

# Ricerca di Sistema elettrico



Risultato dei test comparativi a tre enti (round robin test) su materiali catodici e anodici per le batterie sodio-ione

M. Moreno (ENEA), F. Bozza (ENEA), C. Paoletti (ENEA), G. Greco (ENEA), V. Ficca (ENEA),  
A. Gentile (ENEA), L. Mesina (ENEA), A. Aurora (ENEA), O. Perego (RSE), I. Quinzeni (RSE),  
S. Marchionna (RSE), A. Gentile (RSE), M. Soleimanzade (RSE), A. Di Blasi (CNR), C.  
Busacca (CNR), L. Frusteri (CNR), V. Antonucci (CNR)



## Risultato dei test comparativi a tre enti (round robin test) su materiali catodici e anodici per le batterie sodio-ione

M. Moreno (ENEA), F. Bozza (ENEA), C. Paoletti (ENEA), G. Greco (ENEA), V. Ficca (ENEA), A. Gentile (ENEA), L. Mesina (ENEA), A. Aurora (ENEA), O. Perego (RSE), I. Quinzeni (RSE), S. Marchionna (RSE), A. Gentile (RSE), M. Soleimanzade (RSE), A. Di Blasi (CNR), C. Busacca (CNR), L. Frusteri (CNR), V. Antonucci (CNR)

Dicembre 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 1.17

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile Linea di Attività: Mauro Falconieri

Mese inizio previsto: 18

Mese inizio effettivo: 18

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 .....	4
2	Risultati ottenuti .....	4
3	Prodotti attesi.....	4
4	Prodotti ottenuti .....	4
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	4
6	Sintesi delle attività svolte .....	5
7	Dettaglio delle attività svolte .....	5
7.1	Fase 1. Allineamento .....	6
7.2	Fase 2. Preparazione e spedizione .....	7
7.3	Fase 3. Svolgimento dei test.....	7
7.3.1	Test elettrochimici svolti da RSE su catodi ENEA a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ Informazioni di partenza.....	8
	Operazioni svolte in RSE.....	8
	Risultati prove elettrochimiche.....	9
7.3.2	Test elettrochimici svolti da ENEA su materiali RSE: MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) e $\text{Na}_0.66\text{MnO}_2$ .....	11
	Informazioni di partenza.....	11
7.3.3	Test sperimentali condotti dal CNR sul migliore campione RSE, assemblato con metodologia CNR .....	13
7.4	Fase 4. Discussione.....	21
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte .....	21
9	Pubblicazioni scientifiche.....	21
10	Eventi di disseminazione .....	21

## Indice delle figure

Figura 1 – Flusso dei materiali tra i tre enti .....	7
Figura 2 profili di carica e scarica delle due celle durante i cicli a C/10 .....	9
Figura 3 grafico con l'andamento della capacità dei primi 20 cicli della Cella1.....	10
Figura 4 grafico con l'andamento della capacità dei cicli ad alte correnti dopo la ripartenza della cella 1.....	10

## Indice delle tabelle

Tabella 1 – Riunioni svolte .....	6
-----------------------------------	---

## 1 Risultati attesi

Nella LA 1.17 è previsto l'assistenza e il coordinamento del Round Robin test dei materiali anodici e catodici per batterie sodio ione più validi sviluppati dai tre enti. Nello specifico, ENEA riceverà da CNR (WP1 - LA6) i materiali catodici da loro individuati come i più performanti e da RSE (WP1 - LA29, WP1 - LA31, WP1 - LA33) i materiali anodici e catodici da loro individuati come i più performanti; ENEA fornirà (WP1 - LA 15) i materiali anodici e catodici più performanti a RSE (entrambi) e a CNR (solo catodi).

I tre enti simultaneamente assembleranno detti materiali in semicelle per testarli secondo le loro metodologie interne; lo scopo è quello di confrontare e validare le metodologie condotte dai tre affidatari, nell'ottica di individuare i punti critici da attenzionare per un'ottimizzazione dell'assemblaggio di cella e contestualmente identificare i materiali anodici e catodici più promettenti. I risultati del Round Robin test saranno riportati nel rapporto tecnico, redatto congiuntamente dai tre enti nella presente LA (report n. RT-1.02-1.17-2, dal titolo "Risultato dei test comparativi a tre enti (round robin test) su materiali catodici e anodici per le batterie sodio-ione"), dedicata alla caratterizzazione di materiali e celle, e pubblicato da ciascun ente con proprio protocollo.

## 2 Risultati ottenuti

Lo scambio dei materiali più promettenti tra i tre enti è avvenuto regolarmente, ma con qualche mese di ritardo rispetto alle previsioni. Si è preferito aspettare infatti che i materiali messi a punto nelle varie LA fossero abbastanza maturi per il test comparativo.

## 3 Prodotti attesi

Report dei test comparativi scritto dai tre enti.

## 4 Prodotti ottenuti

Il report è stato redatto e contiene i risultati dei test comparativi e le considerazioni che tali risultati hanno portato.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Il test comparativo sui materiali sviluppati nel progetto dai tre enti si è svolto regolarmente seppure con qualche difficoltà che ha portato a risultati meno soddisfacenti del previsto. Di seguito elencate brevemente le principali considerazioni che hanno contribuito allo scostamento delle attività, ma che hanno aperto la strada a una ottimizzazione in progetti futuri:

- I materiali sviluppati nel progetto raggiungono una maturità di preparazione solo verso i mesi finali, lasciando poco spazio ai test comparativi. È consigliabile iniziare i test sui materiali sviluppati nel triennio precedente.
- Le modalità di spedizione e ricezione dei materiali influenzano fortemente la loro integrità e qualità. Bisogna mettere a punto delle modalità e dei contenitori ad hoc che possano preservare i materiali che hanno bisogno di essere mantenuti in atmosfera inerte.
- Le diverse metodologie di preparazione di celle ed elettrodi dei diversi enti hanno un grosso impatto sulla ciclabilità del materiale. Questo aspetto era stato previsto, ma non il peso reale sui risultati di caratterizzazione elettrochimica. È consigliabile nei prossimi tentativi di fare i primi test fianco a fianco con i ricercatori degli altri enti, in modo da scambiare meglio anche le conoscenze oltre che i materiali.

## 6 Sintesi delle attività svolte

In questo report si descrivono le attività riguardanti i test comparativi sui materiali sviluppati dai tre enti per le batterie sodio ione. Ogni ente ha ricevuto materiali anodici e catodici dagli altri due e li ha testati secondo le proprie metodologie. Prima dei test si sono svolte numerose riunioni di coordinamento per arrivare ad una prima bozza di metodo standardizzato per i test comparativi. I risultati dei test elettrochimici sono stati condivisi e discussi tra i produttori del materiale e gli esecutori del test. Sono state evidenziate prestazioni mediamente più basse di quelle attese dai test fatti "in casa". Tali risultati sono stati imputati principalmente al fatto che:

- alcuni materiali spediti facevano parte di batch di sintesi iniziali ancora non ottimizzati;
- le modalità di spedizione con corriere, seppure con le usuali attenzioni di imballaggio, sono risultate insoddisfacenti per mantenere la qualità del materiale di partenza
- in scala di laboratorio, l'influenza delle diverse metodologie di preparazione delle celle ha un ruolo predominante sulla riuscita dei test.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Per poter attuare i test comparativi dei materiali per le batterie sodio ione prodotti dai tre enti nel triennio, si è dovuti passare attraverso 4 fasi principali:

1. Fase 1. Allineamento e discussione dei termini e modalità generali dei test. Definizione dell'ambito operativo; definizione del Gant e delle tempistiche. Redazione della scheda materiali con le informazioni necessarie da condividere per permettere i test.
2. Fase 2. Preparazione dei materiali per la spedizione. Preparazione di elettrodi con metodologia dell'ente produttore del materiale. Preparazione di un adeguato imballaggio. Spedizione tramite corriere.
3. Fase 3. Svolgimento dei test sugli elettrodi ed eventualmente sulle polveri con la metodologia dell'ente ricevente. Eventuali test di caratterizzazione per verificare la stabilità del materiale
4. Fase 4. Condivisione e discussione dei risultati, suggerimenti per migliorare e/o adattare la metodologia di assemblaggio celle e test al materiale specifico. Eventuali test di controllo.

## 7.1 Fase 1. Allineamento

Nella tabella sono riportate le riunioni svolte allo scopo di definire l'ambito operativo e un protocollo comune.

