



Ricerca di Sistema elettrico

Studio sull'effetto di elettroliti standard nelle proprietà di elettrodi anodici

F. Nobili, F. Maroni, M. Renzi, M. Pasqualini, R. Tossici

STUDIO SULL'EFFETTO DI ELETTROLITI ED ADDITIVI STANDARD NELLE PROPRIETÀ DI ELETTRODI ANODICI

F. Nobili, F. Maroni, M. Renzi, M. Pasqualini, R. Tossici (Università degli Studi di Camerino)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

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 litio-zolfo o zolfo-ione e realizzazione di preserie industriali di celle/stack su linee di produzione pilota

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Realizzazione di materiali nano-compositi Sn/grafene e Si/grafene per sistemi litio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Unicam: Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI DEL MATERIALE COMPOSITO Si/GRAFENE (Si/REDUCED GRAPHENE OXIDE, Si/RGO)	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE NANOCOMPOSITO Si/GRAFENE	6
2.2.1 <i>Preparazione Elettrodi di Nanocomposito Si/RGO per test prestazioni elettrochimiche</i>	8
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI ELETTRODI COMPOSITI Si/RGO	9
2.3.1 <i>Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiPF₆ 1M EC:DMC 1:1 + 2% VC</i>	9
2.3.2 <i>Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiTFSI 4m –TEGDME</i>	11
2.3.3 <i>Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiTFSI 0.2 m – Pyr14TFSI:TEGDME 1:2</i>	13
2.3.4 <i>Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M – DOL:DME 1:1</i>	14
2.4 SINTESI DEL MATERIALE COMPOSITO SnO _x /GRAFENE (SnO _x /REDUCED GRAPHENE OXIDE, SnO _x /RGO)	16
2.5 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE COMPOSITO SnO _x /GRAFENE	16
2.6 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI ELETTRODI COMPOSITI Sn/RGO	18
2.6.1 <i>Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi compositi Sn/RGO in LiPF₆ 1 M – EC:DMC 1:1</i>	19
2.6.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi compositi Sn/RGO in LiTFSI 4 m in TEGDME</i>	21
2.6.3 <i>Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi compositi Sn/RGO in LiTFSI 0.2 m – Pyr₁₄TFSI:TEGDME 1:2</i>	22
2.6.4 <i>Caratterizzazione elettrochimica preliminare di elettrodi compositi Sn/RGO in LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M – DOL:DME 1:1</i>	24
2.7 CONFRONTO PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE.....	26
2.8 ANALISI DELL'INTERFACCIA ELETTRODO-ELETTROLITA TRAMITE SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA (EIS)	27
2.8.1 <i>Elettrodo Si/RGO con elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1</i>	28
2.8.2 <i>Elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1</i>	28
3 CONCLUSIONI.....	29
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29
5 LISTA DELLE ABBREVIAZIONI.....	30
ALLEGATO- CURRICULUM UNIVERSITÀ DI CAMERINO (UNICAM).....	31
PERSONALE	31
ESPERIENZE DEL GRUPPO DI RICERCA	31
STRUMENTAZIONI DI LABORATORIO.....	31
PUBBLICAZIONI ULTIMI CINQUE ANNI.....	31

Sommario

Il presente report illustra le attività di sintesi, caratterizzazione e test elettrochimici di materiali anodici nanocompositi realizzati presso l'Unità di Ricerca Università di Camerino, utilizzando sistemi elettrolitici alternativi, ottimizzati per sistemi Li-S, realizzati dall'università di Bologna in accordo all'allegato tecnico del PAR 2015 ENEA.

I risultati presentati si inquadrano nella prospettiva di un approccio concreto all'ottimizzazione delle prestazioni elettrochimiche per la prossima generazione di sistemi ad alta energia basati su Li.

Sulla base dei risultati ottenuti nelle attività precedenti, sono stati selezionati materiali compositi Si/grafene e Sn/grafene. Le formulazioni proposte per realizzare gli elettrodi, sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti attività, prevedono per il materiale Si/grafene l'utilizzo di binder acido poliacrilico (PAA), che garantisce stabilità meccanica agli elettrodi e, allo stesso tempo, permette di realizzare elettrodi più green ed economici, mentre per lo Sn/grafene si è utilizzato il classico poli viniliden fluoruro (PVDF).

Sono stati quindi prodotti batch di Sn/grafene o Si/grafene. Successivamente è stata effettuata una caratterizzazione chimico-fisica delle polveri nanocomposite ottenute. Sono stati poi preparati elettrodi compositi e su questi sono stati effettuati i test elettrochimici nelle diverse soluzioni di elettrolita, in differenti condizioni.

1 Introduzione

Il presente rapporto descrive le attività svolte dall'Unità Operativa Università di Camerino (UNICAM) inerenti la preparazione e caratterizzazione di materiali nano-compositi Sn/grafene e Si/grafene. Gli elettrodi sono stati testati con elettroliti tradizionali e con elettroliti alternativi, ottimizzati per sistemi Li-S. Lo scopo finale delle attività è fornire una caratterizzazione delle prestazioni dei materiali utilizzati nell'ottica del loro utilizzo come materiali anodici in sistemi Li-S.

Nelle precedenti attività del Programma di Ricerca è stato dimostrato come sia possibile ottimizzare la procedura di sintesi di materiali nanocompositi Si/grafene e Sn/grafene e ottenere batch abbastanza riproducibili, controllando il contenuto di Sn e Si nei compositi tra il 10% e il 30% in peso.

Allo stesso tempo, è stata dimostrata la possibilità di realizzare elettrodi con binder ecocompatibili (principalmente sodio carbossimetilcellulosa Na-CMC e acido poliacrilico PAA testati dall'unità UNICAM), al fine di ottenere valori elevati di capacità (dell'ordine dei 400 mAhg⁻¹ per Sn/grafene e dei 1000 mAhg⁻¹ per Si/grafene), stabili al procedere della ciclazione. Questi risultati sono stati ottenuti anche mediante l'utilizzo di additivi al sistema elettrolitico.

Negli anni precedenti è stato studiato il comportamento dei materiali anodici in soluzioni elettrolitiche caratterizzate a base di carbonati organici come Etilencarbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC) in cui è disciolto un Litio-Esafluorofosfato (LiPF₆). È stato anche caratterizzato l'uso di additivi come il Vinilene Carbonato (VC) in grado di migliorare le caratteristiche e la stabilità dello strato di passivazione (SEI)

Dato il maggior interesse riservato negli ultimi anni a sistemi alternativi come quello Li-S, in questo rapporto è illustrato il comportamento dei materiali anodici in sistemi elettrolitici ad-hoc, sviluppati dai partner per garantire prestazioni soddisfacenti come solventi "glyme-based" (TEGDME), o anche 1,3-diossolano (DOL) e dimetossietano (DME) utilizzando sali alternativi come il LiTFSI (Bis-trifluorometansulfonimide). È valutato anche l'utilizzo di LiNO₃ come additivo.

I materiali sono stati testati in differenti condizioni di corrente specifica (200 mA g⁻¹ e 500 mA g⁻¹) e differenti finestre di potenziale al fine di studiare un eventuale miglioramento della stabilità a lungo termine e la minimizzazione di una possibile instabilità elettrochimica degli elettroliti.

Le attività sono quindi presentate come segue:

- (1) produzione batch di polveri di materiali nanocompositi Si/RGO e Sn/RGO;
- (2) caratterizzazione chimico-fisica delle miscele: tecniche di indagine quali diffrazione di raggi X (XRD), termogravimetria (TGA) e spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FTIR) sono applicate alla caratterizzazione dei materiali nanocompositi Sn/grafene e Si/grafene ottenuti;
- (3) realizzazione di elettrodi per celle lab-scale: gli elettrodi sono preparati secondo le formulazioni ottimizzate (con binder PAA per Si/grafene e con binder PVDF per Sn/grafene) nelle precedenti attività;
- (4) caratterizzazione elettrochimica delle prestazioni di riferimento degli elettrodi in semi-celle a tre elettrodi di tipo Swagelok in elettroliti standard (LiPF₆ 1 M – EC:DMC 1:1) con eventuale utilizzo di additivi (2% p/p di vinilene carbonato nel caso del materiale Si/RGO);
- (5) caratterizzazione elettrochimica in semi-celle a tre elettrodi di tipo Swagelok dei materiali Si/RGO e Sn/RGO utilizzando le soluzioni (cfr. Tabella 1) fornite dal Partner Università di Bologna (UNIBO), a diverse correnti specifiche e finestre di potenziale.

Tabella 1. Elettroliti forniti da UNIBO

1	LiTFSI 4m in TEGDME (Litio Bis(trifluorometan)sulfonimide) 4m in Tetraethyleneglicol dimetiletere
2	LiTFSI 0.2m in Pyr ₁₄ TFSI:TEGDME 1:2 (Litio Bis(trifluorometan)sulfonimide) 0.2m in 1-butyl-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometansulfonil)imide:Tetraethyleneglicol dimetiletere 1:2
3	LiTFSI 1M + LiNO ₃ 0.3M in DOL:DME 1:1 (Litio Bis(trifluorometan)sulfonimide) 1M + Litio Nitrato 0.3 M in 1,3-diossolano:dimetossietano 1:1

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi del materiale composito Si/grafene (Si/Reduced Graphene Oxide, Si/RGO)

La sintesi è stata effettuata ricalcando la procedura illustrata nelle attività dei precedenti anni. Lapolvere di Grafene Ossido (GOX) commerciale (Nanoinnova) è stata dispersa in Glicole Etilenico e sottoposta a trattamento a ultrasuoni per 2 ore. E' stata aggiunta la polvere di Acido Poliacrilico (PAA) a basso peso molecolare ($M_w \approx 1800$ – Sigma-Aldrich) in rapporto GOX:PAA 5:1 e la dispersione è stata ulteriormente sonicata per 1 ora. Infine sono state aggiunte le nanoparticelle di Silicio (Alfa-Aesar - dimensione media ≈ 40 nm) in rapporto GOX-PAA:Si 4:1. Il trattamento a ultrasuoni è stato quindi completato per ulteriori 2 ore. Le nanoparticelle di Silicio sono state precedentemente esposte all'aria per 8 ore al fine di creare un sottile strato di SiO_2 . Il processo di riduzione è stato effettuato in due step: una riduzione tramite microonde a 540 W, seguita da filtrazione, lavaggio con etanolo ed essiccamento in stufa a $50^\circ C$, e successivamente uno step di annealing in atmosfera $Ar:H_2$ 95:5 a $700^\circ C$ per 8 h, con una rampa di riscaldamento di $1^\circ Cmin^{-1}$. La procedura di sintesi è esemplificata In Figura 1.

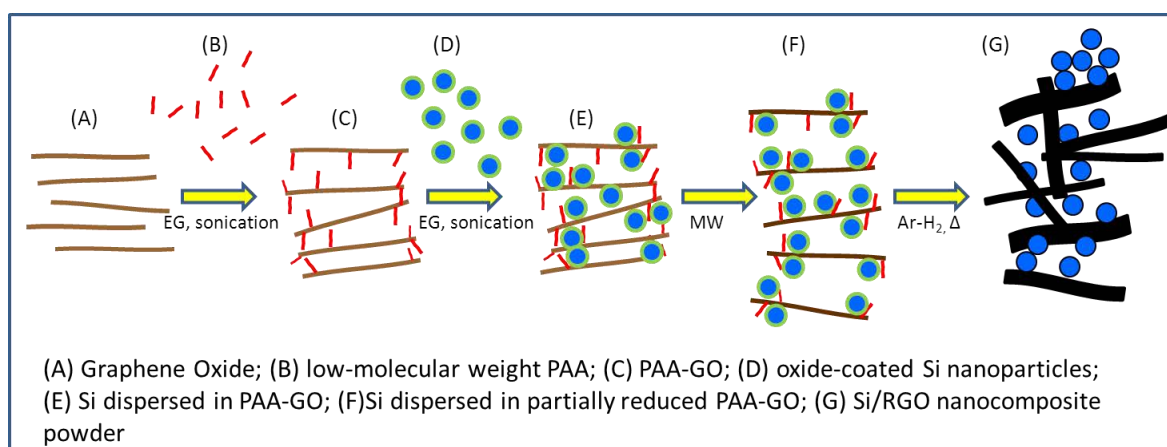


Figura 1. Schema sintesi nanocomposito SI/RGO

2.2 Caratterizzazione chimico-fisica del materiale nanocomposito Si/grafene

Le due miscele di nanocomposito sono state sottoposte a caratterizzazione chimico-fisica tramite IR (Perkin-Elmer Spectrum Two FTIR), XRD $Cu_{K\alpha}$, $\lambda=1.540 \text{ \AA}$, TGA (Perkin-Elmer Pyris 1).

In Figura 2 è rappresentato lo spettro FTIR del nanocomposito Si/RGO: l'annealing termico, a cui viene sottoposta la polvere di nanocomposito, effettuato in atmosfera riducente, porta alla sparizione della totalità delle bande relative ai gruppi funzionali contenenti ossigeno, originariamente presenti nell'acido poliacrilico a basso peso molecolare e nel Grafene Ossido.

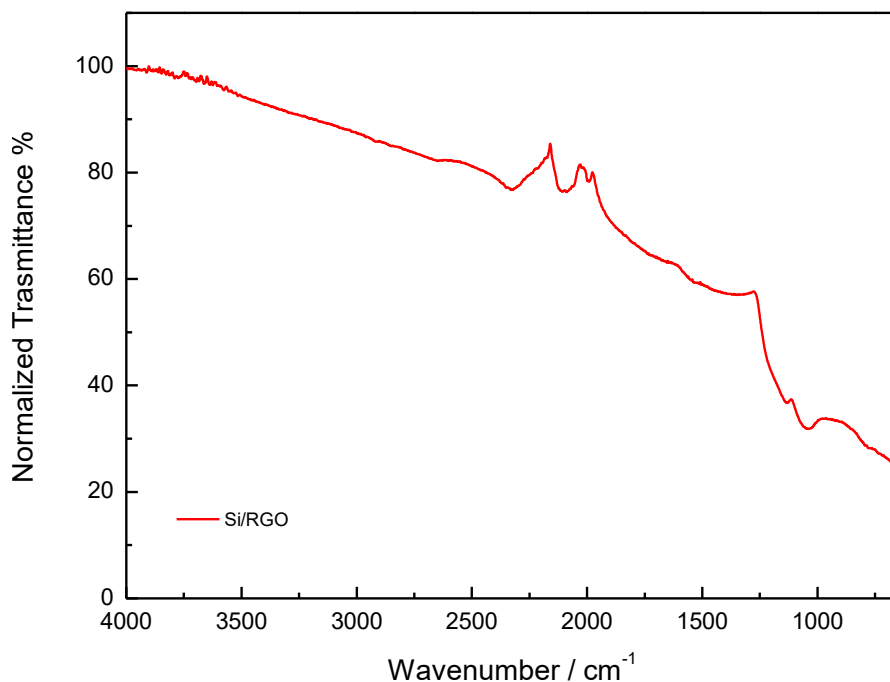


Figura 2. Analisi FTIR del materiale nanocomposito Si/RGO

L'analisi XRD della polvere Si/RGO, mostrata in Figura 3, è stata effettuata con una sorgente $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.540 \text{ \AA}$. Il diffrattogramma è perciò confrontabile con i dati ottenuti con quelli precedentemente rilevati e presentati nei precedenti report RdS/PAR.

