



Ricerca di Sistema elettrico

Survey su anodi per batterie sodio-ione

Alfonso Pozio, Paola Gislon, Pier Paolo Prosinì

Report RdS/PAR2016/149

SURVEY SU ANODI PER BATTERIE SODIO IONE

Alfonso Pozio, Paola Gislon, Pier Paolo Prosini (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MATERIALI A BASE DI CARBONE	6
2.2 CARATTERISTICHE DELL'ANODO IN CARBONE.....	7
2.3 CARBONI VEGETALI COMMERCIALI.	8
2.3.1 <i>Misure in Etilen-Carbonato-Dimetil-Carbonato 1:1 + NaClO₄ 1 M</i>	9
2.3.2 <i>Misure in Etilen-Carbonato-Dietilen-Carbonato 1:1 + NaClO₄ 2.5 M</i>	10
2.4 CARBONI VEGETALI PRODOTTI PER PIROLISI DIRETTA (CVPD).....	10
2.4.1 <i>Misure in Etilen-Carbonato-Dietilen-Carbonato 1:1 + NaClO₄ 2.5 M</i>	13
2.4.2 <i>Misure in Propilen-Carbonato-Fluoroetilen-Carbonato 9:1 + NaClO₄ 1 M</i>	14
2.4.3 <i>Confronto attivazione con Idrossido di potassio e di sodio</i>	18
2.4.3.1 <i>Effetto della ciclazione</i>	21
2.4.3.2 <i>Effetto del rate di carica e scarica</i>	24
3 CONCLUSIONI	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	25

Sommario

Il rapporto esamina le caratteristiche degli anodi in carbone per batterie sodio-ione. Partendo dallo stato dell'arte sugli anodi in carbone in particolar modo riguardo le loro prestazioni elettrochimiche, sono stati selezionati ed analizzati alcuni carboni vegetali presenti in commercio allo scopo di realizzare anodi per batterie sodio-ione. Tuttavia, queste tipologie di carboni si sono rivelate poco adatte quali materiali anodici avendo capacità molto basse. In aggiunta, non essendo note le procedure di pirolisi utilizzate per ottenere tali carboni ed i successivi trattamenti subiti, è molto difficile cercare di modificare le loro caratteristiche per adattarli all'utilizzo nelle batterie.

In una prima fase preliminare del lavoro è stato individuato il solvente più idoneo per la caratterizzazione elettrochimica che è risultato essere una miscela di Propilene-Carbonato-Fluoroetilene-Carbonato contenente perclorato di sodio. In particolare si è riscontrato che la purezza dei solventi utilizzati sembra essere un elemento determinante per un corretto funzionamento in quanto, tracce di contaminazione con acqua ne riducono drasticamente le capacità.

Nella seconda fase del lavoro, allo scopo di migliorare le caratteristiche elettrochimiche dei carboni per uso anodico, sono stati prodotti per pirolisi una serie di carboni a partire da residui legnosi di origine diversa (cinque tipologie).

Il processo di pirolisi è stato seguito da un passaggio di attivazione in idrossido di potassio o di sodio. Sebbene l'attivazione con idrossido sia un metodo noto per generare una porosità estesa nei carboni, i meccanismi di attivazione non sono ben conosciuti a causa della complessità dovuta all'esteso numero di variabili da un punto di vista sperimentale e della diversa reattività dei precursori utilizzati. Pertanto una parte sostanziale del lavoro si è concentrata sulla procedura di attivazione cercando di individuare i parametri che maggiormente influenzano questo passaggio.

I risultati hanno evidenziato un effetto determinante del processo di attivazione allo scopo di ottenere carboni con una maggiore capacità media ed una maggiore capacità residua. L'analisi dei dati ha permesso di verificare l'esistenza di una diversa struttura dei carboni attivati in grado di ospitare un maggior numero di ioni sodio sia nel reticolo che nei micropori.

In una terza fase del lavoro è stato confrontato l'effetto di attivazione di due idrossidi differenti sodio e potassio sulle prestazioni elettrochimiche dell'anodo. Le misure DSC su trattamenti termici con i due agenti attivanti diversi hanno evidenziato differenze sostanziali nella temperatura a cui avviene la riduzione dello ione alcalino a metallo. Mentre attivando con KOH tale temperatura è intorno a 400°C, al contrario attivando con NaOH essa aumenta a circa 550°C. Questi dati indicano che la reazione responsabile del consumo di carbone e quindi dell'incremento della porosità, è favorita decisamente dalla presenza di KOH. In sostanza sembra che il trattamento di attivazione con KOH non cambi tanto i parametri reticolari, come lasciava indicare la teoria, quanto invece aumenti la microporosità. Le misure elettrochimiche successive hanno confermato queste supposizioni indicando nel KOH il migliore agente attivante.

Successivamente sono state effettuate alcune misure preliminari in relazione alla ciclabilità. Le curve di carica/scarica e l'analisi mediante spettroscopia di impedenza hanno evidenziato una costante diminuzione della capacità di carica e scarica non dovuta alla degradazione del solvente quanto piuttosto alla riduzione della intercambiabilità dello ione sodio nel carbone. Infine un primo esame dell'effetto della velocità di carica e scarica ha mostrato che questi materiali possono essere caricati anche ad elevati rate (5C) mantenendo capacità interessanti.

1 Introduzione

Le batterie sodio-ione sono considerate come le più probabili alternative e sostitute delle litio-ione, che sono attualmente le più usate commercialmente nel trasporto, in usi stazionari, ed in elettronica [1,2].

La caratteristica più evidente che privilegia le batterie al sodio nel confronto con quelle al litio è il loro minore costo. Il maggiore costo delle batterie al litio è dovuto alle materie prime utilizzate (litio, cobalto e nickel) che non può essere ridotto né attraverso economie di scala né ottimizzando i processi di produzione. Al contrario, due fattori consentono alle batterie al sodio di essere prodotte a costi molto più contenuti di quelle al litio: 1) la presenza di sodio nella crosta terrestre mille volte maggiore di quella del litio (23600 ppm contro 20 ppm) e 2) la sua distribuzione geologica molto più ampia. In aggiunta, nelle batterie al sodio si possono utilizzare sottili ed economici fogli di alluminio come elettrodi, contro i costosi e pesanti fogli di rame necessari nelle batterie al litio.

In previsione dell'aumento di richiesta del mercato conseguente ad una massiccia diffusione di auto elettriche, prototipi di batterie sodio-ione di 90 Wh/kg e 2000 cicli di carica-scarica sono state prodotte dalla società francese RS2E [3] già alla fine del 2015.

La ricerca sui materiali più adatti ad essere utilizzati per anodi e catodi ha seguito la scia di quanto è stato sviluppato ed appreso negli ultimi trent'anni sull'ottimizzazione delle batterie al litio perché il meccanismo di operazione è molto simile.

Per quello che riguarda i catodi, sono stati selezionati molti composti con capacità confrontabili a quelli delle batterie al litio [4].

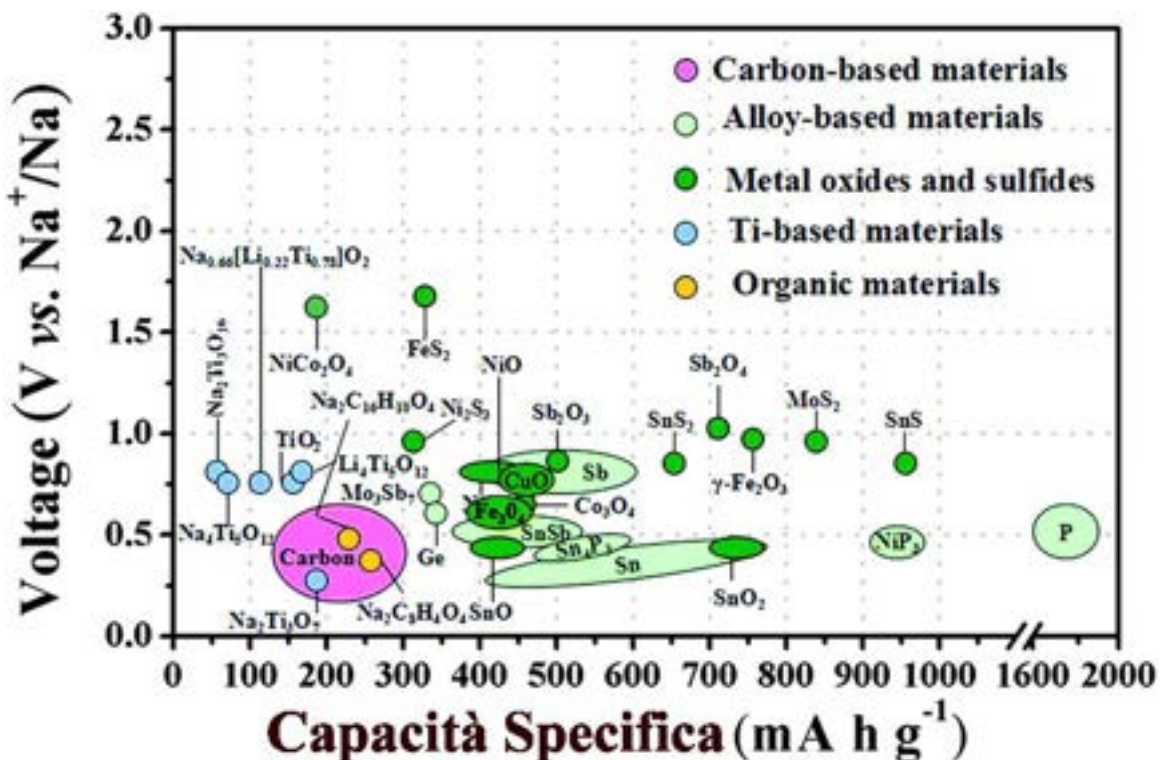


Figura 1 Capacità specifica di materiali anodici per batterie Na-ione.

Per gli anodi invece sono stati proposti pochi tipi di materiali: gli ioni sodio non possono intercalare nella grafite come fanno gli ioni litio (1,57 Å) a causa del loro maggiore raggio atomico (1,91 Å) che rende più difficile lo spostamento tra i piani cristallini della grafite ($d_{002} = 3,34 \text{ \AA}$) e la termodinamica risulta pertanto sfavorevole [5]. Il sodio metallico, a differenza del litio, non può essere usato come materiale anodico in parte per ragioni di sicurezza e in parte per il fatto che esso forma uno strato passivante non stabile che si

forma con molti elettroliti a temperatura ambiente [6]. Gli anodi di maggiore interesse proposti e studiati sono materiali carbonacei, leghe, ossidi e materiali organici [7-10] (Fig. 1).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali a base di carbone

Gli anodi a base di carbone sono tra i più studiati, per l'abbondanza del materiale, la sua riciclabilità e la sua scarsa pericolosità.

Il carbone duro ha una struttura a strati e micro pori, altamente disordinata, con larghe distanze tra i piani reticolari; si presta pertanto molto bene a lavorare da anodo, e in effetti è stato il primo materiale proposto per gli anodi delle batterie al sodio, nel 2000 da Steven et al. [11]. Le curve tensione vs capacità in scarica mostrano una prima pendenza, corrispondente all'inserzione degli ioni Na^+ tra i piani reticolari, seguita da un plateau a tensioni minori di 0.1V, corrispondente all'inserzione nei micro pori [12]. Gli anodi a base di carbone duro possono raggiungere una capacità reversibile di 250-300 mAh/g [13-17].

Luo et al. [18] utilizzando nanofibre di carbone ottenute da cellulosa hanno misurato una capacità stabile di 176 mAh/g a 200 mA/g per 600 cicli; performance simili sono state ottenute anche con altri carboni duri 1-dimensionali [19-20]. Tuttavia, il difetto di questa tipologia di anodo è la possibilità che il sodio si depositi sulla superficie, associato al plateau molto basso Na/Na^+ in scarica, di 0-0.1 V, che comporta, soprattutto ad alte velocità di scarica, problemi di sicurezza. È stata trovata una correlazione tra l'area superficiale specifica del carbone e la capacità specifica: all'aumentare della microporosità quest'ultima diminuisce perché una superficie maggiore favorisce la formazione di uno strato solido di interfaccia (SEI) verso l'elettrolita [21, 22].

