

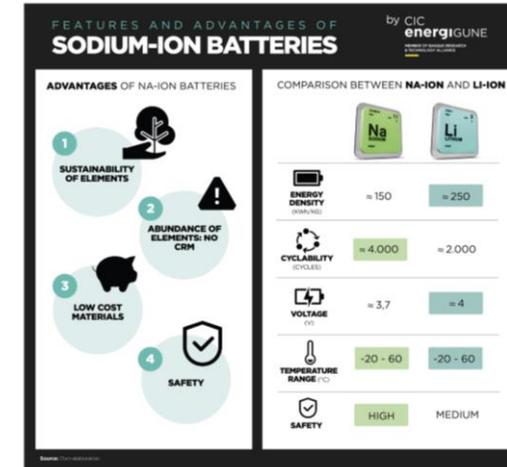
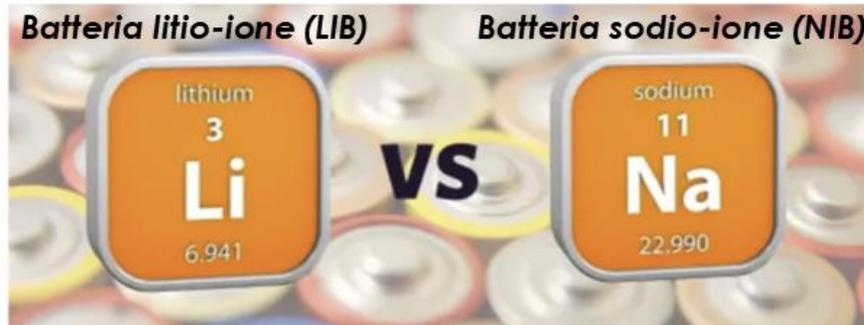
AdP PT 22-24: 1.2 Progetto Integrato "Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico"

Sviluppo di materiali catodici elettrofilati, caratterizzati da una struttura tipo NASICON per batteria sodio-ione

Concetta Busacca, *Responsabile scientifico delle attività su Na-ione*

Alessandra Di Blasi, *Responsabile PT 22-24*

LA GRANDE SFIDA

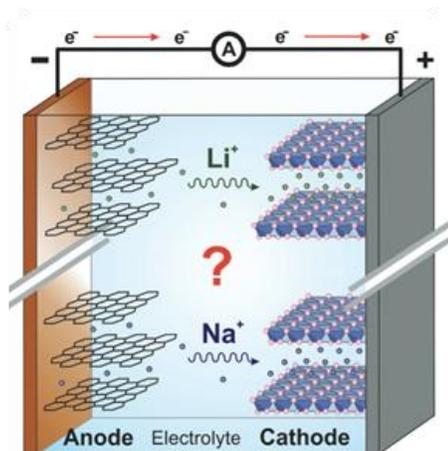


Source: <https://cicenergigune.com/en/blog/sodium-battery-perfect-sustainable-complement-lithium-batteries>

NIB possono essere considerati un sostituto “drop-in” delle LIB:

- ✓ sono simili in termini di componenti materiali e processi di produzione
- ✓ hanno lo stesso principio di funzionamento.

La differenza principale è lo ione portatore di carica: Li^+ in LIB e Na^+ in NIB



Source: Nayak et al. Angew.Chem.Int.Ed.2018,57,102 –120



VANTAGGI

- **Abbondanza di risorse:**
Il sodio è più abbondante ed economico rispetto al litio (2.3%Na vs. 0.0017%Li)
- **Sicurezza:**
Le batterie agli ioni di sodio sono considerate più sicure grazie alla minore reattività dei componenti della batteria
- **Impatto ambientale:**
Minore impatto ambientale poiché l'estrazione del sodio richiede meno risorse



SVANTAGGI

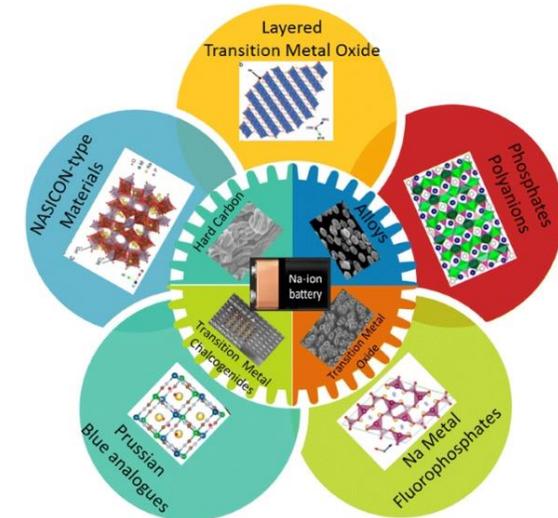
- **Potenziale operativo standard:**
3.7 V NIB vs. 4 V LIB
- **Dimensione degli ioni:**
 Na^+ (1,02 Å) > Li^+ (0,76 Å)
- **Densità energetica:**
NIB minore densità energetica di LIB



STRATEGIA DEL CNR ITAE

Il fattore chiave che determina la densità energetica nelle SIB è la selezione dei **materiali catodici**.

L'obiettivo è investigare **materiali catodici** sempre più sostenibili e performanti attraverso l'impiego di tecnologie di sintesi in grado di contribuire alla riduzione dei costi di produzione



Source: Wang et al. Electrochemical Energy Reviews (2018) 1:200–237



Efficienti

- Elevata capacità specifica
- Elevato potenziale redox
- Strutture a tunnel adatte a favorire l'inserimento e l'estrazione degli ioni sodio
- Buona conducibilità ionica ed elettronica



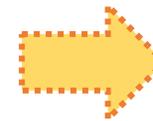
Basso costo

- Materiali a basso costo, sostenibili e non CRM.
- Metodo di sintesi versatile e a basso costo quale l'electrospinning.