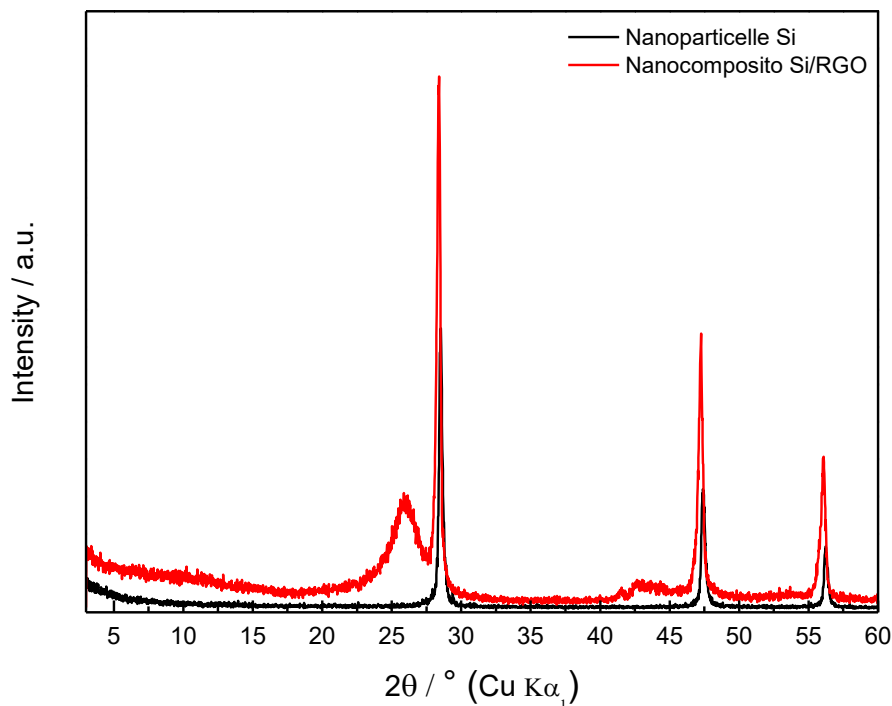


Figura 3. Diffrattogramma del materiale nanocomposito Si/RGO

Il diffrattogramma mostra i picchi relativi al Si cristallino a 28°, 47°, 56° [1], e una larga gobba intorno a 26° dovuta al carattere amorfo della matrice di RGO. Come riferimento, è stato anche riportato il diffrattogramma di particelle di Si bulk. La sovrapposibilità dei diffrattogrammi relativi al Si puro e al

nanocomposito Si/RGO dimostra un mantenimento completo della cristallinità delle nanoparticelle di Si, durante tutto il processo di sintesi.

L'analisi termogravimetrica, presentata in Figura 4, è stata effettuata in un intervallo di temperatura di 55 °C – 920 °C in atmosfera di O₂ ad una velocità di 10 °C/min. Il nanocomposito presenta una elevata stabilità fino a 470 °C e una progressiva perdita di peso, dovuta alla conversione del carbone in CO₂, fino a 750°C. Il successivo lieve aumento di peso, nell'ordine del 1.5 %, potrebbe essere dovuto alla formazione di una minima quantità di SiO₂.

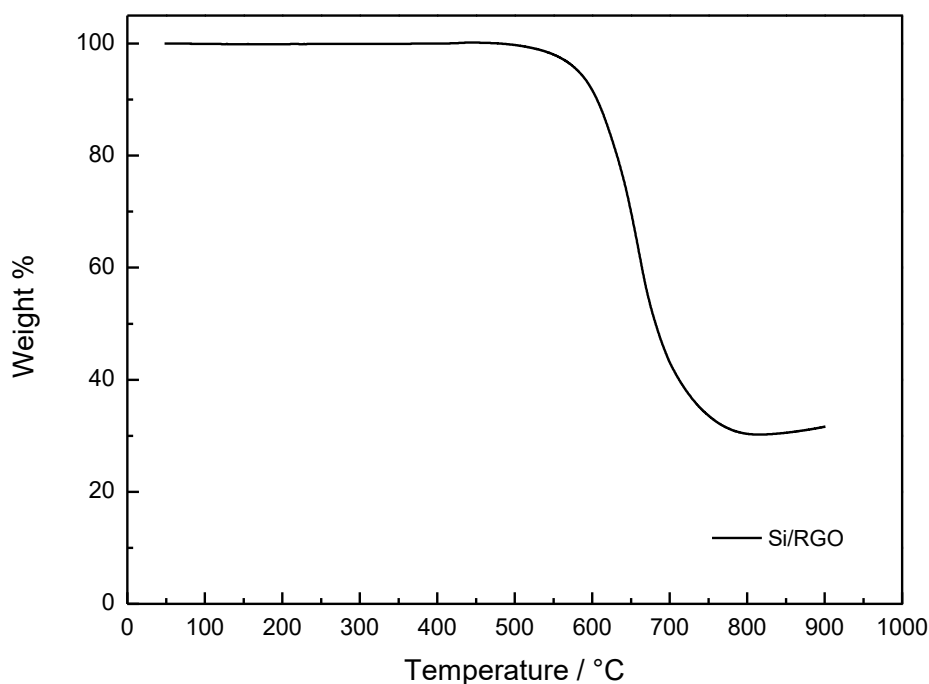


Figura 4. Analisi Termogravimetrica delle due miscele di nanocomposito Si/RGO.

Dall'analisi TGA è stato rilevato un contenuto percentuale di Si nell'ordine del 30.2 %.

2.2.1 Preparazione Elettrodi di Nanocomposito Si/RGO per test prestazioni elettrochimiche

La metodica utilizzata per la preparazione degli elettrodi è la seguente: la polvere di Acido Poliacrilico ad alto peso molecolare ($M_w \approx 100000$ – Sigma-Aldrich – Dispersione 35% w/w in H₂O) è sciolta in etanolo, lasciando il sistema in agitazione magnetica. Successivamente le polveri di nanocomposito Si/RGO e SuperC65 (Imerys Carbon) sono pesate e macinate finemente in mortaio d'agata per almeno 20 minuti. La polvere ottenuta è dispersa nella soluzione di binder e lasciata in agitazione per tutta la notte. Lo slurry è steso su collettore di corrente di rame ($h \approx 10 \mu m$) tramite metodo Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm e lasciato asciugare su piastra riscaldante a 70 °C per 2 ore.

Nelle Tabella 2 sono riportate le caratteristiche di preparazione, la composizione e il loading dei singoli elettrodi.

Tabella 2. Caratteristiche degli elettrodi Si/RGO

Component	Massa	Percentuale
Si/RGO	100.97 mg	69.81 %
SuperC65	14.35 mg	9.92 %
PAA (Mw $\approx$ 100000)	29.49 mg (PAA)	20.36 %
Etanolo	0.40 ml	\\\\

2.3 Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi compositi Si/RGO

Elettrodi da 9 mm di diametro sono stati tagliati dallo strato elettrodico, pesati e seccati a $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sotto vuoto per 8 h, poi trasferiti in glove box in atmosfera di Ar. Per i test elettrochimici sono state utilizzate celle a tre elettrodi tipo Swagelok con corpo in polipropilene, Litio metallico come controelettrodo ed elettrodo di riferimento e collettori di corrente in acciaio. Inoltre sono stati impiegati separatori circolari Whatman GF/A da 12 mm di diametro. L'elettrolita usato per la caratterizzazione di riferimento è LiPF_6 1 M in EC:DMC 1:1 v/v (Solvionic), con aggiuntai di Vinilene Carbonato (VC) in quantità del 2 %. Per i test sulle preparazioni alternative, sono stati usati gli elettroliti forniti da UNIBO (cfr. Tabella 2). I test elettrochimici sono stati eseguiti mediante ciclaioni galvanostatiche su piattaforme VMP3/Z, SP-150 e SP-240 di Bio-Logic.

2.3.1 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiPF_6 1M EC:DMC 1:1 + 2% VC

Il test elettrochimico è stato eseguito mediante 50 cicli alle correnti specifiche di 500 mA g^{-1} e 200 mA g^{-1} negli intervalli di potenziale $0.010\text{ V} - 1.000\text{ V}$. Come mostrato in Figura 5a, il valore di capacità specifica alla prima scarica è di 1337 mAh g^{-1} , con una efficienza coulombica del 58.19 %, valore dovuto al verificarsi di processi irreversibili associati alla formazione dello strato di passivazione Solid Electrolyte Interphase (SEI) e alla prima amorfizzazione delle nanoparticelle di Si. La capacità in scarica dal secondo al cinquantesimo ciclo si mantiene costante intorno a 850 mAh g^{-1} . In Figura 5b sono mostrati i profili di capacità specifica: Il profilo relativo alla prima scarica è caratterizzato da una curva in cui, in un intervallo di potenziale compreso tra 0.80 V e 0.10 V , è visibile uno pseudo-plateau relativo alla formazione dello strato di passivazione SEI e da una curva continua fino a 0.010 V , in cui sono raggruppati i processi relativi alla formazione della fase amorfa $\text{a-Li}_x\text{Si}_y$ e l'accumulo di Li da parte della matrice carboniosa di RGO. Dal primo step di carica successiva, e nei cicli successivi, le curve sono caratterizzate un buon grado di reversibilità e dall'assenza di plateau specifici, dovuti all'alloying di particelle di Si amorfo con Li ($\text{a-Li}_x\text{Si}_y$).

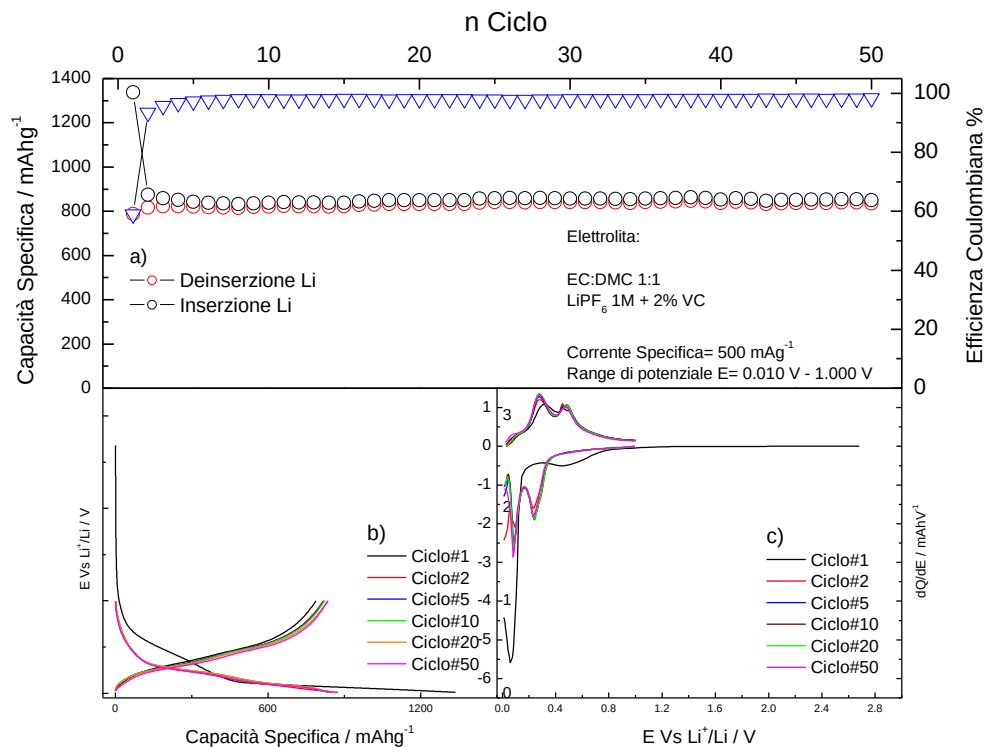


Figura 5. Comportamento elettrochimico della cella Si/RGO alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹ con elettrolita LiPF₆/VC in EC:DMC 1:1

Dall'analisi differenziale dQ/dE vs. E , presentata in Figura 5c, è possibile osservare una spalla a potenziali inferiori a 0.80 V relativa alla formazione del SEI e un largo picco intorno a 0.079 V dovuto alla formazione della fase cristallina $Li_{15}Si_4$ [2] e l'accumulo di Li da parte della matrice di rGO. Dal successivo step di carica è possibile osservare un largo picco a $E = 0.080$ V dovuto al rilascio di ioni Li^+ da parte della matrice carboniosa e una coppia di picchi a $E = 0.28$ V e $E = 0.47$ V dovuti al de-alloying della fase amorfa $a-Li_xSi_y$, sovrapposti a un picco stretto a $E = 0.45$ V dovuto alla dissoluzione della fase cristallina $Li_{15}Si_4$. Nei successivi cicli, è possibile osservare in fase di scarica una coppia di segnali a $E = 0.24$ V e $E = 0.095$ V dovuti al processo di alloying della fase amorfa $a-Si$ con Li. Con il procedere dei cicli, dal cinquantesimo ciclo in poi, il picco relativo alla dissoluzione della fase cristallina $Li_{15}Si_4$ non è più visibile. Questo comportamento, coerentemente con quanto riportato nei precedenti RdS e pubblicato in letteratura [3], conferma che la presenza dell'additivo VC è fondamentale nello stabilizzare la morfologia dell'elettrodo, ostacolando la formazione di questa fase cristallina dannosa alla stabilità meccanica dell'elettrodo.

In Figura 6a è riportato il test di ciclazione galvanostatica di una cella Si/RGO con elettrolita LiPF₆/VC in EC:DMC 1:1 alla corrente specifica di 200 mA g⁻¹. Il valore di capacità specifica alla prima scarica è di 1817 mA h g⁻¹, con una efficienza coulombica del 59 %, valore dovuto anche in questo caso al verificarsi di processi irreversibili associati alla formazione dello strato di passivazione Solid Electrolyte Interphase (SEI) e alla prima amorfizzazione delle nanoparticelle di Si. La capacità reversibile di scarica scende progressivamente da circa 1200 mA h g⁻¹ al secondo ciclo a circa 929 mA h g⁻¹ al cinquantesimo ciclo. I profili di capacità mostrati in Figura 6b mostrano le stesse caratteristiche della cella testata a 500 mA g⁻¹.

