



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione preliminare di materiali anodici compositi a base di Sn e ossidi di metalli di transizione per celle Li-ione

A. Staffolani, L. Sbrascini, H. Darjazi, R. Tossici, F. Nobili

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DI MATERIALI ANODICI COMPOSITI A BASE DI SN E OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE PER CELLE LI-IONE

A. Staffolani, L. Sbrascini, H. Darjazi, R. Tossici, F. Nobili
DICEMBRE 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti*

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA45 – Materiali anodici per batterie sodio/litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-UNICAM per una attività di ricerca dal titolo: "Materiali anodici per batterie sodio/litio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Annalisa Aurora

Responsabile scientifico UNICAM: Prof. Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE	6
2.1.1 Sintesi dei materiali attivi	6
2.1.2 Preparazione degli elettrodi	7
2.1.3 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche.....	7
2.2 TiO ₂ (ANATASIO) COME MATRICE INORGANICA PER ELETTRODI A BASE DI SnO ₂ : SnO ₂ @TiO ₂	8
2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	8
2.2.2 Caratterizzazione termogravimetrica	9
2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica.....	9
2.3 CARONE AMORFO COME MATRICE CONDUTTIVA PER ELETTRODI A BASE DI SnO ₂ : SnO ₂ @C.....	12
2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	12
2.3.2 Caratterizzazione termogravimetrica	13
2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica.....	13
2.4 EFFETTO DELLA MORFOLOGIA E CARBON COATING PER ELETTRODI A BASE DI SnO ₂ : CC@SnO ₂ _NR	16
2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	16
2.4.2 Caratterizzazione termogravimetrica	17
2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica.....	18
2.5 ELETTRODI A BASE DI ZnMn ₂ O ₄ NANOPARTICELLARE	21
2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	21
2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	23
2.6 CONSIDERAZIONI FINALI.....	26
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	28

SOMMARIO

I più diffusi materiali ad alligazione come silicio e stagno sono i candidati migliori per rimpiazzare la grafite come materiale attivo negli anodi delle batterie litio-ione. Le loro alte capacità sono spesso accompagnate da instabilità strutturali e meccaniche dovute alla grande variazione di volume durante il processo di litiazione. Questo aumento di volume influisce sulla vita ciclica della cella in quanto danneggia lo strato di passivazione anodico (SEI – Solid Electrolyte Interphase) aumentando la capacità irreversibile, portando anche all'isolamento elettrico del materiale attivo e alla polverizzazione dell'elettrodo. Nel lavoro di ricerca presentato in questo rapporto è stato valutato l'utilizzo di matrici a base di ossidi inorganici e carboniose che hanno lo scopo di limitare l'aumento di volume dello stagno durante i processi di alligazione. Inoltre, è stato valutato l'effetto della morfologia e del carbon coating. Diossido di titanio (TiO_2) e carbone amorfo derivante da saccarosio sono stati utilizzati per il loro costo ridotto rispetto a matrici carboniose complesse, quali ad esempio il grafene, ma anche per la facilità di sintesi dei rispettivi compositi. I compositi sintetizzati sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale, morfologico ed elettrochimico. In tutti i casi essi hanno dimostrato risultati migliori rispetto al silicio o allo stagno puro che tendono ad avere vite cicliche limitate a pochissimi cicli di carica/scarica, confermando l'utilità di queste matrici e della morfologia nel migliorare le prestazioni e la stabilità dei materiali ad alligazione. Così facendo, sono stati ottenuti valori di capacità stabili superiori a 800 mAh g^{-1} .

1 Introduzione

Grazie all'introduzione nel mercato da parte di Sony [1] e la massiccia diffusione di dispositivi elettronici, le batterie Li-ione sono diventate il principale sistema di accumulo di energia elettrochimico [2], [3]. In aggiunta, con il crescente sviluppo ed utilizzo di veicoli elettrici ibridi e veicoli elettrici, alle batterie è richiesta una maggiore autonomia che può essere raggiunta solamente attraverso l'uso di nuovi materiali elettrodici con una maggiore capacità specifica o con un potenziale di lavoro più alto (e.g. materiali catodici con potenziale redox fino a 5 V vs Li^+/Li) [4]. I materiali carboniosi rappresentano tuttora lo standard industriale per i materiali anodici, in particolare la grafite è ampiamente utilizzata per via delle sue prestazioni e del basso costo [5], [6]. Tuttavia, la sua introduzione nella lista dei "critical raw materials" dell'Unione Europea ha intensificato un processo di sostituzione di questo materiale anodico, comunque già iniziato negli ultimi dieci anni ai fini del miglioramento delle prestazioni. La ricerca di questi nuovi materiali ha portato allo studio di elementi come silicio (Si), stagno (Sn) e antimonio (Sb) che reagiscono con il litio attraverso un meccanismo di alligazione totalmente differente da quello dei materiali ad inserzione come la grafite [7], [8]. Il silicio, lo stagno e i suoi ossidi (SnO_x , $0 < x < 2$) sono certamente tra i materiali anodici più studiati grazie alla loro elevata capacità specifica di 3749 mAhg^{-1} per il Si [9], 783 mAhg^{-1} per Sn e 1494 mAhg^{-1} per SnO_2 [10], e al potenziale di lavoro relativamente basso ($E < 0.4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Tuttavia, l'enorme variazione di volume (300 % per silicio e 200 % per stagno) durante i processi di carica e scarica limita la loro implementazione in batterie per applicazioni pratiche. Poiché questa espansione di volume porta alla polverizzazione dell'elettrodo, all'isolamento elettrico del materiale attivo e a un rapido calo delle prestazioni elettrochimiche, diverse strategie sono state studiate ed applicate. L'utilizzo di morfologie in grado di accomodare l'espansione di volume del materiale attivo [11]–[14], la sostituzione del tradizionale binder (Polivinilidenfluoruro - PVdF) con binder green caratterizzati da gruppi carbossilici [15] solubili in acqua o etanolo, l'implementazione di additivi nell'elettrolita (e.g. Vinilen Carbonato – VC) [16] e l'utilizzo di matrici di contenimento [17]–[20], sono i metodi più comuni per migliorare la stabilità alla ciclazione dei materiali ad alligazione e in particolare del silicio.

In questo rapporto tecnico saranno mostrati i risultati ottenuti dall'utilizzo combinato delle precedenti strategie utilizzando SnO_2 in compositi con matrici quali diossido di titanio (TiO_2) e carbone amorfo che potrebbero sostituire matrici complesse e costose come il grafene. Inoltre, è stato valutato l'effetto della morfologia e del carbon coating per elettrodi a base di SnO_2 . In particolare, sono mostrate la sintesi e la caratterizzazione elettrochimica di SnO_2 disperso in una matrice di TiO_2 ($\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$), SnO_2 disperso in una matrice carboniosa amorfa ($\text{SnO}_2@/\text{C}$), nanorods a base di SnO_2 con e senza carbon coating ($\text{CC}@/\text{SnO}_2\text{-NR}$ e $\text{SnO}_2\text{-NR}$ rispettivamente) e infine elettrodi a base di ZnMn_2O_4 .

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

2.1.1 Sintesi dei materiali attivi

SnO₂@TiO₂

SnO₂ nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm) è stato disperso in isopropanolo mediante ultrasuoni e tramite l'aggiunta di Triton X-100 [21]. Dopo 2h di agitazione magnetica, sono stati aggiunti 0.59 ml di isopropossido di titanio insieme a 0.5 ml di acqua ultrapura e 0.3 ml di NH₄OH (30%). Per favorire l'idrolisi dell'isopropossido di titanio, la temperatura è stata alzata ad 80 °C per 1h, poi abbassata a 70 °C in modo da far evaporare tutto l'isopropanolo. La polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in una fornace tubolare a 600 °C per 4h (velocità di riscaldamento = 5 °C min⁻¹) sotto flusso costante di Argon (1 ml min⁻¹) [22].

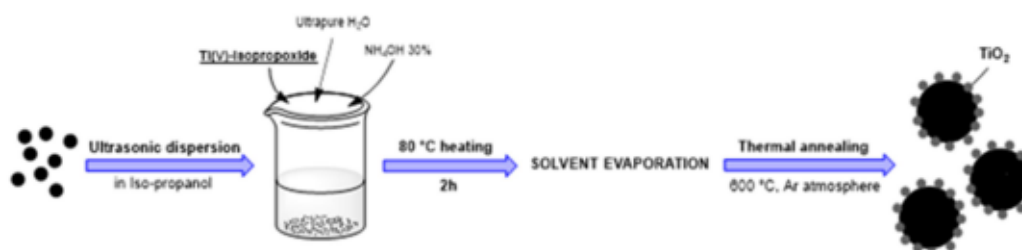


Figura 1. Sintesi del composito SnO₂@TiO₂

SnO₂@C

È stata preparata una soluzione di saccarosio (Sigma Aldrich) in 100 ml di etanolo. Successivamente, SnO₂ nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm) è stato disperso in isopropanolo mediante ultrasuoni per 1h. Infine la temperatura è stata alzata a 70°C per far evaporare il solvente e la polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in fornace tubolare a 600°C per 4h (velocità di riscaldamento = 5°C min⁻¹) sotto flusso costante di Argon (1 ml min⁻¹).

CC@SnO₂ NR

STEP-1. In questo caso, la sintesi è stata effettuata tramite la precipitazione di SnC₂O₄ in glicole etilenico (EG). È stata preparata una soluzione di acido ossalico in EG e scaldata fino a raggiungere 140 °C. Contemporaneamente è stata preparata una soluzione di SnCl₂·2H₂O e aggiunta con l'aiuto di un imbuto gocciolatore alla soluzione precedente. Dopo 3h la soluzione è stata filtrata con sistema di filtrazione millipore (0.1 μm GTTP). La polvere ottenuta è stata poi sottoposta a trattamento termico in una fornace tubolare a 400°C (velocità di riscaldamento = 1°C min⁻¹) sotto flusso costante di aria (1 ml min⁻¹).

STEP-2. Per realizzare il carbon coating, parte della polvere ottenuta è stata dispersa in una soluzione di glucosio (Sigma Aldrich) in H₂O : EtOH nella proporzione 45 : 55 per 15 min. Successivamente la soluzione è stata trasferita in un reattore idrotermale con vessel in PTFE e camicia di acciaio. Infine, è stata lasciata reagire a 180°C per 12h in modo da ottenere la formazione di uno strato omogeneo di polisaccaride. Il residuo ottenuto è stato filtrato tramite sistema di filtrazione Millipore (0.1 μm GTTP) e sottoposto a trattamento termico a 550°C (velocità di riscaldamento = 0.7°C min⁻¹) sotto flusso costante di Argon (1 ml min⁻¹).

ZnMn₂O₄

Sono state preparate contemporaneamente una soluzione denominata A costituita da esadecilammina (capping agent) ed NH₄OH concentrato, ed una soluzione B costituita da Zn(NO₃)₂·6H₂O e Mn(CH₃COO)₂·4H₂O in rapporto molare 1:1. Successivamente la soluzione A è stata aggiunta alla soluzione B tramite un imbuto gocciolatore e portata a 80°C per 6h. Infine, la dispersione è stata portata a secco e la polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in fornace tubolare a 350 °C per 2 h e 550 °C per 2 h (velocità di riscaldamento = 5 °C min⁻¹) sotto flusso costante di aria (1 ml min⁻¹).

2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche

Le strutture cristalline dei materiali sono state caratterizzate mediante diffrazione di raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips equipaggiato con una sorgente Cu-K α ($\lambda = 1.504 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano nel range $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. La morfologia dei materiali utilizzati è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Zeiss Sigma 300 - Field Emission SEM con colonna Gemini, equipaggiato con detector EDX Bruker QUANTAX.