Stabili

- Buona stabilità strutturale
- Resistenza alla deformazione dovuta alla intercalazione-deintercalazione degli ioni Na⁺



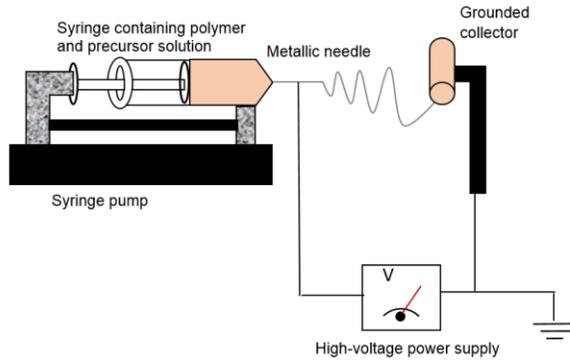


Sintesi di materiali «binder free» ed autoportanti mediante tecnica di electrospinning



Apparato per la produzione di piccole quantità di materiale elettrofilato

Diagramma schematico del processo di electrospinning

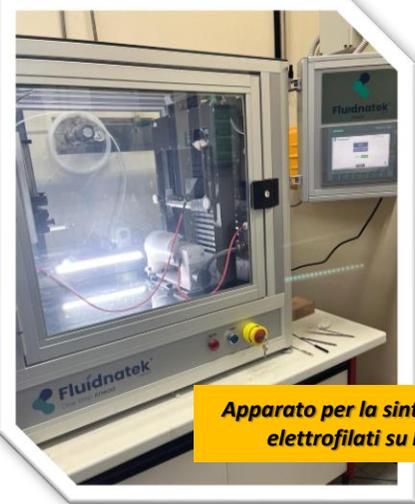


Metodo di sintesi a basso costo, versatile e scalabile (da 1 mg a 1 Kg di materiale elettrofilato)

1° Step:

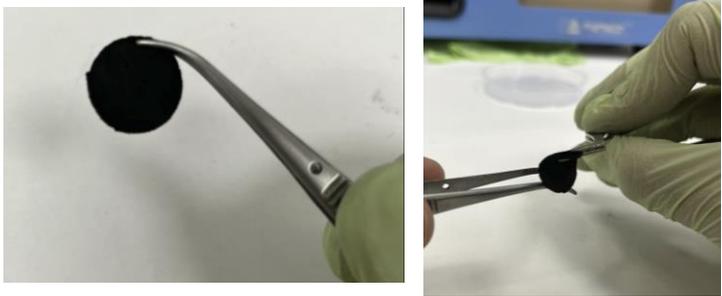
La deposizione del materiale avviene sul target applicando una differenza di potenziale tra l'ago della siringa, contenente la soluzione con i precursori dei materiali, ed il target stesso che funge anche da collettore di corrente.

Campo elettrico elevato



Apparato per la sintesi di materiali elettrofilati su larga scala

Elettrodo «binder free» ed autoportante

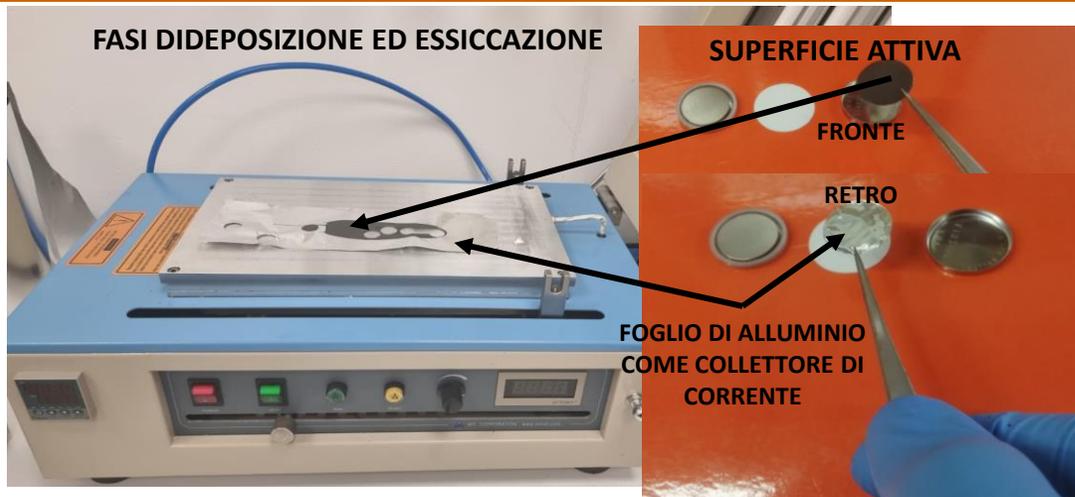


2° Step:

Il campione viene rimosso per essere sottoposto ad opportune fasi di trattamento termico in funzione della struttura finale del campione desiderata.

CONFRONTO TRA IL METODO DI ASSEMBLAGGIO STANDARD E LA METODOLOGIA CNR ITAE

Metodo standard: deposizione di materiali catodici su foglio di alluminio



Componenti del materiale catodico: materia attiva sintetizzato + carbone + polivinilidenfluoruro (PVDF) come LEGANTE + N-metilpirrolidone (NMP) come solvente. Il materiale miscelato meccanicamente viene depositato sottoforma di inchiostro su un foglio di Al che funge da supporto e da collettore di corrente

Metodo di assemblaggio CNR ITAE: Inserimento diretto di elettrodi elettrofilati ed autoportanti in coin cell



L'elettrodo autoportante è privo di leganti o additivi quindi viene assemblato in coin cell senza alcun processo meccanico di miscelazione e stratificazione su un foglio di alluminio ed utilizzato come collettore di corrente

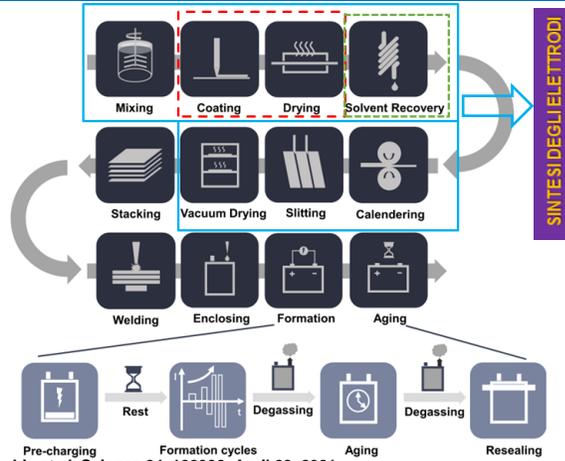
VANTAGGI ATTESI DALL'APPROCCIO CON IMPIEGO DI ELETTRODI AUTOPORTANTI PER L'ASSEMBLAGGIO DI COIN CELL