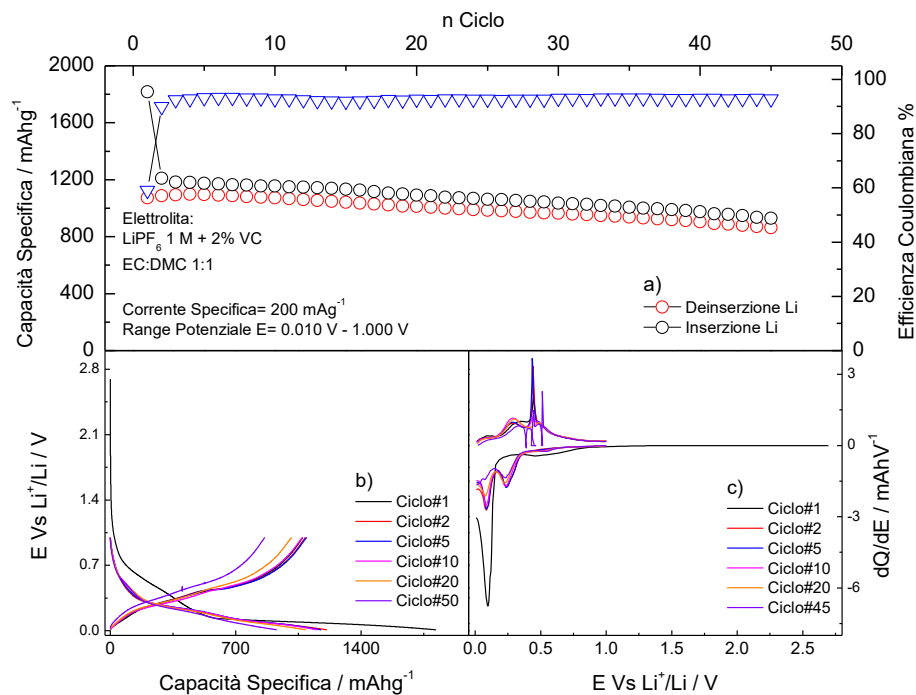


Figura 6. Comportamento elettrochimico della cella Si/RGO alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹ con elettrolita LiPF₆/VC in EC:DMC 1:1

Differenze visibili invece sorgono esaminando i profili differenziali mostrati in Figura 6c: in questo caso, è visibile la presenza della fase cristallina Li₁₅Si₄ fino al ciclo 45, che potrebbe essere identificata come la causa della marcata irreversibilità presente ad ogni ciclo, causando un netto abbassamento dell'efficienza coulombica. La presenza della fase Li₁₅Si₄ è causata dalla minore polarizzazione della cella durante l'esperimento (corrente = 200 mA g⁻¹ vs. 500 mA g⁻¹).

2.3.2 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiTFSI 4m –TEGDME

Il test elettrochimico è stato effettuato eseguendo anche in questo caso 50 cicli galvanostatici ad una densità di corrente di 500 mA g⁻¹ e il loading elettrodico è stato anche in questo caso di circa 1 mg cm⁻². Il test galvanostatico è mostrato in Figura 7a: la capacità specifica alla prima scarica è di circa 777 mA h g⁻¹ con una efficienza coulombica del 30%, dovuta a processi irreversibili del primo ciclo come nel caso del test precedente.

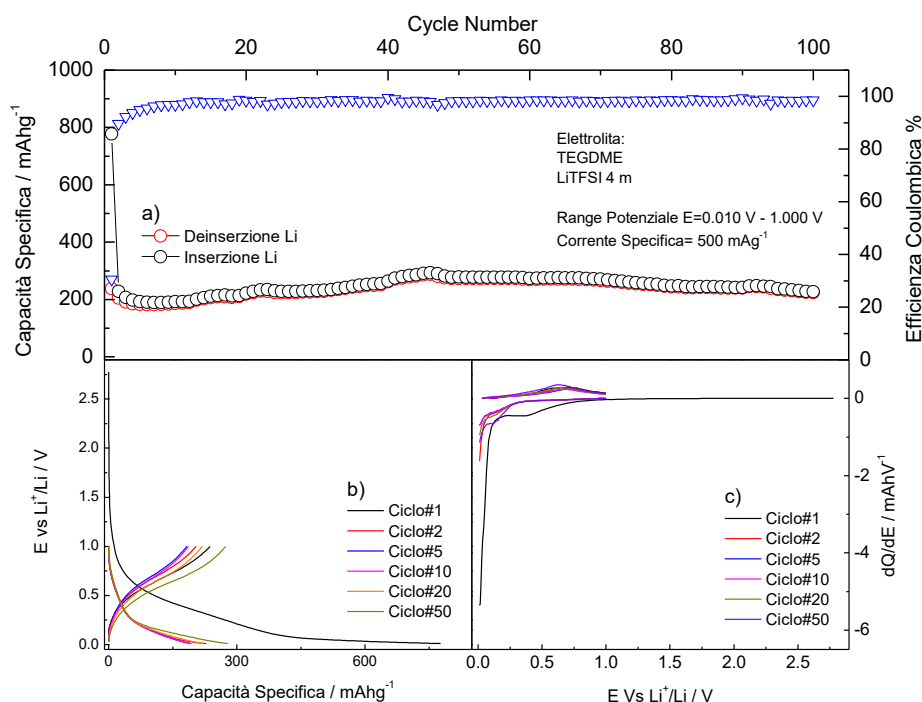


Figura 7. Comportamento elettrochimico della cella Si/RGO con elettrolita LiTFSI-TEGDME alla corrente specifica di 500 mA g^{-1} .

Successivamente la capacità reversibile scende da circa 270 mAhg^{-1} a valori inferiori a 200 mAhg^{-1} nei cicli iniziali, per poi risalire fino a 278 mAhg^{-1} al 50esimo ciclo, con un'efficienza coulombica del 98.28 %. Per quanto riguarda invece l'analisi dei profili differenziali, mostrati in Figura 7c, è presente una larga spalla sotto il potenziale $E=1.000 \text{ V}$ riferita alla formazione dello strato di passivazioni seguito da una sloping line fino a $E=0.010 \text{ V}$, dovuta a processi di inserzione di ioni Li^+ nella matrice carboniosa di RGO e alla prima inserzione, presente anche nei cicli successivi, e alla prima amorfizzazione e conseguente alloying, da c-Si a a- Li_xSi_y . Nei successivi cicli, durante lo step di riduzione si osserva un largo picco intorno a 0.1 V dovuto all'alloying del a-Si con Li, che perde gradualmente intensità con il procedere del test, segno di una progressiva degradazione del materiale. Per quanto riguarda lo step di ossidazione, dal primo ciclo in poi si osserva un debolissimo ma reversibile picco al potenziale $E=0.090 \text{ V}$, dovuto ai processi di deinserzione degli ioni Li^+ dalla matrice carboniosa e un largo picco intorno al potenziale $E=0.60 \text{ V}$ dovuto al dealloying del Li con le particelle di Si amorfo.

In Figura 8 è riportato il test elettrochimico di un elettrodo Si/RGO con elettrolita LiTFSI – TEGDME alla corrente specifica di 200 mA g^{-1} .

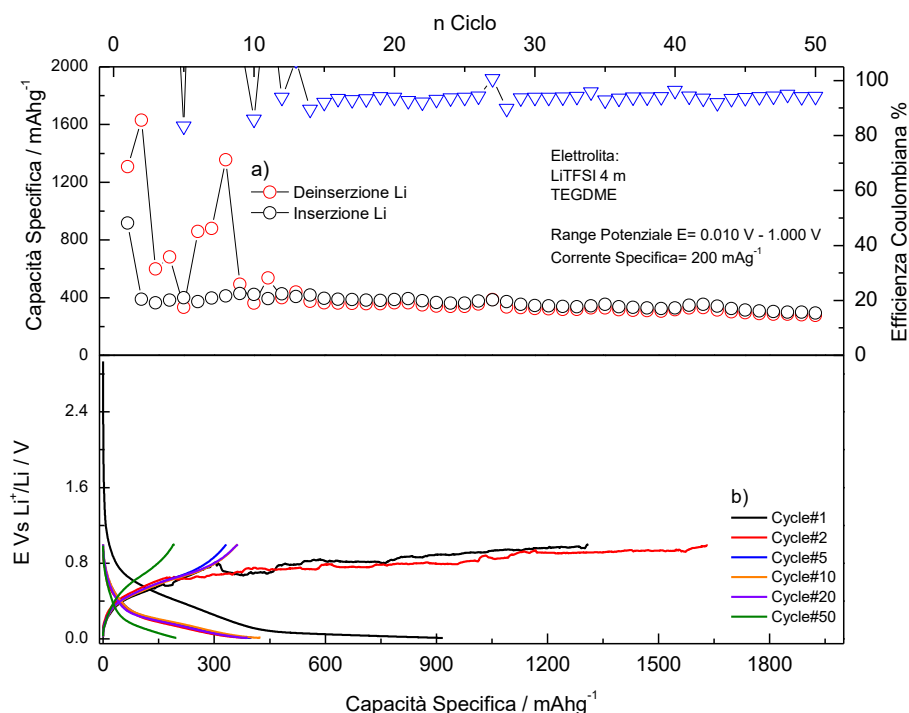


Figura 8 Comportamento elettrochimico della cella Si/RGO con elettrolita LiTFSI-TEGDME alla corrente specifica di 200 mA g⁻¹.

L'esperimento ha evidenziato, guardando al trend della capacità mostrato in Figura 8a, problemi di instabilità dell'elettrolita con evidenti segni di presenza di processi irreversibili fino al 14-esimo ciclo. La marcata irreversibilità è visibile soltanto durante lo step di ossidazione. Successivamente il comportamento si stabilizza. Al cinquantesimo ciclo galvanostatico, la capacità è di 293 mAh g⁻¹ con una efficienza coulombica del 94.2 %. I problemi di instabilità nello step di ossidazione sono facilmente osservabili dai profili E vs. Q in Figura 8b.

2.3.3 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiTFSI 0.2 m – Pyr14TFSI:TEGDME 1:2

In Figura 9 è mostrato l'esperimento di ciclazione galvanostatica di un elettrodo Si/RGO con un elettrolita misto con liquido ionico, LiTFSI 0.2m in Pyr14TFSI:TEGDME 1:2. Durante la fase di test dell'elettrolita sono stati evidenziati problemi di instabilità che hanno portato ad innalzare il cut-off di potenziale inferiore da E= 0.010 V a E= 0.050 V al fine di permettere almeno la ciclazione della cella. La capacità durante il primo step di scarica è stata di 2049 mAh g⁻¹ con una efficienza del 49 %. Nei cicli successivi si osservano capacità reversibili decrescenti da circa 1000 mAh g⁻¹ fino a 218 mAh g⁻¹. Dopo 50 cicli. Durante tutto l'esperimento, in fase di ossidazione sono stati osservate capacità anomale, probabilmente dovute alla decomposizione dell'elettrolita, che ha portato ad avere valori di efficienza coulombica sempre superiori al 100%. Il test galvanostatico condotto a 200 mA g⁻¹ non è qui riportato per gli stessi problemi di instabilità elettrochimica.

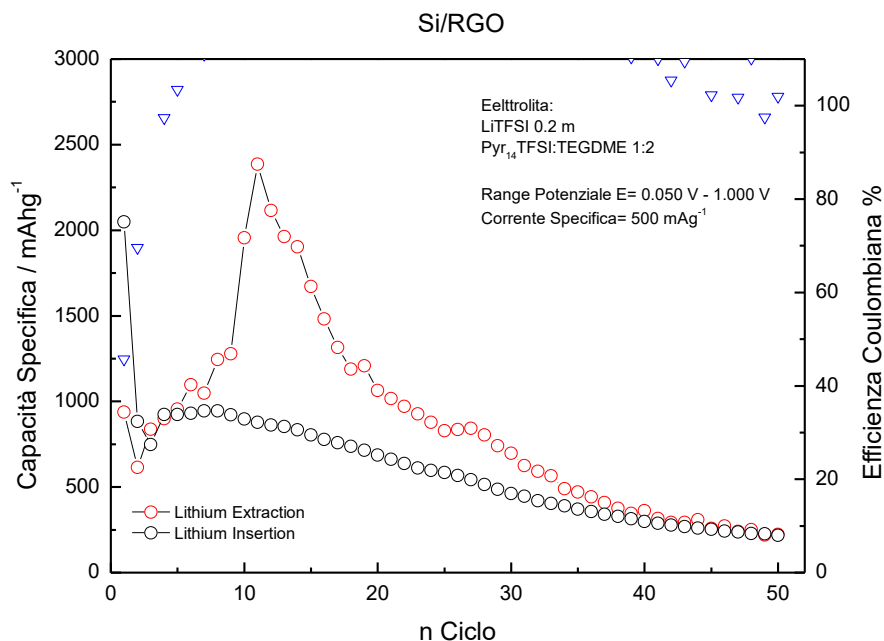


Figura 9 Comportamento elettrochimico della cella Si/RGO con elettrolita LiTFSI-Pyr₁₄TFSI_TEGDME alla corrente specifica di 200 mA g⁻¹

2.3.4 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA in LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M – DOL:DME 1:1

In Figura 10 è mostrato il test elettrochimico alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹ per l'elettrodo Si/RGO con elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1. La capacità alla prima scarica è di 1307 mAhg⁻¹ con una efficienza coulombica del 48%. La capacità irreversibile rilevata è dovuta alla formazione del SEI, alla amorfizzazione delle particelle nanocristalline di Si e alla formazione della fase cristallina Li₁₅Si₄.

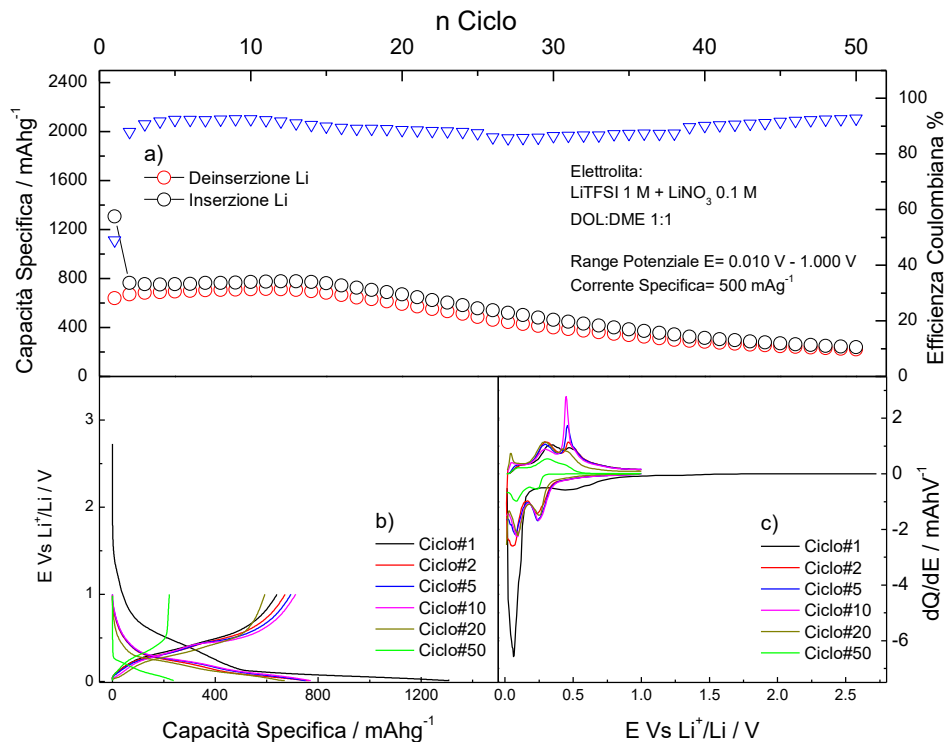


Figura 11. Comportamento elettrochimico della cella Si/RGO con elettrolita LiTFSI+LiNO₃ – DOL:DME alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹.

