



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione elettrochimica di celle al litio o di celle ibride ad alligazione/conversione con anodi a base di nanostrutture di silicio o elettrodi ibridi silicio/carbonio

F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, P. Atanasio, E. Gualtieri



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE AL LITIO O DI CELLE IBRIDE AD ALLIGAZIONE/CONVERSIONE
CON ANODI A BASE DI NANOSTRUTTURE DI SILICIO O ELETTRODI IBRIDI SILICIO/CARBONIO

F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, P. Atanasio, E. Gualtieri
Laboratorio di Electrochimica Applicata del Dipartimento SBAI "Sapienza" Università di Roma, Via del Castro
Laurenziano 7, Roma

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: *LA 72 - Sintesi di nanostrutture ibride silicio-carbonio da utilizzare come anodo in batterie litio-ione 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dott. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-UNIROMA1 per una attività di ricerca dal titolo: *"Realizzazione di nanostrutture ibride silicio-carbonio da utilizzare come elettrodi in batterie agli ioni di litio."*

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Paola Gislon

Responsabile scientifico UNIROMA1: Prof. Mauro Pasquali

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 SINTESI DI IBRIDI NANOSTRUTTURATI CARBONIO/SILICIO	6
2.1.1 <i>Pretrattamento delle nanostrutture di silicio</i>	6
2.1.2 <i>Deposizione dei carbon nanowalls tramite chemical vapor deposition</i>	7
2.1.3 <i>Assemblaggio degli ibridi carbonio/silicio</i>	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI IBRIDI NANOSTRUTTURATI CARBONIO/SILICIO DA UTILIZZARE COME ANODI IN BATTERIE LITIO/IONE	12
2.3 PREPARAZIONE DI IBRIDI CARBONIO/SILICIO A PARTIRE DA MATRICI NATURALI A BASSO COSTO (SCARTI AGRICOLI)	14
3 CONCLUSIONI	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	23
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	24

Sommario

In questo rapporto sono riportate le attività portate avanti sulla base dell'accordo di Collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di ROMA, per una attività di ricerca dal titolo: "Caratterizzazione elettrochimica di celle al litio o di celle ibride ad alligazione/conversione con anodi a base di nanostrutture di silicio o elettrodi ibridi silicio/carbonio". Nel corso di questa annualità sono stati realizzati elettrodi ibridi silicio/carbonio utilizzando come substrato del carbon paper, un materiale commercialmente disponibile, conduttore e leggero, che permette di contenere il peso complessivo dell'elettrodo. Per quanto riguarda il silicio, si è scelto di lavorare con nanoparticelle commercialmente disponibili, da noi opportunamente trattate per eliminare gli eventuali aggregati e la patina di ossido normalmente presente, e poi depositate sull'elettrodo tramite drop casting. Il carbonio, invece, è stato introdotto sotto forma di nanowalls realizzati tramite chemical vapor deposition. Dopo aver studiato e ottimizzato le condizioni per trattare i singoli componenti, sono stati assemblati elettrodi con diverse composizioni, e ne sono state studiate le proprietà elettrochimiche in termini di capacità ed efficienza di ciclazione. Tali studi hanno dimostrato che le prestazioni degli elettrodi migliorano all'aumentare della quantità di silicio, e che è fondamentale che il silicio non sia direttamente esposto alla soluzione elettrolitica. In altri termini, è necessario che lo strato esterno dell'elettrodo sia costituito da carbonio. Nell'ultima parte della presente annualità ci si è dedicati all'esplorazione di fonti alternative di carbonio e silicio. In particolare, in un'ottica di economia circolare, si è valutata la possibilità di utilizzare materiali a basso valore aggiunto come gli scarti agricoli per ricavarne carbonio e silicio in proporzioni variabili. Lo scarto agricolo individuato è stata la lolla di riso, notoriamente ricca di silicati. È stato iniziato uno studio sistematico per comprendere come trattare nella maniera più opportuna la matrice di partenza in modo da ottenere un materiale adatto per la fabbricazione di elettrodi. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico e strutturale, mentre le prove elettrochimiche sono in corso.

1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) sono tra i più diffusi dispositivi per l'accumulo di energia: sono, infatti, largamente impiegate in una vasta gamma di apparecchiature elettroniche portatili di uso quotidiano (pc, smartphones, tablet), ma il loro uso è estremamente promettente anche per i veicoli elettrici ed ibridi. Il successo di questi dispositivi è dovuto alle loro caratteristiche principali: lunga durata, basso costo, sicurezza e basso impatto ambientale [1]. In questo tipo di batterie, nel processo di scarica l'anodo (elettrodo a potenziale minore) fornisce gli elettroni al circuito esterno e, contemporaneamente, gli ioni Li^+ migrano dall'anodo verso il catodo attraverso la soluzione elettrolitica. Durante la carica avviene il processo inverso (Figura 1).

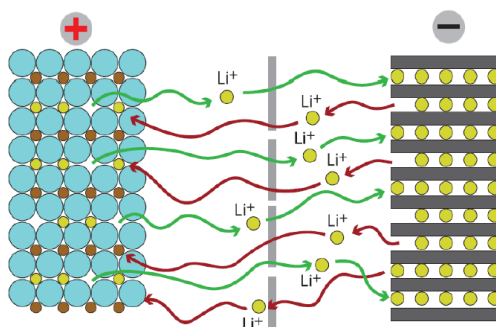


Figura 1. Schema di una batteria Li-ione e del suo funzionamento nel corso dei cicli di carica (freccie verdi) e scarica (freccie rosse).

Tipicamente, le batterie agli ioni di litio prevedono l'uso di un catodo costituito da ossidi misti o sali (es. LiCoO_2 o LiFePO_4) in grado di rilasciare Li^+ in fase di carica e legarlo in fase di scarica, senza che la sua struttura subisca variazioni chimico-fisiche e morfologiche significative. L'anodo, invece, è normalmente a base di grafite, capace di intercalare/deintercalare reversibilmente Li^+ tra i propri piani. La grafite è stata alla base dello sviluppo della tecnologia delle batterie agli ioni di litio fin dagli anni '90, perché presenta numerosi vantaggi: è economica, è facilmente reperibile, è capace di poter intercalare il litio in rapporto 1:6 con un aumento della distanza interpiano del 10% e un'espansione del singolo piano $< 1\%$ [2,3]. La sua capacità teorica specifica, pari a 370 mAh/g, però, è ormai considerata bassa rispetto alle esigenze dei moderni dispositivi elettronici, a cui si richiedono prestazioni sempre crescenti, e soprattutto alle esigenze dei veicoli elettrici ed ibridi, che necessitano di batterie ad elevata densità di energia [4]. Per questo motivo, è necessario sviluppare materiali alternativi alla grafite, che abbiano valori di capacità specifica più elevati ma che garantiscano comunque standard elevati in termini di sicurezza. Tra i principali materiali che costituiscono una possibile alternativa alla grafite, le cui capacità specifiche sono confrontate in Figura 2, meritano attenzione gli elementi del IV gruppo, e in particolare il silicio. Questo elemento presenta numerosi aspetti interessanti: è abbondante, a basso impatto ambientale, con un potenziale di scarica verso Li/Li^+ molto basso (potenziale medio $\approx 0.4\text{V}$), ed ha ed una elevata capacità specifica teorica [5].

Contrariamente a quanto avviene con la grafite, però, nel caso del silicio il processo di carica/scarica si basa sull'alligazione e non sull'intercalazione. Nella fase di completa litiazione ogni atomo di Si è in grado di alligare fino a 4.4 ioni Li^+ , formando la lega $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ e raggiungendo una capacità specifica di circa 4200 mAh/g, quindi di un ordine di grandezza superiore a quella della grafite. Questo meccanismo, però, causa un notevole stress meccanico all'elettrodo: al momento della carica, infatti, il suo volume aumenta notevolmente (fino al 400%), mentre durante la scarica

il materiale attivo si contrae e il volume diminuisce. Di conseguenza, nel corso dei cicli di funzionamento la morfologia del materiale attivo cambia notevolmente, la struttura dell'elettrodo tende a collassare con conseguente perdita di contatto elettrico tra le particelle di materiale attivo. Lo sgretolamento del materiale attivo provoca, inoltre, un continuo rinnovo dello strato solido che si crea nell'interfase elettrodo/soluzione denominato SEI (Solid Electrolyte Interface), con conseguente alterazione della cinetica elettrodica ed eccessivo consumo di elettrolita. La conseguenza di questi fenomeni è la progressiva perdita di capacità durante i cicli di funzionamento [6].

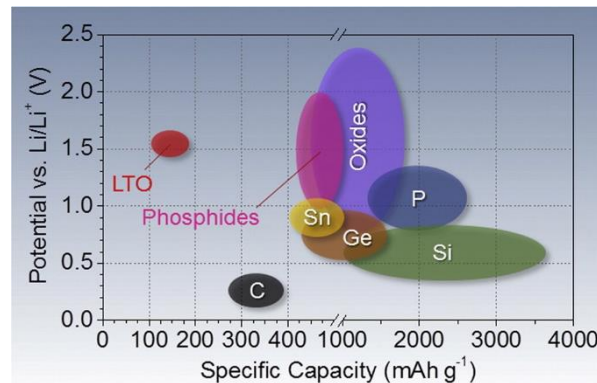


Figura 2. Capacità specifica dei principali materiali utilizzabili come anodi nelle batterie Li-ione.

Una strategia per il miglioramento delle prestazioni dei materiali anodici è l'uso di materiali nanostrutturati che, in virtù del loro elevato rapporto superficie/volume, possono sopportare meglio le variazioni di volume e resistere maggiormente alle sollecitazioni indotte dall'alligazione [7-8]. Inoltre, gli anodi nanostrutturati hanno il vantaggio aggiuntivo di diminuire la distanza di diffusione degli ioni, aumentando così la velocità di carica e scarica [9]. In aggiunta all'uso di nanostrutture, al fine di superare i limiti intrinseci del Si sopra elencati e di migliorare le prestazioni complessive degli elettrodi è possibile utilizzare materiali ibridi C/Si, in cui il carbonio può innanzitutto diminuire le reazioni parassite favorendo la formazione di uno strato di SEI stabile [10]. Se il carbonio è utilizzato sotto forma di nanostrutture di tipo 1D, la geometria del sistema favorisce il passaggio di carica in direzione assiale; se il carbonio è utilizzato sotto forma di nanostrutture di tipo 2D, invece, può formare degli estesi network conduttivi favorendo il trasferimento elettronico, e allo stesso tempo contenere l'espansione volumetrica del silicio [11]. Nel caso di ibridi nanostrutturati C/Si, si può (a) incapsulare le nanostrutture di Si in nanostrutture di C, oppure (b) distribuire le nanostrutture di Si sulla superficie di nanostrutture di C [11-12]. In questo secondo caso il carbonio immobilizza il Si, ma non può contrastarne l'espansione volumetrica; nel primo caso, invece, è possibile dissipare meglio lo stress generato dall'espansione volumetrica in direzione assiale (Figura 3). Da quanto detto appare evidente che, se pure il Si in quanto tale ha elevata capacità, la progettazione di nanostrutture composite C/Si, specialmente se di tipo core-shell, può portare ad ottenere elettrodi stabili ed altamente performanti. A partire da queste considerazioni ed evidenze di letteratura, nel presente rapporto tecnico viene descritta innanzitutto la progettazione e realizzazione di elettrodi ibridi C/Si a partire da tecniche note, con l'obiettivo di una implementazione tecnologica di facile applicazione. Sono inoltre riportati i test elettrochimici atti a dimostrare l'effettiva possibilità di utilizzare gli elettrodi precedentemente realizzati. Infine, sono riportati risultati preliminari volti allo studio di una

matrice reale a basso valore aggiunto (la lolla di riso, rice husk RH), per valutare la possibilità di ottenerne un composito C/Si da testare successivamente dal punto di vista elettrochimico.

