



Ricerca di Sistema elettrico

Elettrodi nanocompositi per celle Li-ione e Na-ione. Indagini preliminari di stabilità strutturale e interfacciale

A. Staffolani, G. Carbonari, R. Tossici, F. Nobili, M. Moreno



ELETTRODI NANOCOMPOSITI PER CELLE LI-IONE E NA-IONE. INDAGINI PRELIMINARI DI STABILITÀ STRUTTURALE E INTERFACCIALE.

A. Staffolani^a, G. Carbonari^a, R. Tossici^a, F. Nobili^a, M. Moreno^b

^a Università degli Studi di Camerino

^b ENEA

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Elettrodi nanocompositi per celle Li-ione e Na-ione. Indagini preliminari di stabilità strutturale e interfacciale"

Responsabile scientifico ENEA: Margherita Moreno

Responsabile scientifico Università di Camerino: Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE	5
2.1.1 <i>Sintesi dei materiali attivi</i>	5
2.1.2 <i>Preparazione degli elettrodi</i>	6
2.1.3 <i>Caratterizzazioni spettroscopiche ed elettrochimiche</i>	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DI ANODI A BASE DI Si@TiO ₂ E Sn@TiO ₂ PER BATTERIE LI-IONE.....	7
2.2.1 <i>Caratterizzazione strutturale Raman</i>	7
2.2.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica EIS</i>	8
2.3 ANODI HARD CARBON PER BATTERIE NA-IONE.....	10
2.3.1 <i>Caratterizzazione strutturale Raman</i>	10
2.3.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica EIS</i>	11
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	12
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	13

Sommario

Il presente rapporto tecnico intende illustrare le eventuali modificazioni apportate alla struttura, al grado di cristallinità e al comportamento interfacciale di diversi materiali anodici per batterie Li-ione e Na-ione, attraverso l'applicazione di spettroscopia Raman e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

La spettroscopia vibrazionale Raman permette di effettuare un'analisi ad alta sensibilità sulla cristallinità di composti chimici, fornendo informazioni facilmente interpretabili basate sulle caratteristiche vibrazionali del composto in esame. La spettroscopia EIS fornisce un'informazione dettagliata sul comportamento interfacciale dell'elettrodo durante i processi redox.

Lo scopo di questo lavoro di ricerca è anche una valutazione preliminare della risposta dei materiali e degli elettrodi testati alle due diverse tecniche analitiche, al fine di una futura ottimizzazione delle metodologie sperimentali, che saranno estese anche a misurazioni *in-situ* per un monitoraggio in tempo reale del comportamento degli elettrodi e delle celle.

Sono state quindi effettuati misurazioni Raman preliminari su: polveri sintetizzate, elettrodi "fresh", elettrodi ciclati in cella (misure *ex-situ*). Le misurazioni di impedenza sono state invece effettuate in coin-cell tipo 2032.

Per le celle Li-ione sono stati caratterizzati anodi a base di materiali nanocompositi Si/TiO₂ e Sn/TiO₂. Per le celle Na-ione è stata effettuata una caratterizzazione preliminare su anodi compositi a base di hard carbon derivato da buccia di patate - Potato Peels-Derived Hard Carbon.

(rapporto materiale attivo:agente conduttivo SC65:binder PAA pari a 70:20:10 m/m). Per celle Na-ione è stato utilizzato elettrolita NaClO₄ in Etilen Carbonato-Propilen Carbonato (1:1). Per le celle Li-ione è stato utilizzato elettrolita LiPF₆ in Etilen Carbonato:Dimetil Carbonato (1:1 + 2% di Vinilen Carbonato in peso).

1 Introduzione

La produzione e l'accumulo di energia sono tra le principali questioni chiave presenti nella vita di tutti i giorni, e diversi studi su dispositivi in grado di sopperire all'aumento della domanda di sistemi energetici per i dispositivi portatili e per lo sviluppo di veicoli a emissioni zero sono stati effettuati per migliorarne le prestazioni, in particolare per quanto riguarda le batterie ricaricabili Li-ione, già affermatesi commercialmente, e quelle Na-ione, ancora in fase di studio come potenziali sostitute delle prime, data la maggiore abbondanza e il minore costo del sodio [1,2]. Tuttavia, entrambe le tecnologie sono in fase di continuo studio, e di particolare interesse sono risultati essere i materiali anodici.

Per quanto concerne le batterie Li-ione, la ricerca è focalizzata sulla formulazione di materiali che possano sostituire gli attuali anodi carboniosi, nella speranza di ottenere capacità specifiche superiori [3], tra i quali hanno suscitato particolare interesse elementi che adottano un processo di alligazione con il litio come silicio (Si) o stagno (Sn), le cui capacità specifiche teoriche sono molto maggiori rispetto a quelle della semplice grafite [4,5]. È stato dimostrato che questi materiali possono essere dispersi in matrici inorganiche per limitare la massiccia espansione volumica che accompagna i processi di carica/scarica [6,7].