- **RIDUZIONE DEI COSTI DI PRODUZIONE DELLE CELLE GRAZIE AI MINORI PROCESSI PRODUTTIVI IMPIEGATI**
- **MAGGIORE CONDUCEBILITÀ ELETTRONICA E REVERSIBILITÀ ELETTOCHIMICA GRAZIE ALL'ASSENZA DI LEGANTI POLIMERICI ISOLANTI**

**CONFRONTO IN TERMINI DI PROCESSI PRODUTTIVI E COSTI PER TECNOLOGIE LiB/NaB:
ELETTRODO STANDARD vs. ELETTRODO AUTOPORTANTE**

**PROCESSO STANDARD DI PRODUZIONE DELLA BATTERIA CON
ELETTRODO CONVENZIONALE**



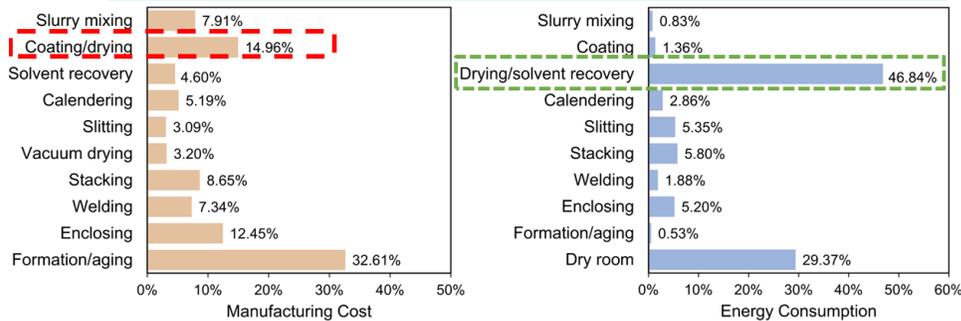
Source: Liu et al. Science 24, 102332, April 23, 2021



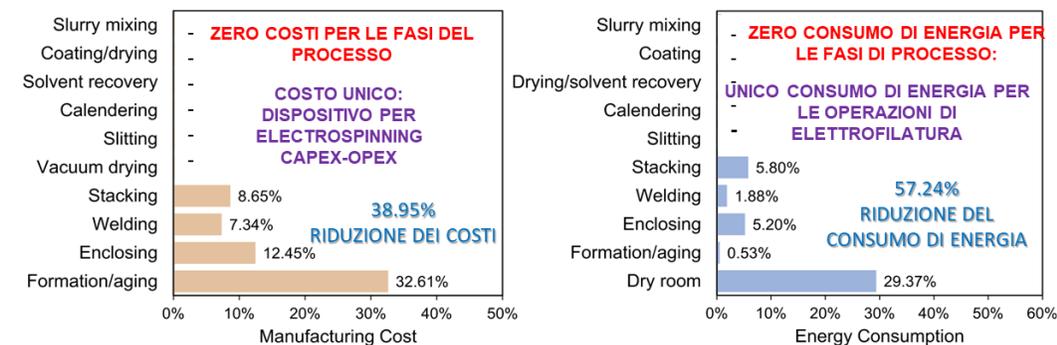
**PROCESSO DI PRODUZIONE DELLA BATTERIA CON ELETTRODO
AUTOPORTANTE: DALL'ASSEMBLAGGIO ALL'UTILIZZO**



**RIPARTIZIONE DEI COSTI* E CONSUMI ENERGETICI DEI PROCESSI
PRODUTTIVI DI LiB**



**PREVISIONE DEI COSTI E DEI CONSUMI ENERGETICI DEI PROCESSI PRODUTTIVI DI
UNA BATTERIA ASSEMBLATA CON ELETTRODO AUTOPORTANTE**



*Il costo di produzione comprende l'ammortamento delle attrezzature ed i costi della manodopera e della superficie dell'impianto.
Il costo del lavoro è stato calcolato sulla base del salario medio di un operaio statunitense pari a 15 \$/h (Economic Research Institute, 2020).
Il costo della superficie è stato calcolato sulla base di \$ 3.000/m² all'anno (include affitto, utenze e gestione) (Nelson et al., 2019).
Il costo di ammortamento è stato calcolato nel 16,7% del capitale investito e nel 5% del costo della superficie (Nelson et al., 2019).

CATHODE MATERIAL SYNTHESIS: $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$; $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$; $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$

Starting Solution

Precursori:

*Sodium Acetate
Manganese (II) Nitrate
Orto phosphoric acid
Chromium (III) Nitrate
Zirconio (IV) Acetilacetato
Alluminio (III) Nitrato*

Polimeri:

Polyacrylonitrile (PAN) Mw 15.000

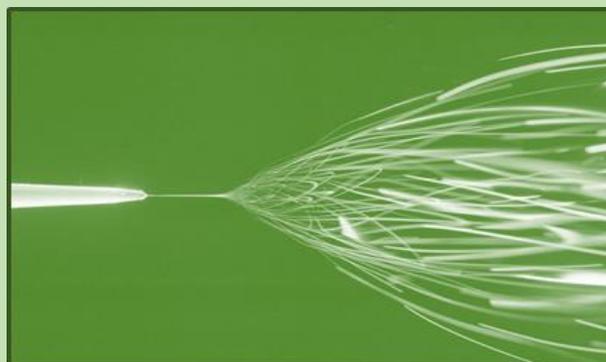
Solvente:

N,N - Dimethylformamide

Electrospinning

Condizioni operative:

*Distanza dal target- 12 cm
Velocità di flusso- 0.10 cc/h
Campo elettrico- 18 KV*



Thermal Treatment

Condizioni operative:

*Primo step- 270°C per 1 h in aria
Secondo step- 600°C for 2 h -in atmosfera
riducente- 5vol% H₂ in N₂*



MATERIALI SINTETIZZATI

MATERIALI COMPOSITI A BASE DI sodio metallo fosfato con struttura tipo NaSICON e nanofibre di carbonio:

$\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$

$\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$

$\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$

VANTAGGI:

