



Ricerca di Sistema elettrico

Ricerca di materiali anodici per batterie litio ione operanti in elettroliti organici convenzionali di elevata energia

A. Birrozzi, F. Maroni, G. Carbonari, R. Tossici, F. Nobili, R. Marassi



RICERCA DI MATERIALI ANODICI PER BATTERIE LITIO IONE OPERANTI IN ELETTROLITI ORGANICI
CONVENZIONALI DI ELEVATA ENERGIA

A. Birrozzi, F. Maroni, G. Carbonari, R. Tossici, F. Nobili, R. Marassi (Università degli Studi di Camerino)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte alla Linea A1 all'interno dell'Accordo di collaborazione "Ricerca di materiali anodici per batterie Litio-ione e studi di base sulle batterie redox"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini



Responsabile scientifico Università degli Studi di Camerino: Roberto Marassi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE COMPOSITO RGO/Sn-1	7
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE COMPOSITO RGO/Sn-2	12
2.3 STUDIO DELLA PRE-LITIAZIONE SU ANODI CARBONE/Sn	14
2.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE COMPOSITI RGO/Sn/Sb	15
2.5 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE COMPOSITI RGO/Si (GOSIPx).....	18
2.5.1 Sintesi e caratterizzazione chimica, strutturale, morfologica dei materiali nanocompositi RGO/Si.....	19
2.5.2 Preparazione dei layer elettrodi RGO/Si e assemblaggio delle celle elettrochimiche	22
2.5.3 Sommario dei risultati ottenuti nell’ottimizzazione delle prestazioni elettrochimiche	23
2.5.4 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi contenenti binder PVDF	27
2.5.5 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi contenenti binder Na-CMC	30
2.5.6 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi contenenti binder PAA	32
2.6 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE COMPOSITI GRAFITE/Si (GRSI)	37
3 CONCLUSIONI.....	39
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	40
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	41

Sommario

Il presente rapporto costituisce una relazione sintetica sulle attività svolte dall'Unità di Ricerca Università degli Studi di Camerino, Scuola di Scienze e Tecnologie nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione tra ENEA e Università di Camerino, Scuola di Scienze e Tecnologie, riguardo all'attività di ricerca "Ottimizzazione dei metodi di preparazione dei compositi Sn/grafene, Si/grafene e Sb/grafene per la realizzazione di anodi avanzati per batterie litio-ione".

Sulla base dei risultati presentati nel rapporto ENEA RdS/2012/236 del 2012, sono illustrati i progressi ottenuti nell'ottimizzazione delle procedure di sintesi dei materiali compositi a base di grafene e Sn, Sb, Si. Particolare attenzione è dedicata all'ottimizzazione della morfologia dei materiali attivi (e in particolare delle matrici carboniose), agendo sulle procedure di sintesi, e delle formulazioni degli elettrodi, utilizzando binder quali Carbossimetil Cellulosa (CMC) e Acido Poliacrilico (PAA) alternativi al tradizionale Poli-vinilidene Fluoruro (PVdF). Inoltre, è introdotto l'uso di additivi all'elettrolita quali il Vinilene Carbonato per la stabilizzazione dell'interfaccia elettrodo-elettrolita.

Lo studio copre tutte le fasi della realizzazione e della caratterizzazione dei compositi, dalla sintesi dei materiali attivi alla loro caratterizzazione chimica, morfologica e strutturale, dalla preparazione degli elettrodi alla loro caratterizzazione elettrochimica.

Si dimostra che una parziale reticolazione del grafene ossido in fase di sintesi è efficace nel produrre una matrice carboniosa in grado di disperdere opportunamente Sn e Sb, mentre l'utilizzo come binder di acido poliacrilico a elevato peso molecolare permette di stabilizzare la morfologia degli elettrodi compositi Si/grafene. In conformità a questi approcci, è stato possibile ottenere elettrodi compositi Sn/grafene con binder PVdF e Si/grafene con binder PAA che forniscono valori stabili di capacità reversibile rispettivamente dell'ordine dei 600 mAhg^{-1} e 1000 mAhg^{-1} , ampiamente superiori alla capacità fornita da anodi tradizionali a base di grafite (372 mAhg^{-1}).

1 Introduzione

La ricerca presentata riguarda l'ottimizzazione della preparazione di anodi compositi elevata capacità a base di leghe reversibili con Li. Nel rapporto ENEA RdS/2012/236 [1] sono stati introdotti elettrodi compositi a base di Sn, Si, Sb e grafene (o più propriamente ossido di grafene ridotto, RGO, preparato per riduzione dell'ossido di grafene, GO, ottenuto a sua volta dall'ossidazione chimica della grafite). In essi i metalli Sn, Si, Sb sono il materiale attivo che forma reversibilmente leghe con il Li, mentre il grafene è utilizzato come matrice in grado di compensare le grandi variazioni di volume che hanno luogo durante la formazione-dissoluzione delle leghe Li-Sn, Li-Si, Li-Sb [2]. La problematica più grande che caratterizza gli elettrodi a lega di Li è, infatti, lo stress meccanico dovuto a variazioni di volume durante l'inserzione o deinsersione del Li nel materiale attivo [3], e che provoca la polverizzazione dell'elettrodo e la progressiva diminuzione di capacità specifica. Un'altra problematica che caratterizza questa tipologia di anodi è la grande capacità irreversibile al primo ciclo, dovuta sia alla formazione dello strato di passivazione all'interfaccia elettrodo/soluzione (Solid Electrolyte Interphase, SEI), sia alla riduzione degli ossidi dei metalli [3].

Sulla base dei risultati preliminari riportati in Rif. [1] la preparazione degli elettrodi è stata ottimizzata agendo su vari livelli di preparazione, tra cui ottimizzazione della sintesi del materiale attivo, utilizzo di binder alternativi e introduzione di additivi nell'elettrolita.

Per quanto riguarda la sintesi di compositi RGO/Sn si è tentato di diminuire la capacità irreversibile al primo ciclo (a) riducendo la presenza degli ossidi di Sn e (b) eseguendo una pre-litiazione dell'elettrodo. Per la riduzione degli ossidi si sono quindi seguite due vie: (i) la riduzione degli ossidi per via termica, aumentando la durata dell'*annealing* in atmosfera riducente del composito sintetizzato con la procedura descritta nel Rif. [1]; (ii) l'utilizzo di RGO (in sostituzione di GO) nella sintesi e la riduzione in situ dello ione Sn^{2+} con NaH_2PO_2 , in modo da ovviare allo sviluppo di ossigeno durante la riduzione di GO a RGO che avviene tramite microonde. Oltre alla riduzione degli ossidi, l'altra via per la riduzione della capacità irreversibile al primo ciclo è la pre-litiazione dell'elettrodo utilizzando polvere di Li metallico stabilizzato (Lectro Max®, FMC Lithium, USA) [4]. In una batteria reale l'utilizzo di questa polvere previene il consumo del Li al catodo durante la formazione del SEI, poiché agisce come fonte alternativa di Li.

Per la sintesi del composito RGO/Sn/Sb è stato applicato il concetto, per primo proposto da Huggins, di matrice conduttiva mista [5]. Lo scopo è di ottenere un materiale elettrodico multifase caratterizzato da una struttura microporosa che compensi le variazioni di volume delle leghe Li-metallo, in modo da ottenere una maggiore stabilità dell'elettrodo. La matrice conduttiva mista consiste nella dispersione della fase reattiva (cioè il metallo che lega il Li) all'interno di una matrice metallica conduttiva solida. Nel composito RGO/Sn/Sb le due fasi Sn e SnSb sono caratterizzate da diversi potenziali per la formazione-dissoluzione di leghe con il Li. Durante la prima riduzione, la fase SnSb, avendo un potenziale di reazione più alto (~ 0.9 V vs. ~ 0.8 V) reagisce prima dello Sn. A 0.9 V lo Sn, ancora duttile, compensa l'espansione della fase SnSb. La reazione proposta per questo meccanismo [6] è la seguente (1):



Molto spesso durante questo processo, può capitare che lo Sn sostituisca il Li in Li_3Sb , dando luogo a una soluzione solida di tipo $\text{Li}_{3x-1}\text{Sn}_x\text{Sb}$, con $0 < x < 1$. La separazione di fasi $\text{Li}_3\text{Sb}/\text{Sn}$ risultante dalla reazione contribuisce a creare una morfologia più favorevole per il composito, poiché si forma una matrice finemente dispersa costituita da un mosaico di domini di Li_3Sb e Sn. Completata la formazione di Li_3Sb , lo Sn rimanente reagisce con il Li dando luogo a varie leghe Li_xSn_y . Durante l'ossidazione è riformato SnSb, che dovrebbe limitare a sua volta l'aggregazione delle particelle di Sn.

Sono state inoltre valutate le prestazioni elettrochimiche di anodi compositi contenenti Si e materiali carboniosi [7]. Diverse metodologie di sintesi del materiale attivo e diverse formulazioni degli elettrodi sono state valutate, al fine di ottimizzare le prestazioni elettrochimiche per quanto riguarda: i) aumento della

capacità reversibile; ii) diminuzione della capacità irreversibile al primo ciclo; iii) miglioramento della reversibilità e della vita ciclica.

Per la preparazione degli elettrodi è stato utilizzato Si nanometrico commerciale [8] (la sintesi da precursori organici di Si non ha fornito buoni risultati a causa della difficoltà nella riduzione del Si^{4+}). Come materiali carboniosi sono stati utilizzati RGO, preparato da ossido di grafene GO [9] commerciale o sintetizzato in laboratorio, o grafite commerciale. L'ottimizzazione della matrice carboniosa è stata quindi eseguita variando il contenuto di Si impiegato nelle sintesi, valutando il tipo di ossido di grafene utilizzato (sintesi di laboratorio mediante metodo Hummer [10] oppure GO commerciale NanoInnova®) e l'eventuale influenza della durata della riduzione termica.

Per quanto riguarda il binder, si è cercato di migliorare le prestazioni del PVdF che soffre per una mancanza di elasticità, e non è quindi in grado di contenere l'enorme espansione volumetrica del Si durante i processi di litiazione/delitiazione [11]. Per questo scopo sono stati testati Sodio-Carbossimetilcellulosa (Na-CMC) [12-13] e Acido PoliAcrilico (PAA) [14]. La scelta di *binder* alternativi al tradizionale poli-vinilidene fluoruro (PVDF) permette inoltre di modificare il solvente in cui sono preparati gli *slurries*, passando da N-metil-2-pirrolidone (NM2P), costoso e tossico, a solventi più ecocompatibili ed economici come acqua o alcoli.

È stato inoltre valutato e implementato l'utilizzo di Vinilene Carbonato (VC) [15] come additivo all'interno dell'elettrolita, al fine di migliorare la chimica di superficie del grafene che ha un'influenza fondamentale nelle prestazioni finali dell'elettrodo [16].

Infine, nel tentativo di ridurre la capacità irreversibile associata all'elevata superficie attiva della matrice carboniosa, sono state eseguite delle caratterizzazioni su compositi in cui si è utilizzata grafite cristallina come matrice carboniosa in sostituzione di RGO.

La caratterizzazione strutturale e morfologica dei materiali attivi e degli elettrodi è stata fatta mediante analisi termogravimetrica (TGA, Balance STA 6000 Perkin Elmer), spettroscopia infrarossa (FTIR), microscopia elettronica a scansione (SEM), diffrazione di raggi (XRD). Le misure XRD sono state eseguite in geometria $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano, con radiazione Mo K_α ($\lambda=0.707840 \text{ \AA}$) o Cu K_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Ai fini di agevolare il confronto, tutti i diffrattogrammi sono riportati in funzione di 2θ (Cu K_α).

La caratterizzazione elettrochimica delle celle ottenute è stata eseguita mediante cicli galvanostatici (GC) a diverse velocità di carica/scarica, e spettroscopia elettrochimica d'impedenza (EIS), utilizzando un galvanostato/potenzio stato multicanale VMP2/Z (Bio-Logic, France).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e caratterizzazione composito RGO/Sn-1

Sulla base dei risultati in Rif. [1] è stato dimostrato che i compositi RGO/SnO_x sintetizzati la cui morfologia è presentata in Figura 1, contengono prevalentemente ossidi metallici.

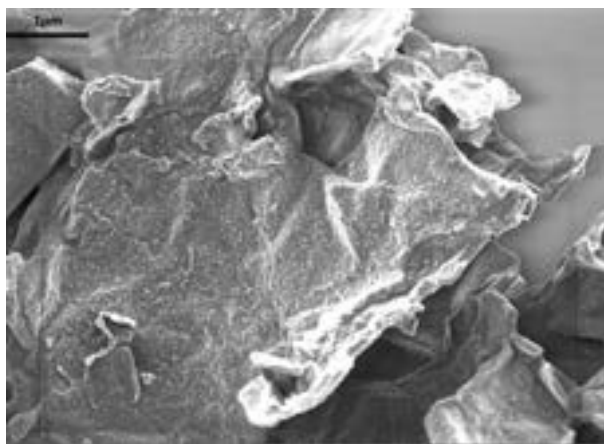


Figura 1. Micrografia SEM del composito presentato in Rif. [1]

La causa principale della presenza degli ossidi di Sn è da ricercarsi nello sviluppo di ossigeno durante la riduzione di RGO [17]. Per ridurre la presenza di ossidi, che sono responsabili dell'aumento della capacità irreversibile al primo ciclo, è stato fatto un trattamento termico in atmosfera riducente più lungo rispetto alla procedura standard [18]. Per meglio determinare gli effetti del trattamento termico, è stato sintetizzato un composito utilizzando la stessa procedura prolungando il trattamento termico in ambiente riducente fino a 800°C per 5 h. La sintesi del composito può essere riassunta come segue:

- 134 mg di GO sono dispersi in 100 ml di glicole di etilene (EG) per sonicazione fino alla formazione di una sospensione stabile. La stessa procedura è seguita per preparare una soluzione 1.14 g di acido poliacrilico (PAA) in EG e una soluzione di 5.48 g (C₆H₅)₂SnCl₂ in EG;
- la soluzione di PAA è aggiunta alla soluzione di GO a goccia a goccia e lasciata sonicare per due ore;
- la soluzione di (C₆H₅)₂SnCl₂ è aggiunta lentamente a goccia a goccia alla sospensione di GO/PAA sotto vigorosa agitazione. La miscela risultante è sonicata per due ore;
- la miscela di reazione è posta in un forno a microonde e irradiata con una potenza di 900 W per 10 minuti sotto agitazione;
- il solido nero che si forma è separato dalla soluzione residua per filtrazione, lavato con etanolo per tre volte e seccato in aria a 50° C;
- il solido è trattato in forno a 800 °C in atmosfera Ar:H₂ (95:5%) per cinque ore e lasciato raffreddare spontaneamente a temperatura ambiente.

La Figura 2 mostra il pattern di diffrazione del composito, con le riflessioni tipiche dello stagno (14(1)/amd); i picchi principali sono indicizzati. La presenza di Sn come elemento principale, piuttosto che SnO₂ come nelle precedenti sintesi, dimostra che il trattamento termico più lungo è stato efficace nella riduzione del metallo.

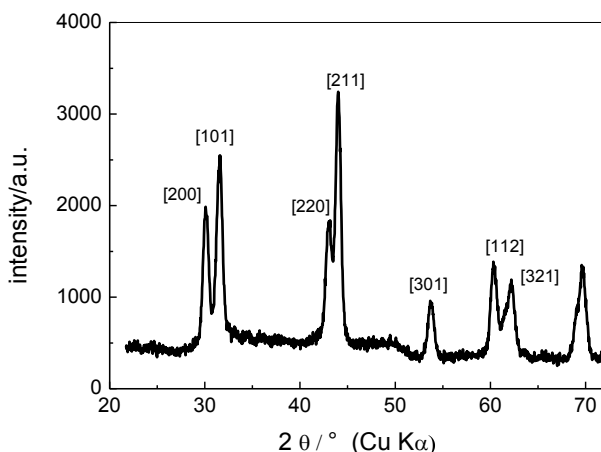


Figura 2. Pattern di diffrazione del composito RGO/Sn-1.

Il contenuto di Sn del composito è stato stimato tramite TGA, Figura 3. L'analisi è stata eseguita in aria nel range di temperatura 25-850 °C con una rampa di temperatura di 5°C min⁻¹. Il rapporto SnO₂:C è di circa 40:60 in peso, che è un valore molto simile al risultato ottenuto prima per il composito trattato a 800°C per sole 2 ore (SnO₂:C = 36:64 peso, Rif. [1]).

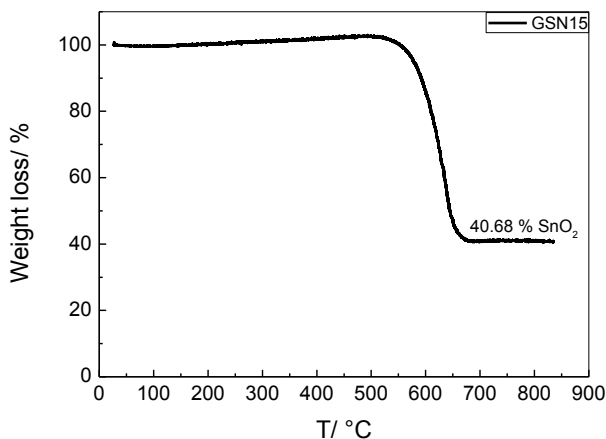


Figura 3. TGA del composito RGO/Sn-1

Il composito è stato poi caratterizzato elettrochimicamente. Gli elettrodi sono stati preparati mescolando 80 % del composito, 10 % di Super P e 10% di binder (PVdF) in NM2P a formare uno *slurry*, che è poi steso su un foglio di rame con la tecnica *'doctor blade'*. Gli elettrodi ottenuti sono testati utilizzando celle Swagelok a "T" con Li metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. L'elettrolita utilizzato è una soluzione 1M di LiPF₆ in una miscela 1:1 (in peso) di EC e DMC (LP30, Merck) assorbito su un separatore in fibra di vetro Whatmann GF/D. Le procedure di preparazione degli elettrodi, la loro composizione e il tipo di cella sono gli stessi, salvo casi particolari, per tutti i compositi RGO/Sn o RGO/Sn/Sb descritti in seguito. I cicli galvanostatici sono stati eseguiti a differenti correnti specifiche, nel range 50-500 mA g⁻¹ (i valori delle correnti specifiche sono calcolati sul peso del materiale attivo, escludendo i contributi del Super P e del PVdF) tra 5 mV e 2 V vs. Li⁺/Li. Per le misure di stabilità alla ciclazione, gli elettrodi sono stati fatti ciclare a 500 mA g⁻¹ e ogni 10 cicli è stata registrata una misura d'impedenza nel range di frequenze 3 mHz-101 KHz a 0.8 V.

In Figura 4 sono mostrati i cicli effettuati a 50 mA g⁻¹.

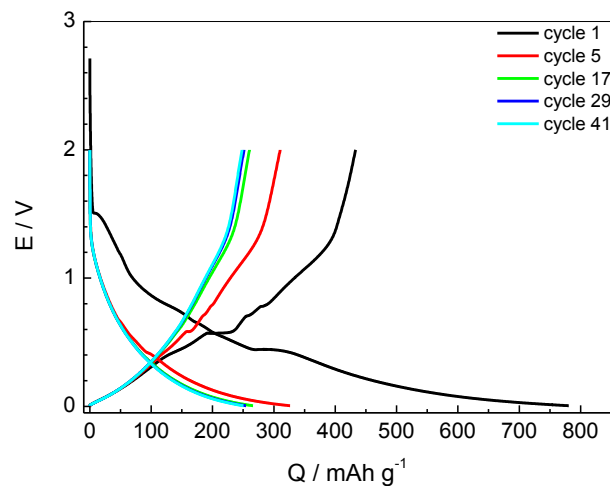


Figura 4. Profili Potenziale vs. Capacità per i cicli a 50 mA g⁻¹ dell'elettrodo RGO/Sn-1.

La capacità irreversibile al primo ciclo è molto alta ed è causata principalmente dalla degradazione dell'elettrolita, dalla formazione dello strato di passivazione e dalla riduzione di SnO₂ a Sn, essendo ancora presente, seppur in minima parte, l'ossido del metallo nel composito. La riduzione della capacità specifica non si limita al primo ciclo, ma è un fenomeno che interessa anche i cicli successivi, infatti, la capacità specifica, raggiunge il valore di 250 mAh g⁻¹ al ciclo 41. Il profilo di potenziale è caratterizzato per i cicli 1 e 5 da plateau sovrapposti a un profilo monotono, caratteristico dell'inserzione/deinserzione di Li nel grafene. I plateau nel range 0.2 – 0.8 V corrispondono alla formazione/dissoluzione di leghe Li-Sn [19], secondo la reazione (2):



Dopo il ciclo 5, contemporaneamente a una diminuzione della capacità specifica, i plateau si accorciano. Una maggiore comprensione dei fenomeni che avvengono agli elettrodi si può ricavare dall'analisi delle curve di capacità differenziale $dQdE^{-1}$ vs. E, Figura 5. I picchi relativi a fenomeni irreversibili che caratterizzano la prima riduzione sono a 1.6 V e a 0.8-0.9 V circa. Il picco allargato intorno a 0.7 V corrisponde principalmente alla formazione irreversibile dello strato di passivazione e ai processi di riduzione delle piccole quantità di SnO e SnO₂ presenti nel composito [20]. Il picco a 1.6 V si riferisce probabilmente alla decomposizione dell'elettrolita a causa di interazioni con la superficie dell'elettrodo [21]. Più in particolare le cause di questa anomala perdita di capacità a potenziali relativamente alti sono da ricercare nella decomposizione catalitica dell'elettrolita attivata dallo Sn metallico presente nel composito. Tra 0.4 V e 0.8 V invece sono presenti dei picchi di natura reversibile associati alla formazione e dissoluzione di leghe Li-Sn [19]. La riduzione dell'intensità di questi picchi indica la progressiva perdita di materiale attivo, dovuta probabilmente a *cracking* e polverizzazione dell'elettrodo con conseguente diminuzione della capacità specifica totale.