Per quanto concerne possibili anodi per batterie Na-ione, per le quali non è possibile utilizzare grafite a causa del maggiore raggio ionico del sodio [8,9], la ricerca ha volto lo sguardo verso i cosiddetti "hard carbon" hanno mostrato buone prestazioni in termini di capacità specifica e stabilità ciclica [10,11], grazie al meccanismo di inserzione degli ioni sodio detto "house-of-cards" [12]. Inoltre, carboni amorfi di questo tipo presentano anche il vantaggio di poter essere preparati a partire da biomassa di scarto.

In questo lavoro di ricerca sono riportate caratterizzazioni preliminari di materiali attivi ed elettrodi per batterie Li-ione e Na-ione mediante tecniche Raman e spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS), al fine di caratterizzare eventuali modificazioni chimiche, strutturali ed interfacciali dei materiali in esame in seguito a cicli di carica/scarica. Sono stati caratterizzati polveri, elettrodi appena preparati ("fresh") ed elettrodi ciclati per misure *ex-situ*. I risultati ottenuti consentono di effettuare una valutazione preliminare sull'applicabilità di tali tecniche ai materiali in esame, nell'ottica di una possibile ottimizzazione futura delle metodologie di analisi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

2.1.1 Sintesi dei materiali attivi

Si@TiO₂. Silicio nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm) è stato disperso in isopropanolo mediante ultrasuoni e tramite l'aggiunta di Triton X-100 [6]. Dopo 2h di agitazione magnetica, sono stati aggiunti 1.1 ml di isopropossido di titanio insieme a 0.5 ml di acqua ultrapura, e 0.3 ml di NH₄OH (30%). Per favorire l'idrolisi del isopropossido di titanio, la temperatura è stata alzata ad 80 °C per 1h, e poi abbassata a 70 °C in modo da far evaporare tutto l'isopropanolo. La polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in una fornace tubolare a 600 °C per 4h (velocità di riscaldamento = 5 °C min⁻¹) sotto flusso di Argon.

Sn@TiO₂. È stata applicata una identica procedura, in cui il silicio è stato sostituito da stagno nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm).



Figura 1. Sintesi dei composti Si@TiO₂ e Sn@TiO₂.

PPDHC. Usando bucce di patate come precursori, circa 160 g di materiale sono stati pesati e messi ad essiccare in stufa per 72h a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dopo macinazione in un mortaio d'agata, la polvere è stata dispersa in 105 g di $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ (85 wt. %) per 3 giorni ottenendo una sospensione che è stata successivamente filtrata e lavata con acqua ultrapura fino ad ottenere un pH neutro. Dopo un ulteriore essiccamento in stufa a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ per una notte, il materiale è stato calcinato in un forno tubolare a $T = 970\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 6h in atmosfera di Ar (velocità di riscaldamento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e successivamente messo in una giara d'agata con palline di agata per il ball-milling ad una velocità di 400 rpm per 3h al fine di ottenere particelle più piccole.

2.1.2 Preparazione degli elettrodi

Gli elettrodi per celle Li-ione sono stati realizzati utilizzando acido poliacrilico (PAA – M_w 450000) come binder e Super C65 (Imerys) come agente conduttivo. In particolare, gli slurries sono stati preparati disperdendo i rispettivi materiali attivi (Si@TiO_2 o Sn@TiO_2), il carbone conduttivo (Super C65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo: agente conduttivo: binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm . Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ per circa 2h.

Gli elettrodi per celle Na-ione sono stati realizzati utilizzando il sale di sodio della carbossimetilcellulosa (Na-CMC, Sigma-Aldrich, $M_w = 25000$, D.S. = 0.9) come binder e Super C65 (Imerys) come agente conduttivo. In particolare, gli slurries sono stati preparati disperdendo il materiale attivo, il carbone conduttivo (SuperC65) e il binder in H_2O ultrapura in un rapporto di 80:10:10 (materiale attivo: agente conduttivo: binder). La miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Al metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 150 μm . Lo strato ottenuto è stato lasciato ad asciugare a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ per circa 2h.

2.1.3 Caratterizzazioni spettroscopiche ed elettrochimiche

Le strutture ed il grado di cristallinità dei materiali sono state caratterizzate tramite spettroscopia vibrazionale Raman, utilizzando uno spettrometro iHR320 con una sorgente laser a 633 nm, direttamente sulle polveri sintetizzate o su elettrodi compositi, appena preparati o dopo ciclazione (*ex-situ*).

