

RELAZIONE FINALE

SHORT-TERM-MOBILITY 2016

SOUTHAMPTON, REGNO UNITO

(PERIODO 07/11/2016 – 28/11/2016)

Cintia Alegre Gresa

Messina, 21/12/2016



Istituto di Tecnologie
Avanzate per l'Energia
"Nicola Giordano"

Via S. Lucia sopra Contesse n.5
98126 S. Lucia, Messina, Italy
tel: 090 624246, fax: 090 624247
e-mail: itae@itae.me.cnr.it
<http://www.itae.me.cnr.it/>

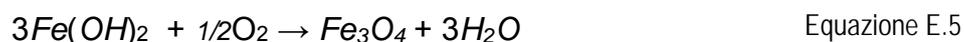
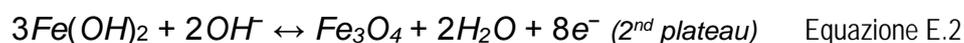
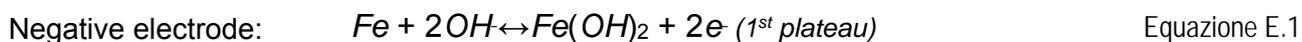
1. Obiettivo della Ricerca

L'attività di ricerca svolta a Southampton durante la Short-Term-Mobility 2016 è stata rivolta allo studio di materiali per applicazione in batterie Fe-aria. Le batterie metallo-aria sono molto promettenti per il trasporto elettrico e l'elettronica di nuova generazione in quanto, essendo costituite da un elettrodo (positivo) che utilizza come materiale attivo l'ossigeno dell'aria, la maggior parte della batteria può essere costituita dalla materia attiva dell'elettrodo negativo, facendo sì che si abbiano elevate capacità specifiche. Tra queste tipologie di batterie, le Ferro-aria garantiscono ottime prospettive in termini di capacità specifica (nominale fino a 960 Ah/kg, se si considera la reazione di trasferimento di $2e^-$ a un potenziale di 0,88 V vs SHE), elevate densità di energia (fino a 400 Wh/kg), costi ridotti e superiori requisiti di sicurezza. Detta capacità specifica nominale potrebbe aumentarsi fino a 1440 Ah/kg con una ulteriore ossidazione per formare specie di ferro (III), anche se il potenziale si abbassa ulteriormente fino a 0,56 V vs SHE. Gli obiettivi principali per le batterie di nuova generazione riguardano principalmente lo sviluppo di tecnologie innovative, materiali nanostrutturati e nuove architetture di cella in grado di produrre un aumento delle prestazioni, la riduzione dei costi e un parallelo aumento del ciclo di vita e della ciclabilità.

L'attività di ricerca sviluppata si è rivolta principalmente alla progettazione e alla produzione di entrambi gli elettrodi della batteria: l'elettrodo negativo composto dal metallo scelto (Fe), e il catodo ad aria con il catalizzatore a base di Pd supportato su un materiale carbonioso.

2. Breve descrizione della tecnologia

Le batterie ferro-aria funzionano secondo le seguenti reazioni:



Durante la scarica della batteria avvengono l'ossidazione del ferro metallico a ferro ossido e la riduzione di ossigeno. Durante la carica della batteria si producono la riduzione del ferro ossido a ferro metallico e l'evoluzione di ossigeno, cioè l'ossidazione dell'acqua.

L'aria è necessaria per il funzionamento della batteria e permette di avere una batteria molto leggera, che è essenziale per l'industria automobilistica. Un altro importante vantaggio è il basso costo dei materiali utilizzati per la costruzione della batteria: il metallo scelto, il supporto di carbonio dell'elettrodo ed l'idrossido di potassio come elettrolita. Inoltre tutti questi materiali sono riciclabili.

