

Ricerca di Sistema elettrico



MATERIALI ELETTRICI INNOVATIVI E SOSTENIBILI PER LE BATTERIE SODIO IONE: DALLA SINTESI ALLA VALIDAZIONE IN UNA CELLA. (LA1.15)

Francesco Bozza, Rosa Chierchia, Maria Montanino, Annalisa Aurora, Anna De Girolamo
Del Mauro, Giuliano Sico, Claudia Paoletti, Giovanni Battista Appetecchi.

MATERIALI ELETTRODICI INNOVATIVI E SOSTENIBILI PER LE BATTERIE SODIO IONE: DALLA SINTESI ALLA VALIDAZIONE IN UNA CELLA

F. Bozza¹, R. Chierchia¹, M. Montanino¹, A. Aurora¹, A. De Girolamo Del Mauro², Giuliano Sico³,
Claudia Paoletti¹, Giovanni Battista Appetecchi¹.

¹ TERIN-DEC-ACEL, C.R. Casaccia ²TERIN-SPV-DIN ³SSPT-TIMAS-CMS

Giugno 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano
Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: **Decarbonizzazione**

Progetto: **Tema di ricerca 1.2 - Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e
termico.**

Linea di attività: **LA 1.15**

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Margherita Moreno, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Francesco Bozza

Mese inizio previsto: **19**

Mese inizio effettivo: **19**

Mese fine previsto: **36**

Mese fine effettivo: **36**

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia
per la collaborazione alle attività svolte

Indice

1	Risultati attesi	7
1.1	Materiali anodici	7
1.2	Materiali catodici	7
1.3	Manufacturing	7
1.4	Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici	7
2	Risultati ottenuti	8
2.1	Materiali anodici	8
2.2	Materiali catodici	11
2.3	Manufacturing	13
2.4	Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici	16
3	Prodotti attesi	16
3.1	Materiali anodici	16
3.2	Materiali catodici	16
3.3	Manufacturing	17
3.4	Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici	17
4	Prodotti ottenuti	17
4.1	Materiali anodici	17
4.2	Materiali catodici	17
4.3	Manufacturing	17
4.4	Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici	18
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	18
5.1	Materiali anodici	18
5.2	Materiali catodici	18
5.3	Manufacturing	19
5.4	Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici	19
6	Sintesi delle attività svolte	19
6.1	Materiali anodici	19
6.2	Materiali catodici	19
6.3	Manufacturing	19
6.4	Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici	19
7	Dettaglio delle attività svolte	20
7.1	Materiali Anodici	20
7.2	Materiali catodici	22

7.3	Manufacturing	28
7.4	Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici.....	31
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	33
9	Publicazioni scientifiche.....	33
10	Eventi di disseminazione	34
-	M. Montanino "Stampa rotocalco per la produzione di batterie Litio-ione e Sodio-ione", Oral @ WS Salina 2024.....	34

Indice delle figure

Figura 1 - Modifica titolo nelle proprietà del documento.....	6
Figura 2 - immagine d'esempio.....	8
Figura 3 Compressione immagini	9
Figura 4- materiale carbonioso di tipo Hard Carbone + SiO ₂ (pirolisi con gel di Silice)	8
Figura 5- materiale carbonioso di tipo Hard Carbon dopato con Silicio (pirolisi con tetracloruro di Silicio).....	9
Figura 6 ; irraggiamento a 10 KGy (file: CP_2910_1459_2024.ch019).....	9
Figura 7: irraggiamento a 40 KGy (file: CP_2910_1550_2024.ch021)	9
Figura 8: irraggiamento a 200 KGy (file: CP_2009_1424_2024.ch016)	9
Figura 9: irraggiamento a 12 KGy (file: CP_1045_2405_2023.ch005)	10
Figura 10: irraggiamento a 33 KGy (file: CP_1049_2405_2023.ch007).....	10
Figura 11: irraggiamento a 150 KGy (file: CP_1045_2405_2023.ch007).....	10
Figura 12: 30 cicli di carica e scarica a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2V	10
Figura 13: 70 cicli di carica e scarica a 5 C-rate diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C	11
Figura 14: confronto tra le ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per Na _{0.84} Ca _{0.1} Fe _{0.27} Mn _{0.63} O ₂ e Na _{0.84} Li _{0.1} Ni _{0.27} Mn _{0.63} O ₂ nell'intervallo 1.5-4.5 V	12
Figura 15: attività redox dell'ossigeno a voltaggi maggiori di 4V nel materiale di stechiometria Na _{0.84} Li _{0.1} Ni _{0.27} Mn _{0.63} O ₂	12
Figura 16: Profili di capacità in funzione dei cicli e relative immagini al microscopio ottico (ingrandimento 50x) di elettrodi realizzati con Na _{0.44} MnO ₂ in mezzo 100% H ₂ O (sopra) e H ₂ O:CH ₃ OH nel rapporto 1:1 (sotto).....	13
Figura 17: immagini al microscopio ottico di elettrodi realizzati con Na _{0.44} MnO ₂ e diversi dispersanti in quantità del 2% formulazione	14
Figura 18: profili di capacità in funzione del numero di cicli (sopra) e di voltaggio in funzione della capacità, ottenuti con l'elettrodo realizzato con Na _{0.44} MnO ₂ e usando Disperbik 2015 come dispersante.....	14
Figura 19: profili di capacità in funzione del numero di cicli (sopra) e di voltaggio in funzione della capacità ottenuti con l'elettrodo realizzato con Na _{0.44} MnO ₂ usando Triton X-100 come dispersante.....	15
Figura 20: catodo ottenuto con tecnica a rotocalco a diverse condizioni di macinazione.....	16
Figura 21: Immagine SEM dell'HC ottenuto in presenza di SiCl ₄ : a 500X ingrandimenti (a) e a 5KX.....	20
Figura 22 Fig. A sinistra è riportato lo spettro XRD dell'HC ottenuto con SiO ₂ . Si vede il SiO ₂ (picchi stretti e definiti) poi si intravede un piccolo picchetto legato alla grafite (ca. 26.6 θ). A destra è riportato lo spettro dell'HC ottenuto in presenza di SiC	21
Figura 23: preparazione del materiale anodico	21

Figura 24: diffrattogrammi delle polveri di NLFMO, NCFMO, NMFMO e NKFM0.	23
Figura 25: fig. 2: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C-rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NLFMO	23
Figura 26: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C-rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NCFMO	24
Figura 27: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C-rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NMFMO	24
Figura 28: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C-rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NKFM0	24
Figura 29: ciclovoltammetrie per NLFMO nell'intervallo 1.5V-4.5V ad una velocità di scansione di 0.1V/s.....	25
Figura 30: ciclovoltammetrie per NCFMO nell'intervallo 1.5V-4.5V ad una velocità di scansione di 0.1V/s.....	26
Figura 31: ciclovoltammetrie per NMFMO nell'intervallo 1.5V-4.5V ad una velocità di scansione di 0.1V/s.....	26
Figura 32: ciclovoltammetria ed analisi ex-situ XPS per Na _{0.84} Li _{0.1} Ni _{0.27} Mn _{0.63} O ₂ a stati di carica maggiori di 4V.....	27
Figura 33: ex-situ XRD per Na _{0.84} Li _{0.1} Ni _{0.27} Mn _{0.63} O ₂ a stati di carica maggiori di 4V	27
Figura 34: Immagini SEM degli strati stampati rotocalco sovrapponendo 15 strati di inchiostro che ha subito ball-milling per 15 minuti (A, A') e 60 minuti (B, B') a diversi ingrandimenti	30
Figura 35: Immagini SEM di anodi stampati rotocalco da inchiostro che ha subito ball-milling per 3 ore sovrapponendo 10 strati (A, A') e 15 strati (B, B') a diversi ingrandimenti.	30
Figura 36: ciclazioni galvanostatiche per gli anodi ottenuti per rotocalco	31
Figura 37: Struttura chimica degli ioni costituenti i liquidi ionici N1114FSI e EMIFSI. Le immagini riportano un confronto tra test di ignizione eseguiti su elettroliti organici (sinistra) e liquidi ionici (destra).	32
Figura 38: Dipendenza della conducibilità ionica in funzione della temperatura per le formulazioni elettrolitiche 0,9N1114FSI-0,1NaTFSI e 0,9EMIFSI-0,1NaTFSI.	33
Figura 39: Voltammetrie anodiche (pannello A) e catodiche (pannello B), eseguite su celle Na ⁰ /Carbone, contenenti le formulazioni elettrolitiche 0,9N1114FSI-0,1NaTFSI e 0,9EMIFSI-0,1NaTFSI.	33

Indice delle tabelle

Tabella 1- Esempio tabella	10
Tabella 2: confronto tra i valori di capacità specifica ottenuti per i 4 catodi in esame e confrontati con i valori ottenuti per il catodo di riferimento Na _{0.84} Li _{0.1} Ni _{0.27} Mn _{0.63} O ₂	25
Tabella 3: formulazioni inchiostri per tecnica rotocalco.....	29
Tabella 4: caratteristiche stese anodiche ottenute.....	31

1 Risultati attesi

Le attività di ricerca della linea LA1.15 sono rivolte allo sviluppo e di materiali elettrodi avanzati per le batterie sodio ione. Sono state ottimizzate le composizioni di nuovi materiali da utilizzare sia per l'elettrodo catodico sia per l'elettrodo anodico, nell'ottica di ridurre la quantità di materiali critici utilizzati. Sono state ottimizzate formulazioni di inchiostri nell'ottica di utilizzare solventi sostenibili perché a base acquosa. Inoltre sono state studiate formulazioni a base di liquidi ionici quali elettroliti.

1.1 Materiali anodici

Ottimizzazione di un processo post sintesi di attivazione per materiali carboniosi a base hard carbon (HC) sintetizzati nei nostri laboratori del CR Casaccia. Le prestazioni della batteria assemblata con HC di nuova sintesi ed attivati si riterranno valide in seguito a:

-20 cicli di carica e scarica a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2V

-70 cicli di carica e scarica a 5 C_{rate} diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10 C

1.2 Materiali catodici

Sintesi e caratterizzazione di ossidi lamellari di stechiometria del tipo $Na_{0.84}(Mg/K/Ca/Li)_{0.10}Fe_{0.27}Mn_{0.63}O_2$, validato in semicella con vita utile >100 cicli e nell'intervallo di voltaggio 1.5V - 4.5V.

Monitoraggio dell'attività redox dell'ossigeno nel materiale di riferimento $Na_{0.84}Li_{0.10}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2$ tramite ex-situ XRD ed ex-situ XPS

1.3 Manufacturing

Produzione di elettrodi per batterie Na-ione con due diverse tecniche e composizione (dr. Blade e stampa rotocalco) validati in semi cella con cicli galvanostatici di 10 cicli di carica e scarica a C/10 e a vari rate ove il materiale lo consenta.

Realizzazione e caratterizzazione di almeno tre formulazioni di slurry e inchiostri. Produzione e caratterizzazione di almeno tre elettrodi con le suddette formulazioni. Studio delle correlazioni dei parametri di processo con le proprietà dei nastri elettrodi. Misura delle prestazioni di vita ciclica e di ritenzione di capacità di celle.

1.4 Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici

Nell'ambito della presente Linea di attività è stato previsto uno screening di opportuni liquidi ionici da impiegare come solventi alternativi a quelli organici (infiammabili e volatili) in batterie sodio-ione al fine di incrementare il tenore di sicurezza e affidabilità del dispositivo. I liquidi ionici sono sali fusi (costituiti da ioni organici/inorganici) alla temperatura ambiente i quali, a causa delle loro interessanti peculiarità chimico-fisiche, sono stati proposti come componenti sostitutivi a quelli organici.

2 Risultati ottenuti

2.1 Materiali anodici

In questa linea di attività, partendo dai materiali studiati nella LA1.14 e da prodotti commerciali, si è proceduto alla sperimentazione di processi chimici o trattamenti di esposizioni a radiazioni γ per modificare la struttura chimica del materiale carbonioso, incidendo sui gruppi ossigenati e sul grado di grafitizzazione degli HC, utilizzato come materiale elettrodico. Questi trattamenti sono necessari per soddisfare le elevate prestazioni richieste per le applicazioni pratiche delle NIB, agendo su ad es. l'elevata capacità reversibile, l'elevata efficienza coulombica iniziale e la lunga durata dei cicli di vita.

Ad oggi diverse strategie sono state proposte per migliorare lo stoccaggio del Na tra queste la più comune ed efficace è il drogaggio eteroatomico, che può aumentare il contenuto di gruppi funzionali organici, i difetti sulla superficie e la spaziatura dello strato di carbonio degli HC aumentando la loro reattività e la conduttività elettronica.

Nella ricerca coinvolta nella LA 1.15 è stato effettuato un trattamento di dopaggio dell'HC attraverso l'introduzione del dopante durante la pirolisi della lignina con lo scopo di migliorare le sue caratteristiche come anodo per le NIB. Il dopaggio consiste nell'aggiunta di piccole quantità di elementi chimici (dopanti) al carbonio per modificarne le proprietà elettriche e chimiche. I dopanti dovrebbero influire sia sulle caratteristiche morfologiche che sulla densità di energia del HC, ma può anche avere effetti negativi sulla stabilità chimica e sull'efficienza delle NIB.

Di seguito, sono illustrati i grafici (da Figura 1 a Figura 12) risultanti dai test elettrochimici condotti per validare le proprietà e le prestazioni del materiale sintetizzato o ottenuto da processi post sintesi.

Tutti gli HC sintetizzati mostrano un profilo di scarica e carica tipico di questi materiali, in cui è possibile identificare due fenomeni principali di inserzione dello ione Sodio. Sotto gli 0,1V l'inserzione è caratterizzata da un processo di assorbimento mentre sopra gli 0,1V da un processo di intercalazione. La capacità specifica su HC trattati o pirolizzati in presenza di dopante non risulta superiore a quella ottenuta dal materiale studiato nella L.A. 1.14. Solamente per i test sul materiale presodiato si sono ottenuti dei buoni risultati.