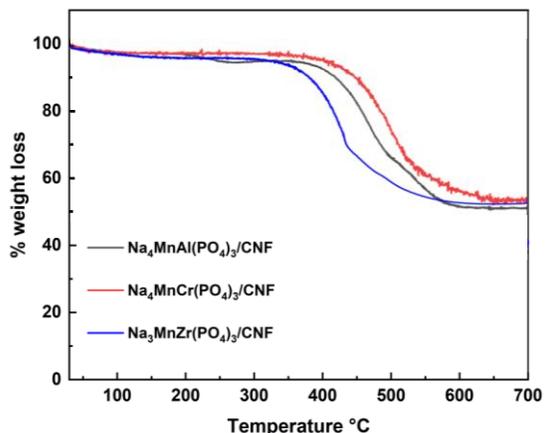
Catodi a base di NaSICON sono caratterizzati da:

- elevata conducibilità ionica ($>1 \text{ mS cm}^{-1}$)
- stabilità strutturale
- valori di potenziale fino a 4V
- buona conducibilità elettrica grazie alla presenza delle nanofibre di carbonio

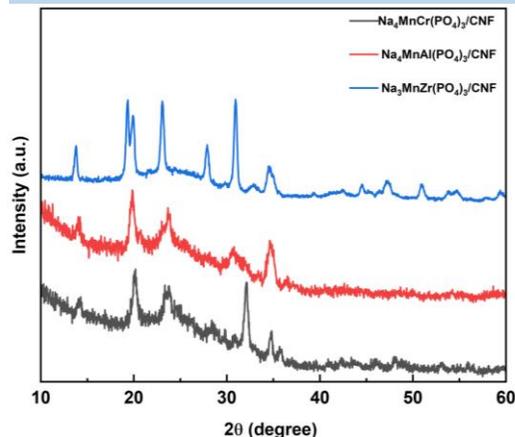
RISULTATI OTTENUTI AL I SAL

Proprietà chimico-fisiche

Analisi termogravimetrica (TGA):
contenuto di materia attiva ~ 50%

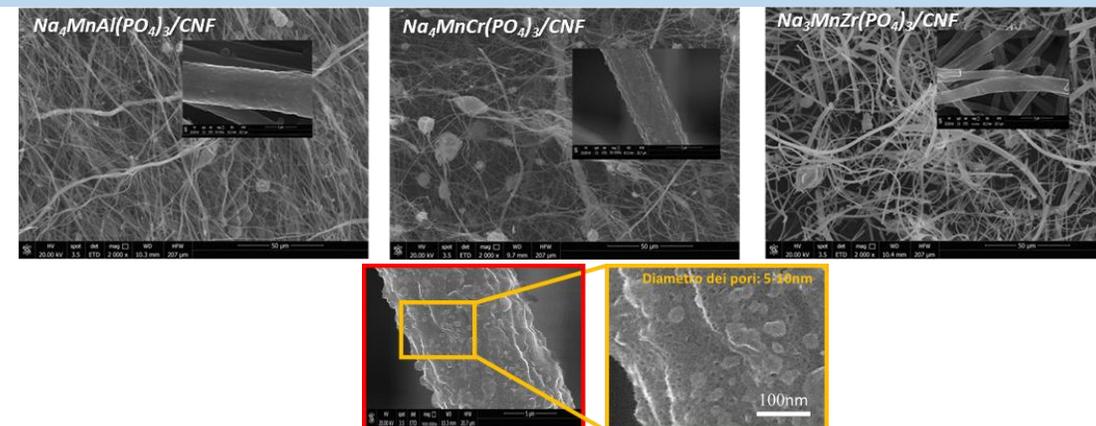


Profili XRD:
principali picchi di diffrazione di una struttura NaSICON romboedrica con gruppi spaziali R-3c



Analisi SEM:

Morfologia prevalentemente fibrosa con presenza di cluster di dimensioni nanometriche (~ 10nm) e aggregati di particelle (~ 50-100nm)

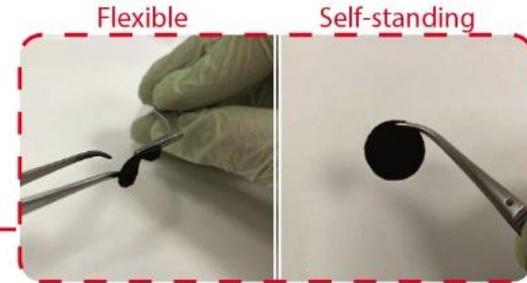
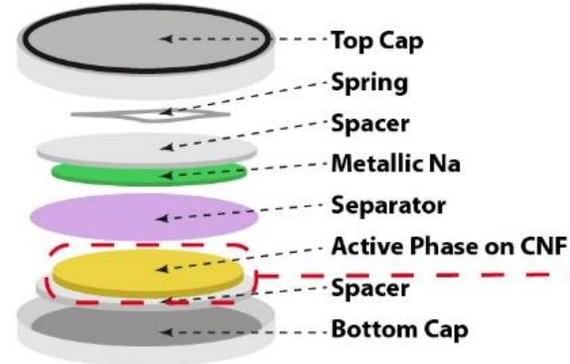
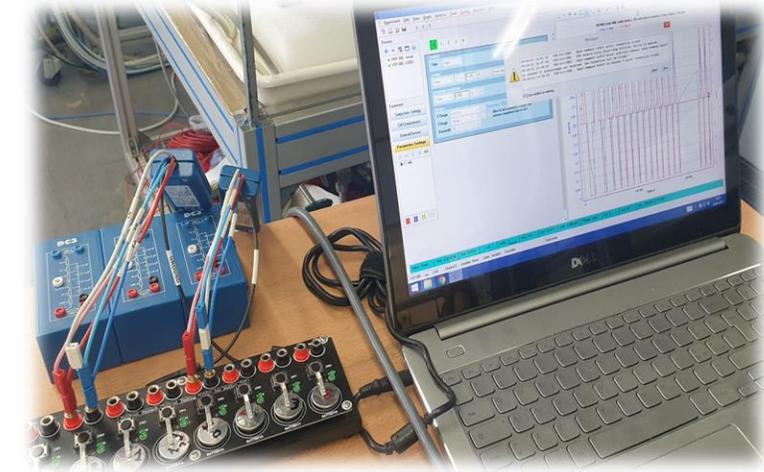


Misure di conducibilità elettrica mediante EIS su disco di campione:
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ Sm}^{-1} (\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF})$
 $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ Sm}^{-1} (\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF})$
 $4 \cdot 10^{-4} \text{ Sm}^{-1} (\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF})$

Area superficiale (BET):
 $169 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} (\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF})$; $154 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} (\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF})$, $157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} (\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF})$.
Analisi porosimetrica:
Predominanza di mesopori in tutti i campioni.