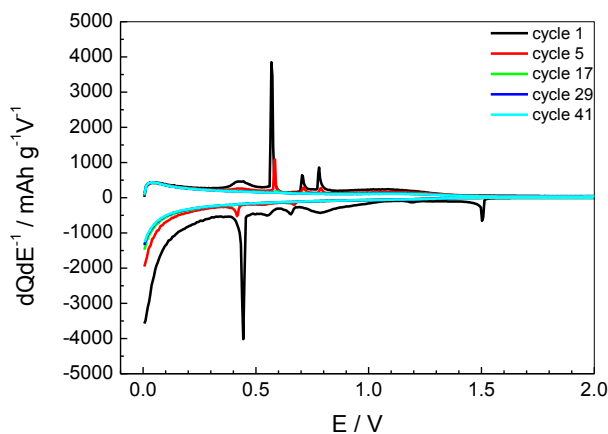


Figura 5. Analisi differenziale dei cicli a 50 mA g^{-1} dell'elettrodo RGO/Sn-1.

In Figura 6 sono presentati i cicli galvanostatici e i valori di capacità reversibile ottenuti a varie correnti specifiche. La capacità specifica a correnti alte è molto bassa, e raggiunge il valore di 188 mAh g^{-1} a 500 mA g^{-1} .

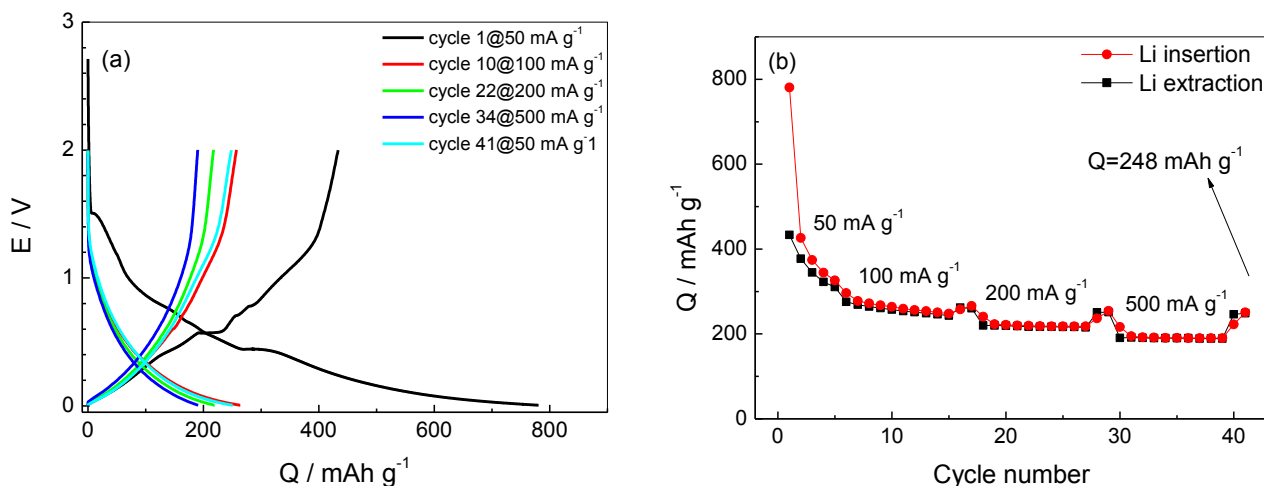


Figura 6. Cicli a varie correnti: (a) profili E vs. Q, (b) Capacità vs. numero di cicli dell'elettrodo RGO/Sn-1.

In Figura 7 è presentata l'evoluzione della capacità specifica a 500 mA g^{-1} in funzione del numero di cicli. La riduzione di capacità specifica al 1° ciclo è del 35%, al 10° ciclo è del 65%. La capacità poi assume un valore stabile di circa 180 mAh g^{-1} , con una perdita del 75% rispetto al valore iniziale. Il composito presentato in Rif. [1], dove SnO_2 era presente in quantità maggiore, forniva invece una capacità al 110° ciclo di 365 mAh g^{-1} . Le scarse performance in termini di mantenimento delle capacità specifiche ottenute con il composito RGO/Sn-1 sono probabilmente da ascrivere alla bassa quantità di SnO_2 . Infatti, nei risultati presentati in Rif. [1] la riduzione di SnO_2 al primo ciclo porta alla formazione di Li_2O che nei cicli seguenti può agire come buffer in modo da mantenere la stabilità strutturale dell'elettrodo. Grazie alla matrice di Li_2O le particelle di Sn che durante la formazione-dissoluzione delle leghe si espandono, rimangono confinate in un determinato volume. Questo permette di compensare l'espansione di volume delle leghe che provoca normalmente il cracking dell'elettrodo; inoltre è diminuita l'aggregazione delle particelle metalliche che provoca la riduzione della superficie attiva dell'elettrodo. In assenza di questi processi di stabilizzazione morfologica dell'elettrodo operati da SnO_2 , l'anodo mostra una maggiore tendenza alla progressiva rottura e perdita di materiale attivo [19].

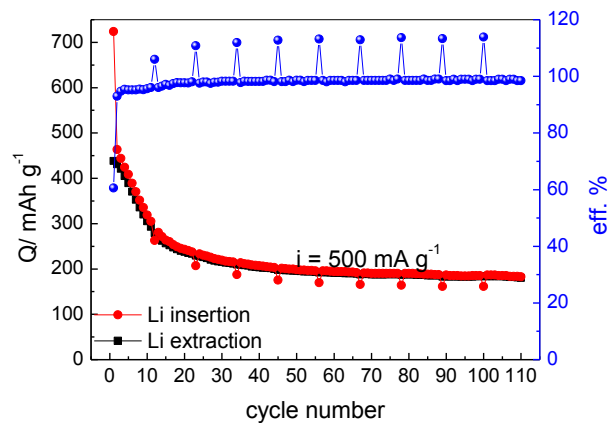


Figura 7. Capacità vs. numero di cicli dell'elettrodo RGO/Sn-1.

Per meglio capire i fenomeni che avvengono durante le ciclazioni galvanostatiche, ogni 10 cicli sono stati registrati spettri d'impedenza nel range di frequenze 3 mHz-101 KHz a 0.8 V (ampiezza dell'oscillazione ± 5 mV). Le dispersioni sono mostrate in Figura 8a.

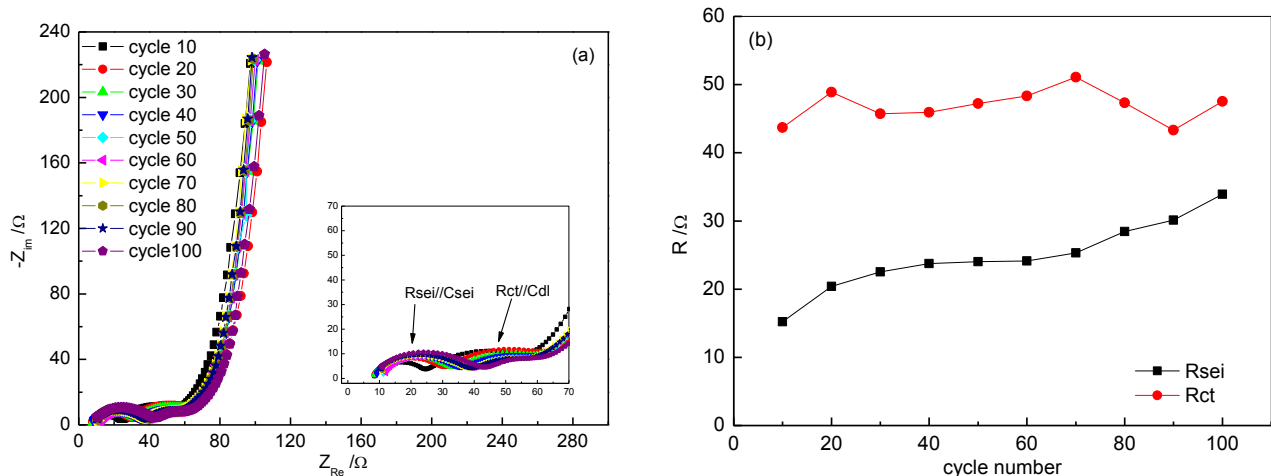


Figura 8. (a) Diagrammi di Nyquist registrati ogni 10 cicli; (b) valori delle resistenze R_{sei} e R_{ct} in funzione del numero di cicli dell'elettrodo RGO/Sn-1.

Tutti i diagrammi di Nyquist mostrano un semicerchio ad alte frequenze, un semicerchio a medie frequenze e un tratto a basse frequenze che tende a una retta verticale. Il primo semicerchio descrive l'accumulo di carica alla superficie del SEI e il relativo passaggio di ioni Li^+ attraverso esso, mentre il secondo è collegato al meccanismo di trasferimento di carica e alla formazione del relativo doppio strato elettrico. La retta invece si riferisce al meccanismo di diffusione del Li^+ all'interno dell'elettrolita e del materiale attivo. Gli spettri sono stati interpolati utilizzando il software EQUIVCRT Boukamp con il circuito equivalente $R_{el}(R_{sei}C_{sei})(R_{ct}C_{dl})WC_i$, dove R_{el} è la resistenza dell'elettrolita, R_{sei} e C_{sei} sono la resistenza e la capacità associate al SEI (semicerchio ad alte frequenze), R_{ct} e C_{dl} sono la resistenza e la capacità associate al trasferimento di carica e al doppio strato elettrico all'interfaccia materiale attivo/soluzione (semicerchio a medie frequenze); W e C_i descrivono la diffusione di Li^+ verso un elettrodo bloccante (tratto nella regione delle basse frequenze).

Mentre gli elementi a basse e medie frequenze rimangono pressoché costanti al procedere dei cicli, il semicerchio che si riferisce al SEI progressivamente si espande. La resistenza, calcolata come diametro del semicerchio, aumenta, infatti, fino a 33 Ohm come visibile in Figura 8b. Molto probabilmente l'aumento della resistenza legata al SEI, è dovuta al fatto che nuovo SEI è formato al procedere dei cicli come conseguenza del progressivo fenomeno di *cracking* dell'elettrodo.

2.2 Sintesi e caratterizzazione composito RGO/Sn-2

Un'altra via intrapresa per la sintesi di compositi grafene-Sn consiste nel partire da grafene ridotto e ridurre *in situ* il solo ione Sn^{2+} per via chimica durante il processo di riscaldamento con le microonde. La sintesi può essere così riassunta:

- 85 mg di RGO sono dispersi in 20 ml di EG per sonicazione prolungata fino alla formazione di una sospensione stabile;
- 477mg di SnSO_4 sono aggiunti alla sospensione di RGO e il tutto è lasciato per 12 h;
- 223 mg di NaH_2PO_2 (agente riducente) sono aggiunti alla sospensione e la miscela risultante è sonicata per due ore;
- la miscela di reazione è posta in un forno a microonde e irradiata con una potenza di 900 W per 15 minuti sotto agitazione;
- il solido nero che si forma è separato dalla soluzione residua per filtrazione, lavato con etanolo per tre volte e seccato in aria a 50°C ;
- il solido è trattato in forno a 800°C in atmosfera Ar:H_2 (95:5%) per due ore e lasciato raffreddare spontaneamente a temperatura ambiente.

La morfologia del composito è stata analizzata tramite diffrazione a raggi X. Il composito ha una struttura amorfa, dove è difficile distinguere le varie fasi. Lo spettro di diffrazione a raggi X indica la presenza di Sn metallico in basse concentrazioni, i cui picchi di riflessione maggiori sono indicizzati [17].

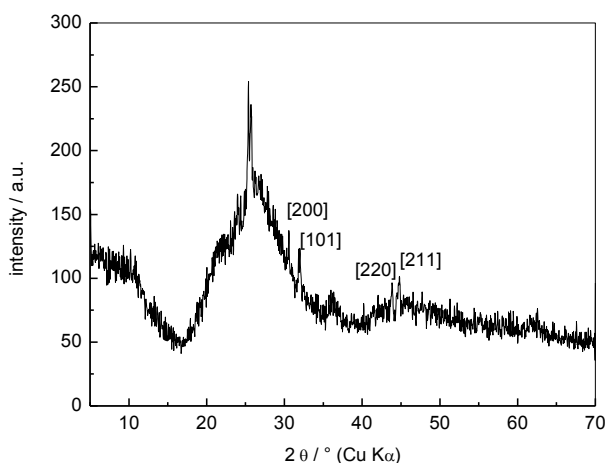


Figura 9. Pattern di diffrazione per il composito RGO/Sn-2

Il composito è stato analizzato anche per via elettrochimica preparando degli elettrodi con la stessa metodica descritta in precedenza e utilizzando lo stesso set di esperimenti.

In Figura 10 sono presentati i profili di potenziale per i cicli effettuati a 50 mA g^{-1} . Il fenomeno più evidente è la grande capacità irreversibile che caratterizza il composito al primo ciclo, pari al 50% circa, come dimostrato anche dalle analisi differenziali, Figura 11, dove per la prima riduzione sono visibili i picchi a 0.8 V e 1.8 V che poi scompaiono nei cicli successivi. Gli stessi picchi sono stati descritti per il composito precedente e sono legati a fenomeni di decomposizione dell'elettrolita (1.8 V), passivazione e riduzione degli ossidi di Sn (0.8 V) [20,21]. Tra 0.2 e 0.8 V sono visibili i picchi che si riferiscono alla formazione-dissoluzione delle varie leghe Li-Sn [19]. In questo composito il plateau e quindi il picco a 1.8 V mostrano lo scambio di una maggiore capacità rispetto al composito RGO/Sn-1. Molto probabilmente per questo composito il fenomeno è più evidente poiché maggiore è l'area a contatto con l'elettrolita, essendo più piccole le particelle di materiale attivo. Dopo il primo ciclo, la capacità si stabilizza, come dimostra la sovrapposizione pressoché completa dei vari cicli. Al 40° ciclo la capacità assume il valore di 550 mAh g^{-1} , come visibile in Figura 12b.

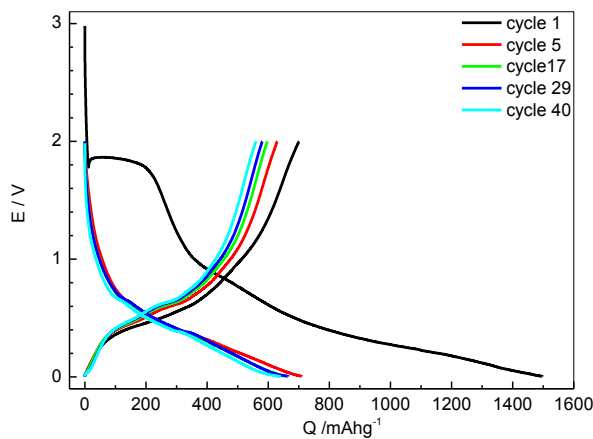


Figura 10. Profili Potenziale vs. Capacità per cicli a 50 mA g^{-1} dell'elettrodo RGO/Sn-2.

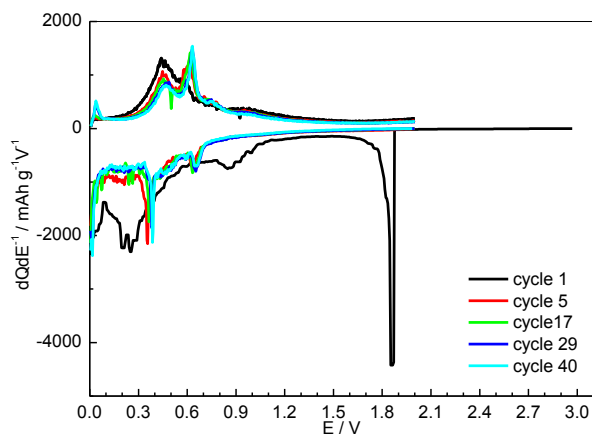


Figura 11. Analisi differenziale dei profili di potenziale per cicli a 50 mA g^{-1} dell'elettrodo RGO/Sn-2.

Per quanto riguarda la *rate capability* il composito RGO/Sn-2 ha prestazioni migliori (Figura 12b) rispetto al precedente RGO/Sn-1 (Figura 7). Infatti la capacità specifica assume valori di 640, 582, 520 mAh g^{-1} a correnti di 100, 200, 500 mA g^{-1} , rispettivamente.

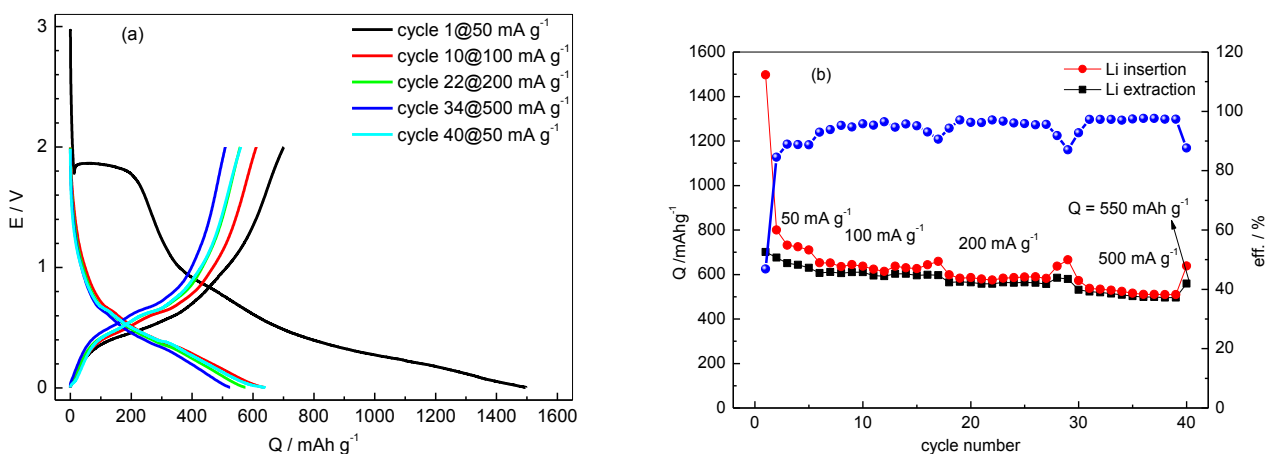


Figura 12. Cicli a varie correnti specifiche: (a) profilo E vs. Q, (b) Capacità vs. numero di cicli dell'elettrodo RGO/Sn-2.

Per studiare la stabilità sono stati effettuati dei cicli veloci (500 mA g^{-1}), Figura 13. La capacità al 40° ciclo è 522 mAh g^{-1} per poi diminuire al 120° ciclo fino a 376 mAh g^{-1} .

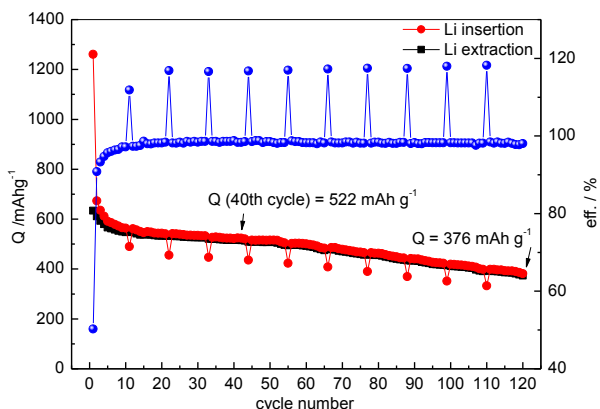


Figura 13. Capacità specifica vs. numero di cicli dell’elettrodo RGO/Sn-2.

Le misure d’impedenza, registrate ogni 10 cicli veloci, sono presentate in Figura 14a.

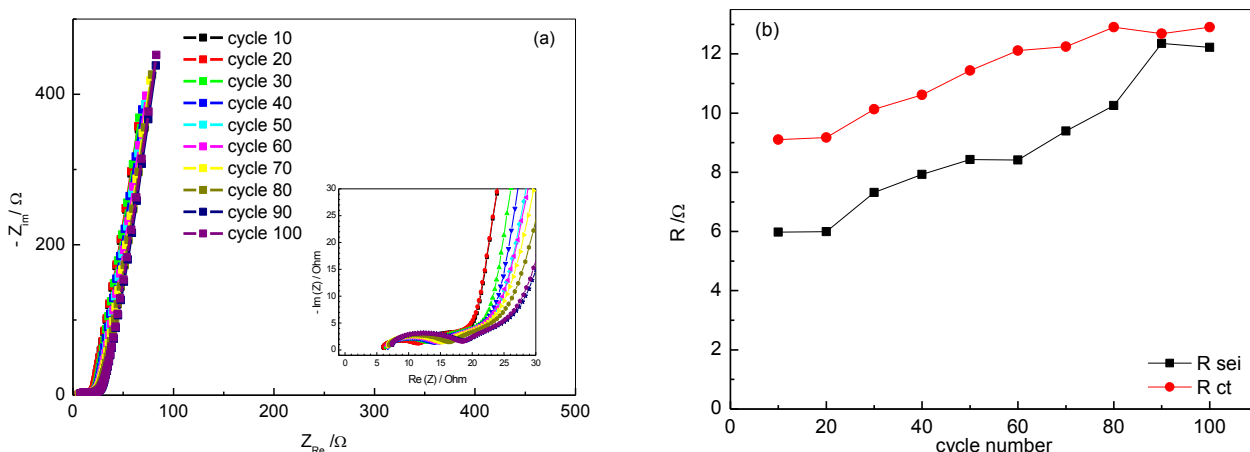


Figura 14. (a) Diagrammi di Nyquist registrati ogni 10 cicli; (b) valori delle resistenze R_{sei} e R_{ct} in funzione del numero dei cicli.