Dall'analisi dei profili di capacità mostrati in Figura 12b si evince una buona ritenzione di capacità nei primi 20 cicli (intorno a 800 mAhg^{-1}), con un abbassamento nei successivi, fino ad arrivare alla capacità di 239 mAhg^{-1} al 50-esimo ciclo.

Dall'analisi differenziale dQ/dE vs. E , presentata in Figura 13c, è possibile osservare una spalla a potenziali inferiori a 0.80 V relativa alla formazione del SEI e un largo picco intorno a 0.079 V dovuto alla formazione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ e l'accumulo di Li da parte della matrice di rGO. Dal successivo step di si osserva un picco a $E = 0.080 \text{ V}$ dovuto al rilascio di ioni Li^+ da parte della matrice carboniosa e una coppia di picchi a $E = 0.29 \text{ V}$ e $E = 0.47 \text{ V}$ dovuti al de-alloying della fase amorfa $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}_y$, sovrapposti a un picco stretto a $E = 0.46 \text{ V}$ dovuto alla dissoluzione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Al secondo ciclo, in fase di scarica, il picco a $E = 0.080 \text{ V}$ è ancora visibile ma con intensità minore. Nei successivi cicli, è possibile osservare in fase di scarica una coppia di segnali a $E = 0.25 \text{ V}$ e $E = 0.086 \text{ V}$ dovuti al processo di alloying della fase amorfa $\alpha\text{-Si}$ con dell'elettrodo. Il picco relativo alla dissoluzione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, aumenta di intensità fino al decimo ciclo per poi sparire completamente dal ventesimo e successivi. Al cinquantesimo ciclo, soltanto i picchi dovuti al cycling della fase $\alpha\text{-Si}$ sono visibili. In questo senso, le prestazioni elettrochimiche, seppur buone nei primi 20 cicli, sono successivamente deteriorate dallo stress meccanico dovuta alla formazione e alla successiva dissoluzione della fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, che porta ad una rapida diminuzione dei valori di capacità fino al ciclo 50. In generale il comportamento risulta essere paragonabile a quello dell'elettrolita LiPF_6 1 M in EC:DME $1:1$ in assenza di un additivo che stabilizzi l'interfaccia elettrodo-elettrolita nel lungo periodo.

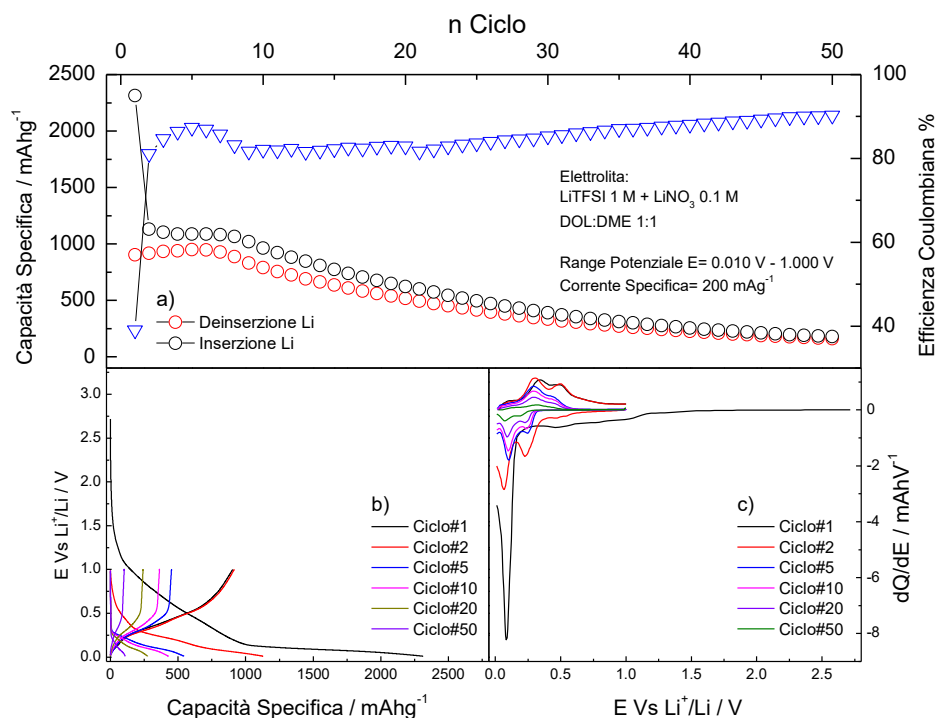


Figura 14. Comportamento elettrochimico della cella Si/RGO con elettrolita LiTFSI+LiNO₃ – DOL:DME alla corrente specifica di $200 \text{ mA} \text{ g}^{-1}$.

In Figura 14a, è mostrato l'esperimento di cycling di un elettrodo Si/RGO con elettrolita LiTFSI + LiNO₃ in DOL:DME 1:1 alla corrente specifica di $200 \text{ mA} \text{ g}^{-1}$. La capacità durante lo step di scarica del primo ciclo è stata di 2314 mAhg^{-1} con una efficienza coulombica del 39%. La capacità reversibile tende ad avere valori

nell'ordine dei 1000 mAhg^{-1} nel corso dei primi dieci cicli, per poi iniziare un trend negativo fino a raggiungere il valore di 177 mAhg^{-1} di capacità specifica al 50-esimo ciclo. Confrontando i profili di capacità mostrati in Figura 14b con quelli dell'esperimento condotto alla corrente specifica di $500 \text{ mA} \text{g}^{-1}$ non sono riscontrabili differenze evidenti. Al contrario, analizzando i profili differenziali mostrati in figura 10c, non è presente il picco dovuto alla formazione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, mentre i picchi dovuti ai processi di alloying del Li con la fase amorfa a-Si sono presenti agli stessi potenziali del test a $500 \text{ mA} \text{g}^{-1}$ e diminuiscono di intensità con l'aumentare del numero dei cicli, coerentemente con il trend discendente di capacità specifica rilevato. La mancata presenza del picco dovuto alla dissoluzione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ in fase di ossidazione, potrebbe essere dovuta a interazione elettrodo/elettrolita con additivo che necessita ulteriori investigazioni per accertarne la natura e l'influenza a lungo termine durante la ciclazione.

2.4 Sintesi del materiale composito $\text{SnO}_x/\text{grafene}$ ($\text{SnO}_x/\text{reduced graphene oxide}$, SnO_x/RGO)

La sintesi del nanocomposito SnO_x/RGO è analoga alle metodologie riportate nei precedenti report, e può essere brevemente descritta come segue: la polvere di Grafene Ossido (Nanoinnova) è dispersa in Etilen Glicole (EG) attraverso trattamento ad ultrasuoni al fine di ottenere una sospensione stabile. In modo simile, sono preparate una soluzione di acido poliacrilico (PAA) in EG e una soluzione di $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ in EG. La soluzione di PAA è aggiunta alla soluzione di GO goccia a goccia e sonicata per ulteriori 2 ore. Poi, allo stesso modo è aggiunta la soluzione di $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$. La riduzione della soluzione è effettuata mediante un processo a doppio step: nel primo una riduzione parziale è effettuata tramite trattamento a microonde, ad una potenza di 900W per 15 minuti. Il solido nero formato è poi filtrato, lavato con etanolo e seccato in stufa a 50°C . Il secondo step di riduzione consiste in annealing a $T = 800^\circ\text{C}$ in atmosfera riducente di $\text{Ar}:\text{H}_2$ 95:5 per 2 ore.

2.5 Caratterizzazione chimico-fisica del materiale composito $\text{SnO}_x/\text{grafene}$

La caratterizzazione chimico-fisica della polvere ottenuta è stata effettuata tramite IR (Perkin-Elmer® Spectrum Two FTIR), XRD (Sorgente $\text{Mo}_{K\alpha}$, $\lambda=0.709 \text{ \AA}$), TGA (Perkin-Elmer® Pyris 1). L'analisi FTIR è stata effettuata sul prodotto finale, ottenuto miscelando i singoli batch di nanocomposito.

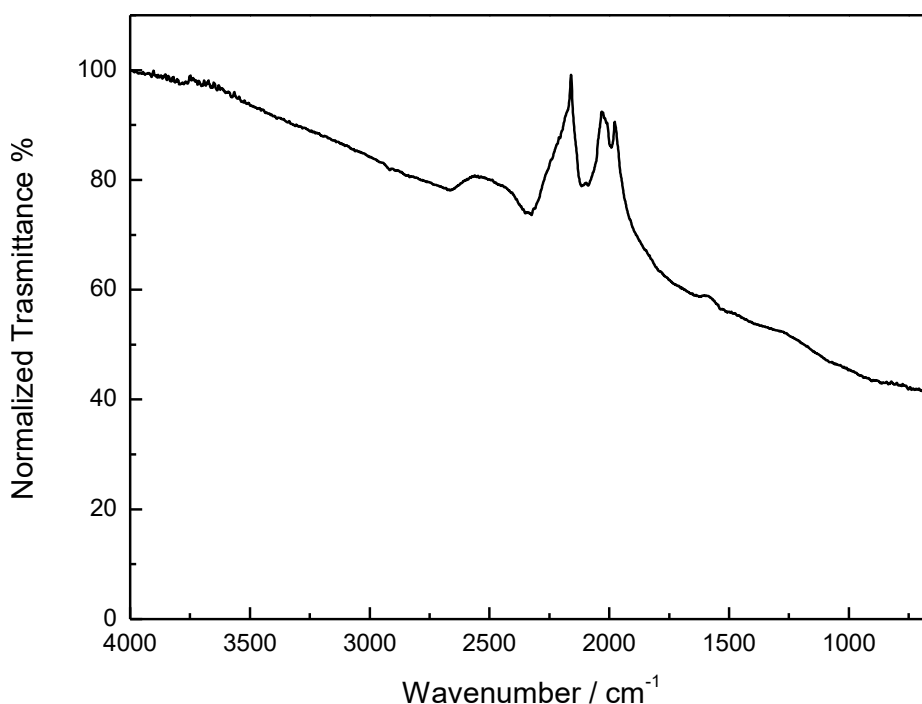


Figura 15. Analisi FTIR del nanocomposito SnO_x/RGO

In Figura 15 è riportato lo spettro FTIR del nanocomposito SnO_x/RGO: anche in questo caso, l'annealing termico effettuato in atmosfera riducente porta alla sparizione di tutte delle bande relative ai gruppi funzionali originariamente presenti nell'acido poliacrilico a basso peso molecolare e nel Grafene Ossido. L'analisi XRD del nanocomposito, riportata in Figura 16, è stata effettuata mediante diffrattometro per capillari in configurazione a dispersione angolare, equipaggiato con una sorgente di MoK α ($\lambda=0.709 \text{ \AA}$). I dati sono stati convertiti in angoli riferiti alla sorgente di Cu in modo da poter confrontare i dati ottenuti con quelli precedentemente rilevati e presentati nel report RdS/PAR/2013.

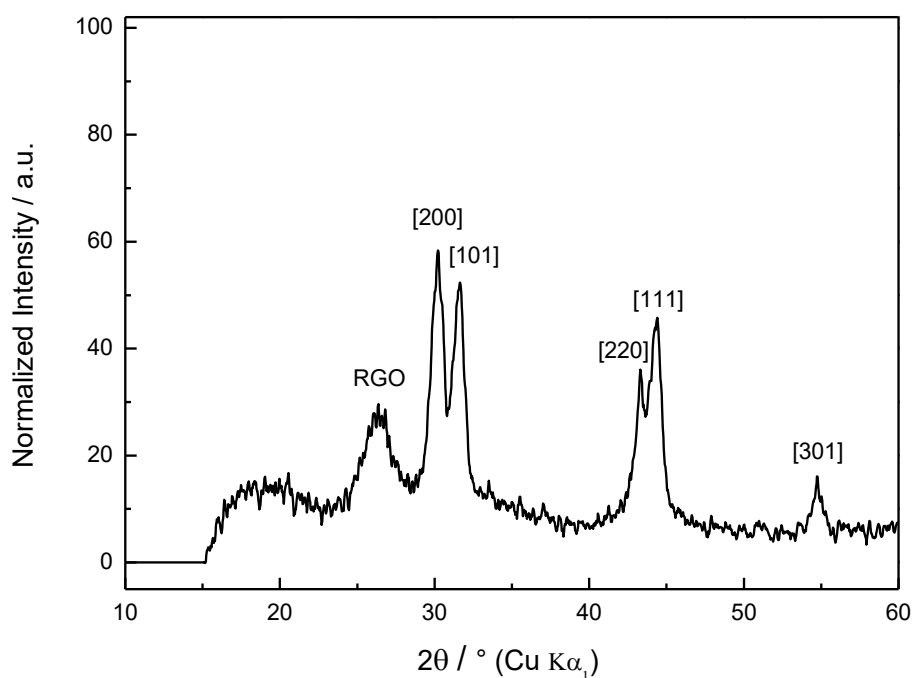


Figura 16. Pattern di diffrazione del nanocomposito SnO₂/RGO.

Il diffrattogramma mostra un picco allargato tipico di un carbone amorfo quale RGO, mentre i principali picchi delle fasi cristalline sono da attribuire a Sn metallico (cfr. RdS/PAR/2013). Possiamo quindi dedurre che il processo di sintesi ha portato, in questo caso, alla formazione di Sn piuttosto che di SnO_2 [5] (non si può escludere comunque la presenza di quantità minime di SnO_x , non individuabili tramite XRD), pertanto da qui in poi si farà riferimento al materiale come Sn/RGO. La riproducibilità delle condizioni sperimentali, soprattutto per quanto riguarda l'annealing finale, è quindi uno dei problemi che potrebbero affliggere un eventuale scale-up del nanocomposito SnO_x/RGO .

L'analisi termogravimetrica presentata in Figura 17 è stata effettuata in un intervallo di temperatura 55 °C – 920 °C in atmosfera di O_2 ad una velocità di 20 °C/min. Il nanocomposito mostra una elevata stabilità fino a 500 °C e una progressiva perdita di peso, dovuta alla conversione del carbone in CO_2 , fino a $T = 850^\circ\text{C}$.