Data	tipologia	Principali decisioni
23/11/2023	Riunione presso sede RSE	Si definiscono le fasi. Si inizia a definire l'ambito applicativo e i materiali. Prima bozza di un protocollo su cosa fornire e quali parametri di riferimento.
18/12/2023	Riunione online	Definire le quantità di materiali e i protocolli di test. Definizione della tabella in cui fornire i dati identificative del materiale spedito
18/03/2024	Riunione online	Definizione dell'ambito applicativo e dei parametri di riferimento. Condivisione di pratiche di laboratorio
20/03/2024	Riunione online	Viene discussa e definita la procedura di round robin. Discussione sugli obiettivi preposti. Si richiede di far girare la "carta d'identità" dei materiali
16/07/2024	Rilascio documento	Versione finale della carta d'identità dei materiali e condivisione degli indirizzi di spedizione

Tabella 1 – Riunioni svolte

Di seguito la "carta d'identità" dei materiali, compilata per i materiali catodici del CNR.

MATERIALE CATODICO INVIATO	METODO DI SINTESI	CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA	*COMPOSIZIONE INCHIOSTRI PER STESE (%WT)	CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DA ESEGUIRE SUI CAMPIONI
<b>Na<sub>4</sub>MnCr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	Electrospinning di una soluzione contenente i precursori metallici, del fosfato ed il polimero impiegato come carrier	<p>- <b>XRD</b> sul materiale elettrofilato e sottoposto a trattamento termico di calcinazione in aria: Struttura cristallina di tipo Nasicon romboedrica (R-3c)</p> <p>- <b>SEM</b> sul materiale elettrofilato e sottoposto a trattamento termico di calcinazione in aria. Morfologia caratterizzata da nanofibre costituite da particelle di Na<sub>4</sub>MnCr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> interconnesse fra loro</p> <p>- <b>TGA/DSC</b> sul materiale elettrofilato per determinare la temperatura di calcinazione</p> <p>- <b>BET</b> sul materiale elettrofilato e sottoposto a trattamento termico di calcinazione in aria: in fase di verifica su una maggiore quantità di campione</p>	<p>- <b>Materia catodica</b>= Na<sub>4</sub>MnCr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Stesa 1)= 80 Stesa 2)=90</p> <p>- <b>Binder</b>=PVDF Stesa 1)=10 Stesa 2)= 5</p> <p>- <b>Additivo</b>= Carbone (TIMCAL, Super P Conductive Carbon Black) Stesa 1)= 10 Stesa 2)= 5</p>	<p><b>Setup per coin:</b> <b>Tipo:</b> CR 2032 <b>Catodo:</b> Stesa su alluminio del materiale Na<sub>4</sub>MnCr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> <b>Anodo:</b> Disco di sodio avente spessore di 1 mm <b>Separator:</b> Whatman GF/A <b>Elettrolita:</b> NaPF<sub>6</sub> in EC/DC 1:1 (vol/vol) <b>Spacer:</b> 1 spacer dal lato del sodio <b>T<sub>test</sub>:</b> 24°C</p> <p><b>Test di carica/scarica in galvanostatica:</b> - <b>Formazione:</b> 1 ciclo di C/S a C/10 - <b>Serie di C/S</b> (5 cicli per C rate): C/10; C/5; C/2; 1C; 2C)</p>

			<p><b>- Solvente=</b> N-metil-2-pirrolidone</p>	<p>Rest di 30 minuti tra la carica e la scarica.</p> <p><b>- Finestra di Potenziale:</b> 1.5V-4.5V;</p> <p><b>Apparato di misura:</b> Test su MTI corp. 8 canali</p> <p><b>Voltammetria ciclica</b> su Three-Electrode Split Test Cell for R&amp;D Battery (MTI corp.). Intervallo di potenziale da 1.5 V a 4.5 V a diverse velocità di scansione da 0.1 mV s<sup>-1</sup> a 1mVs<sup>-1</sup></p>
--	--	--	---	--

Tabella 2 - Carta d'identità dei materiali

## 7.2 Fase 2. Preparazione e spedizione

In figura 1 sono riportati i flussi dei materiali tra i diversi enti. Ogni laboratorio ha preparato qualche grammo di materiale elettrodico, delle stese di elettrodi su supporti metallici e compilato la scheda in tabella 2 con le informazioni necessarie.

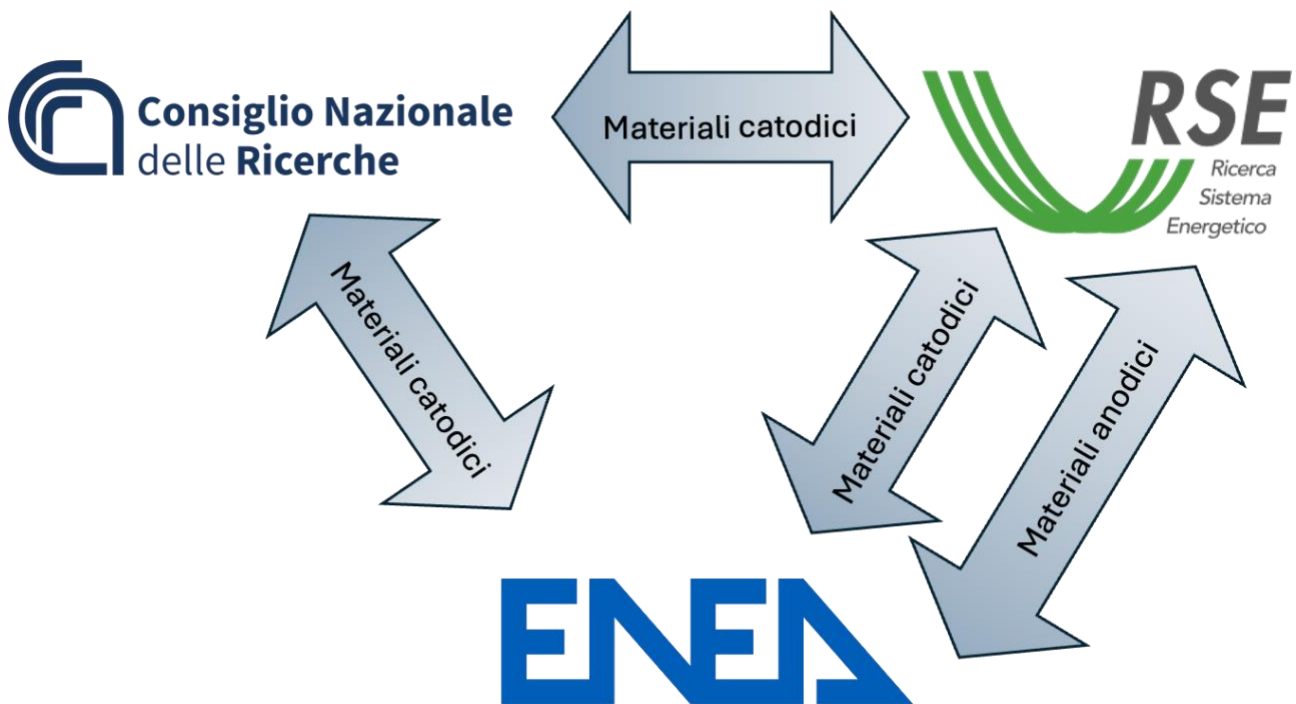


Figura 1 - Flusso dei materiali tra i tre enti

Le spedizioni hanno subito quasi tutte dei danni, dovute all'incuria nel trasporto abbassando la qualità del materiale ricevuto. Purtroppo, non c'era il tempo per organizzare produzione e spedizione di un intero nuovo batch di campioni.

## 7.3 Fase 3. Svolgimento dei test

I materiali e le stese elettrodiche inviate sono state sottoposte ai protocolli di test definiti in fase 1. Di seguito sono riportati alcuni dei test svolti.

### 7.3.1 Test elettrochimici svolti da RSE su catodi ENEA a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$

#### Informazioni di partenza

La stesa ha una composizione: materiale attivo 80%, PVDF 10% e carbone super P 10%. Il peso dell'Al usato come collettore di corrente da noi misurato risulta con una massa di 0.003027g/cm<sup>2</sup>, in RSE non sono state eseguite manipolazioni della stesa se non il taglio in dischi da 2cm di diametro. Queste stese erano già state testate con celle tipo coin CR 2032, con separatore Whatman GF/A ed elettrolita NaClO<sub>4</sub> in PC (1M) in misure di carica e scarica presso ENEA.

Le ciclazioni di carica e scarica presso ENEA erano state impostate in un intervallo di potenziale di 1.5V-4.5V con ciclatore Test su Maccor S4000:

100 cicli per la formazione del CEI a C/10

10 cicli a C/10

5 cicli a C/5

5 cicli a C/2

5 cicli a C

5 cicli a 2C

5 cicli a 5C

40 cicli a C/10

Rest di 3 secondi tra carica e scarica.