2.1.3 Preparazione degli elettrodi

Gli elettrodi per celle Li-ione sono stati realizzati utilizzando acido poliacrilico (PAA – M_w 450000) come binder e Super C65 (Imerys) come agente conduttivo. In particolare, gli slurries sono stati preparati disperdendo i rispettivi materiali attivi ($\text{SnO}_2@TiO_2$ / $\text{SnO}_2@C$ / $CC@SnO_2_NR/ZnMn_2O_4$), il carbone conduttivo (Super C65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo: agente conduttivo: binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm . Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a $T = 70^\circ\text{C}$ per circa 2h.

2.1.4 Caratterizzazioni elettrochimiche

Gli elettrodi sono stati assemblati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok (diametro 9 mm), utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante e Li metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento e fibra di vetro Whatman GF-A come separatore. È stata usata come elettrolita una soluzione 1M di LiPF_6 in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato (EC:DMC) 1:1 v/v + 2% di Vinilen Carbonato (VC) come additivo. Tutte le operazioni di assemblaggio delle celle sono state eseguite in atmosfera inerte (Ar) tramite l'uso di un glove box. I processi redox sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica (CV). Le prestazioni in carica/scarica sono state valutate mediante cicli galvanostatici con limitazione di potenziale (GCPL, 1000 mA g^{-1} se non diversamente specificato, con recupero potenziostatico alla fine della scarica fino a $I < 100 \text{ mA g}^{-1}$) e Rate capability (RC) mediante cicli a diversi valori di corrente crescente, seguiti da cicli nelle condizioni iniziali di corrente. Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate su workstation VMP-3 con software di controllo EC-Lab (entrambi Bio-Logic).

2.2 TiO_2 (Anatasio) come matrice inorganica per elettrodi a base di SnO_2 : $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$

2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La Figura 2 mostra la caratterizzazione XRD di $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$. La maggior parte dei picchi nel diffrattogramma sperimentale sono perfettamente in accordo con il diffrattogramma di riferimento di SnO_2 cassiterite (JCPDS 41-1445). I picchi relativi al TiO_2 anatasio sono poco visibili in quanto allargati a causa della morfologia nanometrica del materiale.

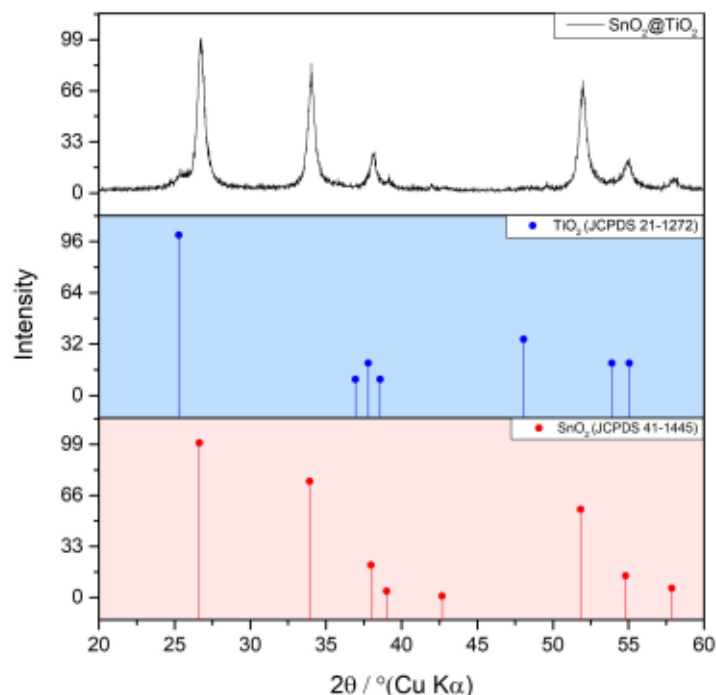


Figura 2. Diffrattogramma del composto $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$ (pannello superiore) e riferimenti TiO_2 anatasio (pannello blu) e SnO_2 cassiterite (pannello rosso).

Il risultato ottenuto dalla caratterizzazione strutturale è stato confermato anche dalla caratterizzazione morfologica SEM (Figura 3). Osservando le immagini A) e C) si può notare come le nanoparticelle commerciali di SnO_2 non abbiano subito alcuna modifica morfologica durante la sintesi.

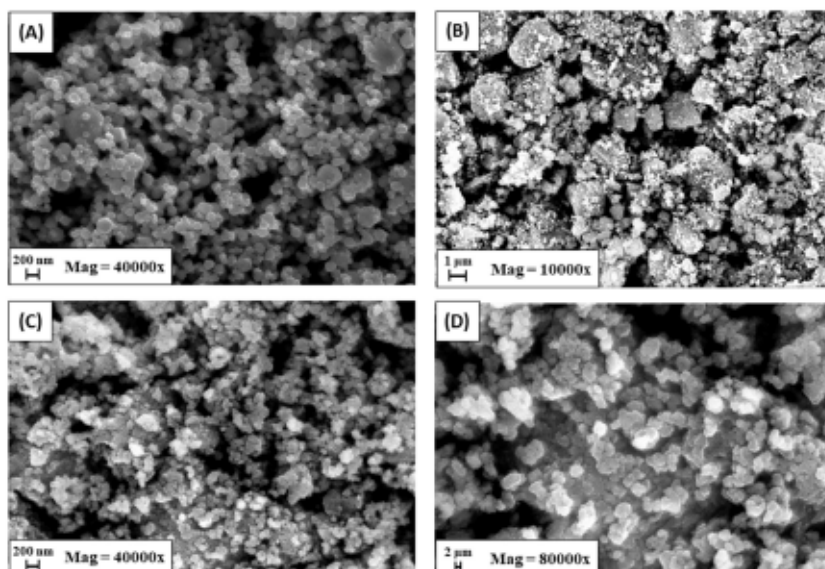


Figura 3. A) SnO_2 Sigma-Aldrich a 40kX, B) $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$ a 10kX, C) $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$ a 40kX e D) $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$ a 80kX

2.2.2 Caratterizzazione termogravimetrica

Per valutare la presenza di carbonio amorfo all'interno del campione è stata effettuata un'analisi termogravimetrica (Figura 4), in un range di temperatura $50 < T < 800^{\circ}\text{C}$ in presenza di O_2 come carrier gas. Come si può osservare a circa 400°C si ha una perdita di peso del 12,44 % dovuta alla decomposizione del carbonio amorfo formatosi dalla decomposizione del Triton X-100 in atmosfera ossidativa.

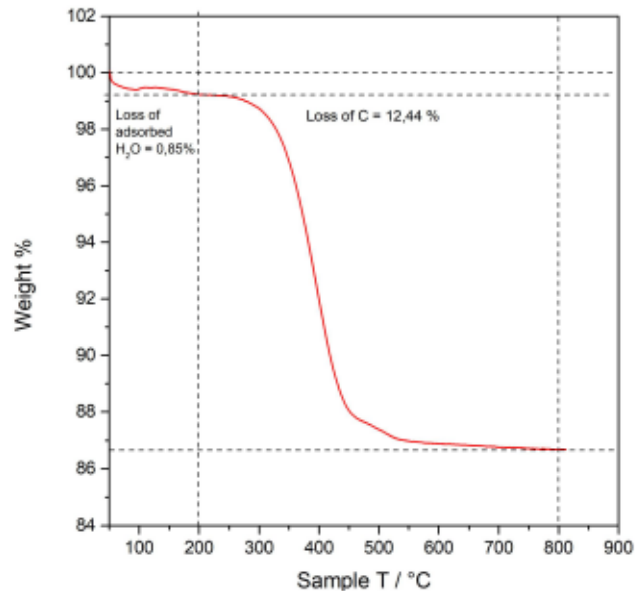


Figura 4. Analisi termogravimetrica di $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$, $50 < T < 800^{\circ}\text{C}$ in presenza di O_2 e velocità di riscaldamento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composito è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 5) in range di potenziale tra $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li , con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s^{-1} .

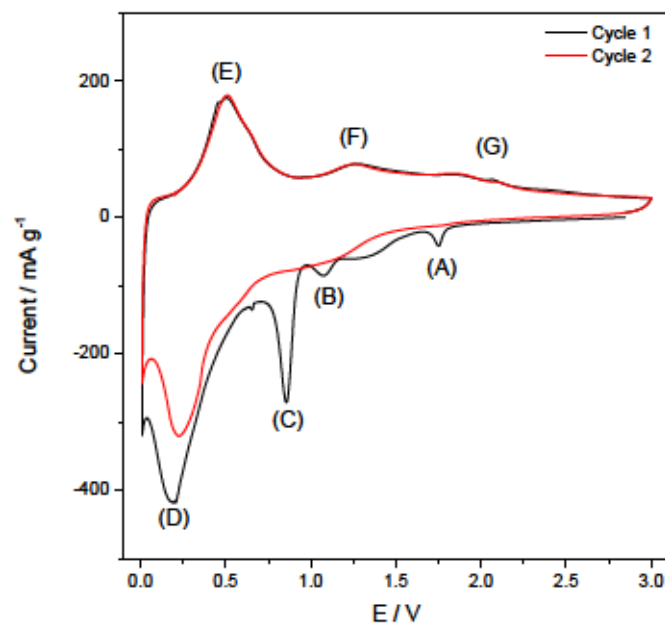


Figura 5. Voltammetria ciclica $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ effettuata a 0.1 mV s^{-1} , $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li

Il picco (A) corrisponde all'inserzione di litio all'interno della struttura cristallina del TiO_2 [23] secondo l'Eq. 1.



Il picco (B) corrisponde alla riduzione dell'additivo VC [16]. Il picco (C) presente solamente nel primo ciclo corrisponde alla reazione quasi irreversibile di conversione di SnO_2 [10]:



Il picco (D) corrisponde al processo reversibile di alligazione [10], descritto



Durante l'ossidazione si osservano: il picco (E) dovuto alla reazione di de-alligazione e i picchi allargati (F) e (G) dovuti ad una parziale ossidazione di Sn^0 .

La capacità in carica/scarica è stata valutata tramite cicli galvanostatici con una corrente specifica di 1000 mA g^{-1} e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 100 mA g^{-1} (Figura 6).

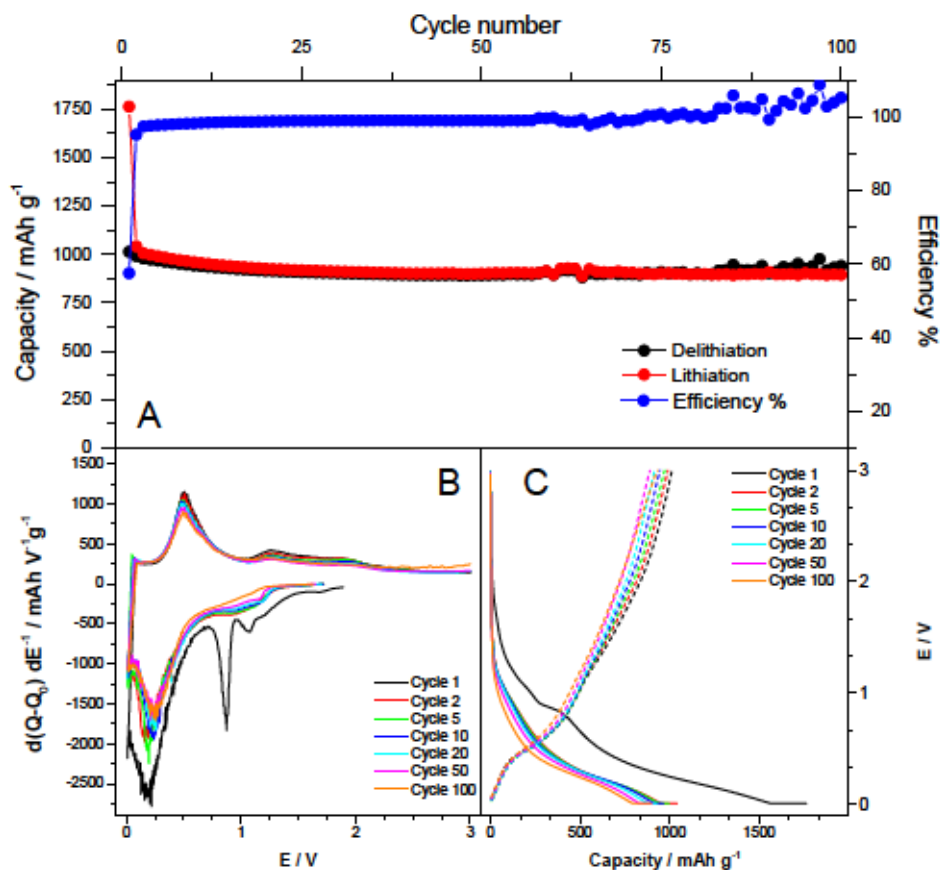


Figura 6. A) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell'elettrodo a base di $SnO_2@TiO_2$ ($I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$), B) profili differenziali dQ/dE vs E, C) profili galvanostatici E vs Q.