Nel 2014 è stata proposta da Liu et al. [23] e da Wen et al. [24] una grafite espansa, con una distanza tra i piani maggiore (0.43 nm) tale da permettere agli ioni Na^+ di intercalare nei piani di grafite che ha mostrato una capacità specifica di 284 mAh/g ad una densità di corrente di 20 mA/g nel primo ciclo, conservando dopo 1000 cicli una capacità di 136 mA h/g a 100 mA/g.

Secondo Wang et al. [25], il grafene presenterebbe una capacità reversibile di 217 mAh/g a 40 mA/g e una capacità di 95.6 mA h/g a 1000 mA/g].

Yan et al. [26] hanno sperimentato, con risultati promettenti, strutture composite a sandwich carbone/grafene, che hanno mostrato capacità molto elevate, 400 mA h/g a 50 mA/g, e una capacità reversibile di 250 mA h/g per 1000 cicli a 1 A/g. Queste capacità sarebbero giustificate dall'ipotesi che il carbone poroso faciliti l'inserzione di ioni Na^+ , mentre il grafene promuova la conducibilità elettronica.

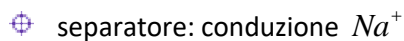
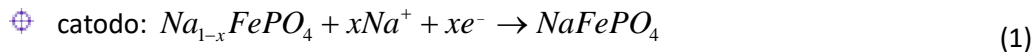
Ding et al. [27] hanno prodotto carboni nano-strutturati, derivati da muschio di torba, con una struttura pseudo-grafitica. Questi materiali che possiedono una distanza tra i piani dilatata e un certo grado di porosità ottenuto con trattamenti in aria, hanno mostrato capacità molto elevate pari a 255 mAh/g a 100 mA/g dopo 210 cicli, con efficienza coulombica vicina al 100%.

Cao et al. [28] hanno sperimentato l'utilizzo di materiali carboniosi nano-strutturati, per esempio a nanosfere cave, mostrando buone prestazioni.

Infine, le proprietà elettrochimiche del carbone possono essere esaltate attraverso processi di drogaggio. Ad esempio, Wang et al. [29] hanno effettuato un drogaggio di tipo-n su nanofibre cave di carbone impiegando polipirrolo; questo materiale ha permesso di raggiungere una capacità di 73 mAh/g a velocità di scarica molto alte, 20 A/g, tra 0.01 e 2.0 V. Kim et al. [30] hanno ottenuto materiali a capacità specifica molto alta utilizzando composti carbone/fosforo.

2.2 Caratteristiche dell'anodo in carbone.

In una batteria sodio ione sia l'anodo che il catodo sono materiali in cui e da cui il sodio può migrare. Pertanto, il principio base di funzionamento si basa su un trasferimento di ioni di sodio (Na^+) da un elettrodo all'altro. In generale, nella fase di carica, si sottopone la batteria ad una tensione elettrica. In tal modo il sodio si trasferisce, sotto forma ionica dal catodo (+) all'anodo (-). Durante l'impiego della batteria o fase di scarica, il processo avviene in modo opposto e gli ioni di sodio passano dall'anodo al catodo. Nel caso in cui si utilizzi un elettrodo in carbone e un contro elettrodo ad esempio in NaFePO_4 potremo scrivere per la batteria in scarica le seguenti reazioni:



in cui x rappresenta il grado di intercalazione e l'elettrolita è costituito da sali come il NaClO_4 disciolto in opportuni solventi organici o altri sali conduttivi.

In riferimento all'anodo, le sue prestazioni sono dunque legate alla capacità dello ione sodio di intercalarsi nella struttura di carbone:



Allo scopo di confrontare diversi carboni come materiali intercalanti anodici senza essere influenzati dalle proprietà del materiale intercalante catodico, è utile realizzare celle in cui un elettrodo è costituito da sodio metallico puro mentre l'altro elettrodo è costituito dal carbone materiale anodico a base di carbone in esame (Fig. 2). Questa configurazione, non rappresenta una batteria reale, in quanto l'anodo è costituito dal sodio metallico, ma consente di stabilire con precisione le caratteristiche del materiale intercalante mentre lavora come catodo ad esempio per uno specifico carbone vegetale secondo la reazione 2:

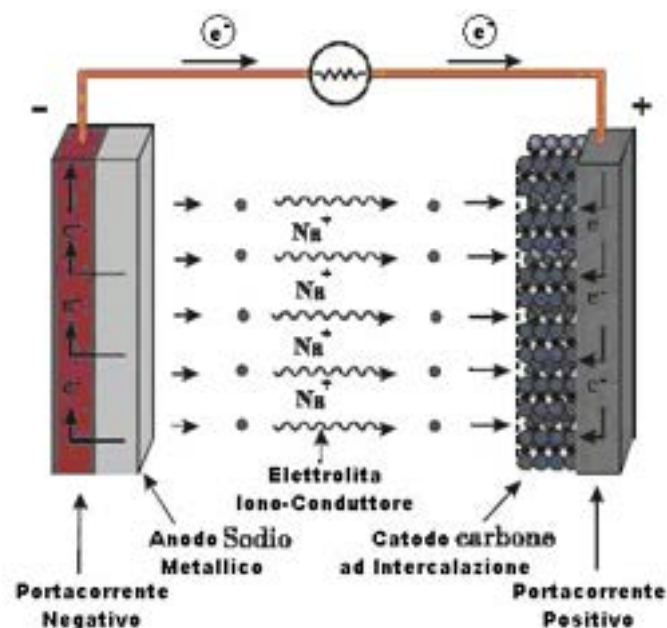


Figura 2. Schema di una cella sodio-carbone.

Dalla reazione 3 si può notare che la specie intercalante, in questo caso gli ioni di Na^+ , acquisiscono la loro carica quando si intercalano nel Carbone. Quindi, gli elettroni che arrivano nella struttura intercalata non riducono la specie intercalante, Na^+ , ma piuttosto modificano la struttura elettronica della specie intercalata, C. In pratica l'inserimento degli ioni è accompagnato dalla variazione dello stato di ossidazione del Carbone.

La variazione del potenziale del C-Na_x (vs. Na^+/Na) in funzione del grado di intercalazione x , è espressa dall'equazione di Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{xe} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}(C - \text{Na}_x)}{a_{\text{Na}} a_{\text{C}}} \approx E^\circ - \frac{RT}{xe} \ln a_{\text{Na}^+}(C - \text{Na}_x) \quad (4)$$

in cui E° è il potenziale standard, a rappresenta l'attività per le varie specie indicate nei pedici ed R la costante dei gas. Dall'eq. 4 si ricava che tanto maggiore sarà il potenziale di intercalazione del materiale anodico, tanto minore sarà la tensione della batteria corrispondente.

L'analisi della curva potenziale vs corrente di una batteria sodio-ione con anodo di carbone presenta caratteristici plateau che sono rappresentativi dello stato di intercalazione del sodio nel carbone. Abbiamo una prima pendenza, corrispondente all'inserzione degli ioni Na^+ tra i piani reticolari, seguita da un plateau a tensioni minori di 0.1V, corrispondente all'inserzione nei micro pori.

Il grado di intercalazione di un materiale si ricava agevolmente una volta nota la capacità specifica dello stesso ottenuta attraverso misure di ciclazione ad una corrente prestabilita dalla relazione:

$$x = \frac{C_s \times PM}{F} \quad (5)$$

in cui C_s è la capacità specifica misurata e PM il peso molecolare del materiale intercalante (i.e. 12). Il grado di intercalazione dipende dalla cristallografia e dalla microstruttura del materiale.

2.3 Carboni vegetali commerciali.

Nella prima fase del lavoro sono stati valutati una serie di carboni vegetali presenti sul mercato. La tabella seguente elenca tali carboni, il legno di provenienza oltre alle caratteristiche di condizionamento riportate dal produttore.

Tabella 1. Carboni vegetali commerciali

Produttore	Codice	Legno	Caratteristiche
Galeno	CV-1	Faggio	Basico
Carlo Erba 332658	CV-2	-	Neutro
Fluka 05100	CV-3	Abete rosso	Neutro Lav con acido
Phoenix	CV-4	Salice	Fusaggine
Ami	CV-5	Vite	Fusaggine
Sicav BK	CV-6	Noce di cocco	Lavato + Essic 250°C
Sicav SI-30K	CV-7	Noce di cocco	Neutraliz - Lav in HCl

Questi carboni sono prodotti in genere per l'impiego quali materiali filtranti in ambito industriale e non per l'utilizzo in batterie al sodio, da qui i diversi condizionamenti a secondo dell'uso specifico previsto. Per tale motivo, i carboni vegetali, in alcuni casi, sono stati trattati preventivamente in modo tale da neutralizzarli. Tutti quanti hanno subito, prima dei test elettrochimici, un trattamento termico a 120°C allo scopo di eliminare l'acqua presente.

Tabella 2. Trattamenti eseguiti sui carboni vegetali commerciali

Produttore	Trattamento
Galeno	Tal quale, HCl 1 M, lavaggio, filtrazione, tratt termico 120 °C 24h
Carlo Erba 332658	Tal quale, tratt termico 120 °C 24h
Fluka 05100	Tal quale, tratt termico 120 °C 24h
Phoenix	Macin., HCl 1 M, lavaggio, filtrazione, tratt termico 120 °C 24h
Ami	Macin., HCl 1 M, lavaggio, filtrazione, tratt termico 120 °C 24h
Sicav BK	Macin., HCl 1 M, lavaggio, filtrazione, tratt termico 120 °C 24h
Sicav SI-30K	Macinazione, tratt termico 120 °C 24h

La preparazione degli elettrodi viene eseguita miscelando in un mortaio un aliquota di carbone e 10 wt% di PTFE in fiocchi. Dopo macinazione la pasta viene laminata tra due fogli di Mylar fino a circa 80-100 micron di spessore. Dai fogli così ottenuti si ricavano elettrodi circolari di diametro 10 mm.

La caratterizzazione in cella segue procedure specifiche ben note e mutuata dai test sulle batterie al litio [31] che brevemente riassumiamo. Anodi con diversi carboni sono stati caratterizzati in celle elettrochimiche schematizzate dalla sequenza Na/elettrolita/Anodo carbone in cui il sodio metallico è il contro-elettrodo e l'elettrolita è una soluzione di NaClO_4 in tre diverse miscele di solventi: 1) Etilen-carbonato/Dimetil-carbonato 1:1 2) Etilen-carbonato/Dietilen-carbonato 1:1 e 3) Propilen-carbonato/Fluoro-etilen-carbonato 9:1, impregnata in un setto separatore in fibra di vetro del diametro di 20 mm. Le celle sono state alloggiare in celle a bottone con un area anodica attiva pari a 0.785 cm^2 .

Le celle sono state saggiate mediante cicli di scarica-carica eseguiti, a regime di corrente C/10 (in alcuni casi C/5, C/2 e C), nell'intervallo di tensione $1.4 \pm 0 \text{ V}$ (20°C) mediante un potenziostato/galvanostato multicanale Maccor 4000. Le prestazioni sono state valutate in termini di capacità, ritenzione di capacità, cicli di vita ed efficienza coulombica. La realizzazione delle celle ed i test elettrochimici sono stati eseguiti all'interno di un ambiente ad atmosfera controllata (camera secca) avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm.

2.3.1 Misure in Etilen-Carbonato-Dimetil-Carbonato 1:1 + NaClO_4 1 M

In questa miscela di solventi i carboni vegetali commerciali hanno fornito prestazioni abbastanza scarse. In genere l'etilen-carbonato è utilizzato come solvente polare nelle batterie al litio (momento di dipolo 4.9 D) e possiede un'elevata permittività.

La tabella seguente elenca i risultati ottenuti in termini di capacità media in carica (C_c) e scarica (C_d) e percentuale di capacità residua dopo il primo ciclo. Questo dato è particolarmente importante perché indica la facilità per lo ione sodio di intercalarsi nella struttura del carbone senza rimanere bloccato all'interno del reticolo dopo il primo ciclo.