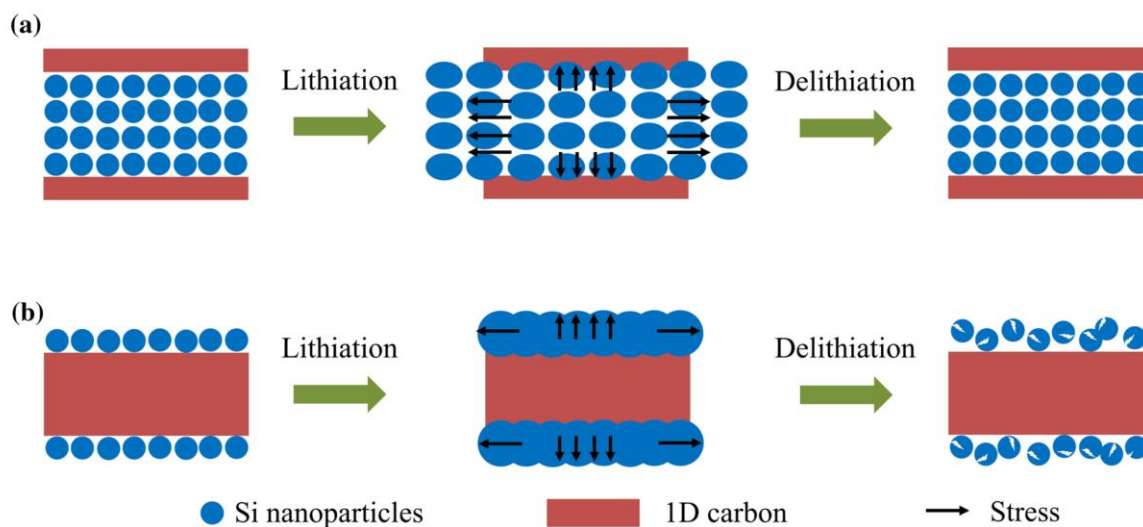


Figura 3. Processi di litiazione/delithiazione di (a) nanostrutture di Si incapsulate in una shell di C e (b) di C ricoperto di nanostrutture di Si [11]

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi di ibridi nanostrutturati carbonio/silicio

Gli ibridi nanostrutturati carbonio/silicio sono stati tutti realizzati su un substrato di carbon paper. Il carbon paper ha il vantaggio di essere un ottimo conduttore e, soprattutto, di essere molto leggero rispetto ad altri collettori di corrente, il che determina un alleggerimento del peso complessivo dell'elettrodo. Come materiale carbonioso sono stati utilizzati dei nanowalls di carbonio (CNW) depositati tramite chemical vapor deposition (CVD), mentre come nanostrutture di silicio sono state utilizzate delle nanoparticelle commerciali (SiNPs) opportunamente trattate e depositate tramite dip-coating, secondo una procedura già descritta in letteratura [13].

2.1.1 Pretrattamento delle nanostrutture di silicio

Per ottenere nanoparticelle di silicio (SiNPs) si è partiti da nanoparticelle commerciali (purezza 98%, CAS Number 7440-21-3, Sigma-Aldrich). Le particelle commerciali, con diametro compreso tra i 20 e i 200nm ed una percentuale in peso pari al 2% in silice, sono state sottoposte ad un trattamento di pulizia superficiale per eliminare lo strato di ossido consistente in un etching iniziale di 30 minuti in HF al 20% in peso in miscela acqua/etanolo 1:1 v/v sotto agitazione magnetica. La soluzione è stata filtrata, il solido residuo è stato lavato più volte in etanolo e asciugato sotto vuoto a 80°C per 2-5 ore. Infine, le SiNPs sono state risospese in etanolo; il rapporto tra la massa di nanoparticelle (in grammi) e il volume di etanolo (in millilitri) è di 1:40. La sospensione è stata sonicata e centrifugata alla velocità di 4200rpm per eliminare eventuali aggregati. Le nanoparticelle sedimentate residue sono state nuovamente risospese in etanolo, sonicate e centrifugate. I cicli di sonicazione e centrifugazione sono stati ripetuti per 5-9 volte. I surnatanti sono stati accumulati e il precipitato disperso. La soluzione è stata infine centrifugata un'ultima volta a 5300rpm. Le nanoparticelle sono state essiccate mantenendole a 80°C sotto vuoto per 2-5 ore e infine stoccate in glove box in atmosfera di argon.

2.1.2 Deposizione dei carbon nanowalls tramite chemical vapor deposition

I CNW sono stati accresciuti sul materiale di supporto (carbon paper) mediante strumentazione CVD a filamento caldo attivata da plasma, hot filament plasma enhanced chemical vapor deposition, HFPECVD, già sviluppata presso i laboratori ENEA [14]. Il substrato è stato inserito sul portacampione e introdotto nella camera di deposizione con la superficie su cui si voleva far avvenire la crescita affacciata alla griglia e al filamento. Il reattore HFPECVD è stato quindi chiuso ermeticamente, il sistema evacuato e poi portato alla pressione di 25mbar assoluti sotto flusso di gas carrier. Come gas carrier si è utilizzato elio. Successivamente il substrato è stato riscaldato fino a raggiungere la temperatura di 650°C, mentre il filamento è stato portato a 2200°C. Una volta stabilizzate le temperature è stata introdotta la miscela contenente il precursore carbonioso, CH₄ al 3,0% e He sotto un flusso di 120 SCCM. Infine, è stato generato il plasma all'interno della camera tramite una scarica elettrica in corrente continua. In questo caso, il filamento funziona da catodo (ovvero svolge il ruolo di elettrodo negativo ed emette elettroni), mentre l'anodo è costituito dalla griglia e/o dal substrato stesso. La tensione applicata (alla griglia e/o al substrato) è stata di 30V per una corrente di plasma di 2A. La crescita dei CNW avviene sia quando il plasma si sviluppa tra griglia e filamento, sia quando si sviluppa tra substrato e filamento, sia quando si sviluppa su entrambi. Al termine del processo (30 minuti) l'alimentazione della sorgente del plasma è stata interrotta, e filamento e substrato sono stati riportati a temperatura ambiente e pressione atmosferica sotto flusso del carrier inerte.

2.1.3 Assemblaggio degli ibridi carbonio/silicio

Tramite passaggi successivi di sintesi e deposizione dei diversi materiali, è stato possibile realizzare una serie di ibridi nanostrutturati carbonio/silicio aventi diversa configurazione e diversi rapporti C/Si, in modo da ottimizzare le proprietà elettrochimiche di un anodo basato su questi materiali. In figura 4 è schematizzato il processo complessivo.

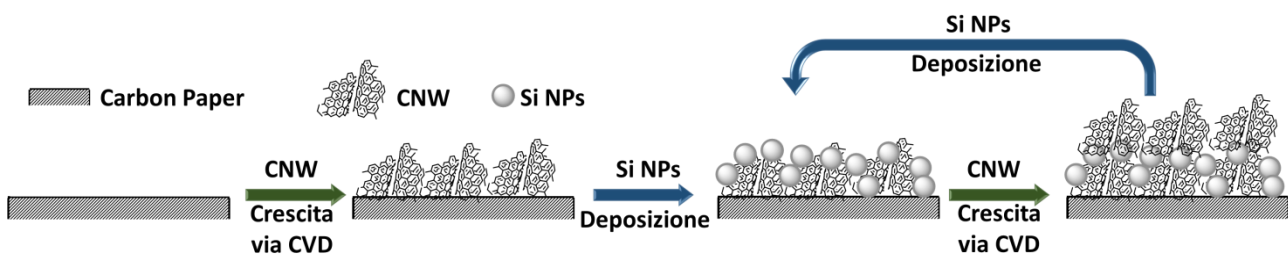


Figura 4. Schema complessivo del processo di fabbricazione dei materiali ibridi nanostrutturati carbonio/silicio

Come si può osservare dalla Figura 4, i trattamenti di deposizione di SiNPs e accrescimento di CNW tramite tecnica CVD sono stati effettuati iterativamente più volte, dando origine così a materiali a più strati. L'accrescimento dei CNW è stato effettuato come descritto nel paragrafo precedente, mentre le SiNPs sono state ridisperse in etanolo a una concentrazione compresa tra 0,1 e 4 grammi di nanoparticelle di silicio per litro di solvente e sonicate. Per la deposizione sull'elettrodo il substrato, un foglio di carbon paper di spessore 0,28 mm su cui erano stati preventivamente accresciuti i CNW, è stato immerso nella sospensione di SiNPs per 2 ore a temperatura ambiente e a pressione atmosferica. Al termine del processo il substrato è stato rimosso dalla sospensione e lasciato ad asciugare in atmosfera inerte (N₂ o Ar). Il materiale così ottenuto è stato stoccato in atmosfera inerte o sottoposto a una nuova crescita di CNW. Attraverso questa procedura di

deposizione è stato possibile conseguire un carico di silicio per unità di superficie geometrica compreso tra 0,05 e 0,3 mg/cm². In Figura 5 sono riportate le schematizzazioni (da intendersi non in scala) di: (a) substrato di partenza carbon paper; (b) nanostrutture di CNW cresciute tramite HFPECVD sopra il carbon paper; (c) CNW cresciuti su carbon paper e ricoperti di SiNPs in seguito ad un processo di deposizione da fase liquida; (d) ibridi schematizzati in (c) e ricoperti da un ulteriore strato di CNW; (e) campione ottenuto per doppia iterazione del processo di CVD + deposizione di SiNPs; (g) campione ottenuto iterando per 6 volte il processo di CVD + deposizione di SiNPs e ricoprendo infine il tutto con un ulteriore strato di CNW. Questi campioni sono quelli più significativi tra i campioni studiati. Nel corso del report i campioni saranno indicati in maniera coerente con quanto riportato in Figura 5.