Nella prima litiazione/delitiazione, si ha una capacità specifica rispettivamente di 1763 mAh g^{-1} e 1013 mAh g^{-1} , con un'efficienza coulombica di 57.5% dovuta principalmente alla formazione del SEI, riduzione del VC e conversione quasi irreversibile di SnO_2 . Dopo una leggera diminuzione della capacità nei primi 10 cicli, la cella si stabilizza dando una capacità specifica media in 10 cicli $Q_{100} = 908 \text{ mAh g}^{-1}$ e un'efficienza vicina al 100%. I profili differenziali ricalcano perfettamente i risultati ottenuti con la voltammetria ciclica, evidenziando il processo irreversibile della conversione di SnO_2 . Osservando i profili galvanostatici E vs Q, nella prima litiazione si ha un plateau a 0.88 V dovuto alla riduzione di SnO_2 e un ampio tratto pendente da

0.6 V fino al raggiungere 0.1 V dovuta alla reazione di alligazione. Durante la delitiazione non si hanno dei plateau definiti, bensì due tratti pendenti a 0.40 V e a 1.2 V dovute alle reazioni di de-alligazione e parziale ossidazione del materiale attivo. Dalla seconda litiazione in poi il plateau a 0.88 V non è più visibile ed è sostituito da una gobba che ha inizio a circa 1.0 V.

Per valutare le prestazioni del composito ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 7). Nel range di correnti specifiche applicate, il composito mostra un'eccellente tolleranza e stabilità confermando l'effetto stabilizzante dovuto alla matrice di TiO_2 , infatti: (i) la presenza del TiO_2 superficiale può stabilizzare l'interfaccia ed evitare l'aggregazione tra i grani di Sn; (ii) può contenere l'espansione volumica del materiale attivo; (iii) può fungere da riserva di Li locale per l'alligazione, favorendo la cinetica dei processi. In tabella 1 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 1. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$ alle differenti correnti applicate

Current rate / mA g^{-1}	Average specific capacity / mAh g^{-1}	Average efficiency / %
100	1131	96.8
200	974	97.7
500	858	99.2
1000	786	99.0
2000	707	99.8
100	939	99.9

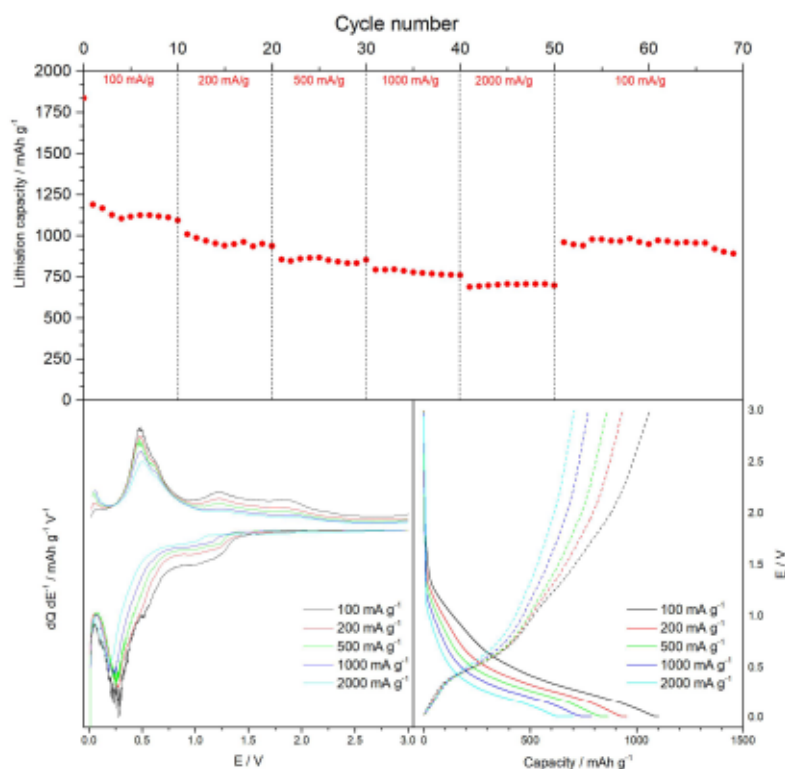


Figura 7. Rate capability di $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$ a $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 2000 \text{ mA g}^{-1}$ ed infine $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$. In basso a sx profili differenziale dQ/dE vs E ; in basso a dx profili galvanostatici E vs Q .

2.3 Carbone amaro come matrice conduttiva per elettrodi a base di SnO₂: SnO₂@C

2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La Figura 8 mostra la caratterizzazione XRD di SnO₂@C. Tutti i picchi nel diffrattogramma sperimentale sono perfettamente in accordo con il diffrattogramma di riferimento di SnO₂ cassiterite (JCPDS 41-1445). Nessun picco allargato dovuto al carbone amaro è visibile dall'analisi.

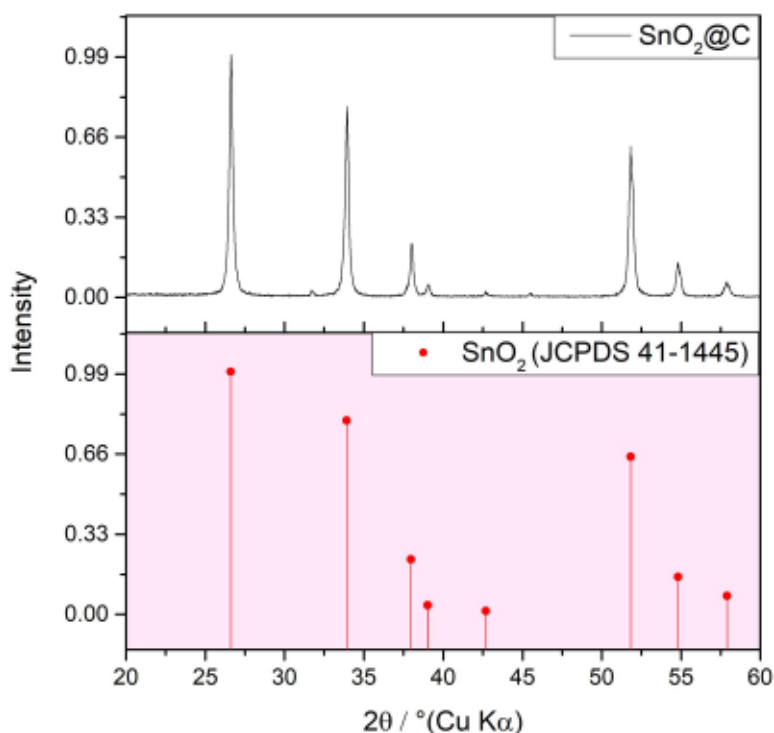


Figura 8. Diffrattogramma SnO₂@C e riferimento JCPDS 41-1445

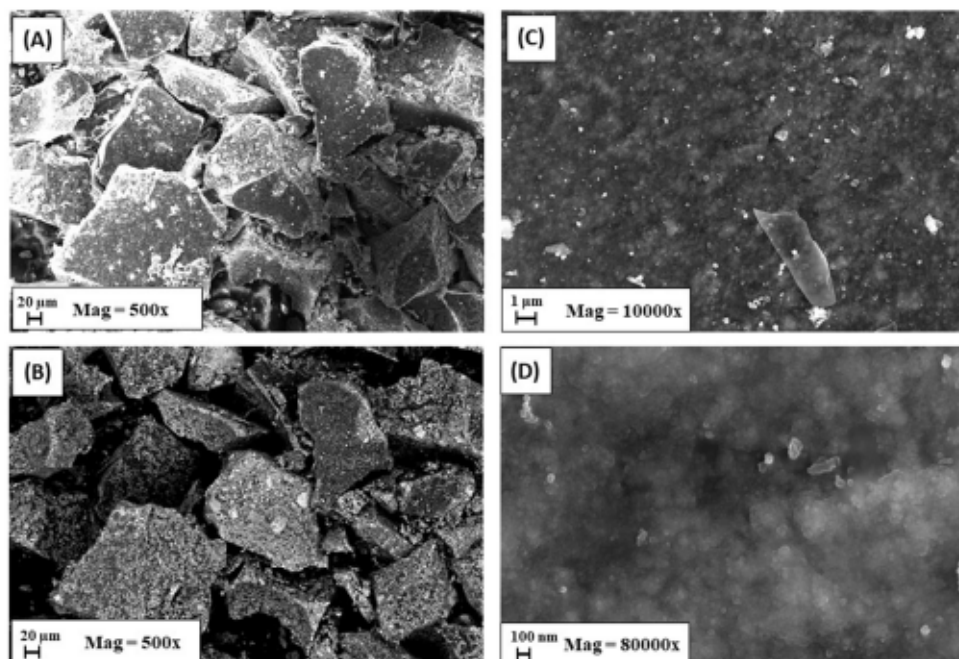


Figura 9. A) SnO₂@C SE a 500X, B) SnO₂@C BSE a 500X, C) SnO₂@C a 10kX e D) SnO₂@C a 80kX

Confrontando le micrografie (A) e (B) di Figura 9, effettuate utilizzando come segnale rispettivamente gli elettroni secondari e retrodiffusi, si può osservare la natura porosa della matrice di carbone amorfo. Ad ingrandimenti maggior è possibile notare che le nanoparticelle di SnO₂ non hanno subito alcuna modifica morfologica durante la sintesi.

2.3.2 Caratterizzazione termogravimetrica

Per valutare la presenza di carbonio amorfo all'interno del campione è stata effettuata un'analisi termogravimetrica (Figura 10), in un range di temperatura 50 < T < 800 °C, in presenza di O₂ come carrier gas.