Tabella 3. Risultati elettrochimici carboni commerciali

Carbone	$C_c/\text{mAh gr}^{-1}$	$C_d/\text{mAh gr}^{-1}$	$C_{\text{residua}}\%$
Galeno	96	106	15
Carlo Erba 332658	85	107	14
Fluka 05100	40	40	15
Sicav SI-30K	33	38	13

Il valore della capacità residua evidenzia che dopo il primo ciclo più dell'85% del sodio rimane dentro la struttura del carbone con un calo drastico della capacità di scarica. La capacità di scarica inoltre risulta mediamente superiore a quella di carica. Questo risultato indica una probabile degradazione dell'elettrolita durante la fase di scarica. I carboni commerciali non riportati nella tabella (Phoenix, Ami, Sicav-BK) si sono rivelati assolutamente non adatti quali materiali anodici avendo capacità praticamente nulle. La purezza dei

solventi utilizzati sembra essere un elemento determinante per un corretto funzionamento in quanto, tracce di contaminazione con acqua ne riducono drasticamente le capacità.

2.3.2 Misure in Etilen-Carbonato-Dietilen-Carbonato 1:1 + NaClO₄ 2.5 M

La sostituzione del solvente dimetil-carbonato con il dietilen-carbonato produce un lieve miglioramento. Misure effettuate sul carbone vegetale Galeno mostrano infatti un piccolo aumento della capacità residua (+4%) ma allo stesso tempo una lieve riduzione della capacità media in carica e scarica. Rimane il problema della degradazione del solvente evidenziato dal valore della capacità di scarica superiore a quella di carica. Allo scopo di verificare il comportamento del materiale a successive ciclazioni, si effettuano altre due serie di 10 cicli di scarica e scarica successivamente alla prima. Al termine di ogni ciclo si misura l'impedenza della batterie in condizioni di OCV con un segnale sinusoidale di ampiezza 10 mV. I dati evidenziano una costante diminuzione della capacità di carica e scarica unita ad un aumento della resistenza dell'elettrolita.

Tabella 4. Risultati elettrochimici su Carbone Galeno

Carbone Galeno	C _c /mAh gr ⁻¹	C _d /mAh gr ⁻¹	C _{residua} %	R _{el} /ohm cm ²
10 cicli	89	94	19	5.03
20 cicli	80	73		5.21
30 cicli	77	71		5.40

2.4 Carboni vegetali prodotti per pirolisi diretta (CVPD).

Nell'ottica di migliorare le caratteristiche elettrochimiche dei carboni per uso anodico, sono stati prodotti una serie di carboni a partire da residui legnosi di origine diversa ma, a differenza dei processi di pirolisi normalmente utilizzati per ottenere quelli commerciali, in questo caso la procedura di preparazione ha previsto un passaggio di attivazione in idrossido di potassio (KOH) [32].

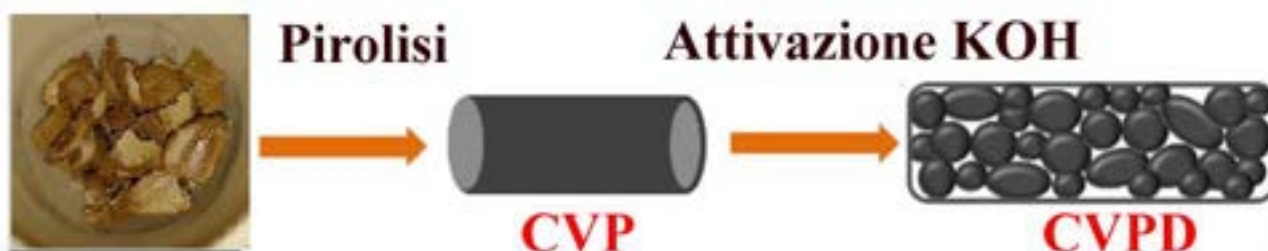


Figura 3. Schema generale del processo "pirolisi attivazione".

In sostanza, allo scopo di aumentare la capacità del carbone all'intercalazione del sodio, dopo la pirolisi del legno di partenza, si opera un trattamento termico aggiuntivo in presenza di KOH.

Sebbene l'attivazione con KOH sia un metodo ben noto per generare una porosità estesa nei carboni, i meccanismi di attivazione non sono ben conosciuti a causa della complessità dovuta all'esteso numero di variabili da un punto di vista sperimentale e della diversa reattività dei precursori utilizzati [33]. Da un punto di vista generale, la reazione del carbone con il KOH inizia come reazione solido-solido e procede come reazione liquido-solido includendo la riduzione del potassio contenuto nel composto a potassio metallico (K), l'ossidazione del carbone a CO₂ e carbonato, ed altre reazioni tra i vari intermedi attivi. Ad esempio, l'attivazione con KOH del carbone da petrolio sotto i 700°C produce idrogeno, acqua, CO e CO₂, ossido (K₂O) e carbonato di potassio (K₂CO₃).

Il processo consiste in una serie di reazioni simultanee/consecutive tra cui:



in cui il KOH si disidrata per trasformarsi in ossido a 400°C (eq. 6).

Successivamente il carbone viene consumato nella reazione con H₂O con produzione di idrogeno (eq. 7).



Il CO può a sua volta reagire con acqua per formare anidride carbonica ed idrogeno (eq. 8)



L'anidride carbonica può reagire con l'ossido di potassio per formare il carbonato (eq. 9)



La reazione globale proposta basandosi su dati calcoli teorici e misure sperimentali è la seguente:



L'energia libera (ΔG°) di questa reazione è positiva a temperatura ambiente ma diventa negativa a circa 570°C. Tuttavia, poiché la pressione parziale dell'idrogeno è inferiore ad 1 atm a causa della diluizione con il gas inerte, la temperatura a cui l'energia libera diventa negativa dovrebbe essere inferiore a tale valore. Sebbene l'attivazione inizi attraverso la reaz. 10, tuttavia essa prosegue anche attraverso la reazione del potassio metallico con KOH a K₂O.

Gli studi hanno evidenziato che durante l'attivazione con KOH, il carbonato di potassio si forma a circa 400°C e a circa 600°C tutto il KOH è completamente consumato. Il carbonato si forma nelle reaz. 9 e 10 e si decompone in modo significativo a temperature oltre 700 °C (eq. 11) e sparisce totalmente ad 800°C.



In aggiunta, l'anidride prodotta può essere ridotta dal carbone stesso ad alta temperatura:



Anche i composti del potassio possono subire riduzione a potassio metallico al di sopra di 700°C.



Basandosi su queste osservazioni, i meccanismi di attivazione del carbone con KOH maggiormente accettati sono:

I) Attivazione chimica da parte dei composti del potassio secondo le reaz. 10, 13 e 14, che incidono il carbonio producendo una rete di pori.

II) Attivazione fisica secondo le reaz. 6, 8 ed 11 con formazione di acqua e anidride carbonica che incrementano la porosità attraverso la gassificazione del carbone reaz. 7 e 12.

III) Espansione della struttura del carbone causata dal potassio metallico prodotto secondo le reaz. 10, 13 e 14 che intercala nella matrice di carbone stesso durante l'attivazione. Dopo la rimozione per lavaggio del potassio metallico intercalato e di altri composti del potassio, la struttura espansa del carbone non può ritornare allo stato originale non poroso.

Appare chiaro che i meccanismi di attivazione non dipendono soltanto dai parametri di attivazione quali la quantità di KOH, la temperatura, ecc, ma anche dalla reattività e quindi dall'origine dei vari tipi di carbone utilizzati.

La reazione 10 può avvenire oltre che con KOH anche con altri idrossidi di metalli alcalini M-OH:



M=Na, K

Tuttavia, lo ione potassio ha dimensioni superiori (1.38 Å) a quelle dello ione sodio (1.02 Å) e pertanto l'attivazione con quest'ultimo dovrebbe garantire una maggiore espansione del reticolo del carbone (III meccanismo). Pertanto, se si utilizza KOH come idrossido di partenza la struttura carboniosa acquisirà una maggiore capacità di ospitare gli ioni di Na aumentando in tal modo la capacità di intercalazione del carbone stesso.

Secondo Rodenas et al. [34], in generale, KOH produce carboni attivati con un maggiore rapporto carbone attivato/precursore e con una distribuzione di micropori più stretti. Inoltre, la reattività del precursore avrebbe un effetto determinante sull'attivazione. In generale precursori reattivi (poco ordinati) svilupperebbero porosità maggiore con NaOH che con KOH, al contrario, precursori poco reattivi (ordinati) svilupperebbero porosità maggiore con KOH. I trattamenti termici subiti dal precursore hanno un effetto importante sulla porosità finale.

I precursori legnosi utilizzati per produrre questi carboni modificati sono stati i seguenti;

- A) Carta da filtro (Whatman tipo 2) (20.08%)
- B) Noccioli di albicocca (28.2%)
- C) Noccioli di ciliegia (29.5%)
- D) Noccioli di olive (29.9%)
- E) Gherigli di noci (29.5%)
- F) Carbone commerciale Galeno CV-01 (per confronto)

La procedura di preparazione prevede la pirolisi di aliquote dei precursori legnosi (circa 5-10 gr) preventivamente puliti e sminuzzati, ad 825°C per 2 h in flusso di argon (30 ml min⁻¹) con velocità di riscaldamento pari a 5 °C min⁻¹. Le analisi DSC in argon dei vari tipi di legno hanno evidenziato per tutti i campioni la presenza di due picchi caratteristici durante la pirolisi (Fig. 4) a circa 290°C e a 360°C relativi alla degradazione dell'emicellulosa e della cellulosa costituenti principali del legno.

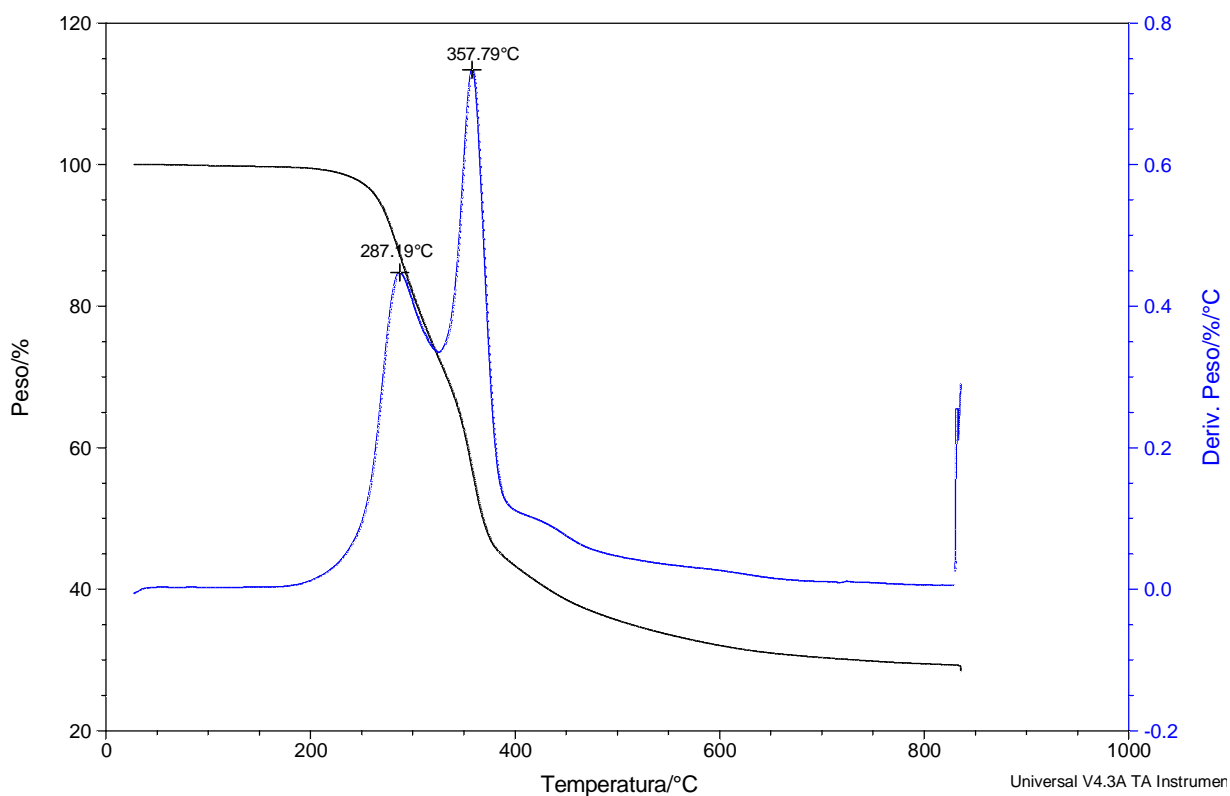


Figura 4. DSC di legno di ciliegia; 10°C/min in argon.