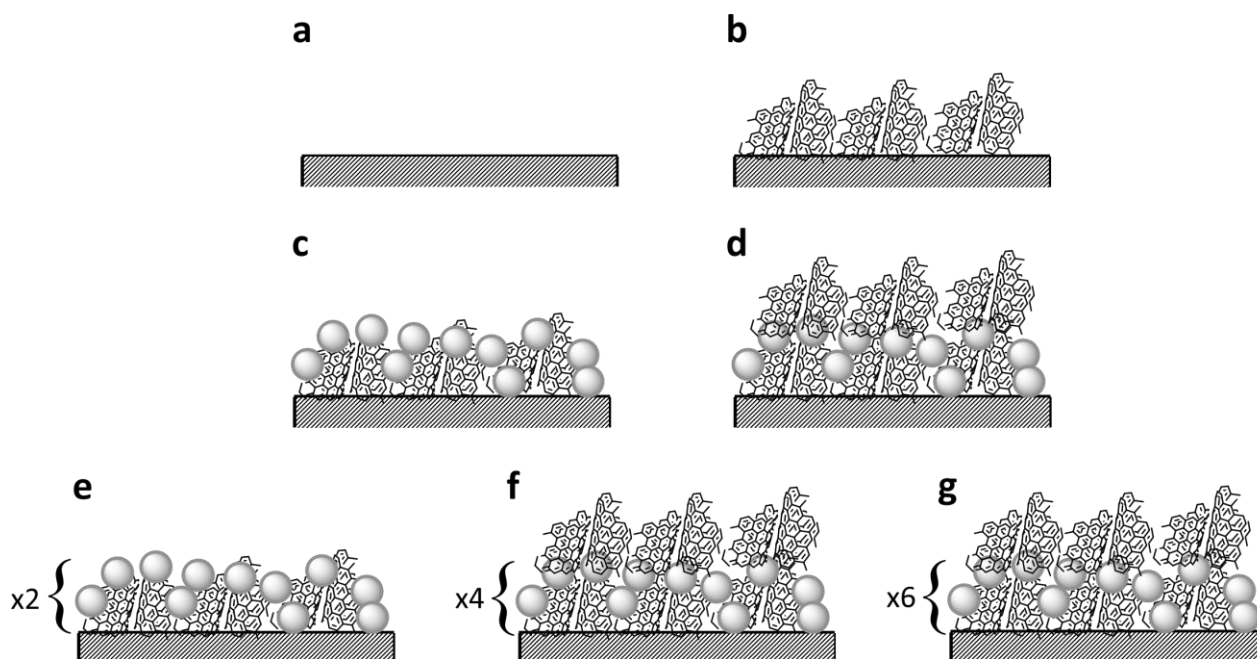


Figura 5. schematizzazioni di: (a) carbon paper; (b) nanostrutture di CNW cresciute tramite HFPECVD sopra il carbon paper; (c) CNW cresciuti su carbon paper e ricoperti di SiNPs in seguito ad un processo di deposizione da fase liquida; (d) ibridi schematizzati in (c) e ricoperti da un ulteriore strato di CNW; (e) campione ottenuto per doppia iterazione del processo di CVD + deposizione di SiNPs; (f) campione ottenuto iterando per 4 volte il processo di CVD + deposizione di SiNPs e ricoprendo infine il tutto con un ulteriore strato di CNW; (g) campione ottenuto iterando per 6 volte il processo di CVD + deposizione di SiNPs e ricoprendo infine il tutto con un ulteriore strato di CNW.

I materiali ottenuti dopo ogni stadio di deposizione di SiNPs e/o accrescimento sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale tramite diffrazione a raggi X di polveri (XRPD) utilizzando un microscopio Bruker D8 ADVANCE a lampada di Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 40kV, 30mA, nel range 8-28 2θ , a 0.05 θ /step. Un prospetto riassuntivo dei diffrattogrammi ottenuti per i campioni più significativi è riportato in Figura 6.

I diffrattogrammi mettono in evidenza come la specie prevalente sia il carbonio (picchi a 12 e 24). Ciò è perfettamente comprensibile, se si tiene in considerazione il fatto che il supporto stesso su cui sono sintetizzati i sistemi è a base carboniosa. Ciò rende estremamente complesso individuare la presenza del silicio, di cui si può notare il picco a 13 solo nel campione (g). In realtà lo strato più esterno di questo campione è costituito da CNW, ma la natura penetrante dei raggi X permette

comunque di mettere in evidenza anche –almeno in parte– le specie presenti negli strati immediatamente sottostanti la superficie del campione. Il rapporto C/Si resta comunque sempre fortemente sbilanciato verso il carbonio, e sono quindi necessarie ben 6 iterazioni di deposizione di SiNPs perché i picchi attribuibili a questa specie possano iniziare ad essere visibili.

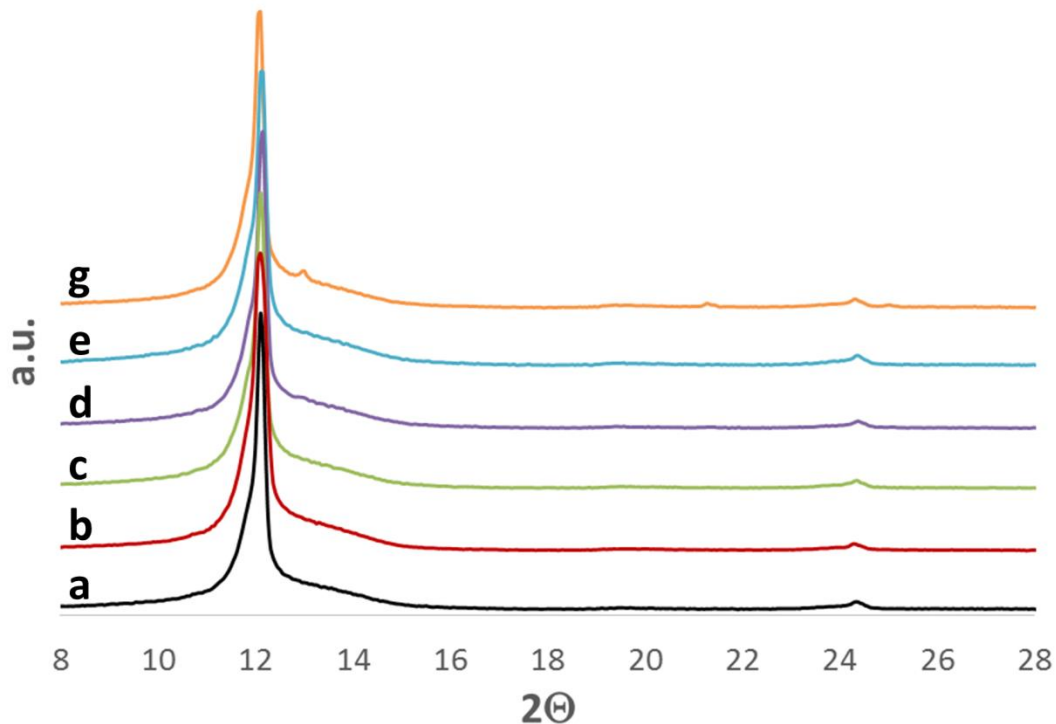


Figura 6. Diffrattogrammi XRPD di (a) carbon paper usato come supporto; (b) nanostrutture di CNW cresciute tramite HFPECVD sopra il carbon paper; (c) CNW cresciuti su carbon paper e ricoperti di SiNPs in seguito ad un processo di deposizione da fase liquida; (d) ibridi con struttura schematizzabile come Figura 5(d); (e) ibridi con struttura schematizzabile come Figura 5(e); (g) ibridi con struttura schematizzabile come Figura 5(g).

Infine, è stata effettuata una caratterizzazione spettroscopica tramite spettroscopia Raman, utilizzando un microscopio Renishaw InVia equipaggiato con una lampada verde (532.1nm, potenza di output 50mW) e una lente 100x, nel range $200-3000\text{cm}^{-1}$, al fine di valutare i cambiamenti nell'orientazione dei legami C-C, il grado di grafittizzazione e la presenza del Si, dove attesa. Un prospetto riassuntivo degli spettri ottenuti per i campioni più significativi è riportato in Figura 7. La legenda e il codice di colori utilizzato per gli spettri è lo stesso di quello già utilizzato per la Figura 6. Il picco principale del Si (stretching) si trova a 520cm^{-1} , mentre i segnali del carbonio sono la banda D (disordinata) a $1330-1360\text{cm}^{-1}$, la banda G (grafite) che corrisponde allo stretching degli atomi di C nel piano della grafite intorno a 1580cm^{-1} e la banda 2D, la cui frequenza è vicina al doppio di quella della banda D ($2500-2900\text{cm}^{-1}$), che è tipica di tutti i nanotubi di C e della grafite, e che è presente anche nelle strutture prive di difetti per i quali la banda D è completamente assente.

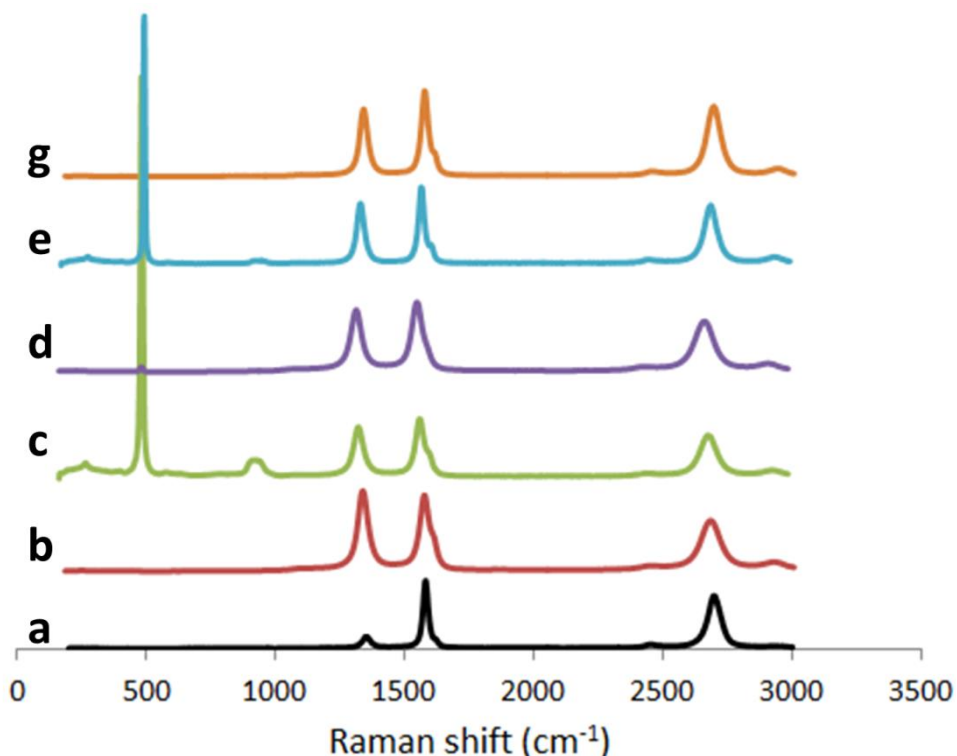


Figura 7. Spettri Raman di (a) carbon paper usato come supporto; (b) nanostrutture di CNW cresciute tramite HFPECVD sopra il carbon paper; (c) CNW cresciuti su carbon paper e ricoperti di SiNPs in seguito ad un processo di deposizione da fase liquida; (d) ibridi con struttura schematizzabile come Figura 5(d); (e) ibridi con struttura schematizzabile come Figura 5(e); (g) ibridi con struttura schematizzabile come Figura 5(g).