3. Materiali e metodologia

L'approccio utilizzato ha riguardato lo sviluppo e l'ottimizzazione di nanomateriali per la produzione di un adeguato elettrodo ferro-carbone, Fe/C. Nuovi nanocompositi a base di ferro, nanoadditivi solforati per l'elettrodo di ferro e carboni nanostrutturati sono stati sviluppati controllando la formulazione e la nano-struttura degli elettrodi. Gli ossidi di Fe sono essenzialmente studiati come precursori di ferro. L'obiettivo è quello di esplorare i diversi metodi di sintesi per la produzione di nanoparticelle monodisperse di dimensione, forma e composizione controllata. Inoltre, differenti rapporti in peso di ferro-carbone sono stati investigati cercando di massimizzare il contenuto di Fe. Inoltre sono stati eseguiti trattamenti termici per stabilizzare i nano-compositi di Fe. Nel preparare questi materiali, è preferibile che il contatto tra ferro e carbone sia massimizzato e l'interfaccia con l'elettrolita estesa. Ciò può essere ottenuto utilizzando materiali ad alta area superficiale e ottimizzando i contenuti relativi (Fe-C). Sfortunatamente, durante la carica della batteria si produce una reazione parassita, l'evoluzione di idrogeno, che diminuisce la performance della batteria. Per ridurre l'effetto di tale reazione, composti solforati, Bi_2S_3 generalmente, si aggiungono alla formulazione dell'elettrodo.

L'attività svolta è stata indirizzata alla preparazione di elettrodi basati su ossidi di ferro supportati su carbone, usando materiali carboniosi commerciali, come il Ketjenblack, caratterizzato da una elevata area superficiale. Il carbone è stato miscelato per via meccanica mediante macinazione in mulino planetario con i diversi ossidi di ferro sintetizzati. Le vie sintetiche esplorate per la produzione degli ossidi di ferro sono state basate su metodi colloidali con precursori organici e su un metodo basato su sali fusi. I materiali sono stati caratterizzati fisico-chimicamente mediante diffrazione di raggi X (XRD), microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e microscopia elettronica a scansione (SEM) con spettroscopia a dispersione di energia a raggi X (EDX). Una volta caratterizzati, sono stati preparati elettrodi mediante pressatura a caldo e sono stati analizzati in semi-cella utilizzando una configurazione a tre elettrodi (elettrodo di riferimento $\text{Hg}|\text{HgO}$, foglio di Ni come contro-elettrodo ed elettrodo di lavoro), in una soluzione alcalina (KOH 6M) a temperatura ambiente facendo prove di carica/scarica galvanostatiche. La "rate" utilizzata per la carica e la scarica

è stata equivalente a una C/5. Tutti gli elettrodi sono stati preparati per ottenere 75 mg di ferro metallico nell'elettrodo.

I materiali preparati per essere testati durante lo short-term stage si possono suddividere in due tipi, riportati nella tabella 1:

- (a) Ossidi di ferro sintetizzati tramite la preparativa dei sali fusi (metodo Adams) con differenti rapporti in peso di ferro-carbone:
- (b) Ossidi di ferro sintetizzati tramite una preparativa colloidale organica con un rapporto ferro-carbone fisso.

Tabella 1. Materiali sintetizzati per lo short-term.

Materiale	Composizione
Fe ₂ O ₃ /KB-AD-STM-01-46.5%-C	49.5 Fe ₂ O ₃ (≈34% Fe); 46.5 % C; 4% Bi ₂ S ₃
Fe ₂ O ₃ /KB-AD-STM-02-25%-C	71.0 Fe ₂ O ₃ (≈49.3% Fe); 25 % C; 4% Bi ₂ S ₃
Fe ₂ O ₃ /KB-AD-STM-03-10.5%-C	85.5 Fe ₂ O ₃ (≈59.3% Fe); 10.5 % C; 4% Bi ₂ S ₃
Fe ₂ O ₃ /KB-OX-STM-04-46.5%-C	49.5 Fe ₂ O ₃ (≈34% Fe); 46.5 % C; 4% Bi ₂ S ₃

(a) La sintesi Adams dell'ossido di ferro consiste nella formazione del nitrato di ferro che si ottiene partendo dal cloruro di ferro che si solubilizza in isopropanolo. Dopodichè si aggiunge NaNO₃ macinato e si miscela tutto a 80°C fino a che evapora tutto il solvente e si ottiene il precipitato di nitrato di ferro. Quest'ultimo si tratta in un forno a 500 °C per 1 h per ottenere il Fe₂O₃, che successivamente si miscela col carbone Ketjenblack e col Bi₂S₃ nelle proporzioni desiderate (indicate nella Tabella 1) in un mulino planetario per 4 h a 100 rpm.