La voltammetria ciclica, anch'essa già svolta presso ENEA, era stata fatta con Solartron 1287 su celle tipo coin cells in un intervallo di potenziale da 1.5 V a 4.5 V a velocità di scansione da 0.1 mV s<sup>-1</sup>. Oltre alla stesa sono state fornite anche le polveri del materiale attivo per la preparazione di stese presso RSE.

#### Operazioni svolte in RSE

Come dalla definizione del protocollo di round robin viene stata testata solamente la stesa in cicli di carica e scarica.

Per evitare problemi con la massa del Al, da sottrarre nel calcolo della massa attiva dell'elettrodo, sono stati tagliati 12 tondini di Al con diametro 1cm dal contorno pulito della stesa, questa operazione è necessaria per evitare che il sistema di taglio possa avere dei difetti e non essere regolare, eventuali sbavature (non visibili) o imprecisioni sul diametro reale rispetto a quello considerato possono portare a variazioni di peso considerevoli.

Massa media dell'Al 0.003027g/cm<sup>2</sup>

Poiché la stesa è arrivata sottovuoto ed è stata conservata in dry box non è stata sottoposta a nessun trattamento prima dell'utilizzo per le prove di carica e scarica.

Per le prove di carica scarica sono state utilizzate celle Hohsen tipo HS 3E separatore Whatman GF/D mentre l'elettrolita è NaPF<sub>6</sub> in EC/DC 1:1 (vol/vol) e contro elettrodo di Na metallico, spessore non noto poiché viene tirato a mano.

Sia l'elettrodo di lavoro che il contro elettrodo hanno diametro di 2cm.

Il programma utilizzato nelle misure di carica e scarica è:

15 cicli C/10 per la formazione del CEI

5 cicli a C/5  
5 cicli a C/2  
5 cicli a C  
5 cicli a 2C  
5 cicli a 5C  
5 cicli a C/10

Non sono state eseguite stese con il materiale attivo fornito, non sono state fatte voltammetrie cicliche (queste ultime si pensa di non eseguirle poiché non porterebbero maggiori informazioni rispetto a quelle già in possesso di ENEA).

### Risultati prove elettrochimiche

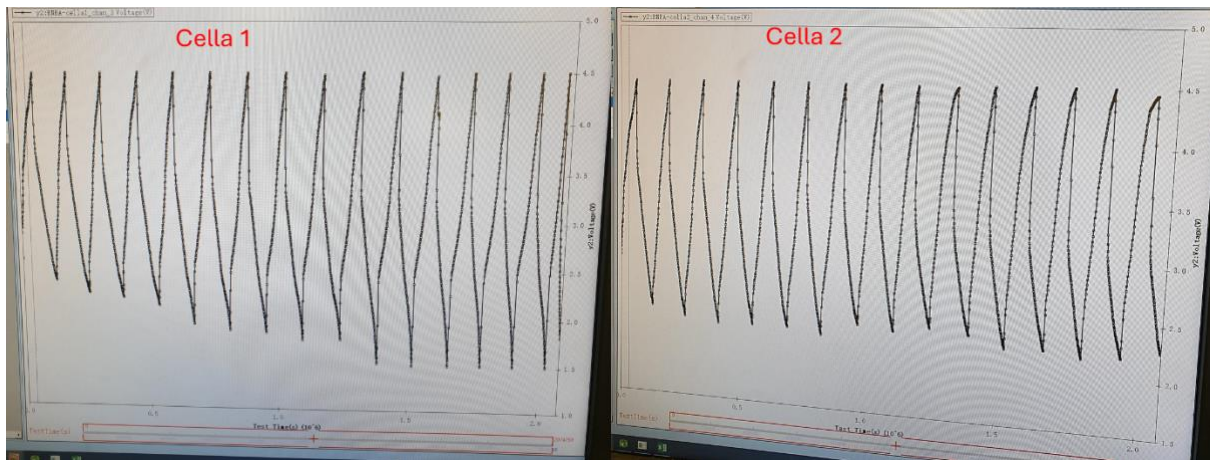


Figura 2 profili di carica e scarica delle due celle durante i cicli a C/10

Come si osserva dalla figura 1 la cella 2 non arriva al potenziale di 1.5V impostato come limite mentre la cella 1 arriva al potenziale di 1.5V solo al decimo ciclo a C/10, al primo ciclo a C/5 invece il potenziale rimane superiore a quello limite.

Il passaggio da un ciclo all'altro è dovuto al tempo limite impostato come cutoff pari a 20 ore per ogni carica ed ogni scarica a C/10, ovvero il doppio del tempo teoricamente necessario per effettuare una carica o una scarica con la corrente imposta.

Al momento non è ancora stata trovata una motivazione per il comportamento dei campioni analizzati poiché non si osservano eventi di degrado dell'elettrolita o dell'elettrodo poiché non sono presenti ampi plateau con cui si manifestano questi fenomeni.

Tuttavia, il materiale sembra lavorare correttamente poiché nel tempo di rest non si osservano fenomeni di variazione di potenziale come atteso se il materiale non intercalasse/deintercalasse

Poiché il limite per il cambio della corrente è stato il tempo impostato come cutoff le capacità sono circa il doppio di quella teorica mentre negli ultimi cinque cicli a C/10 della cella 1, dove si raggiunge il potenziale di 1.5V le capacità diminuiscono avvicinandosi ai valori della capacità teorica utilizzata, come si può osservare dalla figura 3.

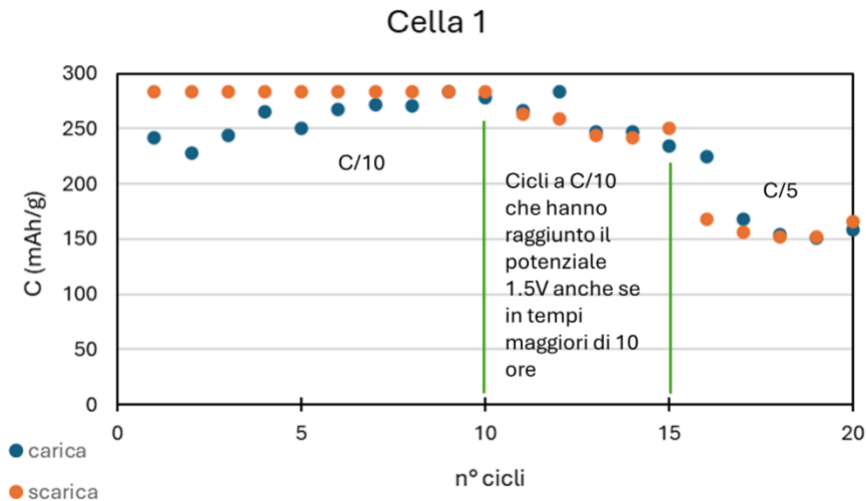


Figura 3 grafico con l'andamento della capacità dei primi 20 cicli della Cella1

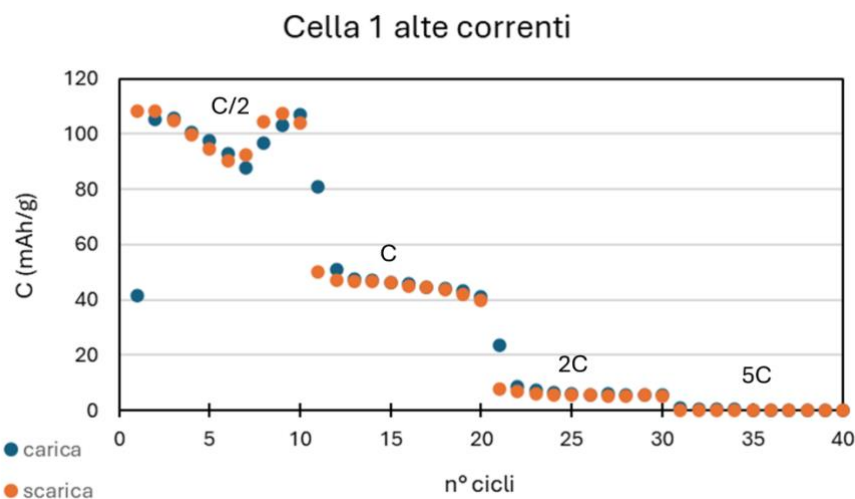


Figura 4 grafico con l'andamento della capacità dei cicli ad alte correnti dopo la ripartenza della cella 1

Al momento la misura è ancora in corso per verificare se i cicli di ritorno a C/10 riusciranno ad arrivare al potenziale di 1.5V.

L'andamento ondulatorio del grafico nei cicli a C/2 è dovuto alla variazione di temperatura della stanza in cui stanno ciclando le celle, per correnti maggiori la variazione non si osserva poiché i 10 cicli si concludono in tempi minori; tuttavia, un effetto della temperatura vi è ugualmente anche se non evidente.