- materiale carbonioso di tipo Hard Carbone + SiO₂ (pirolisi con gel di Silice)

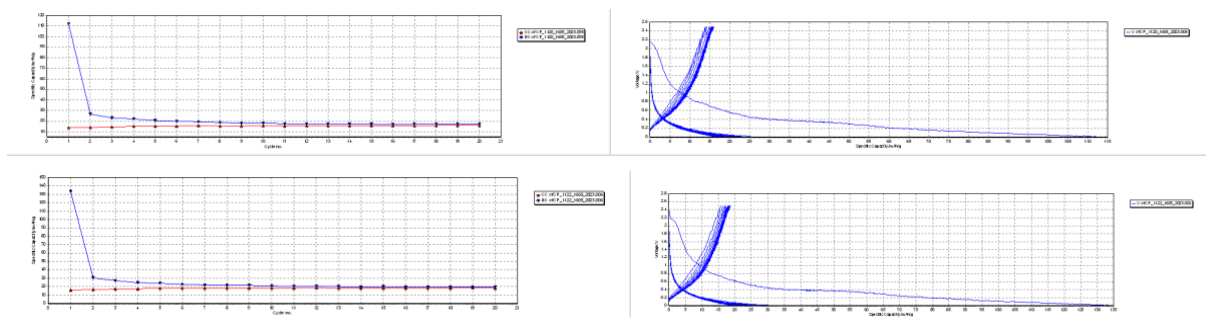


Figura 1- materiale carbonioso di tipo Hard Carbone + SiO₂ (pirolisi con gel di Silice)

- materiale carbonioso di tipo Hard Carbon dopato con Silicio (pirolisi con tetracloruro di Silicio)

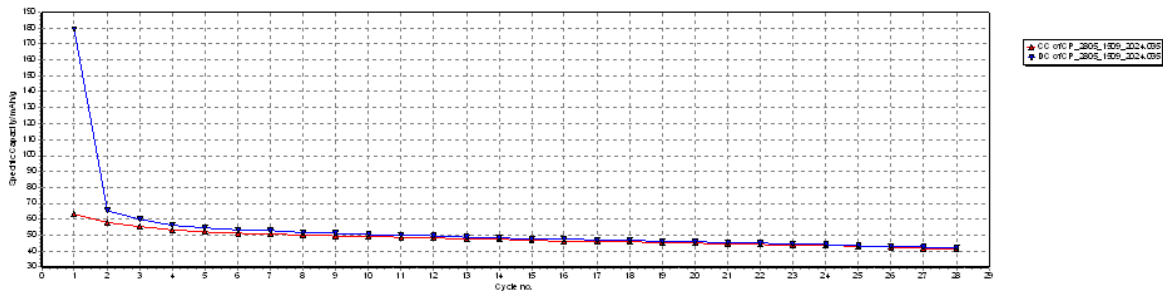


Figura 2- materiale carbonioso di tipo Hard Carbon dopato con Silicio (pirolisi con tetracloruro di Silicio)

- materiale carbonioso in polvere di tipo Hard Carbon commerciale trattato con irraggiamento γ a diverse dosi (10KGy, 40KGy e 200 KGy)

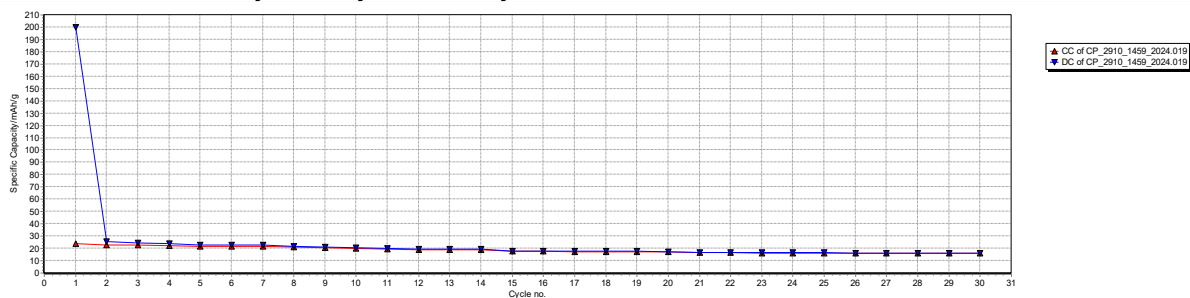


Figura 3 ; irraggiamento a 10 KGy (file: CP_2910_1459_2024.ch019)

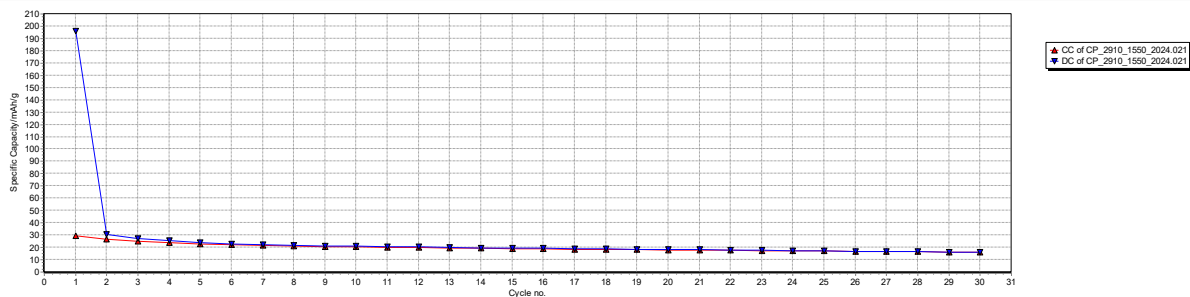


Figura 4: irraggiamento a 40 KGy (file: CP_2910_1550_2024.ch021)

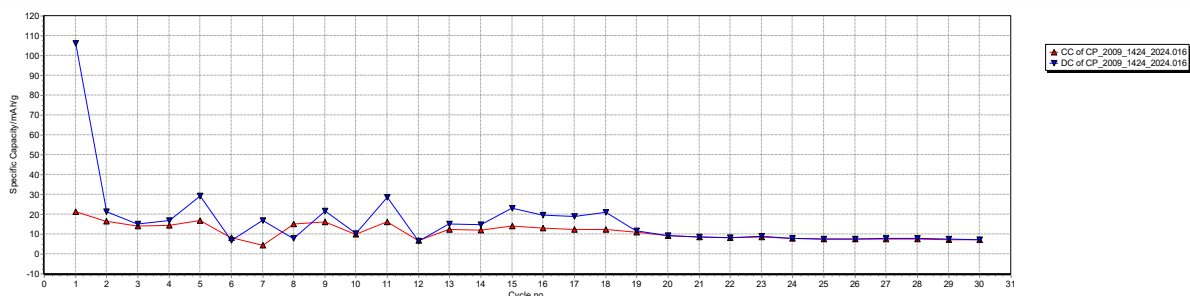


Figura 5: irraggiamento a 200 KGy (file: CP_2009_1424_2024.ch016)

- stese elettrode a base Hard Carbon trattate con irraggiamento γ a diverse dosi (12KGy, 33KGy e 150 KGy)

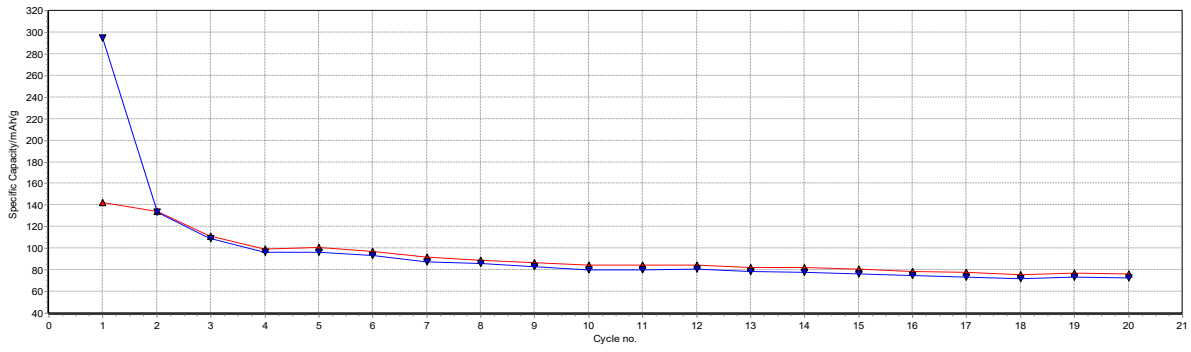


Figura 6: irraggiamento a 12 KGy (file: CP_1045_2405_2023.ch005)

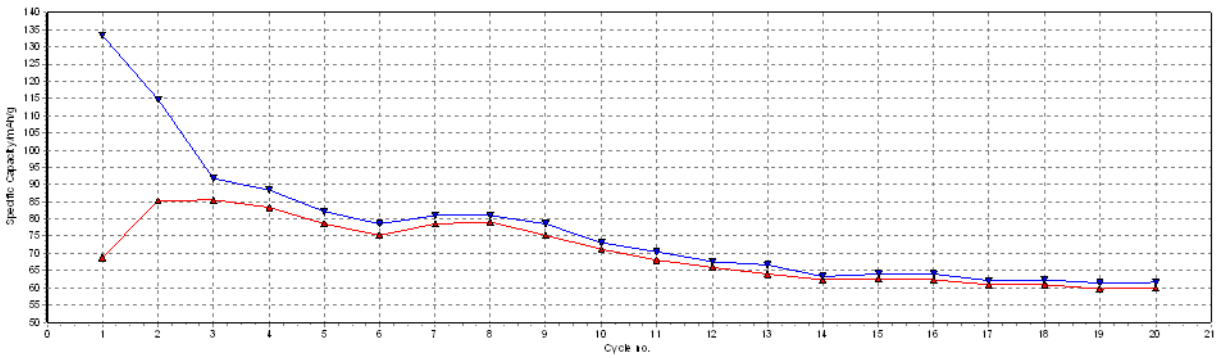


Figura 7: irraggiamento a 33 KGy (file: CP_1049_2405_2023.ch007)

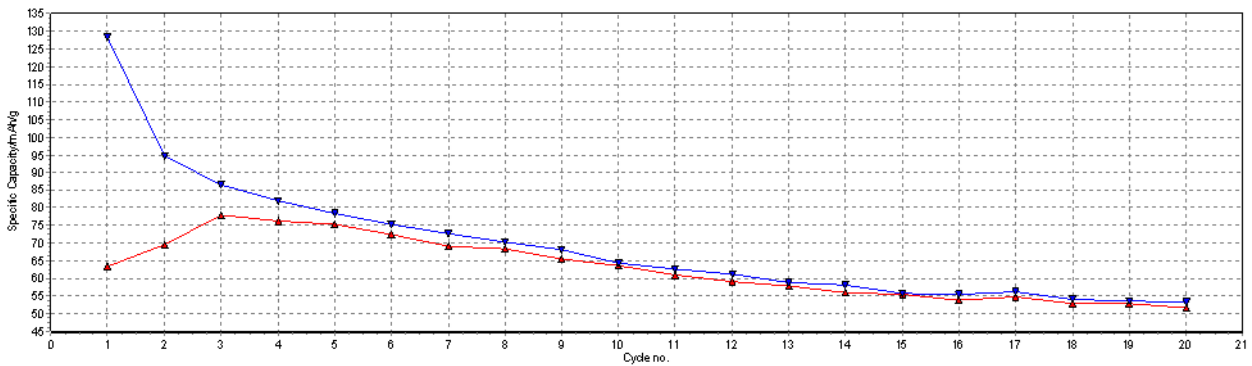


Figura 8: irraggiamento a 150 KGy (file: CP_1045_2405_2023.ch007)

- stese elettrode a base Hard Carbon presodiate

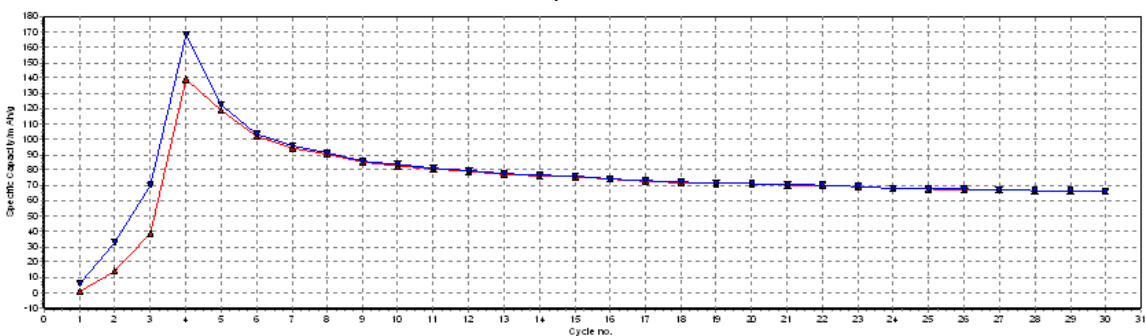


Figura 9: 30 cicli di carica e scarica a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2V

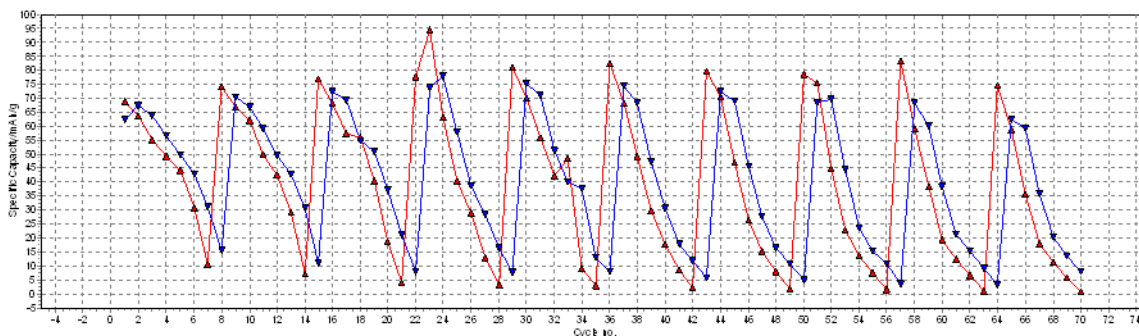


Figura 10: 70 cicli di carica e scarica a 5 C-rate diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

2.2 Materiali catodici

Sono stati sintetizzati e caratterizzati 4 materiali, ovvero $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$. Sul materiale di riferimento $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ è stata realizzata una caratterizzazione dell'attività redox dell'ossigeno a voltaggi > 4.0 V.

Sintesi e caratterizzazione dei materiali.

I materiali sono stati sintetizzati col metodo a stato solido, ognuno dei quali ottenuto dalla calcinazione finale operata alle temperature di 900°C .

I materiali sono stati validati tramite test elettrochimici consistenti in:

- ciclagioni galvanostatiche negli intervalli di voltaggio tra 1.5-4.5 V, ad un C rate di 0.1C per un totale di 100 cicli.
- ciclagioni galvanostatiche nell'intervallo 1.5V- -4.5V a differenti C rate (0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C).

Le misure sono state confrontate con un materiale di riferimento $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$.

Tra i materiali selezionati, quello di stechiometria $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ (NCFMO) ha un comportamento elettrochimico simile al materiale di riferimento (Figura 11).