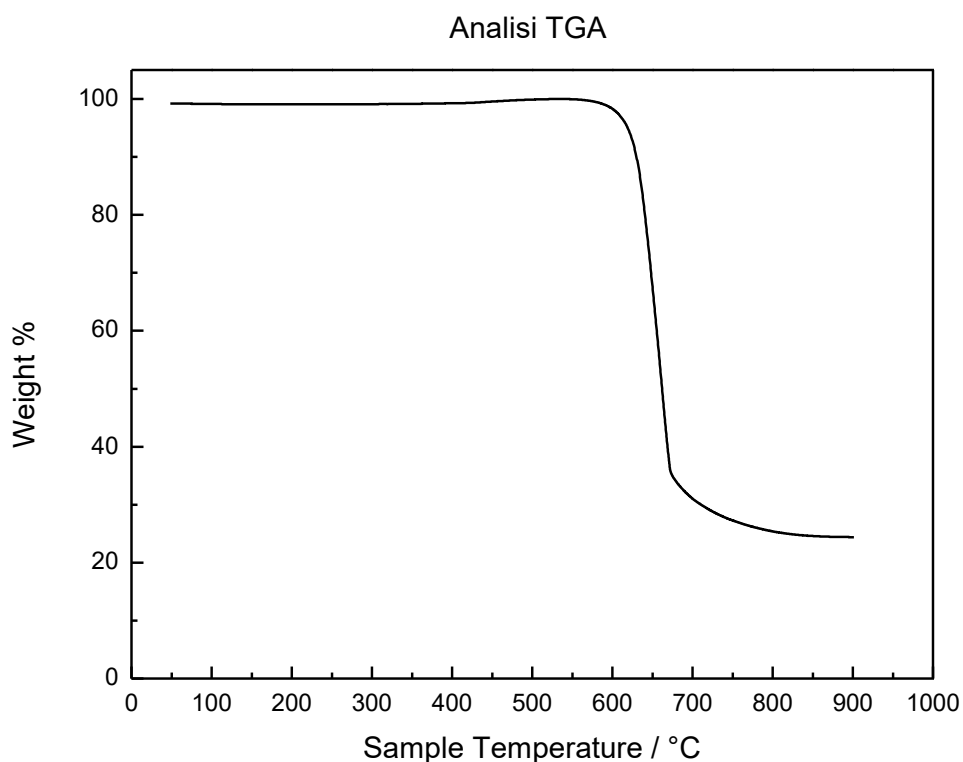


Figura 17. Analisi Termogravimetrica di Sn/RGO.

Il contenuto finale di Sn è stato quindi calcolato nella percentuale del 29.12 %.

2.6 Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi composti Sn/RGO

La procedura di preparazione degli elettrodi è stata effettuata pesando la polvere di Poliviniliden Fluoruro (PVDF) sciogliendola in N-metilpirrolidone (NMP) lasciando il sistema in agitazione magnetica. Successivamente la polvere di nanocomposito Sn/RGO e SuperC65 (Imerys Carbon) sono state pesate e macinate finemente in mortaio d'agata per 20 minuti. La polvere ottenuta è stata dispersa nella soluzione di binder e lasciata in agitazione per 4 ore. Lo slurry è stato steso su collettore di corrente di rame ($h \approx 10 \mu\text{m}$) tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm e lasciato asciugare su piastra riscaldante a $T = 70^\circ\text{C}$ per 2 ore. La composizione dello strato elettrodico è riportata nella Tabella 3. Caratteristiche degli elettrodi Sn/RGO. Tabella 3.

Tabella 3. Caratteristiche degli elettrodi Sn/RGO.

Componente	Massa	Percentuale
Sn/RGO	101.58 mg	79.92 %
SuperC65	12.70 mg	
PVDF	12.82 mg	
NMP	0.40 ml	\\\\\\

Elettrodi da 9 mm di diametro sono stati tagliati, pesati e seccati a 120 °C sotto vuoto per 8 h, poi trasferiti in glove box in atmosfera di Ar. Per i test elettrochimici sono state utilizzate celle a tre elettrodi tipo Swagelok con corpo in polipropilene, Litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento e collettori di corrente in acciaio. Inoltre sono stati impiegati separatori circolari Whatman GF/A da 12 mm di diametro. L'elettrolita usato è LiPF_6 1 M in EC:DMC 1:1 (Solvionic). I test elettrochimici eseguiti sono state ciclaioni galvanostatiche su piattaforma VMP3 di Bio-Logic.

2.6.1 Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi compositi Sn/RGO in LiPF_6 1 M – EC:DMC 1:1

L'elettrodo Sn/RGO così preparato è stato testato mediante cicli galvanostatici di carica/scarica alle correnti specifiche di 500 mA g^{-1} e 200 mA g^{-1} .

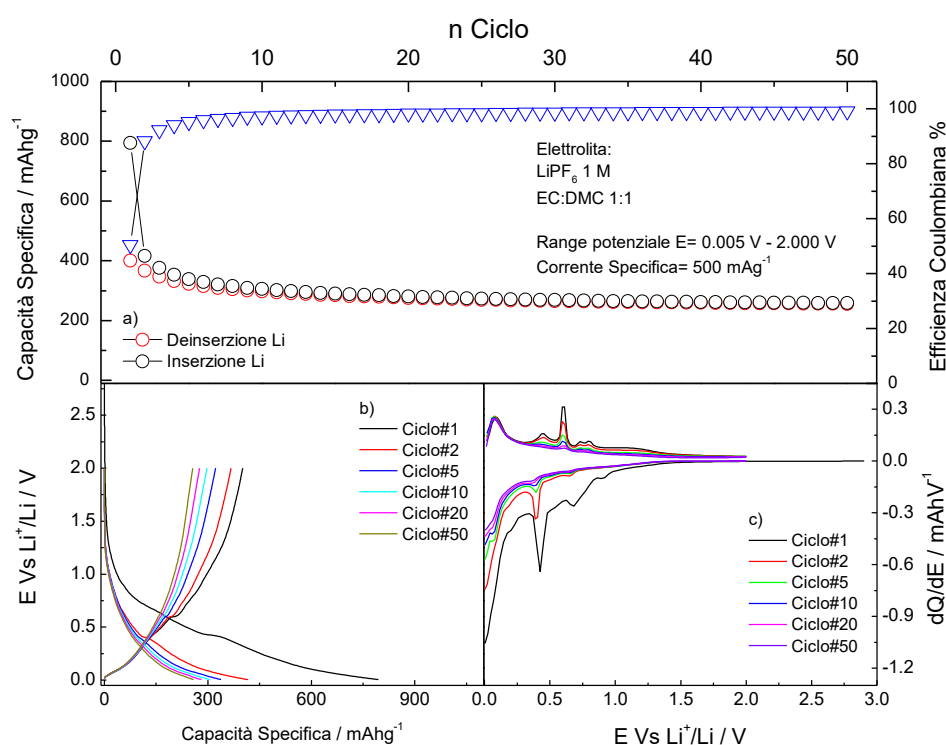


Figura 18. Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 500 mA g^{-1}

In Figura 18. Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 500 mA g^{-1} sono riportati i valori di capacità specifica ottenuti. Il valore di capacità specifica alla prima scarica è risulta pari a 794 mAh g^{-1} con una efficienza coulombica del 50 %. La bassa efficienza coulombica al primo ciclo è dovuta a processi irreversibili, quali la formazione dello strato di passivazione, molto estesa a causa

dell'elevato contenuto di RGO nel materiale attivo, e la possibile riduzione di ossidi di Sn, eventualmente presenti in minima quantità.

Dal secondo ciclo la capacità specifica diminuisce rapidamente fino al ciclo 20, per poi stabilizzarsi intorno ad un valore di 260 mAhg^{-1} . L'efficienza coulombica raggiunge il valore di 99.09 % al ciclo 50. In Figura 18b sono riportati i profili potenziale vs. capacità. Il profilo relativo alla prima scarica è costituito da una curva pendente senza plateau fino al potenziale di 0.42 V in cui un plateau più evidente, riferito ai primi step di alloying Li-Sn, è visibile; la parte finale della curva, fino al potenziale di 0.005 V, è associata ad ulteriori step di alloying Li-Sn (fino alla formazione di $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) e all'accumulo di Li da parte della matrice carboniosa di RGO. Nei cicli successivi il plateau a $E = 0.4 \text{ V}$ durante la scarica (e il corrispondente a $E = 0.6 \text{ V}$ durante la carica) divengono progressivamente meno definiti, indicando la parziale perdita di attività da parte dello Sn (probabilmente a causa di problemi di instabilità meccanica).

Questo comportamento è confermato dall'analisi dei profili differenziali dQ/dE vs. E riportati in Figura 18c. A potenziali superiori a $E = 0.75 \text{ V}$ e seppur con intensità molto bassa, sono visibili dei processi di trasformazione degli ossidi SnO_2 e SnO in Sn metallico, con formazione di Li_2O [6,7]. Ciò conferma la presenza di quantità minime di ossido, non individuate precedentemente tramite XRD. Infine, per potenziali inferiori a $E = 0.5 \text{ V}$ in scarica, e per $0 \text{ V} < E < 0.7 \text{ V}$ in carica, sono evidenziati i picchi dei processi irreversibili Li-C e Li-Sn. I picchi tendono a diminuire la loro intensità progressivamente durante la ciclazione, confermando una marcata degradazione delle prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo.

In Figura 19 è riportato il test galvanostatico di un elettrodo Sn/RGO alla corrente specifica di 200 mA g^{-1} con elettrolita LiPF_6 1 M in EC:DMC 1:1. La capacità specifica nello step di scarica del primo ciclo è stata di 1001 mAhg^{-1} con efficienza coulombiana di 49 %, dovuta ai processi irreversibili descritti per quanto riguarda il precedente esperimento.

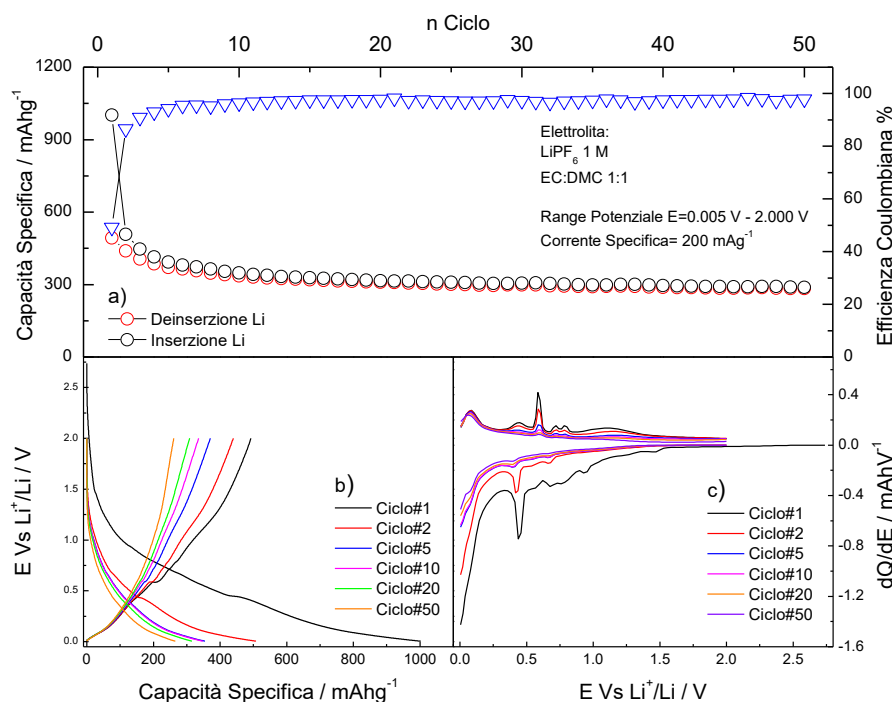


Figura 19 Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 200 mA g^{-1}

L'analisi dei profili di capacità in Figura 19b e dell'analisi differenziale riportata in Figura 19c non evidenzia differenze rilevanti tra i due esperimenti. Il valore di capacità al cinquantesimo ciclo risulta essere di 288 mAhg^{-1} , con una differenza minima di 30 mAhg^{-1} , rispetto all'esperimento condotto a 500 mA g^{-1} . I profili di capacità, mostrati in Figura 19b non evidenziano differenze con l'esperimento precedente, come anche i profili differenziali di Figura 19c: in entrambi i casi, già dal quinto ciclo in poi, i picchi relativi ai processi di

alloying Li-Sn divengono sono molto attenuati, segno di una progressiva perdita di attività elettrochimica dello stagno, mentre i picchi relativi ai processi di inserzione degli ioni Li^+ all'interno della matrice carboniosa di RGO mantengono una certa reversibilità.

2.6.2 Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi compositi Sn/RGO in LiTFSI 4 m in TEGDME

In Figura 20 è mostrato il test galvanostatico di un elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 4 m in TEGDME alla corrente specifica di 500 mA g^{-1} . La capacità specifica alla prima scarica è stata di 692 mAh g^{-1} con una efficienza del 42 %. Dall'analisi del trend di capacità specifica vs numero di cicli è chiara una cattiva performance con valori di capacità specifica di 179 mAh g^{-1} al 50esimo ciclo. Dall'analisi dei profili di capacità e di quelli differenziali, rispettivamente mostrati in Figura 20b e Figura 20c è possibile notare durante il primo step di scarica una serie di picchi dovuti a processi irreversibili, non presenti nei successivi cicli e non presenti nel caso dell'esperimento di riferimento con elettrolita LP30. Questi picchi, localizzati in particolare nella regione di potenziale compresa tra $E = 1.000 \text{ V}$ ed $E = 2.000 \text{ V}$ potrebbero essere dovuti a processi di decomposizione dell'elettrolita. Dal quinto ciclo in poi, l'attività elettrochimica dello stagno è sostanzialmente sparita, mentre i processi di inserzione di ioni Li^+ nella matrice carboniosa del composito sono ancora visibili nei profili differenziali, fino al termine dell'esperimento.