Tutti i cicli riportati nella figura 3 si sono conclusi al potenziale di 1.5V entro i tempi attesi per le correnti impostate; infatti, la capacità risulta inferiore di quella teorica utilizzata.

Alla luce dei dati ottenuti si proverà a preparare una stesa presso RSE con composizione 80%, materiale attivo 10% carbone conduttivo tipo C65 e binder PVDF Solef al 10%, con cicli di carica e scarica da C/10 a 5C.

## 7.3.2 Test elettrochimici svolti da ENEA su materiali RSE: MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) e Na<sub>0.66</sub>MnO<sub>2</sub>

### Informazioni di partenza

RSE s.p.a. ha fornito materiali elettrochimicamente attivi per applicazioni anodiche e catodiche, basati su composti alternativi agli hard carbon per il lato anodico, e una stechiometria modificata del catodo standard lamellare di NaMnO<sub>2</sub>.

I test riportati di seguito sono eseguiti secondo gli standard ENEA.

### Descrizione dei campioni

Sono stati ricevuti tre diversi pacchetti contenenti campioni. Elettrodi anodici e catodici preparati, sigillati in più sacchetti di plastica e in un contenitore sottovuoto contenente materiale catodico in polvere. A causa di problemi di consegna, i campioni non sono stati riposti tempestivamente nella glovebox e disimballati. Al momento del disimballaggio, sia i sacchetti anodici che quelli catodici sono risultati contaminati da ossigeno, come evidenziato dagli indicatori della glovebox. Era presente anche un foglio di alluminio non rivestito.

Materiale anodico: Carburo di titanio MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, T<sub>x</sub>=0, OH, F) ottenuto mediante attacco chimico ad alta frequenza (HF) della fase di carburo di titanio e alluminio 312 (Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>). Elettrodo preparato su foglio di alluminio. Rapporto 80:10:10, AM:C65:PAA.

Materiale catodico: Ossido di sodio e manganese stratificato (Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>, x=0,66) Rapporto 85:10:5, AM:C65:PVDF.

### Test elettrochimici

I test sono stati eseguiti utilizzando un elettrodo BCS-805 biologico multicanale, la soluzione elettrolitica era NaClO<sub>4</sub> 1M in EC:PC (1:1 mol), celle a bottone CR2032. Il protocollo di prova è stato fornito da RSE e si basa sulla capacità di C-rate (C/10; C/5; C/2; 1C; 2C; C/10), 10 cicli dopo 10 ore di riposo per i catodi tra 1,8 V e 4,5 V e 30 minuti per gli anodi tra 0,1 V e 3 V. Il sodio metallico è stato utilizzato come contro elettrodo e il Whatman GF/D come separatore.

Le prime quattro celle assemblate non hanno superato il periodo di riposo e si sono esaurite subito dopo il punto di partenza. Gli elettrodi sono stati quindi essiccati per una notte a 110 °C sottovuoto in un forno Buchi e riposizionati nella glovebox. Dopo la fase di essiccazione, sono state assemblate e testate altre quattro celle a bottone con le stesse condizioni al contorno delle prime 4.

Di seguito vengono presentati i risultati più rappresentativi. Test anodici:

Le prestazioni degli anodi MXene sono riportate in Figura 5. I potenziali OCV registrati erano compresi tra 1,5 e 2,7 V vs Na/Na<sup>+</sup>, complessivamente stabili durante il periodo di riposo. Tuttavia, durante i test C-rate, un rumore peculiare ha caratterizzato tutte le celle assemblate, che ha influenzato i cicli di carica e scarica. La capacità reversibile non era stabile e variava durante i cicli, attestandosi intorno a 100 mAh/g per le velocità più elevate. L'efficienza si è attestata intorno al 50% per i primi 10 cicli, attestandosi intorno al 100% a partire dal decimo ciclo, probabilmente a causa di fenomeni di attivazione ancora in corso all'interno del sistema.

È stato inoltre applicato un tempo di riposo di 10 ore all'anodo per verificare se fosse possibile raggiungere una corretta attivazione, come osservato nelle fasi iniziali dei test, ma non ha comportato differenze nel rumore di misura e ha caratterizzato una capacità specifica inferiore.

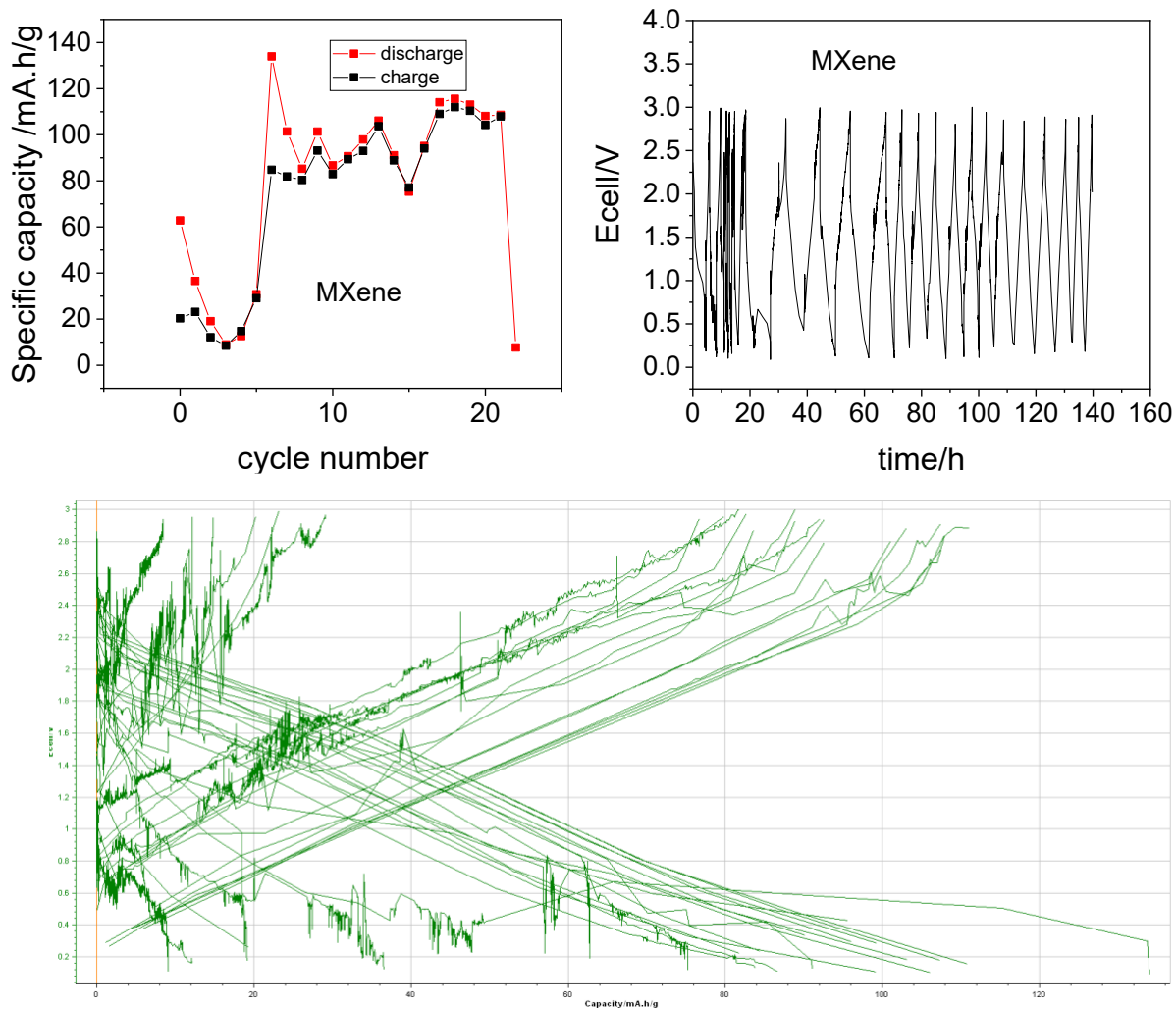


Figure 5. Risultati più rappresentativi dei test su anodi di MXene.

#### Test catodici:

I test sui catodi  $\text{Na}_{0.66}\text{MnO}_2$  sono riportati in Figura 6. In questo caso, i potenziali OCV registrati erano più elevati rispetto all'anodo e compresi tra 2,5 e 2,9 V vs Na/Na<sup>+</sup>. All'inizio del periodo di riposo, l'OCV risultava instabile, ma si stabilizzava attorno a un valore fisso dopo 5-6 ore. In questo caso, la capacità specifica registrata si è rivelata stabile durante i test C-rate, ma attestandosi su un valore molto basso, < 1 mAh/g. L'efficienza si è attestata intorno al 70% per i primi 10 cicli, attestandosi intorno al 95% per il resto del test. Sono attualmente in corso ulteriori test con un sale diverso ( $\text{NaPF}_6$  anziché  $\text{NaClO}_4$ ) a causa della precedente indisponibilità di sale di sodio.

