF non dipende e non è legato ad alcun materiale specifico e altri composti attivo oltre a NVP, opportunamente preparato, può eventualmente essere ottenuto allo stesso modo. Nel complesso, i risultati qui presentati dimostrano che prestazioni stabili e a lungo termine, possono essere ottenute per elettrodi autosupportati, pronti all'uso senza aggiunta di alcun additivo conduttivo per migliorarne le prestazioni, utilizzando procedure rapide e a basso costo, che sono adatte per essere scalate a livello industriale, grazie al risparmio di tempo ed energia, mettendo in luce così che questo tipo di materiali risultano candidati interessanti per future applicazioni nelle nuove generazioni di microbatterie 3D a base di ioni di metalli alcalini, quali sodio e litio, ma anche facilmente adattabili a tecnologie post-litio quali ad esempio litio-zolfo o litio-aria.

A tal proposito, per confermare le promettenti prospettive riguardo l'uso dell'elettrodo di CNF/NVP in celle il più possibili vicine a quelle utilizzate nella pratica commerciale, l'elettrodo è stato accoppiato con un anodo composito ottenuto impiegando cellulosa nanocristallina (CNC) di scarto carbonizzata. La cella in oggetto ha mostrato risultati complessivamente molto promettenti sia in termini di ciclazione galvanostatica (fino a oltre 150 mAh/g a C/10), che garantiscono la possibile realizzazione futura di NIBs con materiali sostenibili, sicuri, stabili, ottenuti a prezzi accessibili.

4 Riferimenti bibliografici

1. P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2930–2946
2. M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.* 2018, 30, 1800561.
3. B. Scrosati, *Solid-State Electron.* 2011, 15, 1623–1630.
4. A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 16103.
5. A. Mauger, C. M. Julien, *Ionics* 2017, 23, 1933–1947.
6. M. Bini, D. Capsoni, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli in *Rechargeable lithium batteries: from fundamentals to applications* (Eds.: by A. A. Franco) Woodhead Publishing Limited, 2015, 1–17.
7. A. Ponrouch, M. Rosa Palacín, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2019, 377, 20180297.
8. J.-M. Tarascon, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2010, 368, 3227–3241.
9. C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, *Nat. Rev. Mater.* 2018, 3, 18013.
10. C. Delmas, *Adv. En. Mat.* 2018, 8, 1–9.
11. S. Chen, C. Wu, L. Shen, C. Zhu, Y. Huang, K. Xi, J. Maier, Y. Yu, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1700431.
12. Q. Wang, M. Zhang, C. Zhou, Y. Chen, *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 16649–16654.
13. X. Xiang, Q. Lu, M. Han, J. Chen, *Chem. Commun.* 2016, 52, 3653–3656.