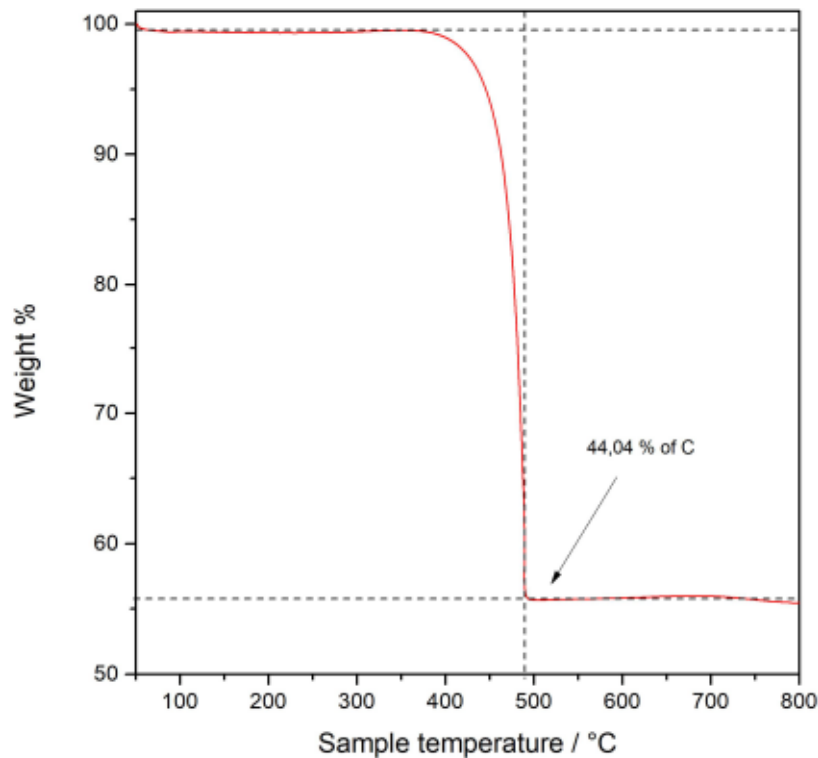


Figura 10. Analisi termogravimetrica di SnO₂@C, 50 < T < 800°C in presenza di O₂ e velocità di riscaldamento = 10°C/min

Come si può osservare si ha una perdita di peso piuttosto netta a 450 °C dovuta alla decomposizione del carbonio amorfo poroso. L'analisi ha fornito come risultato una quantità di carbonio pari al 44.04 % che è in accordo con la procedura di sintesi.

2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composito è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 11) in range di potenziale tra 0.01 < E < 3 V vs Li⁺/Li, con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s⁻¹.

Il picco (A) corrisponde alla riduzione di SnO₂ a Sn⁰ rappresentata dall'Eq. 2 mentre il picco (B) corrisponde alla reazione reversibile di alligazione rappresentata dall'Eq. 3. A differenza del precedente composito i picchi sono allargati a causa della contemporanea intercalazione degli ioni litio nella matrice di carbone amorfo. Inoltre, nessun picco dovuto alla formazione del SEI è visibile nella curva di riduzione. Osservando la curva anodica si ha il picco (B') dovuto alla reazione di dealligazione ed i picchi (A') e (A'') dovuti ad una parziale ossidazione di Sn⁰.

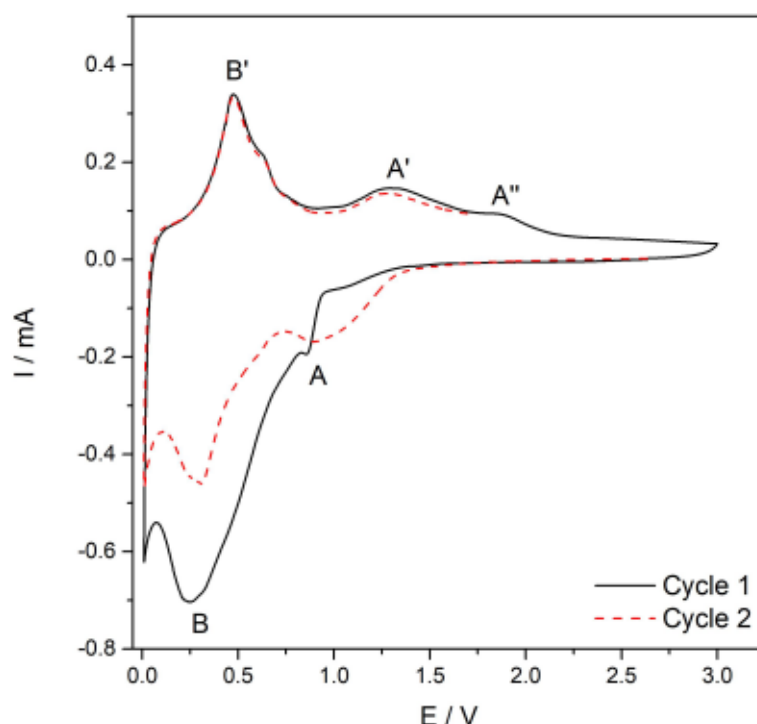


Figura 11. Voltammetria ciclica $\text{SnO}_2\text{@C}$ effettuata a 0.1 mV s^{-1} , $0.01 < E < 3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$

Le prestazioni elettrochimiche in carica/scarica sono state valutate tramite cicli galvanostatici applicando una corrente specifica di 500 mA g^{-1} all'interno di un intervallo di potenziale $0.01 < E < 3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ (Figura 12) e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 50 mA g^{-1} .

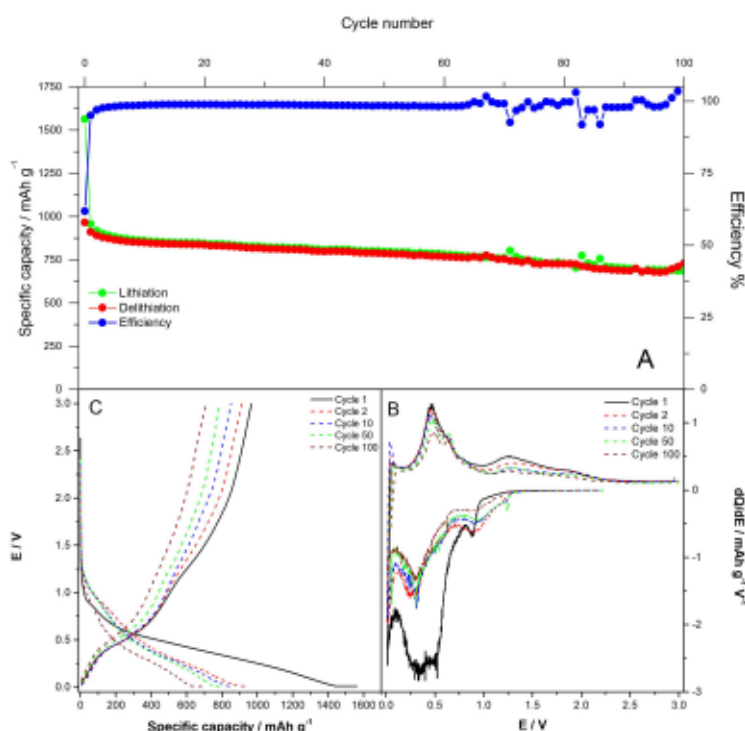


Figura 12. A) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell'elettrodo a base di $\text{SnO}_2\text{@C}$ ($I = 500 \text{ mA g}^{-1}$), B) profili differenziali dQ/dE vs E , C) profili galvanostatici e vs Q .

Nella prima litiazione/delitiazione, si ottengono capacità specifiche rispettivamente di 1562 mA h g^{-1} e 966 mA h g^{-1} , con un'efficienza coulombica di 61% dovuta principalmente alla formazione del SEI, riduzione del VC e conversione quasi irreversibile di SnO_2 . Dopo una leggera diminuzione nei primi 10 cicli, la cella

sembra stabilizzarsi rilasciando una capacità media in 100 cicli $Q_{100} = 800 \text{ mAh g}^{-1}$ ed un'efficienza vicino al 100 %.

Osservando i profili galvanostatici E vs Q, nella prima litiazione non si ha un plateau ben definito, bensì una pendenza fino al raggiungere il cut-off di 0.01 V. Durante la delitiazione si hanno due pendenze a 0.40 V e a 1.2 V dovute alle reazioni di de-alligazione e parziale ossidazione del materiale attivo. I profili differenziali dQ/dE^{-1} vs E sono in accordo con i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica.

Per valutare le prestazioni del composito ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 13).

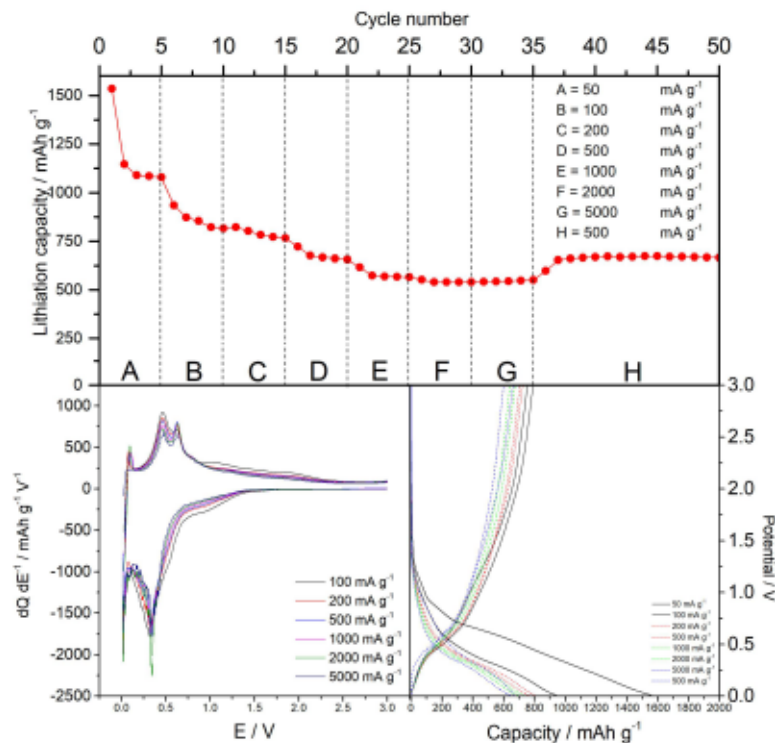


Figura 13. Rate capability di $\text{SnO}_2@\text{C}$ a $I = 50 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 2000 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 5000 \text{ mA g}^{-1}$ ed infine $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$. In basso a sinistra profili differenziale dQ/dE vs E; in basso a destra profili galvanostatici E vs Q.

Nel range di correnti specifiche applicate, il composito mostra un'eccellente tolleranza e stabilità confermando l'effetto stabilizzante dovuto alla matrice di carbone amorfo, infatti: (i) la presenza del carbone superficiale può stabilizzare l'interfaccia ed evitare l'aggregazione tra i grani di Sn; (ii) può contenere l'espansione volumica del materiale attivo; (iii) aumenta la conducibilità elettronica del composito; (iv) la sua natura porosa può migliorare la diffusione degli ioni litio all'interno del materiale composito. In Tabella 2 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 2. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di SnO₂@C alle differenti correnti applicate

Corrente specifica / mA g ⁻¹	Capacità media / mAh g ⁻¹	Efficienza media / %
50	1187	77.5
100	860	86.6
200	789	97.9
500	676	99.0
1000	579	99.5
2000	542	99.7
5000	539	99.8
500	663	99.9

2.4 Effetto della morfologia e carbon coating per elettrodi a base di SnO₂: CC@SnO₂_NR

2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

In Figura 14 sono riportate le micrografie del campione senza (A-C) e con il coating di carbone (D-F). Il materiale si presenta sotto forma di micro/nano aste di varie dimensioni (diametro medio ≈1μm). Confrontando il mapping elementare senza (C) e con il coating di carbone amorfo (F), si può osservare la presenza di nanoparticelle di carbonio disposte sulla superficie del materiale attivo.