Le dispersioni d’impedenza descrivono gli stessi fenomeni evidenziati per il composito RGO/Sn-1, e sono state quindi interpretate utilizzando lo stesso circuito $R_{ei}(R_{sei}C_{sei})(R_{ct}C_{dl})WC_i$. I valori delle resistenze collegate al SEI e al trasferimento di carica sono presentati in Figura 14b. Entrambe le resistenze aumentano all’aumentare dei cicli, ma mentre la R_{ct} aumenta del 30%, la R_{sei} raggiunge un valore che è il doppio di quello iniziale, passando da 6 a 12 Ohm.

2.3 Studio della pre-litiazione su anodi carbone/Sn

Lo studio dell’effetto della pre-litiazione è ancora alla fase preliminare, ma i primi risultati sono già positivi, Figura 15. Due elettrodi con uguale composizione con o senza pre-litiazione mostrano capacità irreversibili pari a 13% e 56%, rispettivamente, dimostrando del trattamento di pre-litiazione l’efficacia della pre-litiazione nel ridurre la capacità irreversibile al primo ciclo.

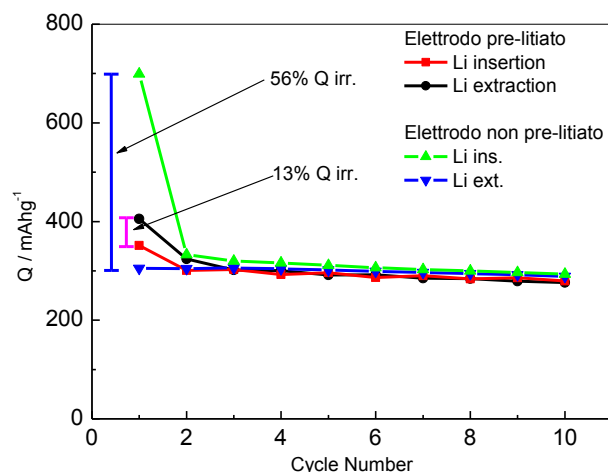


Figura 15 Confronto Capacità specifica vs. numero di cicli per elettrodi pre-litiati e non pre-litiati.

2.4 Sintesi e caratterizzazione composti RGO/Sn/Sb

La sintesi del composto è molto simile ai composti precedenti, consiste in una dispersione di GO e due precursori metallici trattata a microonde e forno. La sintesi può essere riassunta come segue:

- 262 mg di GO sono dispersi in 50 ml di etilen glicol (EG) per sonicazione fino alla formazione di una sospensione stabile. La stessa procedura è seguita per preparare una soluzione di 0.98309 g di acido poliacrilico (PAA) in EG, una soluzione di 1.676 g $(C_6H_5)_2SnCl_2$ in EG e 323.30 mg di $SbCl_3$;
- la soluzione di PAA è aggiunta alla soluzione di GO a goccia a goccia e lasciata sonicare per due ore;
- le soluzioni di $(C_6H_5)_2SnCl_2$ e $SbCl_3$ sono aggiunte lentamente a goccia a goccia alla sospensione di GO/PAA sotto vigorosa agitazione. La miscela risultante è sonicata per due ore;
- la miscela di reazione è posta in un forno a microonde e irradiata con una potenza di 900 W per 10 minuti sotto agitazione;
- il solido nero che si forma è separato dalla soluzione residua per filtrazione, lavato con etanolo per tre volte e seccato in aria a 50° C.
- il solido è trattato in forno a 800°C in atmosfera $Ar:H_2$ (95:5 %) per cinque ore e lasciato raffreddare spontaneamente a temperatura ambiente.

La struttura del composto è stata analizzata tramite XRD. Lo spettro risultante consiste in un'ampia campana, Figura 16 e non sono visibili picchi attribuibili a fasi specifiche. Il composto molto probabilmente è costituito da un mosaico di differenti fasi, strutturalmente molto simili tra loro e caratterizzate da fattori di scattering praticamente identici che non permettono la loro identificazione tramite XRD [6].

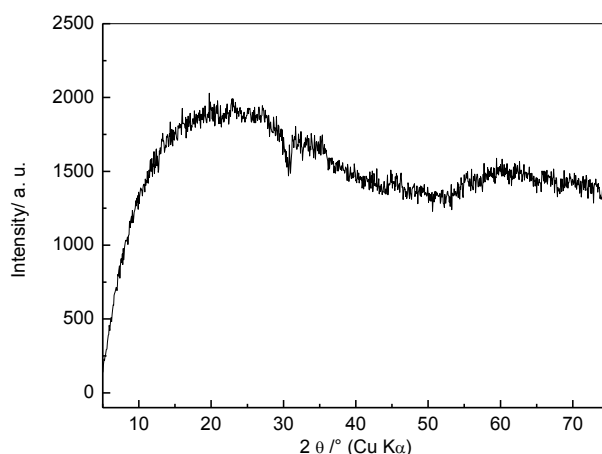


Figura 16 Pattern di diffrazione del composto RGO/Sn/Sb

Il composito è stato caratterizzato per via elettrochimica. In Figura 17 sono visibili i profili galvanostatici dei cicli effettuati a 50 mA g^{-1} . Anche il composto RGO/Sn/Sb è caratterizzato da un'alta capacità irreversibile al primo ciclo, dovuta ai fenomeni prima descritti, tra cui decomposizione dell'elettrolita, formazione del SEI e riduzione degli ossidi presenti. La perdita di capacità, seppur minima, caratterizza anche i cicli successivi passando da 1160 mAh g^{-1} della prima riduzione, a 569 mAh g^{-1} e 399 mAh g^{-1} al 40° e 110° ciclo rispettivamente. Le cause sono da ricercarsi nell'intrappolamento del Li all'interno del materiale attivo e nella formazione continua di SEI dovuta a esposizione di superficie carboniosa 'fresca' provocata dal *cracking* dell'elettrodo [6].

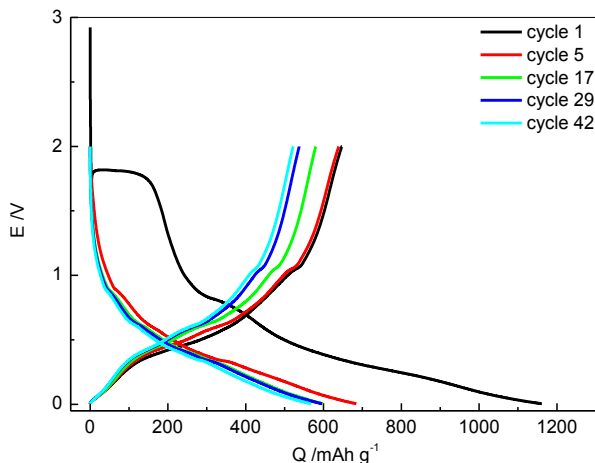


Figura 17. Profili potenziale (V) vs. Capacità (mAh g^{-1}) per cicli a 50 mA g^{-1} dell'elettrodo RGO/Sn/Sb

L'analisi differenziale dei cicli, Figura 18, mostra alla prima riduzione la presenza di processi irreversibili, quali la decomposizione dell'elettrolita a circa 1.6 V e la formazione del SEI e riduzione di SnO_2 a circa 0.8 V . Il picco largo centrato a 0.5 V è probabilmente correlato a processi di formazione di leghe Li-Sn, Li-Sb tra 0.4 V e 0.01 V , i cui potenziali di formazione sono molto ravvicinati tra di loro dando luogo ad un unico largo picco, e per questo non riconoscibili singolarmente dall'analisi differenziale. Il picco tende a diminuire d'intensità all'aumentare del numero dei cicli, fino a confondersi con il profilo riferito all'inserzione-deinserzione del Li nel grafene. Processi reversibili sono invece visibili tra 0.4 V e 0.8 V , attribuibili a formazione-dissoluzione di leghe Li-Sn. L'altro processo reversibile caratteristico del composito RGO/Sn/Sb si trova a 0.9 V in riduzione e a 1.1 V in ossidazione, riferito [6] alla reazione (2).

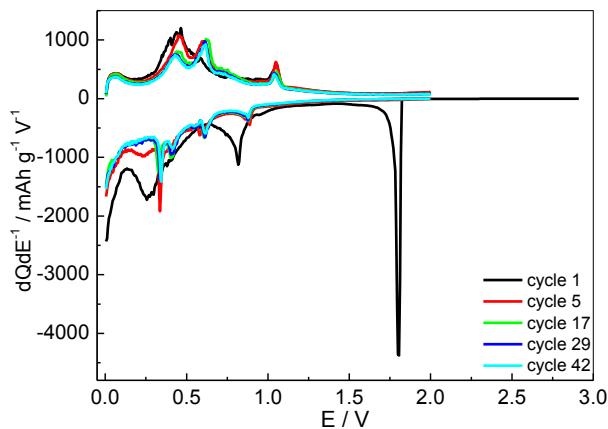


Figura 18. Analisi differenziale dei profili di potenziale per cicli a 50 mA g^{-1} dell'elettrodo RGO/Sn/Sb.

La *rate capability* dell'elettrodo è stata investigata mediante cicli a varie velocità, Figura 19a. La capacità assume valori di 592 mAh g^{-1} , 542 mAh g^{-1} e 449 mAh g^{-1} a 100 mA g^{-1} , 200 mA g^{-1} e 500 mA g^{-1} , rispettivamente Figura 19b. Tornando poi a correnti più basse, la capacità è recuperata parzialmente, raggiungendo il valore di 569 mAh g^{-1} .

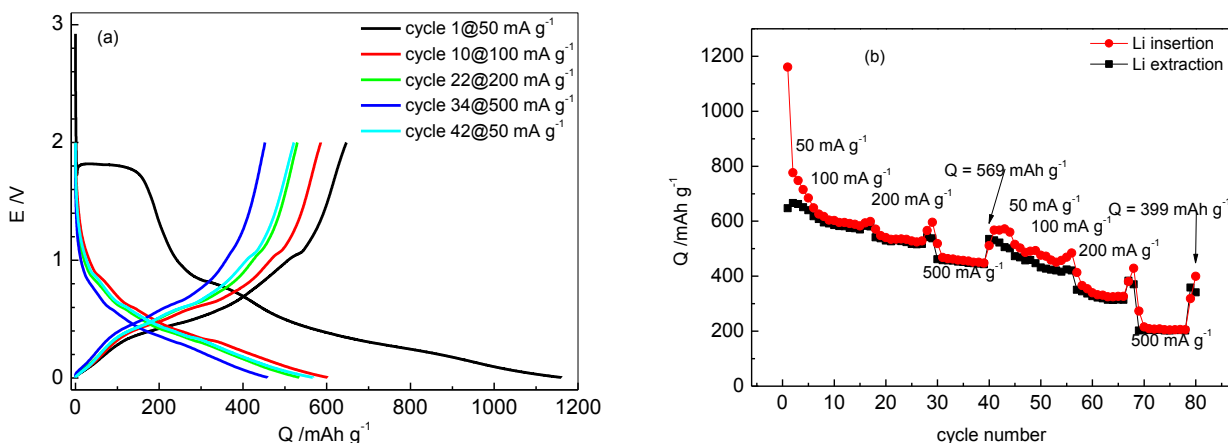


Figura 19. Cicli a varie correnti specifiche (a) profilo E vs. Q specifica, (b) Q specifica vs. numero di cicli dell'elettrodo RGO/Sn/Sb.

L'elettrodo sottoposto a cicli veloci, 500 mA g^{-1} , non mostra alta stabilità, Figura 20. Infatti, la capacità diminuisce rapidamente fino a 35 mAh g^{-1} al ciclo 110°. Le cause per la perdita di capacità sono quelle descritte prima, cioè formazione del SEI, riduzione degli ossidi presenti come impurità, 'trapping' irreversibile del Li all'interno del materiale attivo e *cracking* dell'elettrodo.

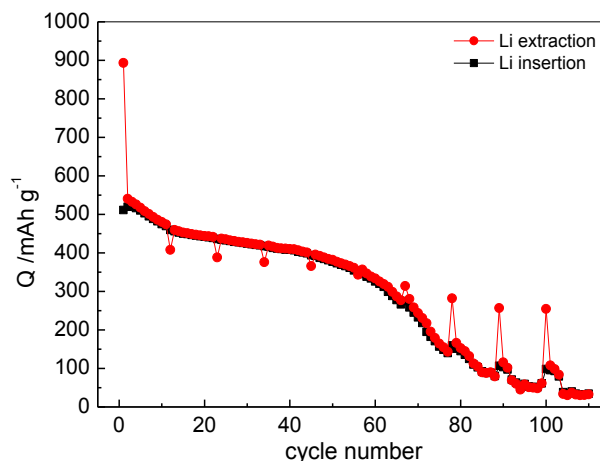


Figura 20. Capacità specifica vs. numero di cicli dell'elettrodo RGO/Sn/Sb.

Anche nelle dispersioni d'impedenza sono visibili i fenomeni di formazione continua del SEI e polverizzazione dell'elettrodo che portano alla perdita di capacità, Figura 21a. I semicerchi correlati alla formazione del SEI e al trasferimento di carica, e quindi le resistenze a essi correlate, aumentano all'aumentare dei cicli. Molto evidente è l'aumento della resistenza dovuta al trasferimento di carica, Figura 21b, che è provocata principalmente dalla perdita di contatto tra le particelle dovuta allo stress meccanico.

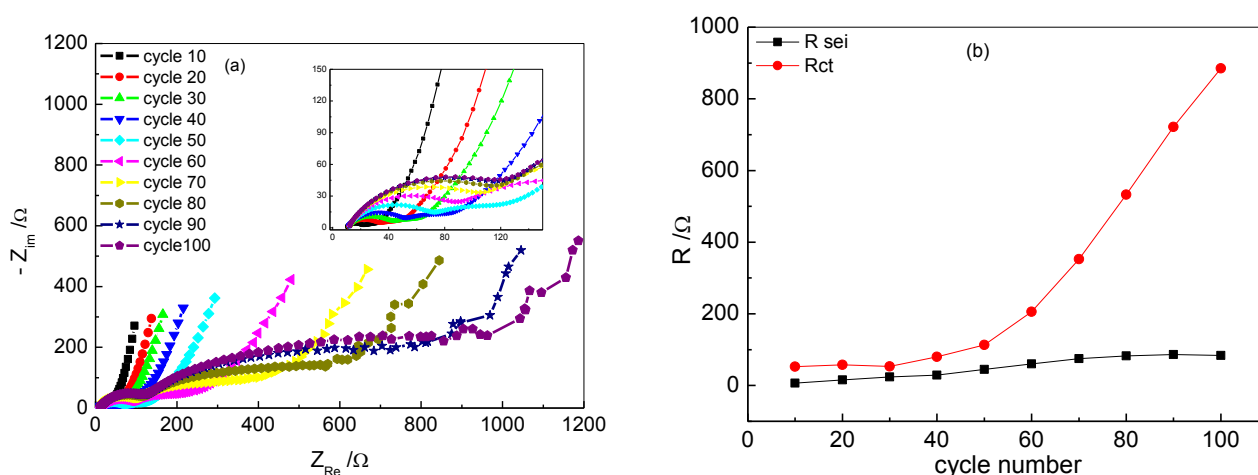


Figura 21. (a) Diagrammi di Nyquist registrati ogni 10 cicli; (b) valori delle resistenze R_{sei} e R_{ct} in funzione del numero di cicli.

2.5 Sintesi e caratterizzazione compositi RGO/Si (GOSIPx)

Nel Rapporto ENEA RdS/2012/236 [1] sono stati introdotti degli anodi compositi RGO/Si preparati per riduzione di miscele contenenti GO e precursori organici di Si, oppure Si nanocristallino in polvere. La riduzione dei precursori organici di Si non ha fornito risultati soddisfacenti, perché non si sono ottenuti valori di capacità reversibile superiori a quelli dell'anodo 'convenzionale' di grafite (372 mAhg^{-1}), probabilmente a causa di una notevole difficoltà a ottenere una riduzione efficace di Si^{4+} e una adeguata dispersione nella matrice carboniosa. La dispersione della polvere nanocristallina di Si è invece risultata una strategia più promettente, seppure l'elevata capacità specifica iniziale, dell'ordine dei 1000 mAhg^{-1} , decada con il procedere della ciclazione a valori paragonabili o inferiori a quella della grafite. Questo comportamento è stato giustificato con un progressivo deterioramento della morfologia degli elettrodi dovuto ai fenomeni di variazione volumetrica associati alla formazione reversibile di lega Li-Si.

Si è inoltre verificato che un contenuto elevato di Si garantisce valori molto elevati di capacità specifica durante i cicli iniziali ma a scapito della reversibilità, mentre un contenuto più basso di Si provoca una diminuzione della capacità specifica iniziale, ma un miglioramento nella vita ciclica. Anche questo comportamento è stato associato all'espansione di volume associata alla formazione della lega Li-Si.

Tutti questi risultati lasciano supporre che le procedure di sintesi dei compositi, preparazione degli elettrodi, e caratterizzazione elettrochimica (in particolare relativamente alla 'attivazione' nei primi cicli) siano da ottimizzare al fine di ottenere prestazioni superiori da parte degli anodi RGO/Si in esame.

Sulla base di questi risultati, si è quindi ricercato un progressivo miglioramento delle prestazioni elettrochimiche valutando l'impatto dovuto a: (i) il rapporto Si:RGO nella fase di sintesi; (ii) l'applicazione di una pressione per compattare gli elettrodi; (iii) il tipo e la quantità di binder utilizzati nella preparazione degli elettrodi; (iv) le condizioni di attivazione degli elettrodi (in particolare le correnti iniziali di carica e scarica); (v) la presenza di additivi per la stabilizzazione dell'interfaccia elettrodo/elettrolita.

I risultati sono quindi presentati secondo il seguente schema:

1. sintesi e caratterizzazione chimica, strutturale, morfologica delle polveri nanocomposite RGO/Si;
2. preparazione dei *layer* elettrodici e assemblaggio delle celle;
3. valutazione del miglioramento (o peggioramento) delle prestazioni come conseguenza dei vari step di ottimizzazione;
4. dettaglio delle caratterizzazioni elettrochimiche.

2.5.1 Sintesi e caratterizzazione chimica, strutturale, morfologica dei materiali nanocompositi RGO/Si

La procedura standard per la sintesi dei materiali compositi RGO/Si (genericamente indicati come GOSIPx, dove x indica il numero della sintesi) prevede un doppio step di riduzione (microonde, trattamento termico in ambiente riducente) della miscela ossido di grafene/Si (parzialmente ossidato in superficie per facilitarne la dispersione in acqua). In dettaglio:

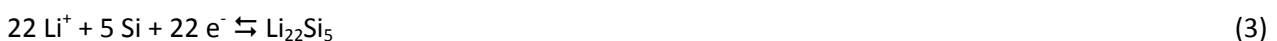
- la polvere di Si Nanosize (Alfa Aesar – Dimensione Media Particelle circa 50 nm) è lasciata a ossidare in aria per 8 h in modo da favorire la formazione di uno strato superficiale di SiO₂ che faciliti poi la dispersione nel solvente di reazione;
- il Grafene Ossido (preparato per Metodo Hummer modificato o Grafene Ossido Commerciale NanoInnova®) è disperso in Etilen Glicole per 1 h in un bagno a ultrasuoni e in seguito si aggiunge Acido Poliaccrilico (Sigma Aldrich – mw = 18000) per funzionalizzare i gruppi – OH ed epossidici superficiali del GO;
- è aggiunta la polvere di Si nanometrica e si prosegue con la sonicazione per 2 h. L'agitazione meccanica (eseguita prima e dopo la sonicazione) è usata per mantenere in sospensione le particelle del composito che altrimenti si depositerebbero sul fondo;
- si esegue il primo step di riduzione con le microonde (MW) a 540 W di potenza per 20 minuti;
- il composito è filtrato, lavato ed essiccato e sottoposto al secondo step di riduzione, in forno a 700 °C in atmosfera di Ar:H₂ 95:5 a una velocità di riscaldamento di 1°C/min;
- il contenuto di Si nel materiale è stimato mediante analisi TGA.

La Tabella 1 riporta i dettagli per le sintesi GOSIPx effettuate.

Tabella 1. Dettaglio delle sintesi GOSIPx effettuate.

Nome Composito	Tipologia Grafene Ossido (GO)	Rapporto GO:Si w/w	Durata riduzione termica /h	Contenuto Si % w/w
GOSIP4	Metodo Hummer	2.5 : 1	8	54.8 %
GOSIP5	NanoInnova®	4 : 1	8	43.9 %
GOSIP8	Metodo Hummer	4 : 1	3	40.1 %
GOSIP11	NanoInnova®	4 : 1	8	34.1 %
GOSIP13	NanoInnova®	5 : 1	8	30.6 %

L'ottimizzazione del rapporto RGO:Si nel composito è stata compiuta al fine di ottenere al tempo stesso i seguenti risultati: (i) massimizzare la capacità specifica del materiale attivo; (ii) evitare eccessive tensioni nella struttura dovute ai processi di *alloying* Li-Si [22] secondo la reazione (3):



Il contenuto di Si nei compositi è stato quindi modificato agendo sul rapporto tra i precursori (Si e Ossido di Grafene GO) in fase di sintesi. I rapporti GO:Si utilizzati per la sintesi dei nanocompositi GOSIPx, e le composizioni determinate mediante TGA sono riportate in Tabella 1.

Inoltre nella sintesi è stato utilizzato Acido Poliaccrilico [23] con un peso molecolare medio relativamente basso (~18000, Aldrich) per ottenere la funzionalizzazione dei gruppi ossidrilici ed epossidici superficiali del GO: in questo modo si opera una parziale 'reticolazione' tridimensionale del GO, creando una sorta di struttura 'template' che mantiene una certa distanza tra i piani di GO, permettendo di disperdere al suo interno le nanoparticelle di Si durante la sintesi e di minimizzarne quindi la tendenza alla riaggregazione. Questo 'scheletro' è poi eliminato durante la fase di riduzione termica.