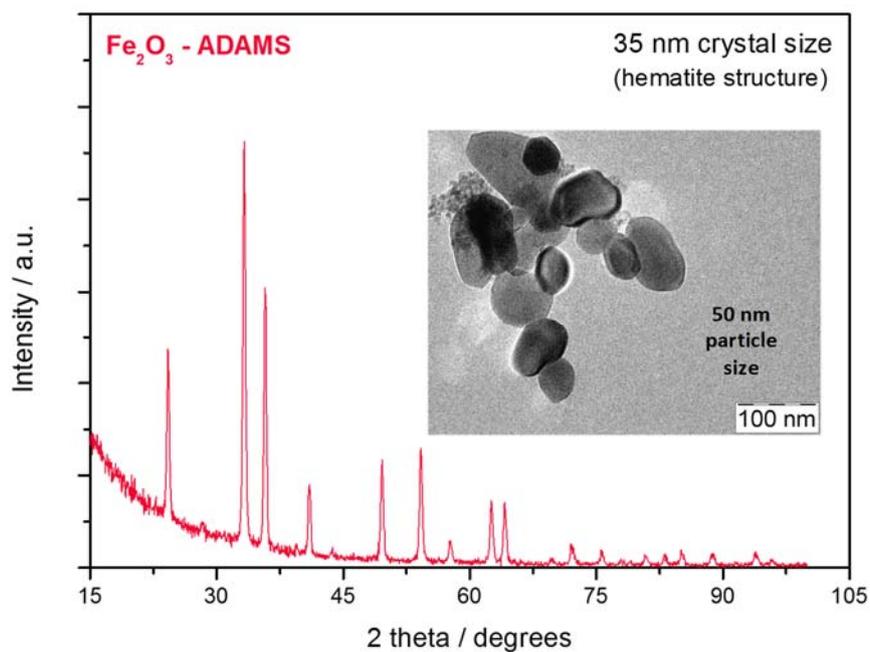
(b) La sintesi tramite la preparativa colloidale organica consiste nella formazione di particelle colloidali tramite l'uso di acido ossalico. Il precursore di ferro, il nitrato di ferro, si solubilizza goccia a goccia in una soluzione leggermente acida (pH ≈ 6,53). Dopodichè, la soluzione si porta a 80°C e si procede alla decomposizione del complesso formato con H₂O₂. Successivamente, si tratta a 600 °C per 1 h in un forno ventilato per ottenere il Fe₂O₃, che si miscela in mulino planetario, come in precedenza, col carbone Ketjenblack e il Bi₂S₃ nelle proporzioni desiderate (indicate nella Tabella 1) per 4h a 100 rpm.

Per la preparazione degli elettrodi dei materiali sintetizzati si è miscelato il materiale da studiare con un 10 % wt. di PTFE e una certa quantità di acqua in modo tale da creare una "pasta" che si possa pressare tra due pezzi di maglia in acciaio inossidabile. La pressatura del materiale con la maglia di acciaio è stata eseguita in una pressa a 140 °C e 0,5 MPa di pressione per 15 minuti. Dopodichè si tratta l'elettrodo per 10 minuti a 280 °C in un forno ventilato, il che favorisce la penetrazione del

PTFE nella struttura dell'elettrodo. Per ottimizzare le prestazioni degli elettrodi, si è eseguito un primo studio di ottimizzazione della fabbricazione dell'elettrodo. Si sono studiate tre tipi di maglie di acciaio con diverse caratteristiche: maglia grossa (WM), maglia media (MM) e maglia stretta (NM) con il materiale Fe₂O₃/KB-AD-STM-01.

4. Risultati

Nella Figura 1 si mostrano le foto TEM e i raggi X degli ossidi di Fe sintetizzati tramite la preparativa Adams ed ossalati. La composizione dei materiali analizzata tramite SEM-EDX è, in entrambi i casi, la seguente: 49.5 % Fe₂O₃ (≈ 34 % Fe), 46.5 % C (Ketjenblack), 4 % Bi₂S₃. Entrambi i materiali presentano la struttura della ematite e sono formati da grosse particelle con una dimensione di cristallo tra 35 e 45 nm.