Il residuo carbonioso ottenuto pari al 28-30% rispetto al peso del legno di partenza, è stato macinato meccanicamente in mulino per 15 min, lavato in 50 ml di HCl 0.1 M e filtrato fino ad ottenere pH neutro nelle acque di lavaggio.

Il campione di carbone è stato successivamente immerso in 50 gr di una soluzione di KOH 7 M con agitazione magnetica per 2 h e successivamente lasciato a riposare nella stessa soluzione per 2 giorni. Il carbone è stato nuovamente filtrato senza alcun lavaggio in modo da lasciarlo impregnato di KOH. A questo punto è stato effettuato un secondo trattamento termico sempre ad 825°C per 2 h in flusso di argon (30 ml min⁻¹) con velocità di riscaldamento pari a 5 °C min⁻¹. Il residuo carbonioso ottenuto è stato lavato abbondantemente con acqua distillata fino ad ottenere pH neutro nelle acque di lavaggio. Infine, dopo filtrazione il residuo è stato trattato termicamente a 120°C per 24 h in camera secca. Il materiale così ottenuto è stato utilizzato come descritto nel capitolo precedente per produrre elettrodi composti da utilizzare nelle celle al sodio.

2.4.1 Misure in Etilen-Carbonato-Dietilen-Carbonato 1:1 + NaClO₄ 2.5 M

Allo scopo di effettuare un confronto dei carboni vegetali ottenuti con il carbone commerciale già testato in precedenza, i primi test sono stati effettuati nuovamente nella soluzione EC-DEC 1:1 + NaClO₄ 2.5 M.

Tabella 5. Risultati elettrochimici

Carbone	C _d /mAh gr ⁻¹	C _d /mAh gr ⁻¹	C _{residua} %
CV-01	58	73	12
CVPD-A (carta)	156	138	51
CVPD-C (ciliegia)	253	158	80

I risultati mostrano che la capacità residua dopo il primo ciclo per il carbone commerciale diminuisce fino al 12%. Evidentemente, il passaggio di attivazione con KOH in questo caso si rivela inefficace. Dunque, il primo

passaggio del processo di pirolisi sembra svolgere un ruolo determinante tuttavia in questo caso in cui si parte già da un carbone commerciale, non è dato sapere l'esatta procedura di pirolisi del legno di partenza. Al contrario, i carboni prodotti a partire da noccioli di ciliegia (CVPD-C) e da carta da filtro (CVPD-A) evidenziano un sostanziale incremento della capacità residua che raddoppia o triplica rispetto al carbone commerciale di riferimento. In questo caso la capacità di scarica risulta mediamente inferiore a quella di carica.

I risultati ottenuti in questo solvente confermano quanto già mostrato in letteratura da Komaba et al. [35] riguardo la degradazione elettrochimica degli esteri carbonati con formazione di sodio alcossidi e sodio alchil carbonati. La decomposizione degli elettroliti a base di carbonati sull'elettrodo di sodio è la maggiore causa di decadimento nelle semicelle che utilizzano anodi formati da carboni duri. Un elettrolita che non sia in grado di formare un SEI stabile sull'elettrodo di sodio, non solo non protegge l'anodo di sodio ma compromette le prestazioni dell'intera semicella.

2.4.2 Misure in Propilen-Carbonato-Fluoroetilen-Carbonato 9:1 + NaClO₄ 1 M

Per incrementare la stabilità del SEI diversi additivi utilizzati nelle celle al litio sono stati testati nelle sodio-ion e tra questi il fluoroetilen-carbonato (FEC) si è dimostrato il più efficace [36]. Il FEC aumenta la capacità di ritenzione sull'anodo che sperimenta elevate variazioni di volume, tuttavia i risultati sull'HC sono controversi. Per alcuni, il FEC riduce reazioni irreversibili sull'anodo di sodio, permettendo efficienze di ciclazione del 70-90% al prezzo di un aumento dell'impedenza di cella, di anomalie nella tensione e di continue evoluzioni di gas.

Allo scopo di chiarire meglio questi aspetti, nuove misure di confronto vengono effettuate in propilen-carbonato/fluoro-etilen carbonato 9:1 che risulta essere più stabile degli elettroliti precedenti alla degradazione.

Tabella 5. Risultati elettrochimici dopo 10 cicli a C/10.

Carbone	C _c /mAh gr ⁻¹	C _d /mAh gr ⁻¹	C _{residua} %
CV-01	58	64	13
CVPD-A (Carta)	186	187	59
CVPD-B (Albicocca)	178	178	66
CVPD-C (Ciliegia)	206	189	66
CVPD-D (Olive)	187	187	61
CVPD-E (Noci)	147	149	49

I risultati mostrano che, per il carbone commerciale, la capacità residua dopo il primo ciclo diminuisce fino al 13% (Fig. 3 e Tab. 5). Pertanto questo carbone, indipendentemente dal solvente utilizzato non è in grado di intercalare il sodio in maniera accettabile anche dopo attivazione con KOH. Per i carboni auto prodotti invece, i risultati mostrano una capacità residua dopo il primo ciclo più elevata (49-66%). Nel seguito analizziamo in dettaglio la tensione della batteria in funzione della capacità specifica in scarica al primo ed al secondo ciclo.

Il carbone commerciale CV-01 mostra una capacità specifica di scarica al primo ciclo pari a 565 mAh g⁻¹ che si riduce al secondo ciclo a 74 mAh g⁻¹. L'andamento della tensione di cella è caratterizzato da una brusca diminuzione fino a circa 0.4 V seguito da una discesa abbastanza lineare al di sotto di tale valore (Fig. 5). È interessante valutare la capacità in scarica al primo ed al secondo ciclo per potenziali maggiori e minori di 0.1 V in rapporto alla struttura del carbone. Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V è pari a 500 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è 65 mAh g⁻¹. Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a 52 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a 22 mAh g⁻¹. Questo in sostanza mostrerebbe che soltanto il 10.4% degli atomi di sodio penetra reversibilmente nel reticolo mentre il 34% entra nei micropori.

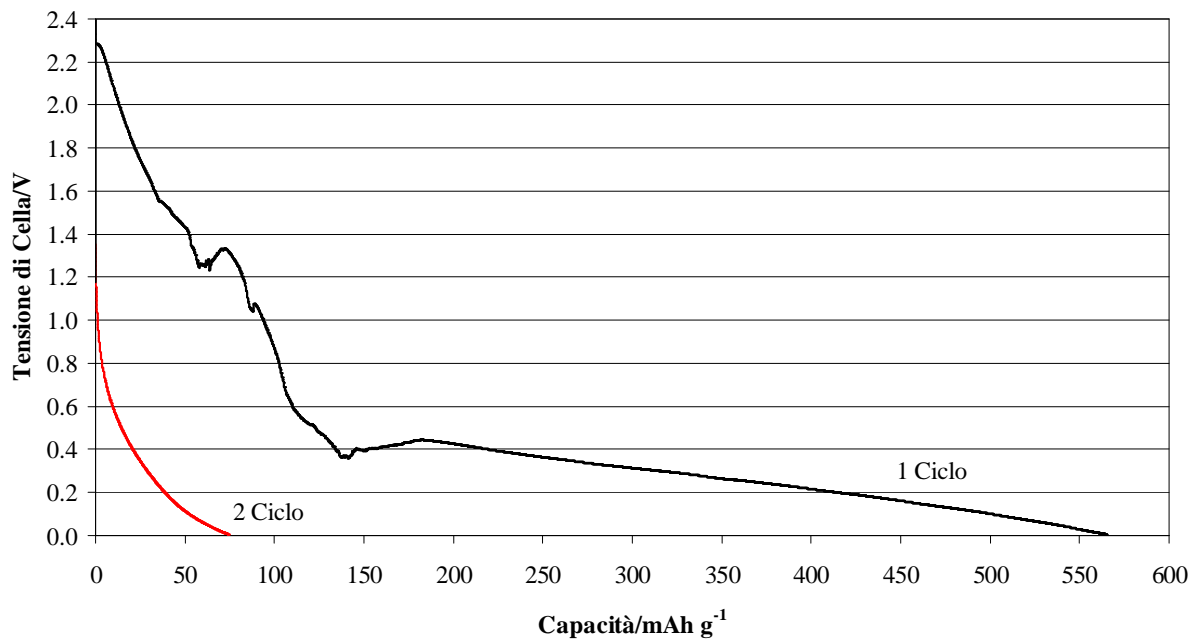


Figura 5. Primo e secondo ciclo di scarica per carbone commerciale CV-01

Il carbone vegetale CVPD-A mostra una capacità specifica di scarica al primo ciclo pari a 359 mAh g⁻¹ che si riduce al secondo ciclo a 203 mAh g⁻¹ (Fig. 6). Anche in questo caso, sono ben evidenti le due zone distinte di riduzione della tensione di cella al di sopra e al di sotto di 0.1 V corrispondenti all'inserimento del sodio tra i piani reticolari e nei micropori del carbone. Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V è pari a 222 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è 138 mAh g⁻¹. Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a 101 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a 102 mAh g⁻¹. Questo in sostanza mostra che il 45.6% degli atomi di sodio penetra reversibilmente nel reticolo mentre il 74.2% entra nei micropori.

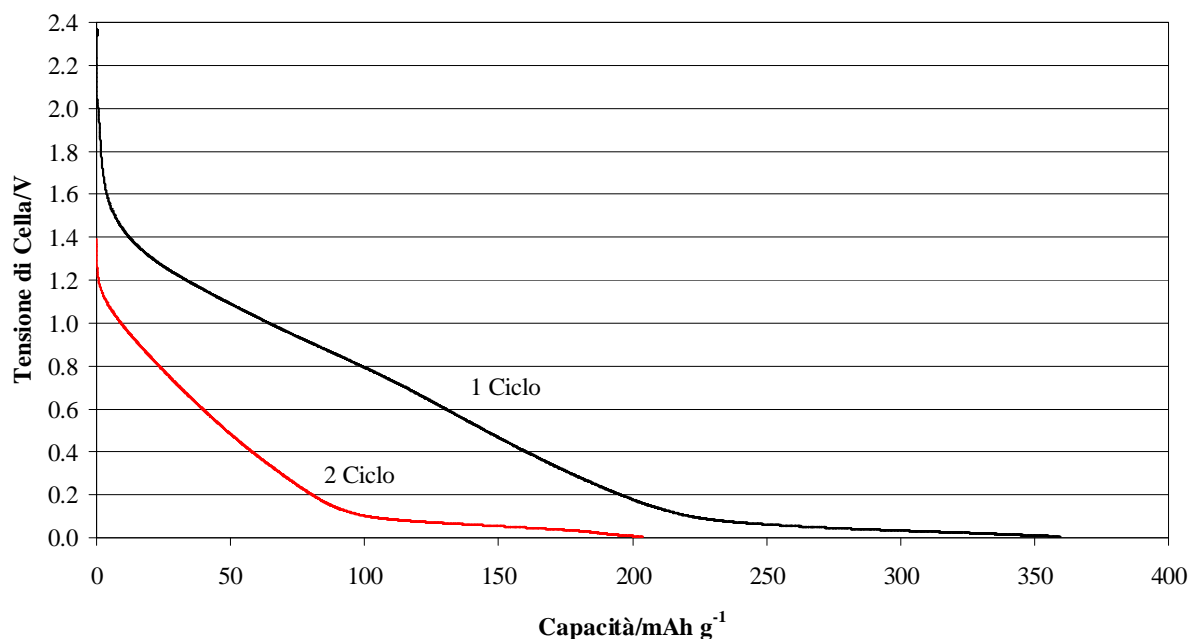


Figura 6. Primo e secondo ciclo di scarica per carbone commerciale CVPD-A

Il carbone vegetale CVPD-B mostra una capacità specifica di scarica al primo ciclo pari a 324 mAh g⁻¹ che si riduce al secondo ciclo a 181 mAh g⁻¹ (Fig. 7. Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V è pari a 207 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è 118 mAh g⁻¹. Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a 94 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a 87 mAh g⁻¹. Il comportamento di questo carbone è simile al caso precedente con il 45.6% degli atomi di sodio che penetra reversibilmente nel reticolo contro il 74.2% entra nei micropori.