Gli elettrodi da sottoporre alle misure Raman *ex-situ* sono stati assemblati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok (diametro 9 mm), utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante e Li metallico come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento e fibra di vetro Whatman GF-A come separatore. Per le celle Li-ione è stata usata come elettrolita una soluzione 1M di LiPF_6 in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato (EC:DMC) 1:1 v/v + 2% Vinilen Carbonato (VC) come additivo. Per le celle Na-ione è stata utilizzata una soluzione 1M di NaClO_4 in Etilen Carbonato: Propilen Carbonato 1:1 v/v. Sono stati effettuati, su workstation VMP-3 con software di controllo EC-Lab (entrambi Bio-Logic), 10 cicli di carica/scarica mediante protocollo constant current/constant voltage (CC/CV, cicli galvanostatici seguiti da step potenziostatico di equilibratura). È stata applicata una corrente costante di 500 mA g^{-1} in un intervallo di potenziale compreso tra 0.01 V e 1 V per Si@TiO_2 e tra 0.01 V e 3 V per Sn@TiO_2 in celle Li-ione. È stata applicata una corrente costante di 300 mA g^{-1} in un intervallo di potenziale tra 0.005 V e 2 V per il materiale PPDHC in celle Na-ione. Dopo aver completato i cicli, le celle sono state disassemblate (al valore massimo di potenziale) e gli elettrodi lavoranti sono stati lavati in DMC e posti in portacampione a tenuta per effettuare le misure Raman. Tutte le operazioni di assemblaggio o smontaggio delle celle e di lavaggio degli elettrodi sono state eseguite in atmosfera inerte (Ar) tramite l'uso di un glove box.

Le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica sono state effettuate su workstation VMP-3 Bio-Logic, utilizzando coin-cell 2032 con elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante (diametro 9 mm), Li o Na metallico come contro-elettrodo (diametro 16 mm) e fibra di vetro Whatman GF/A come separatore. Per le celle Li-ione è stata usata come elettrolita una soluzione 1M di LiPF_6 in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato (EC:DMC) 1:1 v/v + 2% Vinilen Carbonato (VC) come additivo. Per le celle Na-ione è stata utilizzata una soluzione 1M di NaClO_4 in Etilen Carbonato: Propilen Carbonato 1:1 v/v.

Le misure sono state registrate al primo ciclo e poi ogni 10 cicli di carica/scarica, a valori di potenziale pari a $E = 0.01$ V vs. Li in scarica e $E = 1$ V vs. Li in carica per celle Li-ione, e $E = 0.02$ V vs. Na in scarica e $E = 1$ V vs. Na in carica per celle Na-ione. Tutte le misure di impedenza sono state effettuate, dopo step potenziostatici ai valori di potenziale indicati (della durata di 3h per permettere il raggiungimento dell'equilibrio da parte degli elettrodi), applicando una perturbazione sinusoidale di ± 5 mV in un range di frequenze tra 101 KHz a 9 mHz. Tutte le misure sono state effettuate a $T = 25$ °C.

2.2 Caratterizzazione di anodi a base di Si@TiO_2 e Sn@TiO_2 per batterie Li-ione

2.2.1 Caratterizzazione strutturale Raman

Si@TiO_2

L'analisi Raman per il materiale Si@TiO_2 (Figura 2) evidenzia sia le due bande caratteristiche del silicio cristallino, localizzate a 520 cm^{-1} e 936 cm^{-1} , sia le bande D e G caratteristiche dei materiali carboniosi, rispettivamente a 1343 cm^{-1} e 1589 cm^{-1} . Queste ultime sono presenti nelle polveri a causa della decomposizione del tensioattivo Triton X-100 (utilizzato durante la sintesi) durante il trattamento termico in atmosfera inerte. Le bande relative al carbonio aumentano di intensità nell'elettrodo *fresh* a causa dell'aggiunta di carbone conduttivo (Super C65) durante la formulazione dell'elettrodo. Le bande relative al materiale attivo (Si) sono praticamente inalterate (anche le intensità assolute coincidono), a testimonianza di una buona reversibilità. Le bande relative al carbone perdono invece di intensità relativa dopo la ciclazione. Una possibile spiegazione per l'abbassamento di intensità delle bande relative al carbone amorfo può essere ipotizzata in un deterioramento della struttura del carbone amorfo, a seguito dei processi di accumulo e rilascio del Li in cui esso è coinvolto nel range di potenziale in esame. Non sono visibili bande relative alla matrice di TiO_2 (la cui presenza è stata comunque confermata da analisi XRD in ricerche precedenti).