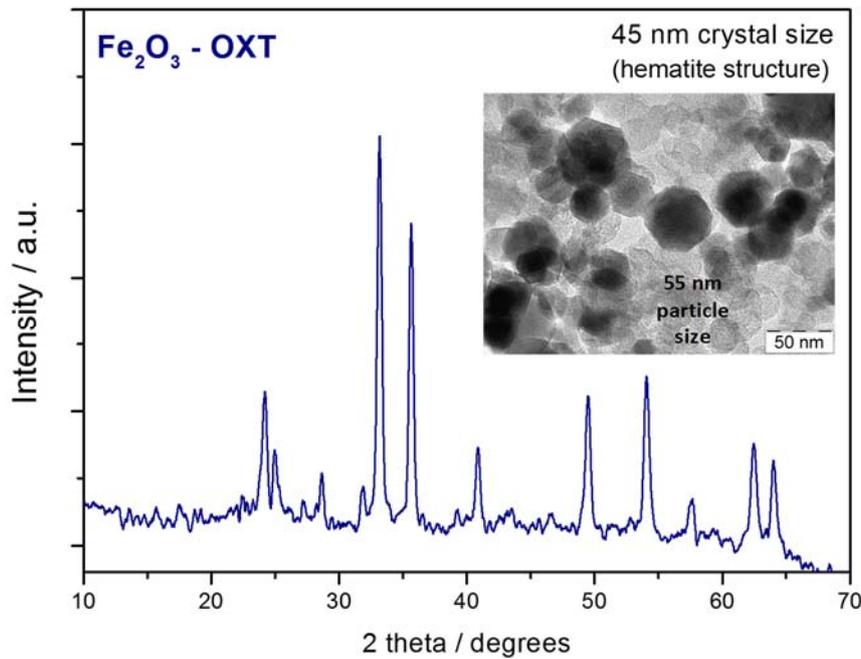


Figura 1. Foto TEM e profili XRD degli ossidi di ferro sintetizzati.

I catalizzatori preparati sono stati studiati in semi-cella utilizzando una configurazione a tre elettrodi, in una soluzione alcalina (KOH 6M) a temperatura ambiente. Sono stati investigati i processi di carica (riduzione) e scarica (ossidazione) delle specie di Fe.

La Figura 2 mostra la capacità ottenuta nella scarica degli elettrodi fatti col materiale Fe₂O₃/KB-AD-STM-01 con le diverse maglie in acciaio. I primi studi hanno mostrato che i migliori risultati in termini di capacità di scarica si ottengono con la maglia media o stretta. La maglia grossa permette il rilascio delle particelle del composito nella soluzione, quindi perdendo materia attiva, si perde in capacità. I successivi elettrodi si sono realizzati allora con la maglia stretta che ha dato le migliori performance in termini di capacità di scarica. L'utilizzo di questa maglia permette di ottenere un elettrodo finale più leggero, il che favorisce un prototipo di batteria più leggero.

