

**Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021**

Titolo del progetto: Caratterizzazione fisico-chimica di Materiali green per Batterie a Flusso: verso una svolta eco-sostenibile per l'accumulo di Energia Elettrica

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:

FISICA

Responsabile scientifico: Ernesto Placidi

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Azienda: Edison Spa - Officine Edison c/o Energy Center via Paolo Borsellino 38/16 I-10138 Torino.

Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 7000

Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI FISICA con delibera del 20/9/2021

Progetto di ricerca:

Il progetto si propone di caratterizzare mediante spettroscopie elettroniche e ottiche i materiali alla base di un dispositivo di accumulo di energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili basato sulla tecnologia delle batterie redox a flusso in soluzione acquosa (AORFB).

Uno dei principali vantaggi delle RFB è che la capacità immagazzinata e la potenza erogata possono essere dimensionate in modo indipendente. La superficie dell'elettrodo definisce infatti la potenza della batteria mentre la dimensione dei serbatoi ne definisce la capacità: questo consente una personalizzazione flessibile del sistema che può tenere conto delle differenti esigenze applicative. Inoltre, la tecnologia RFB è nel complesso più economica di quella delle già consolidate batterie agli ioni di litio e l'utilizzo di elettroliti organici (AORFB) garantisce un minore impatto ambientale anche rispetto alla tecnologia RFB attualmente stato dell'arte che si basa su elettroliti contenenti vanadio.

Nel corso del progetto si affronterà lo sviluppo di tutti i materiali e componenti che costituiscono la AORFB, in modo da incrementarne prestazioni e stabilità rispetto allo stato dell'arte.

Studio e caratterizzazione dell'elettrolita

Studio e caratterizzazione della membrana polimerica

Studio e caratterizzazione di elettro-catalizzatori

Studio e sviluppo dell'elettrolita

Gli elettroliti possono essere divisi in due categorie: i composti inorganici, prevalenti sia in ambito di ricerca accademica che di sviluppo industriale, e quelli organici, emergenti ma ancora in fase di approfondimento. I requisiti della coppia redox ideale per applicazioni RFB essenzialmente risiedono nel basso costo, elevata stabilità chimica ed elettrochimica, reversibilità, alta velocità di trasferimento di carica e di trasporto di massa all'elettrodo ed elevata solubilità nei solventi più comuni. Rispetto ai classici elettroliti a base di sali di vanadio, le coppie redox organiche sono facilmente disponibili a costi relativamente bassi e, cosa ancor più importante, possono essere sintetizzati mediante "green chemistry". Inoltre, le proprietà fisiche ed elettrochimiche possono essere opportunamente modulate modificando la sola porzione elettro-attiva della molecola o l'intera struttura molecolare.

Saranno studiati ed ottimizzati trattamenti superficiali degli elettrodi volti ad aumentarne l'idrofilicità e l'attività elettrochimica nei confronti delle reazioni redox di interesse. Applicheremo diversi approcci ex situ e in situ in base alle seguenti strategie: aumentare l'area superficiale e la porosità degli elettrodi per incrementare il numero di siti

attivi, sia con l'uso di nanostrutture di carbonio (carbon black, nanotubi, nanofibre, ossido di grafene), che con il bombardamento in situ di ioni di Ar<sup>+</sup> nella macchina XPS; aumentare l'idrofilicità della superficie elettrodica mediante l'esposizione in situ a gas ossidanti o a flussi di ioni H<sup>+</sup>, incrementare l'attività elettrochimica dei siti attivi (tramite l'uso di catalizzatori che non contengono metalli del gruppo del platino. La struttura, morfologia e chimica superficiale degli elettrodi modificati saranno valutate tramite AFM, XPS e Raman; la AFM può fornire sia informazioni sulla morfologia, su eterogeneità chimiche superficiali e sul grado di l'idrofilicità/idrofobicità della superficie.

Le spettroscopie XPS e Raman invece possono fornire utili informazioni sui legami presenti sugli atomi di carbonio e valutare lo stato di ossidazione delle varie specie atomiche.

#### Studio e sviluppo della membrana polimerica

La membrana separatrice rappresenta uno dei componenti più costosi del dispositivo, soprattutto nel caso di applicazioni su larga scala. Le membrane devono formare durevoli barriere meccaniche, elettricamente non conduttive, tra le camere contenenti i due tipi di elettroliti e allo stesso tempo facilitare il trasporto di ioni attraverso di esse. Le membrane ionoselettive attualmente più usate sono costituite da polimeri perfluorurati, contenenti gruppi funzionali che, una volta protonati, garantiscono la conducibilità ionica, tuttavia presentano una ridotta selettività all'elettrolita determinando il fenomeno del crossover che genera una diminuzione drastica delle prestazioni di cella. Per migliorare la selettività della membrana, mantenendo al contempo un'elevata conducibilità ionica e una buona stabilità elettrochimica, sostituiranno, nel corso del progetto, le membrane perfluorurate commerciali con polimeri poliaromatici solfonati (PAS) derivati da polietereeterchetone (PEEK) e polisolfone (PSU). I PAS sono caratterizzati da un'elevata stabilità chimica, meccanica e termica ed è possibile funzionalizzarli con unità protogeniche tramite reazioni di solfonazione diretta. Inoltre, i PAS funzionalizzati possono essere sintetizzati a partire da ionomeri in cui il gruppo solfonico è direttamente legato alla catena aromatica, mediante reazioni di poli-condensazione che portano a strutture più o meno ramificate o con pesi molecolari modulabili in base alla loro applicazione. In generale tali polimeri sono molto più economici e hanno caratteristiche di selettività molto superiori, rendendo più longeva e stabile la batteria.