Come si può osservare (Figura 7a), il supporto di carbon paper presenta un alto grado di grafitizzazione, con un rapporto tra le intensità delle bande D e G I_d/I_g pari a 0,13 e una banda D di scarsissima intensità. L'accrescimento dei CNW, invece, determina un aumento del disordine del materiale, come indicato dall'aumento dell'intensità della banda D e del rapporto I_d/I_g , che arriva ad essere quasi unitario. Il leggero shift della banda 2D dipende dalle interazioni di stacking tra i piani di grafite, e quindi si può supporre sia sensibile all'aumento di strati di CNW. L'aggiunta delle SiNPs, oltre ad indurre un nuovo aumento del grado di ordine del campione (l'intensità della banda D diminuisce leggermente), determina la comparsa nello spettro di un picco molto stretto a 520 cm^{-1} e di un picco molto più debole a 970 cm^{-1} . È interessante notare come tale picco sia estremamente intenso nei campioni in cui le SiNPs costituiscono lo strato più esterno (c, e), mentre la sua intensità diminuisce drammaticamente nei campioni in cui le SiNPs sono ricoperte da un ultimo strato di CNW (d, f). La buona grafitizzazione delle nanostrutture e la natura conduttrice del supporto utilizzato sono incoraggianti per l'uso di questi sistemi come elettrodi, in quanto garantiscono la conduzione di corrente e il passaggio di elettroni e ioni litio. Infine, i campioni più sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico tramite microscopia SEM utilizzando un microscopio Auriga Zeiss (risoluzione 1 nm, voltaggio applicato 15 kV). Coerentemente con la legenda già adottata per la Figura 5, le micrografie SEM riportate in Figura 8 si riferiscono a: (a) tipico supporto carbonioso utilizzato; (b) nanostrutture di CNW cresciute tramite HFPECVD sopra il carbon paper mostrato in (a); (c) CNW mostrati in (b) e ricoperti di SiNPs in seguito ad un processo di deposizione da fase liquida; (d) ibridi mostrati in (c) e ricoperti da un ulteriore strato di CNW. Come si può osservare dalle figure (b) e (c), la dimensione delle particelle

deposte è minore di quella dei ricettacoli disponibili tra i CNW e sulla loro superficie. Questa caratteristica è estremamente vantaggiosa, perché permette di disperdere omogeneamente il Si all'interno dei pori e sulla superficie della matrice carboniosa. I CNW ottenuti hanno un rapporto pieni/vuoti dell'ordine di 50% o più, secondo quanto definito in letteratura [15], e questo lascia quindi supporre che il sistema possa accomodare variazioni volumetriche del 300% a cui è soggetto il Si in fase di litiazione/delitiazione. Come si può osservare in (d), inoltre, la ricopertura del Si da parte dei CNW è avvenuta in maniera piuttosto soddisfacente, tanto che la maggior parte delle SiNPs non risulta più esposta verso l'esterno. Anche questa caratteristica morfologica dei sistemi da noi sviluppati è piuttosto promettente, perché l'incapsulamento da parte delle nanostrutture carboniose migliora il contenimento del Si ed evita la frantumazione durante le espansioni volumetriche, i cui effetti accorcerebbero la vita dell'elettrodo. Le micrografie SEM suggeriscono, inoltre, un elevato contatto tra i due componenti, il che assicura una buona conducibilità elettronica dell'elettrodo, svincolando così dalla necessità di un ulteriore conduttore che agisca da supporto per il materiale elettrodico e da collettore di corrente. I materiali ottenuti, infatti, si presentano come sistemi nanostrutturati monolitici autoportanti (free-standing), che quindi non necessitano di ulteriori trattamenti chimici o meccanici per poter essere utilizzati come elettrodi.

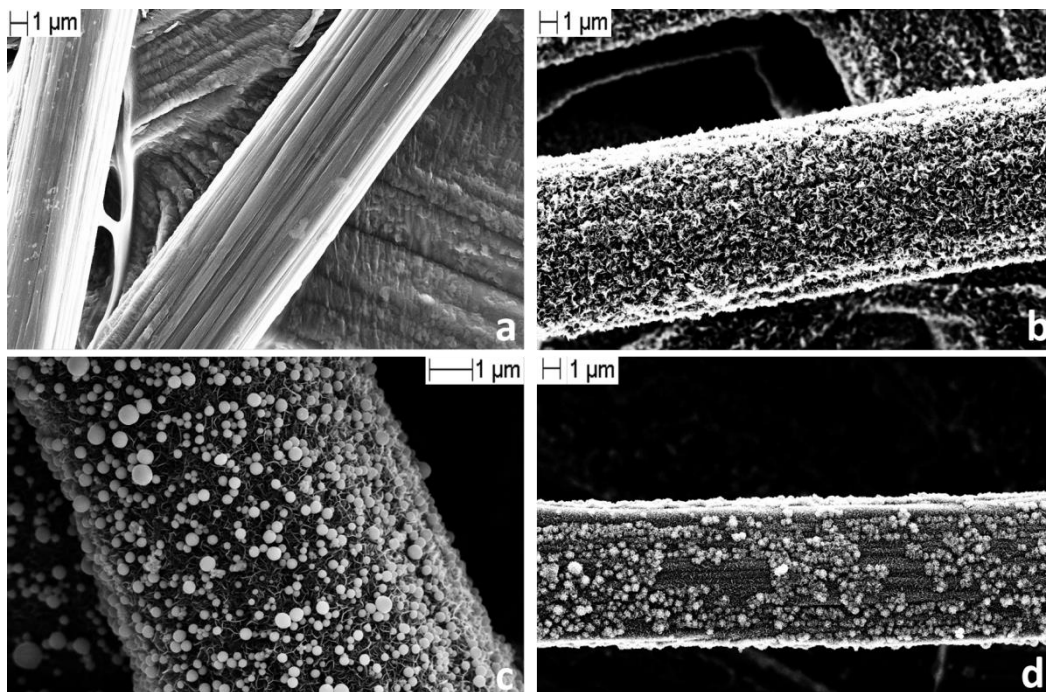


Figura 8. Tipiche micrografie SEM di: (a) carbon paper utilizzato come supporto; (b) nanostrutture di CNW cresciute tramite HFPECVD sopra il carbon paper mostrato in (a); (c) CNW mostrati in (b) e ricoperti di SiNPs in seguito ad un processo di deposizione da fase liquida; (d) ibridi mostrati in (c) e ricoperti da un ulteriore strato di CNW.

2.2 Caratterizzazione elettrochimica di ibridi nanostrutturati carbonio/silicio da utilizzare come anodi in batterie litio/ione

Dopo la caratterizzazione morfologica e strutturale si è passati allo studio delle proprietà elettrochimiche dei campioni sintetizzati. A tal fine, sono state assemblate delle celle a T in regime di semicella, utilizzando come elettrodi gli ibridi ottenuti secondo la metodologia descritta nel paragrafo 2.1, come controelettrodo fogli di Li metallico e come elettrolita una soluzione 1 M di LiPF₆ in etilencarbonato/dimetilcarbonato 1:1.

Le celle sono state fatte ciclare in un potenziostato/galvanostato multicanale (modello VMP, serial n° 0051, Perkin Elmer Instruments), imponendo una corrente di scarica di 0,1mA e una corrente di carica pari a 1/10 della corrente di scarica nell'intervallo di potenziale 0,04-1,2V (vs Li⁺/Li, il cui potenziale standard di riferimento E° è E°_{Li⁺/Li} = -3,040 V) a temperatura ambiente.

Come era atteso, non è stato possibile pesare in maniera accurata la quantità di SiNPs effettivamente depositata sugli elettrodi. Inoltre, è necessario sottolineare che in elettrodi compositi come questi, tutti i materiali utilizzati sono in grado di legare gli ioni di litio, sia pure con meccanismi diversi, e dunque concorrono al funzionamento della batteria. Per questo motivo, non è stato possibile esprimere la prestazione dei dispositivi in termini di capacità specifica, ma solo in termini di capacità assoluta.

In Figura 9 sono riportati i valori di capacità in funzione del numero di cicli ottenuti per i campioni schematizzati in Figura 5c-d.

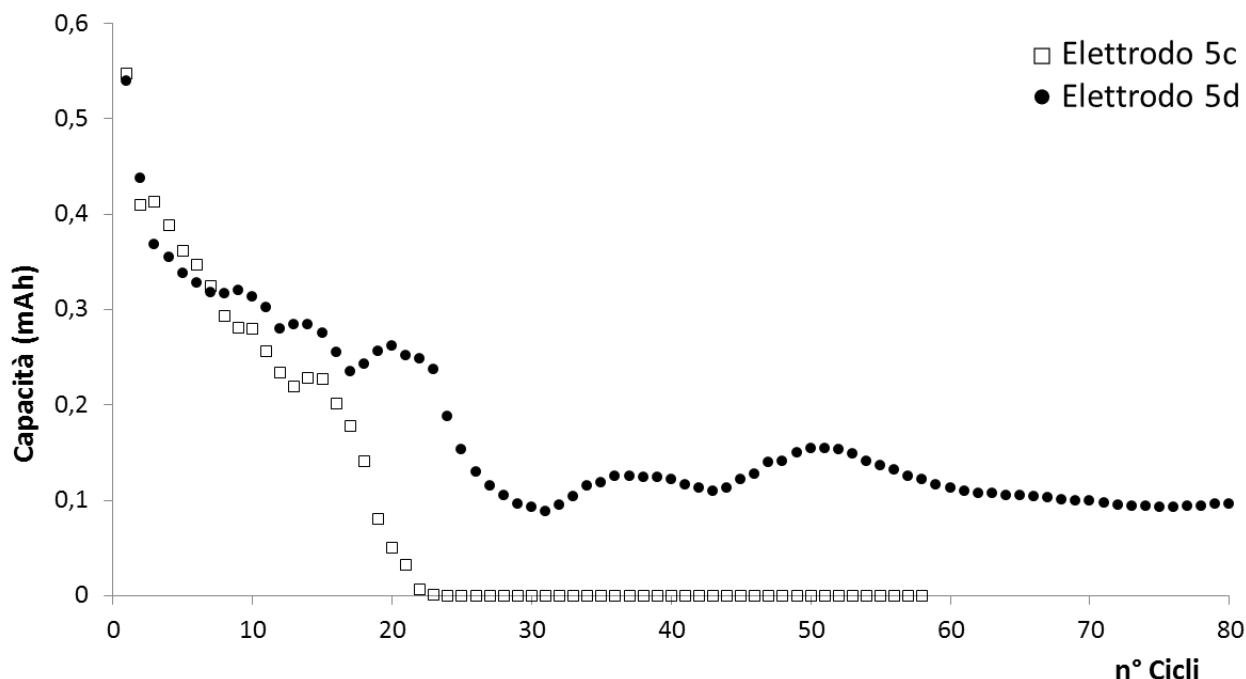


Figura 9. Capacità vs n° di cicli per gli elettrodi schematizzati in figura 5c (quadrati vuoti) e 5d (cerchi neri pieni).

Come si può notare, entrambi gli elettrodi hanno notevole una perdita di capacità entro i primi 10 cicli. Inoltre, l'elettrodo 5c non ha più alcuna attività dopo solo 21 cicli di carica/scarica. Allo stesso numero di cicli l'elettrodo 5d subisce una nuova, improvvisa perdita di capacità, ma si mantiene ancora attivo (con una capacità assoluta che tende a stabilizzarsi intorno a 0,1 mAh) dopo 80 cicli.