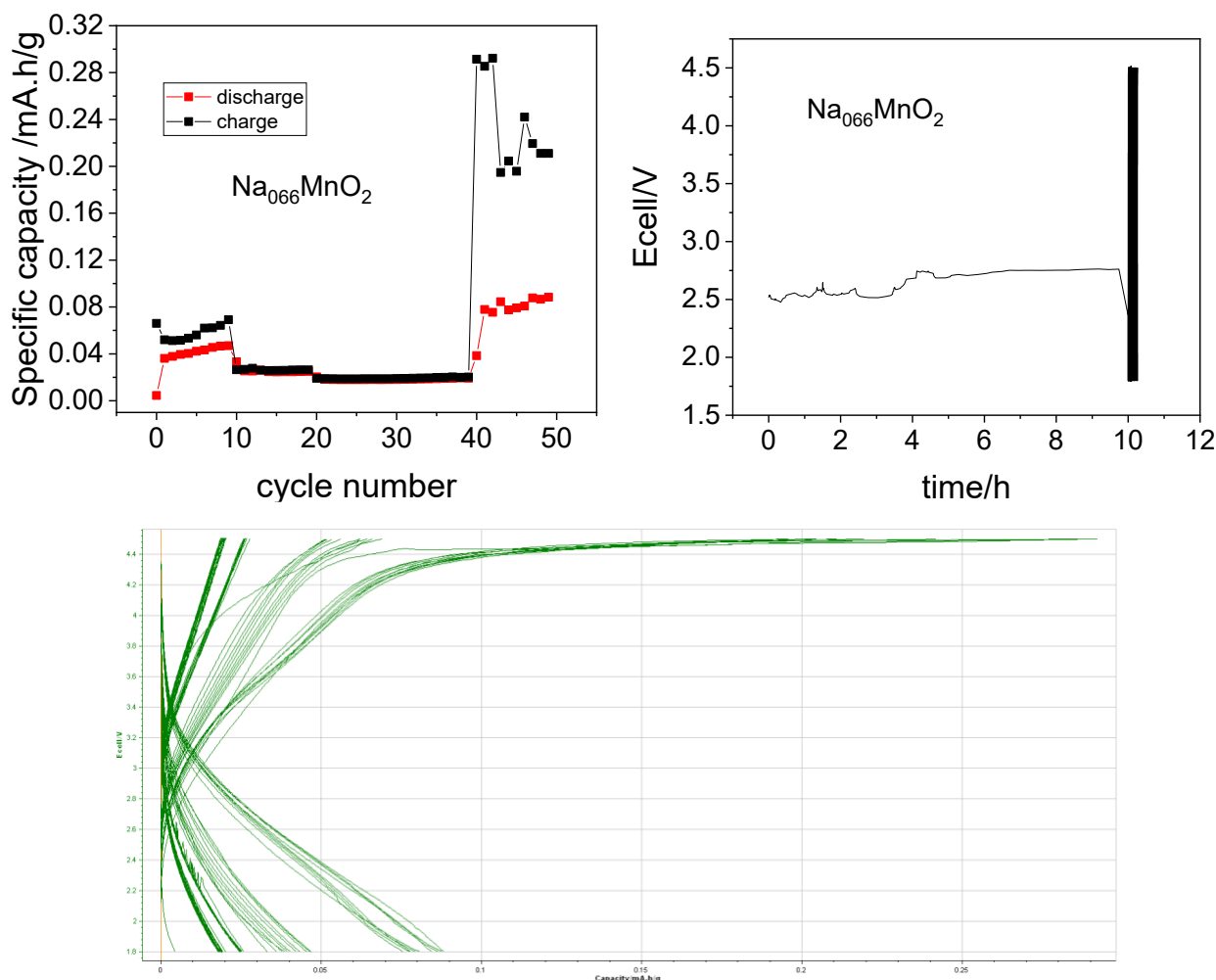


Figure 6. Risultati più rappresentativi dei test su catodi Na066MnO2.

### 7.3.3 Test sperimentali condotti dal CNR sul migliore campione RSE, assemblato con metodologia CNR

Di seguito si riportano i dati elettrochimici ottenuti dal CNR, relativi ai test effettuati sulla polvere preparata da RSE e da quest'ultima trasmessa al CNR.

#### Informazioni preliminari sui campioni

Il materiale fornito da RSE comprende

- 1) una stesa di  $\text{Na}_{0.66}\text{MnO}_2$
- 2) circa 0,61 g di polvere dello stesso materiale, conservata in apposito contenitore.

Entrambi i campioni, ricevuti in atmosfera inerte di argon, sono stati trasferiti e conservati in ambiente controllato all'interno di una glove box presso i laboratori CNR al momento della ricezione. L'elettrodo presenta un contenuto di materiale attivo pari all'85% in peso. Il legante utilizzato è PVDF (Solef), in una percentuale del 5%, mentre il carbonio conduttivo impiegato è di tipo C65, presente nella stessa proporzione. Il collettore di corrente è costituito da un foglio di alluminio.

#### Preparazione dell'elettrodo secondo metodologia RSE

La procedura di preparazione della stesa da parte di RSE è la seguente: Il PVDF è stato miscelato con N-metil-2-pirrolidone (NMP) fino a completa solubilizzazione del polimero, mentre il C65 e N066 sono stati miscelati in un mortaio e successivamente aggiunti alla miscela di PVDF per ottenere un inchiostro omogeneo.

L'inchiostro così ottenuto è stato steso su un substrato di alluminio preriscaldato mediante tecnica Doctor Blade, con controllo dello spessore effettuato tramite la regolazione della lama. La stesa ancora bagnata è stata messa in stufa da vuoto a 60°C in vuoto per una notte. Dopo il trattamento in stufa la stesa è stata pressata con calandratura a caldo a 60°C e quindi conservata in argon in dry box.

La caratterizzazione elettrochimica del materiale, tramite voltammetria ciclica, è stata eseguita presso i laboratori RSE.

## Test elettrochimici

### **Cicli di carica e scarica sulla polvere RSE, con metodologia CNR**

Presso i laboratori CNR sono stati caratterizzati sia la stesa sia la polvere attiva inviate da RSE, quest'ultima è stata processata secondo il protocollo CNR mediante deposizione su substrato di alluminio.

### **Preparazione elettrodo RSE secondo metodologia CNR**

L'elettrodo è stato realizzato mediante la formulazione di un inchiostro composito, contenente una miscela in polvere costituita da  $\text{Na}_{0.66}\text{MnO}_2$  (85 wt%) come materiale attivo, polivinilidenfluoruro (PVDF, 5 wt%) in qualità di legante polimerico, e Super P (10 wt%) come additivo conduttivo. I componenti sono stati accuratamente pesati con bilancia analitica e miscelati a secco all'interno di una navicella, al fine di ottenere un'omogenea distribuzione delle fasi solide.

Successivamente, la miscela è stata dispersa in 700  $\mu\text{L}$  di N-metil-2-pirrolidone (NMP), impiegato come solvente organico. La sospensione risultante è stata sottoposta a sonicazione per 60 secondi utilizzando una sonda ultrasonica Hielscher UP200St (in modalità a bassa potenza), con lo scopo di rompere eventuali agglomerati e favorire una dispersione uniforme delle particelle.

L'inchiostro così ottenuto è stato applicato su un substrato di alluminio preriscaldato a 80 °C mediante tecnica Doctor Blade, con controllo dello spessore effettuato tramite la regolazione della lama. Il film depositato è stato lasciato essiccare in situ sul supporto termico fino alla completa evaporazione del solvente, ottenendo uno strato attivo continuo e omogeneo.

Il peso medio del disco di alluminio utilizzato come supporto (diametro 2 cm) è risultato pari a 0,0084 g.

Prima dell'impiego nelle misure elettrochimiche, i film elettrodici sono stati sottoposti a trattamento termico in forno sottovuoto a 60 °C per 2 ore, al fine di rimuovere eventuale umidità residua adsorbita sulla superficie degli elettrodi.