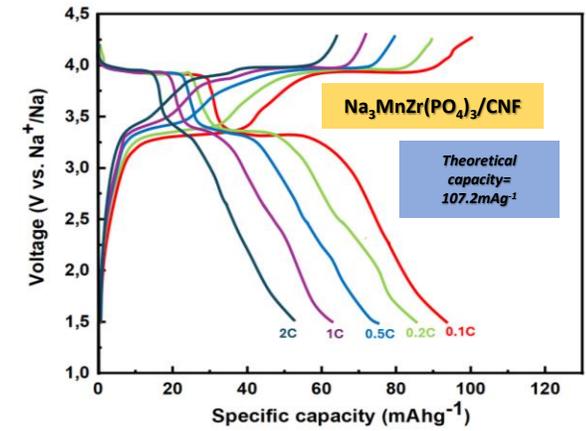
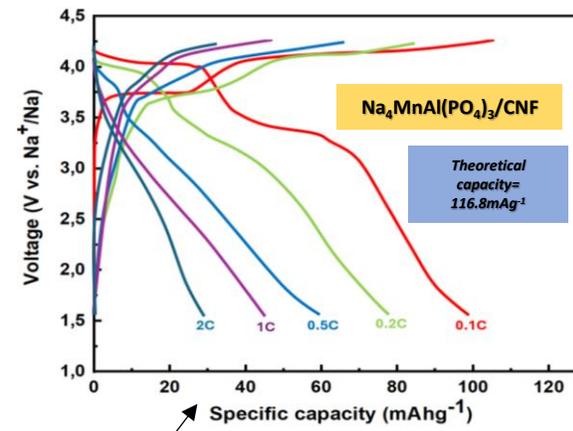
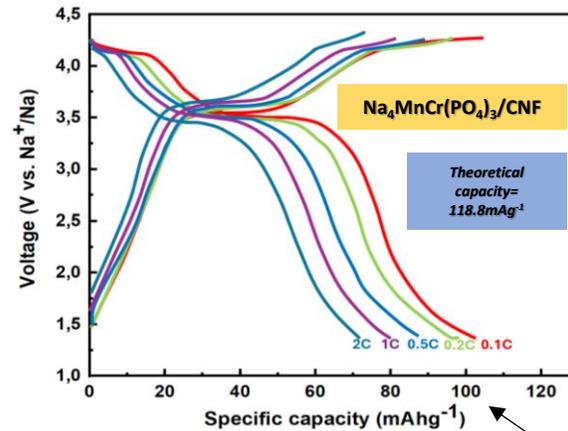
Proprietà elettrochimiche

RISULTATI OTTENUTI AL II SAL



Curve di carica-scarica a differenti valori di densità di corrente

Test in coin-cell (CR2032) assemblata in configurazione semicella.
Catodo: Materiale autoportante $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$; $\text{Na}_4\text{MnAl}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$, $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$
Anodo: Disco di sodio
Elettrolita: soluzione 1M di NaPF_6 in etilcarbonato di (EC) and dietilcarbonato (DC) (rapporto 1: 1 in vol).
Separatore: Membrana in fibra di vetro (Whatman GF/A)

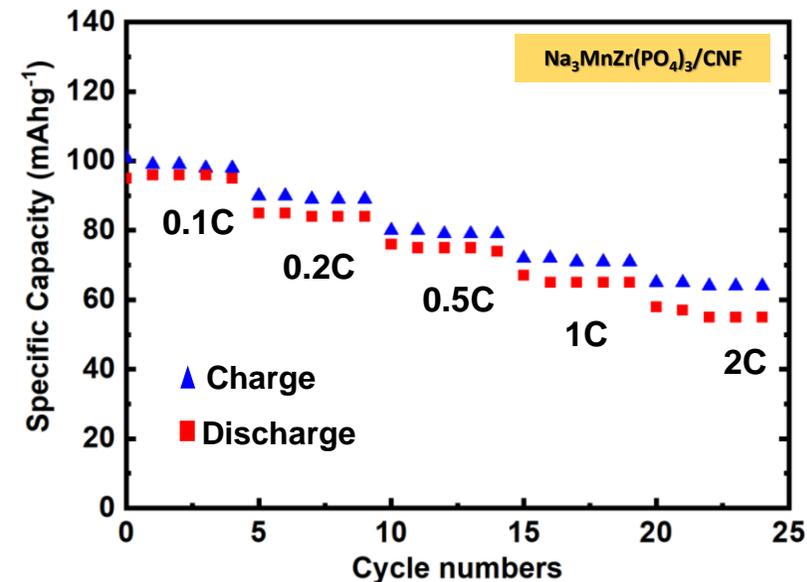
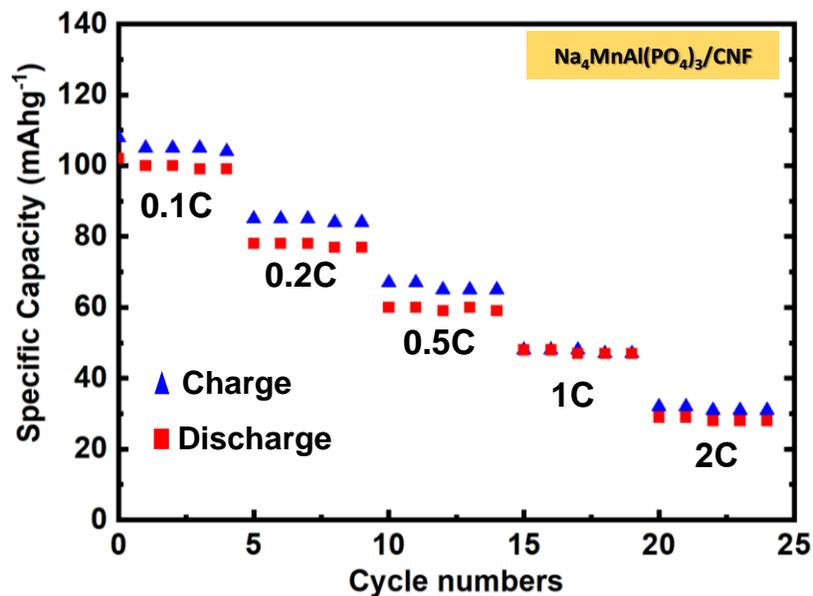
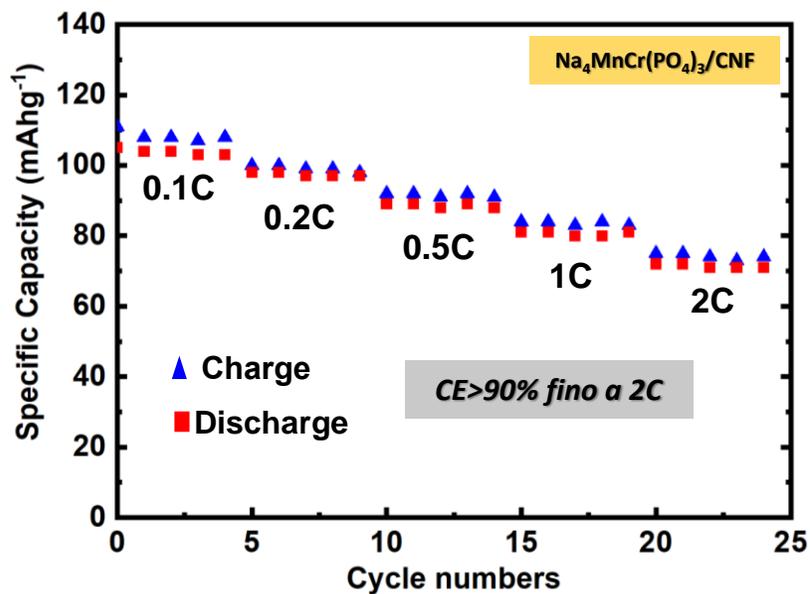