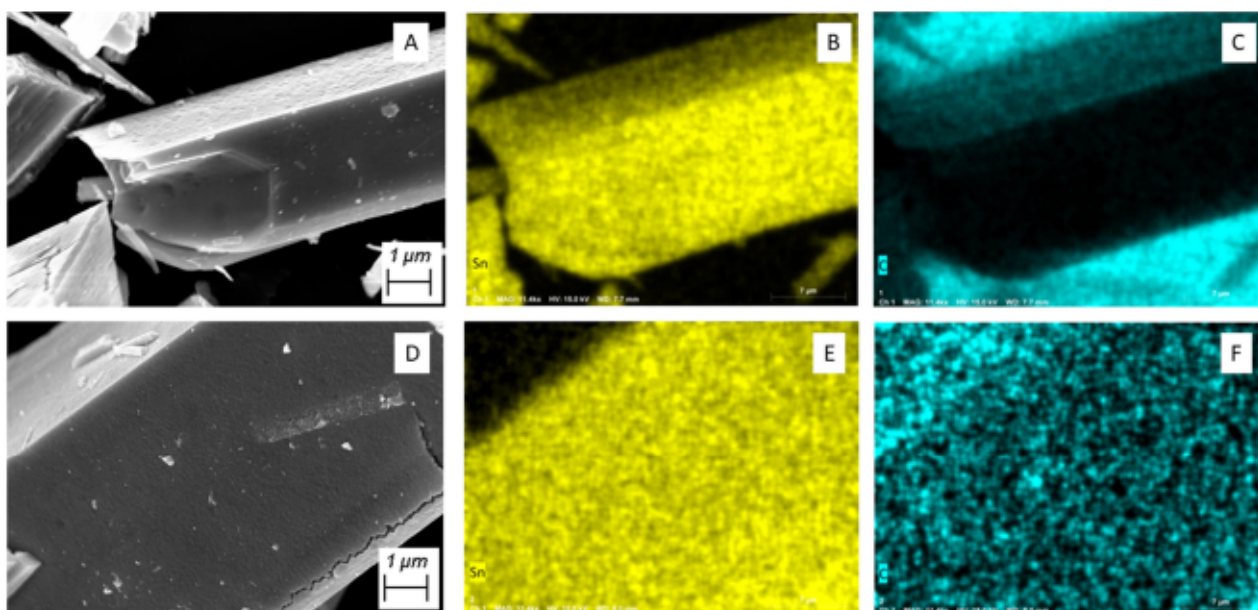


Figura 14. A) SnO₂_NR a 12kX, B) Sn microanalisi SnO₂_NR a 12kX, C) C microanalisi SnO₂_NR a 12kX, D) CC@SnO₂_NR a 12kX, E) Sn microanalisi CCSnO₂_NR a 12kX, F) C microanalisi CCSnO₂_NR a 12kX

La Figura 15 mostra la caratterizzazione XRD di CC@SnO₂_NR. Tutti i picchi nel diffrattogramma sperimentale sono perfettamente in accordo con il diffrattogramma di riferimento di SnO₂ cassiterite (JCPDS 41-1445). Lievi impurezze di SnO sono state rilevate facendo riferimento alla fase cristallina Romarchite (JCPDS 06-0395), probabilmente dovuto ad una incompleta ossidazione termica del precursore.

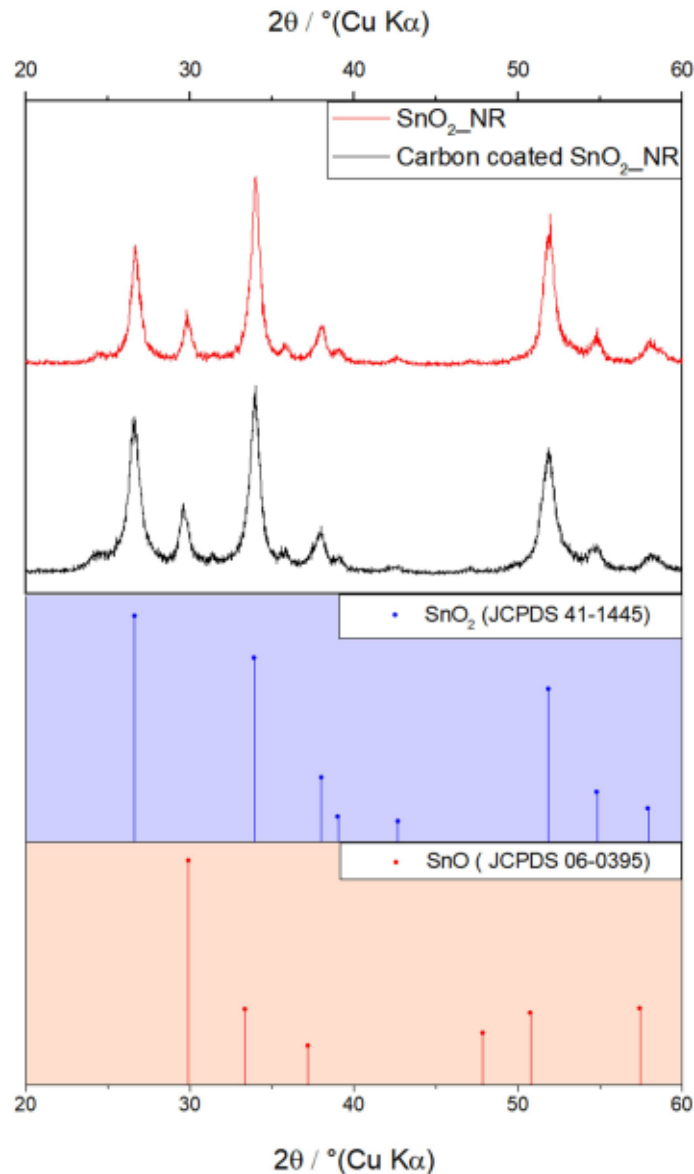


Figura 15. Diffrattogramma SnO₂_NR, CC@SnO₂_NR, e riferiment1 JCPDS 41-1445 / JCPDS 06-0395

2.4.2 Caratterizzazione termogravimetrica

Per valutare la presenza di carbonio amorfo all'interno del campione è stata effettuata un'analisi termogravimetrica (Figura 16), in un range di temperatura $50 < T < 800$ °C in presenza di O₂ come carrier gas.

Come si può osservare si ha una perdita di peso a circa 150 °C dovuta alla decomposizione del coating di carbonio che persiste fino a 550 °C. L'analisi ha fornito come risultato una quantità di carbonio pari al 2.4 %. A $T > 600$ °C si ha un leggero aumento del peso probabilmente dovuto all'ossidazione da Sn^{II} a Sn^{IV} presente come impurezza.

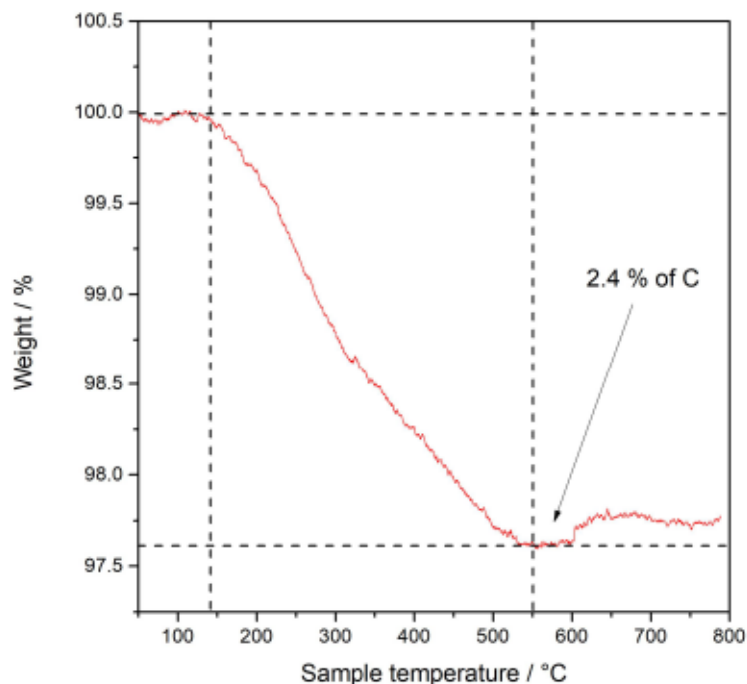


Figura 16. Analisi termogravimetrica di SnO₂@C, 50 < T < 800 °C in presenza di O₂ e velocità di riscaldamento = 10°C/min

2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composito è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 17) in range di potenziale tra 0.01 < E < 3 V vs Li⁺/Li, con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s⁻¹.

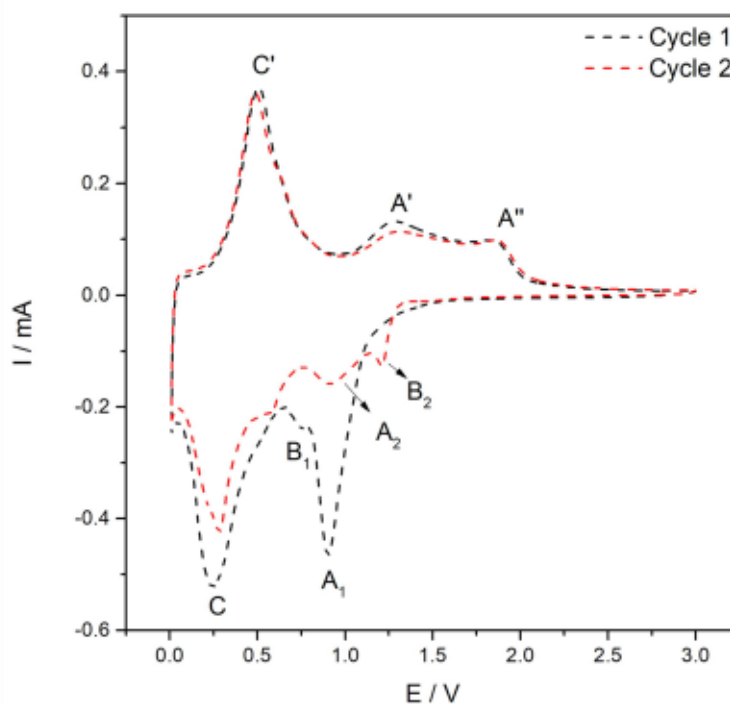
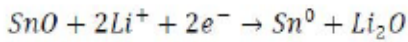


Figura 17. Voltammetria ciclica CC@SnO₂_NR effettuata a 0.1 mV s⁻¹, 0.01 < E < 3 V vs Li⁺/Li

Il picco A₁ corrisponde alla riduzione di SnO₂ a Sn⁰ rappresentata dall'Eq. 2 mentre il picco B₁ corrisponde alla riduzione di SnO a Sn⁰ [24] rappresentata dall'Eq. 4:



Eq. 4

Infine, il picco C rappresenta la reazione di alligazione di Sn^0 rappresentata dall'Eq. 3.

Osservando la curva anodica si ha il picco C') dovuto alla reazione di dealligazione ed i picchi A') e A'') dovuti ad una parziale ossidazione di Sn^0 . Nel secondo ciclo il potenziale della riduzione di SnO B₂ si sposta a 1.3 V mentre quello relativo alla riduzione di SnO_2 si sposta a 0.9 V.

Le prestazioni in carica/scarica sono state valutate tramite cicli galvanostatici con limitazione di potenziale, applicando una corrente specifica di 1000 mA g^{-1} all'interno dell'intervallo di potenziale $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li con protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 100 mA g^{-1} . In Figura 18 sono riportate le prestazioni del campione senza e con il coating di carbone amorfo.

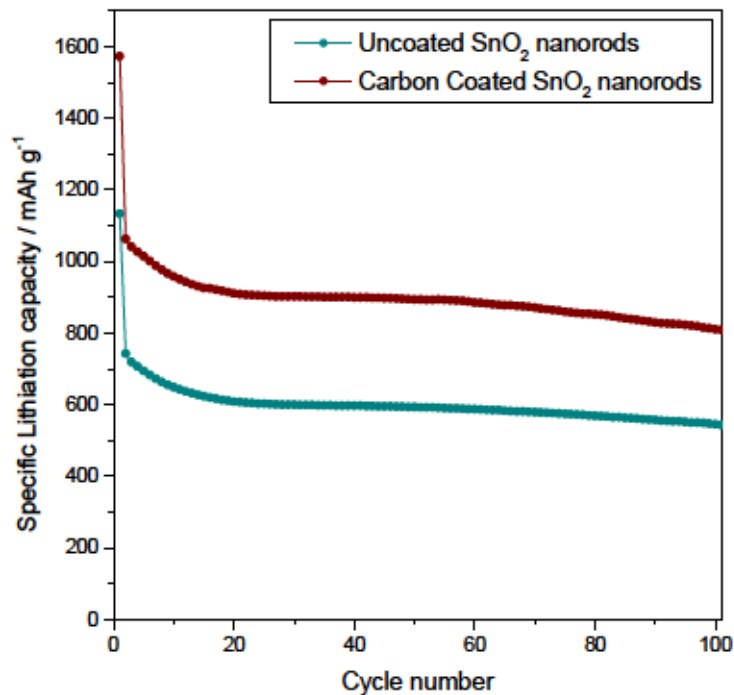


Figura 18. Capacità specifica in litiazione degli elettrodi a base di $\text{SnO}_2\text{_{NR}}$ e $\text{CC@SnO}_2\text{_{NR}}$ ($I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$)

In entrambi i casi, il comportamento dei materiali si stabilizza dopo i primi 20 cicli. L'elettrodo a base di $\text{SnO}_2\text{_{NR}}$ mostra capacità specifiche in litiazione/delitiazione di 1133 e 715 mAh g^{-1} rispettivamente, con un'efficienza coulombica del 63 %. Per l'elettrodo a base di $\text{CC@SnO}_2\text{_{NR}}$ si hanno capacità specifiche in litiazione/delitiazione di 1572 e 1032 mAh g^{-1} rispettivamente, con una efficienza coulombica del 65 %. Le capacità specifiche medie in 100 cicli per gli elettrodi a base di $\text{SnO}_2\text{_{NR}}$ e $\text{CC@SnO}_2\text{_{NR}}$ sono 600 e 896 mAh g^{-1} rispettivamente.

In Figura 19 sono riportati i profili galvanostatici E vs Q e i profili differenziali dQ/dE vs E dell'elettrodo a base di $\text{CC@SnO}_2\text{_{NR}}$. Osservando i profili galvanostatici, durante la prima litiazione si ha un plateau a circa 1.0 V dovuto alla reazione di riduzione di SnO_2 ed una pendenza a circa 0.5 V dovuta alla reazione di alligazione. Durante la fase di delitiazione si hanno due pendenze a 0.4 V e 1.2 V dovute alla reazione di dealligazione e parziale ossidazione di Sn^0 rispettivamente. Dalla seconda litiazione, il plateau a 1.0 V (riduzione dell'ossido) non è più rilevabile e sostituito da una pendenza. I profili differenziali rimarkano i risultati ottenuti tramite la voltammetria ciclica. Con l'avanzare dei cicli il picco iniziale C e C' si scindono in ulteriori picchi dovuti alle diverse fasi Li_xSn .

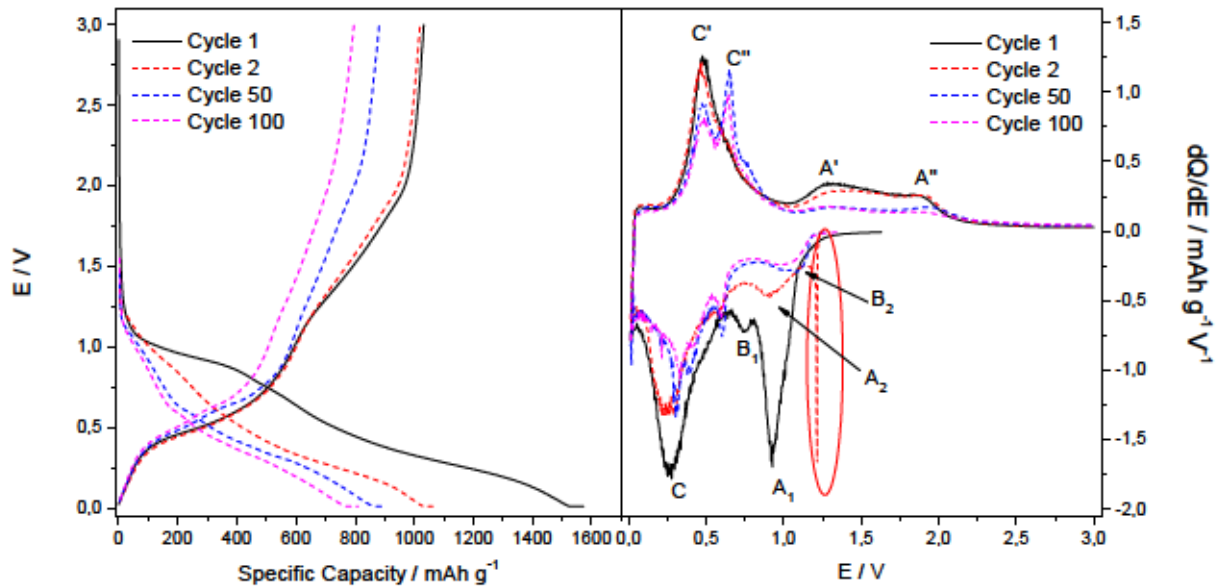


Figura 19. A sinistra i profili galvanostatici E vs Q dell'elettrodo a base di CC@SnO₂_NR, a destra i profili differenziali dQ/dE vs E.

Per valutare le prestazioni del composto ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 20).

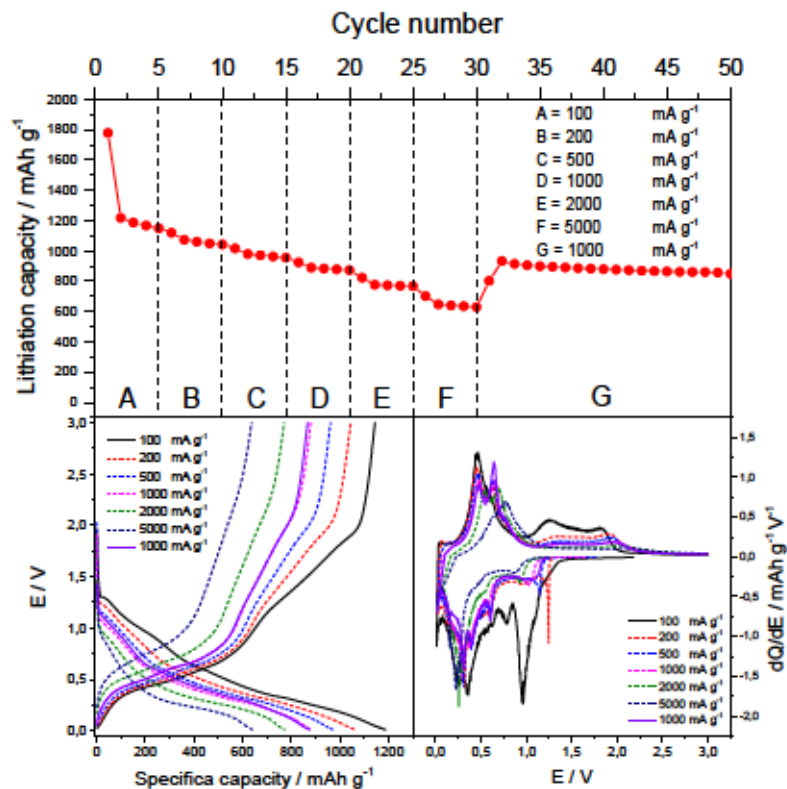


Figura 20. Rate capability di CC@SnO₂_NR a $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 2000 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 5000 \text{ mA g}^{-1}$ ed infine $I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$. In basso a destra profili differenziale dQ/dE vs E; in basso a sinistra profili galvanostatici E vs Q.

Nel range di correnti specifiche applicate il composto mostra una buona stabilità e tolleranza agli stress. In particolar modo, nei cicli finali a 1000 A g^{-1} si ha una capacità di circa 880 mAh g^{-1} dimostrando un'ottima ritenzione di capacità. La morfologia e il carbon coating giocano un ruolo importante, infatti la particolare

morfologia: (i) fa sì che ci siano spazi liberi per accomodare l'espansione volumica del materiale attivo, (ii) può migliorare i cammini per la diffusione degli ioni litio; (iii) il carbon coating incrementa la conducibilità elettronica del materiale portando le prestazioni in carica/scarica a valori prossimi a 1000 mAh g^{-1} .

In tabella 3 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 3. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di CC@SnO₂_NR alle differenti correnti applicate

Corrente specifica / mA g ⁻¹	Capacità media / mAh g ⁻¹	Efficienza media / %
100	1180	96.0
200	1069	98.5
500	977	99.0
1000	889	99.7
2000	782	99.6
5000	650	99.5
1000	898	99.9

2.5 Elettrodi a base di ZnMn₂O₄ nanometrico

2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

In Figura 21 sono riportate le micrografie del campione sintetizzato. Il materiale si presenta sotto forma di agglomerati costituiti da nanoparticelle con una dimensione media di circa $\approx 50 \text{ nm}$. Osservando i risultati della microanalisi in Figura 22 e 23, si può notare che lo zinco ed il manganese sono in rapporto 1:2. È inoltre presente una percentuale di carbonio dovuta al portacampione.

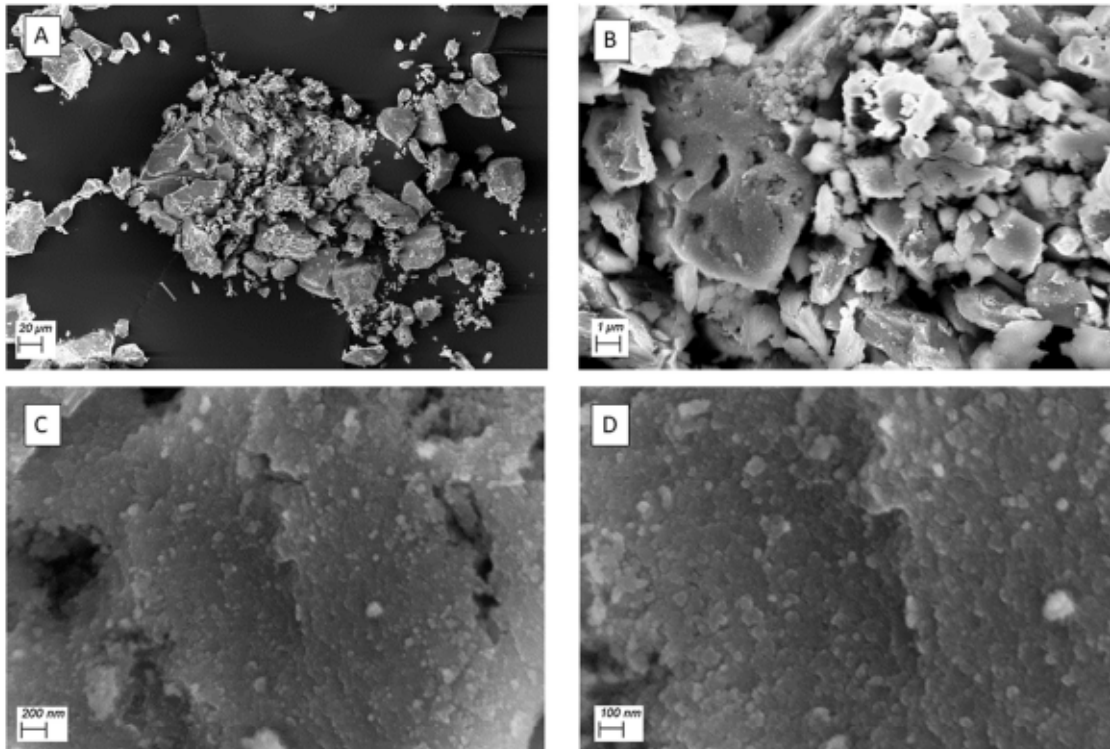


Figura 21. A) $ZnMn_2O_4$ a 500 X, B) $ZnMn_2O_4$ a 10 kX, C) $ZnMn_2O_4$ a 50 kX, D) $ZnMn_2O_4$ a 100 kX

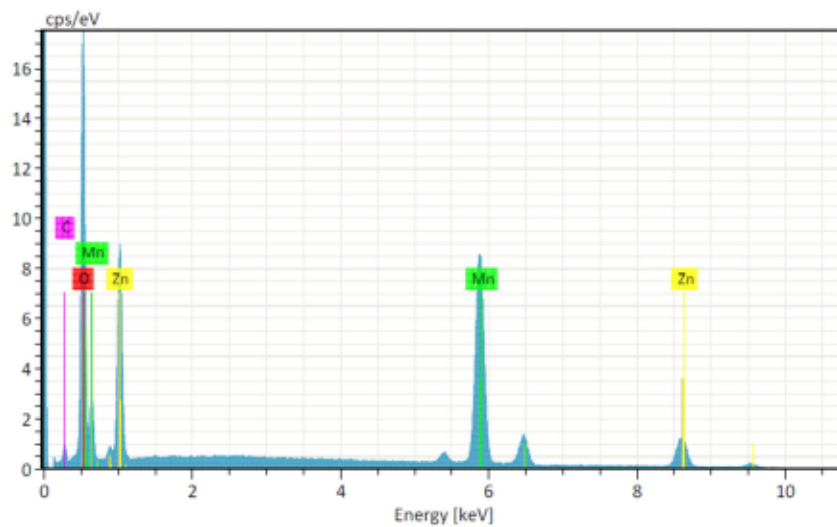


Figura 22. Microanalisi effettuata sul campione di $ZnMn_2O_4$

Grazie alla diffrazione a raggi X è stato possibile confermare la buona riuscita della sintesi; infatti tutti i picchi di diffrazione sperimentali coincidono con la fase cristallina hetaerolite dello $ZnMn_2O_4$ (JCPDS 24-1133).

Tabella 4. Risultato microanalisi effettuata sul campione di $ZnMn_2O_4$

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	3736	2.62	2.92	8.26	0.46	17.50
Oxygen	8	87607	20.39	22.72	48.28	2.34	11.47
Manganese	25	121159	43.57	48.55	30.04	1.29	2.96
Zinc	30	19039	23.17	25.81	13.42	0.81	3.51
		Sum	89.74	100.00	100.00		

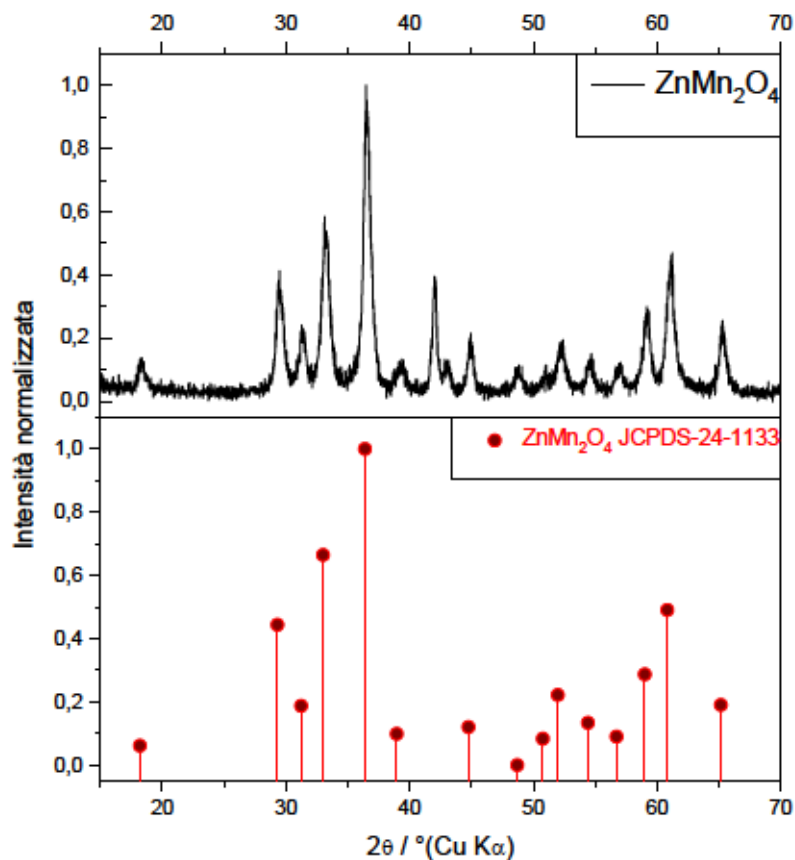
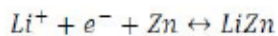


Figura 23. Diffratogramma sperimentale di $ZnMn_2O_4$ (pannello superiore) e riferimento JCPDS 24-1133 (pannello inferiore)

2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 24) in range di potenziale tra $0.01 < E < 3 \text{ V vs } Li^+/Li$, con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s^{-1} . Osservando la prima scansione catodica si ha un picco allargato a 1.20 V (A) attribuito alla riduzione irreversibile del Mn^{III} a Mn^{II} , [25], un picco ben definito a 0.37 V (B_1) che può essere attribuito alla riduzione di Mn^{II} e Zn^{II} a Mn^0 e Zn^0 rispettivamente; infine un picco a $<0.20 \text{ V}$ (C) dovuto alla reazione di alligazione riportata in Eq. 5:



Eq. 5

Nella scansione anodica si hanno due picchi allargati a 1.16 V (B') e 1.60 V (B'') dovuti all'ossidazione di Mn^0 e Zn^0 a Mn^{II} e Zn^{II} rispettivamente[26]. Dal secondo ciclo si ha un picco meno intenso e più allargato a 0.5 V (B_2) dovuto alla riduzione di MnO e ZnO .

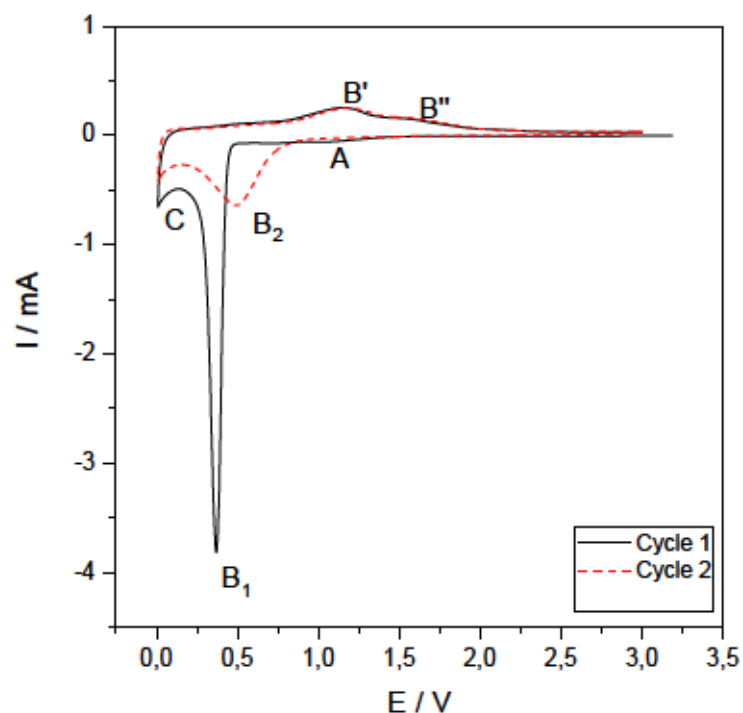


Figura 24. Voltammetria ciclica ZnMn_2O_4 effettuata a 0.1 mV s^{-1} , $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li

La capacità in carica/scarica è stata valutata tramite cicli galvanostatici con una corrente specifica di 1000 mA g^{-1} e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 100 mA g^{-1} (Figura 25).

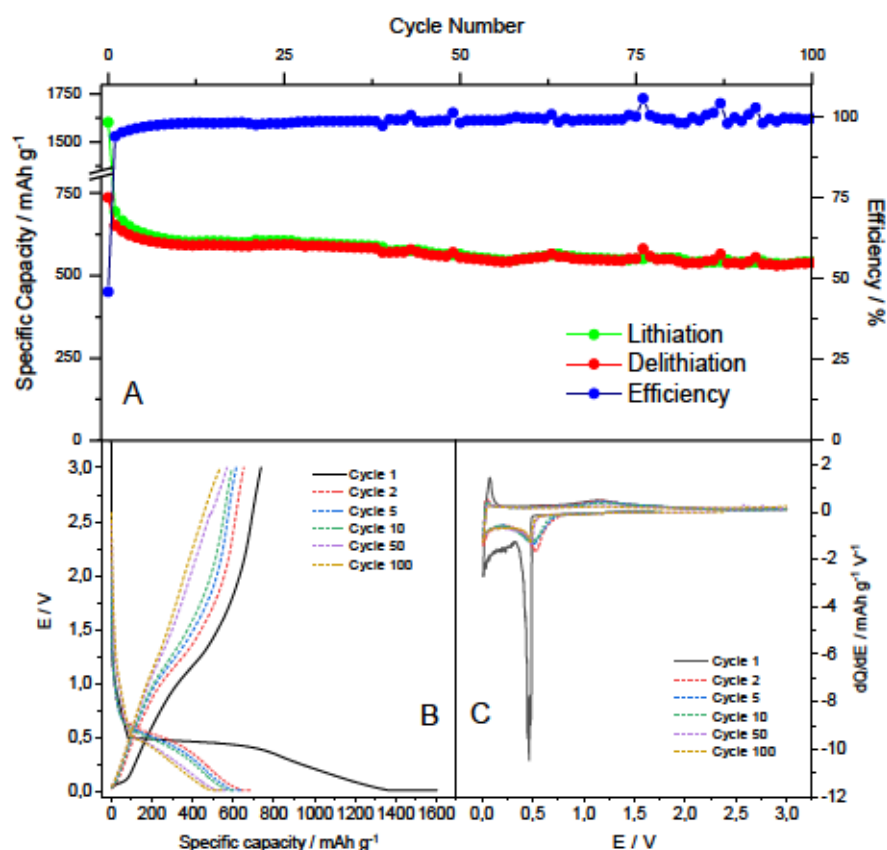


Figura 25. A) Capacità specifica in litiazione/delithiazione dell'elettrodo a base di ZnMn_2O_4 ($I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$), B) profili galvanostatici e vs Q, C) profili differenziali dQ/dE vs E

Nella prima litiazione/delitiazione, si hanno capacità specifiche rispettivamente di 1603 mAh g⁻¹ e 737 mAh g⁻¹, con un'efficienza coulombica di 46% dovuta principalmente alla formazione del SEI, riduzione del VC e riduzione irreversibile da Mn^{III} a Mn^{II}. Dopo una leggera diminuzione della capacità nei primi 10 cicli, la cella non si stabilizza completamente dando una capacità specifica media in 100 cicli Q₁₀₀ = 585 mAh g⁻¹ e un'efficienza vicina al 100%.

Osservando i profili galvanostatici nel pannello B), durante la prima litiazione si ha un tratto pendente a un potenziale < 1.0 V dovuto alla riduzione del Mn^{III} a Mn^{II} e successivamente un plateau a 0.5 V dovuto alla riduzione di Mn^{II} e Zn^{II} a Mn⁰ e Zn⁰ rispettivamente. Infine, a potenziali < 0.5 V si ha un tratto pendente dovuto alla reazione di alligazione descritta dall'Eq. 5. Durante la prima delitiazione si hanno due tratti pendenti a E > 0.10 V e E > 1.0 V dovuti alle reazioni di dealligazione e ossidazione di Mn⁰ e Zn⁰ a Mn^{II} e Zn^{II} rispettivamente. Dalla seconda litiazione scompare il plateau a 0.5 V e si ha solamente un tratto pendente fino al raggiungimento del lower cut-off voltage. I profili differenziali riportati nel pannello C) rimarcano i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica.

Per valutare le prestazioni del materiale attivo ZnMn₂O₄ ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 26).

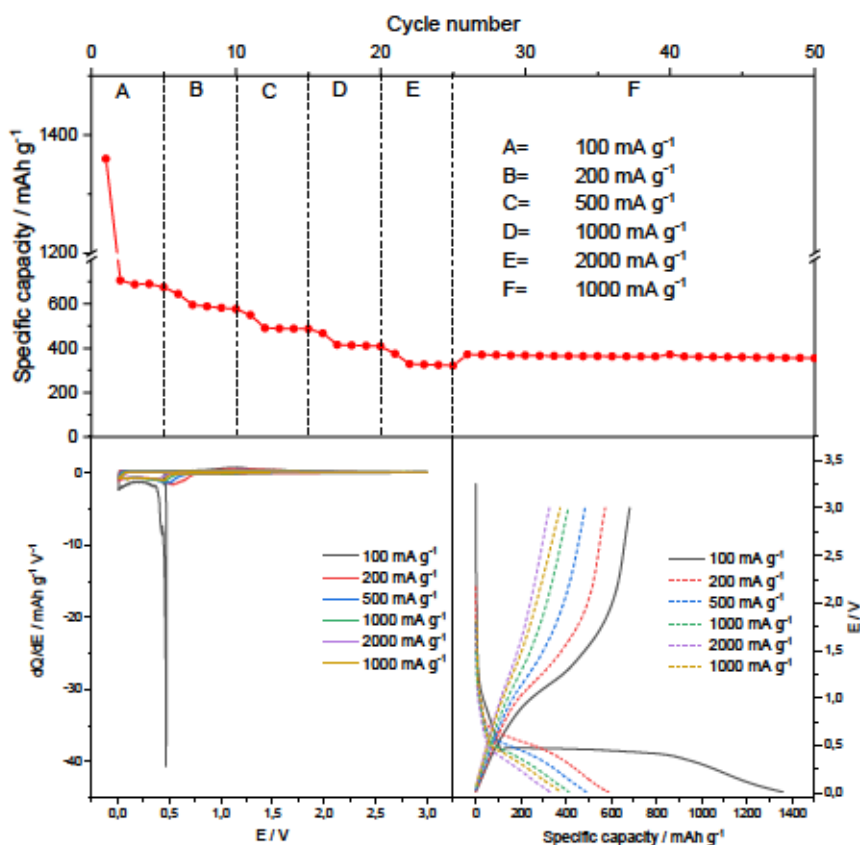


Figura 26. Rate capability di ZnMn₂O₄ a I = 100 mA g⁻¹, I = 200 mA g⁻¹, I = 500 mA g⁻¹, I = 1000 mA g⁻¹, I = 2000 mA g⁻¹ ed infine I = 1000 mA g⁻¹. In basso a sx profili differenziali dQ/dE vs E; in basso a dx profili galvanostatici E vs Q.

Nel range di correnti specifiche applicate il materiale mostra modeste capacità specifiche e una buona stabilità ciclica. Nei cicli finali a 1000 A g⁻¹ si ha una capacità di circa 400 mAh g⁻¹, valore che si trova al di sotto delle performance dimostrate durante i cicli galvanostatici di carica/scarica. Probabilmente ciò è dovuto alla morfologia del materiale, in quanto si presenta sotto forma di aggregati nanoparticellari che possono portare scarsa diffusione degli ioni litio e mancato contatto elettrico con il collettore di corrente e l'additivo conduttivo.

In Tabella 5 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 5. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di $ZnMn_2O_4$ alle differenti correnti applicate

Corrente specifica / mA g ⁻¹	Capacità media / mAh g ⁻¹	Efficienza media / %
100	823	95.0
200	597	96.2
500	501	99.0
1000	423	99.3
2000	324	99.4
1000	365	99.5

2.6 Considerazioni finali

Le prestazioni dei materiali anodici sintetizzati sono riassunte in tabella 6.

Tabella 6. Prestazioni ottenute dai diversi materiali sintetizzati. Q_i = capacità specifica al primo ciclo; ICL = perdita di capacità irreversibile; Q_{100} = capacità media dei primi 100 cicli; $Q_{i\max}$ = capacità specifica al valore massimo di corrente applicata durante i test di rate capability; Q_{ret100} = ritenzione di capacità dopo 100 cicli (tutti i valori si riferiscono alla fase di litiazione).

Materiale	Q_i / mAh g ⁻¹	ICL / mAh g ⁻¹	Q_{100} / mAh g ⁻¹	$Q_{i\max}$ / mAh g ⁻¹	Q_{ret100} / %
$SnO_2@TiO_2$	1763	750	908	707	89.6
$SnO_2@C$	1562	596	800	539	82.8
CC@ SnO_2 _NR	1572	540	896	650	86.8
$ZnMn_2O_4$	1603	866	585	324	79.37

Come si può osservare, tutti i materiali presentano una elevata capacità irreversibile al primo ciclo, in particolar modo gli elettrodi a base di $ZnMn_2O_4$ a causa della riduzione irreversibile del Mn^{III} a Mn^{II} . In tutti i casi si hanno capacità specifiche superiori allo stato dell'arte (grafite, $Q = 372$ mAh g⁻¹). Gli elettrodi a base di $SnO_2@TiO_2$ e CC@ SnO_2 _NR hanno mostrato le più alte capacità specifiche ≈ 900 mAh g⁻¹ e un'eccellente ritenzione di capacità dopo 100 cicli di carica/scarica.

3 Conclusioni

In questo rapporto sono stati applicati alcuni approcci per limitare l'espansione di volume dei materiali ad alligazione, al fine di migliorare le prestazioni e la stabilità di anodi a conversione/alligazione quali quelli a base di stagno ossido e zinco manganese ossido. L'utilizzo di materiali attivi di dimensioni nanometriche, l'uso di matrici di contenimento (TiO_2 e carbone amorfo), l'aggiunta di additivi nell'elettrolita (VC), insieme all'utilizzo di un binder green come l'acido poliacrilico (PAA), hanno permesso di ottenere risultati molto promettenti. In particolare, l'utilizzo di anatasio come matrice per elettrodi a base di SnO_2 ha permesso di ottenere risultati notevoli nell'ottica di un utilizzo pratico. L'utilizzo di una matrice carboniosa conduttiva ha garantito una limitata polarizzazione dell'elettrodo ad alte correnti specifiche. Inoltre, l'impiego di una morfologia in grado di accomodare l'espansione di volume del materiale attivo ha reso le prestazioni elettrochimiche notevolmente più stabili. Analoghi risultati sono stati ottenuti con ZnMn_2O_4 nanometrico. Il problema, comune a tutti i materiali analizzati, della elevata capacità irreversibile al primo ciclo pone l'attenzione sulla necessità di sviluppare metodologie efficaci di pre-litiazione degli anodi.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2419–2430, May 2010.
- [2] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad, and X. Fu, "Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals," *Joule*, vol. 1, no. 2, pp. 229–243, Oct. 2017.
- [3] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, and M. Bertau, "Lithium market research – global supply, future demand and price development," *Energy Storage Mater.*, vol. 6, pp. 171–179, Jan. 2017.
- [4] W. Feng and M. Figliozzi, "An economic and technological analysis of the key factors affecting the competitiveness of electric commercial vehicles: A case study from the USA market," *Transp. Res. Part C Emerg. Technol.*, vol. 26, pp. 135–145, Jan. 2013.
- [5] Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, "Carbon anode materials for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 114, no. 2, pp. 228–236, Mar. 2003.
- [6] G. Hua-Jun, X.-H. Li, X.-M. Zhang, H.-Q. Wang, Z.-X. Wang, and W.-J. Peng, "Diffusion coefficient of lithium in artificial graphite, mesocarbon microbeads, and disordered carbon," 2007.
- [7] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3243, Aug. 2011.
- [8] W.-J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, Jan. 2011.
- [9] A. Franco Gonzalez, N.-H. Yang, and R.-S. Liu, "Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 50, pp. 27775–27787, Dec. 2017.
- [10] R. Hu et al., "Dramatically enhanced reversibility of Li_2O in SnO_2 -based electrodes: the effect of nanostructure on high initial reversible capacity † ," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, p. 595, 2016.
- [11] X. Y. Liu, Y. L. Han, Q. Li, and D. Pan, " SnO_2 Nanoparticles for Lithium-Ion Batteries Prepared by Sol-Gel Method," *Key Eng. Mater.*, vol. 727, pp. 718–725, Jan. 2017.
- [12] M.-S. Park, G.-X. Wang, Y.-M. Kang, D. Wexler, S.-X. Dou, and H.-K. Liu, "Preparation and Electrochemical Properties of SnO_2 Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 46, no. 5, pp. 750–753, Jan. 2007.
- [13] Z. W. Chen et al., "Exploring the microstructural and electrical properties of SnO_2 nanorods prepared by a widely applicable route," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 15, pp. 4632–4637, Sep. 2009.

- [14] J. S. Chen and X. W. D. Lou, "SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries," *Small*, vol. 9, no. 11, pp. 1877–1893, Jun. 2013.
- [15] A. Magasinski *et al.*, "Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3004–3010, Nov. 2010.
- [16] C. C. Nguyen and B. L. Lucht, "Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, pp. A1933–A1938, Sep. 2014.
- [17] X. W. Lou, J. S. Chen, P. Chen, and L. A. Archer, "One-Pot Synthesis of Carbon-Coated SnO₂ Nanocolloids with Improved Reversible Lithium Storage Properties," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2868–2874, Jul. 2009.
- [18] H. Kim *et al.*, "SnO₂/graphene composite with high lithium storage capability for lithium rechargeable batteries," *Nano Res.*, vol. 3, no. 11, pp. 813–821, Nov. 2010.
- [19] Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, and J. Li, "In Situ Growth of Mesoporous SnO₂ on Multiwalled Carbon Nanotubes: A Novel Composite with Porous-Tube Structure as Anode for Lithium Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 2772–2778, Oct. 2007.
- [20] W.-S. Kim, Y. Hwa, H.-C. Kim, J.-H. Choi, H.-J. Sohn, and S.-H. Hong, "SnO₂@Co₃O₄ Hollow Nanospheres for a Li-ion Battery Anode with Extraordinary Performance SnO₂@Co₃O₄ Hollow Nanospheres for a Li-ion Battery Anode with Extraordinary Performance," *Nano Res., Just Accept. Manuscr.*, 2014.
- [21] N. A. Al-Omair, S. M. Reda, and F. M. Al-Hajri, "Triton Facilitated Spherical TiO₂ Nanoparticles and Their Advantage in a Dye-Sensitized Solar Cell," *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 4, pp. 29–32, 2014.
- [22] A. S. Bakri *et al.*, "Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties," vol. 1788, p. 30030, 2017.
- [23] M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Mehrens, and R. Marassi, "High performance, environmentally friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9665–9671, Nov. 2011.
- [24] J. H. Shin and J. Y. Song, "Electrochemical properties of Sn-decorated SnO nanobranches as an anode of Li-ion battery," *Nano Converg.*, vol. 3, no. 1, p. 9, Dec. 2016.
- [25] T. Zhang *et al.*, "Convenient and high-yielding strategy for preparing nano-ZnMn₂O₄ as anode material in lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 198, pp. 84–90, Apr. 2016.
- [26] B. Fan *et al.*, "Hierarchical Porous ZnMn₂O₄ Microspheres as a High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 37–45, Sep. 2016.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DMC - Dimetilcarbonato

EC - Etilencarbonato

EG - Glicole etilenico

ICL - Irreversible capacity loss / perdita di capacità irreversibile

PAA - Acido poliacrilico

PTFE - Politetrafluoroetilene

PVdF - Polivinilidenfluoruro

Q_i - Capacità specifica iniziale in litiazione

Q_{100} - Capacità specifica al 100esimo ciclo

$Q_{i\max}$ - Capacità specifica alla massima corrente applicata

Q_{ret100} - Ritenzione di capacità specifica al 100esimo ciclo, espressa in %

SEI - Solid Electrolyte Interphase

SEM - Scanning Electron Microscope / Microscopio a Scansione Elettronica

VC - Vinilen carbonato

XRD - X-Ray Diffraction / Diffrazione a raggi X