In generale, la buona riuscita della riduzione è stata confermata dall'analisi IR dei compositi, valutando la presenza e/o l'assenza di bande tipiche del GO dopo gli step di riduzione. A titolo esemplificativo, in Figura 22a, b sono riportati gli spettri FTIR di GO sintetizzato in laboratorio mediante metodo Hummer e funzionalizzato con PAA (a), e del composito GOSIP4 (b) ottenuto dopo i due step di riduzione MW e

termica. Dopo gli step di riduzione le bande tipiche del Grafene Ossido (cioè quelle concernenti gruppi carbonilici ($1600\text{ cm}^{-1} \sim 1700\text{ cm}^{-1}$), ossidrilici ($> 3000\text{ cm}^{-1}$) sono quasi completamente assenti.

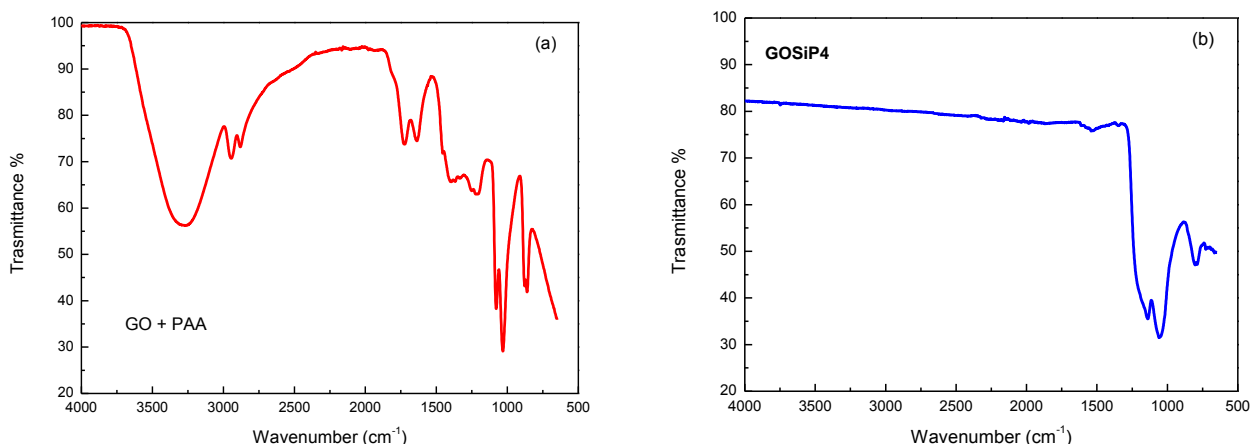


Figura 22. Spettri FTIR di (a) GO sintetizzato in laboratorio e funzionalizzato con PAA, (b) composito GOSiP4 ottenuto dopo riduzione MW e termica.

Il nanocomposito GOSiP8, preparato da un analogo precursore GO+PAA (differente batch rispetto a quello usato per la sintesi di GOSiP4) rappresenta un’eccezione perché il tempo di riduzione termica è stato limitato a 3 h per valutare l’impatto che la durata della riduzione termica ha sul prodotto finale. In Figura 23 le bande a $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ sono visibili anche se in modo meno evidente rispetto al substrato di partenza.

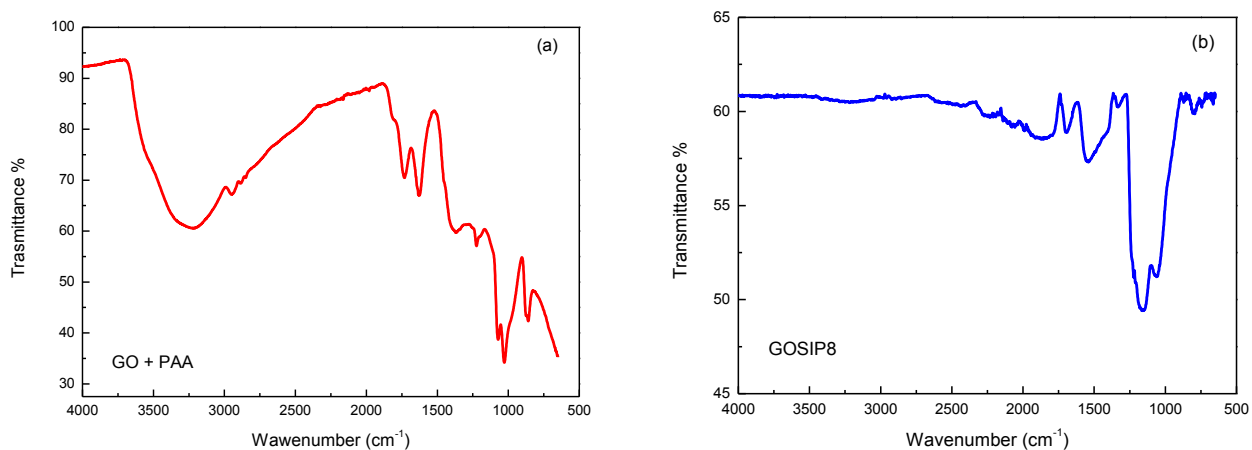


Figura 23. Spettri FTIR di (a) GO sintetizzato in laboratorio e funzionalizzato con PAA, (b) composito GOSiP8 ottenuto dopo riduzione MW e termica.

Il contenuto finale di Si nei vari compositi è stato valutato mediante Analisi Termogravimetrica (TGA) con una termobilancia Perkin-Elmer® STA-6000 (Figura 24).

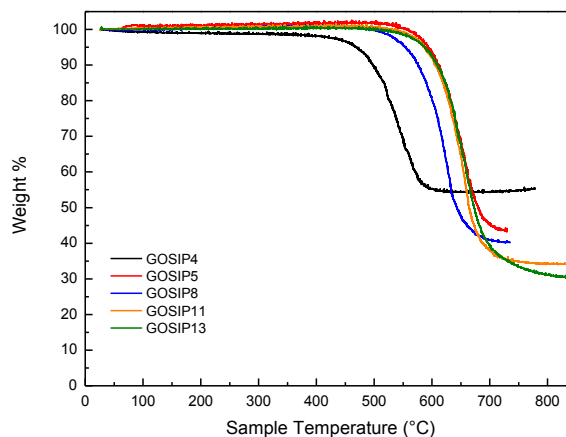


Figura 24. Analisi TGA dei nanocompositi Si:C GOSIPx. Velocità di riscaldamento 1 °C/min.

La diminuzione progressiva del contenuto di Si è evidenziata dai risultati TGA (e confermata mediante microanalisi che stima il contenuto finale della matrice carboniosa), che hanno evidenziato come non sia facile controllare completamente il processo di riduzione termica. Come è possibile notare, i nanocompositi GOSIP4, GOSIP5, GOSIP8, preparati da medesimi rapporti tra i precursori (GO:Si 4:1, vedi Tabella 1), hanno diversi contenuti finali di Si. Inoltre, nonostante il nanocomposito GOSIP8 sia stato sottoposto a un periodo di riduzione termica inferiore agli altri, il contenuto percentuale di Si è comunque inferiore, attestandosi al 40% contro il 43% di GOSIP5. E' ipotizzabile che questo fenomeno sia dovuto a uno scarso controllo sulla velocità di flusso del gas all'interno del forno durante la riduzione termica: ciò determinerebbe una variazione nella quantità di carbone che è parzialmente ridotto e di altri prodotti volatili che determinano il contenuto percentuale finale di Si. Il nanocomposito GOSIP13, preparato a partire dal più alto rapporto GO:Si (5:1) è comunque quello che presenta il minor contenuto finale di Si.

Misure di diffrazione X eseguite sui compositi sintetizzati hanno mostrato (Figura 25) come le fasi principali presenti in tutti i nanocompositi GOSIPx siano RGO (picco allargato tra 25° e 30°) e Si cristallino (28°, 47°, 56°).

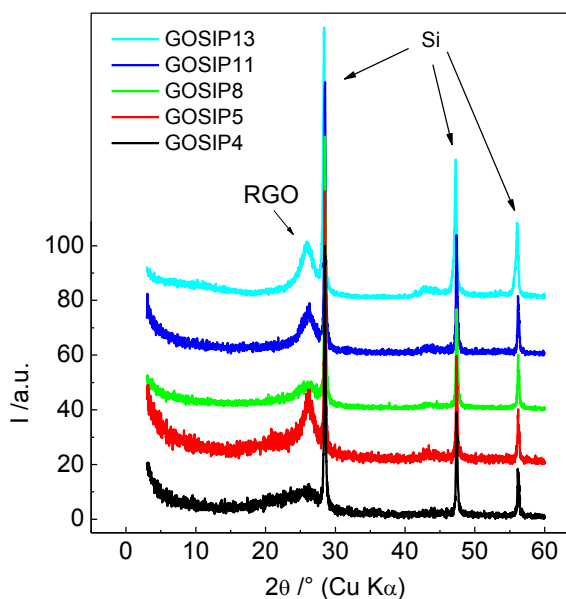


Figura 25. Caratterizzazione XRD dei compositi RGO/Si.

La morfologia superficiale dei nanocompositi è stata valutata attraverso microscopia elettronica a scansione. In Figura 26 sono riportate, a titolo esemplificativo, le micrografie del composito GOSIP5 a diversi livelli d'ingrandimento.

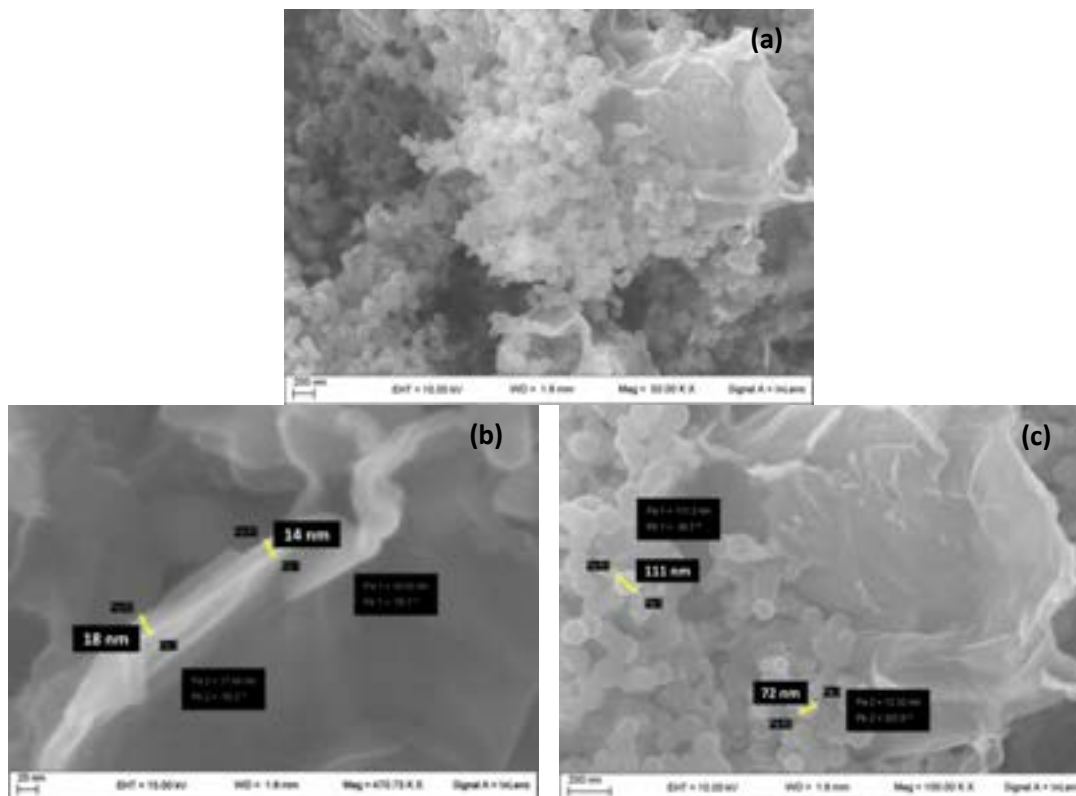


Figura 26. Micrografie SEM a differenti ingrandimenti

Nei pannelli (b) e (c) sono indicate rispettivamente delle stime dello spessore dello strato di grafene e del diametro delle nanoparticelle di Si: risulta che il substrato carbonioso ha uno spessore di 14-17 nm corrispondente a circa 28 – 34 strati di grafene sovrapposti. Tale risultato indica che è presente per RGO una certa tendenza alla riaggregazione dovuta all'instabilità intrinseca del singolo strato di grafene. Per quanto riguarda le nanoparticelle di Si, anche queste presentano una dimensione leggermente superiore a quella di partenza, compresa tra i 77 e i 100 nm, contro una dimensione iniziale media di 50 nm, segno che l'ottenimento di una dispersione omogenea in fase di sintesi è un parametro critico e difficoltoso da ottenere, e ciò determina una certa tendenza alla riaggregazione anche per il Si, fenomeno potenzialmente deleterio per le prestazioni elettrochimiche del composito.

2.5.2 Preparazione dei layer elettrodici RGO/Si e assemblaggio delle celle elettrochimiche

Per la preparazione degli elettrodi è stata seguita la seguente procedura standard:

- il binder è stato pesato, sciolto nel rispettivo solvente e messo in agitazione magnetica;
- la polvere di composito GOSIPx e il carbone conduttivo (SuperP MMM-Carbon) sono stati pesati e finemente tritati in un mortaio d'agata per almeno 20 minuti;
- la polvere ottenuta è stata aggiunta alla soluzione di binder e lasciata in agitazione per almeno 4 h;
- gli strati sono stati depositati mediante tecnica *doctor blade* su fogli di rame come collettori di corrente (10 μ m di spessore), essiccati e da essi sono stati tagliati elettrodi circolari del diametro di 9mm. Alcuni strati non sono stati pressati, altri sono stati pressati con roll press (RP), altri ancora con pressa idraulica (PI).

La Tabella 2 riporta i dettagli per i layer elettrodici preparati.

Tabella 2. Dettaglio dei layer elettrodi preparati.

Nome Strato	Materiale attivo	Binder	Composizione strato materiale attivo : carbone : binder	Spessore / μm	Pressione
GOSIP4	GOSIP4	PVdF	80:10:10	50	/
GOSIP5	GOSIP5	PVdF	80:10:10	70	RP
GOSIP5_b	GOSIP5	Na-CMC	80:10:10	70	/
GOSIP8	GOSIP8	PVdF	80:10:10	70	RP/PI
GOSIP11	GOSIP11	PVdF	80:10:10	90	RP/PI
GOSIP11_PAA	GOSIP11	PAA	80:10:10	90	RP/PI
GOSIP13_PAA	GOSIP13	PAA	70:10:20	90	RP/PI

Gli elettrodi sono stati montati in celle a tre elettrodi tipo 'Swagelok' in un dry box in atmosfera di Ar. L'elettrolita usato consiste in una soluzione di Litio esafluorofosfato (LiPF_6) in una miscela di carbonati organici -etilen carbonato (EC) e dimetil carbonato (DMC)- di composizione LiPF_6 1 M in EC:DMC 1:1 w/w (Merck LP30). I binder usati sono stati PVdF, NaCMC e PAA ad alto grado di polimerizzazione (peso molecolare medio 100000), tutti Aldrich. Per ottimizzare la formazione dello strato di passivazione all'interfaccia elettrodo/soluzione, alcune celle sono state preparate aggiungendo Vinilen Carbonato (VC, Aldrich) al 5% in peso all'elettrolita. Li metallico è stato utilizzato come elettrodo lavorante e di riferimento. La caratterizzazione elettrochimica è stata condotta tramite potenziostato/galvanostato multicanale VMP2/Z di Bio-Logic.

Nel paragrafo 2.5.3 è presentato sinteticamente un sommario dei risultati ottenuti nelle varie fasi di ottimizzazione delle polveri, degli elettrodi e delle celle, illustrando il miglioramento (o il peggioramento) delle prestazioni ottenuto dopo ogni step. Nei paragrafi successivi, sono invece presentati i dettagli delle caratterizzazioni elettrochimiche, suddivisi in base al tipo di binder utilizzato nella formulazione degli elettrodi: PVDF (2.5.4), Na-CMC (2.5.5), PAA (2.5.6). Per finire, nel Paragrafo 2.5 è illustrata la caratterizzazione di un anodo composito Grafite/Si. Questo elettrodo è stato preparato nell'ottica di una necessaria riduzione della capacità irreversibile per anodi da accoppiare con catodi con celle complete. Una porzione dell'elettrodo è stata inviata all'unità di Bologna proprio per compiere le prove in cella completa.

2.5.3 Sommario dei risultati ottenuti nell'ottimizzazione delle prestazioni elettrochimiche

In questo paragrafo è illustrato l'andamento delle prestazioni celle nelle varie fasi di ottimizzazione, al fine evidenziare l'impatto sulle prestazioni dovuto a: (i) protocollo di carica/scarica, (ii) quantitativo di Si nel materiale attivo; (iii) tipo di grafene; (iv) tipo e quantità di binder; (v) presenza di additivi nell'elettrolita.

Nelle Tabelle sottostanti sono illustrati i vari protocolli adottati. In Tabella 3 è illustrato il protocollo di carica/scarica utilizzato inizialmente, che prevede una 'attivazione lenta' dell'elettrodo durante i primi cicli, con correnti che aumentano progressivamente fino al valore massimo, e l'esecuzione di cicli finali alla corrente iniziale per verificare il recupero delle prestazioni iniziali. In Tabella 4 è illustrato un protocollo con 'attivazione veloce', cioè con correnti iniziali al valore massimo di 500 mAg^{-1} , in modo che il soprapotenziale risultante prevenga l'elettrodo dalla formazione, durante i primi cicli, di leghe Li_xSi a contenuti più elevati di Li, che sono deleteri per la stabilità strutturale e morfologica degli elettrodi. In questo modo, i fenomeni di variazione volumetrica associati alla formazione reversibile delle leghe Li_xSi sono 'distribuiti' su più cicli. In Tabella 5 e Tabella 6 sono riportati i protocolli per la valutazione rispettivamente della 'rate capability' e della 'long-term cycle life' applicati agli elettrodi che hanno fornito i migliori risultati dopo l'ottimizzazione iniziale.

Tabella 3. Protocollo di carica/scarica con ‘attivazione lenta’.

Corrente specifica /mA g^{-1}	Intervallo di potenziale /V	Numero di Cicli
80	0.01-2	5
160	0.01-2	5
400	0.01-2	5
800	0.01-2	5
80	0.01-2	5

Tabella 4. Protocollo di carica/scarica con ‘attivazione veloce’.

Corrente specifica /mA g^{-1}	Intervallo di potenziale /V	Numero di Cicli
500	0.01-2	10
250	0.01-2	10
100	0.01-2	10

Tabella 5. Protocollo di carica/scarica per la valutazione della *rate capability* di elettrodi composti RGO/Si/PAA.

Corrente specifica /mA g^{-1}	Intervallo di potenziale /V	Numero di Cicli
500	0.01-1	5
250	0.01-1	5
100	0.01-1	5
50	0.01-1	5

Tabella 6. Protocollo di carica/scarica per la valutazione della *log-term cycle life* di elettrodi composti RGO/Si/PAA.

10 x	GC	500 mA g^{-1}	0.01 < E < 1V	5 cicli
	EIS	Bias E = 1 V	$\Delta E = \pm 5$ mV	10 mHz < f < 100 kHz

Sono di seguito riportati i valori di capacità ottenuti durante l’ottimizzazione progressiva dei materiali, degli elettrodi e delle condizioni sperimentali.

In Figura 27 è illustrato l’effetto combinato del contenuto di Si e del tipo di grafene utilizzato: al diminuire del contenuto di Si (da 55% a 44% in peso) e passando da precursore GO preparato mediante metodo Hummer a GO commerciale Nanoinnova® (vedi Tabella 1) si ha un miglioramento della dispersione del Si nell’elettrodo, con un conseguente miglioramento delle prestazioni. Il protocollo di carica/scarica utilizzato è quello riportato in Tabella 3, che prevede una ‘attivazione lenta’ dell’elettrodo.

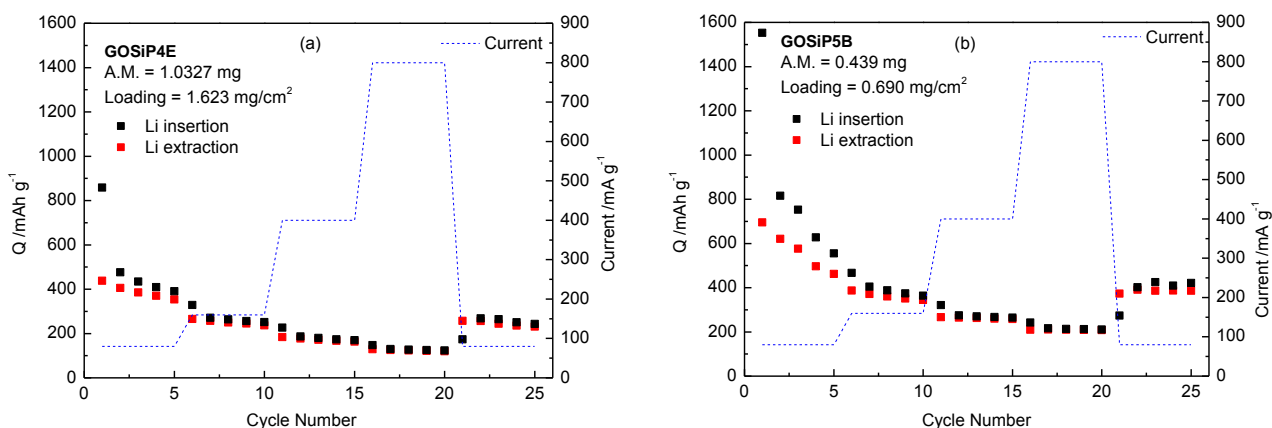


Figura 27. Confronto tra le prestazioni degli elettrodi GOSiP4E (Si 55% w/w, RGO sintetizzato *in situ* mediante metodo Hummer) e GOSiP5B (Si 44% w/w, RGO da grafene ossido commerciale Nanoinnova).