Poiché entrambi gli elettrodi sono stati ottenuti con un solo passaggio di dip-coating di SiNPs, è chiaro che la quantità di silicio contenuta nei due elettrodi è da ritenersi assolutamente paragonabile. La differenza sostanziale tra i due elettrodi, quindi, sta nella presenza di uno strato esterno di CNW. Il completo incapsulamento delle SiNPs risulta pertanto fondamentale per il funzionamento della batteria.

Aumentando il numero di stadi di deposizione e, di conseguenza, la quantità di SiNPs, e tenendo comunque conto della necessità di ricoprirle con uno strato carbonioso esterno, era naturale aspettarsi un aumento dei valori di capacità assoluta. Sono stati quindi testati gli elettrodi ottenuti con più strati di deposizione di SiNPs/crescita di CNW, in modo da poter chiarire l'influenza delle diverse componenti. In figura 10 sono riportati i valori di capacità in funzione del numero di cicli ottenuti per i campioni schematizzati in Figura 5d, 5f e 5g.

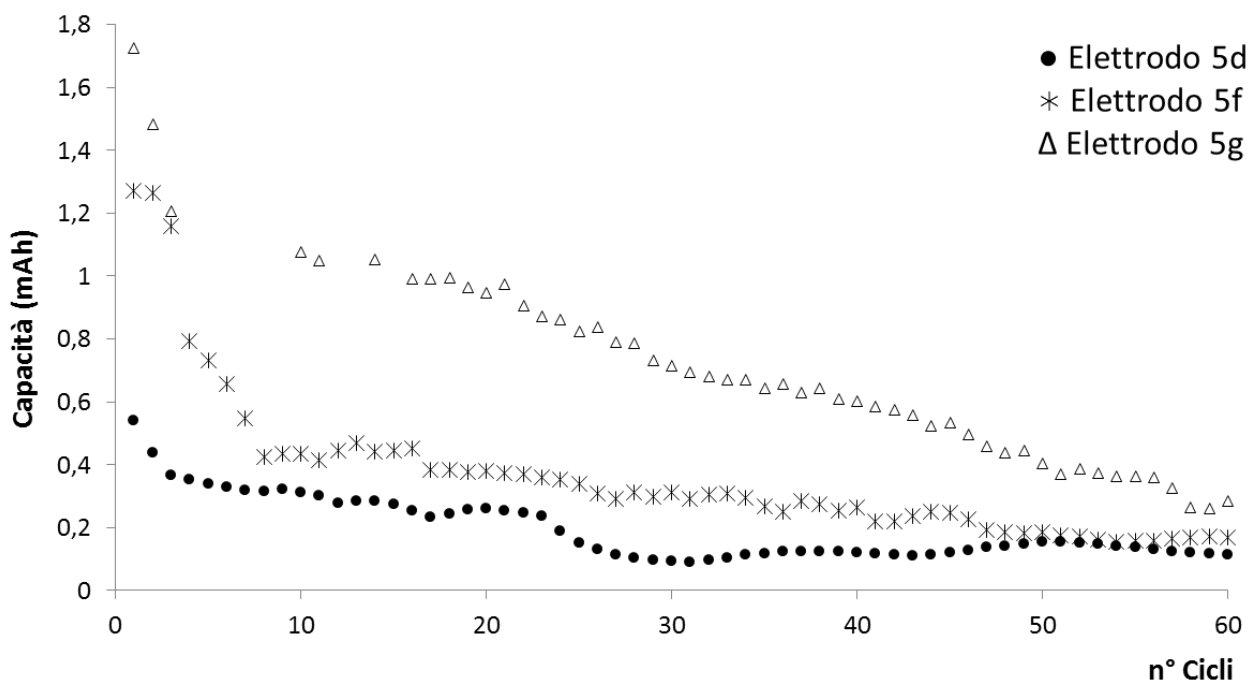


Figura 10. Capacità vs n° di cicli per gli elettrodi schematizzati in figura 5d (cerchi neri pieni), 5f (stelle), 5g (triangoli vuoti).

Dal confronto tra le curve riportate risulta evidente che all'aumentare del numero di deposizioni di SiNPs + accrescimento di CNW, anche la capacità assoluta delle batterie aumenta. Ciò può essere semplicemente attribuito alla maggiore quantità di materiale attivo presente. L'elettrodo con struttura schematizzata in Figura 5f, su cui il processo di deposizione di SiNPs e accrescimento di CNW è stato iterato 4 volte, è risultato particolarmente stabile: dopo un primo decadimento iniziale paragonabile in percentuale a quello dell'elettrodo 5d, infatti, la sua capacità assoluta si è attestata intorno a 0,18 mAh ed è rimasta praticamente costante fino almeno alla ciclazione 145. L'elettrodo 5g, su cui il processo di deposizione di SiNPs e accrescimento di CNW è stato iterato 6 volte, ha mostrato invece un comportamento più complesso: inizialmente, infatti, la sua capacità assoluta era maggiore di quella degli altri elettrodi, come ci si aspettava, ma poi questo valore è diminuito drasticamente, attestandosi intorno a 0,15 mAh verso il ciclo 60. Tale inatteso e anomalo risultato potrebbe essere spiegato supponendo un distacco di parte del materiale attivo dalla superficie dell'anodo.

2.3 Preparazione di ibridi carbonio/silicio a partire da matrici naturali a basso costo (scarti agricoli)

In un'ottica di economia circolare sostenibile, la sintesi di prodotti ad alto valore aggiunto a partire da materiali destinati al macero è particolarmente interessante. È noto che diversi scarti agricoli, tra cui la lolla di riso, non sono solo fonti di carbonio, ma contengono anche percentuali rilevanti di silice che può essere ridotta a silicio. A partire da questi scarti, dunque, si possono ottenere ibridi carbonio/silicio da utilizzare in diversi tipi di applicazioni, tra cui le batterie litio-ione [16]. In letteratura sono presenti molti studi, la maggior parte dei quali prende in considerazione la possibilità di ottenere o il carbonio o il silicio. Solo di recente ci si sta occupando di preservare entrambe le componenti. Inoltre, poiché spesso gli autori fanno uso degli scarti agricoli locali, e dunque di varietà specifiche di riso, è difficile sistematizzare le conclusioni riportate.

In generale, il materiale di partenza deve essere sottoposto ad una serie di trattamenti chimici atti a carbonizzare la componente organica e ridurre la silice a silicio. In molti casi, inoltre, è necessario un pretrattamento in acido o base forte. È noto che un pretrattamento con basi forti (es. NaOH) riesce ad eliminare completamente la silice, mentre trattamenti con acidi inducono la parziale digestione della componente organica, con conseguente aumento percentuale di silicio (in termini di composizione elementale), e inducono l'aumento dell'area superficiale e dei volumi dei pori. Ad esempio, l'uso di un acido debole come CH₃COOH insieme a NaClO₂ delignifica la matrice, mentre l'uso di acidi forti, oltre ad eliminare le impurezze presenti (ad esempio tracce di sodio, potassio, calcio, ferro) e induce la parziale digestione della componente cellulosa [17]. Come è lecito attendersi, utilizzando un acido che abbia anche un forte potere ossidante come ad esempio HNO₃, infine, la digestione delle componenti organiche (lignina, cellulosa, emicellulosa) risulta particolarmente marcata: a seconda delle condizioni di reazione utilizzate è possibile ottenere esclusivamente piccole porzioni carboniose in domini cellulose microcristallini o fortemente interconnesse con la matrice di silice idrata [18].

Per questo studio, è stata utilizzata una matrice commerciale, per il quale l'analisi EDX ha evidenziato l'assenza delle impurezze sopra menzionate (Figura 11).

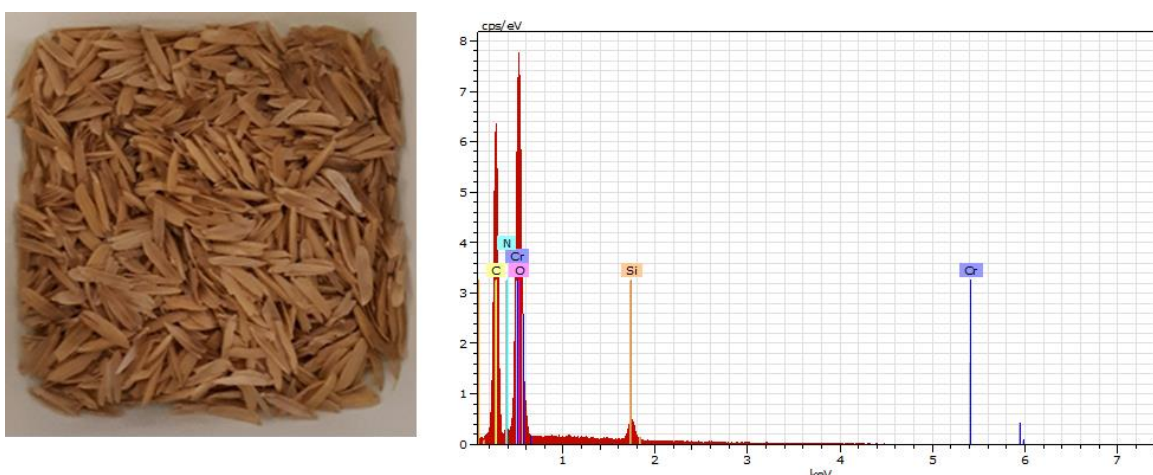


Figura 11. Lolla di riso commerciale di partenza e relativa analisi EDX.

Dal punto di vista macroscopico, i campioni trattati in HCl 3 M a riflusso per diversi tempi presentano un aspetto legnoso e un colore che tende a scurirsi all'aumentare della durata del trattamento, come riportato in figura 12. L'analisi EDX ha evidenziato in tutti i campioni un

aumento percentuale del contenuto di silicio, che però non sembra seguire un andamento facilmente razionalizzabile, come evidenziato nel grafico riportato in figura 13.

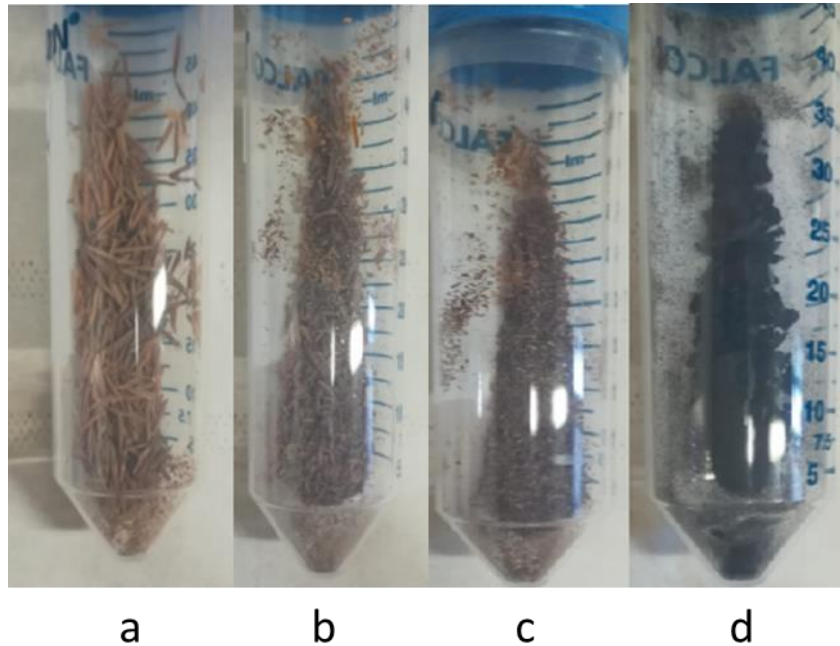


Figura 12. Lolla di riso dopo trattamento in HCl 3M a refluxo per (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 24 h

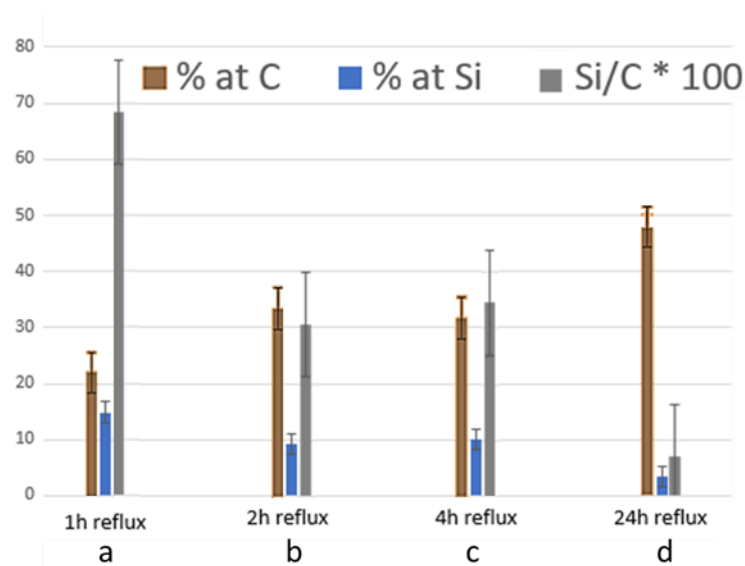


Figura 13. Istogramma della media delle percentuali atomiche di C e Si e del loro rapporto moltiplicato 100 nei campioni trattati con HCl 3M a refluxo per (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 24 h

Per il trattamento in acido nitrico, in ogni esperimento 1.5g di rice husk sono stati sospesi in 25 mL di una soluzione acida a concentrazione nota e lasciati a refluxo sotto agitazione meccanica per tempi diversi (1, 2, 4 ore). La miscela è stata lasciata raffreddare e quindi filtrata. I materiali così ottenuti sono stati analizzati sia al SEM che all'EDXR. È da sottolineare che la reazione è accompagnata a un intenso sviluppo di vapori rossastri, attribuiti a ipoazotide, maggiore per concentrazioni di acido crescenti. Dal punto di vista macroscopico, contrariamente a quanto osservato per il trattamento con HCl, all'aumentare della concentrazione di acido e del tempo di

reazione i prodotti si presentano sempre meno simili alla matrice iniziale, più bianchi e polverosi. Le rese percentuali in massa per le diverse condizioni di reazione sono riportate in tabella 1. Come si può osservare dai valori riportati in tabella, la resa in massa diminuisce all'aumentare del tempo e della concentrazione dell'acido. Per quanto riguarda l'acido al 70%, i trattamenti a 2 e 4 ore sembrano portare a risultati del tutto analoghi.

Tabella 1. Resa percentuale in massa per i campioni trattati con HNO₃ a riflusso a tre diverse concentrazioni per 1, 2 e 4 h.

		1 h	2 h	4 h
HNO₃ 70%	Resa %	36.24	17.58	17.06
HNO₃ 35%	Resa %	49.80	42.14	41.07
HNO₃ 17.5%	Resa %	53.87	47.54	44.93

In figura 14 sono riportate tipiche micrografie SEM ottenute per i diversi trattamenti. Come si osserva dalle micrografie riportate, il trattamento con l'acido nitrico al 70% a qualsiasi tempo di reazione rende la matrice meno compatta, mentre il cambiamento di morfologia negli altri casi è meno evidente. Un'eccezione è rappresentata dal campione trattato con HNO₃ al 17,5% per 2 h, il cui aspetto è meno facilmente razionalizzabile.

L'analisi morfologica è stata accompagnata da un'analisi composizionale tramite EDX, i cui risultati sono riportati in figura 15.

Come ci si poteva attendere, nei campioni trattati con acido nitrico al 17,5% la percentuale di C diminuisce all'aumentare del tempo di reazione, mentre la percentuale di silicio aumenta di conseguenza. In accordo con le indicazioni di resa percentuale in massa, la composizione percentuale non varia per il campione trattato con acido nitrico al 70% per 2 o 4 h. L'andamento della composizione percentuale per il campione trattato con acido nitrico al 35%, invece, non varia in maniera monotona ed è più difficilmente comprensibile.

Inoltre, dal grafico risulta evidente che la composizione percentuale -calcolata come media di tre determinazioni indipendenti - è affetta da un errore, espresso in termini di deviazione standard, piuttosto elevato. Nell'ipotesi che tale variabilità fosse dovuta alla diversa composizione della parte esterna della matrice, alcune analisi sono state ripetute macinando il campione meccanicamente prima di sottoporlo alla reazione con acido. Il risultato finale in termini di composizione percentuale, però, non è cambiato.

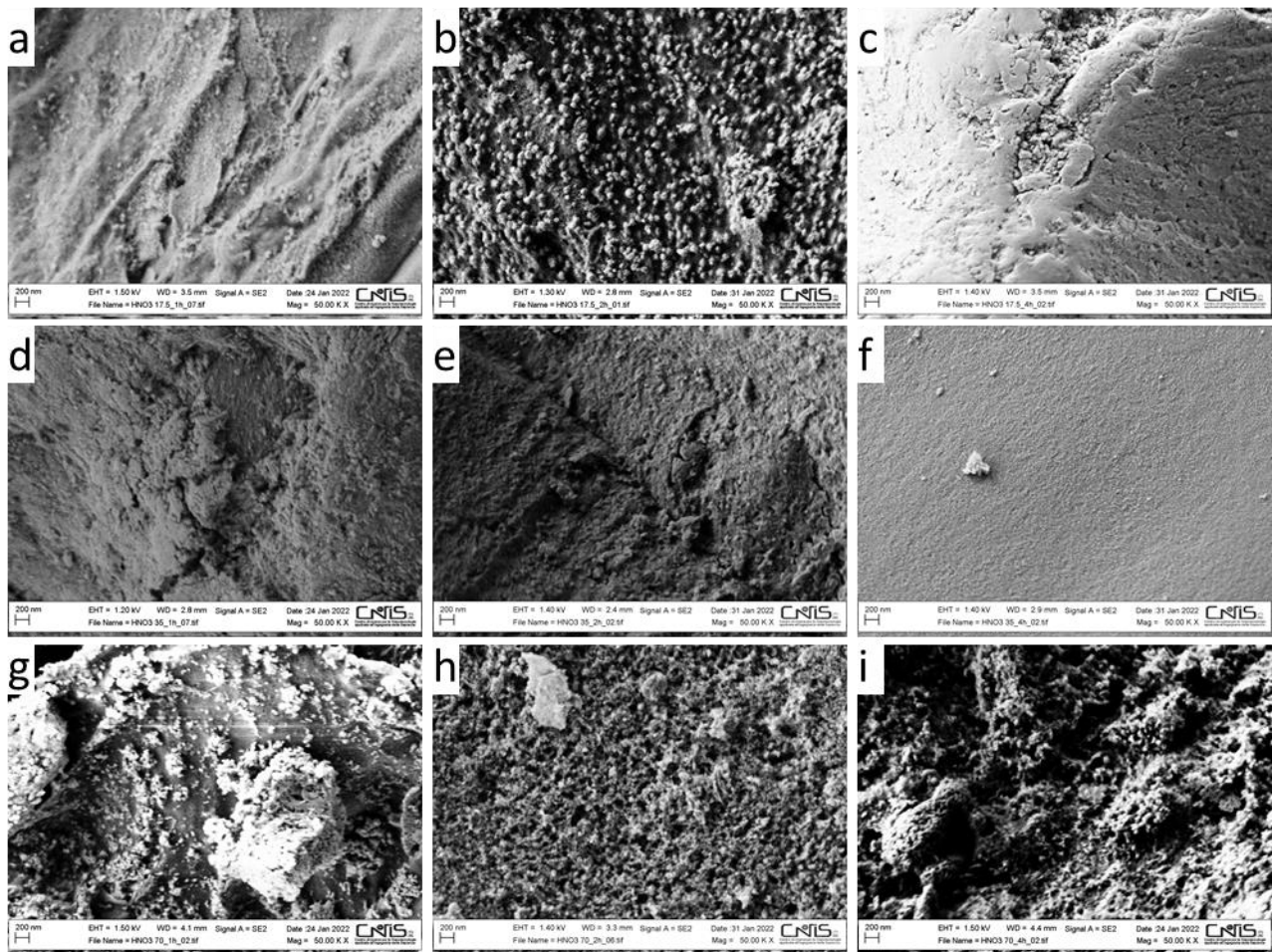


Figura 14. Tipiche micrografie SEM ottenute per campioni di rice husk trattato a riflusso: con HNO₃ 17,5% per (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h; con HNO₃ 35% per (d) 1 h, (e) 2 h, (f) 4 h; con HNO₃ 70% per (g) 1 h, (h) 2 h, (i) 4 h.

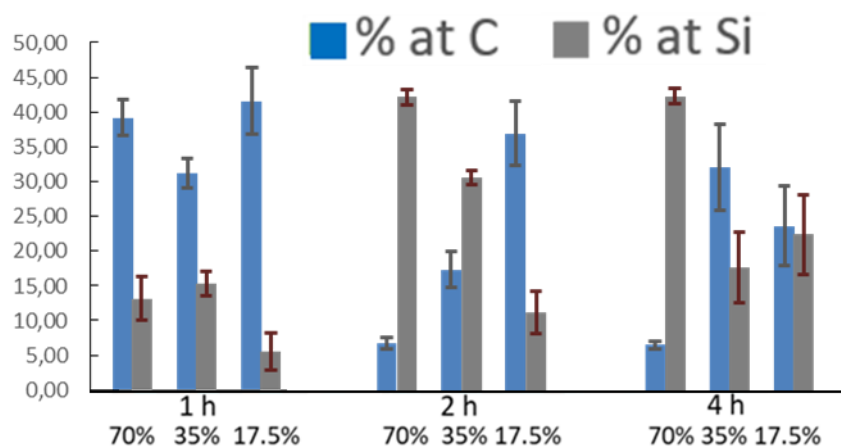


Figura 15. Analisi composizionale tramite EDX dei campioni trattati a riflusso con HNO₃ al 70%, 35% e 17,5% per 1 h, 2 h e 4 h.

Infine, è stata effettuata un'analisi strutturale dei campioni ottenuti tramite XRPD. I diffrattogrammi riportati in figura 16 e 17 si sintetizzano i risultati ottenuti per i diversi tempi di reazione al variare della concentrazione: in ciascun panel di figura 16 sono riportati gli effetti di

concentrazioni diverse, mantenendo costante il tempo di reazione, mentre in ogni panel di figura 17 sono riportati gli effetti del tempo di reazione, mantenendo costante la concentrazione. Il picco a 22° è associato a domini di silice micro/nano cristallina: è presente in tutti i campioni, ma tende a diventare più largo nel caso di trattamenti a maggiore concentrazione di acido e per tempi più lunghi. I picchi larghi a 16° e 35° sono associati a domini cellulósici. Anche dopo i trattamenti di 4 h, questi picchi sono chiaramente visibili nei campioni fatti reagire con acido a 17,5% e 35%: ciò dimostra che questi trattamenti non sono efficaci nella digestione completa della cellulosa. Al contrario, questi picchi non sono visibili nei campioni trattati con acido nitrico al 70% per 2 e 4 h.

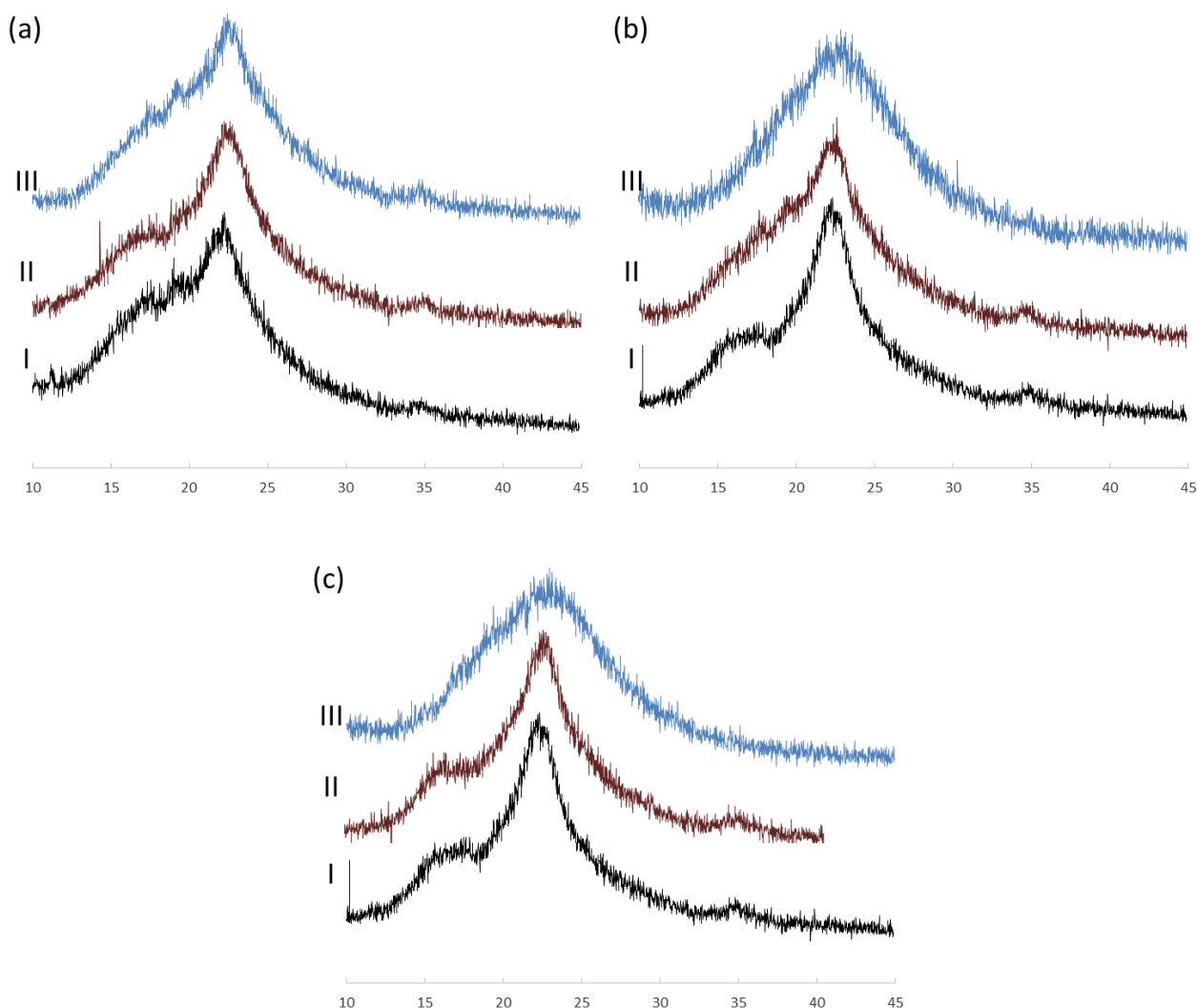


Figura 16. Diffattogrammi dei campioni di rice husk trattati a riflusso con HNO₃. Panel (a): trattamento di 1 h rispettivamente al 17,5% (spettro I), al 35% (spettro II) e al 70% (spettro III). Panel (b): trattamento di 2 h rispettivamente al 17,5% (spettro I), al 35% (spettro II) e al 70% (spettro III). Panel (c): trattamento di 4 h rispettivamente al 17,5% (spettro I), al 35% (spettro II) e al 70% (spettro III).

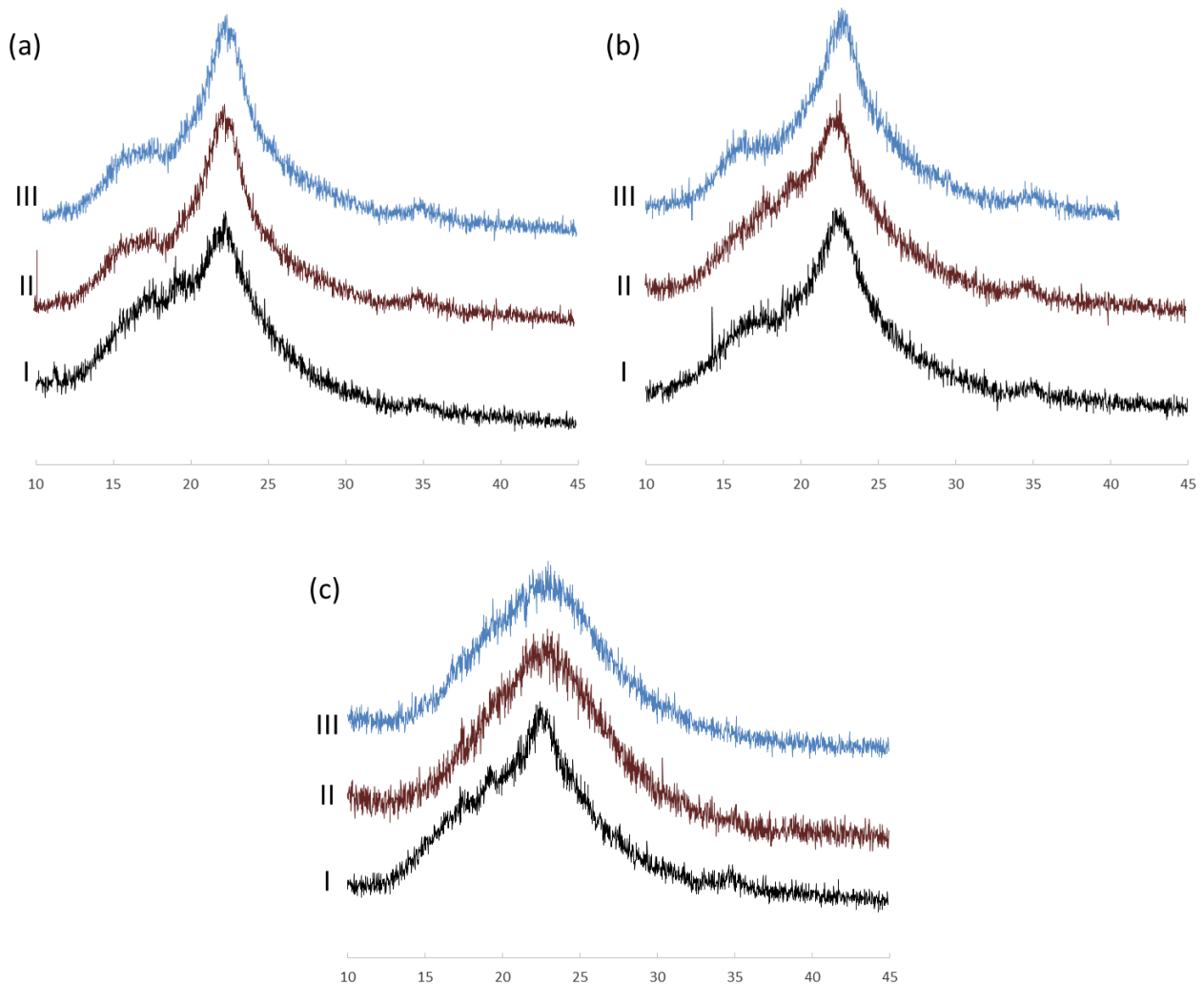
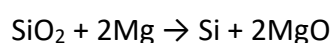


Figura 17. Diffratogrammi dei campioni di rice husk trattati a riflusso con HNO₃. Panel (a): trattamento con acido al 17,5% rispettivamente di 1 h (spettro I), di 2 h (spettro II) e di 4 h (spettro III). Panel (b): trattamento con acido al 35% rispettivamente di 1 h (spettro I), di 2 h (spettro II) e di 4 h (spettro III). Panel (c): trattamento con acido al 70% rispettivamente di 1 h (spettro I), di 2 h (spettro II) e di 4 h (spettro III).

In base a quanto riportato in letteratura, il carbonio può essere facilmente ottenuto dal rice husk per pirolisi in atmosfera inerte [19]. Metodi per la riduzione della silice riportati in letteratura, infine, sono (i) la riduzione carbotermica, che richiede temperature intorno ai 2000°C; (ii) la riduzione elettrochimica in sali fusi o di miscele eutettiche; (iii) un trattamento di tipo magnesiotermico, secondo la reazione:



a temperature tra i 500 e i 950°C e in atmosfera inerte. Quest'ultima metodologia è, forse, la più semplice tra le tre riportate, dato che avviene in condizioni relativamente più blande rispetto alle altre, ma manca ancora di standardizzazione [20]. Alcuni tentativi in tal senso sono stati effettuati nel corso di questo anno. Il processo, schematizzato in figura 18, ha previsto una iniziale

carbonizzazione a 800°C in atmosfera di argon, un ball milling del prodotto ottenuto insieme al riducente e una nuova pirolisi. Il campione è stato quindi lavato in HCl 1 M e in acqua per rimuovere le ultime impurezze presenti, filtrato sotto vuoto e asciugato.