Sebbene in termini assoluti le capacità specifiche fornite da NCFMO siano leggermente più basse del materiale di riferimento, la assoluta non criticità ed i bassi costi del calcio e ferro fanno del materiale selezionato un effettivo candidato a catodo per batterie al sodio.

Per l'analisi degli altri materiali selezionati si rimanda alla sezione "dettaglio delle attività svolte".

Si è potuto inoltre monitorare l'attività redox dell'ossigeno a voltaggi maggiori di 4V, tramite ex-situ XPS analisi (Figura 12) in combinazione con ciclovoltammetrie ed ex-situ XRD. La procedura è stata messa a punto lavorando sul materiale di riferimento di stechiometria $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$.

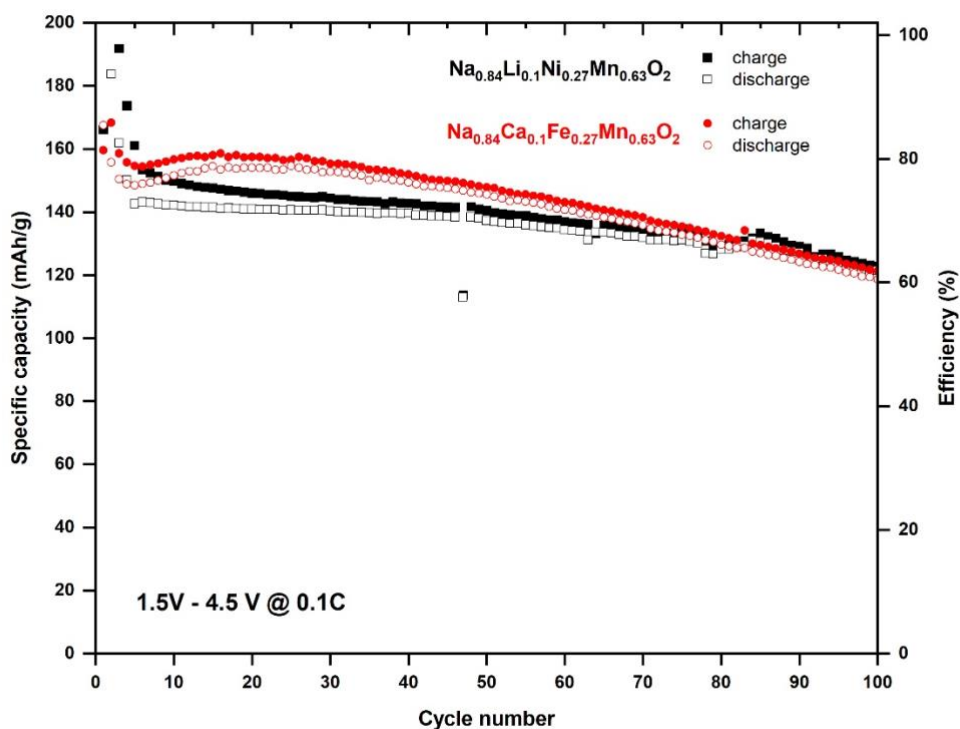


Figura 11: confronto tra le ciclagioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ e $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ nell'intervallo 1.5-4.5 V

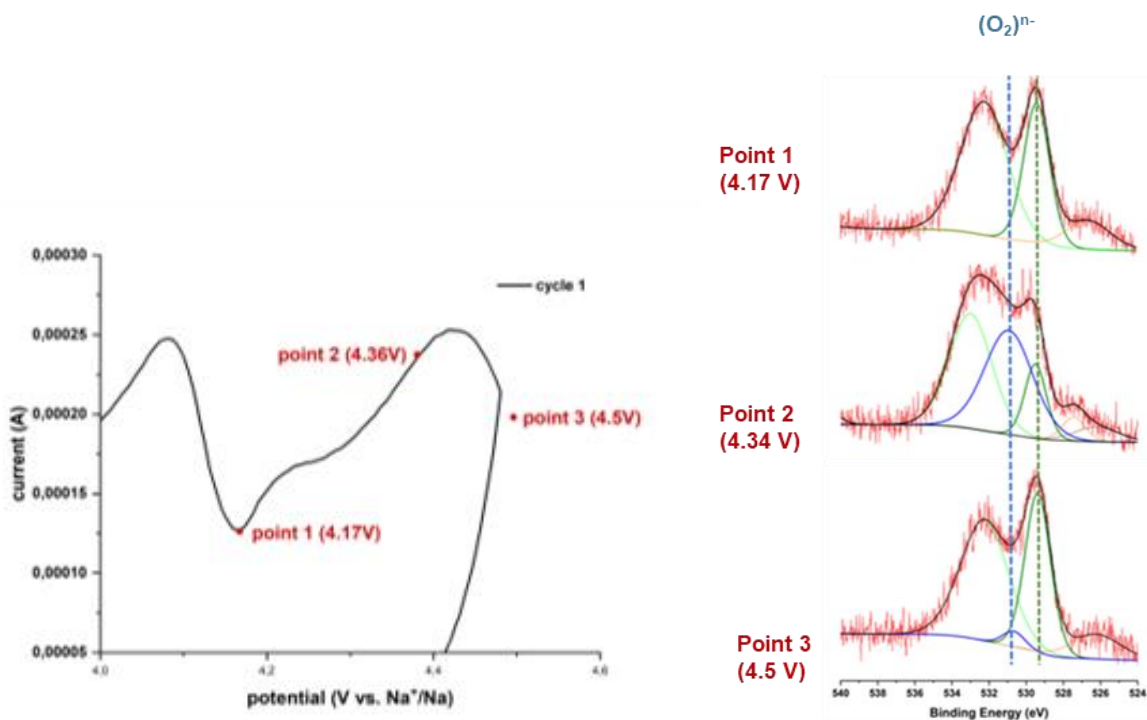


Figura 12: attività redox dell'ossigeno a voltaggi maggiori di 4V nel materiale di stechiometria $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$

2.3 Manufacturing

L'attività di manufacturing si è basata sulla realizzazione di elettrodi catodici per le batterie al Na, con le polveri commerciali analizzate nei mesi 1-18.

Tra quelle testate nel periodo M1-M18, solo il $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ha mostrato le caratteristiche più interessanti per poter realizzare un elettrodo. Per motivi di scarsa purezza o comportamento instabile se testato con teflon, gli altri prodotti commerciali sono stati esclusi.

Sono stati provati diversi tipi di disperdenti e si è provato a usare una miscela di H_2O e CH_3OH per realizzare la sospensione. L'idea di formulare inchiostri che abbiano una base acquosa è stata comunque mantenuta. Gli elettrodi realizzati con Dr Blade sono stati osservati al microscopio ottico per valutarne omogeneità e difetti superficiali. Gli elettrodi le cui stese hanno mostrato una buona aderenza e compattezza sono stati montati in semicella vs Na per testarne le proprietà elettrochimiche.

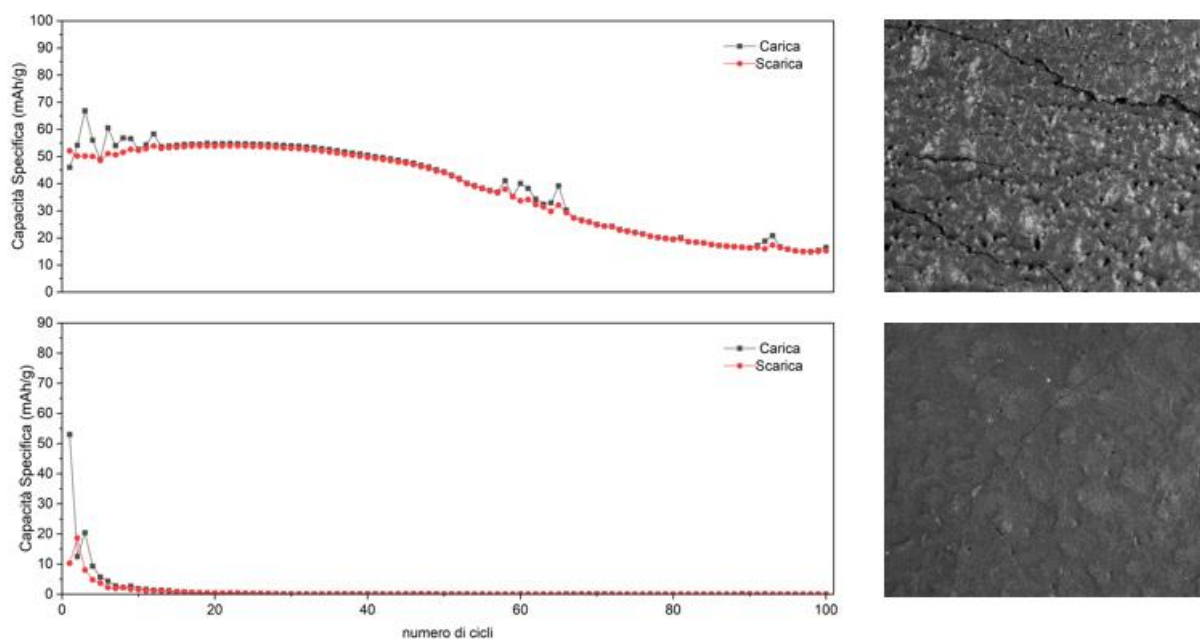


Figura 13: Profili di capacità in funzione dei cicli e relative immagini al microscopio ottico (ingrandimento 50x) di elettrodi realizzati con $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in mezzo 100% H_2O (sopra) e $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ nel rapporto 1:1 (sotto).

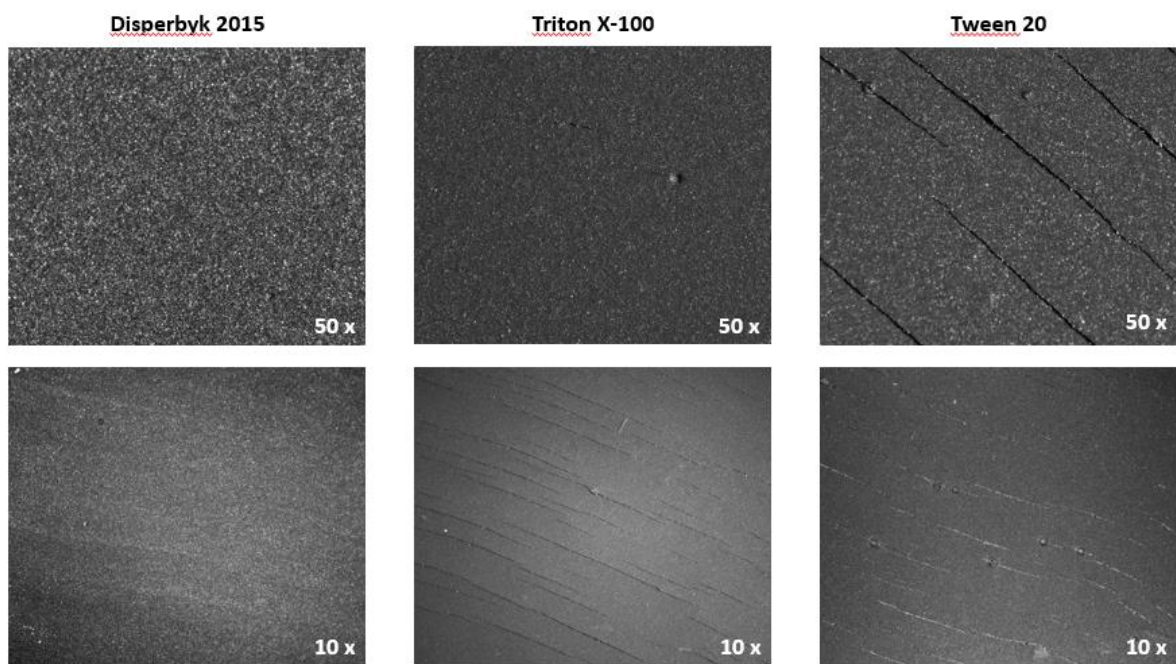


Figura 14: immagini al microscopio ottico di elettrodi realizzati con $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ e diversi dispersanti in quantità del 2% formulazione

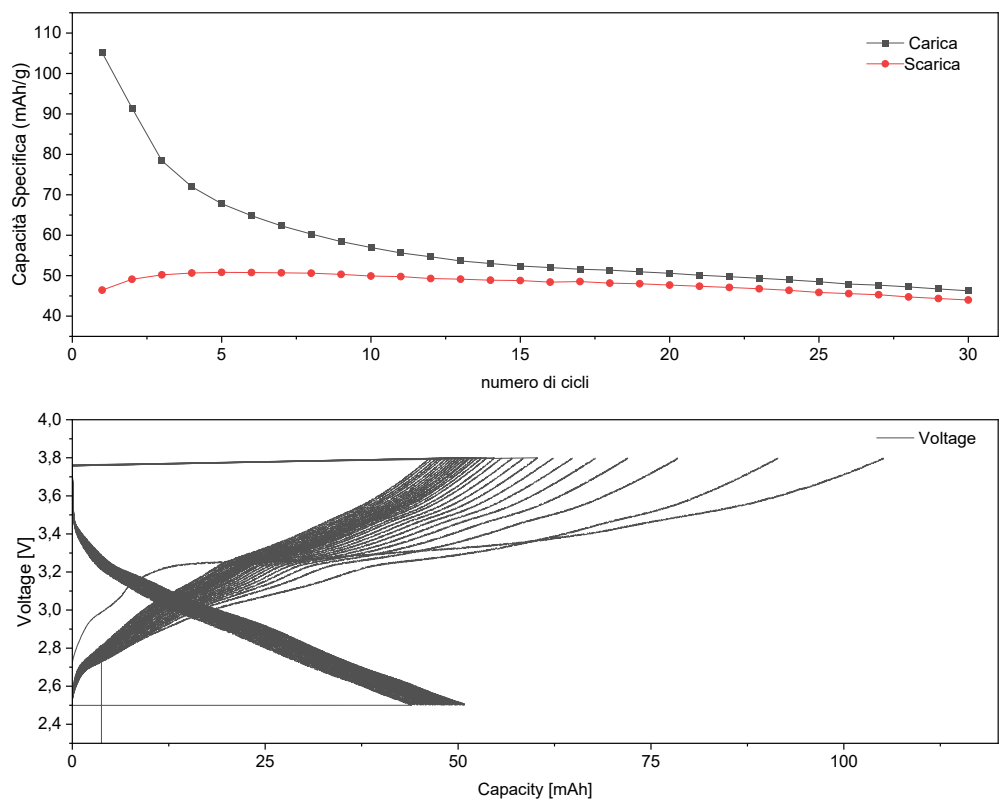


Figura 15: profili di capacità in funzione del numero di cicli (sopra) e di voltaggio in funzione della capacità, ottenuti con l'elettrodo realizzato con $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ e usando Disperbyk 2015 come dispersante