14. J. Yang, D.-W. Han, M. R. Jo, K. S. Y.-I. Kim, S.-L. Chou, H.-K. Liu, Y.-M. Kang, *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 1005–1009.
15. H. Li, Y. Bai, F. Wu, Y. Li, C. Wu, *J. Power Sources* 2015, 273, 784–792.
16. B. Zhang, Y. Yu, Z.-L. Xu, S. Abouali, M. Akbari, Y.-B. He, F. Kang, J.-K. Kim, *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1301448.
17. Y. Liu, F. Wang, L. Z. Fan, *Nano Res.* 2018, 11, 4026–4037.
18. T. Jin, Y. Liu, Y. Li, K. Cao, X. Wang, L. Jiao, *Adv. En. Mater.* 2017, 7, 1700087.
19. S. Yu, Z. Liu, H. Tempel, H. Kungl, R.-A. Eichel, *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 18304–18317.
20. Y. Peng, R. Tan, J. Ma, Q. Li, T. Wang, X. Duan, *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 14681–14688.
21. B. Zhang, F. Kang, J. M. Tarascon, J. K. Kim, *Prog. Mater. Sci.* 2016, 76, 319–380.
22. J.-W. Jung, C.-L. Lee, S. Yu, I.-D. Kim, *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 703–750.
23. L. Li, S. Peng, J. K. Y. Lee, D. Ji, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, *Nano Energy* 2017, 39, 111–139.
24. L. Wu, Y. Hao, S. Shi, X. Zhang, H. Li, Y. Su, L. Yang, S. Zhong, *Frontiers Chem.* 2018, 6, 1–9.
25. Q. Duan, B. Wang, J. Wang, H. Wang, Y. Lu, *J. Power Sources* 2010, 195, 8189–8193.
26. X. Cao, A. Pan, B. Yin, G. Fang, Y. Wang, X. Kong, T. Zhu, J. Zhou, G. Cao, S. Liang, *Nano Energy* 2019, 60, 312–323.
27. W. Yang, W. He, X. Zhang, G. Yang, J. Ma, Y. Wang, C. Wang, *ChemElectroChem* 2019, 6, 2020–2028.
28. X. Wan, K. Liu, P. Lei, W. Zheng, X. Xiang, M. Sun, *ChemElectroChem* 2018, 5, 2630–2635.
29. S. Li, Y. Dong, L. Xu, X. Xu, L. He, L. Mai, *Adv. Mater.* 2014, 26, 3545–3553.
30. L. Wu, S. Shi, X. Zhang, Y. Yang, J. Liu, S. Tang, S. Zhong, *Electrochim. Acta* 2018, 274, 233–241.
31. J. Liu, K. Tang, K. Song, P. A. van Aken, Y. Yu, J. Maier, *Nanoscale* 2014, 6, 5081–5086.
32. J. Lee, Y. H. Jeong, D. W. Cho, *Macromol. Mater. Eng.* 2014, 299, 1052–1061.
33. K. Liu, P. Lei, X. Wan, W. Zheng, X. Xiang, *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 532, 426–432.
34. R. Chen, Y. Hu, Z. Shen, P. Pan, X. He, K. Wu, X. Zhang, Z. Cheng, *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 12914–12921.
35. M. M. Coleman, R. J. Petcavich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1978, 16, 821–832.
36. M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1421–1432.
37. C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, 35, 928–933.
38. P. Suresh Kumar, R. Sahay, V. Aravindan, J. Sundaramurthy, W. Chui Ling, V. Thavasi, S. G. Mhaisalkar, S. Madhavi, S. Ramakrishna, *J. Phys. D* 2012, 45, 265302.
39. M. J. Song, T. Kim, Y. B. Kim, M. W. Shin, *Electrochim. Acta* 2015, 182, 289–296.
40. Z. L. Jian, C. C. Yuan, W. Z. Han, X. Lu, L. Gu, X. K. Xi, Y. S. Hu, H. Li, W. Chen, D. F. Chen, Y. Ikuhara, L. Q. Chen *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 4265–4272.
41. K. Saravanan, C. W. Mason, A. Rudola, K. H. Wong, P. Balaya, *Adv. Energy Mater.* 2013, 3, 444–450.
42. W. Song, X. Ji, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, J. Chen, M. Jing, F. Li, C. E. Banks, *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 5358–5362.
43. D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth, D. U. Sauer, *J. Power Sources* 2011, 196, 5334–5341.
44. M. Grossi, B. Riccio, *J. Sensors and Sensor Systems* 2017, 6, 303–325.
45. M. D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, R. Oesten, *Electrochim. Acta* 2000, 45, 1781–1789.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CG = ciclazione a corrente costante, galvanostatica
CNC = cellulosa nanocristallina
CNF = nanofibre di carbonio (supporto)
CV = voltammetria ciclica
DMAC = N,N-dimetilacetammide
DTG = termogravimetria differenziale
EC = etilencarbonato
EDX = dispersione di energia a raggi X
ESS = efficiente sistema di stoccaggio dell'energia
EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica
FESEM = microscopia elettronica a scansione
FTIR = spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standard
LIB = batterie agli ioni di litio
LMO = ossidi metallici a strati
Na-CMC = sale sodico di carbossimetilcellulosa
NASICON = materiali conduttori super ionici di ioni sodio
NIB = batterie agli ioni di sodio
NMP = N-metilpirrolidone
NPs = nanoparticelle
NVP = elettrodo polianionico del tipo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
PC = carbonato di propilene
PI = poliimmide
PVA = alcol polivinilico
PVdF = polivinilidenfluoruro
SEI = Solid Electrolyte Interface layer
SEM = microscopio elettronico a scansione
SOC = stato di carica
TEM = microscopia elettronica in trasmissione
TGA = analisi termogravimetrica
UE = Unione Europea
VC = vinilene carbonato
XRD = diffrazione di raggi X