Per contenere, almeno durante i primi cicli che sono i più critici, i fenomeni di variazione di volume associati all'*alloying* reversibile Li-Si, si è passati a un protocollo di 'attivazione veloce' (vedi Tabella 4), valutando allo stesso tempo l'effetto dell'applicazione di una pressione sugli elettrodi mediante *roll press* (a) o pressa idraulica (b).

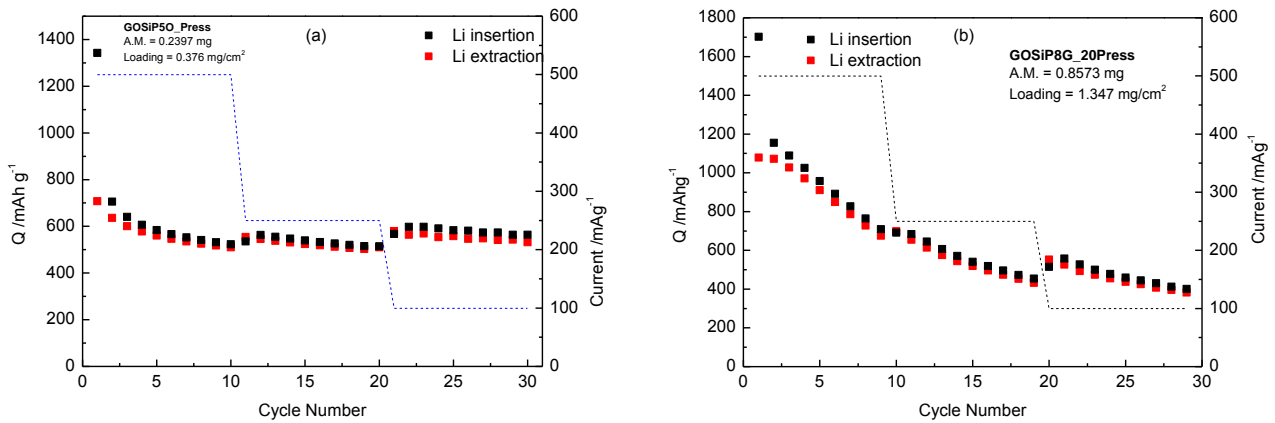


Figura 28. Confronto tra le prestazioni degli elettrodi GOSIP50_Press (Si 44% w/w, RGO da grafene ossido commerciale NanoInnova), pressato mediante roll press (a) e GOSIP8G_20 Press (Si 40% w/w, RGO sintetizzato in situ mediante metodo Hummer), pressato mediante pressa idraulica (b).

Per entrambi gli elettrodi ciclati con 'attivazione veloce' (Figura 28) in si evidenzia l'atteso miglioramento delle prestazioni rispetto agli elettrodi ciclati con 'attivazione lenta' (Figura 27). L'elettrodo pressato mediante pressa idraulica (b) mostra invece prestazioni peggiori rispetto a quello pressato mediante *roll press* (a).

Al fine di migliorare la stabilità meccanica degli elettrodi, e di abbandonare l'utilizzo di PVdF solubile in un solvente tossico e costoso come l'NM2P nella fase di preparazione degli *slurry*, è stato studiato l'utilizzo di binder alternativi quali la sodio carbossimetil cellulosa (CMC, solubile in acqua) e l'acido poliacrilico (PAA, solubile in etanolo).

In Figura 29 è illustrato il comportamento di due elettrodi contenenti 10% in peso di CMC (a) o PAA (b) come binder. Appare chiaro che l'elettrodo contenente PAA fornisce prestazioni migliori rispetto a quello contenente CMC, e rispetto a tutti gli elettrodi contenenti PVdF studiati in precedenza.

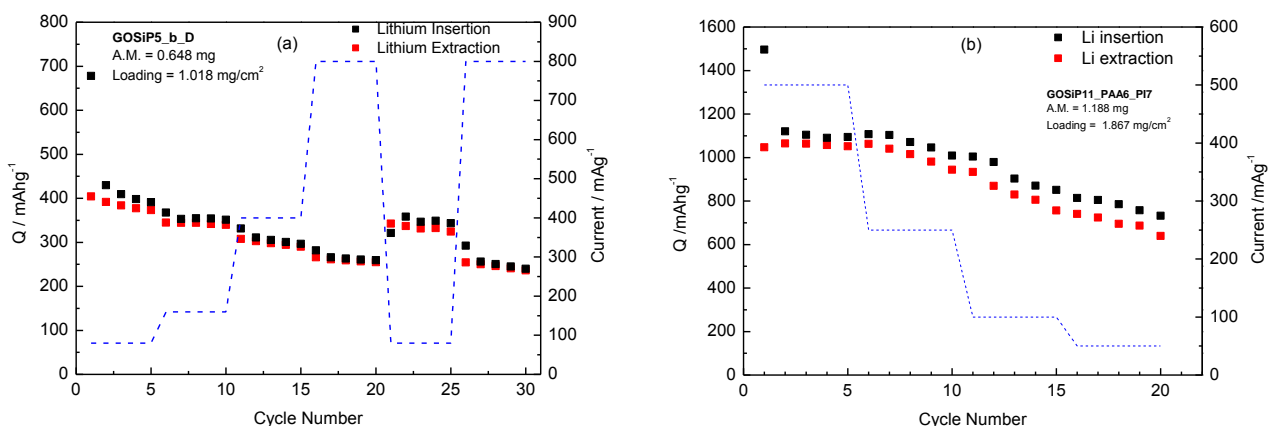


Figura 29. Confronto tra le prestazioni degli elettrodi: (a) GOSIP5b_D, 10% binder CMC; (b) GOSIP11_PAA_1, 10% binder PAA.

È stato quindi valutato l'impatto del contenuto di PAA sulle prestazioni, applicando rispettivamente i protocolli in Tabella 5 e Tabella 6 per le prove di *rate capability* e *long-term cycle life*. Il limite superiore di potenziale è stato abbassato a 1 V per evitare il rischio di fenomeni di rottura del SEI.

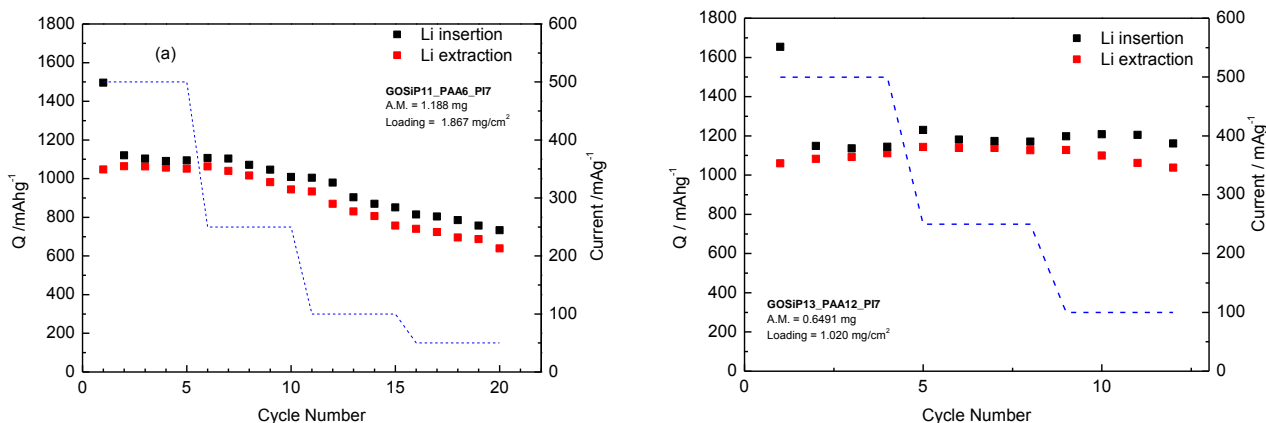


Figura 30. Confronto tra le *rate capability* degli elettrodi: (a) GOSIP11_PAA_1 (cfr. Figura 29b), binder PAA 10% e (b) GOSIP13_PAA5, binder PAA 20%

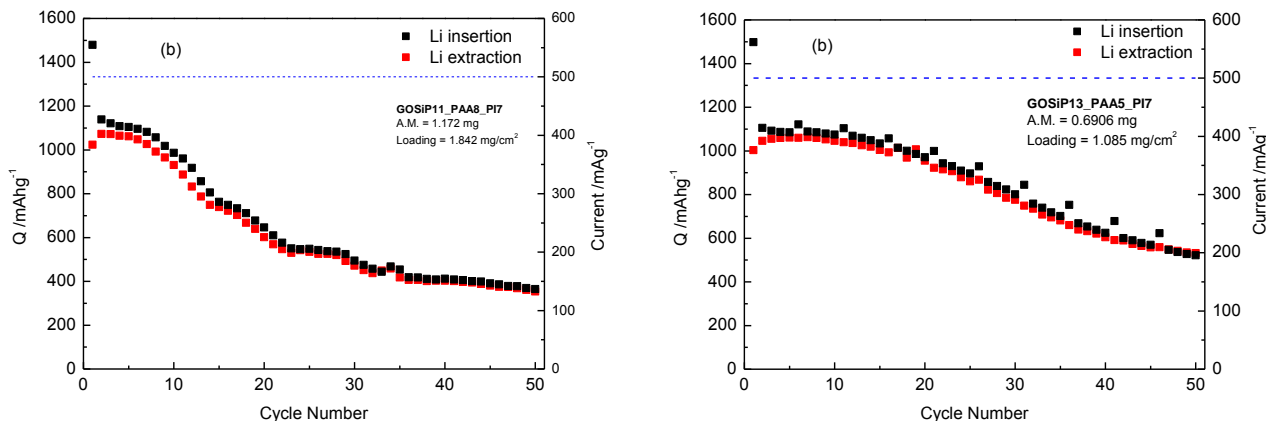


Figura 31. Confronto tra le *cycle life* degli elettrodi: (a) GOSIP11_PAA_1, binder PAA 10% e (b) GOSIP13_PAA5, binder PAA 20%

L'aumento della quantità di PAA produce un netto miglioramento delle prestazioni, sia nelle prove di *rate capability*, sia in quelle a lungo termine (525 mAhg^{-1} vs. 360 mAhg^{-1} dopo 50 cicli a $500 \text{ mA}g^{-1}$). Permane comunque una progressiva perdita di efficienza, indice di una stabilità degli elettrodi non ancora ottimale. Per migliorare quest'aspetto, e in particolare la stabilità dell'interfaccia elettrodo/soluzione, è stato aggiunto VC al 5% nell'elettrolita. La cella sottoposta al protocollo per la valutazione della vita ciclica a lungo termine presenta, dopo 50 cicli a $500 \text{ mA}g^{-1}$, una capacità residua di circa 975 mAhg^{-1} contro un valore di circa 525 mAhg^{-1} per la cella che non ha il VC come additivo nell'elettrolita (Figura 32). Questo dimostra la stabilizzazione dell'interfaccia, e soprattutto del SEI, operata dal VC.

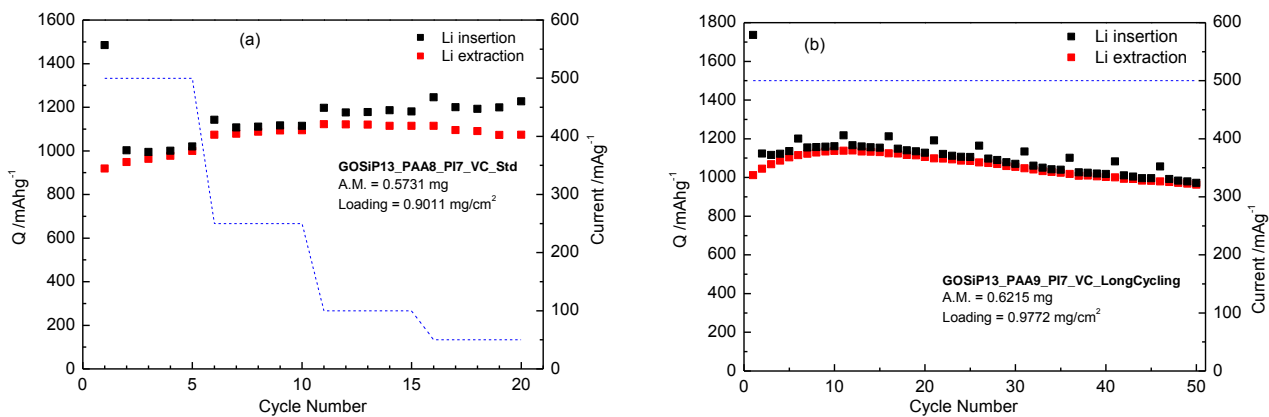


Figura 32. Capacità specifica vs. numero dei cicli per l'elettrodo GOSIP13_PAA in presenza di VC 5% nell'elettrolita: (a) prove di rate capability; (b) prove di long-term cycle life.

Dai test effettuati emerge quindi che si possono ottenere prestazioni ottimali (capacità di almeno 1000 mAhg⁻¹ per 50 cicli) da anodi compositi RGO/Si, adottando i seguenti accorgimenti:

- diminuzione del contenuto di Si nel materiale attivo fino al 30-35% per minimizzare gli stress meccanici dell'*alloying* Li-Si;
- applicazione di una pressione agli elettrodi per compattarne la morfologia;
- attivazione degli elettrodi ai primi cicli con correnti relativamente elevate (per distribuire su più cicli gli stress meccanici iniziali);
- utilizzo di binder PAA al 20%;
- applicazione di una finestra di potenziale 0.01-1V che massimizza la carica utile e diminuisce i problemi di stabilità del SEI;
- aggiunta di VC al 5% alla soluzione elettrolita per stabilizzare l'interfaccia elettrodo/soluzione.

Come possibili futuri sviluppi sono da prendere in considerazione:

- ulteriore ottimizzazione/diminuzione del contenuto di Si;
- ulteriore ottimizzazione della matrice carboniosa (anche ai fini di una diminuzione della capacità irreversibile a primo ciclo);
- ottimizzazione della preparazione degli elettrodi a base di CMC (ad esempio mediante l'aggiunta di SBR per conferire maggiore elasticità);
- ottimizzazione del contenuto di PAA;
- test della compatibilità del VC con catodi commerciali in celle complete;

Nei Paragrafi 2.5.4, 2.5.5, 2.5.6 sono presentati i dettagli delle prove effettuate con i vari binder.

2.5.4 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi contenenti binder PVDF

La prima fase di caratterizzazione elettrochimica è stata condotta usando PVdF (PoliVinilidene Fluoruro) disciolto in NM2P (N-Metil-2-pirrolidone) come binder, sempre in quantità pari al 10%. Lo spessore degli strati depositati mediante tecnica Doctor Blade è stato sempre compreso tra 50 e 100 μm per avere un loading compreso nel range 0.800 mg/cm² – 1.800 mg/cm² (superficie elettrodo = 0.636 cm²).

Oltre alla ricerca di un contenuto ottimale di Si, parte del lavoro svolto in questa sezione ha riguardato l'analisi di vari protocolli di carica/scarica, che sono stati quindi ottimizzati nel tempo al fine di migliorare le prestazioni e aumentare la vita utile degli elettrodi.

La Figura 33 illustra un confronto tra le prestazioni degli elettrodi GOSIP4 e GOSIP5. L'elettrodo GOSIP4 presenta un contenuto di Si maggiore rispetto all'elettrodo GOSIP5 (55% w/w vs. 44% w/w). Per entrambi gli elettrodi è stato applicato lo stesso protocollo di 'attivazione lenta', cioè serie di cicli galvanostatici nell'intervallo di potenziale 0.01-2V a valori crescenti di corrente specifica -calcolata come corrente su massa di materiale attivo- e successivo ritorno alla corrente minima (cfr. Tabella 3).

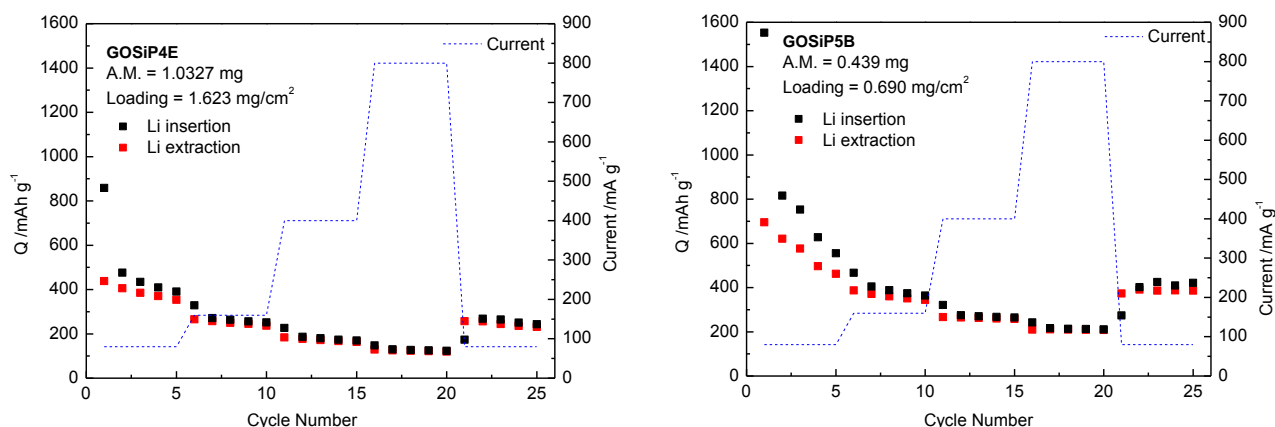


Figura 33. Confronto tra le prestazioni degli elettrodi GOSiP4E (Si 55% w/w) e GOSiP5B (Si 44% w/w).

I due elettrodi presentano valori di capacità irreversibile al primo ciclo pari a circa 420 mAhg⁻¹ e 850 mAhg⁻¹ rispettivamente per GOSiP4E e per GOSiP5B. Il valore più elevato per l'elettrodo GOSiP5 è può essere attribuito all'utilizzo nella sintesi di GO commerciale NanoInnova®, che presenta probabilmente una migliore dispersione e quindi una maggiore superficie attiva per i processi irreversibili all'interfaccia materiale attivo/soluzione.

Per entrambi gli elettrodi, indipendentemente dal GO utilizzato come precursore, si osserva che i primi 5 cicli effettuati a 80 mA g⁻¹ presentano una efficienza coulombica piuttosto bassa, probabilmente dovuta al fatto che tenendo per molto tempo l'elettrodo 'da attivare' a basse correnti e vicino al limite inferiore di potenziale (0.01V), si favorisce il raggiungimento di una stechiometria della lega Li-Si corrispondente al massimo dell'espansione volumetrica, facilitando processi d'instabilità meccanica per l'elettrodo. Inoltre, si promuovono processi irreversibili Li-C a bassi potenziali [24], massimizzando così la capacità irreversibile degli elettrodi.

Al fine di contenere i processi di variazione di volume e la conseguente polverizzazione degli elettrodi, è stato quindi seguito un duplice approccio: (i) gli elettrodi sono stati pressati dopo la loro stratificazione (mediante roll press e/o pressa idraulica); (ii) sono stati applicati dei cambiamenti ai protocolli dei test, prediligendo una 'attivazione veloce' ai primi cicli. L'attivazione veloce consiste nel lasciare la cella in OCV per 24h (al fine di favorire le interazioni chimiche elettrodo/elettrolita) e successivamente sottoporla subito a correnti relativamente elevate, in modo che il sovrapotenziale risultante prevenga l'elettrodo dalla formazione di leghe Li_xSi ai contenuti più elevati di Li, che sono deleterie per la stabilità strutturale e morfologica degli elettrodi. Attendendosi che questa strategia corrisponda a una minore utilizzazione del materiale attivo e quindi a minori valori di capacità reversibile ottenibile, la corrente specifica massima è stata diminuita da 800 mA g⁻¹ a 500 mA g⁻¹.

L'elettrodo GOSiP50_Press è stato quindi pressato con "roll-press" fino allo spessore totale (composito + collettore di corrente) di 25 μm. La Figura 34 mostra i valori di capacità ottenuti nelle condizioni adottate di 'attivazione veloce' (cfr. Tabella 4).

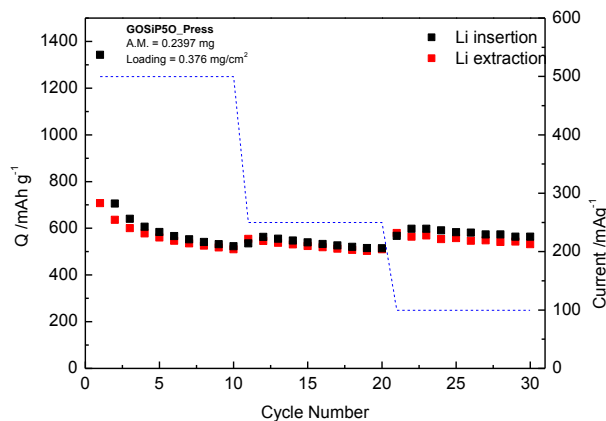


Figura 34. Capacità specifica vs. numero dei cicli dell'elettrodo GOSiP50_Press.