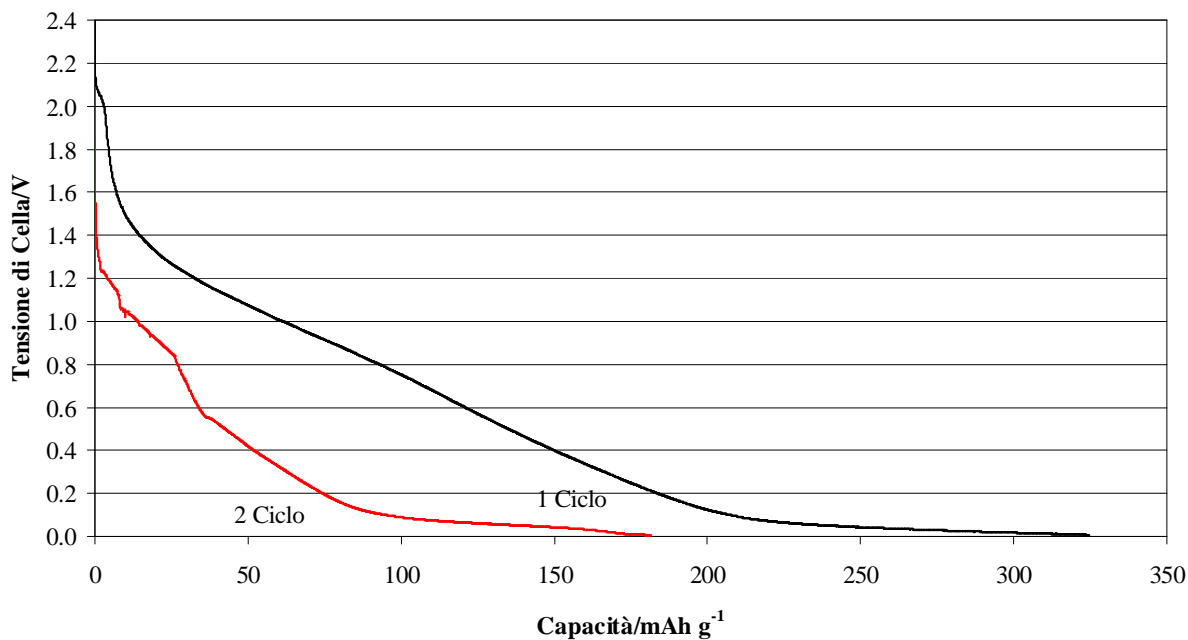


Figura 7. Primo e secondo ciclo di scarica per carbone vegetale CVPD-B

Il carbone vegetale CVPD-C mostra una capacità specifica in scarica dopo il primo ciclo pari a 347 mAh g⁻¹ che si riduce al secondo ciclo a 207 mAh g⁻¹ (Fig. 8. Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V è pari a 207 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è 140 mAh g⁻¹. Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a 102 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a 105 mAh g⁻¹. Anche il comportamento di questo carbone è simile ai caso precedenti con il 49.2% degli atomi di sodio che penetra reversibilmente nel reticolo contro il 75% che entra nei micropori.

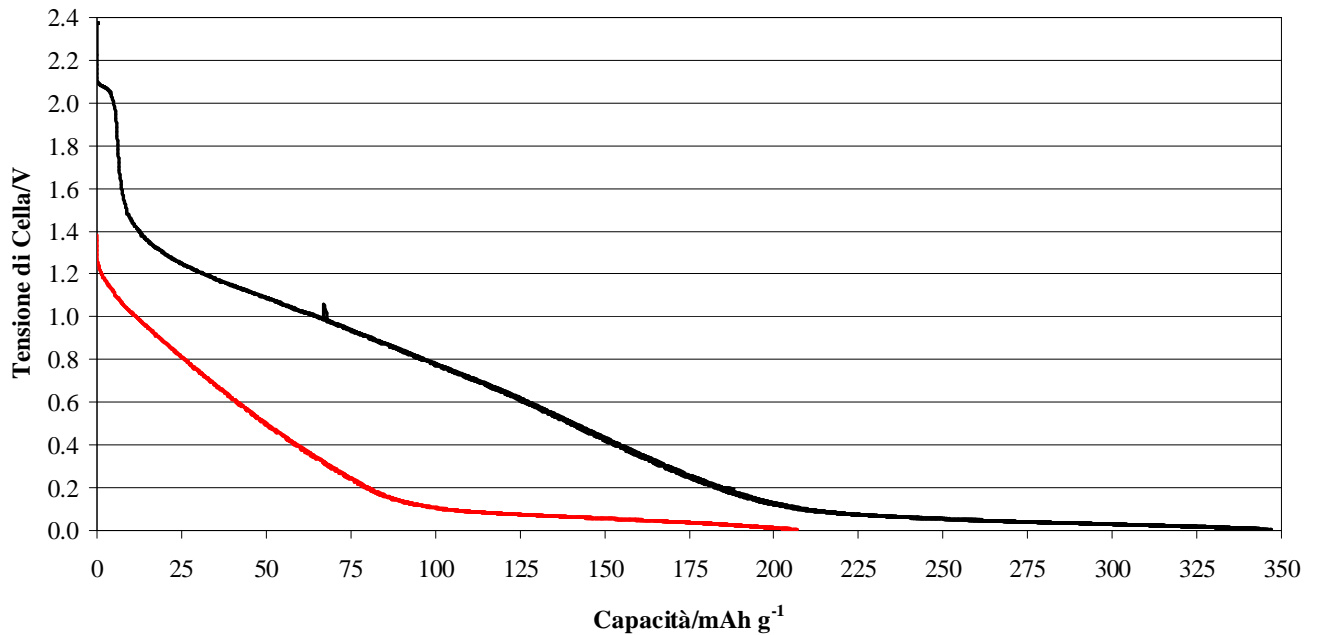


Figura 8. Primo e secondo ciclo di scarica per carbone vegetale CVPD-C

Il carbone vegetale CVPD-D mostra una capacità specifica in scarica dopo il primo ciclo pari a 386 mAh g^{-1} che si riduce al secondo ciclo a 218 mAh g^{-1} (Fig. 9). Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V è pari a 252 mAh g^{-1} mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è 134 mAh g^{-1} . Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a 118 mAh g^{-1} mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a 100 mAh g^{-1} . Anche il comportamento di questo carbone è simile ai caso precedenti con il 46.7% degli atomi di sodio che penetra reversibilmente nel reticolo contro il 75% che entra nei micropori.

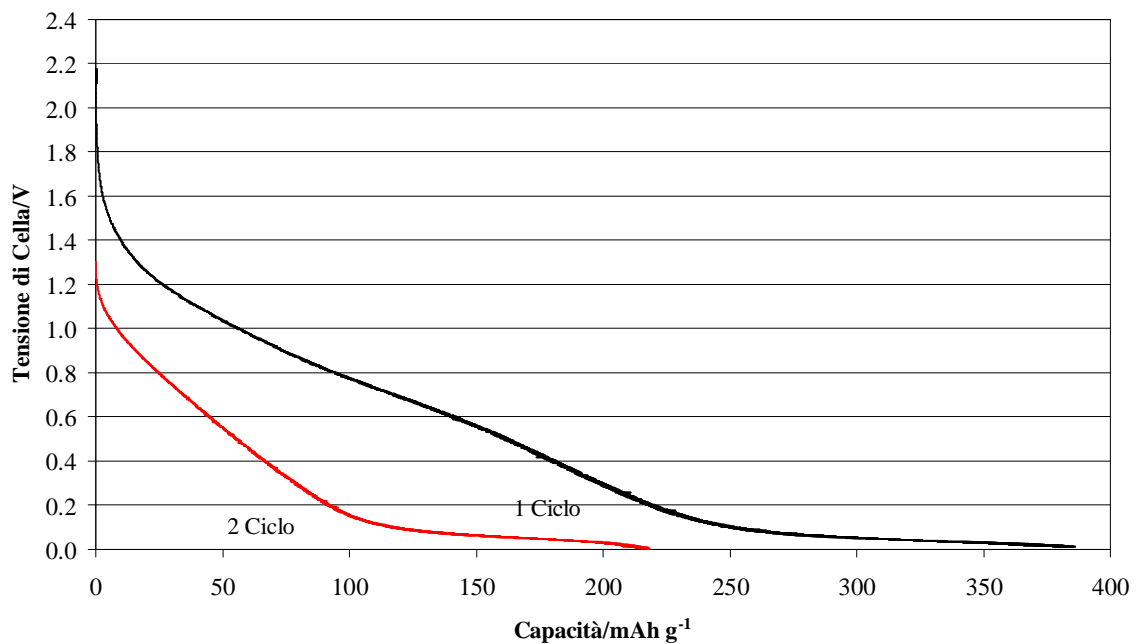


Figura 9. Primo e secondo ciclo di scarica per carbone vegetale CVPD-D

Infine, il carbone vegetale CVPD-E mostra una capacità specifica in scarica al il primo ciclo pari a 322 mAh g^{-1} che si riduce al secondo ciclo a 140 mAh g^{-1} (Fig. 10). Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali

maggiori di 0.1 V è pari a 187 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è 135 mAh g⁻¹. Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a 81 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a 59 mAh g⁻¹. Il comportamento di questo carbone è simile per la percentuale di atomi di sodio che penetra nel reticolo (43.4%) mentre si riduce quella che penetra nei micropori (43.6%).

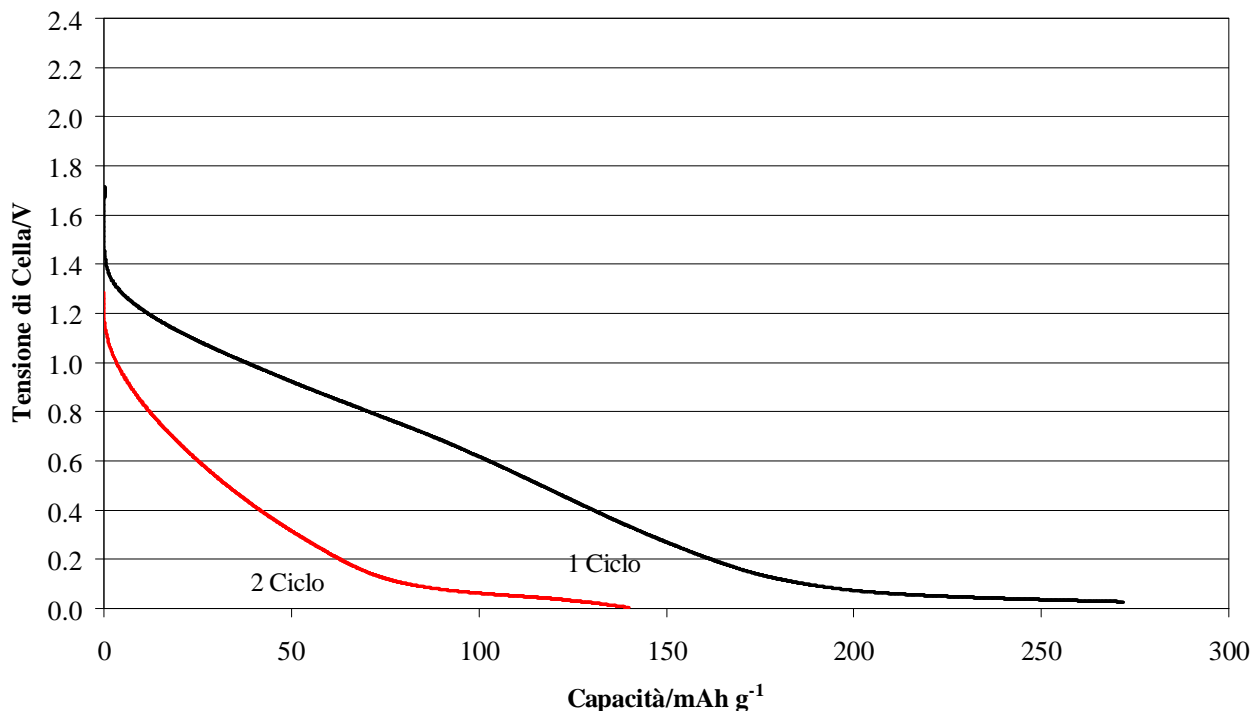


Figura 10. Primo e secondo ciclo di scarica per carbone vegetale CVPD-E

Come si vede, la differenza dei carboni vegetali con quello commerciale risiede sia nella maggiore capacità media e nella maggiore capacità residua ma anche in una diversa struttura in grado di ospitare un maggior numero degli ioni sodio nel reticolo e nei micropori.