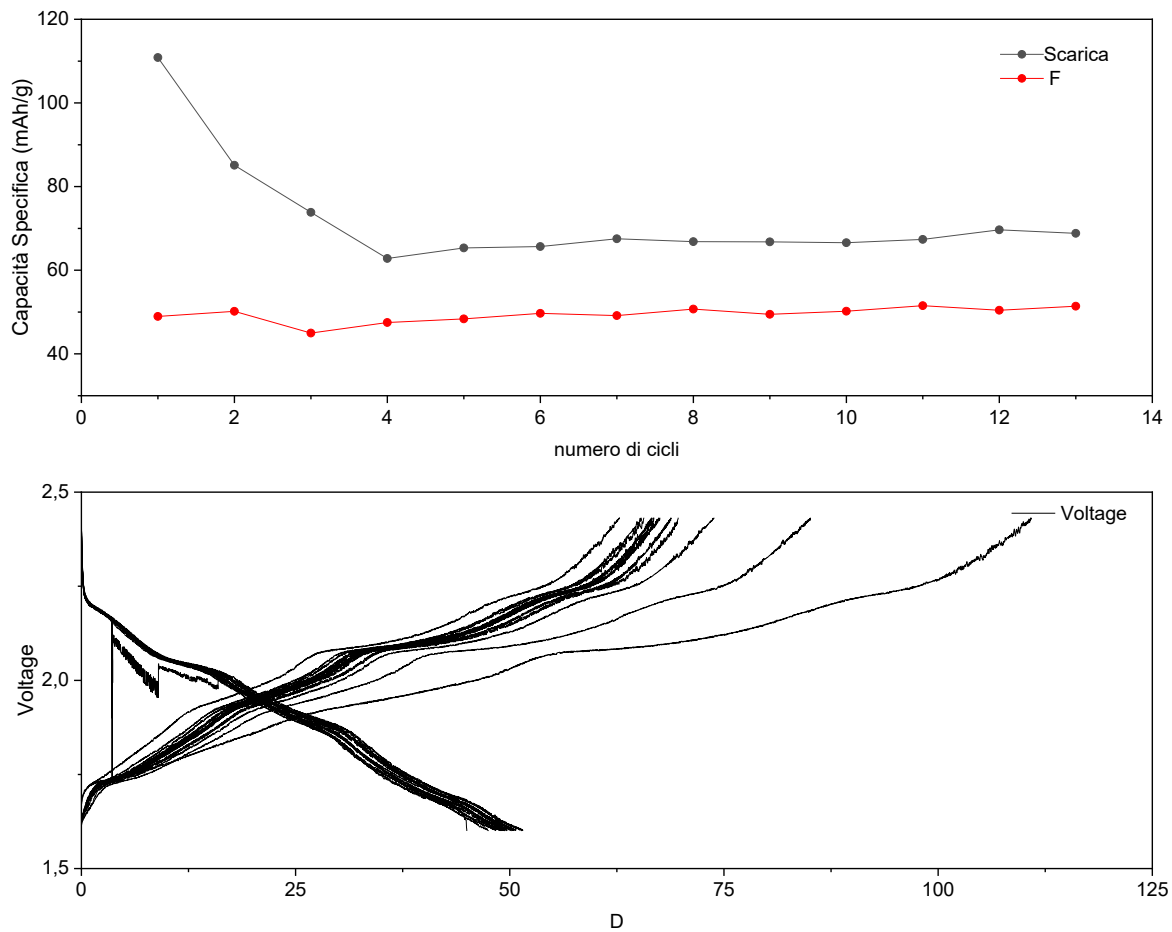


Figura 16: profili di capacità in funzione del numero di cicli (sopra) e di voltaggio in funzione della capacità ottenuti con l'elettrodo realizzato con $\text{NaO}_{44}\text{MnO}_2$ usando Triton X-100 come disperdente.

Per quanto riguarda la produzione di elettrodi per batterie al sodio attraverso l'uso di stampa rotocalco, in questo periodo sono stati realizzati anodi a base di Hard Carbon commerciale di tipo BHC-300 fornito da MTI corporation. Con questo materiale attivo, dopo uno studio sistematico sulla formulazione di diversi inchiostri a varie percentuali di contenuto solido, è stata trovata una formulazione che, secondo il modello del Capillary number (Ca), garantisce una elevata qualità di stampa. Con questa formulazione sono stati preparati diversi strati anodici testando l'effetto del trattamento di ball-milling sull'inchiostro impiegato. Gli anodi stampati con la tecnica rotocalco sono stati testati dal punto di vista elettrochimico in semicella.

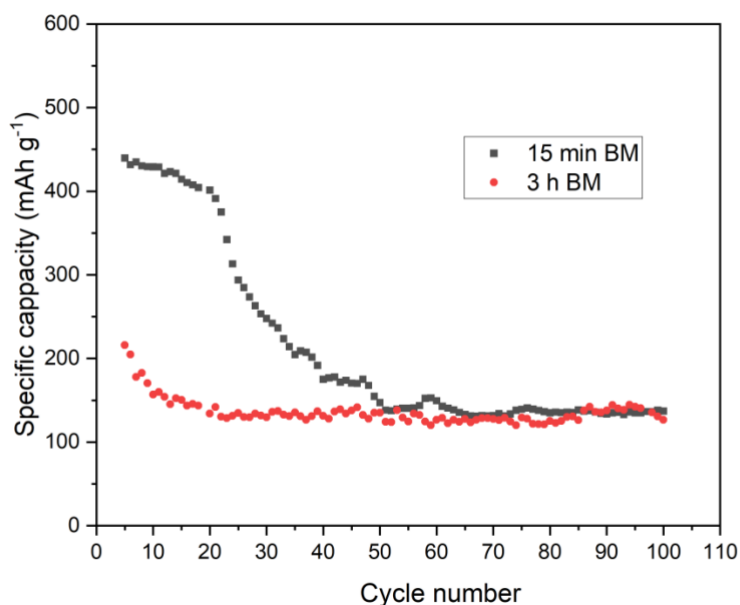


Figura 17: catodo ottenuto con tecnica a rotocalco a diverse condizioni di macinazione

Tutti gli strati stampati mostrano funzionalità anodica. Gli anodi ottenuti con inchiostro sottoposto a ball-milling per 15 minuti mostrano una capacità irreversibile nell'intervallo 400-440 mAh g⁻¹ per i primi 20-30 cicli, successivamente si osserva una diminuzione di capacità a 130 mAh g⁻¹ che è stabile fino a 100 cicli ad un C rate fisso di C/10, senza ulteriori diminuzioni. Gli anodi stampati con inchiostri sottoposti a tempi maggiori di ball-milling (60 minuti e 3 ore) non mostrano il comportamento irreversibile e sin dall'inizio mostrano una capacità di circa 120 mAh g⁻¹ stabile per oltre 100 cicli a rate C/10 fisso.

2.4 Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici

Sintesi/purificazione dei liquidi ionici eseguita mediante un processo a basso impatto ambientale, scalabile e riciclabile. Purezza dei liquidi ionici ottenuti > 99 %. Conducibilità ionica > 10⁻³ S cm⁻¹ a 20 °C. Stabilità elettrochimica > 4 V vs Na⁺/Na⁰.

3 Prodotti attesi

3.1 Materiali anodici

Materiali attivi per elettrodi anodici a base di hard carbon.

3.2 Materiali catodici

Materiali attivi per elettrodi catodici a base di ossidi lamellari misti, a basso contenuto di critical raw materials (ovvero privi di nichel e litio), e con sufficiente stabilità nei primi cento cicli di carica e scarica.

3.3 Manufacturing

PRODUZIONE ELETTRUDI con due diverse metodologie validati in semi cella con profili di 10 cicli di carica e scarica a C/10 e a vario rate ove il materiale lo consenta.

Preparazione di stese elettrodiche con tecniche di stampa rotativa e doctor blade e test in celle di area di ca. 20cm²

3.4 Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici

Liquidi ionici in grado di soddisfare i requisiti indicati nel Paragrafo 12.4. Elettroliti a base di liquidi ionici in grado di condurre ioni sodio. Batch > 10 grammi.

4 Prodotti ottenuti

4.1 Materiali anodici

Per lo sviluppo di anodi, sono state prodotti 5 diversi materiali in polvere e 4 stese elettrodiche:

- materiale carbonioso in polvere di tipo Hard Carbon dopato con Silicio (SiO₂ e SiCl₄)
- materiale carbonioso in polvere di tipo Hard Carbon commerciale trattato con irraggiamento γ a diverse dosi (10KGy, 40KGy e 200 KGy)
- stese elettrodiche a base Hard Carbon trattate con irraggiamento γ a diverse dosi (12KGy, 33KGy e 150 KGy)
- stese elettrodiche a base Hard Carbon presodiate

4.2 Materiali catodici

Per i materiali catodici, sono state prodotte e disponibili in laboratorio 4 diverse tipologie di polveri di ossidi lamellari, ovvero di stechiometria Na_{0.84}Ca_{0.1}Fe_{0.27}Mn_{0.63}O₂, Na_{0.84}Li_{0.1}Fe_{0.27}Mn_{0.63}O₂, Na_{0.84}K_{0.1}Fe_{0.27}Mn_{0.63}O₂, Na_{0.84}Mg_{0.1}Fe_{0.27}Mn_{0.63}O₂, da cui sono stati ottenuti 4 diverse stese catodiche.

4.3 Manufacturing

Lista degli elettrodi realizzati:

- Na_{0.44}MnO₂ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP in rapporto 20:1 con il m.a., CMC 5wt%, Triton-X100 2%) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- Na_{0.44}MnO₂ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP in rapporto 9:1 con il m.a., CMC 5wt%) realizzato con inchiostro a base H₂O:EtOH 1:1 con tecnica Dr. Blade
- Na_{0.44}MnO₂ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP SuperP in rapporto 9:1 con il m.a., CMC 5wt%, Triton-X100 2%) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- Na_{0.44}MnO₂ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP SuperP in rapporto 9:1 con il m.a., CMC 5wt%,) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade

- Na_{0.44}MnO₂ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP SuperP in rapporto 9:1 con il m.a., CMC 5wt%, Disperbik2015 2%) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- Na_{0.44}MnO₂ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP SuperP in rapporto 9:1 con il m.a., CMC 5wt%, Tween 20 2%) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- elettrodo prodotto con stampa rotocalco a base di HCBHC-300 (m.a.) (88%) su supporto di Al con inchiostro contenente il 14% di contenuto solido; additivi: Super P 6%, CMC 6%; solvente H₂O-isopropanolo (90%-10%); ink sottoposto a ball milling per 15 minuti; 15 strati sovrapposti
- elettrodo prodotto con stampa rotocalco a base di HCBHC-300 (m.a.) (88%) su supporto di Al con inchiostro contenente il 14% di contenuto solido; additivi: Super P 6%, CMC 6%; solvente H₂O-isopropanolo (90%-10%); ink sottoposto a ball milling per 60 minuti; 15 strati sovrapposti
- elettrodo prodotto con stampa rotocalco a base di HCBHC-300 (m.a.) (88%) su supporto di Al con inchiostro contenente il 14% di contenuto solido; additivi: Super P 6%, CMC 6%; solvente H₂O-isopropanolo (90%-10%); ink sottoposto a ball milling per 3 ore ; 10 strati sovrapposti
- elettrodo prodotto con stampa rotocalco a base di HCBHC-300 (m.a.) (88%) su supporto di Al con inchiostro contenente il 14% di contenuto solido; additivi: Super P 6%, CMC 6%; solvente H₂O-isopropanolo (90%-10%); ink sottoposto a ball milling per 3 ore ; 15 strati sovrapposti

4.4 Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici

Sintesi/purificazione dei liquidi ionici N114FSI e EMIFSI eseguite utilizzando acqua come unico solvente di processo. Purezza dei liquidi ionici ottenuti > 99.9 %.

Formulazioni elettrolitiche liquido ionico:sale di sodio (NaTFSI) aventi rapporto molare 9:1. Conducibilità ionica >10⁻³ S cm⁻¹ a -10 °C. Stabilità elettrochimica > 4 V vs Na⁺/Na⁰.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

5.1 Materiali anodici

Alcune delle caratterizzazioni previste a diversi C_{rate} non sono state effettuate perché il materiale non rispondeva bene al test preliminare di ciclazione galvanostatica a C/10. In compenso sono stati effettuati test su elettrodi a diversa formulazione (introduzione di Carbon Super P o di un legante a base acquosa es. CMC) per tentare di migliorarne la prestazione

5.2 Materiali catodici

In relazione alla caratterizzazione elettrochimica dei materiali catodici selezionati, non è stata effettuata la voltammetria ciclica nell'intervallo 2.1V-4.1V ma in sostituzione sono state effettuate voltammetrie cicliche a diversi C rate in quanto si è ritenuto che fornissero maggiori informazioni sul comportamento del materiale.

Sulla caratterizzazione dell'attività redox dell'ossigeno, è stata effettuata un'analisi ex-situ XRD invece che una "in-operando" XRD operando in quanto si è ritenuto che l'ex-situ fornisca informazioni più attendibili sulla struttura del materiale al voltaggio selezionato.

5.3 Manufacturing

- Alcune delle polveri commerciali che sono state acquistate hanno presentato caratteristiche insoddisfacenti e mostrano poca stabilità elettrochimica al punto da non arrivare spesso a raggiungere 10 cicli di carica e scarica.
- L'utilizzo del solvente acquoso nella formulazione degli elettrodi con il Na e la preparazione in aria è una sfida piuttosto complessa, essendo nota la reattività del Na sia all'H₂O che a CO₂. Inoltre, il solvente acquoso, per la sua natura polare e per la poca affinità col carbone, rende comunque difficoltoso avere stese compatte e adese al collettore, specialmente se si vogliono realizzare elettrodi ad alto carico di materiale attivo
- Continui guasti alla camera secca hanno impedito per lunghi periodi di preparare le celle in condizioni di Dewpoint accettabili
- Interruzioni di corrente per manutenzione o per guasto alla centralina hanno spesso impedito di avere un numero di cicli galvanostatici elevato

5.4 Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici

Nessuno scostamento rispetto le attività e i risultati previsti è stato riscontrato.

6 Sintesi delle attività svolte

6.1 Materiali anodici

Sintesi per la produzione di HC modificando il precursore di partenza o introducendo un dopante, ad esempio Silicio. Trattamenti di attivazione su HC commerciali tramite processi di presodiazione o tecniche di irraggiamento.

6.2 Materiali catodici

Sintesi e caratterizzazione elettrochimica di ossidi lamellari a basso contenuto di materiali critici. Indagine sull'attività redox dell'ossigeno negli ossidi lamellari di interesse.