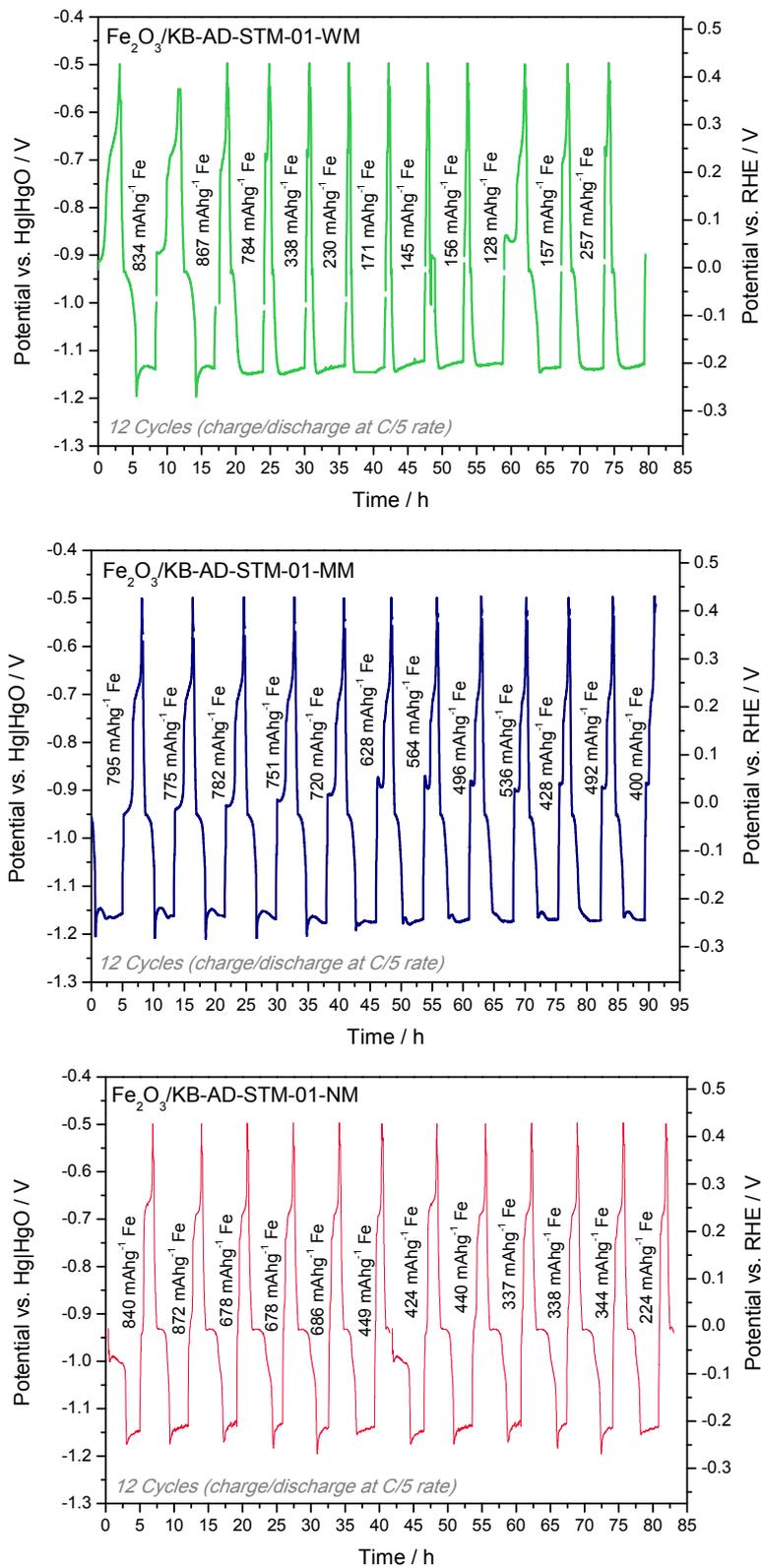


Figura 2. Cicli carica/scarica per l'elettrodo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KB-AD-STM-01}$ fabbricato con diversi maglie di acciaio inossidabile (WM, maglia grossa; MM, maglia media e NM, maglia stretta) a una rate equivalente a C/5.

Le Figure 3 e 4 mostrano i cicli di carica/scarica per gli elettrodi STM-02 e STM-03, fabbricati con la maglia di acciaio stretta e con diverso rapporto ferro-carbone (STM-02-25%C e STM-03-10.5%C).