Breve curriculum scientifico del gruppo di lavoro (Prof. C. GERBALDI, GAME Lab – Politecnico di Torino) impegnato nell'attività

Fondato nel 1859, il Politecnico di Torino è un'istituzione leader in Italia e in Europa nel campo della ricerca tecnico-scientifica, con un budget annuale di circa 300M€ e >33.000 studenti iscritti a corsi accademici di vari livelli, inclusi dottorato di ricerca e master di I e II livello (15% di studenti internazionali). Il Politecnico è un centro di eccellenza per l'educazione e la ricerca in ingegneria, architettura, design e progettazione e lavora in stretta collaborazione con il sistema socioeconomico. E' un'università in cui l'istruzione e la ricerca si completano a vicenda e creano sinergie al fine di soddisfare le esigenze del sistema economico, della comunità locale e, soprattutto, dei suoi studenti. Nel novembre 2013, il Politecnico è stato premiato dalla CE con l'etichetta "Eccellenza delle risorse umane nella ricerca", riconoscendo il suo impegno nell'offrire a ricercatori da tutto il mondo un ambiente positivo e stimolante. Il Politecnico fa parte di alcune delle principali reti interuniversitarie europee, come CESAER, CLUSTER, EUA, Sefi, TIME. Il Politecnico impiega ca. 900 persone tra professori e ricercatori di ruolo. Ogni anno, stipula circa 800 contratti con industrie, istituzioni finanziate dal governo, organizzazioni locali. Può inoltre contare su una grande esperienza sia in progetti scientifici che in gestione amministrativa, con oltre 230 progetti del 7° PQ (66 M€). A questo proposito, è attualmente coinvolto in 175 progetti di ricerca e innovazione finanziati da Horizon2020 con un contributo totale di oltre 60 M€.

Il Prof. Claudio GERBALDI (CG), responsabile del gruppo di lavoro impegnato nell'attività, ha iniziato la sua carriera al Politecnico nel 2003 come studente di dottorato dopo la Laurea in Chimica presso l'Università di Torino. CG ha conseguito il dottorato di ricerca in scienza e tecnologia dei materiali nel 2006, discutendo una tesi dal titolo "Materiali mesoporosi e LiFePO_4 nanostrutturato come catodi per batterie secondarie agli ioni di litio: sintesi e caratterizzazione". Dopo circa 5 anni di lavoro di ricerca post-doc focalizzato alla preparazione di materiali per elettrodi ed elettroliti, assemblaggio in celle agli ioni di litio e loro caratterizzazione (nell'ambito di numerosi progetti di ricerca finanziati dalla Regione Piemonte e dal MIUR), nel 2011 CG è diventato Assistant Professor al Politecnico (settore CHIM/07: Principi di chimica per le tecnologie applicate) ruolo che ha ricoperto fino al novembre 2014 presso il Dipartimento DISAT di Scienze Applicate e Tecnologia. In tal periodo, l'attività di ricerca si è focalizzata su vari argomenti nel campo della scienza dei materiali, dell'elettrochimica e delle sue applicazioni, in particolare relativamente alla preparazione, studio e caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica di materiali per elettrodi nanostrutturati e elettroliti polimerici innovativi da impiegare in sistemi di accumulo, produzione e conversione di energia quali batterie agli ioni di litio e in celle solari DSSC di terza generazione. Nel novembre 2014, CG è diventato Professore Associato (settore CHIM/07) presso il Politecnico di Torino e nel dicembre 2019 ha assunto il ruolo di Professore Ordinario presso lo stesso ateneo. E' docente titolare da 11 anni di corsi di Chimica al primo anno di ingegneria (8 CFU, >250 studenti l'uno), di Chimica Organica e di Tecnologie di accumulo elettrochimico dell'energia. Ha inoltre prestato attività di supporto alla didattica per diversi anni (e.g. esercitazioni pratiche in classe e in laboratorio, tutoraggio).