6.3 Manufacturing

Realizzazione di elettrodi con materiali commerciali selezionati nei mesi 1-18, attraverso uno studio di diverse formulazioni di inchiostri adatti alle tecniche di stesura di rotocalco e Dr.Blade. Realizzazione di inchiostri con diversi tipi di disperdenti e solventi. Test in semicella.

6.4 Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici

Indagine in letteratura per identificare liquidi ionici promettenti per batterie sodio-ione. Sintesi liquidi ionici identificati (N₁₁₄FSI, EMIFSI). Preparazione formulazioni elettrolitiche. Investigazione della conducibilità ionica in funzione della temperatura. Determinazione della finestra di stabilità elettrochimica.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Materiali Anodici

Per questa Linea di Attività la campagna sperimentale si è aperta con due campioni di HC sintetizzati per pirolisi a 1100°C per 2 h in presenza di Silicio come dopante. La lignina (10 g) è stata mescolata con il precursore del silicio, utilizzando 0,5 g di tetracloruro di silicio (SiCl_4) per un primo campione e 1 g di ossido di silicio (SiO_2) per un secondo campione. Le miscele sono state omogeneizzate e sottoposte a pirolisi in ambiente sottovuoto con una rampa di riscaldamento di 5°C/min fino a 1100°C, mantenendo la temperatura per 2 ore. Il processo di pirolisi delle miscele è stato condotto in un reattore specificamente progettato per tale scopo. Il reattore, di capacità 500 ml, è stato realizzato in Inconel presso l'officina dell'ENEA e il riscaldamento del reattore è stato gestito con una rampa di temperatura di 10°C al minuto, fino a raggiungere la temperatura target di 1100°C. Questo controllo preciso della temperatura è stato possibile grazie a una termocoppia integrata, che ha monitorato continuamente la temperatura interna del reattore.

Il prodotto finale, con una resa del 30%, corrisponde a circa 3 g di Hard Carbon dopato. La quantità di silicio incorporato è stata stimata in ~3% in peso per il campione trattato con SiCl_4 e ~7% in peso per quello trattato con SiO_2 , tenendo conto della decomposizione e della reattività dei precursori in condizioni di vuoto.

Dopo la sintesi, i materiali HC ottenuti sono stati sottoposti a un'accurata caratterizzazione chimico fisica per valutare le loro proprietà strutturali e morfologica. Questo passaggio è stato fondamentale per assicurare che i materiali rispettassero i requisiti necessari per applicazioni elettrochimiche. Di seguito sono riportate alcune immagini SEM dei materiali sintetizzati in presenza di dopante:

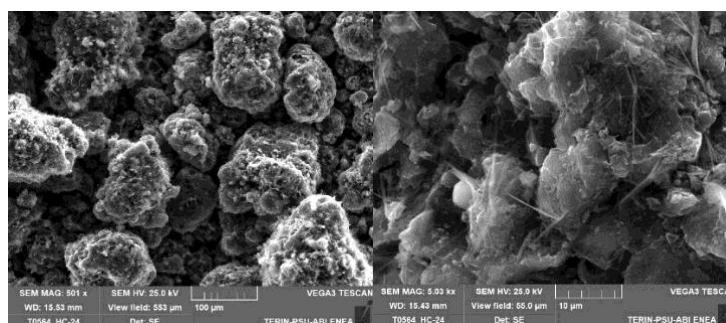


Figura 18: Immagine SEM dell'HC ottenuto in presenza di SiCl_4 : a 500X ingrandimenti (a) e a 5KX.

Per la caratterizzazione strutturale del materiale sono state effettuate misure di diffrazione tramite analisi raggi X per definire la distanza tra gli interpiani grafenici.

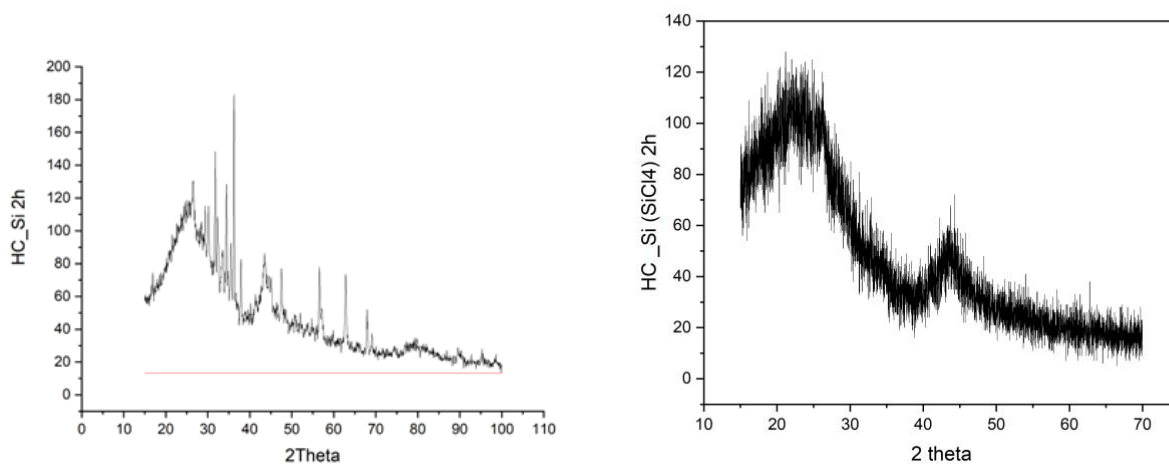


Figura 19 Fig. A sinistra è riportato lo spettro XRD dell'HC ottenuto con SiO₂. Si vede il SiO₂ (picchi stretti e definiti) poi si intravede un piccolo picchetto legato alla grafite (ca. 26.6 θ). A destra è riportato lo spettro dell'HC ottenuto in presenza di SiC

Calcolo delle distanze interplanari per HC Si (SiO₂) e HC_Si (SiCl₄):

$$d = \lambda / (2 * \sin(\theta)); \theta \text{ in "radianti", } \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$$

$$d [\text{HC Si (SiO}_2)] = 0,3378 \text{ nm} \quad d [\text{HC_Si (SiCl}_4)] = 0,3827 \text{ nm}$$

Nella precedente Linea di Attività (1.14) sono stati acquistati HC 1kg di HC commerciali (HC300) dalla ditta MTI. Il materiale è stato caratterizzato e testato come possibile anodo per le batterie Sodio-Ione. Per cercare di migliorarne le prestazioni riducendo la capacità irreversibile e/o cercando di attivare il materiale carbonioso per aumentarne la capacità specifica sono stati effettuati dei trattamenti su questi HC commerciali:

- Presodiazione chimica utilizzando un agente chimico riducente contenente sodio per ottenere la riduzione e la presodiazione del campione: il reagente di presodiazione, sodio difenilchetone, è stato preparato aggiungendo sodio metallico in una soluzione di difenilchetone in dimetiletere (DME). La concentrazione della soluzione di presodiazione ottenuta è 0,5 moli litro. La presodiazione è stata condotta immergendo i pellet di HC nella soluzione di Na-DK/DME così preparata a temperatura ambiente in atmosfera di argon, e il grado di presodiazione di HC è stato controllato dal volume della soluzione di Na-DK/DME. Una volta completata la presodiazione, l'anodo di HC presodiatato è stato lavato con DME per diverse volte e asciugato sottovuoto per 5 minuti a temperatura ambiente per rimuovere il solvente residuo.

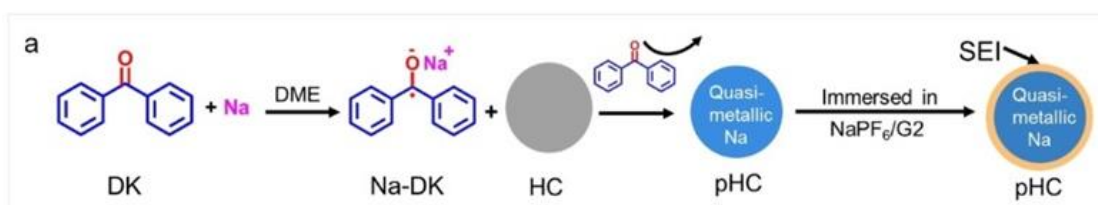


Figura 20: preparazione del materiale anodico

- Trattamento con raggi γ : sia le stese già pronte che la polvere di HC sono stati irraggiati con una sorgente di Co_{60} raggiungendo rispettivamente le seguenti dosi: 12KGy, 33kGy, 150KGy e 10KGy, 40KGy, 200KGy.

Le proprietà elettrochimiche di tutti gli HC modificati e di quelli ottenuti per pirolisi in presenza di dopante sono state valutate tramite test in celle a bottone (CR2032). Per l'assemblaggio della cella, fogli di lana di vetro (WATHMAN) sono stati usati come separatore, come elettrolita è stata usata una soluzione 1M di NaClO_4 (SIGMA ALDRICH) in propilen carbonato anidro (FLUKA). L'elettrodo negativo è stato realizzato calandrando il sodio metallico su un foglio di rame e punzonando elettrodi di 12mm di diametro.

La cella di tipo *coin cell* è realizzata sovrapponendo in un *coin case* rivestito di alluminio, di 20mm di diametro e 3.2 mm di spessore, un catodo di 10mm di diametro, 1 separatori di WATHMAN di 18mm di diametro imbevuti di soluzione elettrolitica, un anodo di sodio metallico di 12mm di diametro, lo spaziatore e molletta e successivamente sigillando la cella con un crimper idraulico.

La tensione V_{oc} a circuito aperto viene misurata ai capi della cella prima che questa venga inserita nel porta-campioni per essere sottoposta a cicli elettrochimici.

La procedura di ciclaggio è la seguente:

- 20 cicli di scarica e carica ad una corrente corrispondente a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2
- 70 cicli di carica e scarica a 5 C_{rate} diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

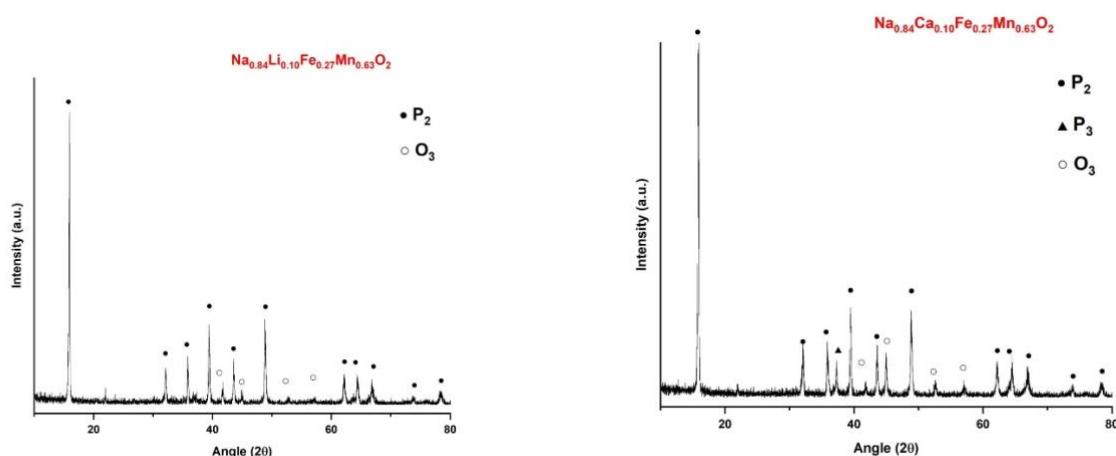
7.2 Materiali catodici

I dettagli delle procedure sperimentali di sintesi e caratterizzazioni sono riportati nel Report RdS/PTR 2020 "Sintesi e caratterizzazione di diversi materiali della famiglia $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}$ ".

Analisi XRD delle polveri sintetizzate.

In figura 1 sono riportati i diffrattogrammi per le 4 tipologie di polveri sintetizzate.

Nessuna delle polveri si presenta come fase pura. Il materiale NLFM si presenta come un insieme delle fasi elettrochimicamente attive P_2 ed O_3 , mentre i materiali NCFM, NKFM ed NMFM si presentano come un insieme di fasi P_2 , P_3 ed O_3 .



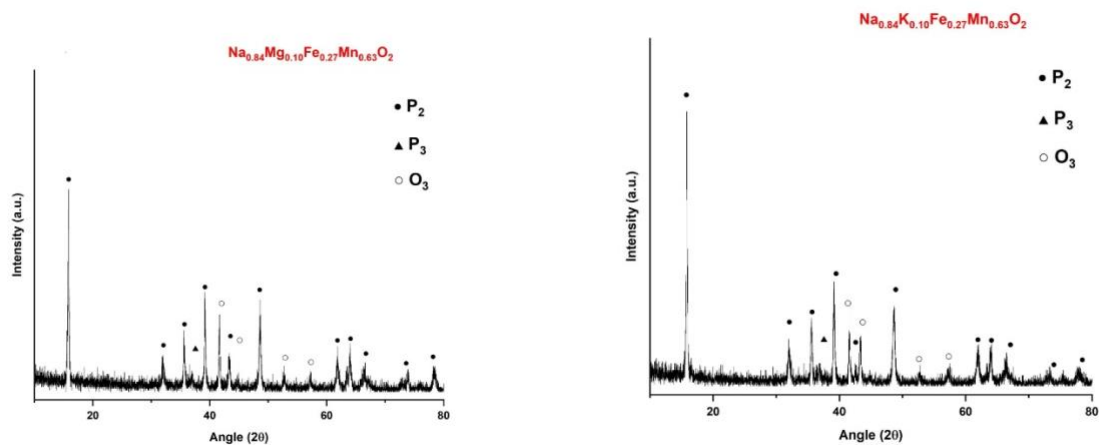


Figura 21: diffratogrammi delle polveri di NLFMO, NCFMO, NMFMO e NKFMO.

Ciclazioni galvanostatiche

Nelle fig. 2-5 sono riportate le ciclazioni galvanostatiche a 0.1C e le ciclazioni galvanostatiche a vari C rate, nell'intervallo 1.5V-4.5V, per i materiali $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_{2.1}$, $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_{2.1}$, $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_{2.1}$ e $\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.1}\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_{2.1}$, rispettivamente.

In tabella 1 sono riassunti valori di capacità specifica ottenuti per i 4 catodi in esame al quinto e centesimo ciclo, con la relativa ritenzione di capacità, e confrontati con quelli ottenuto per il catodo di riferimento $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_{2.1}$.

I materiali NLFMO, NCFMO e NMFMO mostrano prestazioni simili al materiale di riferimento, con ritenzioni di capacità anche superiori. Il catodo stabilizzato con litio NLFMO mostra le prestazioni migliori in assoluto. Il catodo stabilizzato con calcio NCFMO tuttavia mostra prestazioni simili, per cui, essendo il calcio un materiale non critico, NCFMO rappresenta un valido catodo per batterie al sodio.