### **Test di carica-scarica sulla stesa RSE con metodologia CNR**

I test di carica-scarica galvanostatici sono stati eseguiti impiegando un analizzatore per batterie BST8-MA a canali multipli (MTI Corp.), in una finestra di potenziale tra 1,5 e 4,5 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , a differenti valori di densità di corrente (C/10, C/5, C/2, C, 2C). Per i test elettrochimici,

CV e GDC, è stata utilizzata una coin cell CR2032, assemblata in una glove box a atmosfera controllata di azoto, impiegando come catodo un disco da 2 cm<sup>2</sup> ritagliato direttamente dalla stesa ed un sottile strato di sodio metallico come elettrodo di riferimento/controllo, in configurazione di semicella. L'elettrolita era costituito da una soluzione 1 M di NaPF<sub>6</sub> disciolta in una miscela 1:1 di carbonato di etile (EC) e carbonato di dietile (DEC), mentre come separatore è stata utilizzata una membrana in fibra di vetro (Whatman GF/A).

*I test elettrochimici di carica-scarica galvanostatica sono stati condotti secondo la seguente procedura di ciclazione concordata tra i partner, secondo un protocollo di prova:*

1 ciclo di formazione a C/10 per la stabilizzazione del CEI

10 cicli a C/10; 10 cicli a C/5; 10 cicli a C/2; 10 cicli a C; 10 cicli a 2C

Pausa di 30 minuti tra ogni fase di carica e scarica.

## Risultati delle prove elettrochimiche

- **Stesa Na<sub>0,66</sub>MnO<sub>2</sub> preparata da RSE**

I risultati relativi ai test elettrochimici effettuati sulla stesa preparata da RSE sono riportati in Fig.7. Alla densità di corrente più bassa (C/10), l'elettrodo presenta una capacità di scarica iniziale di circa 155 mAh/g, molto vicina alla capacità teorica del materiale (173 mAh/g), accompagnata da un'efficienza coulombica superiore al 98%, a conferma dell'elevata reversibilità del processo elettrochimico. Con l'aumento della corrente (C/5 e oltre), la capacità specifica si riduce progressivamente, raggiungendo valori di circa 125 mAh/g a C/5, 100 mAh/g a C/2, 80 mAh/g a C e 50 mAh/g a 2C. Questi dati indicano un'influenza significativa della velocità di inserzione degli ioni Na<sup>+</sup> sulla risposta del materiale, probabilmente a causa di fenomeni di polarizzazione e limiti nella diffusione ionica all'interno della struttura. Un aspetto degno di nota è il recupero netto della capacità al ritorno a C/10, che si riporta a valori intorno a 150 mAh/g, segnalando una buona reversibilità e la quasi totale assenza di degradazione irreversibile del materiale attivo anche dopo il test a 2C. L'efficienza coulombica si mantiene elevata durante l'intero test, oscillando tra 90% e 100%, con solo leggere fluttuazioni durante i cicli a corrente più elevata. Questo comportamento conferma la stabilità chimica e interfacciale dell'elettrodo, nonostante l'incremento delle sollecitazioni elettriche.

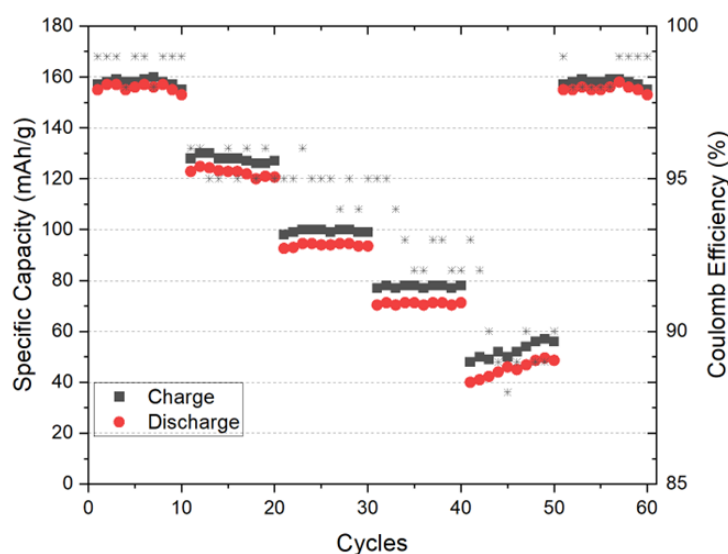


Figura 7 - Andamento della capacità specifica e dell'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli galvanostatici per un elettrodo a base di Na<sub>0,66</sub>MnO<sub>2</sub> preparato da RSE.

- **Stesa  $\text{Na}_{0.66}\text{MnO}_2$  preparata dal CNR a partire dalla polvere RSE**

I risultati dei test di carica-scarica eseguiti sulla stesa preparata dal CNR sono riportati in figura 8. A C/10, l'elettrodo presenta una capacità iniziale di scarica di circa 150 mAh/g, pari a circa l'86% della capacità teorica del materiale (173 mAh/g), con un'efficienza coulombica superiore al 98%, indicativa di una buona reversibilità del processo di inserzione/desinserzione degli ioni sodio. Con l'aumento del C-rate, si osserva una graduale diminuzione della capacità specifica, che scende a circa 120 mAh/g a C/5, 95 mAh/g a C/2, 75 mAh/g a C, e fino a 45 mAh/g a 2C. Questo andamento è coerente con le limitazioni cinetiche tipiche dei materiali intercalanti, dove la diffusione degli ioni  $\text{Na}^+$  diventa meno efficiente alle alte velocità di ciclaggio. L'efficienza coulombica si mantiene elevata, generalmente compresa tra 90% e 98%, con fluttuazioni contenute anche alle correnti più spinte. Questo comportamento suggerisce che il sistema elettrochimico è ben bilanciato e privo di fenomeni parassiti significativi, come reazioni secondarie irreversibili. Il recupero di capacità al ritorno a C/10 risulta buono, con valori prossimi ai 145–150 mAh/g, indicando che la maggior parte del calo prestazionale alle alte correnti è reversibile e non associato a degrado strutturale del materiale attivo.

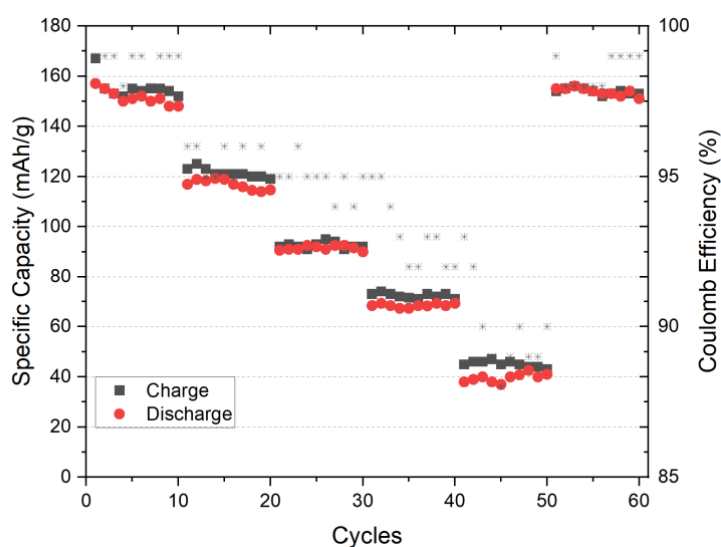


Figura 8 – Andamento della capacità specifica e dell'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli galvanostatici per un elettrodo a base di  $\text{Na}_{0.66}\text{MnO}_2$  preparato dal CNR

### 7.3.4 Test sperimentali condotti da RSE su stesa CNR, assemblata con metodologia RSE: $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$

Di seguito si riportano i dati elettrochimici ottenuti da RSE, relativi ai test effettuati sulla stesa preparata da CNR e da quest'ultima trasmessa a RSE. Nel presente documento sono riportati i risultati dei test di carica-scarica condotti sul materiale elettrofilato a base di  $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ , fornito dal CNR e successivamente inviato ai laboratori di RSE ed ENEA per la caratterizzazione elettrochimica.

A fini comparativi e per una più solida valutazione delle prestazioni del materiale, si presenta infine un breve resoconto dei risultati ottenuti dal CNR sul medesimo batch di stesa di propria preparazione.

#### Informazioni preliminari sui campioni

Il campione fornito a RSE presenta un contenuto di materiale attivo pari a: 80% e 90%, il binder utilizzato è PVDF in percentuali rispettivamente del 10% e 5%, il carbone conduttivo è di tipo super P anch'esso usato in percentuali del 10% e 5%.

Il peso dell'Al usato come collettore di corrente è pari a  $4 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>, la stesa non ha subito pressature dopo l'asciugatura su piastra calda.

Al fine di un confronto tra i risultati, i campioni forniti sotto forma di stese sono stati testati dal CNR con celle tipo coin CR 2032, con separatore Whatman GF/A ed elettrolita NaPF<sub>6</sub> in EC/DC 1:1 (vol/vol) in misure di carica e scarica

Le ciclazioni di carica e scarica erano state impostate in un intervallo di potenziale di 1.5V-4.5V con:

1 ciclo per la formazione del CEI a C/10; 5 cicli a C/10; 5 cicli a C/5; 5 cicli a C/2; 5 cicli a C; 5 cicli a 2C; Rest di 30 minuti tra la carica e la scarica.