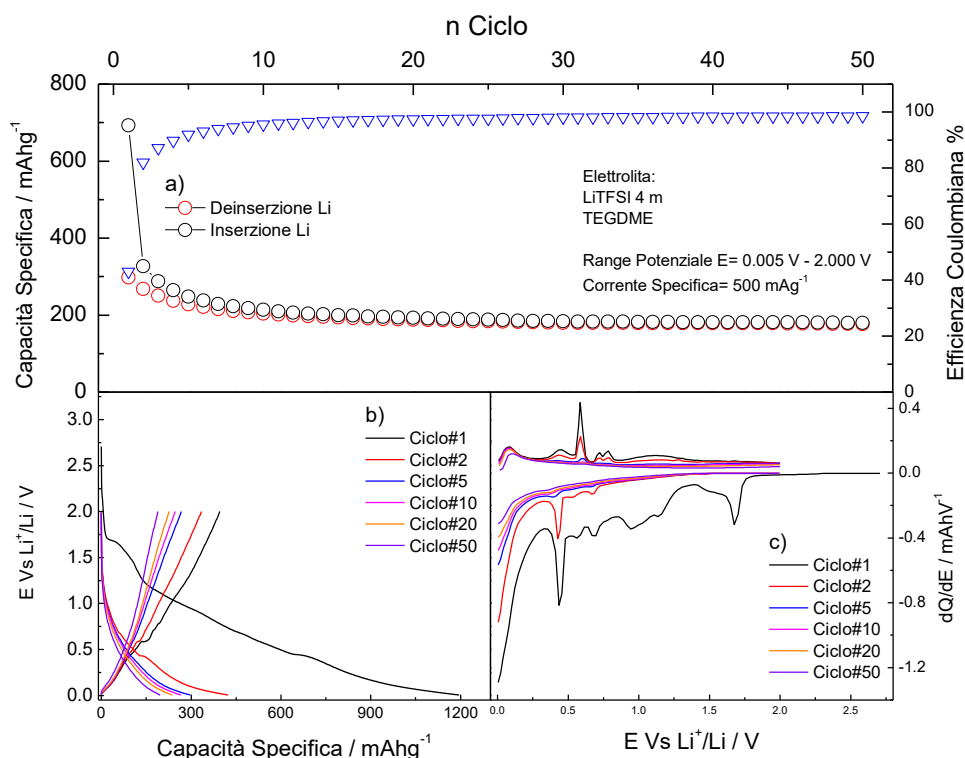


Figura 20 Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 500 mA g^{-1} con elettrolita a base LiTFSI - TEGDME

In Figura 21a è mostrato il test galvanostatico di un elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 4 m in TEGDME alla corrente specifica di 200 mA g^{-1} . La capacità specifica alla prima scarica è stata di 690 mAh g^{-1} con una efficienza del 51 %. Dall'analisi del trend di capacità specifica vs numero di cicli è chiara una cattiva performance con valori di capacità specifica di 179 mAh g^{-1} al 50esimo ciclo, mostrando perciò un trend perfettamente identico rispetto all'esperimento condotto a corrente specifica maggiore.

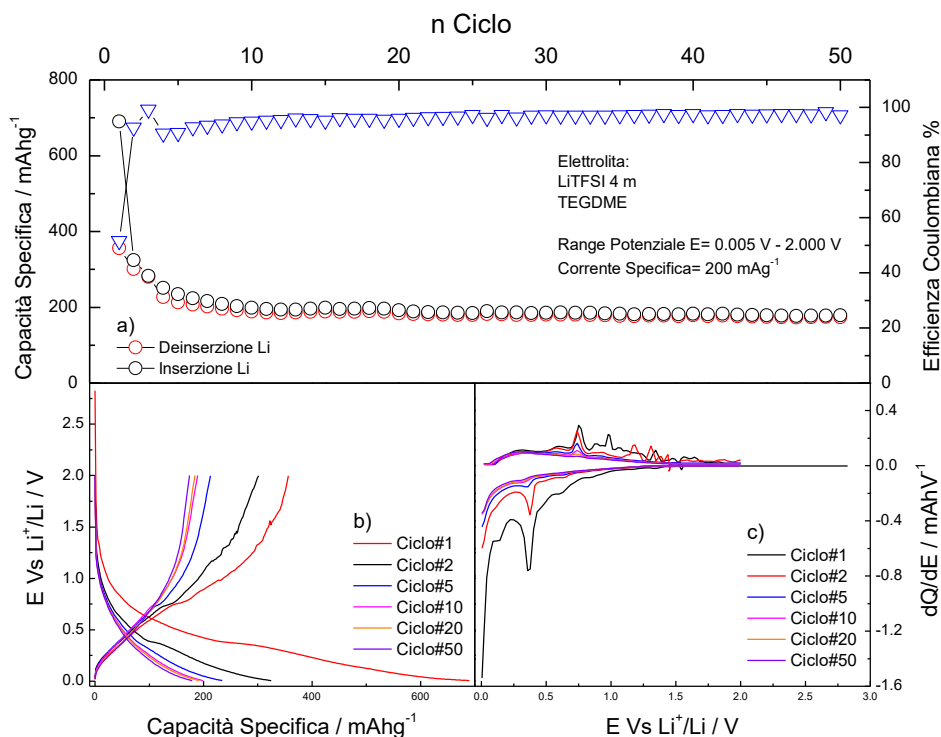


Figura 21 Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 200 mA g⁻¹ con elettrolita a base LiTFSI - TEGDME

Dall'analisi dei profili di capacità e di quelli differenziali, rispettivamente mostrati in Figura 21b e Figura 21c è possibile notare come durante il primo step di scarica, non siano presenti i picchi nella regione $E = 1.000 \text{ V} - E = 2.000 \text{ V}$. Durante lo step di ossidazione nei primi due cicli, sia dai profili di capacità specifica che da quelli differenziali, è possibile notare invece la presenza di una serie di picchi sovrapposti a rumore che potrebbero derivare da una certa instabilità dell'elettrolita o cattivo contatto elettrico tra il materiale ed il collettore di corrente. Anche in questo caso l'attività elettrochimica dello stagno scompare dal quinto ciclo in poi.

2.6.3 Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi compositi Sn/RGO in LiTFSI 0.2 m – Py₁₄TFSI:TEGDME 1:2

In Figura 22a è mostrato il test galvanostatico di un elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 0.2 m in Py₁₄TFSI:TEGDME 1:2 alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹. La capacità specifica alla prima scarica è stata di 690 mAhg⁻¹ con una efficienza del 51 %. Dall'analisi del trend di capacità specifica vs. numero di cicli è chiara una cattiva performance con valori di capacità specifica sotto ai 200 mAhg⁻¹ già dal secondo ciclo.

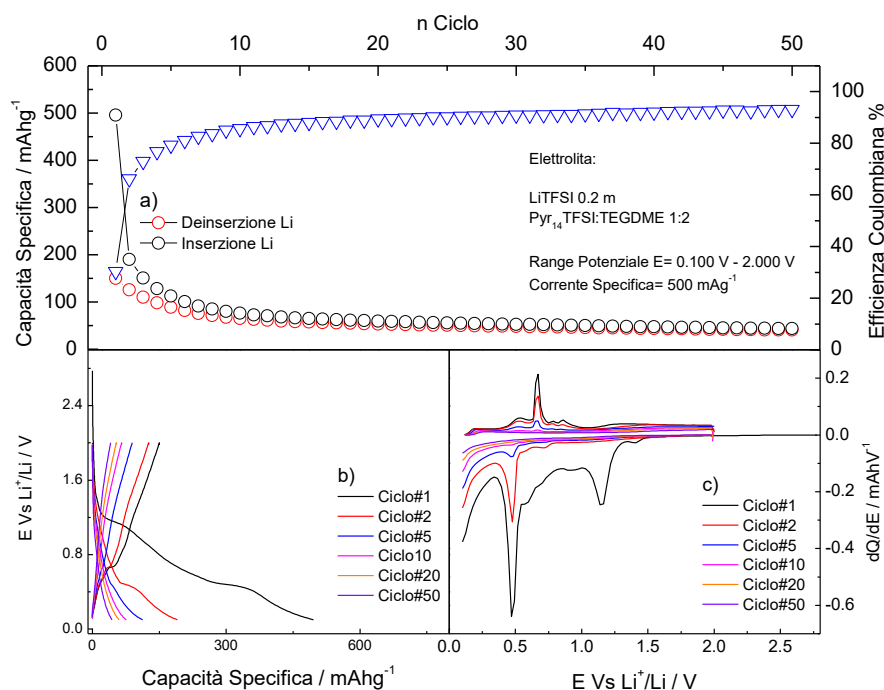


Figura 22 Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹ con elettrolita a base LiTFSI 0.2 m – Pyr₁₄TFSI:TEGDME 1:2

In Figura 23 è mostrato il test galvanostatico di un elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 0.2 m in Pyr₁₄TFSI:TEGDME 1:2 alla corrente specifica di 200 mA g⁻¹. La capacità specifica alla prima scarica è stata di 800 mAh g⁻¹ con una efficienza intorno al 25 %. Dall'analisi del trend di capacità specifica vs numero di cicli è chiara una cattiva performance con valori di capacità specifica al di sotto dei 200 mAh g⁻¹ già dal secondo ciclo, mostrando perciò un trend negativo analogo all'esperimento condotto a corrente specifica maggiore.

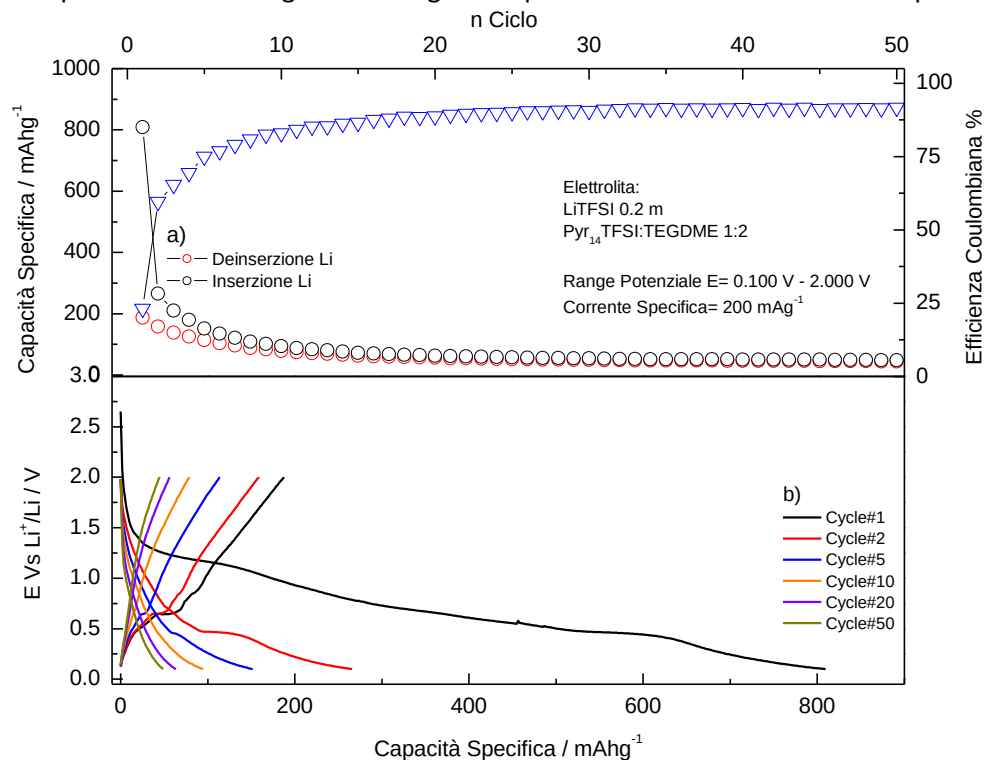


Figura 23 Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 200 mA g⁻¹ con elettrolita a base LiTFSI 0.2 m – Pyr₁₄TFSI:TEGDME 1:2

2.6.4 Caratterizzazione elettrochimica preliminare di elettrodi compositi Sn/RGO in LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M – DOL:DME 1:1

In Figura 24 è mostrato il test galvanostatico di un elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ in DOL:DME 1:1 alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹. La capacità specifica alla prima scarica è stata di 1200 mA h g⁻¹ con una efficienza del 31 %. Dall'analisi del trend di capacità specifica vs numero di cicli si osserva una capacità di circa 400 mA h g⁻¹ al secondo ciclo, intorno ai 280 mA h g⁻¹ al decimo ciclo, e intorno a 190 mA h g⁻¹ al 50esimo ciclo con una efficienza del 96.9%.

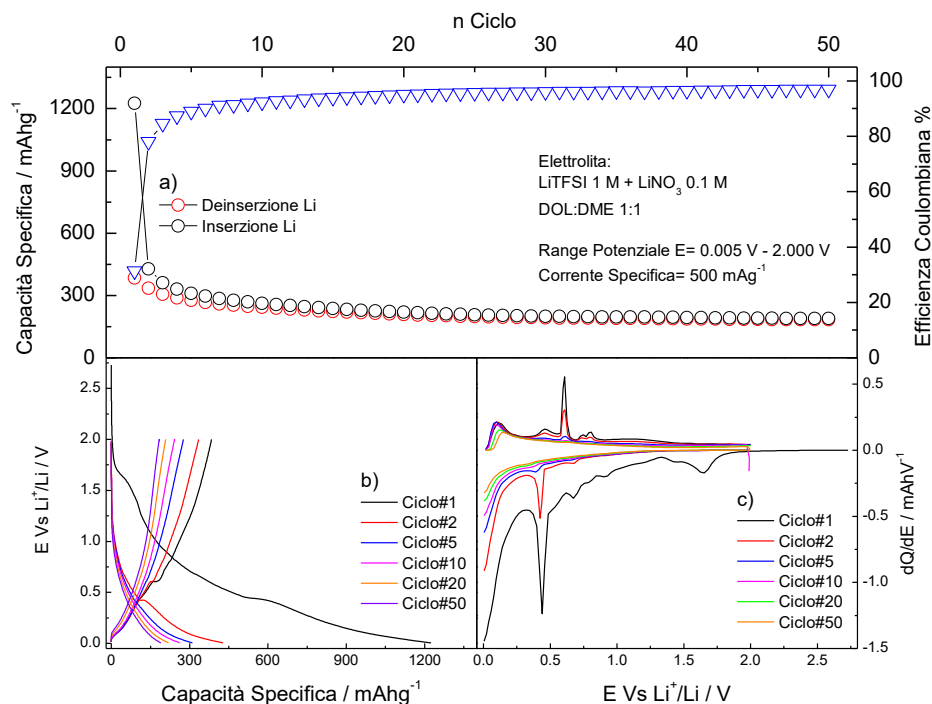


Figura 24 Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹ con elettrolita a base LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M – DOL:DME

La bassa efficienza al primo ciclo è dovuta ai processi irreversibili legati alla formazione del SEI e la riduzione delle particelle di SnO₂ a Sn e Li₂O. In Figura 24b e Figura 24c sono mostrati rispettivamente i profili di capacità specifica e quelli differenziali per l'elettrodo coinvolto nell'esperimento: al primo ciclo sono visibili picchi relativi a processi irreversibili nella regione 1 V < E < E=2 V, che potrebbero essere dovuti a reazioni di decomposizione dell'elettrolita, un picco molto netto al potenziale E= 0.44 V riferito ai primi step di alloying Li-Sn e una sloping line a bassi potenziali dovuta all'inserzione di ioni Li⁺ all'interno della matrice carboniosa di RGO. In fase di ossidazione sono presenti: il picco relativo all'estrazione del Li dal RGO al potenziale E=0.096 V, e tre picchi dovuti agli step di dealloying Li-Sn rispettivamente ai potenziali E= 0.46 V, E= 0.60 V e E= 0.79 V. Come già visto in esperimenti precedenti, il picchi relativi all'inserzione/deinserzione del Li in RGO sono abbastanza reversibili all'aumentare del numero dei cicli, mentre l'attività elettrochimica di Sn dal quinto ciclo in poi diventa trascurabile.