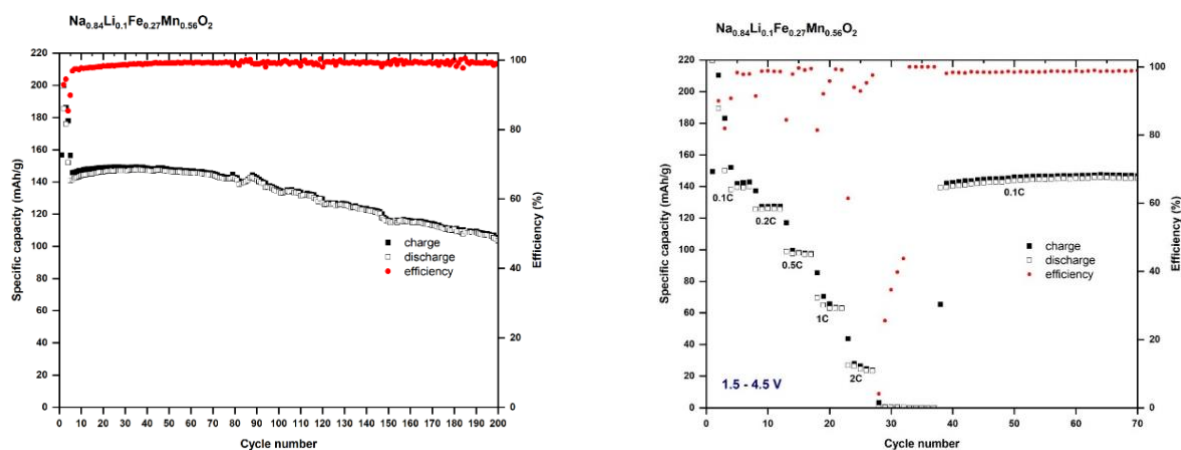


Figura 22: fig. 2: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NLFMO

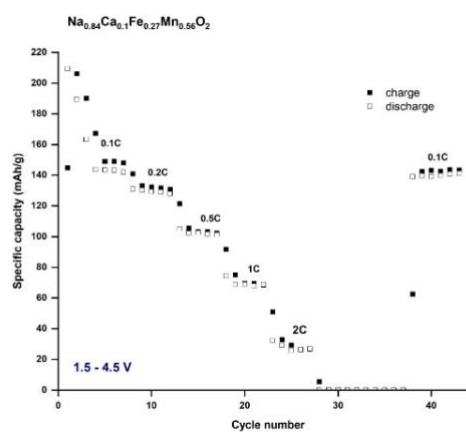
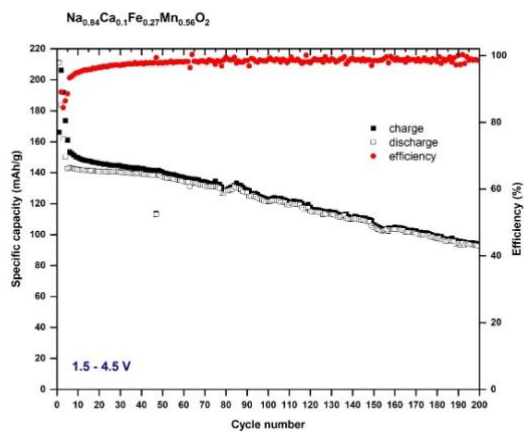


Figura 23: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C-rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NCFMO

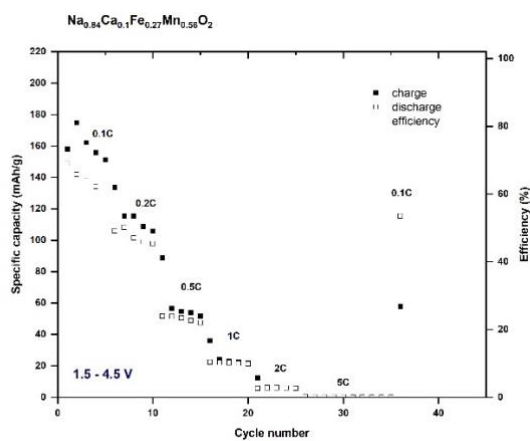
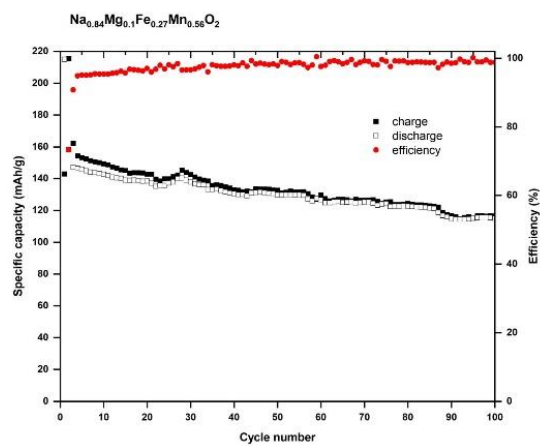


Figura 24: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C-rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NMFMO

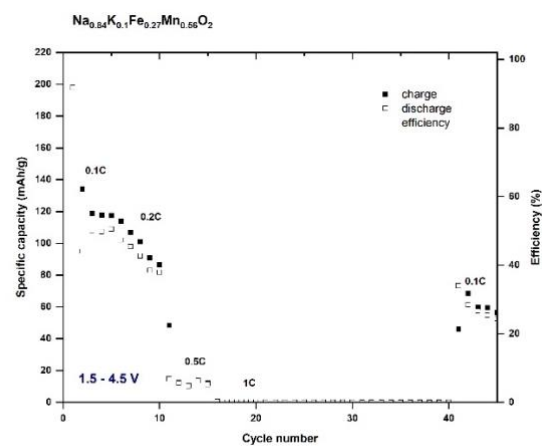
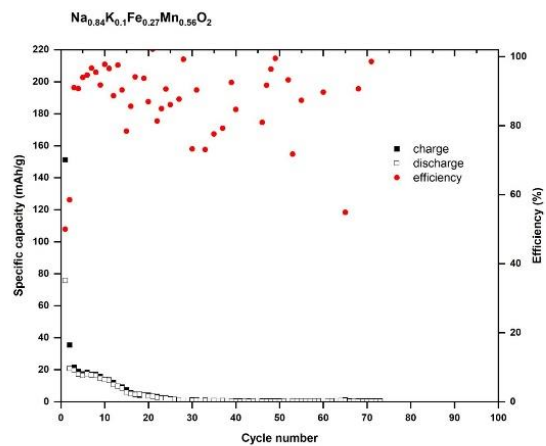


Figura 25: ciclazioni galvanostatiche aa 0.1C ed a diversi C-rate nell'intervallo 1.5V-4.5V per NKFM0

Tabella 1: confronto tra i valori di capacità specifica ottenuti per i 4 catodi in esame e confrontati con i valori ottenuti per il catodo di riferimento Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O₂

Catodo	Capacità 5° ciclo (mAh/g)	Capacità 100° ciclo (mAh/g)	Ritenzione di Capacità (%)
Na _{0.84} Li _{0.1} Fe _{0.27} Mn _{0.63} O ₂	150	133	88.6
Na _{0.84} Ca _{0.1} Fe _{0.27} Mn _{0.63} O ₂	142	121	85.2
Na _{0.84} Mg _{0.1} Fe _{0.27} Mn _{0.63} O ₂	145	115	79.3
Na _{0.84} K _{0.1} Fe _{0.27} Mn _{0.63} O ₂	16	0	---
Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O₂	148	118	79.7

Ciclovoltammetrie

Nelle figure 6-9 sono riportate le ciclovoltammetrie per i catodi NLFMO, NCFMO, NMFMO. Il catodo NKFMO non è stato preso in considerazione in quanto ha dato prestazioni non soddisfacenti alle ciclazioni galvanostatiche.

Tutti i catodi in fase di carica a voltaggi maggiori di 4 volt presentano un intenso picco al primo ciclo che tende però ad annullarsi nei cicli successivi. Il picco è relativo al processo redox dell'ossigeno. Che però è irreversibile per cui tende a scomparire già al quinto ciclo.

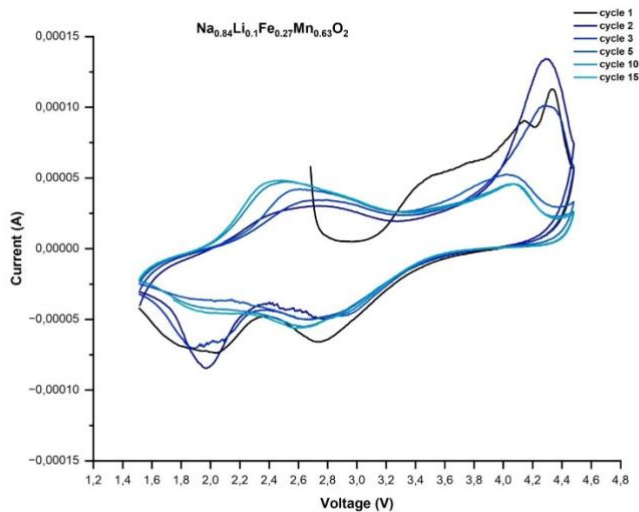


Figura 26: ciclovoltammetrie per NLFMO nell'intervallo 1.5V-4.5V ad una velocità di scansione di 0.1V/s

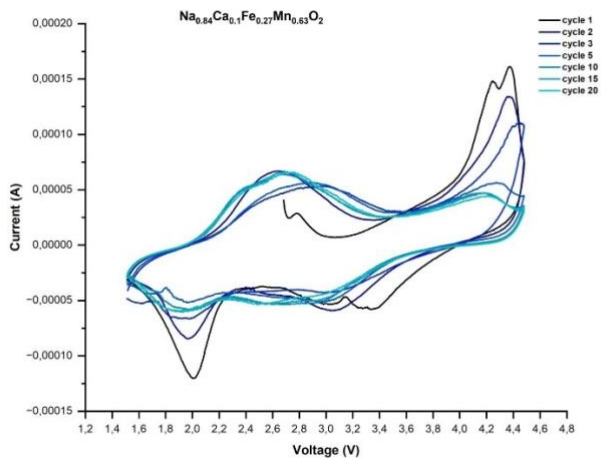


Figura 27: ciclovoltammetrie per NCFMO nell'intervallo 1.5V-4.5V ad una velocità di scansione di 0.1V/s

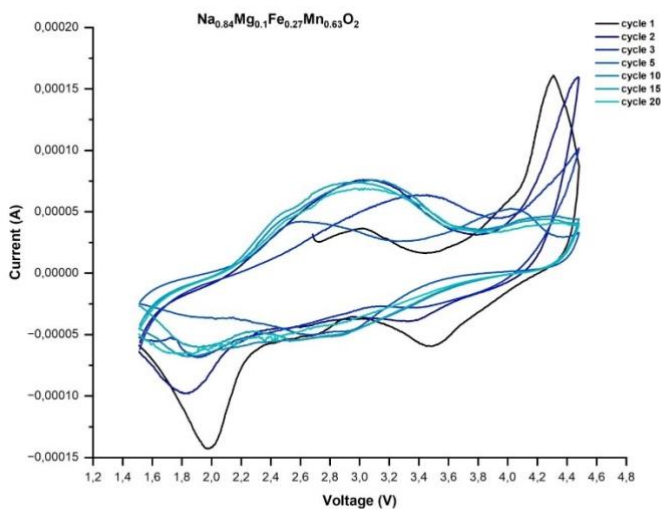


Figura 28: ciclovoltammetrie per NMFMO nell'intervallo 1.5V-4.5V ad una velocità di scansione di 0.1V/s

Monitoraggio dell'attività redox dell'ossigeno

L'attività redox dell'ossigeno è stata monitorata sul campione di riferimento di stechiometria $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$.

L'attività redox è stata monitorata tramite ex-situ XPS in combinazione con la voltammetria ciclica (fig.7). In dettaglio la voltammetria ciclica ha evidenziato un picco tra 4.2V e 4.4V che in letteratura è attribuito al processo redox dell'ossigeno. L'analisi XPS, pertanto, è stata effettuata su tre catodi, uno caricato a 4.17 V (prima del processo), uno 4.34 V (durante il processo) ed uno a 4.4 V (a processo avvenuto). Sul campione a 4.34 V si osserva la presenza di ossigeno sottoforma di O_2^{n-} , tipica dell'ossigeno parzialmente ossidato. Tale specie di

ossigeno non è presente nel campione caricato a 4.17V ed è solo parzialmente presente nel campione caricato a 4.4V, indice che il processo è parzialmente reversibile.

In parallelo è stata effettuata una ex-situ XRD (fig. 8) per monitorare se a voltaggi maggiori di 4V, ovvero quelli interessati dall'attività redox dell'ossigeno, si manifestassero transizioni di fase. Dall'analisi non sembrano evidenti transizioni di fase.