Buona reversibilità fino a 2C

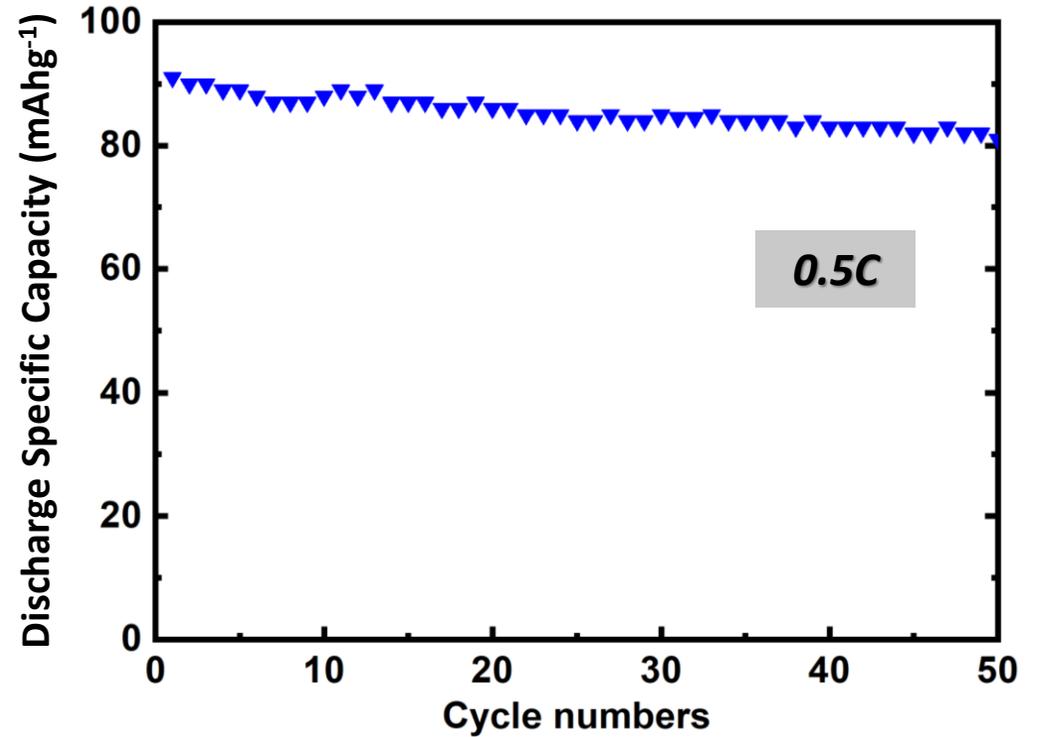
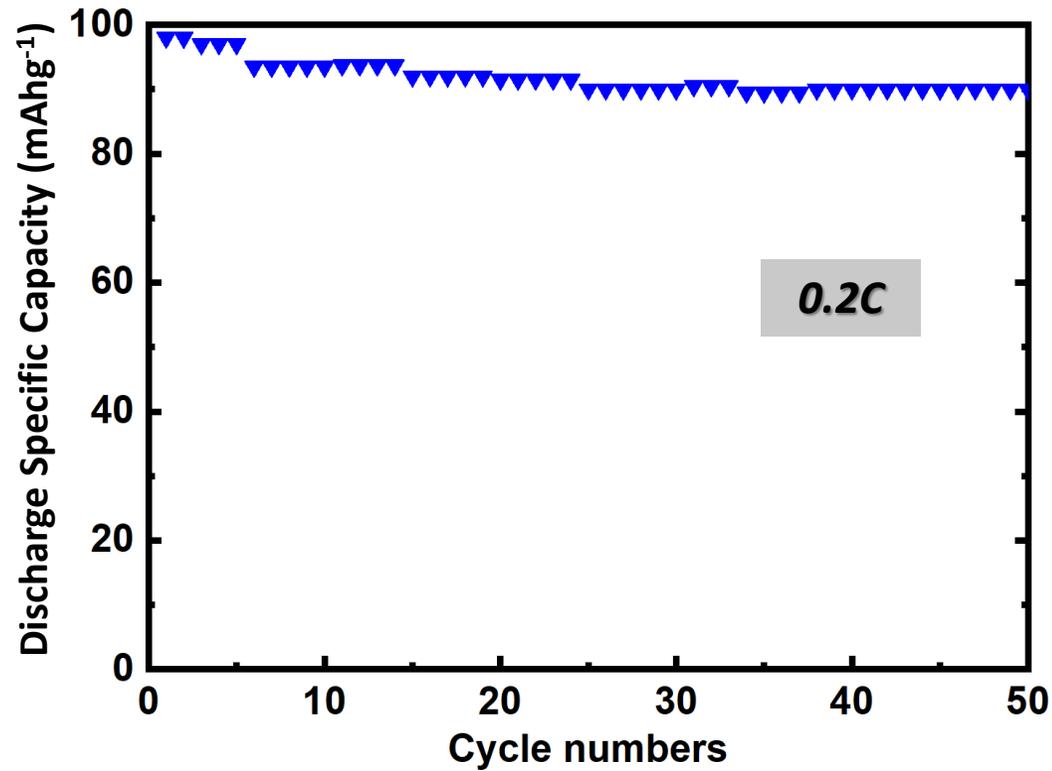
Capacità in scarica prossima alla capacità teorica a 0.1C per tutti i campioni