Durante l'identificazione degli elettroliti più promettenti, si studierà la loro compatibilità con le membrane polimeriche attualmente disponibili in commercio; questo permetterà di individuare le problematiche (crossover dell'elettrolita, degradazione, elevata resistenza ohmica) che saranno risolte modificando le membrane commerciali o preparandone di nuove che meglio si adattino al sistema studiato. Mediante le spettroscopie Raman e XPS potremo indagare sia la struttura chimica iniziale delle membrane che valutarne i cambiamenti dopo il funzionamento.

#### Studio e sviluppo di elettrocatalizzatori

Gli elettrodi giocano un ruolo fondamentale nella prestazione finale di una RFB in quanto la reazione redox avviene all'interfaccia tra elettrolita ed elettrodi. L'elettrodo mette infatti a disposizione i siti attivi per le reazioni elettrochimiche, ma può anche essere soggetto a fenomeni indesiderati di polarizzazione; quindi, le caratteristiche chimico-fisiche della superficie elettrodica influenzano le prestazioni della batteria. Gli elettrodi comunemente usati nelle RFB sono costituiti da nanofibre di carbonio intrecciate o pressate (carbon cloth, carbon paper) noti per possedere un'elevata area superficiale, elevata conducibilità elettrica, buona stabilità chimica anche in condizioni estreme di pH, e un'ampia finestra di potenziale entro la quale operare. Nonostante gli ottimi requisiti, questi elettrodi a base di carbonio sono poco idrofilici e provocano una drastica diminuzione delle prestazioni della RFB. Nel corso del progetto saranno perciò preparati materiali elettrodici a base carboniosa con porosità (meso e micro) controllata, facilitando il trasporto dell'elettrolita attraverso l'elettrodo, faciliterà la reazione redox. Inoltre sarà incrementata l'attività elettrochimica dei siti attivi tramite la sintesi di catalizzatori che non contengano metalli del gruppo del platino (PGM-free).

I componenti della batteria (elettrodi e membrana) saranno soggetti ad un'analisi post mortem mediante spettro-microscopia XPS e spettro-microscopia Raman per valutare le modifiche strutturali e spettroscopiche subite dai materiali e gli effetti delle modifiche proposte sui componenti. Tale analisi consente una mappatura spaziale di tali

effetti con risoluzione rispettivamente di 50 micron per la spettroscopia XPS e di 1 micron per la spettroscopia Raman.

I materiali più performanti saranno assemblati in una RFB sviluppata in forma di prototipo da laboratorio con potenza di 1-2 W/cm<sup>2</sup> facilmente scalabile e integrabile in una microgrid distribuita.

In questo contesto, si partirà da un TRL 3 (prova del concetto sperimentale) per arrivare ad un TRL4 (tecnologia convalidata in laboratorio). Successivamente, utilizzando i risultati ottenuti e con il supporto di un'azienda attiva nel campo della conversione di energia da fonti rinnovabili e quindi inserita in un contesto industriale, si potrebbe fare uno scale-up raggiungendo un TRL5.

Titolo del progetto (inglese): Physico-chemical characterization of green materials for flux batteries: towards an eco-sustainable route for the accumulation of electricity.

Progetto di ricerca (inglese):

The project aims to characterize by means of electronic and optical spectroscopies the materials at the base of an electrical energy storage device produced from renewable sources based on the technology of redox flow batteries in aqueous solution (AORFB).

One of the main advantages of RFBs is that the stored capacity and the delivered power can be sized independently. The surface of the electrode defines the power of the battery while the size of the cells defines its capacity: this allows a flexible customization of the system that can take into account the different application needs. Furthermore, the RFB technology is overall cheaper than that of the already established lithium-ion batteries and the use of organic electrolytes (AORFB) guarantees a lower environmental impact even compared to the currently state-of-the-art RFB technology which is based on electrolytes containing vanadium.

During the project, the development of all the materials and components that make up the AORFB will be addressed, in order to increase its performance and stability compared to the state of the art.