Possiamo sintetizzare quanto esposto nella seguente tabella i cui per ogni tipologia di carbone sono riportati i dati di capacità di scarica al primo e secondo ciclo a tensioni maggiori e minori di 0.1 V e le rispettive percentuali.

Tabella 6. Risultati elettrochimici

Tensione di cella	C _d (I Ciclo)/mAh gr ⁻¹		C _d (II Ciclo)/mAh gr ⁻¹		Na%	
	V>0.1V	V<0.1V	V>0.1V	V<0.1V	Reticolo	Micropori
CV-01	500	65	52	22	10.4	34.1
CVPD-A	222	138	101	102	45.6	74.2
CVPD-B	207	118	94	87	45.6	74.1
CVPD-C	207	140	102	105	49.2	75.0
CVPD-D	252	134	118	100	46.7	75.1
CVPD-E	187	135	81	59	43.4	43.6

2.4.3 Confronto attivazione con Idrossido di potassio e di sodio

L'effetto sul carbone del trattamento termico dopo impregnazione con KOH è stato confermato da una misura di confronto su un tipo di carbone vegetale (CVPD da ciliegia) in cui al posto di questo sale è stato utilizzato NaOH. In questo caso, il campione di carbone ottenuto per pirolisi di residui di noccioli di ciliegia è stato successivamente immerso in 50 gr di una soluzione di NaOH 7 M con agitazione magnetica per 2 h e

successivamente lasciato a riposare nella stessa soluzione per 2 giorni. Il carbone è stato nuovamente filtrato senza alcun lavaggio in modo da lasciarlo impregnato di NaOH. A questo punto è stato effettuato un secondo trattamento termico sempre ad 825°C per 2 h in flusso di argon (30 ml min^{-1}) con velocità di riscaldamento pari a 5 °C min^{-1} .

Le misure DSC su trattamenti termici con agenti attivanti diversi mostrano alcune differenze sostanziali (Fig. 11 e 12).

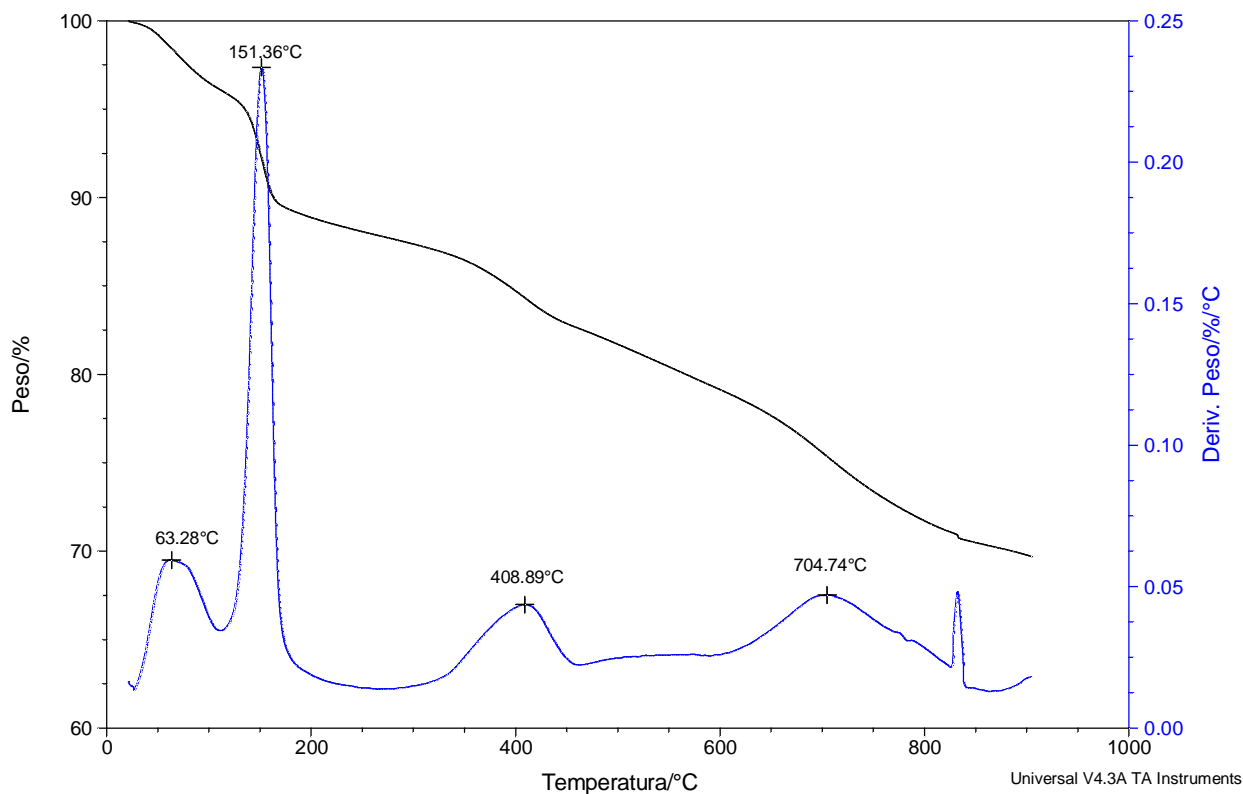


Figura 11. DSC carbone CVPD da ciliegia + KOH; 10°C/min in argon.

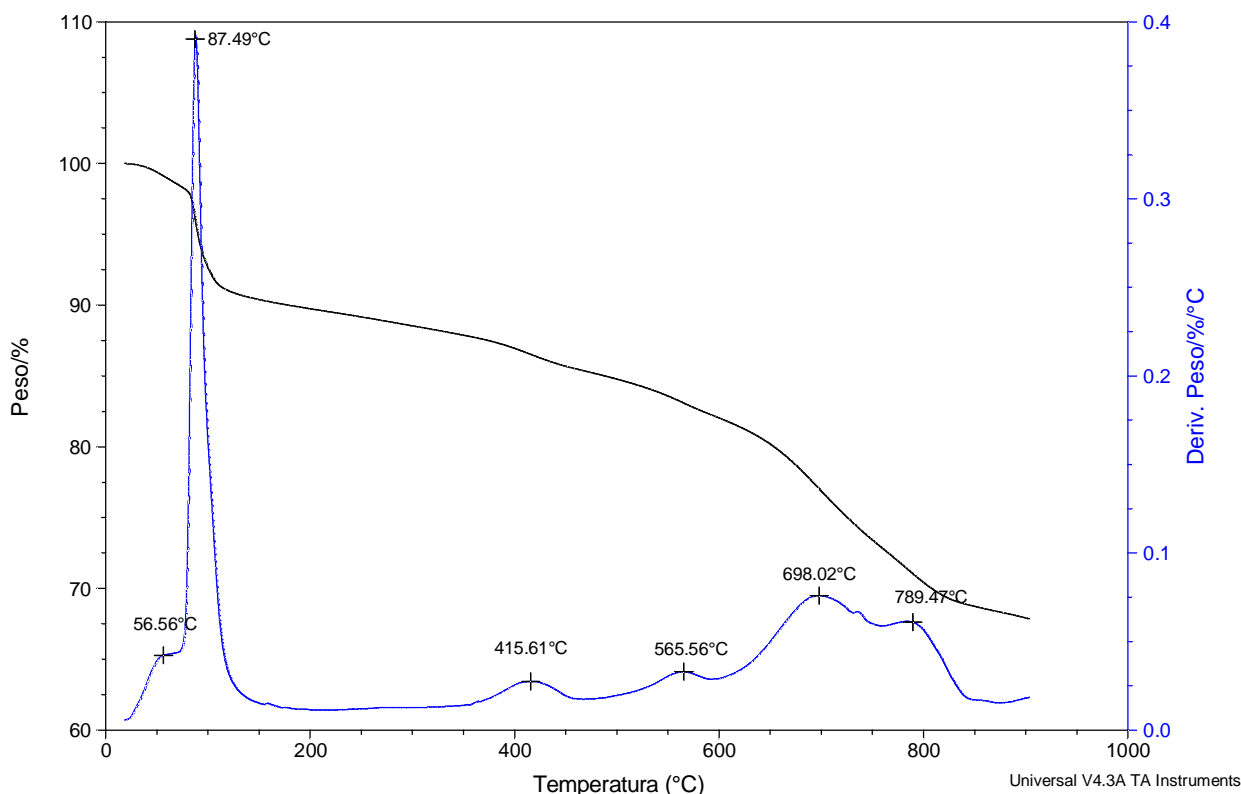


Figura 12. DSC carbone CVPD da ciliegia + NaOH; 10°C/min in argon.

In entrambi i casi si osservano rilevanti perdite di peso tra 60 e 150°C dovute essenzialmente alla disidratazione dell'idrossido. Intorno a 410-415°C si ha la calcinazione dell'idrossido corrispondente e formazione di K_2O (reaz. 6) o Na_2O .

Un picco a 565 °C appare chiaramente solo con NaOH. Rodenas et al. [34] hanno evidenziato che mentre attivando con KOH intorno a 400°C comincia a svilupparsi idrogeno lasciando supporre che già a questa temperatura avvenga la reazione 15, al contrario attivando con NaOH la produzione di idrogeno cominci solo verso i 550°C. A suffragare questa ipotesi si osserva come la perdita di peso del campione con KOH sia maggiore di quella del campione trattato con NaOH nell'intervallo 400-800°C. In sostanza la reaz. 15 responsabile del consumo di carbone e dell'incremento della porosità, è favorita in presenza di KOH.

I risultati elettrochimici mostrano che anche se il trattamento con NaOH produce un incremento della capacità residua (+58%), tuttavia, non altrettanto vale per la capacità media che invece rimane bassa.

Tabella 7. Risultati elettrochimici dopo 10 cicli a C/10.

Carbone	$C_c/mAh\ gr^{-1}$	$C_d/mAh\ gr^{-1}$	$C_{residua}\%$
CVPD-C (NaOH)	58	56	50
CVPD-C (KOH)	206	189	66

Più in dettaglio, il confronto delle curve in scarica mostra che il carbone vegetale CVPD-C (NaOH) mostra una capacità specifica in scarica al primo ciclo pari a $259\ mAh\ g^{-1}$ che si riduce al secondo ciclo a $121\ mAh\ g^{-1}$ (Fig. 13). Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V è pari a $197\ mAh\ g^{-1}$ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è $63\ mAh\ g^{-1}$. Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a $92\ mAh\ g^{-1}$ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a $30\ mAh\ g^{-1}$. Il comportamento di questo carbone tra primo e secondo ciclo è simile per la percentuale di atomi di sodio che penetra nel reticolo (46.6%) mentre si riduce quella che penetra nei micropori (47.4%).

Il carbone vegetale CVPD-C (KOH) mostra una capacità specifica in scarica dopo il primo ciclo pari a $347\ mAh\ g^{-1}$ che si riduce al secondo ciclo a $207\ mAh\ g^{-1}$. Al primo ciclo la capacità di scarica per potenziali

maggiori di 0.1 V è pari a 207 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V è 140 mAh g⁻¹. Al secondo ciclo la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V si riduce a 102 mAh g⁻¹ mentre quella per potenziali minori di 0.1 V scende a 105 mAh g⁻¹. In questo caso il 49.2% degli atomi di sodio penetra reversibilmente nel reticolo mentre il 75% entra nei micropori.

Come si vede chiaramente la capacità di scarica per potenziali maggiori di 0.1 V al secondo ciclo è circa la stessa per i due campioni mentre la grossa differenza sta nella capacità di scarica per potenziali minori di 0.1 V che è di 30 mAh g⁻¹ contro i 105 mAh g⁻¹ del campione attivato con KOH. In sostanza sembra che il trattamento di attivazione con KOH non cambi tanto i parametri reticolari quanto invece aumenti la microporosità.

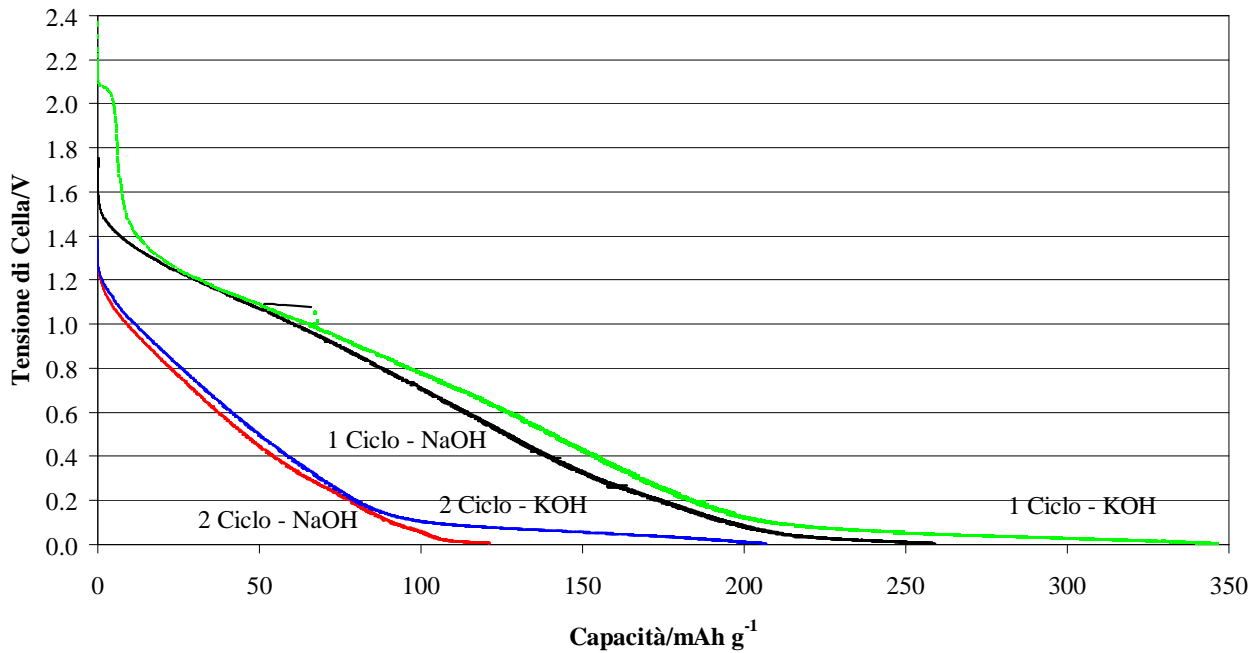


Figura 13. Primo e secondo ciclo di scarica per carbone vegetale CVPD-C attivato con KOH ed NaOH.

Possiamo sintetizzare quanto esposto nella seguente tabella i cui per i due tipi di trattamento sono riportati i dati di capacità di scarica al primo e secondo ciclo a tensioni maggiori e minori di 0.1 V e le rispettive percentuali.

Tabella 8. Risultati elettrochimici

Tensione di cella	C _d (I Ciclo)/mAh gr ⁻¹		C _d (II Ciclo)/mAh gr ⁻¹		Na%	
	V>0.1V	V<0.1V	V>0.1V	V<0.1V	Reticolo	Micropori
CVPD-C (KOH)	207	140	102	105	49.2	75.0
CVPD-C* (NaOH)	197	63	92	30	46.7	47.7

2.4.3.1 Effetto della ciclazione

Allo scopo di verificare il comportamento del carbone vegetale a successive ciclazioni, si effettuano serie di 10 cicli di scarica e scarica successivamente alla prima. Come riferimento si considera il migliore dei carboni vegetali ottenuti, il CVPD-D ottenuto da noccioli di olive.

Le curve di carica/scarica evidenziano una costante diminuzione della capacità di carica e scarica (Tab. 9)

Tabella 9. Risultati elettrochimici su Carbone CVPD-D

N° Cicli	$C_c/\text{mAh gr}^{-1}$	$C_d/\text{mAh gr}^{-1}$
10 cicli	187	187
20 cicli	155	153
30 cicli	131	126
40 cicli	120	117
50 cicli	105	103
60 cicli	94	92

Al termine di ogni ciclo si misura l'impedenza della batteria in condizioni di OCV con un segnale sinusoidale di ampiezza 10 mV. L'impedenza ottenuta sperimentalmente può essere analizzata attraverso un circuito elettrico equivalente simile a quello rappresentato nell'insero di Fig. 14 che descrive la risposta di un processo di trasferimento di carica ad uno stadio con diffusione del reagente e/o del prodotto all'interfaccia

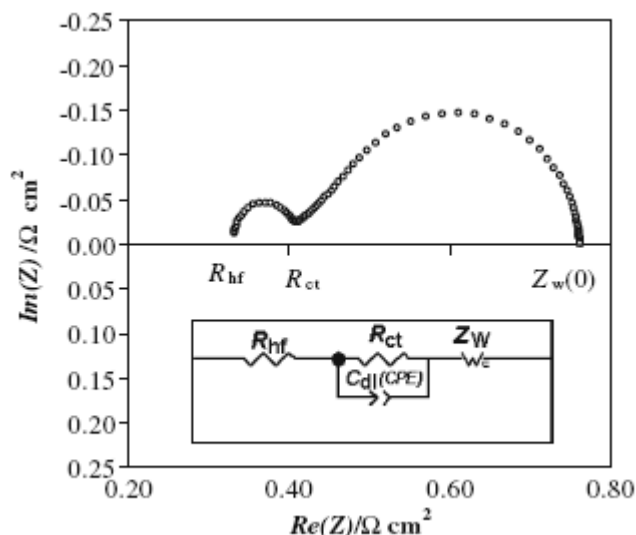


Figura 14. Diagramma di Nyquist corrispondente al circuito equivalente nell'insero, utilizzato per l'impedenza delle batterie: resistenza ad alta frequenza (R_{hf}), resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}), Impedenza di Warburg (Z_w), capacità del doppio strato (C_{dl}) o elemento a fase costante (CPE).

Questo tipo di modello, è stato utilizzato per descrivere il comportamento della batteria nell'intervallo di frequenze e alle condizioni operative imposte in quanto presenta una struttura matematica concisa. Il modello è in grado di adattarsi allo spettro di impedenza misurato, produce un errore molto piccolo su tutta la gamma di frequenze e incorpora un numero minimo di parametri.

In questo caso, l'elemento R_{hf} ottenuto come intersezione dello spettro con l'asse reale per 5 corrisponde in prima approssimazione alla resistenza ohmica che, in questo caso è principalmente dovuta a: (1) resistenza dell'elettrolita (R_e) e (2) resistenza ohmica dei collettori e degli elettrodi (R_{cell}). Nelle batterie analizzate, la resistenza dovuta alla polarizzazione anodica è molto maggiore rispetto a quella del catodo (sodio metallico); pertanto, il modello del circuito può trascurare gli elementi relativi al catodo. Pertanto, la capacità del doppio strato C_{dl} , e la resistenza, R_{ct} , si riferiscono principalmente alla resistenza al trasferimento di carica dovuta all'intercalazione del sodio nel carbone e alla capacità interfacciale dell'anodo.

Il semicerchio caratteristico ad alte frequenze (Fig. 14) è un buon indicatore delle proprietà dell'anodo quali area superficiale, grado di intercalazione, etc. Nel nostro caso, la capacità del doppio strato è stata sostituita dal cosiddetto elemento a fase costante (CPE). Il CPE è strettamente legato alla capacità essendo definito da due parametri, Y^0 ed n (eq. 16): se $n = 1$, allora l'equazione è identica a quella di una capacità.

$$C_{dl} = Y^o \omega^{n-1} \quad (16)$$

Nel caso del nostro modello, il CPE è stato utilizzato al posto di un condensatore per compensare la non omogeneità nel sistema in cui la capacità causata dalla carica del doppio strato è distribuita lungo la lunghezza dei pori nel elettrodo di carbone poroso.

Infine, l'elemento Z_w rappresenta l'impedenza di Warburg per lunghezze finite. Questo elemento è stato incorporato nel modello per tenere conto di tutti gli effetti del trasporto. Il secondo semicerchio a bassa frequenza di cui si osserva solo la parte iniziale nel diagramma di Nyquist (Figura 15) è correlato a questo trasporto di massa lenta (dovuta principalmente a sodio) e può essere descritto proprio dall'impedenza di Warburg a lunghezza finita (Z_w), come nell'eq. 17:

$$Z_w(\omega) = Z_w(0) \frac{\tanh[L\sqrt{j\omega D}]}{L\sqrt{j\omega D}} \quad (17)$$

In cui ω è la frequenza, L lo spessore dello strato di diffusione e D il coefficiente della specie elettroattiva (Na).

La resistenza al trasporto di massa $Z_w(0)$ (i.e. $Z_w(5)$ per $\omega \rightarrow 0$), può essere ottenuta dall'eq. 18:

$$Z_w(0) = \frac{RTL}{n^2 F^2 DC} \quad (18)$$

In cui R è la costante dei gas, n il numero di elettroni, F la costante di Faraday e C la concentrazione della specie che diffonde. Tutti i valori dei componenti di questo circuito equivalente sono funzione della corrente di cella e della tensione

I parametri importanti ai fini della caratterizzazione elettrochimica del sistema sono rappresentati dalla resistenza R_e che rappresenta in prima approssimazione la resistenza dell'elettrolita e dalla resistenza relativa al trasferimento di carica R_{ct} . Attraverso una deconvoluzione dei dati di impedenza tramite un programma specifico di regressione non lineare dei dati, è stato possibile ottenere i parametri circuitali sopra descritti che meglio si accordano con i dati sperimentali.

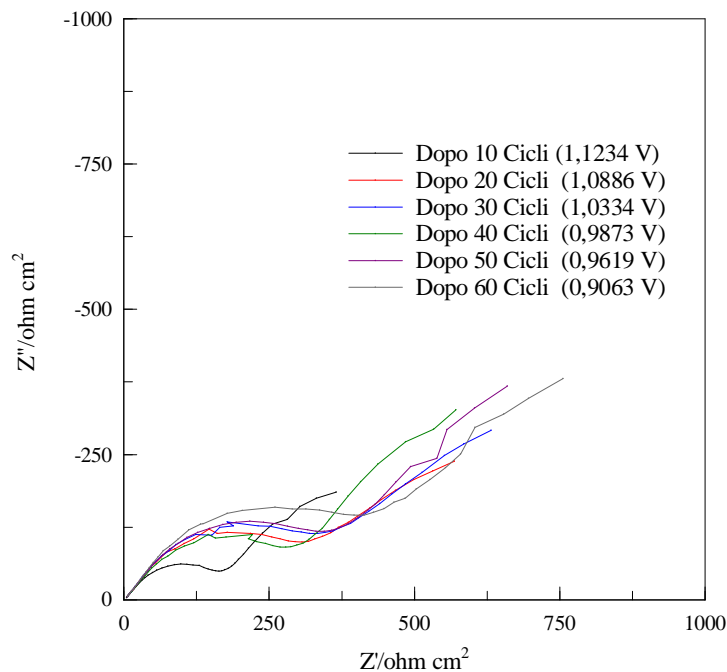


Figura 15. Diagramma di Nyquist di cella con Carbone CVPD-D ad OCV dopo 6 serie di carica/scarica di 10 cicli ciascuna.

Tabella 10. Risultati EIS su Carbone CVPD-D

N° Cicli	$R_{el}/\text{ohm cm}^2$	$CPE/\text{mF cm}^2 \times 10^{-2}$	$R_{ct}/\text{ohm cm}^2$	$Z_w(0)/\text{ohm cm}^2$	E_{OCV}/V
10 cicli	3.1	3.6	146	421	1.12
20 cicli	3.9	2.9	299	562	1.08
30 cicli	4.0	2.9	318	705	1.03
40 cicli	4.1	2.8	247	753	0.98
50 cicli	4.0	2.6	312	931	0.96
60 cicli	4.1	2.6	376	988	0.90

L'analisi del circuito di impedenza mostra che la resistenza dell'elettrolita R_{el} aumenta di circa 0.8 ohm cm^2 tra 10 e 20 cicli per poi mantenersi costante nei successivi 40 cicli ad un valore di circa 4 ohm cm^2 . Questo comportamento si può giustificare immaginando che alla resistenza dell'elettrolita si aggiunga quella del SEI che si forma essenzialmente nei primi cicli che però rimane stabile nel tempo. Viceversa la resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) aumenta in modo costante è questo dovrebbe essere causato dalla diminuzione del sodio che intercala all'interno del carbone nel corso delle ciclazioni successive. Tale diminuzione appare anche confermata dall'incremento di $Z_w(0)$ che è inversamente proporzionale alla concentrazione del sodio nel carbone. Il potenziale di OCV, relativo all'ultimo step di carica si riduce rispetto al valore iniziale di $1,4 \text{ V}$ confermando che nella ciclazione aumenta la quantità di sodio che rimane intrappolata nel carbone (eq. 4). Per comprendere la distribuzione di questo intrappolamento nel reticolo e nei micropori possiamo effettuare l'analisi della capacità in scarica per potenziali maggiori e minori di 0.1 V per le serie di cicli. I risultati evidenziano una diminuzione di entrambe rispetto ai valori iniziali pari a 252 mAh g^{-1} per $V > 0.1 \text{ V}$ e 134 mAh g^{-1} per $V < 0.1 \text{ V}$ (Tab 7 CVPD-D). Riportando tale diminuzione rispetto alla capacità di scarica al primo ciclo, otteniamo la percentuale degli atomi di sodio all'interno del reticolo e dei micropori per ciclazioni successive.

Tabella 11. Risultati elettrochimici su Carbone CVPD-D

N° Cicli	$C_d(\text{N° Ciclo})/\text{mAh gr}^{-1}$		Na%	
	$V > 0.1V$	$V < 0.1V$	Reticolo	Micropori
2	118	100	46.7	75.1
10	102	70	40.4	52.4
20	88	57	34.9	42.7
30	77	47	30.5	35.2
40	70	43	27.7	32.2
50	61	36	24.2	27.0
60	57	33	22.6	24.7

2.4.3.2 Effetto del rate di carica e scarica

Allo scopo di verificare il comportamento del carbone vegetale a diversi rate di scarica/carica, si effettuano una serie di 5 cicli di carica a C/10, C/5, C, 3C, 5C mantenendo però sempre la scarica a C/10 sul campione CVPD-A ottenuto da carta da filtro.

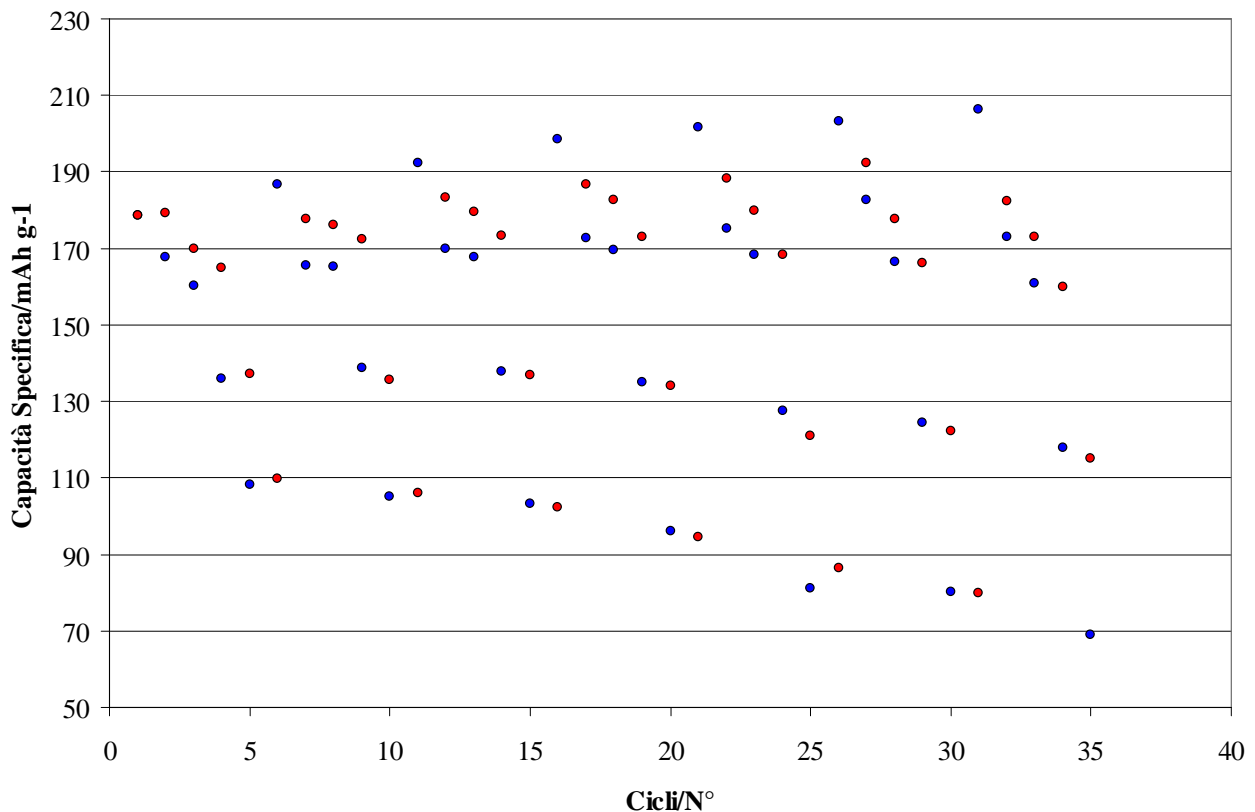


Figura 16. Profilo di capacità specifica numero di cicli a differenti regimi di corrente C/10, C/5, C, 3C, 5 C per campione CVPD-A.

Come si può osservare dalla Fig. 16 i risultati evidenziano che la capacità specifica per variazioni di corrente da C/10 a 5C rimane elevata, il valore medio dopo 5 serie passa da 195 mAh g⁻¹ a 92 mAh g⁻¹.

3 Conclusioni

I carboni commerciali duri esaminati sono insoddisfacenti per l'impiego quali anodi in batterie sodio-ione, tuttavia è possibile attraverso le procedure messe appunto ottenere carboni duri da varie tipologie di legno di partenza. Trattamenti specifici di tali carboni permettono di ottenere prestazioni interessanti sia in termini di capacità specifica che di capacità residua. Anche le ciclazioni a diversi rate offrono spunti su cui lavorare. Il successivo passo del lavoro sarà quello di aumentare la capacità specifica e la ciclabilità di questi materiali.

4 Riferimenti bibliografici

1. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez and T. Rojo Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. Energy Environ. Sci. 2012, 5, 5884-5901.
2. V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, M. H. Han and T. Rojo, Update on Na-based battery materials. A growing research path, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 2312-2337.
3. <http://www.energie-rs2e.com/en>
4. Park, K. et al. Characterization of a P2-type chelating-agent-assisted Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ cathode material for sodium-ion batteries. RSC Adv 4, 22798-22802 (2014).

5. Di Vincenzo, D. P. & Mele, E. J. Cohesion and structure in stage-1 graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B* 32, 2538 2553 (1985).
6. H. Kang, Y. Liu, K. Cao, Y. Zhao, L. Jiao, Y. Wang and H. Yuan Update on anode materials for Na-ion batteries *J. Mater. Chem. A*,2015,3,17899 17913
7. W. Luo, F. Shen, C. Bommier, H. Zhu, X. Ji and L. Hu Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry *Acc.Chem.Res.* 2016, 49, 231 240
8. Dahbi, M.; Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Tokiwa, K.; Komaba, S. Negative electrodes for Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*2014, 16, 15007 15028
9. Kim, Y.; Ha, K. H.; Oh, S. M.; Lee, K. T. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chem. - Eur. J.* 2014, 20, 11980 11992.
10. Bommier, C.; Ji, X. L. Recent development on anodes for Na-ion batteries. *Isr. J. Chem.* 2015, 55, 486 507
11. D.A. Steven sand J.R. Dahn, *J.Electrochem.Soc.*, 2000,147,1271 1273.
12. K. Gotoh, T. Ishikawa, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Komaba, K. Takeda, A. Goto, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, T. Shimizu and H. Ishida, *J. Power Sources*, 2013, 225, 137 140
13. Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N. & Ozeki, T. Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 21, 3859 3867 (2011).
14. Zhao J., Zhao L., Chihara K., Okada S., Yamaki J.i., Matsumoto S., Kuze S. and Nakane K., Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries *J. Power Sources*, 2013, 244, 752-757.
15. T. Q. Chen, Y. Liu, L. K. Pan, T. Lu, Y. F. Yao, Z. Sun, D. H. C. Chua and Q. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2014,2, 4117 4121.
16. K.-L. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z.-Q. Yi, W. Zhang, D. Wang, W. Yin, C. Wu, Q.-J. Fan, W.-X. Zhang and Y.-H. Huang, *J. Mater. Chem. A*, 2014,2, 12733 12738.
17. C. B. Zhu, X. K. Mu, P. A. van Aken, Y. Yu and J. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 2152 2156.
18. Luo, W.; Schardt, J. ;Bommier, C.; Wang, B.; Razink, J.;Simonsen, J.; Ji, X. Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long life anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *J.Mater.Chem. A* 2013, 1, 10662 10666.
19. Li, W.; Zeng, L.; Yang, Z.; Gu, L.; Wang, J.; Liu, X.; Cheng, J.; Yu, Y. Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers. *Nanoscale* 2014, 6, 693 698.
20. Fu, L.; Tang, K.; Song, K.; van Aken, P. A.; Yu, Y.; Maier, J. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance. *Nanoscale* 2014, 6, 1384 1389.J. Fullenwarth, A. Darwiche, A. Soares, B. Donnadieu and L. Monconduit, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 2050 2059.
21. W. J. Li, S. L. Chou, J. Z. Wang, H. K. Liu and S. X. Dou, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 3682 3685.
22. Memarzadeh Lotfabad, E.; Kalisvaart, P.; Kohandehghan, A.; Karpuzov, D.; Mitlin, D. Origin of non-SEI related Coulombic efficiency loss in carbons tested against Na and Li. *J. Mater. Chem. A*2014, 2, 19685 19695.
23. Y. Liu, F. F. Fan, J. W. Wang, Y. Liu, H. L. Chen, K. L. Jungjohann, Y. H. Xu, Y. J. Zhu, D. Bigio, T. Zhu and C. S. Wang, *Nano Lett.*, 2014, 14, 3445 3452.
24. Y. Wen, K. He, Y. J. Zhu, F. D. Han, Y. H. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings and C. S. Wang, *Nat. Commun.*, 2014,5, 4033.

25. Y. X. Wang, S. L. Chou, H. K. Liu and S. X. Dou, *Carbon*, 2013, 57, 202–208.
26. A. Y. Yan, Y. X. Yin, Y. G. Guo and L. J. Wan, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4, 1301584.
27. J. Ding, H. L. Wang, Z. Li, A. Kohandehghan, K. Cui, Z. W. Xu, B. Zahiri, X. H. Tan, E. M. Lotfabad, B. C. Olsen and D. Mitlin, *ACS Nano*, 2013, 7, 11004–11015.
28. Y.L.Cao, L.F.Xiao, M.L.Sushko, W.Wang, B.Schwenzer, J. Xiao, Z. M. Nie, L. V. Saraf, Z. G. Yang and J. Liu, *Nano Lett.*, 2012, 12, 3783–3787.
29. Y. X. Wang, K. H. Seng, S. L. Chou, J. Z. Wang, Z. P. Guo, D. Wexler, H. K. Liu and S. X. Dou, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 10730–10733.
30. Y. Kim, Y. Park, A. Choi, N. S. Choi, J. Kim, J. Lee, J. H. Ryu, S. M. Oh and K. T. Lee, *An Amorphous Red Phosphorus/ Carbon Composite as a Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries*. *Adv. Mater.* 2013, 25, 3045-3049
31. P.P. Prosini, A. Pozio, C. Cento, M. Carewska, A. Masci, "Realizzazione e caratterizzazione di celle litio-ion complete per la verifica delle prestazioni in condizioni operative", RT/ENEA/RdS/2013/242, September 2013
32. P. Zheng, T. Liu, S. Guo, *Micro-nano structure hard carbon as a high performance anode material for sodium-ion batteries*, *Nature Scientific Reports*, 2013, 6, 35620.
33. J. Wang, S. Kaskel, *KOH activation of carbon-based materials for energy storage*, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 23710.
34. M.A. Lillo-Rodenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 166–174.
35. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries*, *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 3859–3867.
36. L. Schafzahl, I. Hanzu, M. Wilkening, S.A. Freunberger, *An Electrolyte for Reversible Cycling of Sodium Metal and Intercalation Compounds*, *ChemSusChem* 2017, 10, 401–408.