*I test di carica-scarica sono stati condotti a corrente costante mediante un potenziostato Biologic (BCS 815, France).
 Range di potenziale: 0.5 V-4.5V.
REST di 30 minuti tra la carica e la scarica e tra un ciclo e l'altro.*

Primi 5 cicli di carica-scarica a diversi C_{rate}

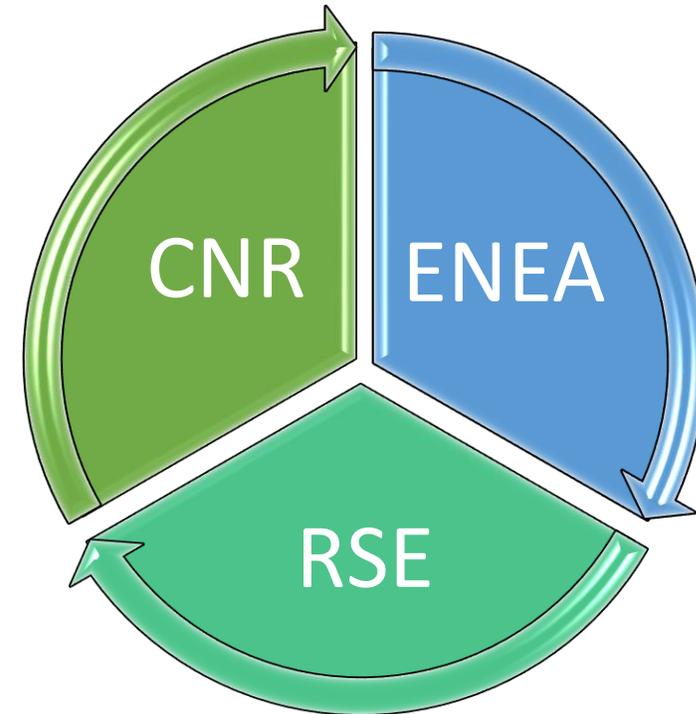


Test di durata fino a 50 cicli di carica-scarica a 0.2C e 0.5C per il materiale a base di $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$



ROUND ROBIN TEST:

Lo scopo è quello di confrontare e validare le metodologie di assemblaggio e test usate da ciascun affidatario, nell’ottica di individuare i punti critici da attenzionare per un’ottimizzazione dell’assemblaggio di cella ed identificare contestualmente i materiali più promettenti.



ATTIVITA’ PREVISTA IN ROUND ROBIN IN ACCORDO CON ENEA ED RSE

Materiale catodico inviato	Metodo di sintesi	Caratterizzazione chimico-fisica	Composizione inchiostri per stese (%wt)	Caratterizzazione elettrochimica
$\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$	Electrospinning di una soluzione contenente i precursori metallici, del fosfato ed il polimero impiegato come carrier	<ul style="list-style-type: none"> -XRD sul materiale elettrofilato e sottoposto a trattamento termico di calcinazione in aria -SEM sul materiale elettrofilato e sottoposto a trattamento termico di calcinazione in aria. -TGA/DSC sul materiale elettrofilato per determinare la temperatura di calcinazione - BET sul materiale elettrofilato e sottoposto a trattamento termico di calcinazione in aria. 	<ul style="list-style-type: none"> -Materia catodica= -$\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ Stesa 1) = 80 Stesa 2) =90 - Binder=PVDF Stesa 1) =10 Stesa 2) = 5 - Additivo= Carbone (TIMCAL, Super P Conductive Carbon Black) Stesa 1) = 10 Stesa 2)= 5 - Solvente= N-metil-2-pirrolidone 	<p>Setup per coin:</p> <p>Tipo: CR 2032</p> <p>Catodo: Stesa su alluminio del materiale $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$</p> <p>Anodo: Disco di sodio avente spessore di 1 mm</p> <p>Separatore: Whatman GF/A</p> <p>Elettrolita: NaPF_6 in EC/DC 1:1 (vol/vol)</p> <p>Spacer: 1 spacer dal lato del sodio</p> <p>T_{test}: 24°C</p> <p>Test di carica/scarica in galvanostatica:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Formazione:1 ciclo di C/S a C/10 - Serie di C/S (5 cicli per C rate): C/10; C/5; C/2; 1C; 2C) <p>Rest di 30 minuti tra la carica e la scarica.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Finestra di Potenziale: 1.5V-4.5V; <p>Apparato di misura: Test su MTI corp. 8 canali</p> <p>Voltammetria ciclica su Three-Electrode Split Test Cell for R&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^{-1} a 1mVs^{-1}</p>

SYNTHESIS of $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ BY ELECTROSPINNING

Starting Solution

Precursori:

*Sodium Acetate
Manganese (II) Nitrate
Orto phosphoric acid
Chromium (III) Nitrate*