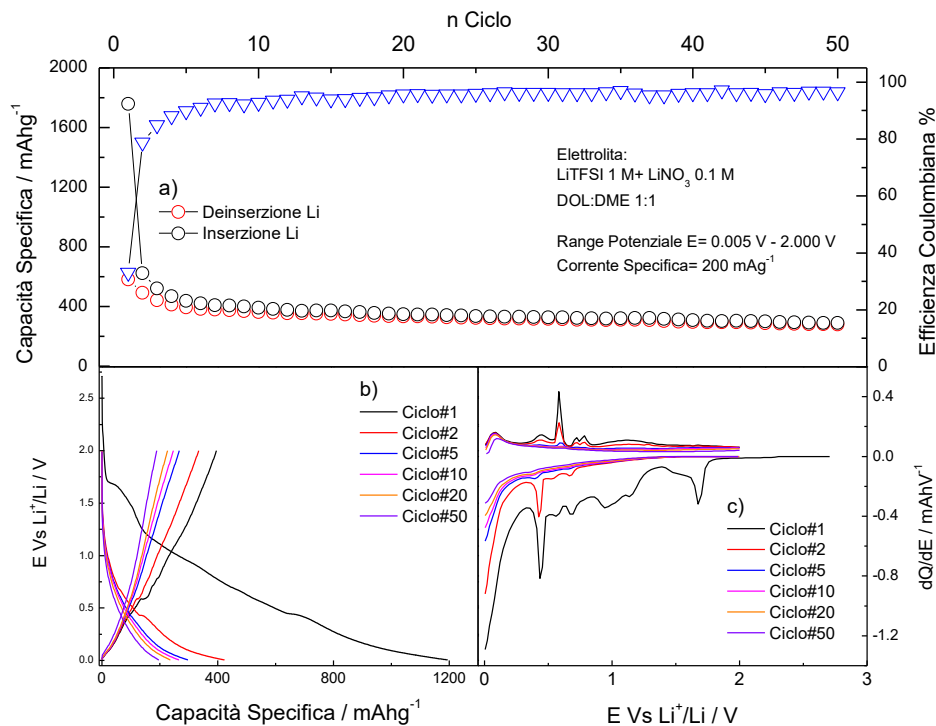


Figura 25 Comportamento elettrochimico della cella Sn/RGO_ENEA alla corrente specifica di 200 mA g^{-1} con elettrolita a base LiTFSI 1 M + LiNO_3 0.1 M – DOL:DME

In Figura 25a è mostrato il test galvanostatico di un elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO_3 in DOL:DME 1:1 alla corrente specifica di 200 mA g^{-1} . La capacità specifica alla prima scarica è stata di 1757 mAhg^{-1} con una efficienza del 33 %. Dall'analisi del trend di capacità specifica vs numero di cicli si osservano valori di capacità specifica intorno ai 600 mAhg^{-1} che decrescono fino a 290 mAhg^{-1} al 50esimo ciclo con una efficienza del 96.4%. I profili di capacità e differenziali mostrati in Figura 25b e Figura 25c mostrano un comportamento simile e coerente con quello dell'esperimento condotto a 500 mA g^{-1} per quanto riguarda sia l'inserzione/deinserzione di ioni Li^+ all'interno della matrice RGO sia per quanto riguarda l'attività elettrochimica di alloying/dealloying Li-Sn. In questo caso, durante la prima scarica, nel profilo differenziale di Figura 25c nella regione $1 \text{ V} < E < 2 \text{ V}$, quindi ad un potenziale superiore a quello della formazione del SEI, sono presenti una serie di picchi relativi a processi irreversibili che potrebbero essere in relazione a interazioni elettrodo/elettrolita con additivo che necessitano ulteriori investigazioni per verificarne la natura.

2.7 Confronto Prestazioni Elettrochimiche

In Figura 26 e Figura 27 sono riportati i confronti tra le prestazioni degli elettrodi Si/RGO e Sn/RGO con i diversi elettroliti testati alle correnti specifiche di 500 mA g^{-1} e 200 mA g^{-1} .

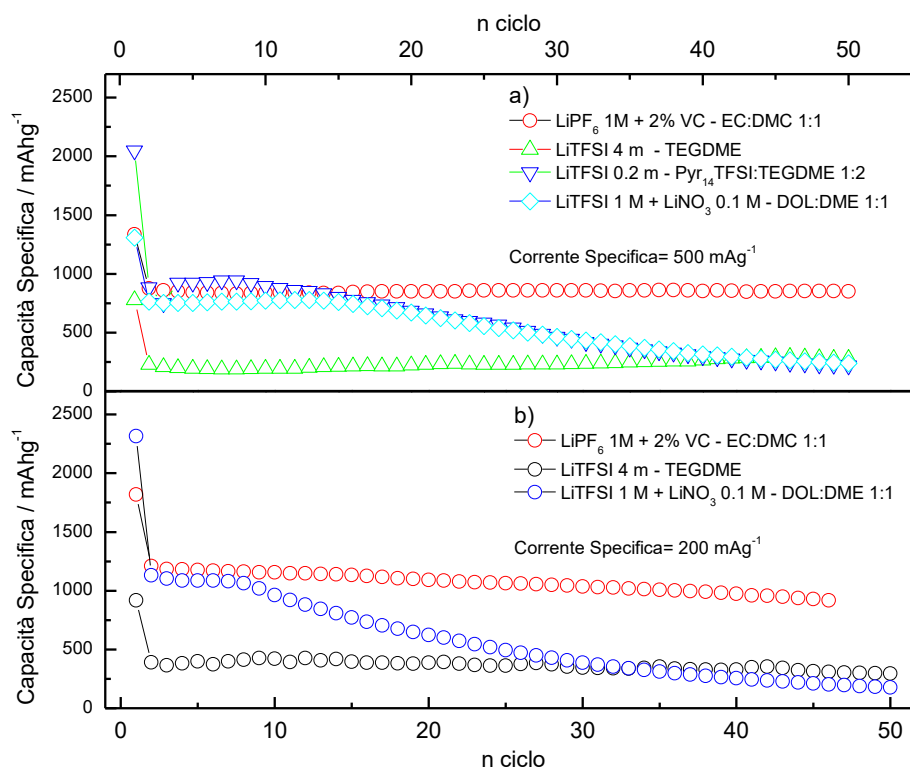


Figura 26 Confronto prestazioni elettrochimiche di elettrodi Si/RGO con differenti elettroliti: a) Corrente Specifica 500 mA g^{-1} b) Corrente Specifica 200 mA g^{-1}

In Figura 26a e Figura 26b sono riportate le prestazioni degli elettrodi Si/RGO: l'elettrolita contenente LiPF₆ 1 M con l'aggiunta del 2% p/p di additivo VC risulta essere sempre il riferimento per stabilità e valori di capacità specifica. Per quanto riguarda gli elettroliti alternativi testati, quello contenente LiTFSI 1 M in presenza di LiNO₃ 0.1 M disciolti in una miscela di DOL:DME 1:1 è risultato essere più promettente, mostrando valori di capacità specifica migliori degli altri, e non ha mostrato problemi di instabilità elettrochimica come nel caso del LiTFSI 4 m in TEGDME e di quello LiTFSI 0.2 m in Pyr₁₄TFSI:TEGDME 1:2. Dati i migliori risultati, la soluzione LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1 è stata scelta per l'investigazione dell'interfaccia elettrodo Si/RGO/elettrolita tramite spettroscopia elettrochimica d'impedenza.

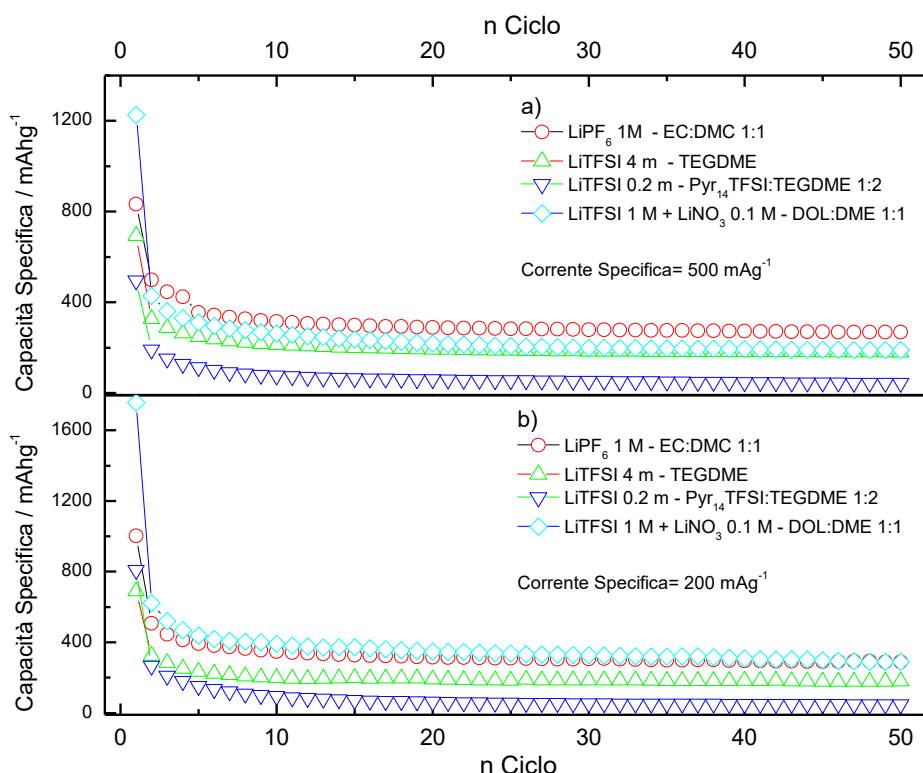


Figura 27 Confronto prestazioni elettrochimiche di elettrodi Sn/RGO con differenti elettroliti: a) Corrente Specifica 500 mA g⁻¹ b) Corrente Specifica 200 mA g⁻¹

Anche nel caso dell'elettrodo Sn/RGO (Figura 27a e Figura 27b), sebbene le prestazioni elettrochimiche siano state nel complesso poco soddisfacenti, e l'elettrolita contenente LiPF₆ 1 M in EC:DMC si sia dimostrato ancora il riferimento, gli esperimenti di ciclazione galvanostatica hanno mostrato risultati migliori nel caso dell'elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1 rispetto agli altri sistemi alternativi proposti e pertanto è stato scelto per lo studio dell'interfaccia elettrodo Sn/RGO/elettrolita tramite Spettroscopia Elettrochimica d'Impedenza.

2.8 Analisi dell'interfaccia elettrodo-elettrolita tramite spettroscopia di impedenza (EIS)

In questa sezione sono riportati i test preliminari effettuati tramite spettroscopia elettrochimica d'impedenza per studiare l'interfaccia elettrodo/elettrolita di elettrodi Si/RGO e Sn/RGO in LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1. Gli esperimenti sono stati condotti in camera ambientale alla temperatura costante $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ogni decimo ciclo galvanostatico alla corrente specifica di 500 mA g⁻¹, con una oscillazione di $\pm 5\text{ mV}$.

Il fit degli spetti di impedenza con il metodo del circuito equivalente è stato effettuato con il software BOUKAMP. Per entrambi i materiali, il circuito è stato impostato utilizzando un resistore per la resistenza totale dell'elettrolita (R_{El}), un parallelo tra un resistore e un capacitore per la descrizione del semicerchio dovuto allo strato di passivazione $R_{\text{SEI}}//C_{\text{SEI}}$, un parallelo $R_{\text{CT}}//C_{\text{DL}}$ per la descrizione del semicerchio relativo ai processi di trasferimento di carica e formazione del doppio strato elettrico, e infine un Constant Phase Element (CPE) usato per il fit della parte diffusiva dello spettro.

2.8.1 Elettrodo Si/RGO con elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1

In Figura 28a è riportato uno studio preliminare dell'interfaccia elettrodo Si/RGO/elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1 tramite spettroscopia elettrochimica d'impedenza (EIS) registrati al potenziale $E = 1.000$ V. In tutti gli spettri, i semicerchi risultano essere molto depressi, con la tendenza alla sovrapposizione. In ogni caso, sono state identificate 3 zone principali: un semicerchio ad alte frequenze assegnato allo strato di passivazione, uno nella regione di frequenze medio-basse dovuto ai fenomeni di trasferimento di carica e una sloping line a basse frequenze (Warburg) dovuta alla diffusione. Il trend generale è di un contenuto aumento dell'impedenza al procedere dei cicli.

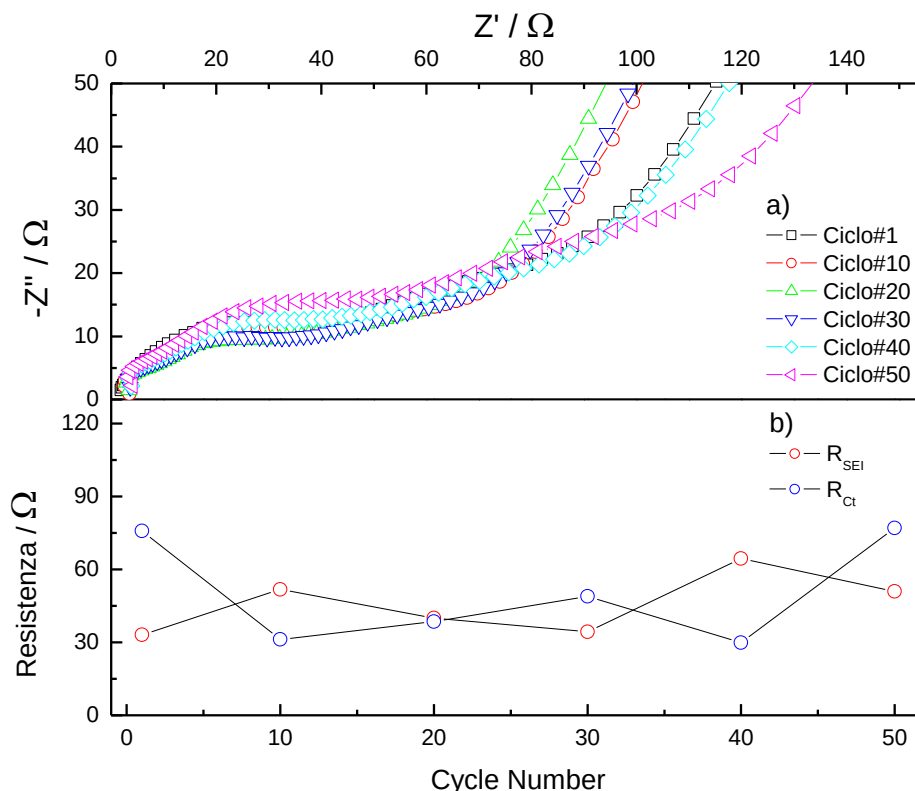


Figura 28 Spettroscopia elettrochimica d'impedenza su elettrodo Si/RGO in elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1: a) grafico di Nyquist a diverso numero di cicli b) fit dei dati di impedenza

In Figura 28b è riportato il fit dei valori che sia per quanto riguarda la resistenza dello strato di passivazione (R_{SEI}), sia per quanto riguarda quella al trasferimento di carica (R_{ct}), mostrano un andamento altalenante dei valori di R_{SEI} e R_{ct} ma sempre contenuto tra 30 ohm e 90 ohm. Un andamento di questo tipo potrebbe essere indice di un'interfaccia moderatamente stabile.

2.8.2 Elettrodo Sn/RGO con elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1

In

Figura 29 è riportato uno studio preliminare dell'interfaccia elettrodo Sn/RGO/elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1 tramite spettroscopia elettrochimica d'impedenza (EIS) registrati al potenziale $E = 0.800$ V. Gli spettri sono caratterizzati da un semicerchio ad alte frequenze assegnato allo strato di passivazione, uno nella regione di frequenze medio-basse dovuto ai fenomeni di trasferimento di carica e una sloping line a basse frequenze (Warburg) dovuta alla diffusione. Il trend generale è di un aumento significativo dell'impedenza al crescere del numero dei cicli.

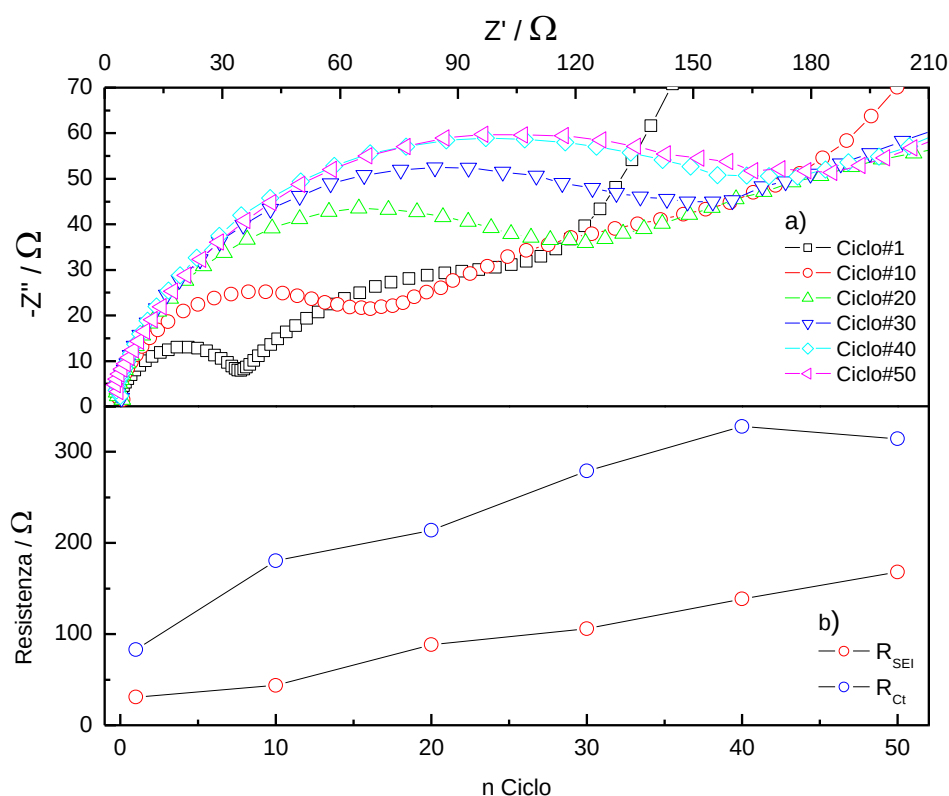


Figura 29 Spettroscopia elettrochimica d'impedenza su elettrodo Sn/RGO in elettrolita LiTFSI 1 M + LiNO₃ 0.1 M in DOL:DME 1:1: a) grafico di Nyquist a diverso numero di cicli b) fit dei dati di impedenza

In

Figura 29b è riportato il fit dei valori che sia per quanto riguarda la resistenza dello strato di passivazione (R_{SEI}), sia per quanto riguarda quella al trasferimento di carica (R_{Ct}), mostrano un aumento costante di entrambi i valori nel corso dei 50 cicli. Questo comportamento è indice di una rapida degradazione della morfologia dell'interfaccia, con aumento dell'area esposta e perdita di contatto delle nanoparticelle di Sn con il collettore di corrente.

3 Conclusioni

Durante il progetto sono stati analizzate le performance di elettroliti alternativi ottimizzati per sistemi Li-S con anodi compositi a base Si/RGO e Sn/RGO nell'ottica di sviluppo di sistemi di storage elettrochimico ad alta energia per la prossima generazione di batterie a Li. I risultati basati su test galvanostatici e spettroscopia elettrochimica d'impedenza, mostrano che l'elettrolita standard LiPF₆ 1 M in EC:DMC 1:1 con eventuale presenza di additivo VC al 2% p/p, usato come riferimento, mantiene le prestazioni elettrochimiche migliori. Tra le formulazioni alternative proposte il sistema LiTFSI + LiNO₃ in DOL:DME è quella che evidenzia maggiori capacità e reversibilità, con un comportamento dell'interfaccia abbastanza stabile nel caso dell'elettrodo Si/RGO.

In ogni caso sono necessari studi più approfonditi per confermare e/o migliorare le prestazioni dei sistemi studiati.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Ohzuku., "Silicon-Based Negative Electrode for High-Capacity Lithium-Ion Batteries: "SiO"-Carbon Composite", J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A417.
2. M. N. Obrovac, L. J. Krause, "Reversible cycling of crystalline silicon powder", J. Electrochem. Soc., 154(2007), A103-A108.
3. F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili, "Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications", J. Power Sources, 269 (2014), 873-882.
4. N. Pereira, L. Klein, G. Amatucci, "Particle Size and multiphase effects on cycling stability using tin-based materials", Solid State Ionics, 167(2004), 29-40.
5. A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, "High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries", Electrochimica Acta, 137 (2014), pp. 228-234.
6. I.A. Courtney, J.R. Dahn, "Electrochemical and In-situ X-Ray Diffraction studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites", J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2045-2052.

5 Lista delle Abbreviazioni

1. DMC - Dimetilcarbonato
2. DME - Dimetossietano
3. DOL – 1,3-diossolano
4. EC - Etilencarbonato
5. EIS – Spettroscopia Elettrochimica d'Impedenza
6. FTIR – Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier
7. GOX – Grafene Ossido
8. LiTFSI – Litio Bis(trifluorometan)sulfonimide
9. Pyr₁₄TFSI - 1-butil-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometansulfonil)imide
10. RGO – Grafene Ossido Ridotto
11. TEGDME - Tetraethyleneglicol dimetiletere
12. TGA – Analisi Termogravimetrica
13. XRD – Diffrazione a Raggi X

Allegato- Curriculum Università di Camerino (Unicam)

Personale

Il gruppo di ricerca dell'Università di Camerino (Unicam) è costituito da:

F. Nobili (Ricercatore Confermato)

R. Tossici (Ricercatore Confermato)

3 Studenti di Dottorato e 1 Assegnista di Ricerca

Esperienze del Gruppo di Ricerca

Elettrochimica, elettro-analitica, spettro-elettrochimica applicate a batterie Li-ione, Na-ione e celle a combustibile tipo PEM.

Strumentazioni di laboratorio

Dry-box. Due potenziometri/galvanostati multicanale tipo VMP, vari galvanostati/potenziosati singoli. Forni ad atmosfera controllata. Camere ambientali, Stazioni prova celle a combustibile. Spettrofotometri.

Pubblicazioni ultimi cinque anni

- 1) Zarrabeitia Maider, Nobili Francesco, Munoz-Marquez Miguel Angel, Rojo Teofilo, Casas-Cabanas Montse (2016). Direct observation of electronic conductivity transitions and solid electrolyte interphase stability of Na₂Ti₃O₇ electrodes for Na-ion batteries. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 30, p. 78-83, ISSN: 0378-7753, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.112
- 2) Witkowska Agnieszka, Giuli Gabriele, Renzi Marco, Marzorati Stefania, Yiming Wubulikasimu, Nobili Francesco, Longhi Mariangela (2016). Fe local structure in Pt-free nitrogen-modified carbon based electrocatalysts: XAFS study. JOURNAL OF PHYSICS. CONFERENCE SERIES, vol. 712, ISSN: 1742-6588, doi: 10.1088/1742-6596/712/1/012131
- 3) Rezvani S. J., Ciambezi M., Gunnella R., Minicucci M., Muñoz M. A., Nobili F., Pasqualini M., Passerini S., Schreiner C., Trapananti A., Witkowska A., Di Cicco A. (2016). Local Structure and Stability of SEI in Graphite and ZFO Electrodes Probed by As K-Edge Absorption Spectroscopy. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. C, NANOMATERIALS AND INTERFACES, vol. 120, ISSN: 1932-7447, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11798
- 4) Renzi M., D'Angelo G., Marassi R., Nobili F. (2016). Low platinum loading cathode modified with Cs₃H₂PMo₁₀V₂O₄₀ for polymer electrolyte membrane fuel cells. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 327, p. 11-20, ISSN: 0378-7753, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.024
- 5) Renzi Marco, Mignini Pasqualina, Giuli Gabriele, Marassi Roberto, Nobili Francesco (2016). Rotating disk electrode study of Pt/Cs₃HPMo₁₁V₄₀ composite catalysts for performing and durable PEM fuel cells. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 41, p. 11163-11173, ISSN: 0360-3199, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.194
- 6) Prosini Pier Paolo, Carewska Maria, Tarquini Gabriele, Maroni Fabio, Birrozzi Agnese, Nobili Francesco (2015). A high-voltage lithium-ion battery prepared using a Sn-decorated reduced graphene oxide anode and a LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode. IONICS, ISSN: 0947-7047, doi: 10.1007/s11581-015-1577-x
- 7) Prosini Pp, Carewska M, Maroni F, Tossici R, Nobili F (2015). A lithium-ion battery based on LiFePO₄ and silicon/reduced graphene oxide nanocomposite. SOLID STATE IONICS, vol. 283, p. 145-151, ISSN: 0167-2738, doi: 10.1016/j.ssi.2015.10.001
- 8) Birrozzi Agnese, Maroni Fabio, Raccichini Rinaldo, Tossici Roberto, Marassi Roberto, Nobili Francesco (2015). Enhanced stability of SnSb/graphene anode through alternative binder and electrolyte additive for lithium ion batteries application. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 294, p. 248-253.
- 9) Di Cicco Andrea, Giglia Angelo, Gunnella Roberto, Koch Stephan L., Mueller Franziska, Nobili Francesco, Pasqualini Marta, Passerini Stefano, Tossici Roberto, Witkowska Agnieszka (2015). SEI Growth and Depth

Profiling on ZFO Electrodes by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. *ADVANCED ENERGY MATERIALS*, doi: 10.1002/aenm.201500642.

- 10) Yiming Wubulikasimu, Gabriele Giuli, Arianna Moretti, Francesco Nobili, Karl Thomas Fehr, Eleonora Paris, Roberto Marassi (2015). Synthesis and characterization of Zn-doped LiFePO₄ cathode materials for Li-ion battery. *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS*, vol. 155, p. 191-20.
- 11) A. Moretti, F. Maroni, I. Osada, F. Nobili, S. Passerini (2015). V₂O₅ Aerogel as a Versatile Cathode Material for Lithium and Sodium Batteries. *CHEMELECTROCHEM*, vol. 2, p. 529-537.
- 12) F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili (2014). Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 269, p. 873-882.
- 13) Agnese Birrozzi, Rinaldo Raccichini, Francesco Nobili, Mario Marinaro, Roberto Tossici, Roberto Marassi (2014). High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries. *ELECTROCHIMICA ACTA*, vol. 137, p. 228-234.
- 14) Giuseppe Antonio Elia, Francesco Nobili, Roberto Tossici, Roberto Marassi, Alberto Savoini, Stefania Panero, Jusef Hassoun (2014). Nanostructured tin-carbon/ LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ lithium-ion battery operating at low temperature. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 275, p. 227-233.
- 15) M. Secchiaroli, F. Nobili, R. Tossici, G. Giuli, R. Marassi (2014). Synthesis and electrochemical characterization of high rate capability Li₃V₂(PO₄)₃/C prepared by using poly(acrylic acid) and D-(+)-glucose as carbon sources. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 275, p. 792-798.
- 16) Arianna Moretti, Fabio Maroni, Francesco Nobili, Stefano Passerini (2014). V₂O₅ electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 293, p. 1068-1072.
- 17) M. Marinaro, F. Nobili, A. Birrozzi, S.K. Eswara Moorthy, U. Kaiserb, R. Tossici, R. Marassi, "Improved low-temperature electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂ composite anodes for Li-ion batteries", *El. Acta* 109 (2013) 207-21.
- 18) F. Nobili, I. Meschini, M. Mancini, R. Tossici, R. Marassi, F. Croce, "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior", *El. Acta* 107 (2013) 85-92.
- 19) I. Meschini, F. Nobili, M. Mancini, R. Marassi, R. Tossici, A. Savoini, M.L. Focarete, F. Croce, "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium batteries", *J. Power Sources* 226 (2013) 241-248.
- 20) M. Marinaro, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, "Microwave-assisted synthesis of carbon (Super-P) supported copper nanoparticles as conductive agent for Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Lithium-ion batteries", *El. Acta* 89 (2013) 555-560.
- 21) M. Marinaro, M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, L. Damen, R. Marassi, "A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 222 (2013) 66-71.
- 22) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, L. Tabassan, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, "Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for Lithium ion batteries prepared with anatase TiO₂ and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder", *El. Acta* 85 (2012) 566-571.
- 23) L. Tabassam, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural study of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *J. Power Sources* 213 (2012) 287-295.
- 24) F. Nobili, M. Mancini, P. Stallworth, F. Croce, F. Greenbaum, R. Marassi, "Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior", *J. Power Sources* 198(2012)243-250
- 25) F. Nobili, F. Croce, R. Tossici, I. Meschini, P. Reale, R. Marassi, "Sol-gel synthesis and electrochemical characterization of Mg/Zr-doped LiCoO₂ cathodes for Lithium batteries", *J. Power Sources* 197(2012)276-284.