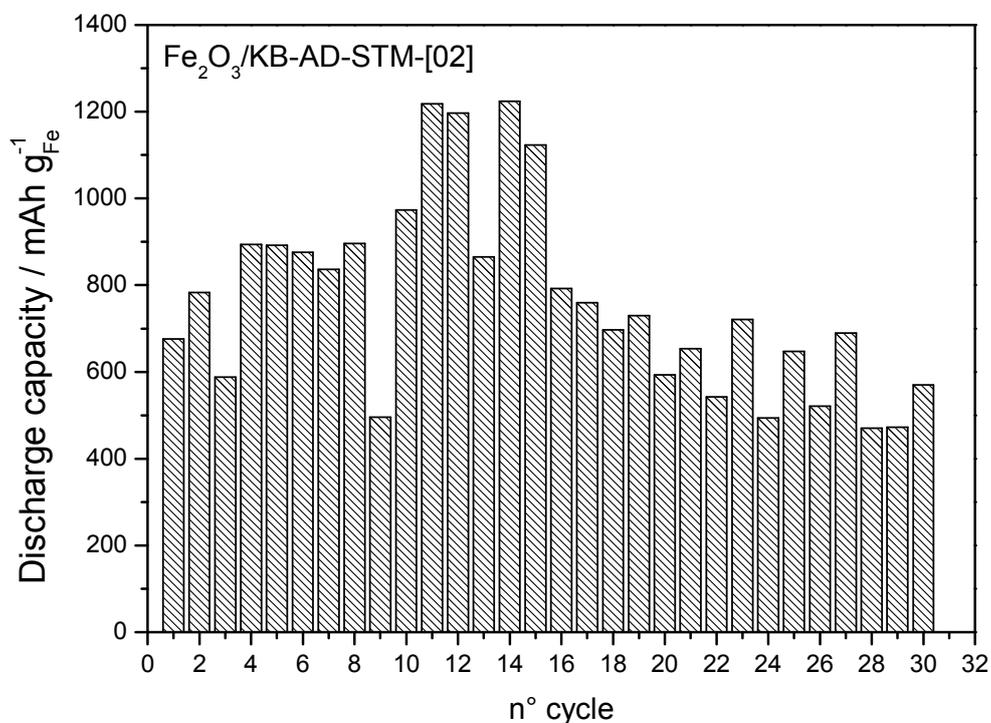
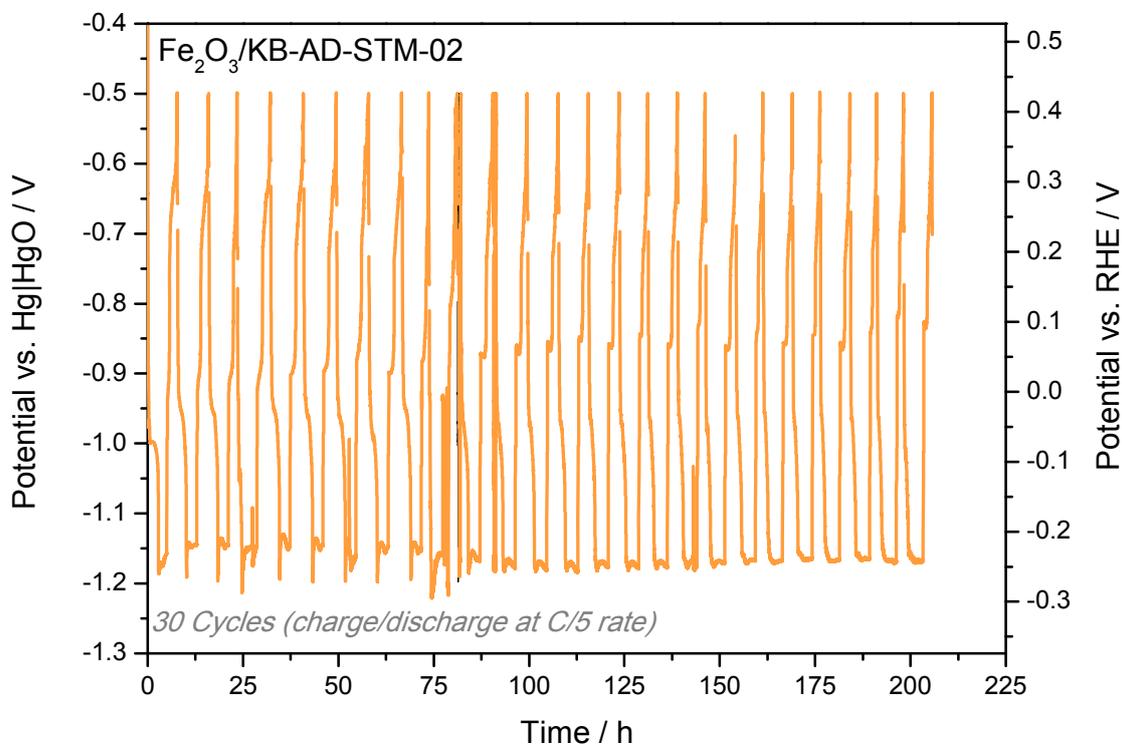


Figura 3. Cicli carica/scarica per l'elettrodo Fe₂O₃/KB-AD-STM-02 fabbricato con la maglia di acciaio inossidabile stretta. Rate carica/scarica equivalente a C/5.

Tutti i Fe/C composti con diverso rapporto Fe-C (46.5% C, 25% C e 10.5% C), fabbricati con la maglia di acciaio stretta, presentano buone performance in termini di capacità, raggiungendo valori molto elevati (fino a 1300 mAhg⁻¹ Fe). Tutti le formulazioni presentano valori di capacità oltre i 300 mAh g⁻¹ Fe. I composti con percentuali di carbone di 25 e 10.5 % presentano valori più alti di capacità, in tutti i cicli oltre i 500 mAh g⁻¹ Fe.