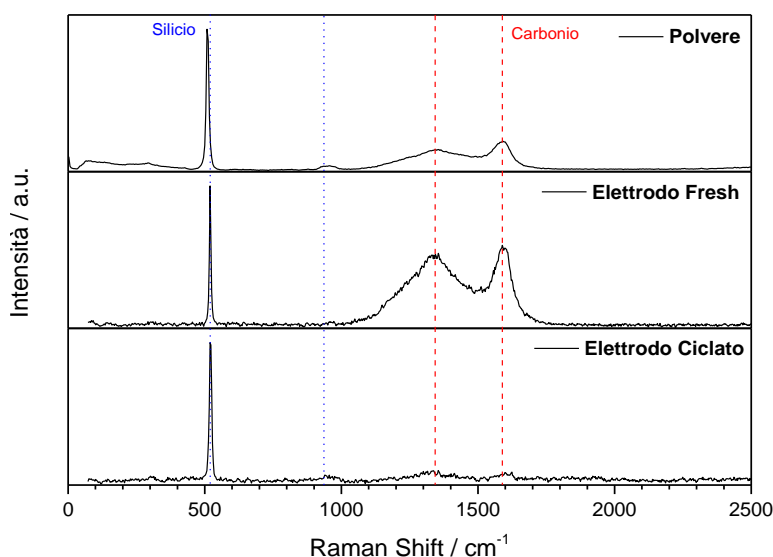


Figura 2. Caratterizzazione Raman di Si@TiO_2 .

Sn@TiO_2

Nell'analisi Raman per il materiale Sn@TiO_2 (Figura 3) è possibile osservare le bande relative al TiO_2 , nel polimorfo anatasio a 156 cm^{-1} (Eg1), 408 cm^{-1} (Bg1) e 610 cm^{-1} (Eg3), e nel polimorfo rutilio a 239 cm^{-1} e 429 cm^{-1} . Nella regione tra 200 cm^{-1} e 650 cm^{-1} cadono di solito anche le bande relative a Sn e ossidi di Sn, che quindi possono essere parzialmente sovrapposte alle bande dei polimorfi del TiO_2 . Sono inoltre presenti le caratteristiche bande D e G dei materiali carboniosi, rispettivamente a 1338 cm^{-1} e 1589 cm^{-1} . Anche in

questo caso, la presenza delle bande del carbonio è dovuta alla decomposizione termica del Triton X-100 e, nel caso delle misure effettuate sugli elettrodi, all'aggiunta dell'agente conduttivo Super C65.

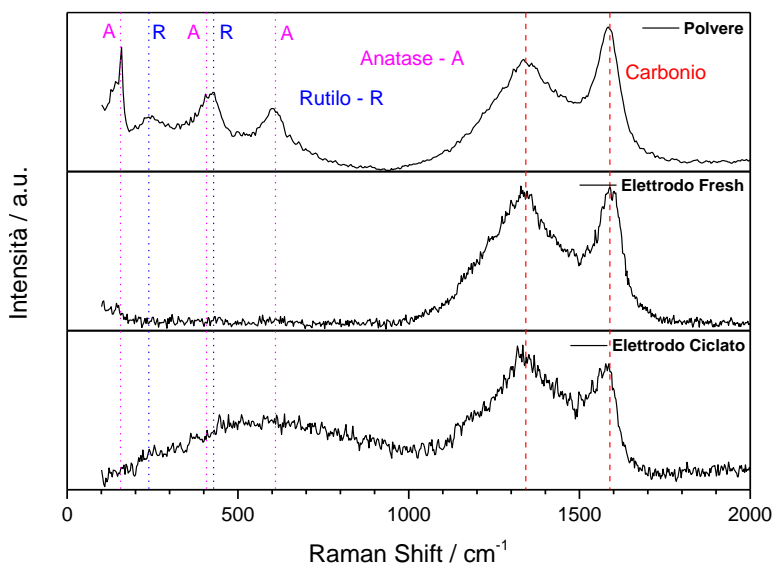


Figura 3. Caratterizzazione Raman di Sn@TiO₂.