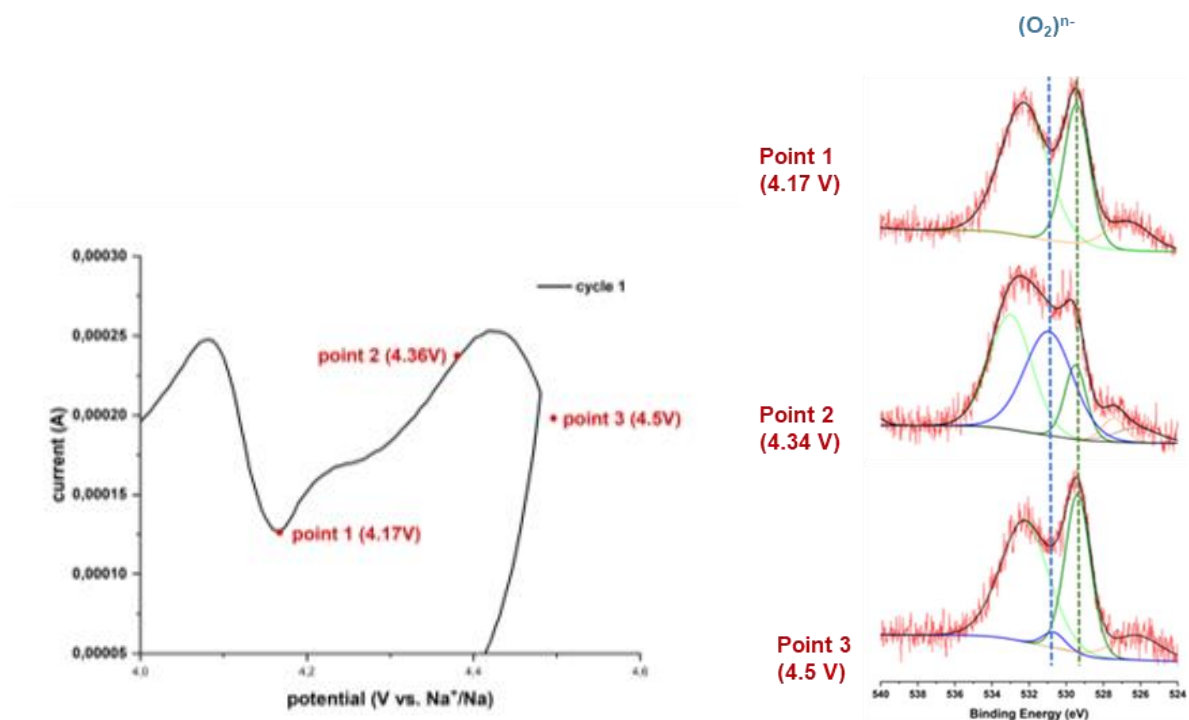


Figura 29: ciclovoltammetria ed analisi ex-situ XPS per $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ a stati di carica maggiori di 4V

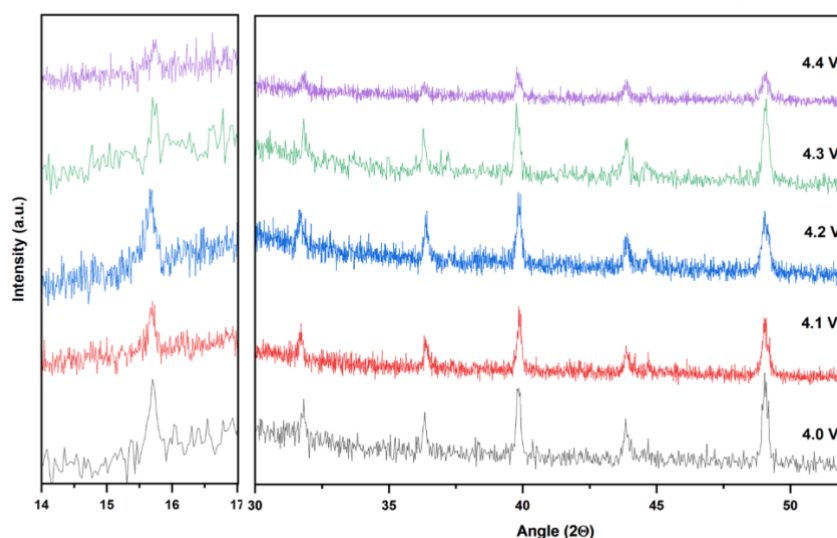


Figura 30: ex-situ XRD per $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ a stati di carica maggiori di 4V

7.3 Manufacturing

L'attività in programmazione ha riguardato la realizzazione di elettrodi a partire dai materiali commerciali selezionati nei mesi 1-18, attraverso uno studio di diverse formulazioni di inchiostri adatti alle tecnologie di stesura proposte per il manufacturing, rotocalco e Dr.Blade. Nel caso di quest'ultima sono stati realizzati diversi inchiostri con diversi tipi di disperdenti e diversi solventi. Gli elettrodi sono stati poi testati come catodi in semicella

Per la tecnica rotocalco, sono stati studiati diversi inchiostri a base di Hard Carbon al variare del contenuto secco per garantire una alta qualità degli strati stampati. Sul migliore degli inchiostri secondo il modello del Ca sono stati effettuati studi di mescolamento con ball-milling a diversi tempi. Gli inchiostri sono stati stampati a pressione e velocità fissate sovrapponendo 10 e 15 strati di inchiostro e realizzando così anodi che sono stati testati dal punto di vista morfologico ed elettrochimico.

Con la tecnica del dr. *Blade*, sono state realizzate diverse stese con $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_3\text{O}_2$ (NMO) partendo da un inchiostro con solvente acquoso e creando una sospensione con il materiale attivo e testando alcuni tipi di disperdenti. I rapporti relativi tra i componenti della miscela sono rimasti inalterati.

Di seguito la composizione dei tensioattivi (o disperdenti) utilizzati

Disperbyk 2015: Soluzione acquosa di Stirene-anidride Maleica

Triton x-100: catena di poliossietilene e alchilfenile come gruppo idrofobico

Tween 20: tensioattivi polisorbati con una lunga catena di poliossietilene

Le miscele hanno le seguenti proporzioni: NMO 94%; disperdente 2%; carbone: 3%, CMC 3%.

Le percentuali posso cambiare lievemente per errori nelle pesate. Il rapporto NMO: C è di 9:1, ad eccezione dei campioni in Figura 13 che sono stati realizzati con il rapporto NMO: C di 20:1.

L'inchiostro è stato depositato attraverso l'utilizzo di una raga su un foglio di Al (spessore di 12 μm). La raga è stata impostata ad una altezza dal foglio di 320 μm , e si sono ottenuti elettrodi secchi di spessore variabile attorno ai 100 μm .

Gli inchiostri a basso contenuto di carbonio hanno reagito con la superficie di alluminio su cui sono stati depositati come ben si vede dalle immagini al microscopio ottico in Figura 13 che mostrano superfici con molte bolle che si sono formate per la produzione di fasi gassose a contatto con l'alluminio. L'uso dell'alcol etilico ha mitigato la reattività ma la superficie è disomogenea. Il comportamento elettrochimico, inoltre, se nel caso dell'inchiostro con H₂O la capacità è meno della metà della teorica e presenta un forte fading, ove si è usata la miscela di CH₃OH-H₂O, il campione ha presentato capacità di carica e scarica nulla fin dall'inizio.

Aumentando la quantità di carbone il fenomeno di reattività con la superficie di alluminio non si è più verificato.

Con il microscopio ottico si osservano in tutti i campioni, delle superfici piuttosto compatte (Figura 14), poche bollicine derivanti dal processo di miscelazione. Nelle zone a spessore maggiore il coating si spacca in crepe molto dritte e parallele tra loro, solidali alla direzione di movimento della raga. Il coating con Disperbik 2015 è certamente quello in cui il fenomeno è molto ridimensionato ma questa migliore qualità della stesa non si traduce in un comportamento elettrochimico soddisfacente. Il campione mostra una certa stabilità raggiungendo i 100 cicli a C/10 (Figura 15). Il primo ciclo raggiunge 105 mAh/g di capacità (121

mAh/g teorici) tuttavia il decadimento è velocissimo e il valore si dimezza già dal 15° ciclo. Inoltre, il profilo di carica e scarica si presenta piuttosto anomalo, senza i numerosi plateaux attesi, tipici del NMO [1].

Il profilo di capacità dell'elettrodo realizzato con Triton X-100 mostra un profilo simile a quello aspettato. La capacità in carica al primo ciclo è di 108 mAh/g e si assesta attorno ai 50 mAh/g dal terzo ciclo. Rispetto al campione con Disperbik 2015, si osserva una forte isteresi tra i valori di capacità di carica e scarica.

Per la tecnica rotocalco, è stato effettuato uno studio sulle formulazioni di inchiostri aventi come componenti: Hard Carbon BHC-300 come materiale attivo (88%), carbone Super P (6%) come conduttore elettrico e carbossimetil cellulosa (CMC) (6%) come legante e usando come solvente una miscela di acqua (90%) e isopropanolo (10%). Le percentuali indicate si riferiscono al peso. Gli inchiostri sono stati preparati tenendo fisse le percentuali relative dei componenti e variando la percentuale di solido totale nella formulazione; su di essi sono state condotte misure di viscosità per studiarne il comportamento reologico che è risultato newtoniano. Con i dati di caratterizzazione degli inchiostri e le ipotesi di velocità di processo, s'è scelto quello che seguisse la metodologia del capillary number (Ca) unitario per effettuare la stampa degli anodi. In tabella sono riportate le caratteristiche degli inchiostri e i Ca calcolati.

Tabella 2: formulazioni inchiostri per tecnica rotocalco

Contenuto solido wt%	viscosità @ 20°C mPa s	Velocità stampa m s ⁻¹	Ca
18	138	0.6	1.97
		0.4	1.31
		0.2	0.66
15	83	0.6	1.18
		0.4	0.80
		0.2	0.40
14	70	0.6	1.00
		0.4	0.67
		0.2	0.34

In base alla regola del Ca si è scelto di stampare l'inchiostro contenente il 14% di contenuto solido sul quale sono state effettuate prove di mescolamento con ball-milling a diversi tempi (15 minuti, 60 minuti, 3 ore). Per ottenere un carico significativo di materiale attivo (circa 1 mg/cm²) sono stati stampati elettrodi sovrapponendo 15 strati dello stesso inchiostro e, nel caso dell'inchiostro che ha subito ball milling per 3 ore, sono stati prodotti anodi sovrapponendo 10 e 15 strati; gli strati anodici realizzati sono stati asciugati a 100°C per un'ora. Gli anodi stampati sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico attraverso misure di spettroscopia a scansione elettronica.

¹ Xinghan Li, Yameng Fan, Bernt Johannessen, Xun Xu, Khay Wai See, and Wei Kong Pang, *O3-Type Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Recent Advancements and Future Perspectives* Batteries & Supercaps 2024, 7, e202300618

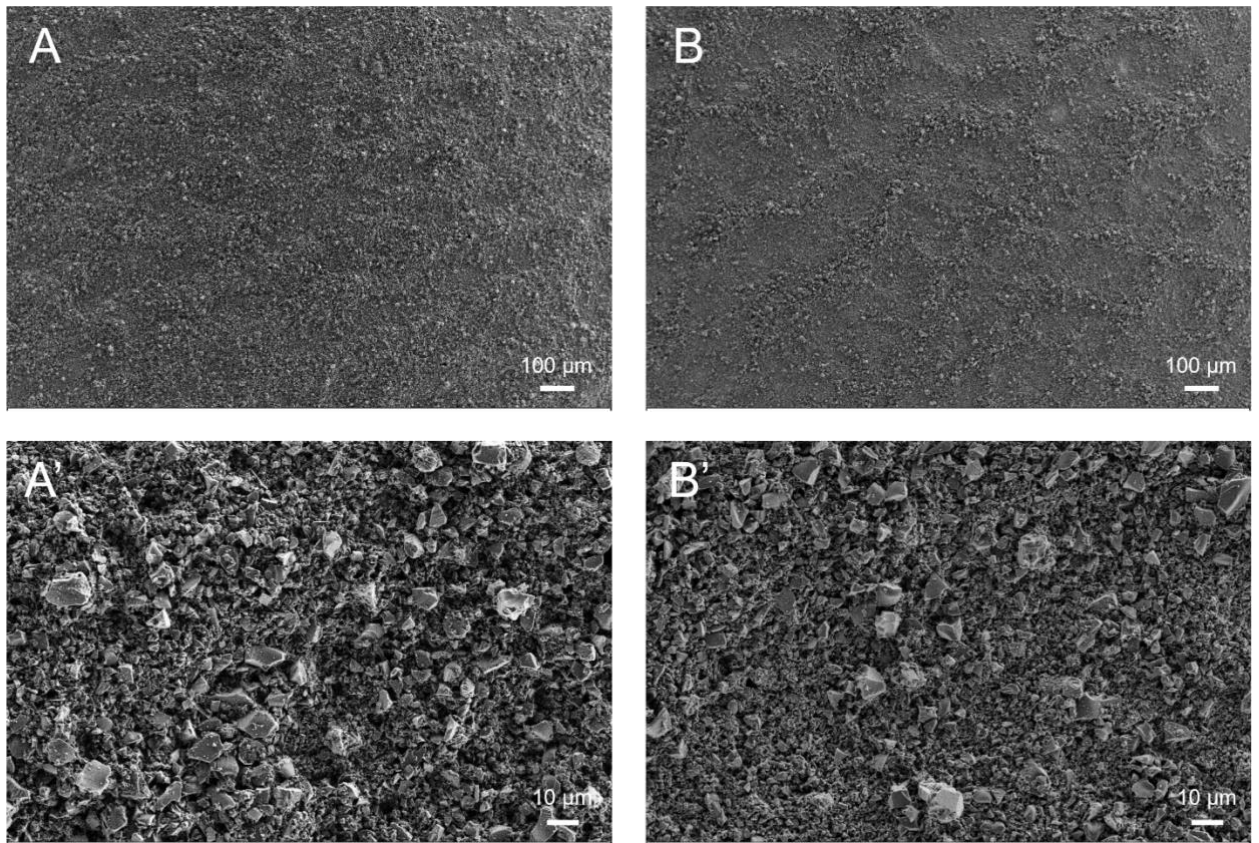


Figura 31: Immagini SEM degli strati stampati rotocalco sovrapponendo 15 strati di inchiostro che ha subito ball-milling per 15 minuti (A, A') e 60 minuti (B, B') a diversi ingrandimenti

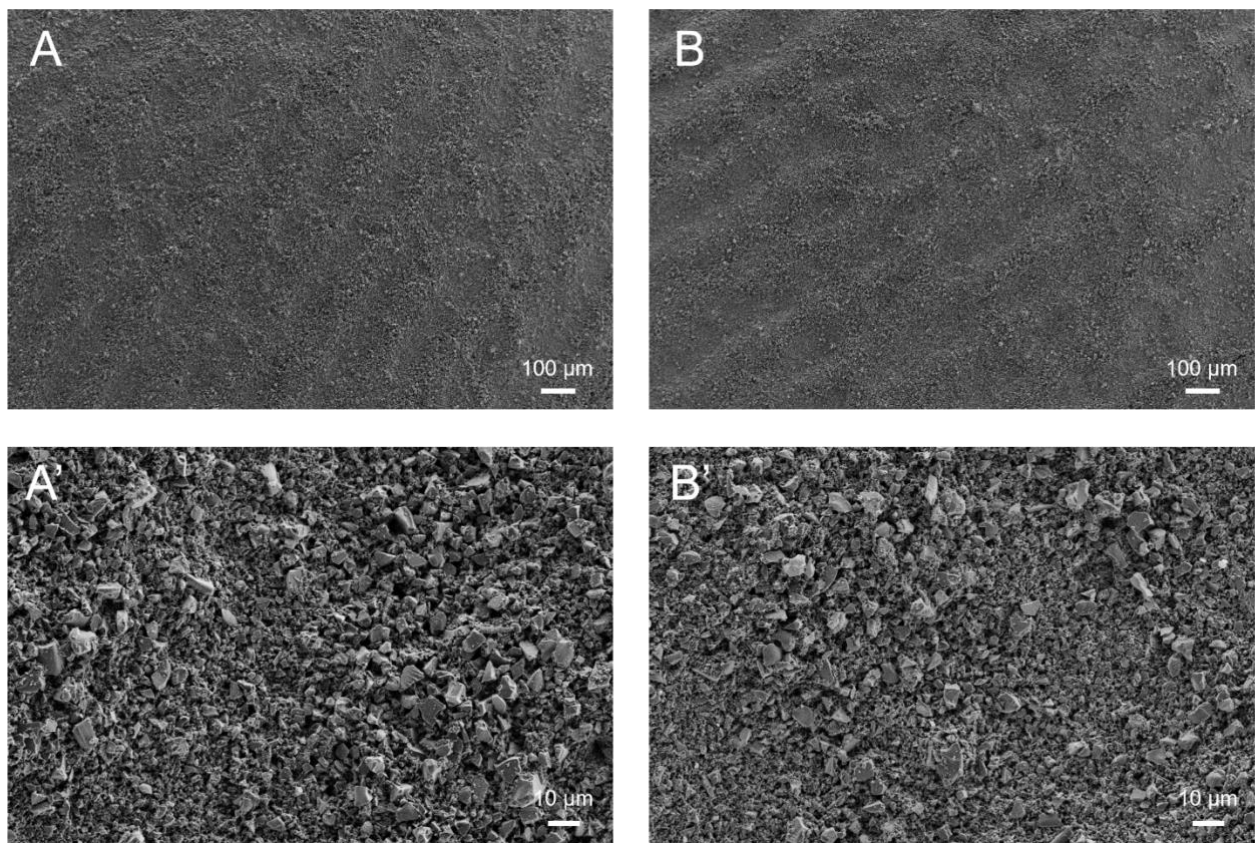


Figura 32: Immagini SEM di anodi stampati rotocalco da inchiostro che ha subito ball-milling per 3 ore sovrapponendo 10 strati (A, A') e 15 strati (B, B') a diversi ingrandimenti.