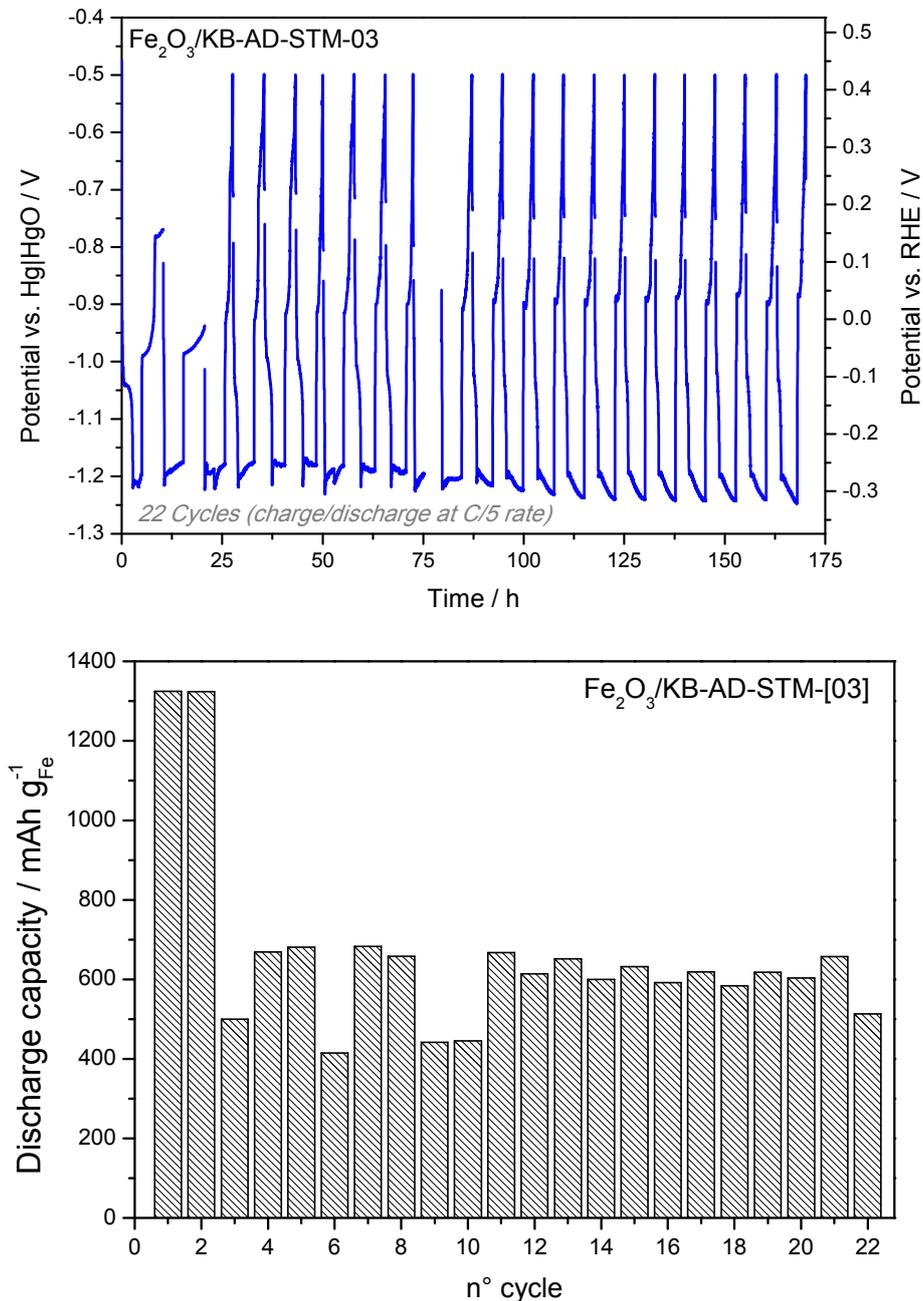


Figura 4. Cicli carica/scarica per l'elettrodo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KB-AD-STM-03}$ fabbricato con la maglia di acciaio inossidabile stretta. Rate carica/scarica equivalente a C/5.

Invece per l'elettrodo sintetizzato tramite la preparativa colloidale organica, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KB-OXT-STM-04}$, i valori di capacità oltre ad essere alti (oltre i 600 mAh g⁻¹ Fe per quasi tutto il test),

sembrano più stabili nel tempo, il che potrebbe essere dovuto a un maggiore particle size delle particelle, che limita la passivazione delle particelle di ferro ossido, mantenendo gli elevati valori di capacità nel tempo.