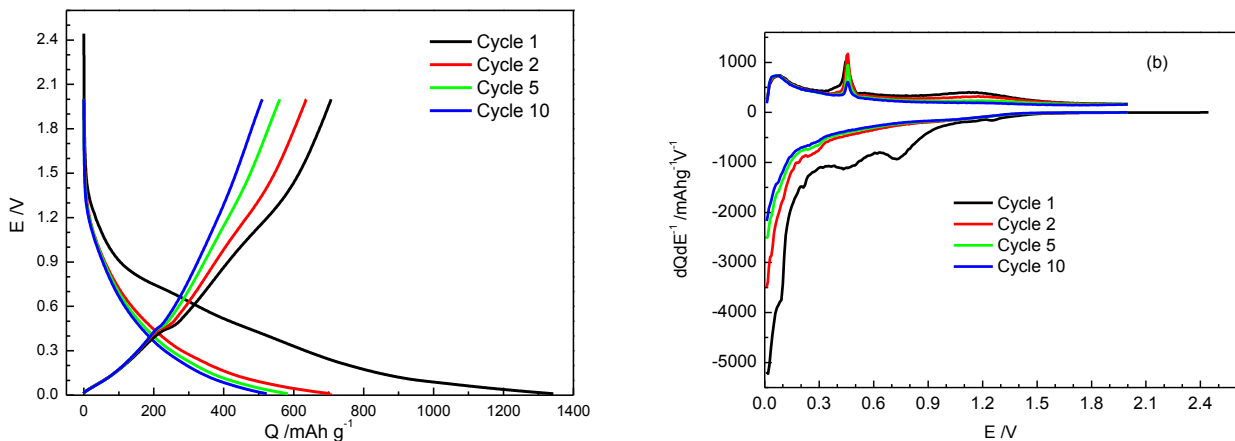


Figura 35. (a) Profili galvanostatici E vs. Q a 500 mA g^{-1} ; (b) profili differenziali dell'elettrodo GOSiP50_Press.

Il miglioramento di prestazioni ottenuto mediante pressaggio degli elettrodi e attivazione veloce è evidente: la capacità reversibile si attesta tra 700 mAh g^{-1} e 550 mAh g^{-1} con efficienze coulombiche tra il 95% e il 97%. È certamente migliore anche la durata dell'elettrodo con una capacità specifica di 550 mAh/g al 30° ciclo galvanostatico. Permane invece una capacità irreversibile al primo ciclo abbastanza elevata, pari a circa 650 mAh g^{-1} .

Il passo successivo è stato quello di valutare l'effetto di una pressione maggiore, raggiunta attraverso l'utilizzo di una pressa idraulica, sulle prestazioni di un nanocomposito GOSiP. Quest'operazione è stata fatta utilizzando il nanocomposito GOSiP8, i cui elettrodi sono stati pressati a circa 15 ton cm^{-2} portando lo spessore totale dell'elettrodo a $18 - 20 \mu\text{m}$.

E' possibile valutare gli effetti di quest'approccio esaminando il comportamento della cella GOSiP8G_20Press, sottoposta a protocollo di carica/scarica con 'attivazione veloce' (cfr. Tabella 4). I risultati sono illustrati in Figura 36 e Figura 37.

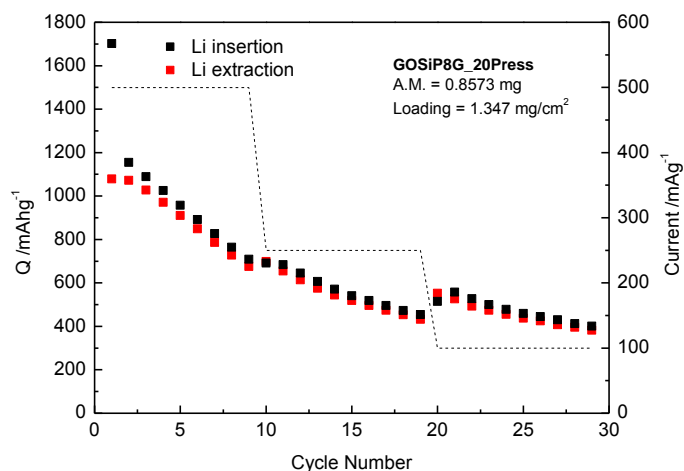


Figura 36. Capacità specifica vs. numero dei cicli dell'elettrodo GOSiP8G_20Press.

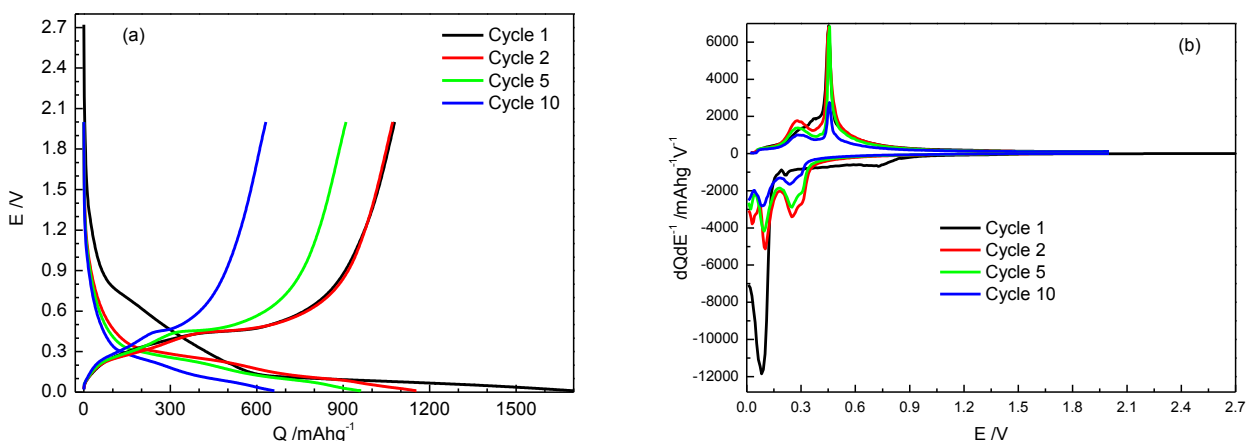


Figura 37. (a) Profili galvanostatici E vs. Q; (b) profili differenziali dell'elettrodo GOSiP8G_20Press.

La capacità irreversibile al primo ciclo è di circa 550 mAhg^{-1} . Sebbene la tendenza a una diminuzione progressiva della capacità specifica tipica della degradazione del composito sia ancora presente, il miglioramento delle prestazioni è evidente, con capacità specifiche comprese 1200 mAhg^{-1} al 2° ciclo e 400 mAhg^{-1} al 30° ciclo.

Dall'analisi differenziale è possibile constatare come tutti i processi relativi alla formazione del SEI (0.8 V) e alla litiazione (0.3 – 0.17 V e 0.1 - 0.05 V) e la delitiazione (0.2 – 0.4 V e 0.45 – 0.58 V) del Si e della matrice carboniosa siano presenti, anche se la diminuzione d'intensità dei picchi con il progredire dei cicli è indicativa della tendenza alla degradazione della morfologia dell'elettrodo.

Si può quindi concludere che l'applicazione di un protocollo di carica/scarica con 'attivazione veloce' può migliorare la stabilità e la reversibilità degli elettrodi. Riguardo all'effetto della pressione, una pressione moderata applicata mediante roll press sembra compattare gli elettrodi in maniera sufficiente a ottenere una buona reversibilità nei processi di carica/scarica (Figura 34). L'applicazione di una pressione maggiore tramite pressa idraulica invece sembra produrre, almeno nelle condizioni in esame, effetti negativi sulla reversibilità (Figura 36). Questo comportamento è probabilmente dovuto al fatto che, nel momento in cui l'elettrodo è compattato eccessivamente, i problemi di stabilità meccanica dovuti alla variazione volumetrica a carico delle leghe Li-Si sono amplificati.

2.5.5 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi contenenti binder Na-CMC

È stato riscontrato in letteratura [14] che il PVdF aderisce alle particelle di Si soltanto attraverso forze di Van der Waals, troppo deboli per sopportare le grandi variazioni di volume connesse alla formazione di

Leghe Li-Si. Al fine di migliorare la stabilità meccanica degli elettrodi, è stata intrapresa la sostituzione del PVdF con binder alternativi quali Na-CMC e PAA. Allo stesso tempo, l'utilizzo di binder solubili in H₂O o etanolo consente di abbattere l'impatto ambientale ed economico derivante dall'uso di un binder solubile in un solvente tossico quale NM2P.

Sono stati quindi preparati elettrodi contenenti 10% in peso di Sodio-Carbossimetil Cellulosa (Na-CMC, o più comunemente CMC) come binder (vedi Tabella 2 per i dettagli), e le prestazioni in carica/scarica sono state valutate a 4 differenti correnti specifiche (80, 160, 400, 800 mA_g⁻¹), sempre nell'intervallo di potenziale 0.01-2 V.

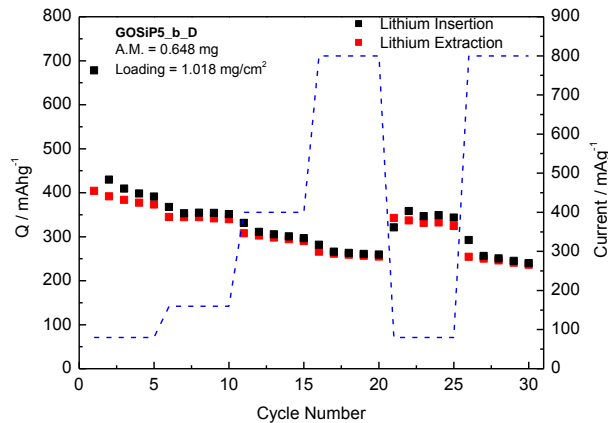


Figura 38. Capacità specifica vs. numero dei cicli dell'elettrodo GOSIP5b_D.

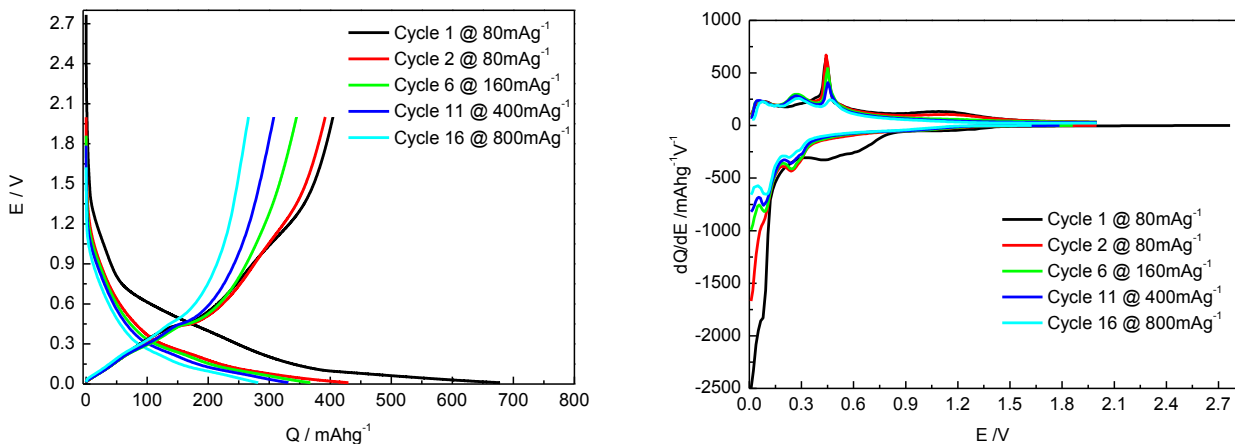


Figura 39. (a) Profili galvanostatici E vs. Q; (b) profili differenziali dell'elettrodo GOSIP5_b_D.

In Figura 38 è illustrato l'andamento della capacità in carica/scarica. La capacità dell'elettrodo scende rapidamente da 400 mA_g⁻¹ a 250 mA_g⁻¹ all'aumentare della corrente, per poi recuperare valori di circa 350 mA_g⁻¹ (comunque inferiori rispetto alla capacità di un anodo tradizionale di grafite) quando la corrente è riportata al valore minimo. I motivi del deterioramento di prestazioni sono evidenziati dall'analisi dei profili galvanostatici E vs. Q e differenziali dQdE⁻¹ vs. E (Figura 39). Soprattutto dall'analisi differenziale, si evidenzia un contributo 'di fondo' abbastanza costante, dovuto allo scambio di carica da parte della matrice carboniosa, mentre i picchi dovuti allo scambio di carica che accompagna le reazioni di *alloying* reversibile Li-Si diminuiscono rapidamente d'intensità. Questo comportamento suggerisce che probabilmente il binder CMC è in grado di stabilizzare la matrice carboniosa, ma non la morfologia delle nanoparticelle di Si disperse, che tendono ad aggregarsi e a staccarsi, isolandosi elettricamente, dal resto dell'elettrodo. Il miglioramento della stabilità dell'elettrodo può essere perseguito mediante un duplice approccio: (i) aggiunta di copolimeri quali Styrene-Butadiene Rubber (SBR) nella formulazione dello *slurry*,

al fine di aumentare la flessibilità dell'elettrodo; (ii) utilizzo di binder alternativi quali Acido PoliAcrilico (PAA). Nel Paragrafo 2.5.6 sono illustrati i risultati del secondo tipo di approccio.

2.5.6 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi contenenti binder PAA

Al fine di ottenere una migliore stabilità meccanica degli elettrodi e di mantenere un processo di preparazione degli stessi il più possibile *eco-friendly*, è stato infine valutato l'utilizzo di Acido PoliAcrilico (PAA) come binder.

In modo simile ad altri binder del gruppo del PVA (Acidi Polivinilici), PAA non è soltanto solubile in acqua ma anche in altri solventi a basso impatto ambientale come l'etanolo, che è stato usato in questo caso come solvente per la preparazione degli strati. Gli esperimenti sono stati condotti in un primo momento usando una quantità del 10% di PAA nella miscela dello *slurry*, per avere delle misure confrontabili con le precedenti basate su PVdF e CMC. In seguito questa quantità è stata innalzata al 20% per valutare eventuali differenze nelle prestazioni e ottimizzare *cycle life* e ritenzione di capacità dell'elettrodo.

Inizialmente i test sono stati condotti con Acido PoliAcrilico con peso molecolare medio di 1800 (prima usato nella funzionalizzazione del GO) in proporzione del 10%. Il risultato è stato una totale mancanza di adesione dello strato al collettore di corrente. Questo fatto è con buona probabilità dovuto al basso grado di polimerizzazione. Per questo motivo è stato deciso l'utilizzo di PAA a grado di polimerizzazione più alto, con un peso molecolare di circa 100000. In questo caso, lo strato elettrodico ha mostrato una migliore adesione al collettore di Cu.

Un primo confronto diretto è stato fatto tra le due celle GOSIP11_A e GOSIP11_PAA_1, contenenti lo stesso composito RGO/Si, ma PAA e PVdF rispettivamente come binder, entrambi in una percentuale del 10%. In Figura 40 è riportato un confronto tra le prestazioni con PVDF (a) e PAA (b). La cella con PAA mostra un aumento della capacità reversibile durante i primi cicli, probabilmente da attribuirsi a un aumento della bagnabilità dell'elettrodo da parte dell'elettrolita, che favorisce l'accesso dello ione Li^+ a un numero crescente di siti elettroattivi nel composito RGO/Si. Confrontando le prestazioni, la cella contenente PAA come binder fornisce valori di capacità in carica/scarica superiori a ogni regime di corrente applicato, con un'efficienza columbica sicuramente migliore, seppur ancora da ottimizzare.

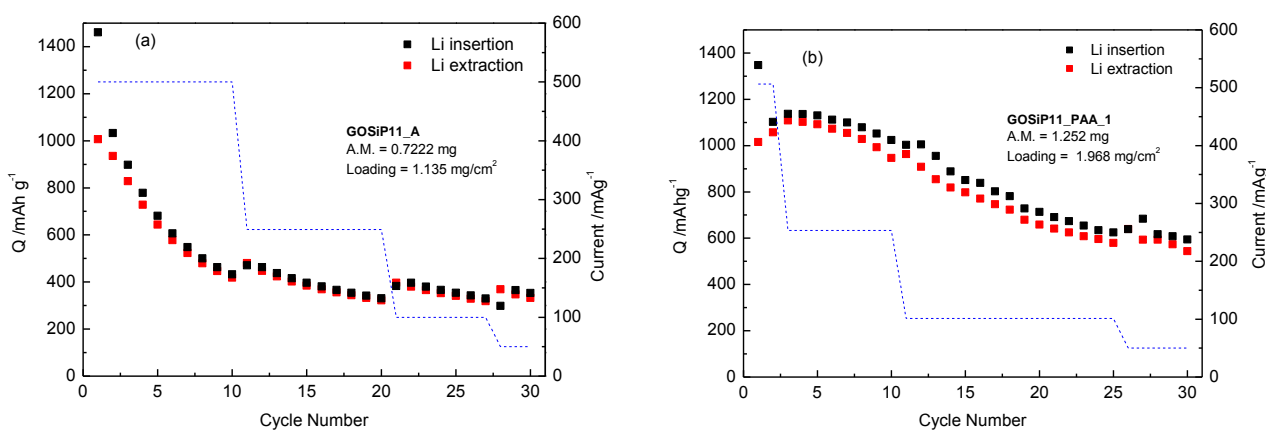


Figura 40. Capacità specifica vs. numero dei cicli per gli elettrodi GOSIP11_A, binder PVdF (a) e GOSIP11_PAA_1, binder PAA (b).

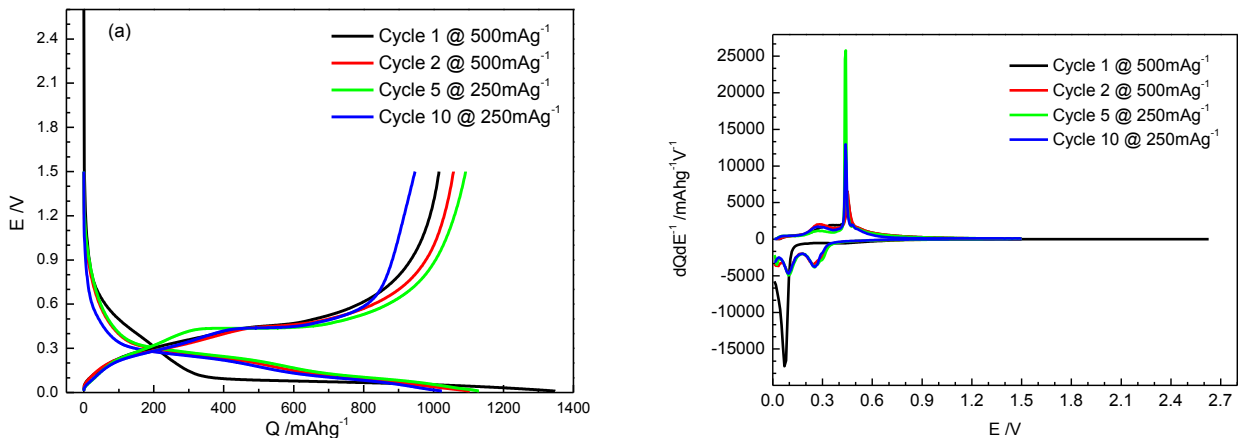


Figura 41. (a) Profili galvanostatici E vs. Q a 500 mA g^{-1} ; (b) profili differenziali dell'elettrodo GOSIP11_PAA_1.

In Figura 41 è riportato il dettaglio di alcuni cicli galvanostatici effettuati a 500 mA g^{-1} dall'elettrodo contenente PAA al 10% come binder. La capacità irreversibile al primo ciclo è stata del 25 %. È evidente il miglioramento delle prestazioni rispetto alla cella GOSIP11_A, contenente PVdF, con una capacità specifica al 10° ciclo di circa 1000 mAh g^{-1} vs. circa 430 mAh g^{-1} .

L'analisi delle curve differenziali mostra inoltre una buona riproducibilità dei picchi tra 0.1 e 0.6V, indicando una buona reversibilità dei processi Li-Si e Li-C all'aumentare del numero dei cicli.

È stato quindi approfondito il comportamento di questi elettrodi, eseguendo una caratterizzazione completa tramite: (a) cicli galvanostatici a diverse velocità di carica/scarica (test di *rate capability*); (b) cicli ripetuti alla velocità massima intervallati da misure d'impedenza ogni 10 cicli (test di *long-term cycle life*). Sono stati quindi utilizzati rispettivamente i protocolli riportati in Tabella 5 e Tabella 6. Contemporaneamente, è stato valutato l'effetto della pressione applicata agli elettrodi mediante pressa idraulica ($P = 11 \text{ ton cm}^{-2}$)

La Figura 42 illustra i valori di capacità ottenuti dall'elettrodo applicando i due protocolli per la valutazione della *rate capability* (a) e della *long-term cycle life* (b). In Figura 43 sono illustrati i profili galvanostatici Q vs. E (a) e differenziali dQdE⁻¹ vs. E (b) corrispondenti ai cicli 1, 2, 6, 10 di Figura 42.

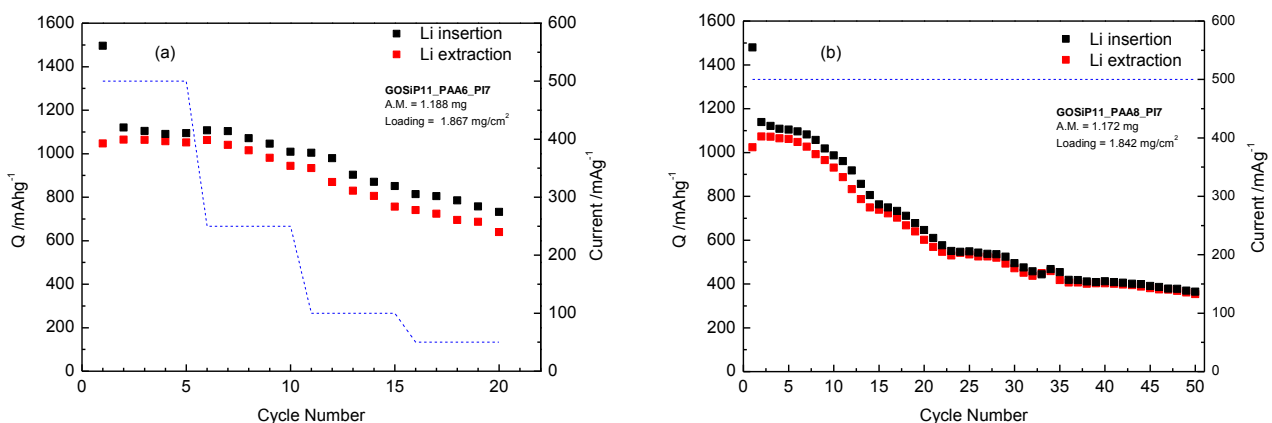


Figura 42. Capacità specifica vs. numero dei cicli per l'elettrodo GOSIP11_PAA. (a) *rate capability* (GOSIP11_PAA6); (b) *long-term cycle life* (GOSIP11_PAA8).