Le immagini hanno mostrato in tutti i casi una buona carezza e assenza di difetti macroscopici. Gli anodi realizzati hanno le caratteristiche riportate in tabella.

Tabella 3: caratteristiche stese anodiche ottenute

Ink/BM time	Mass loading mg/cm ²	Materiale attivo mg/cm ²	Spessore cm	Porosità volume%
15 min	0.80	0.70	26 10⁻⁴	83 %
60 min	0.94	0.83	26 10⁻⁴	81 %
3 hours	0.92	0.81	20 10⁻⁴	75 %

Gli elettrodi stampati sono stati testati dal punto di vista elettrochimico in semicella verso sodio metallico attraverso cicli di carica e scarica.

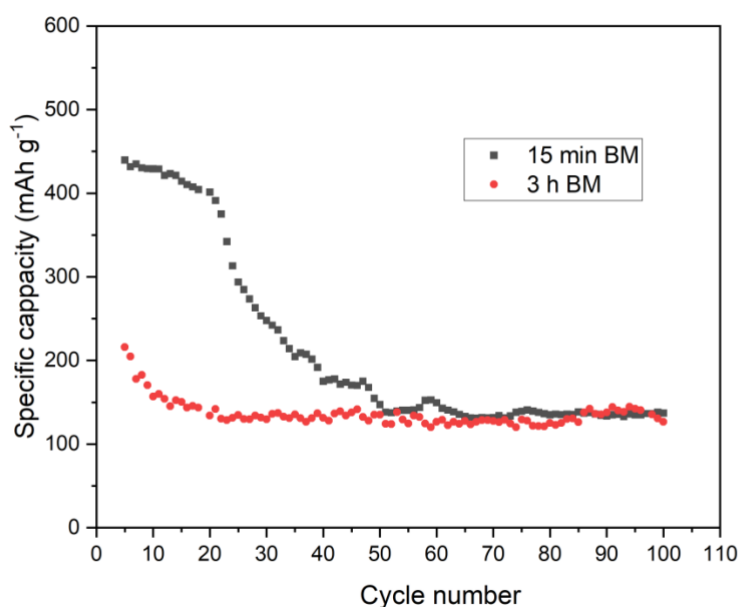


Figura 33: ciclazioni galvanostatiche per gli anodi ottenuti per rotocalco

Gli anodi ottenuti con inchiostro sottoposto a ball-milling per 15 minuti mostrano una capacità irreversibile nell'intervallo 400-440 mAh g⁻¹ per i primi 20-30 cicli, successivamente si osserva una diminuzione di capacità a 130 mAh g⁻¹ che è stabile fino a 100 cicli ad un rate fisso di C/10, senza ulteriori diminuzioni. Gli anodi stampati con inchiostri sottoposti a tempi maggiori di ball-milling (60 minuti e 3 ore) non mostrano il comportamento irreversibile e sin dall'inizio mostrano una capacità di circa 120 mAh g⁻¹ stabile per oltre 100 cicli a rate C/10 fisso.

7.4 Formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici

Le attività hanno previsto una ricerca in letteratura che ha permesso di identificare i liquidi ionici N1114FSI e (Figura 1) come promettenti per batterie sodio-ione.

I materiali N1114FSI e EMIFSI sono stati sintetizzati e purificati mediante una procedura messa a punto nei nostri laboratori che impiega acqua come unico solvente di processo. Titolazioni coulometriche Karl-Fisher e misure EDX hanno riscontrato un contenuto di acqua, alogenuri e metalli alcalini < 5 ppm.

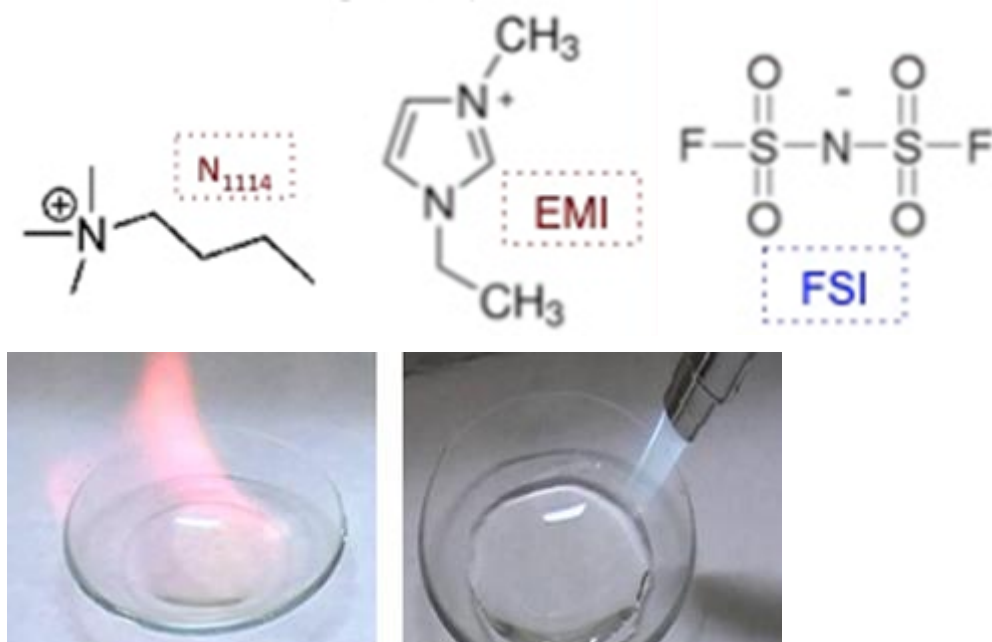


Figura 34: Struttura chimica degli ioni costituenti i liquidi ionici N1114FSI e EMIFSI. Le immagini riportano un confronto tra test di ignizione eseguiti su elettroliti organici (sinistra) e liquidi ionici (destra).

Le proprietà di trasporto ionico sono state investigate in funzione della temperatura (Figura 2). A $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ la formulazione elettrolitica EMIFSI-NaTFSI esibisce valori di conducibilità ionica attorno 10^{-3} S cm^{-1} , soddisfacendo largamente gli obiettivi previsti e risultando appetibile per applicazioni alle basse temperature. A $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gli elettroliti investigate presentano conducibilità superiori a 10^{-3} S cm^{-1} . A medie temperature ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$) i valori di conducibilità ionica sono superiori anche 10^{-2} S cm^{-1} (prossima alla conducibilità esibita dagli elettroliti organici commerciali). In particolare, l'elettrolita EMIFSI-NaTFSI esibisce presentano valori di conducibilità superiori rispetto a N1114FSI-NaTFSI a motivo della struttura planare del catione EMI (imidazolio) rispetto il catione N1114FSI (trimetil-butil-ammonio).

La finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti investigati è stata determinata mediante misure voltammetriche eseguite, su elettrodi di carbone, sia in senso anodico (stabilità all'ossidazione) che catodico (stabilità alla riduzione). I risultati, riportati nella Figura 3X, mostrano una stabilità anodica sino $4,2\text{ V}$ (pannello A) e una robustezza catodica (pannello B) sino a circa 0 V (rispetto $\text{Na}^+/\text{Na}^{\circ}$), soddisfacendo pienamente gli obiettivi prefissati. In particolare, gli elettroliti EMIFSI-NaTFSI e N1114FSI-NaTFSI consentono l'intercalazione reversibile di ioni Na^+ senza subire processi significativi di riduzione. Pertanto, sono potenzialmente appetibili per applicazioni in batterie sodio-ione.

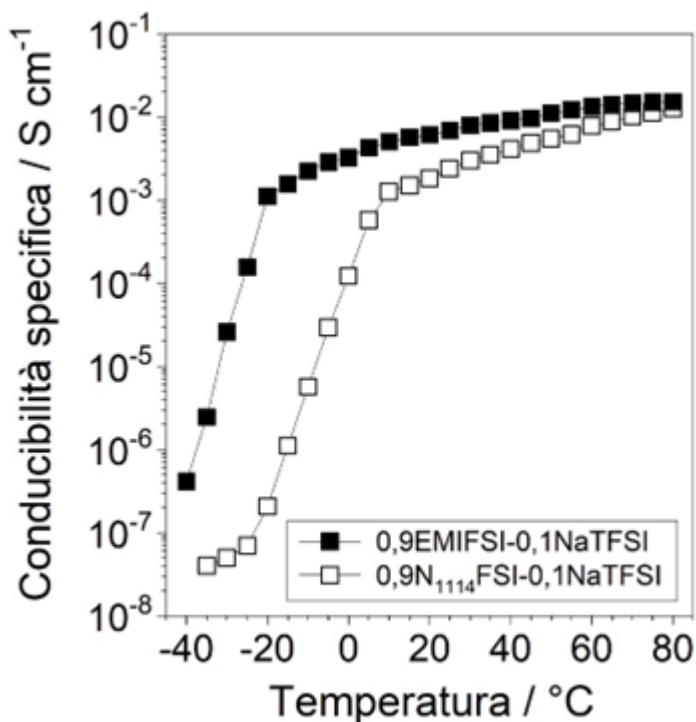


Figura 35: Dipendenza della conducibilità ionica in funzione della temperatura per le formulazioni elettrolitiche 0,9N₁₁₁₄FSI-0,1NaTFSI e 0,9EMIFSI-0,1NaTFSI.

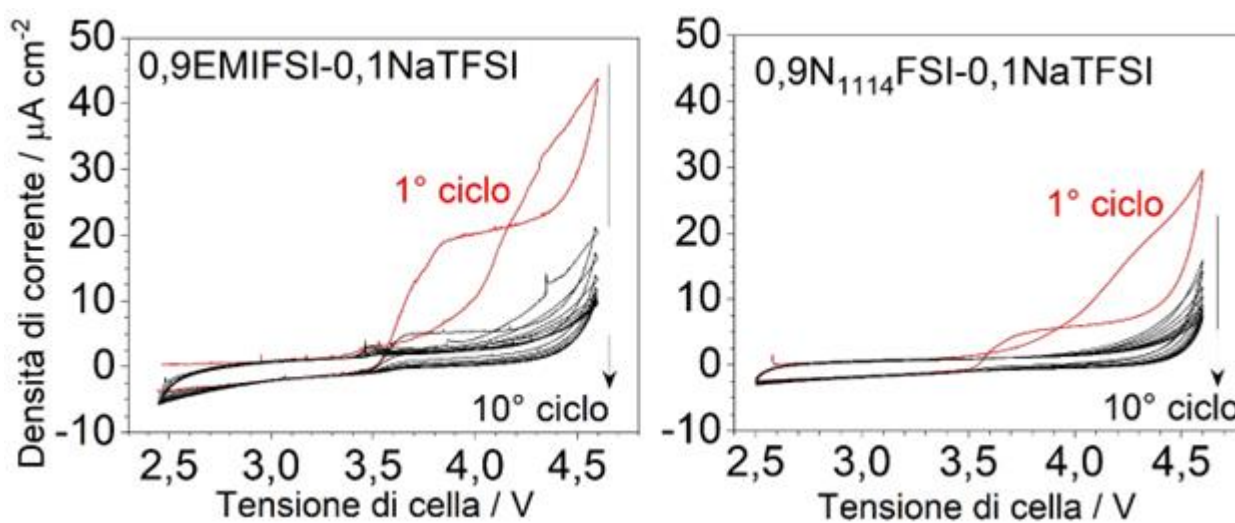


Figura 36: Voltammetrie anodiche (pannello A) e catodiche (pannello B), eseguite su celle Na⁰/Carbone, contenenti le formulazioni elettrolitiche 0,9N₁₁₁₄FSI-0,1NaTFSI e 0,9EMIFSI-0,1NaTFSI.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

9 Pubblicazioni scientifiche

- Montanino, M., Paoletti, C., De Girolamo Del Mauro, A., Sico, G. "Gravure printing for sodium-ion batteries manufacturing: a first attempt of printed cathode" Proceedings - 24th IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and

8th I and CPS Industrial and Commercial Power Systems Europe, EEEIC/I and CPS Europe 2024, 2024

- Montanino, M., Paoletti, C., De Girolamo Del Mauro, A., Sico, G. Gravure-Printed Anodes Based on Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries 407, 10Batteries, 2024, 10(11), 407

10 Eventi di disseminazione

- M. Montanino "Stampa rotocalco per la produzione di batterie Litio-ione e Sodio-ione", Oral @ WS Salina 2024
- Montanino, M., Paoletti, C., De Girolamo Del Mauro, A., Sico, G. "Gravure printing for sodium-ion batteries manufacturing: a first attempt of printed cathode", Oral @ EEEIC 2024
- M. Montanino Gravure printing for batteries manufacturing Oral @ mathematical modelling for Li-ion batteries WS Limerik
- Maria Montanino, Claudia Paoletti, Annalisa Aurora, Anna De Girolamo Del Mauro, Giuliano Sico Advances in gravure printed Li/Na batteries Poster @ nanoinnovation 2024