CG coordina (o ha coordinato) l'attività di ricerca di Post-Doc (12), ricercatori (3) e dottorandi (15), e ha supervisionato e attualmente supervisiona diversi studenti dei Corsi di Laurea in Ingegneria Chimica nello sviluppo dei loro lavori di tesi sperimentale per la laurea triennale (28) e magistrale (15). Nel corso degli anni, l'attività scientifica di CG si è focalizzata su vari argomenti di ricerca nei campi della chimica fisica, della catalisi, della scienza dei materiali, dell'elettrochimica e sue applicazioni, in particolare quelle legate alla preparazione, allo studio e alla caratterizzazione di materiali elettrodici nanostrutturati ed elettroliti polimerici innovativi per sistemi di accumulo, produzione e conversione dell'energia quali, in particolare, batterie agli ioni di litio/sodio, celle a combustibile e, più recentemente, celle solari di terza generazione (e.g., celle solari sensibilizzate a colorante - DSSC e a perovskite), dispositivi fotoelettrocromici e integrati DSSC-EDLC. In questo contesto, la ricerca è stata rivolta allo studio e allo sviluppo di materiali innovativi con elevate prestazioni e basso impatto ambientale ottenuti attraverso l'uso e l'ottimizzazione di procedure preparative originali, pulite, semplici, economiche e facilmente scalabili a livello industriale. Attualmente, CG è il coordinatore/responsabile del Gruppo di ricerca per i Materiali Applicati e l'Elettrochimica (GAME Lab, vedasi la pagina Facebook in cui i risultati del gruppo sono aggiornati tempestivamente e costantemente - <https://it-it.facebook.com/GAMELabPoliTO/>) presso il Dipartimento DISAT del Politecnico di Torino, gruppo composto

attualmente da 1 RTD-B, 1 RTD-A, 1 tecnico laureato, 2 ricercatori Post-Doc, 5 dottorandi e numerosi studenti di tesi di laurea triennale/magistrale.

La missione specifica del GAME Lab è sviluppare e caratterizzare in maniera completa e approfondita sistemi innovativi di conversione ed accumulo dell'energia elettrochimica, che si dimostrano fondamentali al giorno d'oggi per sfruttare appieno il potenziale delle future tecnologie che richiedano elevate prestazioni, come l'elettronica smart, l'accumulo da fonti rinnovabili ed il trasporto elettrico. Gli interessi e le competenze del GAME Lab includono lo sviluppo di materiali ecocompatibili (elettrodi nanostrutturati ed elettroliti polimerici sicuri), la loro caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica, e lo studio di sistemi innovativi per dispositivi ad alte prestazioni, leggeri e a basso costo, come batterie ricaricabili a base di ioni litio/sodio, celle litio-zolfo, dispositivi fotovoltaici di nuova generazione (celle solari sensibilizzate a colorante - DSSC e a perovskite) e dispositivi fotoelettrocromici, in stretta collaborazione con università e centri di ricerca in tutto il mondo e con collegamenti efficaci con l'industria e l'UE. Le strutture di ricerca del GAME Lab sono disponibili e visualizzabili al seguente [link](#). Dal 2011 ad oggi, CG è membro effettivo del collegio di dottorato in scienza e tecnologia dei materiali e membro effettivo del Collegio dei Docenti in Ingegneria energetica. Dal 2016 ad oggi, è membro permanente del Collegio dei Docenti in ingegneria dei materiali. Dal 2019 ad oggi, è membro effettivo del collegio elettorale DISAT, in carica per l'elezione di: i) capo dipartimento, ii) membro del CPD, iii) membro del Consiglio della Scuola Master, iv) membri del Consiglio di Dipartimento. Dal 2016 ad oggi, è membro (delegato per l'Istituto di Chimica) delle Commissioni dipartimentali per le relazioni media e comunicazioni, per la ricerca e per il trasferimento tecnologico.