La voltammetria ciclica, anch'essa già svolta presso CNR era stata fatta con: Three-Electrode Split Test Cell for R&D Battery (MTI corp.) in un intervallo di potenziale da 1.5 V a 4.5 V a diverse velocità di scansione da 0.1 mV/s a 1mV/s.

Oltre alle stese sono state fornite anche le polveri del materiale attivo per la preparazione di stese presso RSE

## **Operazioni svolte in RSE**

### ***Cicli di carica e scarica sulle stese CNR con metodologia RSE***

Per evitare problemi con la massa del Al, da sottrarre nel calcolo della massa attiva dell'elettrodo, sono stati tagliati 12 tondini di Al con diametro 1cm dal contorno pulito delle stese, questa operazione è necessaria per evitare che il sistema di taglio possa avere dei difetti e non essere regolare, eventuali sbavature (non visibili) o imprecisioni sul diametro reale rispetto a quello considerato possono portare a variazioni di peso considerevoli.

Utilizzando lo stesso sistema di taglio sia per i dischi di Al che per quelli di campione si evitano questi problemi. Massa media dell'Al diametro 1cm pari a: 0.003246g

Le stese prima di essere utilizzate sono state trattate in stufa in vuoto a 60°C per 2h per eliminare eventuale umidità adesa alla superficie dell'elettrodo.

Per le prove di carica scarica sono state utilizzate celle Hohsen tipo HS 3E separatore Whatman GF/D mentre l'elettrolita è NaPF<sub>6</sub> in EC/DC 1:1 (vol/vol) e controlettrodo di Na metallico, spessore non noto poiché viene tirato a mano.

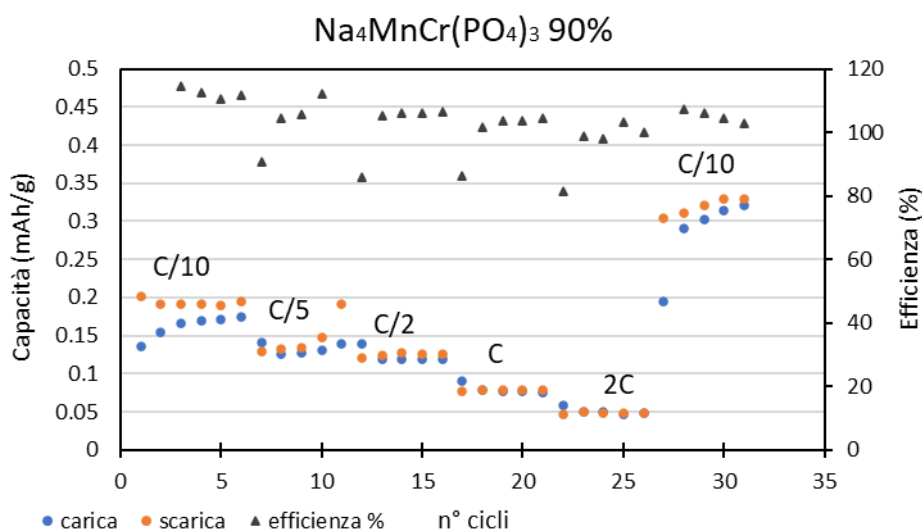
Sia l'elettrodo di lavoro che il controlettrodo hanno diametro di 1cm.

Il programma utilizzato nelle misure di carica e scarica è quello specificato al capitolo precedente e già usato per le prove presso CNR.

## **Risultati prove elettrochimiche**

### **Stesa Na<sub>4</sub>MnCr(P<sub>0</sub>4)<sub>3</sub> al 90% di materiale attivo**

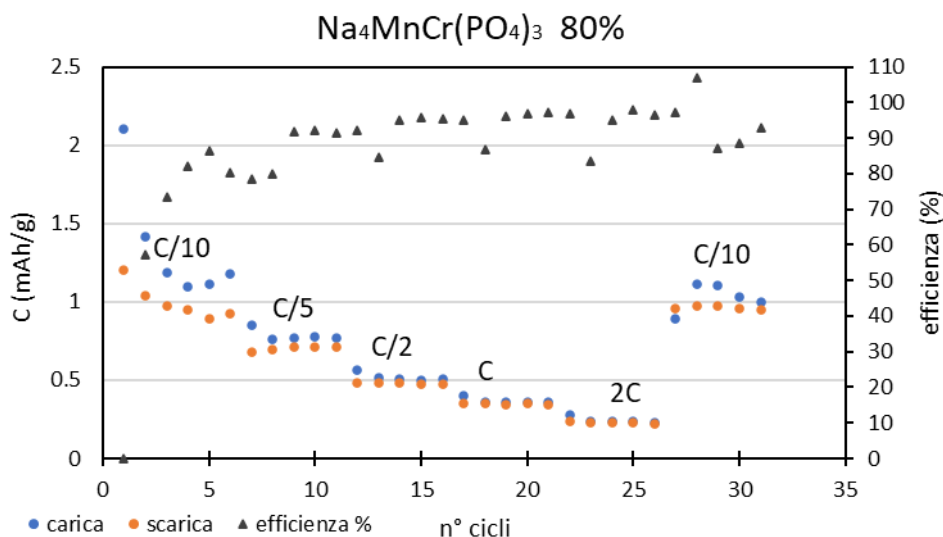
Sono stati inseriti 5 cicli a C/10 a fine misura poiché non portano variazioni sui cicli precedenti, che restano quindi confrontabili con quelli delle prove CNR, ma possono dare informazioni su eventuali problemi di degrado del materiale attivo testato.



I cicli mostrano una capacità specifica molto bassa ma con un leggero miglioramento nei cicli di ritorno a C/10.

#### Stesa Na<sub>4</sub>MnCr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> al 80% di materiale attivo

Anche per questo campione 5 cicli a C/10 a fine misura sono stati inseriti poiché non portano variazioni sui cicli precedenti, che restano quindi confrontabili con quelli delle prove CNR, ma possono dare informazioni su eventuali problemi di degrado del materiale attivo testato.



I cicli mostrano una capacità specifica molto bassa anche se migliore della stessa al 90%, i cicli di ritorno mostrano una capacità paragonabile a quella iniziale.

## **Confronto tra i risultati RSE e CNR su medesimo campione**

### **Preparazione elettrodo secondo metodologia CNR**

L'elettrodo è stato realizzato mediante la formulazione di un inchiostro composito, contenente una miscela in polvere costituita da  $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$  (80 wt%) come materiale attivo, polivinilidene fluoruro (PVDF, 10 wt%) in qualità di legante polimerico, e Super P (10 wt%) come additivo conduttivo. I componenti sono stati accuratamente pesati con bilancia analitica e miscelati a secco all'interno di una navicella, al fine di ottenere un'omogenea distribuzione delle fasi solide. Successivamente, la miscela è stata dispersa in 700  $\mu\text{L}$  di N-metil-2-pirrolidone (NMP), impiegato come solvente organico. La sospensione risultante è stata sottoposta a sonicazione per 60 secondi utilizzando una sonda ultrasonica Hielscher UP200St (in modalità a bassa potenza), con lo scopo di rompere eventuali agglomerati e favorire una dispersione uniforme delle particelle. L'inchiostro così ottenuto è stato applicato su un substrato di alluminio preriscaldato a 80 °C mediante tecnica Doctor Blade, con controllo dello spessore effettuato tramite la regolazione della lama. Il film depositato è stato lasciato essiccare in situ sul supporto termico fino alla completa evaporazione del solvente, ottenendo uno strato attivo continuo e omogeneo. Il peso medio del disco di alluminio utilizzato come supporto (diametro 2 cm) è risultato pari a 0,0084 g. Prima dell'impiego nelle misure elettrochimiche, i film elettrodici sono stati sottoposti a trattamento termico in forno sottovuoto a 60 °C per 2 ore, al fine di rimuovere eventuale umidità residua adsorbita sulla superficie degli elettrodi.