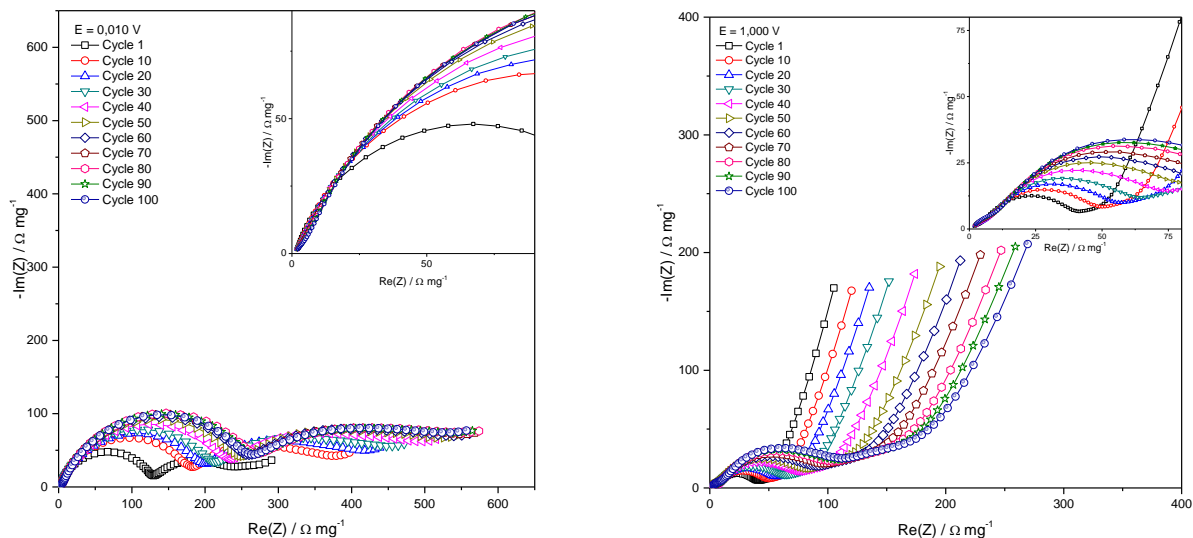
In generale possiamo osservare che, tanto per il materiale composito Si@TiO₂ quanto per Sn@TiO₂, si osserva la diminuzione di intensità di alcune bande quando si passa dalla polvere all'elettrodo *fresh* e all'elettrodo ciclato. Questo comportamento può essere attribuito a: (i) effetto dell'aggiunta di carbone nella formulazione degli elettrodi che provoca una diminuzione dell'intensità relativa delle altre bande; (ii) perdita di componenti del materiale attivo durante la ciclazione; (iii) modificazioni o deterioramento della struttura del materiale attivo, ma anche della matrice di TiO₂ o del carbone amorfo a seguito dei processi di accumulo e rilascio del Li in cui sono coinvolti nel range di potenziale in esame; (iv) presenza residua di Li nell'elettrodo teoricamente delitiato; (v) parziale copertura di alcuni segnali, dovuta alla possibile presenza di elettrolita residuo negli elettrodi ciclati.

Alla luce di questi risultati, si rende necessaria una ottimizzazione della metodologia di preparazione dei campioni e di misurazione (eventualmente da approfondire anche mediante misure *in-situ*).

2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica EIS

Si@TiO₂

In Figura 4 sono riportati i diagrammi di Nyquist acquisiti ai potenziali E = 0.01 V (fine del processo di litiazione) e E = 1 V (fine del processo di delitiazione del Si, Li presente nella fase TiO₂).



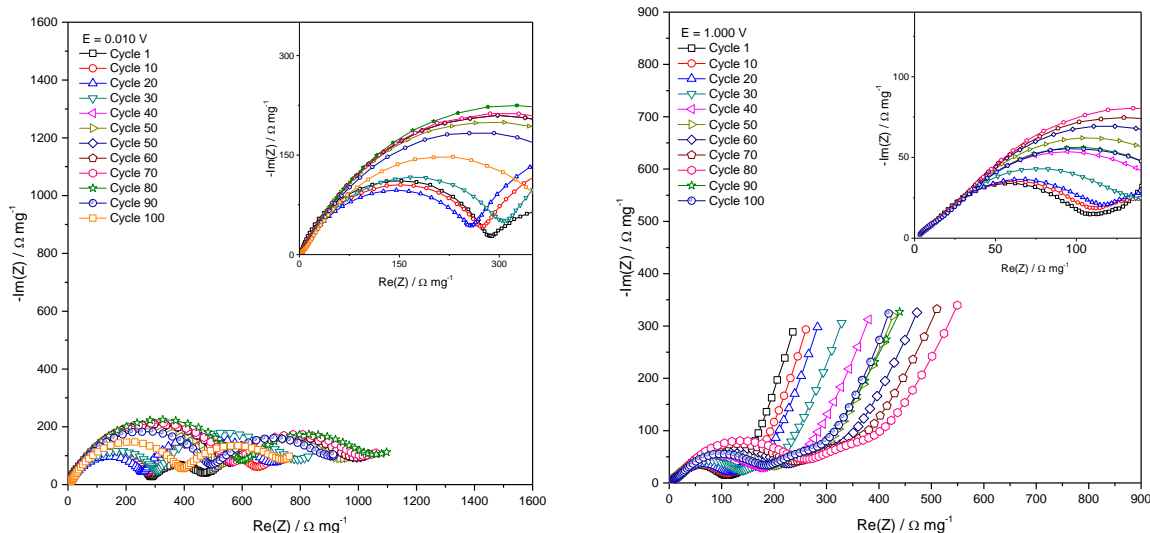
(a)
(b)

Figura 4. Caratterizzazione EIS di Si@TiO₂. (a) E = 0.01 V vs. Li. (b) E = 1 V vs. Li.