CG è autore di ca. 160 articoli di ricerca scientifica su riviste ISI (> 8000 citazioni totali, h-index 59, fonte SCOPUS 03/2022), 5 brevetti internazionali, 6 capitoli di libri. Tra gli altri, è stato visiting scientist presso MIT (USA), Hunter College-CUNY (USA), Cambridge Graphene Centre (Regno Unito) e ha partecipato a >60 conferenze nazionali/internazionali (> 80 comunicazioni orali e/o poster), 12 invited/keynote speaker. CG è consigliere eletto della divisione di elettrochimica della società chimica italiana, in carica per i trienni 2017-2019 e 2020-2022. CG è affiliato al consorzio INSTM, partecipante alla GRAPHENE Flagship ICT e partner (Politenico) dell'imminente nuova iniziativa di ricerca dell'UE BATTERY 2030+, membro dell'associazione EERA-AMPEA nell'area di ricerca sull'accumulo dell'energia. CG è stato organizzatore e chair del congresso GEI 2018 (Giornate dell'elettrochimica italiana, Sestriere, 21-25/01/2018), membro dei comitati scientifico e organizzatore della Scuola Internazionale di Elettrochimica (ISSE 2019, 19-23/05/2019, Castellammare del Golfo, TP) e Symposium Organizer del Symposium 6 "Batteries into the Future: from Advanced Lithium-Ion Systems to Novel Chemistries and Architectures" del ISE 2018 meeting annuale della International Society of Electrochemistry (2-7/09/2018, Bologna). CG è membro dell'Editorial Board delle riviste internazionali ISI Materials Today Sustainability (Elsevier) e Polymers (MDPI) e Associate Editor di Batteries (MDPI). CG è Chair del Centro di Riferimento Nazionale INSTM per l'accumulo Elettrochimico dell'Energia (GISEL).

CG vanta numerose collaborazioni con università e centri di ricerca italiani, tra cui: IIT, Univ. Napoli "Federico II", Univ. Milano "Bicocca", Univ. Roma "La Sapienza", ENEA Casaccia. CG collabora attivamente e/o partecipa a progetti di ricerca con università e centri di ricerca internazionali di alto livello, sia europei che extra europei, quali: CEA-Leti/Liten, POLYMAT, Max Planck Inst. Solid State Research, EPFL, Univ. Uppsala, Univ. Limerick, Univ. Wien, College de France Paris, Tyndall, CUNI Univ. New York, CIDETEC, TOYOTA Motor Europe, Solvay Specialty Polymers, ENI EniProgetti, CRF, Lithops-FAAM (Gruppo SERI).

CG è coordinatore scientifico (PI) dell'unità di ricerca del Politecnico di Torino nei seguenti progetti di ricerca nazionali/internazionali, finanziati attraverso un processo di peer review: EU H2020 "SUNRISE" (2021-2025, GA under agreement) MSCA ITN-ETN "POLY STORAGE" (2020-2024), PRIN 2017 "TRUST" (2019-2022), EU H2020 "Si-DRIVE" (2019-2023, GA 814464), EU H2020 "ENABLES" (2018-2022, GA 730957), nonché di una serie di progetti/contratti di ricerca nazionali e internazionali con ENIProgetti, TOYOTA MOTOR EUROPE, SOLVAY ed ENEA (PAR 2016/17/18 e PTR 2019-21).

Presso il Politecnico di Torino, CG può usufruire della rinomata competenza nella sintesi e caratterizzazione/modellizzazione di materiali polimerici e miscele funzionali polimerizzabili con una vasta gamma di additivi organici/inorganici per applicazioni in batterie/supercapacitori e dispositivi fotovoltaici. Infrastrutture, conoscenze e attrezzature di laboratorio sono adatte ai compiti proposti nell'attività di ricerca in oggetto.