### **Test di carica-scarica condotti dal CNR sui medesimi campioni**

I test di carica-scarica galvanostatici sono stati eseguiti impiegando un analizzatore per batterie BST8-MA a canali multipli (MTI Corp.), in una finestra di potenziale tra 1,5 e 4,5 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , a differenti valori di densità di corrente (C/10, C/5, C/2, C, 2C). Per i test elettrochimici, CV e GDC, è stata utilizzata una coin cell CR2032, assemblata in una glove box a atmosfera controllata di azoto, impiegando come catodo un disco da 2  $\text{cm}^2$  ritagliato direttamente dalla stesa ed un sottile strato di sodio metallico come elettrodo di riferimento/controllolettrodo, in configurazione di semicella. L'elettrolita era costituito da una soluzione 1 M di  $\text{NaPF}_6$  disciolta in una miscela 1:1 di carbonato di etile (EC) e carbonato di dietile (DEC), mentre come separatore è stata utilizzata una membrana in fibra di vetro (Whatman GF/A).

I test elettrochimici di carica-scarica galvanostatica sono stati condotti secondo la seguente procedura di ciclazione:

1 ciclo di formazione a C/10 per la stabilizzazione del CEI; 10 cicli a C/10; 10 cicli a C/5; 10 cicli a C/2; 10 cicli a C; 10 cicli a 2C

Pausa di 30 minuti tra ogni fase di carica e scarica.

La Figura 9 riporta i risultati dei test di carica e scarica condotti da CNR sull'elettrodo realizzato internamente presso i propri laboratori. Nelle prime fasi del test, a bassa densità di corrente (C/10), l'elettrodo mostra una capacità di scarica iniziale di circa 90–95 mAh/g, corrispondente a circa 81–86% della capacità teorica del materiale (110.8 mAh/g). Questo risultato evidenzia un buon grado di utilizzazione elettrochimica della materia attiva. Con l'aumento del numero di cicli, si osserva un progressivo decadimento della capacità specifica, che si riduce a circa 60 mAh/g nei cicli finali (~54% della capacità teorica). Questo calo può essere ricondotto a fenomeni di degrado elettrochimico quali formazione di strati passivanti instabili, perdita di contatto elettrico all'interno dell'elettrodo, o modifiche irreversibili della struttura cristallina del materiale attivo. L'efficienza coulombica inizialmente si attesta su valori prossimi al 100%,

a indicare un'elevata reversibilità del processo redox. Tuttavia, tra i cicli 30 e 50 si notano oscillazioni significative dell'efficienza, che scende localmente sotto il 90%, suggerendo la presenza di reazioni secondarie temporanee o instabilità interfaciali (es. instabilità della SEI o degradazione elettrolitica). Nei cicli finali, l'efficienza torna a valori superiori al 95%, suggerendo un parziale riequilibrio del sistema.

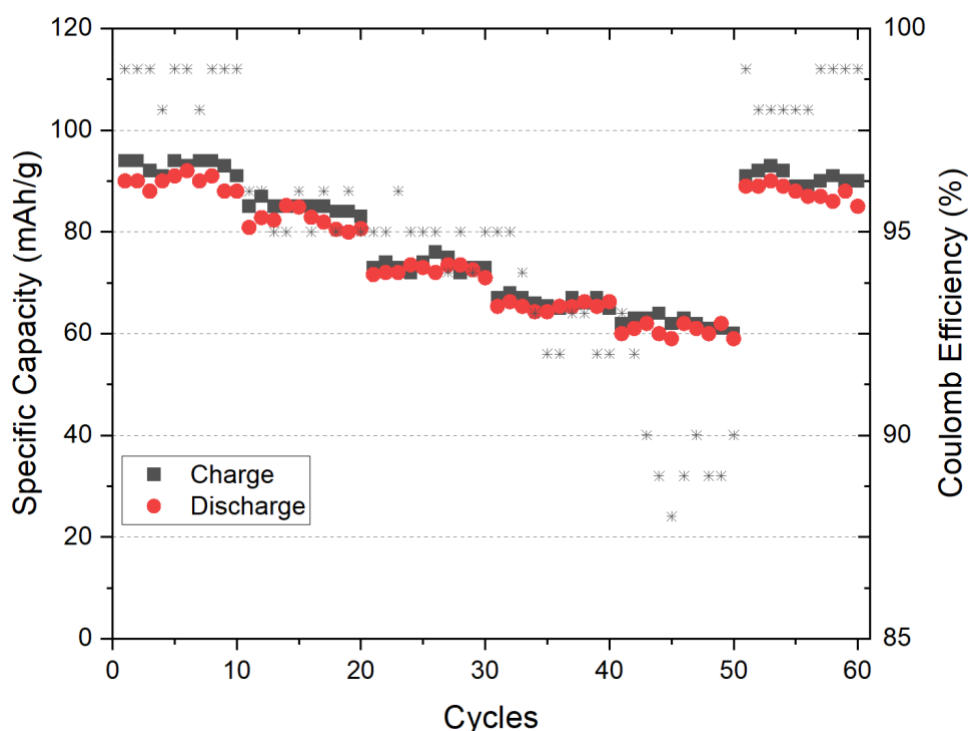


Figura 9 – Andamento della capacità specifica e dell'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli per un elettrodo a base di  $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$  sintetizzato da CNR.

### Conclusione sui test a confronto

I risultati elettrochimici ottenuti da RSE sulla stesa preparata dal CNR mostrano prestazioni sensibilmente inferiori rispetto a quelle rilevate da CNR sui propri campioni. Questa differenza non sembra attribuibile alla qualità intrinseca del materiale attivo  $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ , ma piuttosto ad una quantità insufficiente di inchiostro elettrodico depositato durante la preparazione della stesa da parte del CNR ed inviata a RSE; tale batch è risultato pertanto disomogeneo.

La massa attiva calcolata nei test RSE è risultata estremamente basso con dirette conseguenze sulle prestazioni elettrochimiche riscontrate.

Innanzitutto, un carico troppo basso di materiale attivo porta a correnti assolute molto piccole durante i test, prossime ai limiti di sensibilità strumentale, il che può introdurre errori di misura e generare una sottostima della capacità specifica. Inoltre, film così sottili tendono a presentare disomogeneità, con conseguente riduzione dell'area effettivamente attiva e quindi della capacità reale disponibile. Un altro aspetto critico riguarda l'interfaccia elettrodo/collettore e elettrodo/elettrolita: quando lo spessore è minimo, le resistenze interfaciali assumono un ruolo preponderante, aumentando la polarizzazione e peggiorando le prestazioni complessive. Nonostante la scarsa quantità depositata che ha inficiato il dato

reale ottenibile, i cicli di carica/scarica mostrano un trend stabile al variare del C-rate applicato indicativo della riproducibilità della metodologia impiegata da RSE.

Va considerato anche l'aspetto meccanico: stese troppo sottili o con scarso contenuto di legante possono risultare fragili, poco coese, e facilmente soggette a delaminazione o microfessurazioni durante i cicli, con conseguente perdita di contatto elettrico tra le particelle e calo progressivo della capacità.

Le stese realizzate successivamente da CNR e testate internamente hanno presentato un contenuto di materiale attivo significativamente maggiore, tale da garantire un carico adeguato, una buona omogeneità del film elettrodico e condizioni operative più favorevoli. In queste prove, l'elettrodo ha evidenziato una capacità iniziale elevata, pari a circa 90-95 mAh/g (valore prossimo a quello teorico), mantenendo un comportamento stabile anche nei cicli successivi.

## 7.4 Fase 4. Discussione

I risultati ottenuti in questo primo giro di test comparativi tra enti hanno messo in luce alcune problematiche procedurali che sono state affrontate con continuo scambio di informazioni tra i ricercatori coinvolti e che ha portato ad un rafforzamento della collaborazione, nonché a sottolineare i punti deboli della procedura che andranno migliorati con il prossimo tentativo. Altro materiale e altri test sono stati mandati fuori dal limite temporale del progetto per soddisfare la curiosità scientifica e per provare a risolvere le problematiche riscontrate.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono previste consulenze.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Per il momento non sono previste pubblicazioni scientifiche su rivista.

## 10 Eventi di disseminazione

Lista degli eventi di disseminazione eventualmente scaturiti dall'attività svolta.

Le attività del round robin sono state presentate nei vari workshop con i partner di progetto e anche in workshop rivolti al pubblico come:

1. Introduction to sodium based electrochemical storage. Round robin test on sodium ion innovative materials within project RdS 1.2 - Presentato da O. Perego - RSE S.p.A a Nanoinnovation 2024 durante il WS.IX "TECHNOLOGIES FOR ENERGY TRANSITION" 11 e 12 Settembre 2024 ed organizzato da ENEA.

2. ROUND ROBIN TEST Presentazione attività congiunta. Alessandra Di Blasi (CNR-ITAE), Margherita Moreno (ENEA-Casaccia), Omar Perego (RSE) presso il Workshop organizzato da CNR-ITAE "La Ricerca di Sistema(RdS): confronto sulle attività di ricerca delle tecnologie di accumulo" 1-3 Ottobre 2024 Comune di Malfa - Salina - Isole Eolie (ME)