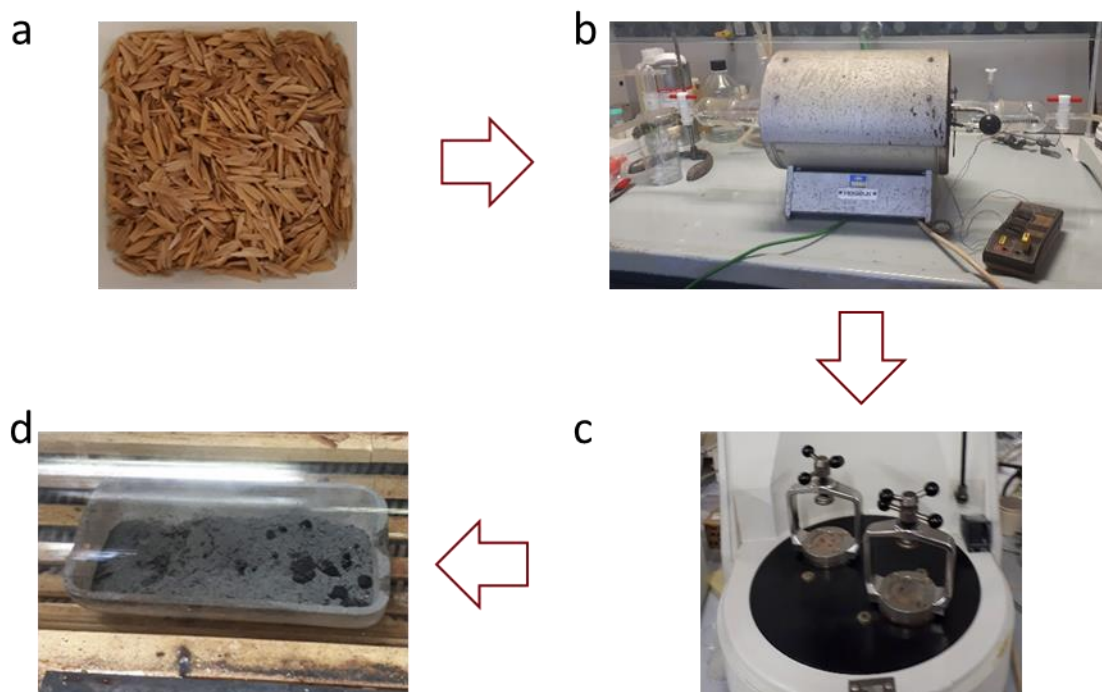


Figura 18. Schema riassuntivo del processo di carbonatazione diretta: iniziale pirolisi a 800°C in atmosfera di argon, ball milling in presenza dei riducenti, nuova pirolisi.

La caratterizzazione elettrochimica di tutti i campioni ottenuti come descritto in questo paragrafo è tuttora in corso.

3 Conclusioni

Nel corso del terzo anno di attività sono state esplorate metodologie per la sintesi di materiali ibridi carbonio/silicio. I campioni sono stati ottenuti (a) utilizzando nanoparticelle di silicio commerciali (SiNPs) e sintetizzando nanowalls di carbonio (CNW) tramite chemical vapor deposition (CVD); (b) a partire da scarti agricoli, nello specifico rice husk, tramite opportuni trattamenti chimici. Per quanto riguarda la metodologia (a), i campioni sono stati ottenuti alternando la deposizione di SiNPs per dip-coating e l'accrescimento di CNW su substrati di carbon paper, e iterando questi processi per un numero variabile di volte. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati tramite SEM, EDX, XRPD, Raman. La caratterizzazione elettrochimica ha messo in evidenza come questi anodi abbiano capacità di lavorare per un numero di cicli di carica/scarica superiore a 100 solo nel caso in cui la parte esterna, esposta all'elettrolita, sia costituita da uno strato di CNW. Al contrario, se lo strato esterno è costituito da SiNPs l'anodo mostra una certa instabilità, e la sua capacità crolla a zero entro i primi 20 cicli di carica/scarica. Aumentando la quantità di SiNPs e CNW si aumenta la quantità di materiale attivo, e di conseguenza la capacità degli elettrodi aumenta. L'elettrodo che ha mostrato migliori prestazioni in batteria è costituito da un numero di strati di (SiNPs + CNW) pari a 4.

Per quanto riguarda la metodologia (b), è stato iniziato uno studio sistematico per capire come modulare il rapporto C/Si presente nel materiale. Al momento sono stati studiati gli effetti di acidi (HCl e HNO₃), e sono stati effettuati i primi tentativi di carbonatazione diretta e successiva riduzione magnesiotermica. Anche se l'uso di una matrice reale implica alcune difficoltà dovute alla intrinseca variabilità del campione, i risultati fin qui ottenuti sono incoraggianti. Certamente sarà necessario effettuare quanto prima la caratterizzazione elettrochimica dei campioni fin qui ottenuti.

4 Riferimenti bibliografici

1. B. Scrosati, "Challenge of portable power", *Nature*, 573 (1995), 557–558.
2. Y. Qi, H. Guo, L. G. Hector Jr, A. Timmons, "Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation", *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010), A558–A566.
3. B. Scrosati, "History of lithium batteries", *J. Solid State Electrochem.*, 15 (2011), 1623-1630.
4. K. Turcheniuk, D. Bondarev, G.G. Amatucci, G. Yushin, "Battery materials for low-cost electric transportation", *Materials Today*, 42 (2021), 57–72.
5. M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong, C. O'Dwyer, "Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014), 9433–9460.
6. M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui, "25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries", *Adv. Mater.*, 25 (2013), 4966-4985.
7. H. Wu, Y. Cui, "Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium-ion batteries", *Nano Today*, 7 (2012), 414–429.
8. M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw. "Silicon as a potential anode material for li-ion batteries: where size, geometry, and structure matter", *Nanoscale*, 8 (2016), 74–103.
9. R. Deshpande, Y.T. Cheng, M.W. Verbrugge, "Modeling diffusion-induced stress in nanowire electrode structures", *J. Power Sources*, 195 (2010), 5081–5088.
10. M. Ko, S. Chae, J. Cho, "Challenges in accommodating volume change of Si anodes for Li-ion batteries", *ChemElectroChem*, 2 (2015), 1645–1651.
11. F. Dou, L. Shi, G. Chen, D. Zhang, "Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Electrochemical Energy Reviews*, 2 (2019), 149–198.
12. W.J. Yu, C. Liu, P.X. Hou, "Lithiation of silicon nanoparticles confined in carbon nanotubes", *ACS Nano* 9 (2015), 5063–5071.
13. X. Zhou, A.M. Cao, L.J. Wan, Y.G. Guo, "Spin-coated silicon nanoparticle/graphene electrode as a binder-free anode for high-performance lithium-ion batteries", *Nano Res.*, 5 (2012), 845-853.
14. D. Passeri, M. Rossi, T. Dikonimos, N. Lisi, "Plasma enhanced hot filament CVD growth of thick carbon nanowall layers", *AIP Conference Proceedings* 1873 (2017), 020006.
15. M. Otero, C. Heim, E.P.M. Leiva, N. Wagner, A. Friedrich, "Design-Considerations regarding Silicon/Graphite and Tin/Graphite Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries", *Scientific Reports*, 8 (2018), 15851.
16. W. Ur Rehman, H. Wang, R.Z.A. Manj, W. Luo, J. Yang, "When Silicon Materials Meet Natural Sources: Opportunities and Challenges for Low-Cost Lithium Storage", *Small*, 17 (2021), 1904508.
17. S. Chandrasekhar, P.N. Pramada, L. Praveen, "Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica", *Journal of Materials Science*, 40 (2005), 6535-6544.
18. T.H. Liou, "Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk", *Carbon*, 42 (2004), 785-794.

19. Z. Emdadi, N. Asim, M. Ambar Yarmo, K. Sopian, "Effect of chemical treatments on rice husk (RH) water absorption property", International Journal of Chemical Engineering and Applications, 6 (2015), 273-276.
20. J. Entwistle, A. Rennie, S. Patwardhan, "A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond", Journal of Materials Chemistry A, 6 (2018), 18344-18356.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LIBs = batterie agli ioni di litio

CNW = carbon nanowalls

SiNPs = nanoparticelle di silicio

CVD = chemical vapor deposition

HFPECVD = hot filament plasma enhanced chemical vapor deposition

XRPD = diffrattometria a raggi X di polveri

RH = rice husk

6 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Francesca Anna Scaramuzzo è ricercatrice a tempo determinato (tipo A) presso il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza". Ha conseguito la Laurea Triennale e la Laurea Magistrale in Chimica con 110 e lode presso l'Università "La Sapienza" rispettivamente nel 2004 e nel 2006. Ha poi proseguito la propria formazione con un dottorato di ricerca in co-tutela tra la stessa Università e la University of Twente (Enschede, The Netherlands). È stata assegnista di ricerca presso l'Università di Padova e visiting researcher presso la University of Jyväskylä (Finland). Dall'anno accademico 2019/2020 insegna Chemistry for Nanotechnology per il corso di Laurea Magistrale in Ingegneria delle Nanotecnologie dell'Università "La Sapienza". La sua attività di ricerca riguarda lo studio di materiali micro e nanostrutturati per l'energia, e la caratterizzazione di materiali nanostrutturati per il riconoscimento molecolare. È autrice di più di 40 pubblicazioni su riviste internazionali peer reviewed indicizzate su Scopus, e ha presentato i risultati delle proprie ricerche in numerosi convegni nazionali ed internazionali.

Mauro Pasquali è Professore Ordinario presso il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria dell'Università di Roma "Sapienza". Laureatosi nel 1980 in Chimica con il massimo dei voti, si è specializzato presso l'allora Centro di Elettrochimica e Chimica Fisica delle Interfasi del C.N.R. nell'accumulo e produzione elettrochimica dell'energia. Nel 1983 ha vinto il concorso libero per ricercatori per il gruppo di disciplina n. 105 ed è stato assunto come Ricercatore Universitario presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di Roma. Nel 1992 ha preso servizio presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari come Professore Associato essendo risultato vincitore del concorso nazionale a posti di Professore Associato nel raggruppamento CHIM07. Nel 1994, su chiamata della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza", è stato trasferito presso questo Ateneo dove tuttora è in servizio. I suoi principali interessi di ricerca riguardano: sistemi elettrochimici non convenzionali di generazione ed accumulo di energia (Batterie al litio e litio-ione, fuel cell); termodinamica dell'intercalazione di ioni alcalini in ossidi di metalli di transizione; indagini strutturali su soluzioni solide di composti di ossidi di metalli di transizione; polimeri conduttori; elettrocatalisi e produzione elettrochimica e fotoelettrochimica di idrogeno; accumulo di idrogeno su idruri metallici; riciclaggio delle batterie al litio e litio ione; recupero elettrochimico dei metalli. I risultati di queste attività sono documentati da più di 180, tra pubblicazioni su qualificate riviste scientifiche, articoli su libri, capitoli di libri, brevetti e partecipazioni a congressi internazionali e nazionali.

Pierfrancesco Atanasio ha conseguito la Laurea Magistrale in Chimica Industriale presso l'Università di Roma "La Sapienza". Dopo la Laurea ha lavorato per NanoShare 4.0, dove si è occupato di materiali anodici per batterie agli ioni di litio. Tale lavoro ha portato al deposito di una domanda di brevetto nazionale al momento in fase di revisione. Attualmente è dottorando di ricerca in Modelli Matematici per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e Nanoscienze (XXXVI ciclo) presso l'Università di Roma "Sapienza".

Eva Gualtieri ha conseguito la Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali e delle Nanotecnologie presso il Politecnico di Milano. Nel corso della tesi di Laurea Magistrale si è occupata della caratterizzazione spettroscopica FT-IR e FT-Raman di nanografene chirale. Tale lavoro ha portato ad una pubblicazione su rivista internazionale peer-reviewed. Attualmente è dottoranda di ricerca in Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle Nanotecnologie (XXXVI ciclo) presso l'Università di Roma "Sapienza", e si occupa principalmente di materiali anodici da fonti rinnovabili per batterie agli ioni di litio.