In tutti gli spettri di impedenza si evidenziano alcune caratteristiche comuni: (i) un arco ad elevate frequenze (particolarmente visibile nei riquadri ingranditi) che descrive lo strato di passivazione, parzialmente coperto da (ii) un semicerchio a frequenze intermedie che descrive il meccanismo di *charge-transfer* e l'accumulo di carica sul doppio strato elettrico. Le principali differenze sono invece: (i) un'impedenza più elevata per l'elettrodo completamente litiato (0.01 V) rispetto a quello in cui il Si è completamente delitiato (1 V); (ii) la prominente del tratto diagonale a basse frequenze, poi tendente a una linea verticale, che descrive la diffusione a un elettrodo bloccante, per l'elettrodo a 1 V, indice che a questo valore di potenziale il materiale non è in grado di scambiare ioni Li⁺. Inoltre, l'ulteriore arco a basse frequenze per l'elettrodo a E = 0.01 V, può descrivere: (i) la diffusione a un elettrodo non bloccante, indice che a questo valore di potenziale il Si e la matrice di C possono scambiare ione Li⁺, oppure (ii) la presenza di un ulteriore processo interfacciale a carico della lega Li-Si. A questo potenziale è infatti possibile la formazione della fase cristallina Li₁₅Si₄ [6], che potrebbe impattare tanto sulla conducibilità globale del materiale e dell'elettrodo (fornendo così una possibile spiegazione dei valori di impedenza superiori rispetto a quelli osservati a E = 1 V), quanto sulla presenza di ulteriori interfacce; (iii) non è da escludere che l'ulteriore semicerchio rappresenti il contributo al *charge-transfer* del contro elettrodo di Li (che sarebbe coperto dal tratto diffusivo a E = 1 V). La risposta di impedenza degli elettrodi va dunque approfondita con misure su celle a tre elettrodi (con geometria ottimizzata per evitare artefatti dovuti a possibili inhomogeneità del campo elettrico), al fine di essere sicuri dell'esclusione del contributo dell'elettrodo di Li. Per quanto riguarda l'evoluzione del comportamento dell'elettrodo in funzione del numero dei cicli, si osserva a entrambi i potenziali un aumento dell'impedenza totale dell'elettrodo, e soprattutto di quella a frequenze intermedie, indice che il deterioramento dei fenomeni interfacciali è da attribuirsi più all'interfaccia elettrodo/elettrolita coinvolta nel processo di *charge-transfer* che alla crescita dello strato di passivazione.

Sn@TiO₂

Per l'elettrodo Sn@TiO₂ si osserva un comportamento a E = 0.01 V (Fig. 5a) e E = 1 V (Fig. 5b) del tutto analogo a quello osservato per l'elettrodo Si@TiO₂, con una maggior rilevanza del semicerchio a basse frequenze osservato a E = 0.01 V. Anche per il comportamento in funzione del numero dei cicli, si osserva una tendenza analoga, con un aumento relativo dell'impedenza globale di entità paragonabile (come si può osservare chiaramente confrontando Fig. 4b e Fig. 5b). Infine, anche in questo caso l'utilizzo di una cella a tre elettrodi con geometria ottimizzata potrebbe permettere di valutare più accuratamente il contributo dell'elettrodo di Li.



(a) (b)

Figura 5. Caratterizzazione EIS di Sn@TiO₂. (a) E = 0.01 V vs. Li. (b) E = 1 V vs. Li.

2.3 Anodi hard carbon per batterie Na-ione

2.3.1 Caratterizzazione strutturale Raman

Dall'analisi Raman mostrata in Figura 6 è possibile osservare le bande D e G caratteristiche degli hard carbon rispettivamente a 1340 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} . Le due bande sono indice dei difetti presenti nella struttura (banda D) e del grado di grafittizzazione (banda G), ed il loro rapporto D/G può essere sfruttato per valutare il grado di cristallinità del materiale sintetizzato. La polvere di partenza presenta un rapporto tra le intensità delle bande D e G pari a 0.96, valore che aumenta negli elettrodi a causa dell'aggiunta di carbone disordinato Super C65 come agente conduttivo. Non si osservano differenze significative tra l'elettrodo fresh e l'elettrodo ciclato. Ciò indica una stabilità strutturale del materiale attivo al procedere della ciclazione (sarebbe comunque necessario approfondire l'evoluzione della struttura dopo un numero maggiore di cicli).