Polimeri:

Polyavynilpirrolidone (PVP) Mw 1.300.000

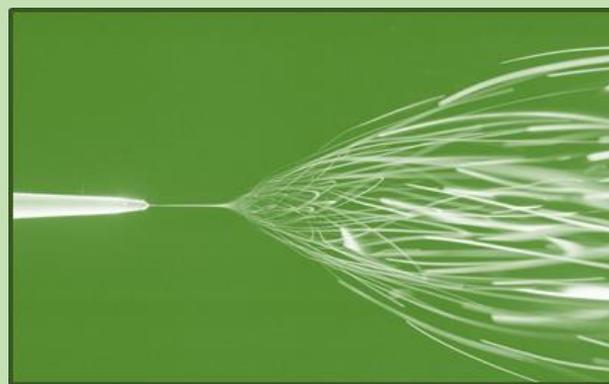
Solvente:

N,N - Dimethylformamide

Electrospinning

Condizioni operative:

*Distanza dal target- 12 cm
Velocità di flusso- 0.10 cc/h
Campo elettrico- 18 KV*



Thermal Treatment

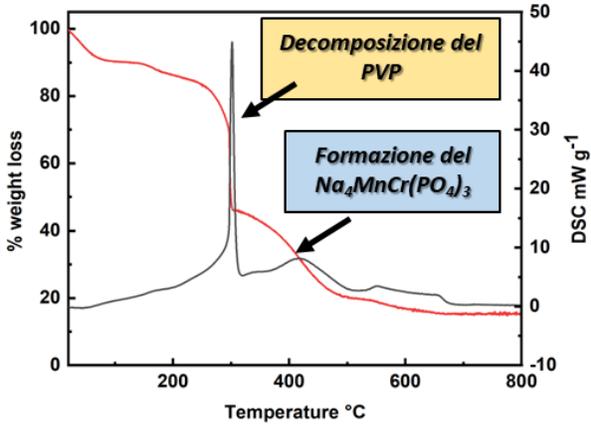
Condizioni operative:

Calcinazione in aria a 450°C per 1h

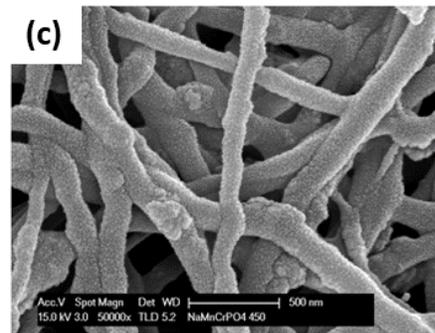
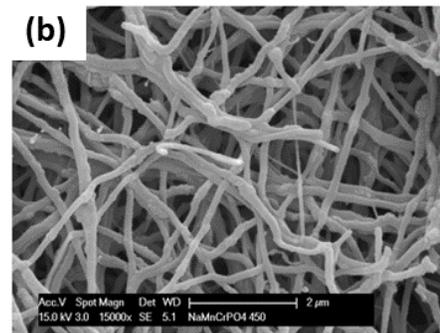
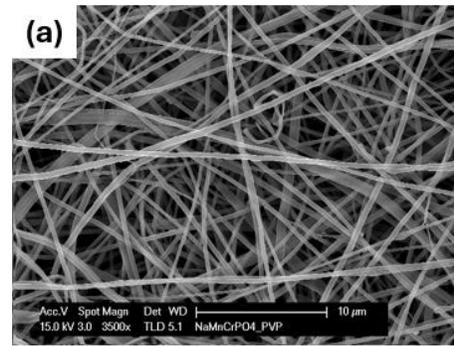


Proprietà chimico-fisiche

ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA) E CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)

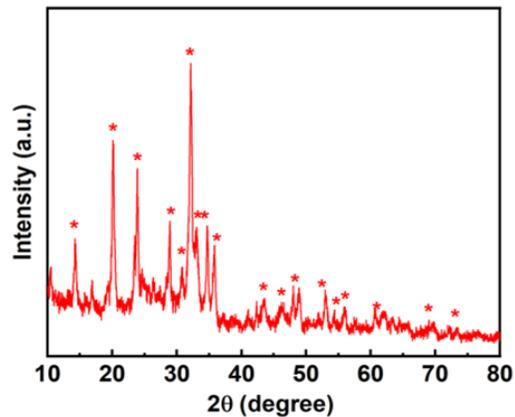


ANALISI SEM: STRUTTURA FIBROSA DEL MATERIALE AS SPUN (A); MANTENIMENTO DELLA STRUTTURA FIBROSA (B) E (C) DOPO TRATTAMENTO TERMICO



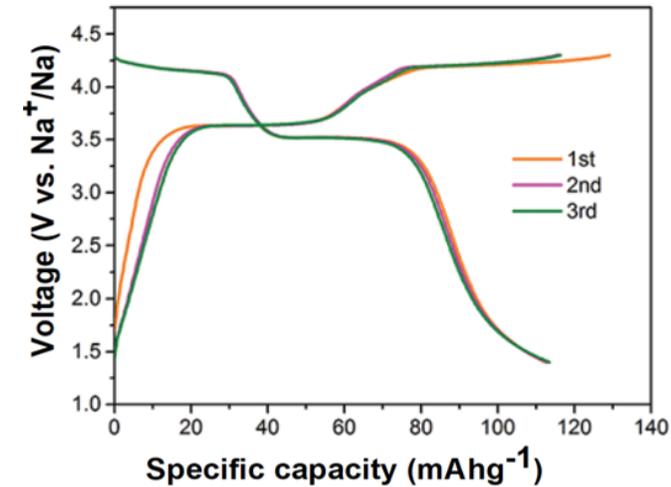
Nanoparticelle di $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ interconnesse fra loro

PROFILO XRD: PRINCIPALI PICCHI DI DIFFRAZIONE DI UNA STRUTTURA NASICON ROMBOEDRICA CON GRUPPI SPAZIALI R-3C



Proprietà elettrochimiche

PRIMI TRE CICLI A 0.1C





RINGRAZIAMENTI:

RICERCA DI SISTEMA

AdP CNR - MASE PT 22-24

1.2 Progetto Integrato "Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico"