

Relazione sull'attività svolta dalla Dott.ssa Francesca Deganello nell'ambito del programma STM2014 dal titolo "***Nano compositi bifunzionali a base di perovskite e carbone per batterie Zn-aria***" svolto dal 25 Giugno 2014 al 15 Luglio 2014 presso l'INRS-EMT di Varennes (Quebec, Canada).

Le batterie ricaricabili Zn-aria sono oggetto di grande interesse in letteratura [V. Caramia, B. Bozzini, Materials science aspects of zinc-air batteries: a review, MRSE, 2014, 3:28]. In accordo con il programma STM2014 presentato, speciali nanocompositi a base di perovskite e carbone sono stati preparati e caratterizzati al fine di aumentare le prestazioni degli elettrodi bifunzionali per batterie Zn-aria. L'utilizzo di diverse modalità di sintesi di polveri con la stessa composizione chimica ha permesso di ottenere elettrodi con prestazioni diverse nelle reazioni di riduzione ed evoluzione dell'ossigeno. L'attività relativa al programma STM2014 è stata in parte svolta presso l'ISMN-CNR di Palermo e in parte presso l'INRS-EMT canadese.

Attività svolta presso l'ISMN-CNR di Palermo:

Sono stati preparati 4 nanocompositi $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (LSCF)/carbone sottoforma di polvere, utilizzando metodologie basate sulla autocombustione in soluzione.

In particolare sono stati preparati:

STM0: LSCF di riferimento ottenuto da acido citrico

STM1: LSCF preparata in presenza di acido citrico e carbonio vulcan

STM2: LSCF preparata in presenza di saccarosio

STM3: LSCF preparata in presenza di glicina

STM4: LSCF preparata in presenza di pluronic L61.

Inoltre sono state preparate altre due polveri che però non sono state caratterizzate da un punto di vista elettrochimico presso l'INRS-EMT. Si tratta di:

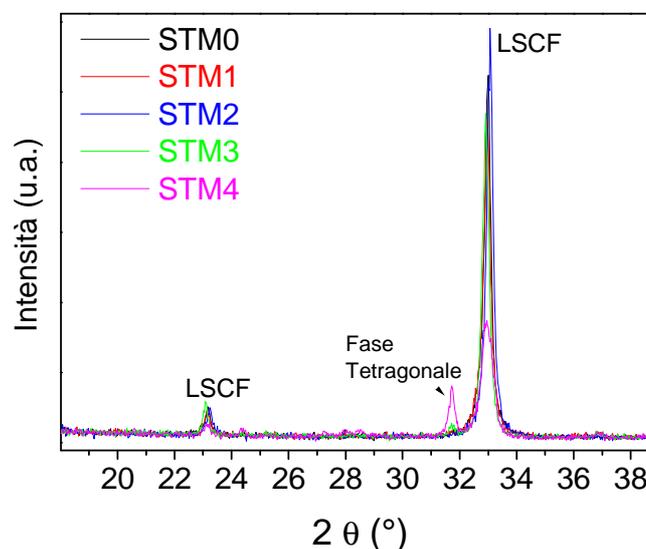
STM5: LSCF preparata in presenza di saccarosio, e quindi come STM2, ma con un rapporto riducenti-ossidanti > 1

STM6: : LSCF preparata in presenza di saccarosio e carbonio vulcan

Le polveri *as-burned* sono state calcinate a 900°C, sia in aria (STMX) che in flusso di argon (STMX_N). Tutte le polveri sono state caratterizzate tramite diffrazione di raggi X (XRD)

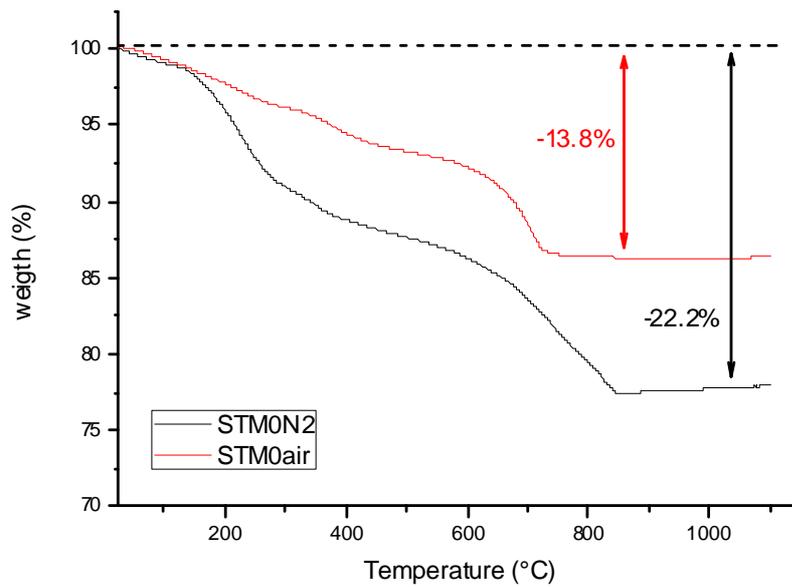
combinata con l'analisi Rietveld, spettroscopia fotoelettronica (XPS) e termogravimetria (TGA-DTA). E' in corso l'analisi di adsorbimento di azoto (metodo BET).

I risultati dell'analisi Rietveld dei *pattern* di diffrazione delle polveri calcinate in aria o in argon indicano che le polveri STM0-1-2 sono essenzialmente LSCF pura, mentre STM3-4 contengono una certa percentuale di $Sr_{1.2}La_{0.8}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{4-x}$, una fase secondaria con struttura tetragonale. Tale fase secondaria è probabilmente legata alla diversa intensità del processo di combustione in questi due campioni. Dal punto di vista della composizione delle fasi, i *pattern* delle polveri trattate termicamente in argon sono molto simili. Nel grafico sottostante si riporta un particolare del *pattern* di diffrazione relativo alle polveri dopo calcinazione in aria.

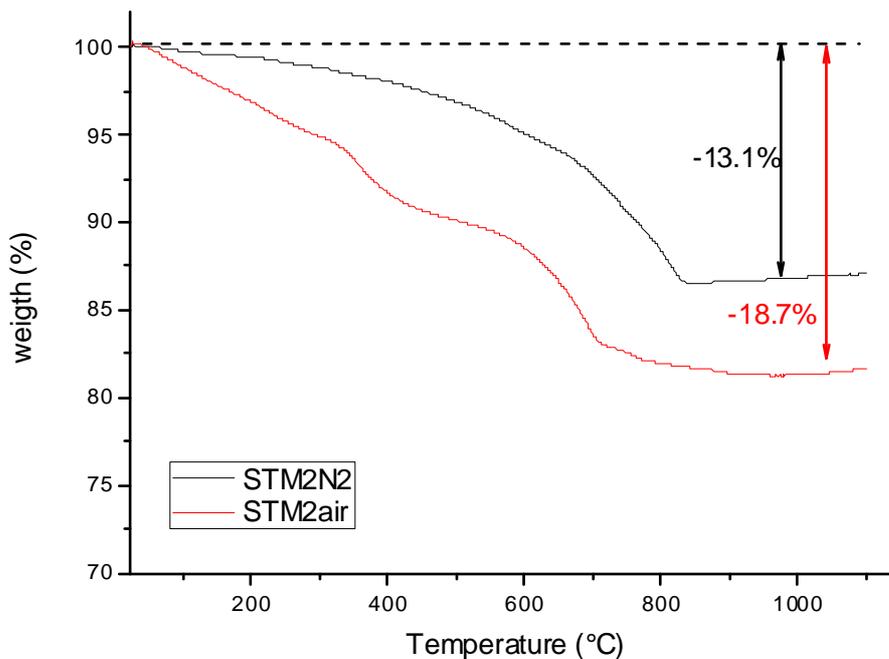


Invece, la dimensione dei cristalliti e la *microstrain* risultano differenti sia fra i diversi campioni, indicando diverse proprietà microstrutturali morfologiche delle polveri, come del resto confermato anche dalle successive caratterizzazioni.

Dall'analisi dei raggi X dei campioni calcinati in atmosfera inerte non si nota alcuna traccia della presenza di carbone, né come picchi di diffrazione, né come contributo amorfo. Tuttavia le analisi TGA-DTA hanno portato alla luce un aspetto molto importante che riguarda i nanocompositi perovskite-carbone. Infatti, poiché la perovskite è in grado di formare vacanze di ossigeno intorno ai 600-700°C in atmosfera inerte, buona parte del carbone del nanocomposito viene ossidato dall'ossigeno rilasciato dalla perovskite come si evince bene dal grafico seguente che mostra la TGA in aria e in azoto di STM0 *as burned*.



La conseguenza è che il nanocomposito calcinato in atmosfera inerte contiene molto meno carbone del nanocomposito *as-burned*, dove però la perovskite è in netta minoranza in quanto non ancora completamente formata. Di tutti i campioni sembra che STM2_N sia quello con più alto contenuto di carbone residuo, visto che è l'unico ad avere una perdita in peso in azoto inferiore alla perdita in peso in aria, come risulta dal grafico seguente:

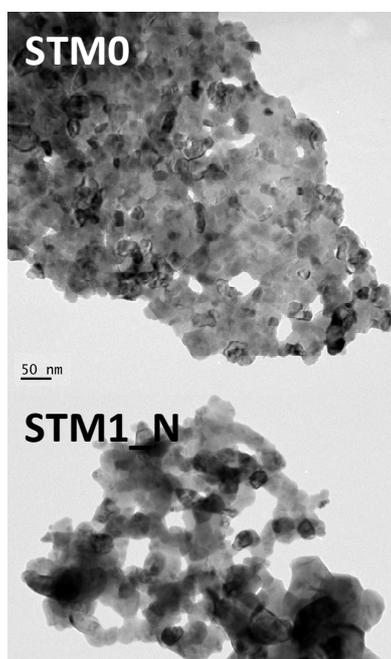


La presenza delle vacanze di ossigeno è misurabile tramite TGA quando le polveri calcinate in azoto vengono sottoposte ad un altro ciclo di riossidazione in aria. La percentuale di vacanze di ossigeno è variabile e dipende dalle condizioni di sintesi adottate per il campione.

Le misure XPS d'altra parte confermano la presenza di vacanze di ossigeno nelle polveri calcinate in ambiente inerte e mostrano una chiara differenza nel profilo dell'ossigeno per le polveri calcinate in aria e quelle calcinate in argon.

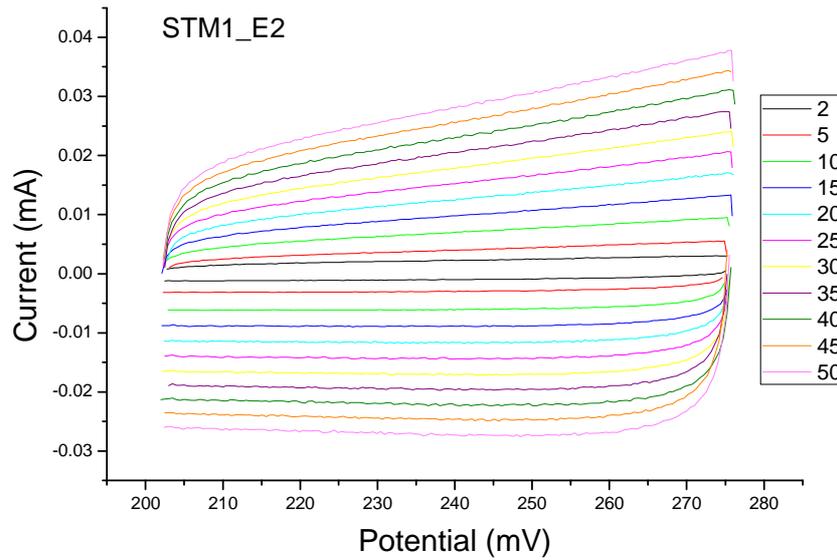
Attività svolta presso L'INRS-EMT di Varennes

Le polveri calcinate in atmosfera inerte e quella di riferimento calcinata in aria sono state caratterizzate tramite microscopia elettronica a trasmissione (TEM). Le proprietà morfologiche e microstrutturali delle polveri sono diverse. A titolo di esempio è riportato di seguito il confronto fra le immagini TEM di STM0 e STM1.



La figura evidenzia come STM1_N sia più poroso di STM0. Il diametro dei pori visibili sono dell'ordine dei 50 nm.

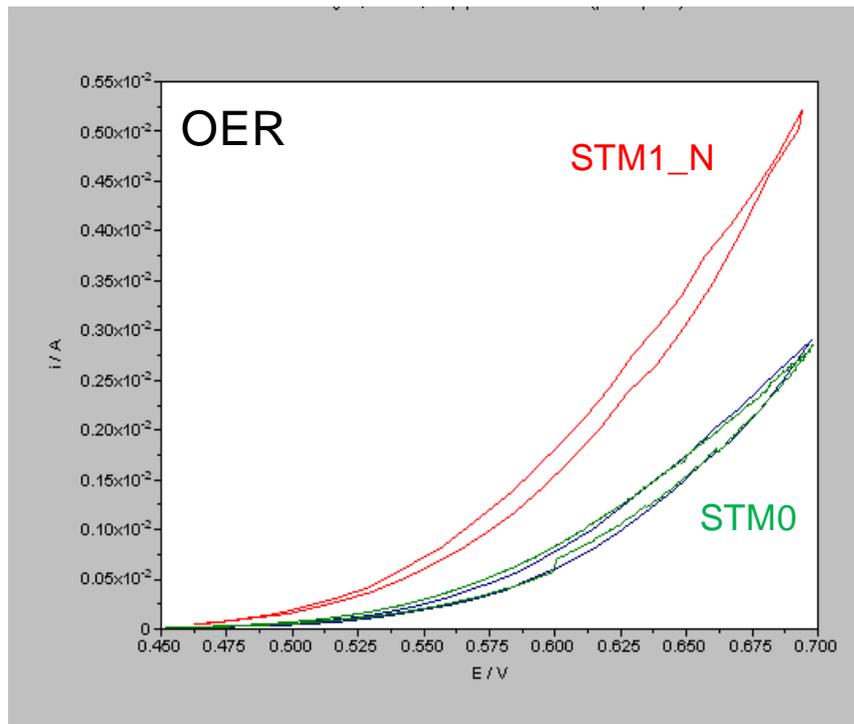
Le polveri sono state poi depositate sopra degli appositi elettrodi di carbone e sono state effettuate le prove elettrochimiche di evoluzione (OER) e riduzione (ORR) di ossigeno su cinque dei campioni precedentemente preparati a Palermo. Le tecniche utilizzate per le prove elettrochimiche sono state la voltammetria ciclica e le curve di polarizzazione in stato stazionario. Con la voltammetria ciclica si sono dapprima determinate le curve di capacità a diverse velocità di scansione. Di seguito è riportato un grafico che illustra per STM1_N le curve di voltammetria ciclica nella finestra di potenziale da -0.200 V a -0.275 V a velocità di scansione variabili da 2 mV/sec a 50 mV/sec.



Da i grafici corrente vs velocità di scansione si ottengono i valori di pendenza da cui viene ricavata la capacità dell'elettrodo normalizzata ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) e il fattore di rugosità dell'elettrodo (R_f) come mostrato in tabella. I valori più alti di capacità e rugosità sono quelli di STM1_N, mentre i più bassi sono quelli di STM4_N.

Sample	μF	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_f
STM0_N	183	915	15
STM1_N	532	2660	44
STM2_N	141	705	12
STM3_N	335	1675	28
STM4_N	72	360	6

I risultati elettrochimici hanno mostrato alcune differenze nel comportamento delle varie polveri relativamente alla loro attività OER, come è mostrato nel grafico di seguito riportato:



I risultati hanno inoltre mostrato STM1_N ha la migliore attività OER, mentre STM4_N ha la peggiore attività OER. Gli altri tre campioni hanno invece OER comparabili. E' ipotizzabile che queste differenze nelle proprietà elettrochimiche siano dovute a differenze nella capacità degli elettrodi in relazione con la morfologia e della *texture* della polvere, ma potrebbe anche esserci un contributo del carbone.

Anche le misure ORR hanno evidenziato alcune differenze fra i 5 campioni. L'interpretazione dettagliata dei risultati ORR e OER e la ricerca di correlazioni fra sintesi-struttura e proprietà elettrochimiche sono ancora in corso e costituiranno parte essenziale di future pubblicazioni scientifiche.

Durante la permanenza presso l'INRS-EMT ho avuto la possibilità di seguire le interessanti conferenze dei ricercatori dell'istituto canadese e inoltre sono stata invitata l'8 luglio a fare una presentazione scientifica dal titolo "*Efficient perovskite-type inorganic oxides prepared by solution combustion synthesis*" il cui *abstract* è riportato di seguito:

Perovskite-type inorganic oxides have attracted special attention for their interesting functional properties, which are mainly due to their flexible crystallographic structure. In the last years we synthesized several perovskite-type materials using solution combustion synthesis and eco-friendly raw materials [1-4]. Applications of our materials in sustainable processes like renewable energy production, energy storage, sun-induced wastewater remediation, or biosensing for medical purposes will be presented during this communication.

[1] F. Deganello et al, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 8438.

[2] F. Deganello et al, *Mater. Renew. Sust. Energy*, 2 (2013) 1-14.

[3] F. Deganello et al, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 439.

[4] F. Deganello et al. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A89.

Il 26 giugno ho anche seguito un corso *on-line* di sicurezza della durata di due ore che si è concluso con un test finale e ho ottenuto il certificato del programma di formazione S.I.M.D.U.T del "Centre de formation et Gestion d'intervention d'urgence LIGNE DE VIE".

Infine sono state definite ed impostate collaborazioni a medio ed a lungo termine con alcuni ricercatori dell'EMT.