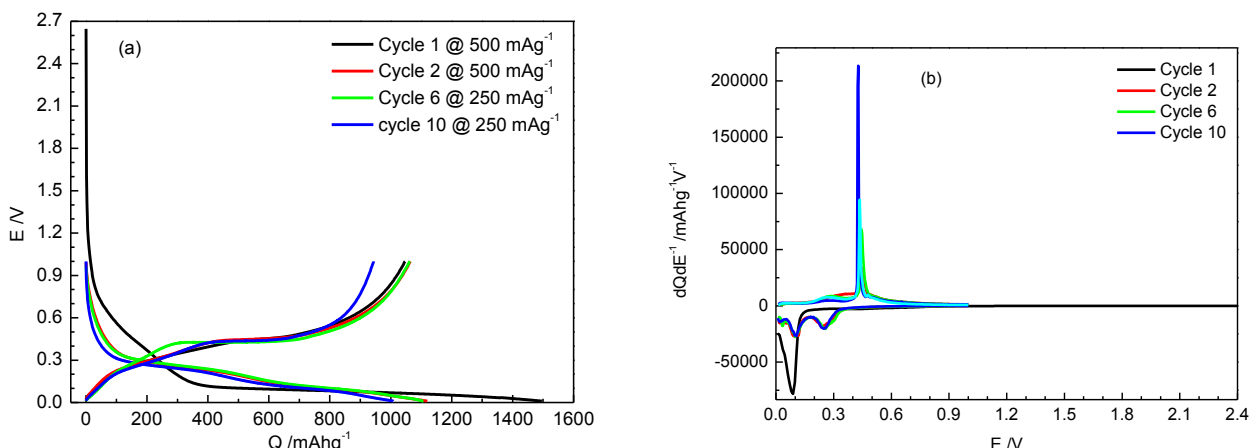


Figura 43. (a) Profili galvanostatici E vs. Q a 500 mA g⁻¹; (b) profili differenziali dell’elettrodo GOSIP11_PAA8.

Entrambe le prove hanno evidenziato una capacità irreversibile al primo ciclo di circa 350 mA hg⁻¹, corrispondente a circa il 35% della capacità reversibile iniziale. La capacità irreversibile al primo ciclo è stata di circa il 30% in entrambi i casi. I valori di capacità ottenuti durante i primi 10 cicli sono abbastanza riproducibili e dell’ordine dei 1000~1100 mA hg⁻¹, paragonabili quindi con quelli dell’elettrodo GOSIP11_PAA_1. Ciò suggerisce quindi che l’applicazione di una pressione elevata tramite pressa idraulica in queste condizioni non provochi una significativa variazione di prestazioni (è quindi uno step che può essere evitato).

La percentuale di binder è stata quindi innalzata al 20% per verificare se una maggior quantità di PAA sia efficace nel migliorare l’adesione dello slurry al collettore di corrente e al tempo stesso le prestazioni dell’elettrodo: le celle GOSIP13_PAA10 e GOSIP13_PAA5 sono state quindi sottoposte ai protocolli per valutare rispettivamente la *rate capability* (a) e la *cycle life* (b).

In Figura 44 sono riportati i valori di capacità ottenuti con i due protocolli. Le prestazioni ottenute durante i primi cicli a 500 mA g⁻¹ e 250 mA g⁻¹ sono paragonabili a quelle ottenute utilizzando PAA al 10% (Figura 44a vs. Figura 42a rispettivamente per PAA 20% e PAA 10%) Confrontando invece i risultati ottenuti dai test di vita ciclica a lungo termine (Figura 44b vs. Figura 42b rispettivamente per PAA 20% e PAA 10%), si osserva invece come l’aumento della percentuale di binder nella formulazione degli elettrodi influisca positivamente sulla vita ciclica a lungo termine (525 mA hg⁻¹ vs. 370 mA hg⁻¹ rispettivamente per PAA 20% e PAA 10%, , dopo 50 cicli a 500 mA g⁻¹).

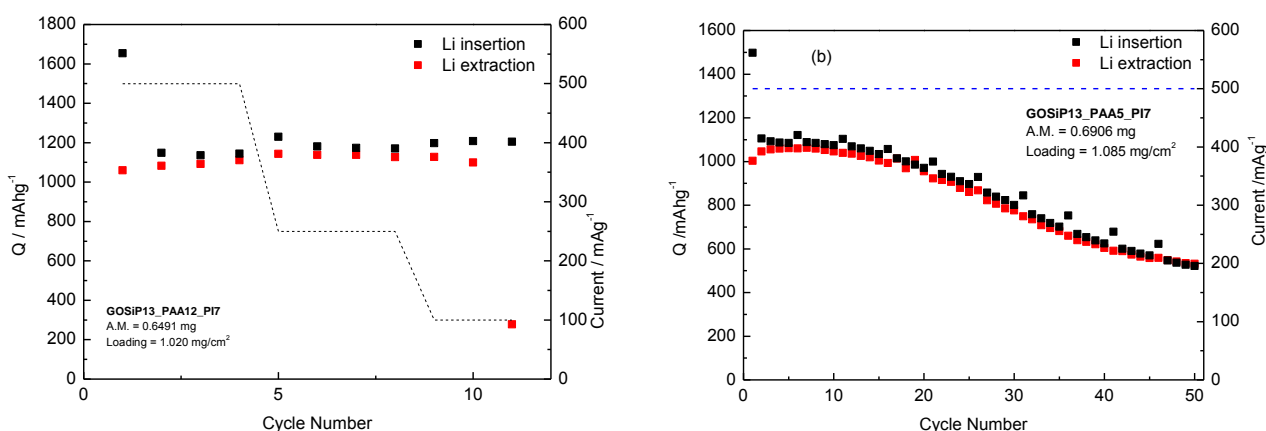


Figura 44. Capacità specifica vs. numero dei cicli per l’elettrodo GOSIP13_PAA (20% PAA). (a) Rate capability; (b) long-term cycle life (GOSIP13_PAA5).

Nonostante il miglioramento delle prestazioni, permane comunque una progressiva perdita di capacità al procedere dei cicli di carica/scarica. Per questo motivo, è stato testato l'utilizzo di un additivo (Vinilen Carbonato, VC) all'elettrolita come stabilizzatore della morfologia dell'elettrodo in generale e del SEI in particolare.

L'uso di additivi negli elettroliti per batterie Li-Ione è infatti uno dei modi più efficaci per ottimizzare le prestazioni elettrochimiche. Questi additivi possono svolgere diverse funzioni come: (a) la stabilizzazione del SEI; (b) la diminuzione della capacità irreversibile e della generazione di sottoprodotti gassosi; (c) miglioramento delle proprietà chimico-fisiche dell'elettrolita stesso [16].

Il VC fa parte della categoria di additivi che sono ridotti a un potenziale superiore a quello di formazione del SEI (circa 0.8 V). Il meccanismo generale di funzionamento di questo tipo di additivi è rappresentato da una polimerizzazione radicalica indotta elettrochimicamente che porta alla formazione di uno strato di prodotti insolubili sottostante al SEI, la cui formazione è facilitata e migliorata dal punto di vista dell'omogeneità e della stabilità.

È stato quindi valutato il comportamento dei migliori elettrodi fin qui testati (GOSIP13_PAA, contenenti PAA 20%) in presenza di VC aggiunto in quantità pari al 5% in peso all'elettrolita Merck LP30 (LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1).

Le celle GOSIP13_PAA8 e GOSIP13_PAA9 sono state quindi sottoposte ai due protocolli in Tabella 5 e Tabella 6 per la valutazione delle prestazioni elettrochimiche.

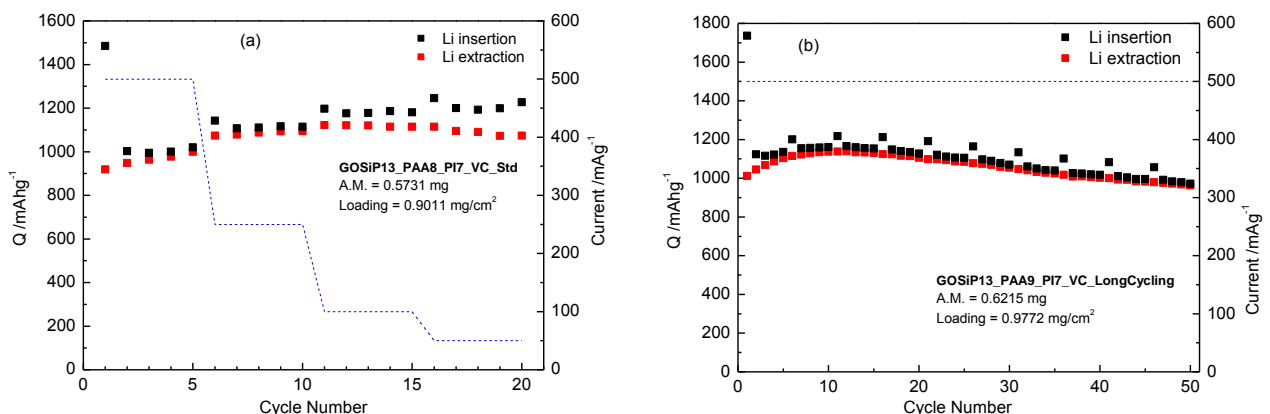


Figura 45. Capacità specifica vs. numero dei cicli per l'elettrodo GOSIP13_PAA. (a) rate capability (GOSIP13_PAA8); (b) long-term cycle life (GOSIP13_PAA9).

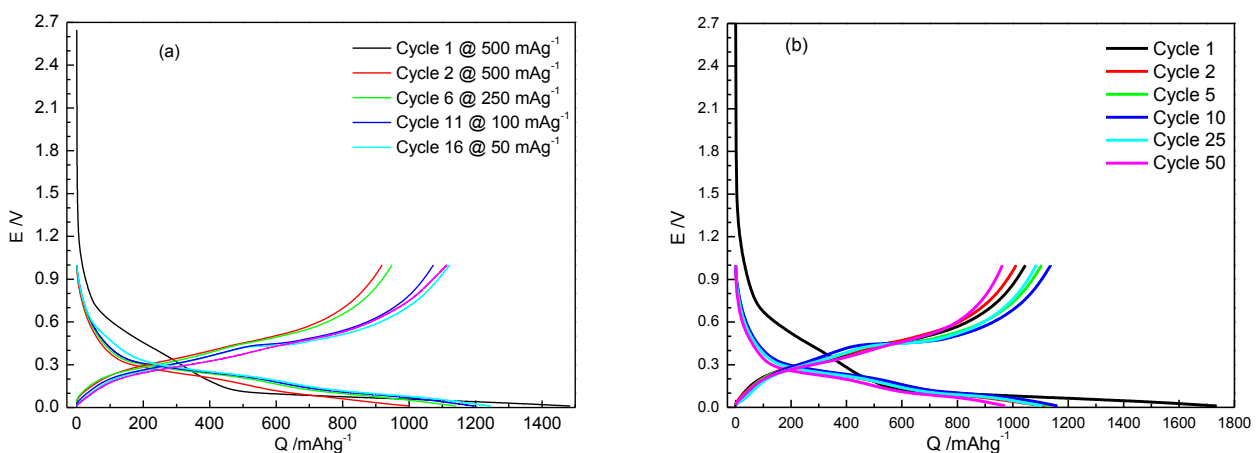


Figura 46. (a) Profili galvanostatici E vs. Q a diverse correnti per l'elettrodo GOSIP13_PAA8; (b) profili galvanostatici E vs. Q a 500 mA/g⁻¹ per l'elettrodo GOSIP13_PAA9.

L'effetto dell'additivo sulle prestazioni è evidente: entrambe le celle, indipendentemente dalle correnti applicate, presentano valori di capacità compresi tra 1200 e 1000 mAhg⁻¹ (dopo un'iniziale attivazione durante i primi cicli dovuti all'assorbimento di elettrolita da parte degli elettrodi). In particolare, la cella sottoposta al protocollo per la valutazione della vita ciclica a lungo termine presenta dopo 50 cicli a 500 mAg⁻¹ una capacità residua di circa 975 mAhg⁻¹ contro un valore di circa 525 mAhg⁻¹ per la cella che non ha il VC come additivo nell'elettrolita (cfr. Figura 44b). L'efficienza coulombica si mantiene per i 50 cicli analizzati a valori superiori al 98%. Per entrambe le celle contenenti VC, le capacità irreversibili al primo ciclo sono pari a circa il 40% della reversibile, in linea con i risultati ottenuti in assenza di VC.

Le migliori prestazioni, soprattutto in termini di reversibilità ed efficienza, sono probabilmente da attribuire a una morfologia più stabile dell'elettrodo in generale e dello strato di passivazione in particolare. Al fine di verificare questa ipotesi, sono stati analizzati gli spettri d'impedenza registrati ogni 5 cicli durante i 50 cicli effettuati a 500 mAg⁻¹ in assenza e in presenza di VC.

I diagrammi di Nyquist ottenuti sono riportati in Figura 47, nei pannelli (a) e (b) per la cella GOSIP13_PAA5, non contenente VC, e nei pannelli (c) e (d) per la cella GOSIP13_PAA9, contenente 5% in peso di VC nell'elettrolita. Per agevolare il confronto, i diagrammi sono stati normalizzati al peso del materiale attivo.

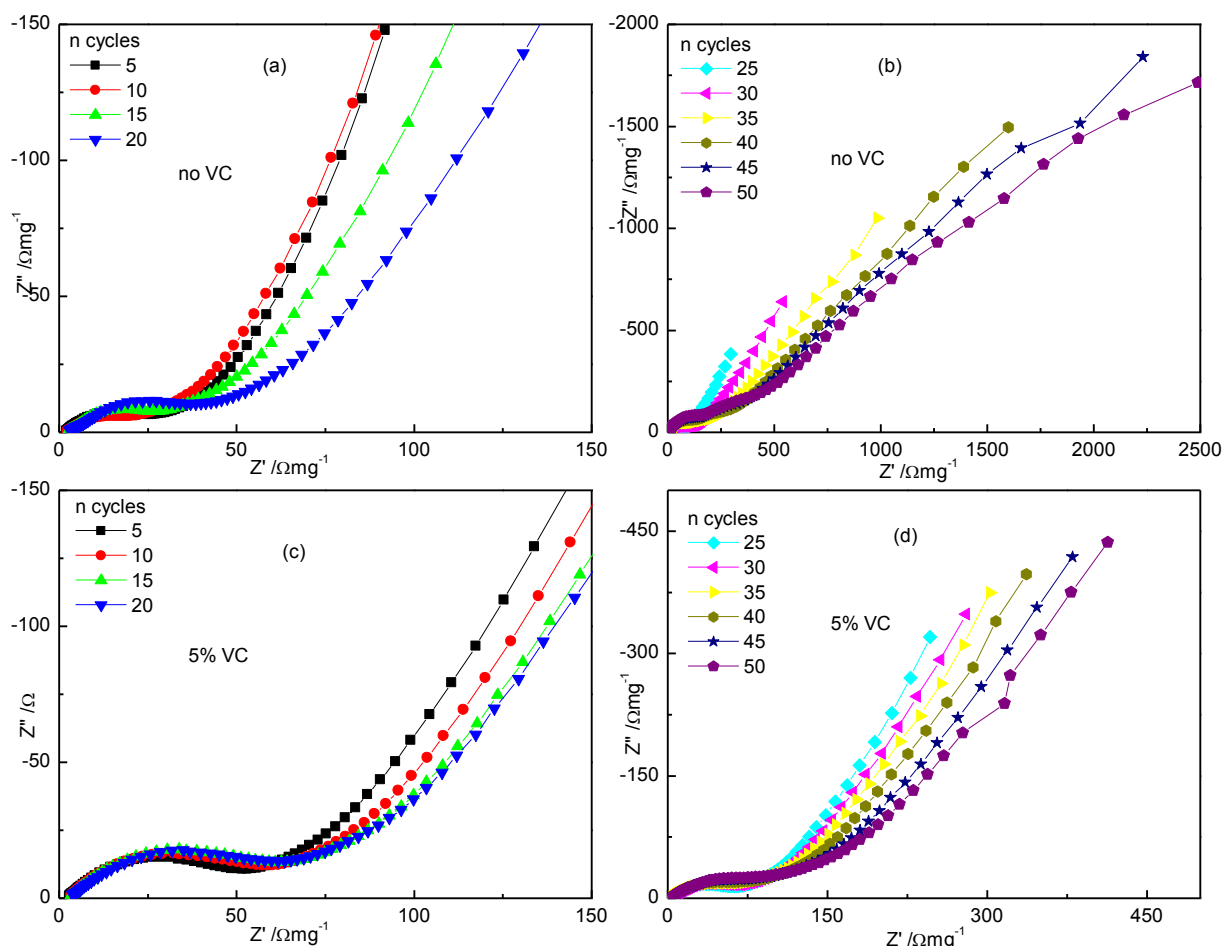


Figura 47. Diagrammi di Nyquist per le celle GOSIP13_PAA5 (a,b) e GOSIP13_PAA9 (c,d).

Per i primi 20 cicli –pannelli (a) e (c)- le impedenze, almeno come ordine di grandezza, sono paragonabili, con il diametro del semicerchio principale tra circa 20 e 50 Ωmg^{-1} per la cella non contenente VC e di circa 50 Ωmg^{-1} per la cella contenente 5% VC. All'aumentare del numero dei cicli, in presenza di VC -pannello (d)- l'impedenza della cella si mantiene però all'incirca costante, mentre in assenza di VC –pannello (c)- si nota un aumento dell'impedenza di almeno un ordine di grandezza. Questo conferma l'effetto positivo del VC

sulla stabilità della morfologia dell'elettrodo ed in particolare delle interfacce materiale attivo/SEI e SEI/elettrolita liquido.

2.6 Sintesi e caratterizzazione compositi Grafite/Si (GRSI)

Nel tentativo di ridurre la capacità irreversibile degli elettrodi, e al tempo stesso di utilizzare una matrice carboniosa che sia in grado di contribuire alla capacità reversibile secondo una stechiometria ben definita e riproducibile, sono stati preparati degli elettrodi in cui RGO è stato sostituito da grafite commerciale. La riduzione della capacità irreversibile è importante soprattutto in previsione dell'utilizzo degli anodi in celle complete, dove la sorgente di Li consumato irreversibilmente all'anodo è il materiale attivo catodico. Al fine di non appesantire eccessivamente il catodo, è quindi necessario minimizzare la capacità irreversibile all'anodo. Una porzione degli elettrodi caratterizzati in questa è stata inviata all'Unità di Bologna per la caratterizzazione in cella completa.

Gli elettrodi sono stati preparati per semplice miscelazione dei componenti attivi (grafite e Si): polvere nanometrica di Si (Alfa-Aesar® -- Dim. Particelle < 50 nm), grafite (Timcal - Timrex KS15) e carbone (MMM Carbon, SuperP) sono stati pesati e macinati finemente in un mortaio d'agata per 20 minuti. A parte è stata preparata la soluzione di binder PAA in etanolo, poi si è aggiunta la polvere composita prima macinata per permettere la formazione di una miscela uniforme. Gli slurries sono stati lasciati in agitazione magnetica per 4 ore prima di essere stesi su fogli di rame mediante tecnica Doctor Blade. La composizione degli elettrodi è dettagliata in Tabella 1. Gli strati sono stati poi asciugati su piastra riscaldante a 70°C (PAA) per 2h; si è poi proceduto alla pressatura tramite *roll-press* prima di tagliare gli elettrodi per le celle di test.

Tabella 7. Composizione degli elettrodi GRSI

Nome Strato	Materiale attivo	Binder	Composizione strato % w/w materiale attivo : carbone : binder	Spessore / µm	Pressione
GRSI1	Grafite:Si 80:20	PAA	80:5:15	150	RP
GRSI2	Grafite:Si 80:20	PAA	70:10:20	70	RP

Per la caratterizzazione elettrochimica si sono effettuati cicli galvanostatici a velocità variabili con una densità di corrente massima di 500 mA g^{-1} , dopo un periodo di OCV di 24h. I risultati sono mostrati in Figura 48 e Figura 49. La capacità irreversibile al primo ciclo è effettivamente molto limitata (143 mA hg^{-1}), come conseguenza del passaggio della matrice carboniosa da RGO amorfo a grafite cristallina. La cella fornisce inoltre valori stabili di capacità reversibile dell'ordine dei 1200 mA hg^{-1} , corrispondente all'incirca alla somma delle capacità teoriche della grafite e del Si (0.8 * 372 mA hg^{-1} + 0.2 * 4400 mA hg^{-1}). I plateau e i picchi corrispondenti ai processi reversibili Li-Si e Li-C possono essere osservati nei profili d'intercalazione (Figura 49a) e nelle curve differenziali (Figura 49b).