- Study and characterization of the electrolyte
- Study and characterization of the polymeric membrane
- Study and characterization of electro-catalysts

Study and development of the electrolyte

Electrolytes can be divided into two categories: inorganic compounds, prevalent in both academic research and industrial development, and organic ones, emerging but still under investigation. The requirements of the ideal redox pair for RFB applications essentially reside in low cost, high chemical and electrochemical stability, reversibility, high speed of charge transfer and mass transport to the electrode and high solubility in the most common solvents. Compared to classic vanadium salt-based electrolytes, organic redox pairs are readily available at relatively low cost and, more importantly, can be synthesized by "green chemistry". In addition, the physical and electrochemical properties can be suitably modulated by modifying only the electro-active portion of the molecule or the entire molecular structure.

Surface treatments of the electrodes will be studied and optimized aimed at increasing their hydrophilicity and electrochemical activity against the redox reactions of interest. We will apply different ex situ and in situ approaches based on the following strategies: increasing the surface area and porosity of the electrodes to increase the number of active sites, both with the use of carbon nanostructures (carbon black, nanotubes, nanofibers, oxide graphene), and employing the in situ bombardment of Ar<sup>+</sup> ions in the XPS machine; increase the hydrophilicity of the electrode surface by in situ exposure to oxidizing gases or flows of H<sup>+</sup> ions, increase the electrochemical activity of the active sites (through the use of catalysts that do not contain platinum group metals). The structure, morphology and surface chemistry of the modified electrodes will be evaluated by AFM, XPS and Raman; AFM can provide both information on morphology, on surface chemical heterogeneity and on the degree of hydrophilicity / hydrophobicity of the surface.

On the other hand, XPS and Raman spectroscopies can provide useful information on the bonds present on carbon atoms and evaluate the oxidation state of the various atomic species.

#### Study and development of the polymeric membrane

The separation membrane represents one of the most expensive components of the device, especially in the case of large-scale applications. The membranes must form durable, electrically non-conductive mechanical barriers between the chambers containing the two types of electrolytes and at the same time facilitate the transport of ions through them. The ion-selective membranes currently most used are made up of perfluorinated polymers, containing functional groups which, once protonated, guarantee ionic conductivity, however have a reduced selectivity to the electrolyte, causing the crossover phenomenon which generates a drastic decrease in cell performance.

To improve membrane selectivity while maintaining high ionic conductivity and good electrochemical stability, we will replace commercial perfluorinated membranes with polyaromatic sulfonated polymers (PAS) derived from polyetheretheretherketone (PEEK) and polysulfone (PSU) during the project. PASs are characterized by high chemical, mechanical and thermal stability and it is possible to functionalize them with protogenic units through direct sulfonation reactions. Furthermore, functionalized PASs can be synthesized starting from ionomers in which the sulphonic group is directly linked to the aromatic chain, by means of poly-condensation reactions that lead to more or less branched structures or with molecular weights that can be modulated according to their application. In general, these polymers are much cheaper and have much higher selectivity characteristics, making the battery longer and more stable.

During the identification of the most promising electrolytes, their compatibility with the polymeric membranes currently available on the market will be studied; this will allow to identify the problems (electrolyte crossover, degradation, high ohmic resistance) that will be solved by modifying the commercial membranes or preparing new ones that better adapt to the system studied. By means of Raman and XPS spectroscopies we will be able to investigate both the initial chemical structure of the membranes and evaluate their changes after operation.

#### Study and development of electrocatalysts

The electrodes play a fundamental role in the final performance of an RFB as the redox reaction occurs at the interface between the electrolyte and the electrodes. The electrode in fact provides the active sites for electrochemical reactions, but it can also be subject to unwanted polarization phenomena; therefore, the chemical-physical characteristics of the electrode surface affect the performance of the battery. The electrodes commonly used in RFBs consist of woven or pressed carbon nanofibers (carbon cloth, carbon paper) known to have a high surface area, high electrical conductivity, good chemical stability even in extreme pH conditions, and a large window of potential within which to operate. Despite the excellent requirements, these carbon-based electrodes are poorly hydrophilic and cause a drastic decrease in RFB performance. During the project, therefore, carbon-based electrode materials with controlled porosity (meso and micro) will be prepared, facilitating the transport of the electrolyte through the electrode, and will facilitate the redox reaction. Furthermore, the electrochemical activity of the active sites will be increased through the synthesis of catalysts that do not contain platinum group metals (PGM-free).

The battery components (electrodes and membrane) will be subjected to post mortem analysis using XPS spectro-microscopy and Raman spectro-microscopy to evaluate the structural and spectroscopic changes undergone by the materials and the effects of the proposed changes on the components. This analysis allows a spatial mapping of these effects with a resolution of 50 microns for XPS spectroscopy and 1 micron for Raman spectroscopy respectively.

The most performing materials will be assembled in an RFB developed in the form of a laboratory prototype with a power of 1-2 W / cm<sup>2</sup>, easily scalable and integrable in a distributed microgrid.

In this context, we will start from a TRL 3 (experimental proof of concept) to arrive at a TRL4 (laboratory validated technology). Subsequently, using the results obtained and with the support of a company active in the field of energy conversion from renewable sources and therefore inserted in an industrial context, a scale-up could be made reaching

a TRL5.