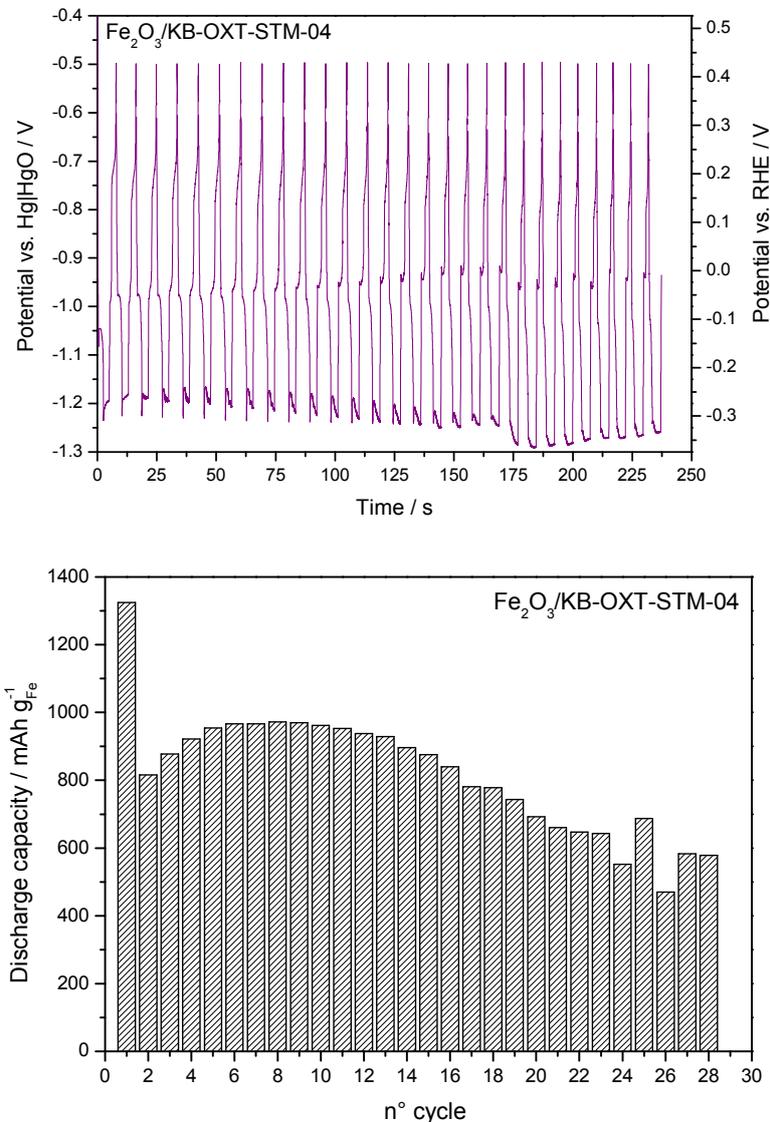


Figura 4. Cicli carica/scarica per l'elettrodo Fe₂O₃/KB-OXT-STM-04 fabbricato con la maglia di acciaio inossidabile fina. Rate carica/scarica equivalente a C/5.

Dopo questo primo screening in semi-cella si sono selezionati i materiali Fe₂O₃/KB-AD-STM-02 e Fe₂O₃/KB-OXT-STM-04 per essere testati in cella singola. Data la lunga durata dei test precedenti e la breve durata dello “*short-term-mobility*” stage, non si dispone ancora dei risultati di questi test in cella singola, visto che sono ancora in corso nel laboratorio dell'Università di Southampton.

5. Pubblicazioni

Si prevede la pubblicazione di questi risultati in riviste ad alto “impact factor”. Possibili proposte di pubblicazioni potrebbero essere le seguenti:

- **New synthetic routes for iron electrodes of iron-air batteries.** Riguardo la diversa capacità degli elettrodi in base alla procedura di sintesi del ossido di ferro.
- **Effect of the carbon amount in the capacity of Fe/C composites for iron-air batteries.** Riguardo la diversa capacità degli elettrodi e riguardo la fabbricazione dell’elettrodo in base al rapporto Fe/C.

6. Conclusioni

Nell’ambito di questa short-term-mobility sono stati investigati elettrochimicamente diverse formulazioni di compositi di ossidi di ferro e carbone.

I risultati hanno mostrato che tutti gli ossidi di ferro sintetizzati presentano elevati valori di capacità di scarica, in particolare quello preparato tramite la preparativa degli ossalati. Si prevede quindi una buona performance di questi materiali nello stack della batteria. Questo test è ancora in corso presso l’Università di Southampton.