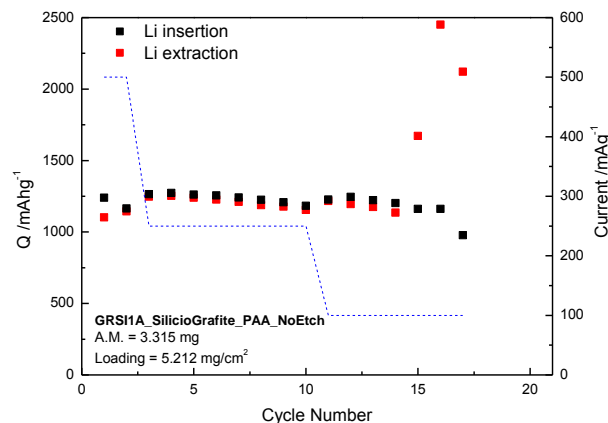


Figura 48. Capacità specifica vs. numero dei cicli per l'elettrodo GRSI1A.

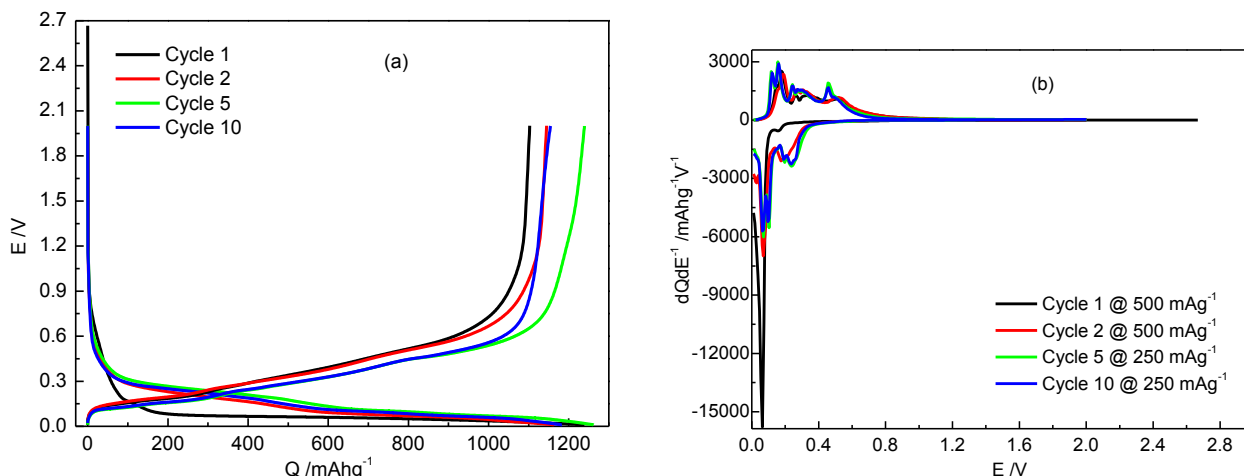


Figura 49. (a) Profili galvanostatici E vs. Q; (b) profili differenziali dell'elettrodo GRS11A.

Dal 15° ciclo, la capacità relativa all'estrazione del Li dall'elettrodo sale però a valori anomali non riproducibili superiori a $1500 mAhg^{-1}$. Ciò suggerisce che siano presenti fenomeni non controllati di rottura e riformazione dello strato di passivazione, che portano a una *failure* repentina dell'elettrodo. Questa ipotesi è confermata dall'analisi dei profili galvanostatici dei cicli 15-17 (Figura 50a) e dalla micrografia SEM effettuata *post mortem* sull'elettrodo ciclato (Figura 50b). In quest'ultima, sono chiaramente visibili fenomeni macroscopici di frattura dell'elettrodo, insieme ad aggregati di Si segregati dalla matrice carboniosa (spot bianchi). È quindi possibile ipotizzare che la struttura troppo rigida della grafite non sia in grado di reggere alle enormi variazioni di volume del Si nei processi di alloying con il Li.

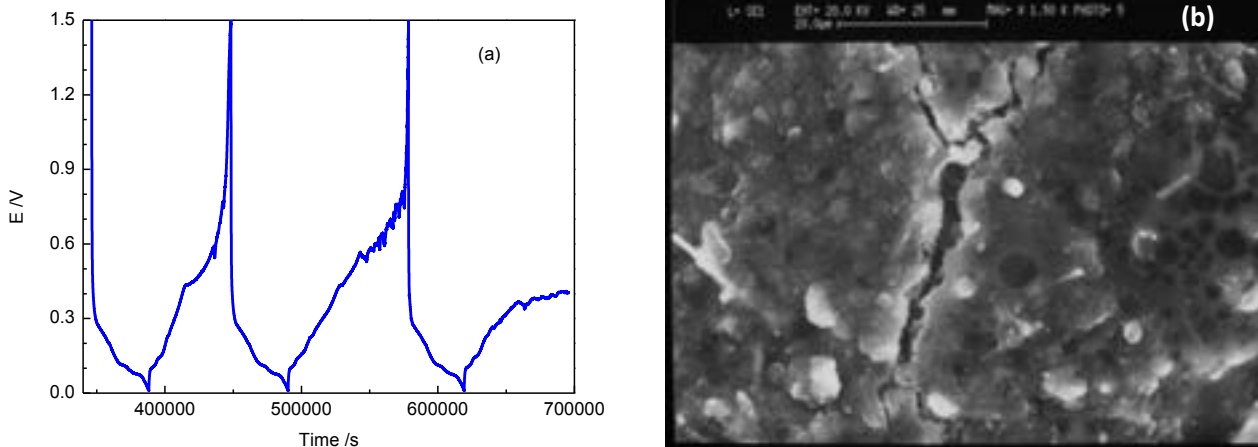


Figura 50. (a) Profili galvanostatici E vs. t dei cicli 15, 16, 17; (b) SEM *post-mortem* dell'elettrodo GRS11A.

Per cercare di migliorare le prestazioni e la durabilità degli elettrodi compositi Grafite/Si, sono stati adottati alcuni accorgimenti: (i) incremento della quantità di PAA nella formulazione (cfr. Tabella 7, formulazione GRS12), analogamente a quanto fatto con gli elettrodi RGO/Si; (ii) ciclazione a corrente elevata ($500 mAg^{-1}$) e non a correnti basse, per inibire la formazione dell'*end member* della lega Li-Si; (iii) abbassamento del potenziale superiore di *cut-off* da 2 V a 1.5 V, per inibire i fenomeni di rottura del SEI e quindi dell'elettrodo. I risultati sono riportati in Figura 51. Ciclando la cella alla corrente massima si verificano una maggiore polarizzazione e quindi una minore utilizzazione del materiale attivo per i processi Li-Si e Li-C prossimi a 0 V. Di conseguenza, si ha una leggera diminuzione di capacità iniziale rispetto all'elettrodo GRS11A. L'aumento della quantità di binder e l'abbassamento del potenziale superiore di *cut-off* sembrano aumentare la stabilità dell'elettrodo, ma dopo 25 cicli iniziano comunque a palesarsi i fenomeni di instabilità dell'interfaccia e di rottura/riformazione del SEI che portano rapidamente l'elettrodo a deteriorarsi.

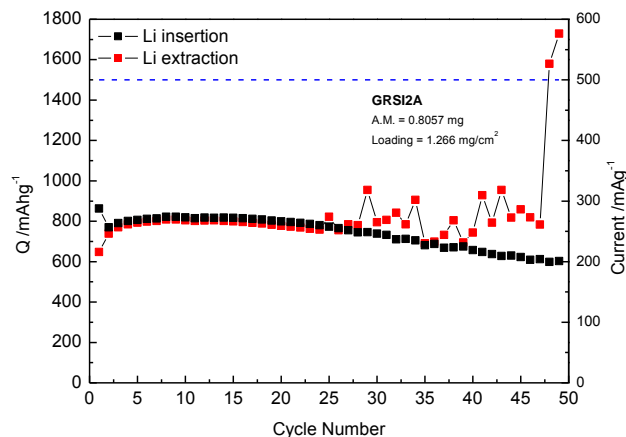


Figura 51. Capacità specifica vs. numero dei cicli per l'elettrodo GRSi2A.

In conclusione, possiamo affermare che l'utilizzo di grafite come matrice carboniosa in sostituzione di matrici amorfe quali RGO è efficace nel diminuire la capacità irreversibile degli elettrodi, permette un'ottima reversibilità durante i primi cicli, ma non è idoneo, almeno nelle condizioni adottate, a tamponare a lungo i fenomeni di variazione volumetrica associati all'*alloying* reversibile Li-Si.

3 Conclusioni

La sintesi dei nanocompositi RGO/M e la preparazione degli elettrodi hanno messo in luce diversi aspetti :

- Il trattamento termico più lungo permette di ridurre il contenuto di SnO₂ e di incrementare il contenuto di Sn rispetto al composito presentato in Rif. [1], come dimostrato dalle analisi diffrattometriche. La scarsa concentrazione di SnO₂ da un lato riduce la capacità irreversibile al primo ciclo, poiché sono consumate minori quantità di Li per la riduzione di SnO₂ a Sn; dall'altro lato però, non permette la formazione di sufficienti quantità di Li₂O, che può agire come buffer inerte compensando le variazioni di volume dello Sn. Di conseguenza le performance elettrochimiche in termini di mantenimento della capacità sono molto più basse, come dimostrato dal confronto tra RGO/Sn-1 e il composito in Rif [1] : la capacità specifica al ciclo 40° a 50 mA_g⁻¹ vale per il primo 248 mA_h⁻¹ e 591 mA_h⁻¹ per il secondo.
- L'utilizzo di RGO e riduzione *in situ* dello ione Sn²⁺ costituisce un'alternativa valida per la preparazione del composito RGO/Sn. Le performances elettrochimiche degli elettrodi costituiti da RGO/Sn-2 sono molto promettenti: la capacità al 40° ciclo è pari a 550 mA_h⁻¹a 50 mA_g⁻¹ e di 522 mA_h⁻¹a 500 mA_g⁻¹. Dopo 120 cicli veloci, la capacità specifica raggiunge il valore di 376 mA_h⁻¹, valore coincidente alla capacità teorica della grafite.
- Gli elettrodi di RGO/Sn/Sb dimostrano l'efficacia dell'applicazione della matrice conduttiva mista in termini di capacità specifica (569 mA_h⁻¹ al 40° ciclo a 50 mA_g⁻¹). Tuttavia, all'aumentare del numero dei cicli, gli elettrodi si rompono, come dimostrato da misure d'impedenza, suggerendo quindi una necessità di ottimizzare la loro preparazione.
- La diminuzione progressiva della percentuale di Si contenuta nei nanocompositi RGO/Si si è rivelata una strategia efficace verso il miglioramento delle prestazioni: un contenuto troppo alto di Si non opportunamente supportato si è dimostrato deleterio per le prestazioni, in particolare per la vita ciclica e per la ritenzione di capacità a lungo termine. Il tenore finale di Si nei compositi dipende in buona parte dalla riduzione termica che è lo step finale della sintesi: controllare adeguatamente il flusso di Ar:H₂ è di fondamentale importanza, al fine di evitare una riduzione eccessiva del Grafene Ossido a prodotti volatili che si allontanano dal composito e fanno aumentare la percentuale in peso di Si.

- Un altro punto importante da tenere in considerazione è la dispersione delle particelle di Si: poiché queste tendono alla riaggregazione, è necessario continuare a lavorare sull'utilizzo di eventuali reticolanti che fanno da *template*, come il PAA adottato, e più in generale su metodologie di dispersione più efficienti come gli ultrasuoni.
- La qualità del Grafene Ossido utilizzato è anch'essa importante: il metodo Hummer modificato che è usato in laboratorio non garantisce un'esfoliazione ottimale e il GO prodotto tende a un facile 'stacking' durante la riduzione termica, producendo così aggregati di 17-20 strati di grafene sovrapposti che peggiorano il supporto delle nanoparticelle di Si.
- Per quanto riguarda la relazione tra la formulazione dell'elettrodo e le prestazioni elettrochimiche, il PVdF si è dimostrato inefficace nel contenere le variazioni di volume delle nanoparticelle di Si a causa delle scarse interazioni con esse, risultando in prestazioni soddisfacenti solo per pochi cicli, decadendo poi rapidamente a valori inferiori di quelli della grafite. Anche nella preparazione degli elettrodi RGO/Sn e RGO/SnSb è auspicabile in futuro uno studio sull'utilizzo di binder alternativi al PVdF, in grado di stabilizzare l'elettrodo o accomodare l'espansione di volume delle leghe e ottenere quindi prestazioni migliori.
- L'uso del binder Sodio-Carbossimetilcellulosa (Na-CMC), non ha portato a prestazioni di rilievo, probabilmente dovute alla rigidità della struttura della CMC in assenza di SBR.
- L'acido PoliAcrilico (PAA) ad alto peso molecolare (peso mol. Medio 100000) stabilizza efficacemente gli elettrodi permettendo di ottenere capacità reversibili dell'ordine di 1000 mAh⁻¹ in tutti i casi in cui è stato impiegato.
- Infine, l'uso di VC come additivo all'elettrolita si è rivelato efficace nello stabilizzare lo strato di passivazione degli anodi e nel migliorare quindi le prestazioni dal punto di vista della vita ciclica e della ritenzione di capacità a lungo termine.

4 Riferimenti bibliografici

1. R. Marassi, F. Nobili, R. Tossici, M. Marinaro, A. Birrozzi, R. Raccichini, " Ricerca di materiali anodici per batterie litio ione operanti in elettroliti organici convenzionali di più elevata energia rispetto a quelle sul mercato", Report RdS/2012/ 236.
2. Z.-S. Wu, G. Zhou, Li-C.Yin, W. Ren, F.Li, H.-M. Cheng, "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage", *Nano Energy*, 1 (2012), 107–131.
3. W.-J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 13-24.
4. M.W. Forney, M. J. Ganter, J. W. Staub, R. D. Ridgley, B. J. Landi, "Preolithiation of Silicon-Carbon Nanotube Anodes for Lithium Ion Batteries by Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP)", *Nano Letters*, 13 (2013), 4158–4163.
5. R. A. Huggins, "Lithium alloy negative electrodes", *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999), 13-19.
6. J. Yang, M. Wachtler, M Winter, J O. Besenhard, " Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (4) (1999) 161-163.
7. J.K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. Kung, "Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes", *Chemical Communications*, 46 (2010), 2025-2027.
8. U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", *Journal of Power Sources*, 163 (2007), 1003-1039.
9. D.R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, "The Chemistry of Graphene Oxide", *Chemical Society Reviews*, 39 (2010), 228–240.
10. W.S. Hummers, R.E. Offeman, "Preparation Of Graphitic Oxide", *Journal of The American Chemical Society*, 80 (1958), 1339-1339.

11. W.R. Liu, Z.Z. Guo, W.S. Young, D.T. Shieh, H.C. Wu, M.H. Yang, N.L. Wu, "Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries : Si particles size and conductive additive", *Journal of Power Sources*, 140 (2005), 139–144.
12. J. Li, R. B. Lewis, J. R. Dahn, "Sodium Carboxymethyl Cellulose – A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries", *Electrochemical And Solid State Letters*, 10 (2007), A17-A20.
13. B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, D. Guyomard, "On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), 2801-2806.
14. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luginov, G. Yushin, "Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2 (2010), 3004–3010.
15. L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, D. Gonbeau, "Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries : Comparison of LiCoO₂/C, LiFePO₄/C, and LiCoO₂/Li₄TiO₅O₁₂ Systems", *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009), A468-A477.
16. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, "On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 1423–1439.
17. W. Yue, S. Yang, Y. Ren, X. Yang, "In situ growth of Sn, SnO on graphene nanosheets and their application as anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 92 (2013), 412–420.
18. Z. Wen, S. Cui, H. Kim, S. Mao, K. Yu, G. Lu, H. Pu, O. Mao, J. Chen, "Binding Sn-based nanoparticles on graphene as the anode of rechargeable lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 3300-3306.
19. M. Winter, J. O. Besenhard; "Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites", *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 31-50.
20. I. A. Courtney, J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites", *Journal of the Electrochemical Society*, 6 (1997), 2045-2052.
21. N. Pereira, L.C. Klein, G.G. Amatucci, "Particle size and multiphase effects on cycling stability using tin-based materials", *Solid State Ionics*, 167 (2004), 29-40
22. R. A. Sharma, R. N. Seefurth, "Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System", *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (1976), 1763–1768.
23. J. Liu, L. Tao, W. Yang, D. Li, C. Boyer, R. Wuhner, F. Braet, T. P. Davis, "Synthesis, Characterization, and Multilayer Assembly of pH Sensitive Graphene-Polymer Nanocomposites", *Langmuir*, 26 (2010), 10068–10075.
24. J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials", *Science* 270 (1995), 590-593.

5 Abbreviazioni ed acronimi

RGO	<i>reduced graphene oxide</i> , ossido di grafene ridotto
GO	<i>graphene oxide</i> , ossido di grafene
PVdF	poli-viniliden fluoruro
Na-CMC, CMC	Sodio-Carbossimetil cellulosa
SBR	Styrene-Butadiene Rubber
PAA	Acido poliacrilico
NM2P	N-metil-2-pirrolidone
TGA	analisi termogravimetrica
XRD	diffrazione di raggi X
FTIR	spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
SEM	microscopia elettronica a scansione
GC	ciclazioni galvanostatiche

SEI solid electrolyte interphase
EIS spettroscopia elettrochimica di impedenza

Allegato- Curriculum Università di Camerino (UNICAM)

Personale

Il gruppo di ricerca dell'Università di Camerino (UNICAM) è costituito da tre strutturati

R. Marassi (Professore Ordinario fino al 2009, poi Professore Emerito)

F. Nobili (Ricercatore Confermato)

R. Tossici (Ricercatore Confermato)

3 Studenti di Dottorato.

Esperienze del Gruppo di Ricerca

Elettrochimica, elettro-analitica, spettro-elettrochimica applicate a batterie Litio-ione e celle a combustibile.

Strumentazioni di laboratorio

Dry-box. Due multicanali tipo VMP. Forni ad atmosfera controllata, vari potenziostati-galvanostati singoli. Camere ambientali, Stazioni prova celle a combustibile. Spettrofotometri.

Pubblicazioni ultimi cinque anni

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) A. Moretti, G.-T. Kim, D. Bresser, K. Renger, E. Paillard, R. Marassi, M. Winter, S. Passerini, "Investigation of different binding agents for nanocrystalline anatase TiO₂ anodes and its application in a novel, green lithium-ion battery", *J. Power Sources* 221 (2013) 419-426.
- 5) 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.
- 6) L. Tabassan, 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.
- 7) M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural Studies of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *Journal Power Sources* 313(2012) 287-295.
- 8) G. Greco, A. Witkowska, M. Minicucci, L. Olivi, E. Principi, S. Dsoke, A. Moretti, R. Marassi, A. Di Cicco, "Local ordering changes in Pt-Co nanocatalyst induced by fuel cell working conditions", *J. Phys. Chem. C*, 116(2012) 12791-12802.

- 9) 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
- 10) 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.
- 11) S. Dsoke, A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, P. Mignini, P. J. Kulesza, R. Marassi, "Rotating disk electrode study of Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ as mesoporous support for Pt nanoparticles for PEM fuel cell electrodes", *J. Power Sources* 196 (2011) 10591-10600.
- 12) M. Marinaro, M. Pfanzett, P. Kubiak, R. Marassi, M. Wohlfahrt-Meherens, "Low temperature behavior of TiO₂ rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 196(2011)9825-9829.
- 13) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, "High performance, environmental friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose", *J. Power Sources* 196(2011)9665-9871.
- 14) S. Dsoke, A. Moretti, A. Giuli, R. Marassi, "Rotating disk electrode studies of Pt-Co-Cs_{2.5}H_{0.5} PW₁₂O₄₀ Composite electrodes towards oxygen reduction reaction, *International journal of Hydrogen Energy*" 36(2011)8098-8102.
- 15) A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, R. Marassi, P.J. Kulesza, "Nanostructured catalytic electrodes for low-temperature fuel cells: activation of reactive sites through modifications with ultra-thin films of metal oxo species", *ECS Transactions* 28(2010)89-100.
- 16) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, S. Dsoke, P. Barczuk, R. Marassi, J.P. Kulesza, *J. Electroanalytical Chemistry* 649(2010)238-247.
- 17) F. Nobili, M. Mancini, S. Dsoke, R. Tossici, R. Marassi, "Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 195(2010)7090-7097
- 18) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, R. Marassi, P.J. Kulesza, "Development of multifunctional catalyst for electrooxidation of ethanol", *ECS Transactions* 25(2010)147-154.
- 19) M. Mancini, P. Kubiak, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, "Mesoporous anatase TiO₂ electrodes modified by metal deposition: electrochemical characterization and high rate performances", *J. Electrochem. Soc.*, 157(2010)A164-170.
- 20) E. Principi, A. Witkowska, S. Dsoke, R. Marassi, A. DiCicco, "An XAS experimental approach to study low Pt content electrocatalyst operating in PEM fuel cells", *Phys. Chem. Chem- Phys.* 11(2009)9987-9995.
- 21) F. Nobili, S. Dsoke, M. Mancini, R. Marassi, "Interfacial properties of copper-graphite electrodes: coating thickness dependence", *Fuel Cells* 8(2009)264-268.
- 22) M. Mancini, F. Nobili, S. Dsoke, F. D'Amico, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, "Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper", *J. Power Sources* 190(2009)141-148.
- 23) M. Mancini, P. Kubiak, P. Geserich, R. Marassi, N. Huesing, M. Wohlfahrt-Meherens, "Mesoporous anatase TiO₂ composite electrodes. Electrochemical characterization and high rate performances", *J. Power Sources* 189(2009)585-589.
- 24) V. Rossi Albertini, B. Paci, F. Nobili, R. Marassi, M. Di Michiel, "Time-space resolved studies of the Nafion membrane hydration profile in a running fuel cell", *Advanced Materials* 21(2009)578-583.