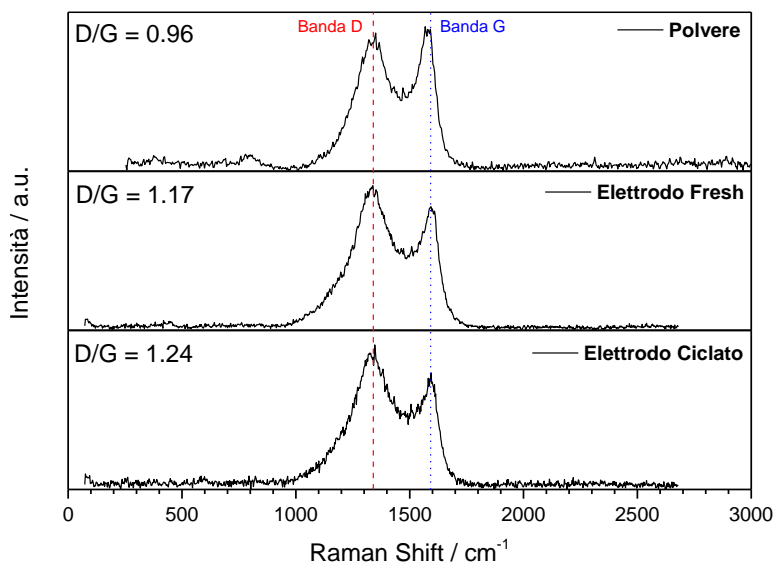
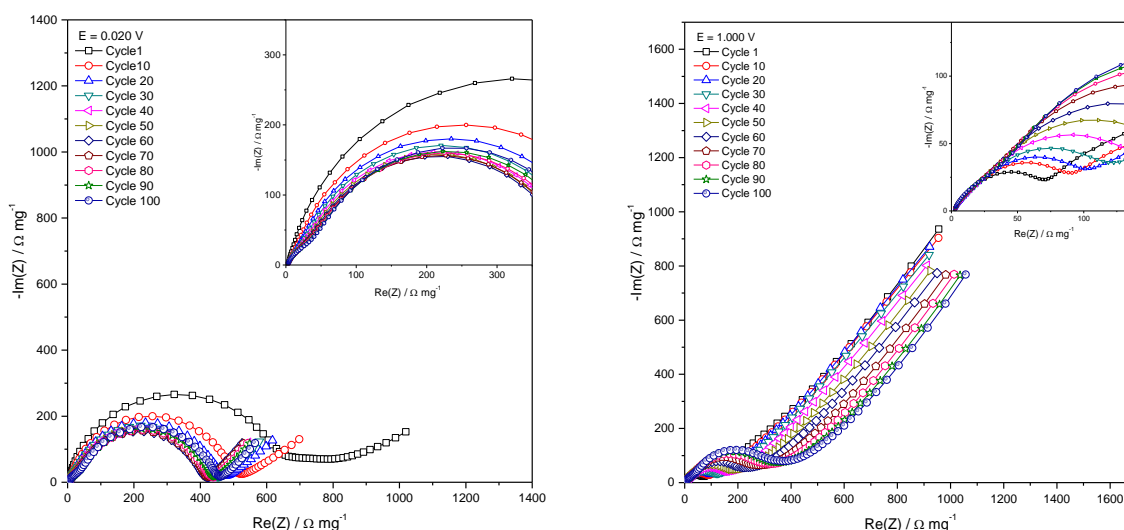


Figura 6. Caratterizzazione Raman di PPDHC.

2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica EIS

Come si può osservare in Figura 7, anche nei diagrammi di Nyquist ottenuti da misure EIS su celle Na-ione si possono osservare i due semicerchi a alte e medie frequenze che descrivono, rispettivamente, la presenza dello strato di passivazione e il meccanismo di *charge-transfer* accoppiato alla formazione del doppio strato elettrico. A frequenze basse si osserva il caratteristico comportamento diffusivo descritto dalla linea a 45°. A differenza delle misure effettuate in celle Li-ione sui materiali ad alloying Si@TiO₂ e Sn@TiO₂, non si osserva in questo caso nessun semicerchio a basse frequenze. Questa differenza di comportamento può essere ascritta ai due differenti meccanismi con cui gli elettrodi accumulano Li o Na, rispettivamente: (i) formazione di leghe con transizioni di fase (e quindi presenza di diverse fasi e interfacce) nel caso dell'accumulo di Li da parte di Si@TiO₂ e Sn@TiO₂; (ii) interazioni prevalentemente superficiali senza transizioni di fase nel caso dell'accumulo di Na (meccanismo *house of card*) da parte del carbone amaro PPDHC.



(a)

(b)

Figura 7. Caratterizzazione EIS di PPDHC. (a) E = 0.02 V vs. Na. (b) E = 1 V vs. Na.

3 Conclusioni

Le misure Raman hanno permesso una valutazione preliminare della risposta da parte della tecnica alle modifiche strutturali e morfologiche indotte dalla ciclazione degli elettrodi.

Per quanto riguarda il carbone amaro, utilizzato sia come materiale attivo (PPDHC) per elettrodi Na-ione che come additivo conduttore (Super C65) in elettrodi Li-ione e Na-ione, le bande D e G costituiscono un segnale analitico che può essere monitorato al procedere della ciclazione, fornendo quindi una indicazione affidabile sull'eventuale evoluzione della struttura carboniosa. In particolare, si è evidenziato che il carbone derivato da scarti alimentari PPDHC mantiene la sua struttura dopo la ciclazione.

Si è inoltre osservata una risposta ottimale del Si al procedere della ciclazione, mentre per lo Sn e per la matrice di TiO₂ la progressiva riduzione dell'intensità dei picchi può essere dovuta a un deterioramento della loro struttura o, sperimentalmente, della loro risposta in presenza di altri componenti negli elettrodi o di elettrolita residuo. Ulteriori studi sono quindi necessari per ottimizzare la metodologia di misurazione, soprattutto ricorrendo a misure *in-situ*.

Dalle misure di impedenza, per tutti gli elettrodi analizzati si è osservato un comportamento comune, con semicerchi ad alte e medie frequenze nei diagrammi di Nyquist dovuti alla presenza dello strato di

passivazione e al meccanismo di *charge-transfer* interfacciale accoppiato con la formazione del doppio strato elettrico, oltre a tratti diffusivi alle basse frequenze.

Si è osservato inoltre per tutti gli elettrodi un incremento generale dell'impedenza al procedere dei cicli galvanostatici, indice di un progressivo deterioramento del comportamento interfacciale, soprattutto per quanto riguarda il processo di *charge-transfer*.

La tecnica ha inoltre permesso di evidenziare le differenze tra i due meccanismi coinvolti nei materiali analizzati per celle Li-ione e Na-ione, rispettivamente *alloying* Li-Si e Li-Sn per Si@TiO₂ e Sn@TiO₂ e accumulo alla superficie e nei pori del carbone amorfo mediante meccanismo *house of cards* per PPDHC.

Infine, l'utilizzo di celle a due elettrodi non ha evidenziato contributi importanti da parte dei contro elettrodi di Li e Na. Per più accurati sviluppi futuri, si rende però necessaria l'adozione di celle a tre elettrodi con geometria ottimizzata.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5884–5901. doi:10.1039/c2ee02781j.
- [2] I. Hasa, R. Verrelli, J. Hassoun, Transition metal oxide-carbon composites as conversion anodes for sodium-ion battery, *Electrochim. Acta.* 173 (2015) 613–618. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.107.
- [3] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature.* 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [4] M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, *Chem. Rev.* (2014) 11444–11502.
- [5] 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, *Electrochim. Acta.* 107 (2013) 85–92. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.150.
- [6] F. Maroni, G. Carbonari, F. Croce, R. Tossici, F. Nobili, Anatase TiO₂ as a Cheap and Sustainable Buffering Filler for Silicon Nanoparticles in Lithium-Ion Battery Anodes, *ChemSusChem.* (2017). doi:10.1002/cssc.201701431.
- [7] G. Carbonari, F. Maroni, A. Birrozzi, R. Tossici, F. Croce, F. Nobili, Synthesis and characterization of Si nanoparticles wrapped by V₂O₅ nanosheets as a composite anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 281 (2018) 676–683. doi:10.1016/j.electacta.2018.05.094.
- [8] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 3432–3448. doi:10.1002/anie.201410376.
- [9] H. Kang, Y. Liu, K. Cao, Y. Zhao, L. Jiao, Y. Wang, H. Yuan, Update on anode materials for Na-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 17899–17913. doi:10.1039/c5ta03181h.
- [10] D.A. Stevens, J.R. Dahn, High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1271. doi:10.1149/1.1393348.
- [11] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859–3867. doi:10.1002/adfm.201100854.
- [12] C. Bommier, T.W. Surta, M. Dolgos, X. Ji, New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon, *Nano Lett.* 15 (2015) 5888–5892. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01969.

5 Abbreviazioni ed acronimi

EC: Etilene Carbonato

DMC: Dimetil Carbonato

PC: Propilen Carbonato

VC: Vinilen Carbonato

PAA: Acido Poliacrilico

Na-CMC: sale sodico della Carbossimetilcellulosa

PPDHC: Hard Carbon derivato da bucce di patata

XRD: Diffrattometria a raggi X

EIS: Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica