

Ricerca di Sistema elettrico



Ottimizzazione delle condizioni sperimentali per la preparazione dei componenti costituenti una batteria Li-ione e validazione dei metodi utilizzati sulle performance anche di celle complete

M. Di Carli, G. B. Appetecchi, A. Cataldo, P. Reale, A. Santoni, P. Scarselletta, G. Sico, A. De Girolamo Del Mauro, C. Paoletti, M. Montanino, A. Aurora, V. Lombardi, A. Celeste, S. Brutti, L. Silvestri

Ottimizzazione delle condizioni sperimentali per la preparazione dei componenti costituenti una batteria Li-ione e validazione dei metodi utilizzati sulle performance anche di celle complete

M. Di Carli,¹ G. B. Appetecchi,¹ A. Cataldo,¹ P. Reale,^{1,2} A. Santoni,² P. Scarselletta,³ G. Sico,³ A. De Girolamo Del Mauro,¹ C. Paoletti,¹ M. Montanino,¹ A. Aurora,¹ V. Lombardi,^{1,4} A. Celeste,^{1,4} S. Brutti,⁴ L. Silvestri¹

¹ Dipartimento di Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili, ENEA ² Dipartimento di Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare, ENEA ³ Dipartimento di Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali, ⁴ Dipartimento di Chimica, Università Sapienza di Roma

Giugno 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.2 – Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.

Linea di attività: 1.12

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA

Responsabile del Work Package: Margherita Moreno, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Laura Silvestri, ENEA

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

Indice

1	Risultati attesi	6
2	Risultati ottenuti	7
2.1	Materiali Elettrodici (Nanofili di silicio e Catodi Li-rich).....	7
2.1.1	Anodi a base di nanofili di silicio	7
2.1.2	Catodi Li-rich - Ossidi lamellare sovra stechiometrici in litio	8
2.1.3	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale	10
2.2	Separatori ed elettroliti (membrane elettrofilate e Liquidi Ionici).....	11
2.2.1	Separatori polimerici per elettrofilatura	11
2.2.2	Elettroliti innovativi a base di liquidi ionici	14
2.2.3	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale	15
2.3	Manufacturing e Prototipazione di batterie Li-ione	15
2.3.1	Manufacturing	15
2.3.2	Prototipo di una batteria Li-ione ENEA	17
2.3.3	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale	17
3	Prodotti attesi.....	17
4	Prodotti ottenuti	18
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	19
5.1	Nanofili di silicio	19
5.2	Ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio.....	19
5.3	Separatori polimerici per elettrofilatura.....	19
5.4	Manufacturing	19
6	Sintesi delle attività svolte	20
6.1	Anodi a base di nanofili di silicio	20
6.2	Ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio.....	20
6.3	Separatori polimerici per elettrofilatura	20
6.4	Elettroliti Innovativi a base di liquidi ionici	20
6.5	Manufacturing	20
6.6	Prototipo batteria Li-ione.....	20
7	Dettaglio delle attività svolte	21
7.1	Anodi a base di nanofili di silicio.....	21
7.2	Ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio.....	21
7.2.1	Sintesi solvo-termale.....	21
7.2.2	Sintesi stato solido (HEBM).....	22

7.2.3	Sintesi sol-gel.....	22
7.2.4	Caratterizzazione dei materiali ottenuti.....	22
7.3	Separatori polimerici per elettrofilatura.....	23
7.4	Elettroliti Innovativi a base di liquidi ionici	23
7.5	Manufacturing	23
7.6	Prototipo batteria Li-ione.....	26
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	27
9	Pubblicazioni scientifiche.....	27
10	Eventi di disseminazione	27
11	Riferimenti bibliografici	28

Indice delle figure

Figura 1 a) Profili di potenziale ottenuti al ciclo 2 e b) capacità specifica in funzione del numero di cicli ottenuti per tutti i campioni considerati dalle ciclazioni galvanostatiche effettuate in celle a litio.....	7
Figura 2 a) pattern di diffrazione, b) spettri Raman e c) immagini SEM ottenuti per i campioni prodotti tramite i diversi metodi di sintesi. I risultati ottenuti tramite self-combustion sono stati inseriti come riferimento.	9
Figura 3 confronto tra a) i profili di potenziale ottenuti durante il primo ciclo di carica/scarica, b) capacità specifica in funzione del numero di cicli e c) capacità irreversibile cumulata in funzione del numero di cicli, ottenuti mediante ciclazione galvanostatica a C/10 ($1C \approx 400 \text{mAh/g}$) in cella a litio dei campioni di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ preparati tramite diversi metodi di sintesi.....	9
Figura 4 a) profili di potenziale e b) capacità specifica in funzione del numero di cicli ottenuti mediante ciclazione galvanostatica a C/5 di una cella Li-ione, comprendete come anodo nanofili di silicio e come catodo un materiale Li-rich $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$	10
Figura 5 Curve termogravimetriche e differenziali dei campioni PAN-PCL ottenuti con varie condizioni di elettrofilatura.	12
Figura 6 Spettroscopia di impedenza elettrochimica di cella SS/separatore/SS simmetrica (A) e Li° /separatore/ LiFePO_4 (B).	13
Figura 7 Test di ignizione (pannelli a sinistra) su solvente organico (infiammabile) e liquido ionico (non infiammabile). Celle elettrochimiche (pannelli a destra) poste a 100°C contenenti solvente organico (incremento del volume della cella dovuto a volatilità)	15
Figura 8 Profili di capacità e immagini al microscopio ottico di elettrodi realizzati con $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ e l'aggiunta degli additivi CMC e SBR nelle proporzioni di a) 1:2 e b) 1:1....	16
Figura 9 Foto SEM dei catodi prodotti attraverso stampa rotocalco con diversi inchiostri (A e B); profili di carica e scarica a vario rate e rate costante del catodo testato vs Li metallico....	16
Figura 10 <i>Profilo tensione-capacità (pannello sinistro) relativo al 1° ciclo di carica-scarica eseguito su un prototipo di batteria litio-ione $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Immagine dello stesso prototipo mentre alimenta un piccolo mulino a motore (realizzato in ENEA).</i>	17
Figura 11 Immagine di prototipo di batteria litio-ione $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (capacità: 0.84 A h) prima della sigillatura sottovuoto.....	27

Indice delle tabelle

Tabella 1 Separatori prodotti per elettrofilatura secondo un design of experiments a quattro fattori e due livelli, più un punto centrale.	11
Tabella 2 Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche delle semi-celle assemblate con elettrodi a base di LiFePO_4	13

1 Risultati attesi

I risultati attesi dalle attività della LA1.12 sono:

1) Nanofili di silicio

- crescita CVD di nanofili di silicio e successiva dispersione superficiale di nanoparticelle metalliche allo scopo di migliorarne la cinetica;
- crescita CVD di nanofili di silicio e successiva copertura con polisilossano a medio peso molecolare;
- analisi della procedura CVD di sintesi e copertura con carbonio di nanofili, tentativi di ottimizzazione allo scopo di evitare l'ossidazione del silicio;
- verifica delle proprietà elettrochimiche degli elettrodi modificati su descritti.

2) Ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio:

1. Studio di un metodo di sintesi alternativo a quello di combustione per la preparazione di tali materiali;
2. Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica dei materiali ottenuti per valutare l'effetto della sintesi sulle proprietà dei Li-rich risultanti.

3) verifica dell'applicabilità dei materiali elettrodici studiati in una cella Li-ione (di tipo coin cell) utilizzando un anodo a base di silicio e un catodo a base di ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio;

4) Separatori polimerici per elettrofilatura:

3. Progettazione della produzione delle membrane polimeriche secondo un piano sperimentale fattoriale a più livelli;
4. Preparazione di separatori prototipali mediante metodica di elettrofilatura;
5. Analisi termogravimetrica delle membrane per stimarne la stabilità termica;
6. Valutazione delle prestazioni elettrochimiche delle membrane di maggior interesse come separatori nelle semi-celle LFP/Li e analisi EIS per valutare la resistenza ionica e la resistenza al trasferimento di carica.

5) Attività preliminari di screening su formulazioni elettrolitiche innovative a base di liquidi ionici;

6) Manufacturing:

- Produzione elettrodi con due diverse tecniche di coating (dr. Blade e stampa rotocalco) validati in semi cella con cicli galvanostatici di 10 cicli di carica e scarica a C/10, C/20 e a vario *rate* ove il materiale lo consenta.

7) Prima versione di un prototipo dimostrativo alimentato da batteria litio-ione realizzata in ENEA.

2 Risultati ottenuti

2.1 Materiali Elettrodici (Nanofili di silicio e Catodi Li-rich)

2.1.1 Anodi a base di nanofili di silicio

Lo sviluppo di elettrodi a base di nanofili di Silicio è proseguito con lo scopo di migliorare la stabilità alla ciclazione e la cinetica elettrodica. Per tale motivo, sono stati preparati nanofili di silicio con copertura di carbonio (C@Si), con dispersione di nanoparticelle di rame (Cu@Si) e con ricopertura di polidimetilsilossano (PDMS@Si).

Per quanto riguarda la ricopertura con carbonio, allo scopo di ottenere differenti spessori della stessa, è stata oggetto di ottimizzazione la durata dell'esposizione dei nanofili all'acetilene. Lo studio relativo è stato condotto (dati non mostrati) attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM), a trasmissione (TEM), spettroscopia di raggi X in dispersione di energia (EDX), spettroscopia Raman e spettroscopia fotoelettronica di emissione (XPS). La morfologia non risulta significativamente modificata dalla copertura con il carbonio, ma risulta consistere invariabilmente in nanofili di diametro compreso tra 70 e 120nm e lunghi 1-2 μ m. Il trattamento a 770°C determina la cristallizzazione dei nanofili in molteplici domini nanometrici di diversi politipi di silicio cristallino. Il carbonio depositato non è ben cristallizzato e presenta una diffusa difettività, attribuibile anche alla presenza di atomi di silicio, la cui presenza è probabilmente dovuta in parte alla diffusione del silicio dai nanofili attraverso lo strato di carbonio ad alta temperatura, ma non si può escludere la presenza residua di silano durante la deposizione di carbonio dall'acetilene.

Tutti gli elettrodi prodotti sono stati, infine, inseriti in cella elettrochimica per valutarne le prestazioni in termini di ciclabilità.

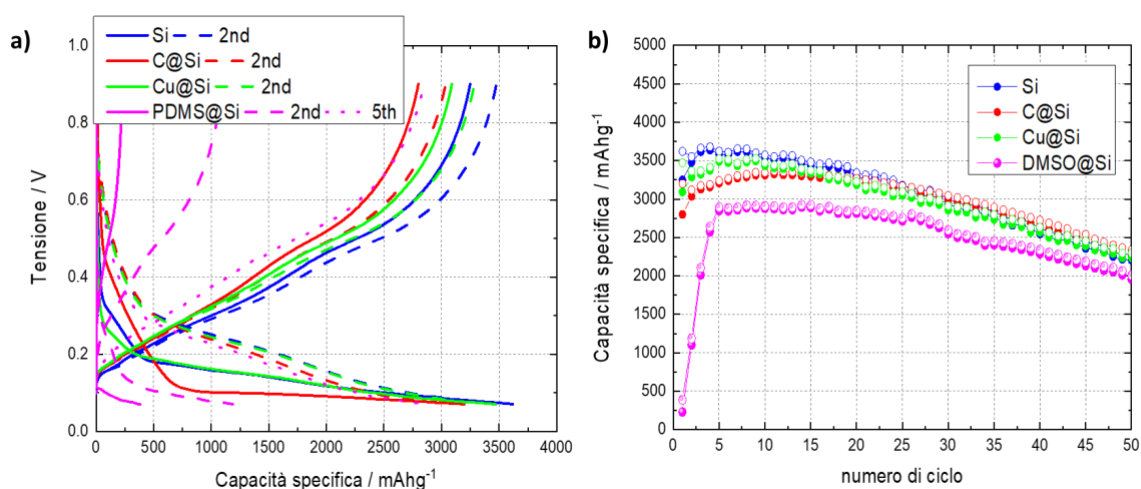


Figura 1 a) Profili di potenziale ottenuti al ciclo 2 e b) capacità specifica in funzione del numero di cicli ottenuti per tutti i campioni considerati dalle ciclazioni galvanostatiche effettuate in celle a litio.

La figura 1a riporta i profili di potenziale dei primi cicli per le varie tipologie di elettrodo considerate. Elettrodi di silicio ricoperti da polidimetilsilossano (PDMS@SiNWs) manifestano una iniziale grande sovratensione, che viene meno cicli dopo ciclo. Viceversa, elettrodi di silicio additivati con rame mostrano una lievissima riduzione della sovratensione nella fase iniziale della prima scarica, ma successivamente un comportamento del tutto analogo.

Il profilo dei primi cicli galvanostatici suggerisce una certa differenza nel comportamento in scarica dei nanofili di silicio coperti da carbonio. Nel caso di elettrodi a base di SiNWs tal quali, nell'intervallo di potenziale esplorato, si osservano un iniziale breve processo accompagnato da una progressiva variazione di potenziale nell'intervallo 0.4-0.2V e due stadi di alligazione elettrochimica, più importanti in termini di capacità scambiata, intorno a 0.16V e 0.10V. Diversamente il profilo di scarica di elettrodi C@SiNWs suggerisce un primo processo con inizio anticipato intorno a 0.5V che si estende almeno fino 0.12V e più lungo che nel puro Silicio, seguito da un unico stadio di alligazione che si sviluppa essenzialmente sotto i 100mV. La differenza nei profili può trovare varie giustificazioni. In primo luogo, la diversa natura chimica della superficie, Si in un caso e C nell'altro, dà luogo a reazioni con l'elettrolita differenti, per la formazione di film superficiali (SEI) possibilmente diversi. In secondo luogo, occorre tenere presente la diversa natura del silicio: amorfo nei nanofili tal quali e cristallino nei nanofili ricoperti di carbonio. Conformemente a quanto riportato in letteratura, il silicio cristallino soggetto ad alligazione elettrochimica si trasforma in una fase Li_xSi amorfa ($x = 3.75$) ad una tensione media di 100-120mV in un unico indistinto processo, mentre il silicio amorfo alliga litio attraverso una serie di stadi intermedi che si sviluppano in un intervallo di potenziale più ampio [1-4]. Il prodotto finale è il medesimo ed infatti la successiva reazione di ossidazione (dealligazione) ed i cicli seguenti hanno esattamente lo stesso profilo.

Purtroppo, in termini di ciclabilità, non si evince alcuna differenza che esuli dalla normale variabilità statistica tra un elettrodo, come mostrato dalla figura 1b.

2.1.2 Catodi Li-rich - Ossidi lamellare sopra stechiometrici in litio

A differenza di quanto fatto nella LA precedente, in cui si è andato ad indagare come la stechiometria possa influenzare le proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di questo tipo di materiali, per questa LA ci si è concentrati sul metodo di sintesi. In particolare, sono stati studiati tre diversi metodi di sintesi alternativi alla sintesi a combustione [5] quali: metodo solvotermale, stato solido (mediante High Energy Ball Milling - HEBM) e sintesi sol-gel. Per tale studio, è stato utilizzato il materiale Li-rich con stechiometria $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$, precedentemente sviluppato. Tutti i campioni ottenuti sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X (XRD), spettroscopia Raman, microscopia elettronica a scansione (SEM) e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti con la sintesi a combustione dei nitrati (self-combustion), in modo da valutarne le eventuali differenze in termini di struttura e morfologia. I risultati ottenuti sono riassunti in figura 2.

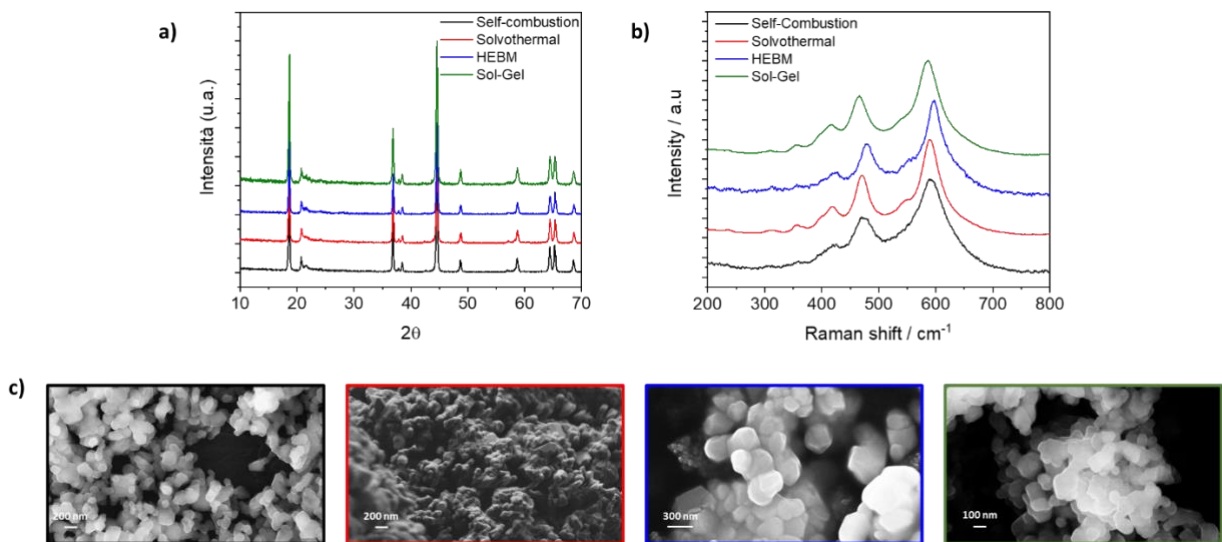


Figura 2 a) pattern di diffrazione, b) spettri Raman e c) immagini SEM ottenuti per i campioni prodotti tramite i diversi metodi di sintesi. I risultati ottenuti tramite self-combustion sono stati inseriti come riferimento.

Come si può notare dalla figura 2, tutti i metodi di sintesi utilizzati si sono rivelati efficaci per la preparazione di tali materiali. Dai diffrattogrammi e dagli spettri Raman, non risultano evidenti differenze nella struttura cristallina dei materiali sintetizzati. Tramite SEM, invece, possiamo notare che, mentre per tutti i campioni preparati la forma delle particelle appare poliedrica, per il campione preparato tramite sol-gel la dimensione è leggermente inferiore: circa 100 nm rispetto a 200–300nm ottenuto con gli altri tipi di sintesi.

Una volta analizzate le caratteristiche strutturali e morfologiche dei campioni preparati, ne sono stati effettuati test in cella a litio, per valutare se il metodo di sintesi influenzi le prestazioni elettrochimiche. La figura 3 mostra il confronto tra profili di potenziale ottenuti durante il primo ciclo di carica/scarica (figura 3a) e il grafico della capacità in funzione del numero dei cicli (figura 3b).

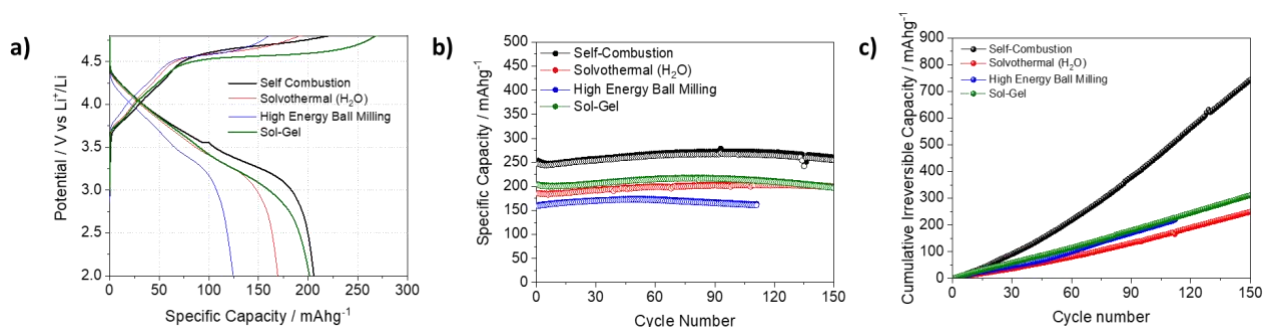


Figura 3 confronto tra a) i profili di potenziale ottenuti durante il primo ciclo di carica/scarica, b) capacità specifica in funzione del numero di cicli e c) capacità irreversibile cumulata in funzione del numero di cicli, ottenuti mediante ciclazione galvanostatica a C/10 (40mA/g) in cella a litio dei campioni di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ preparati tramite diversi metodi di sintesi.

Come si può osservare dalla figura 3a, durante la prima carica, tutti i materiali presentano il tipico meccanismo a due step, caratteristico dei Li-rich: un primo tratto in pendenza sopra i 3.5V attribuibile all'ossidazione dei metalli di transizione e una regione di plateau sopra 4.5V associabile alla redox dell'ossigeno. Le maggiori differenze tra i campioni si osservano proprio nella regione di plateau. Se tramite reazione solvotermale il comportamento è simile a quello ottenuto con la reazione di auto-combustione ottenendo valori di capacità superiori ai 200 mAh/g, per il campione preparato tramite sintesi sol-gel, tale plateau risulta allungato, arrivando alla fine della prima carica a dare più di 250 mAh/g. Inoltre, si può notare come tale processo avvenga a potenziali leggermente più bassi rispetto a quanto avviene per tutti gli

altri campioni. Alla fine della prima scarica, invece, solo il campione preparato tramite sol-gel da una capacità superiore ai 200 mAh/g (simile a quanto avviene per il campione preparato tramite self-combustion).

Andando ad osservare il comportamento di tali materiali durante la ciclazione (Figura 3b), si può osservare che tutti i campioni erogano capacità specifiche inferiori a quelle ottenute per self-combustion. Nello specifico, il campione sol-gel è l'unico in grado di mantenere una capacità superiore ai 200 mAh/g. Al contrario, il campione preparato tramite sintesi allo stato solido (HEBM) mostra la più bassa capacità, di circa 150 mAh/g. Comunque, per tutti i campioni si nota un comportamento simile, avendo il tipico profilo attivo, con la capacità che aumenta leggermente durante i primi cicli di carica/scarica.

Per valutare meglio l'effetto della sintesi sulle proprietà elettrochimiche di tale materiale, viene riportato in figura 3c il grafico della capacità irreversibile cumulata. Come si nota, nonostante la minore capacità specifica erogata dai campioni preparati con sintesi alternative alla combustione, per tutti si nota una minore capacità irreversibile accumulata durante la ciclazione, segno di maggiore stabilità di tali materiali.

Infine, l'attività sugli elettrodi ha previsto anche l'assemblaggio di una cella Li-ione, utilizzando come anodo i nanofili di silicio e come catodo $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$, entrambi sviluppati nell'ambito del PTR. In figura 4, vengono mostrati i risultati ottenuti. La capacità specifica è riportata in funzione della massa del catodo. Dalla prova riportata, si può notare come, dopo un'iniziale carica a circa 250 mAh/g, tale valore diminuisce e arriva ad essere circa 150 mAh/g dopo 25 cicli.

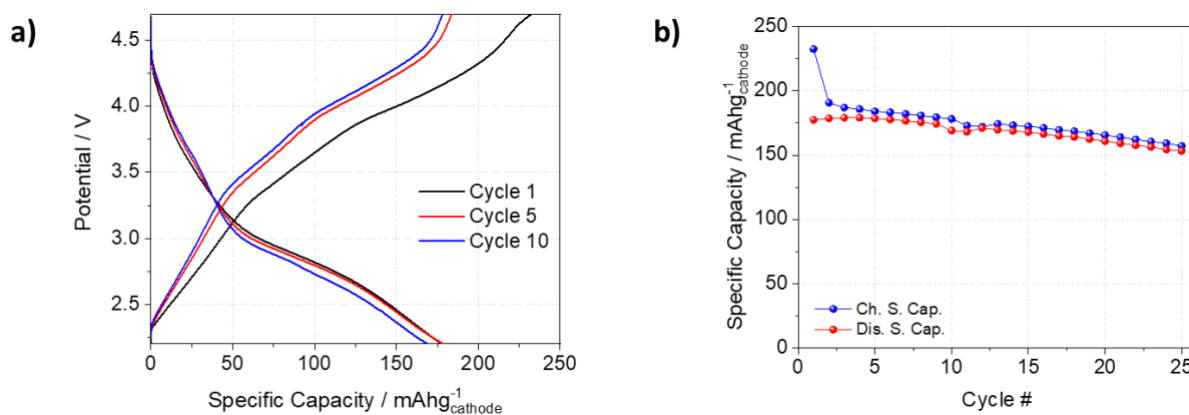


Figura 4 a) profili di potenziale e b) capacità specifica in funzione del numero di cicli ottenuti mediante ciclazione galvanostatica a C/5 di una cella Li-ione, comprendete come anodo nanofili di silicio e come catodo un materiale Li-rich $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$.

2.1.3 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

La ricerca proposta, nell'ambito dei materiali elettrodici per batterie Li-ione, risulta strategica. Infatti, in virtù dell'elevata richiesta di batterie Li-ione in ambiti come i dispositivi elettronici portatili, i veicoli elettrici e l'accumulo stazionario di energia derivante da fonti rinnovabili, la ricerca di nuovi materiali elettrodici con elevata densità di energia e che siano più sostenibili dal punto di vista ambientale ed economico è fondamentale. Nello specifico, gli anodi a base di silicio nanostrutturato, come i nanofili di silicio studiati all'interno di questa LA, sono in grado di superare di almeno un ordine di grandezza gli attuali materiali anodici utilizzati nelle batterie Li-ione. Per quanto riguarda, invece, gli ossidi lamellari sovra stechiometrici in litio, allo stato attuale, sono i materiali catodici che presentano il più basso costo (privi di cobalto e a basso contenuto di nichel) e con la più alta densità di energia.

Oltre questo, bisogna considerare che finora non è stata ancora pubblicata una cella Li-ione che comprendesse un anodo a base di silicio e un catodo a base di Li-rich.

2.2 Separatori ed elettroliti (membrane elettrofilate e Liquidi Ionici)

2.2.1 Separatori polimerici per elettrofilatura

Questa attività rappresenta il proseguimento del lavoro di ricerca della LA precedente in cui i test in cella sono stati condotti su materiali in poliacrilonitrile e poli-caprolactone (PAN-PCL) in differenti blend, 100PAN, PANPCL 90/10, 70/30 e 50/50 che hanno identificato come migliori i separatori 70/30. Le membrane prodotte in questa LA mediante tecnologia di elettrofilatura sono quindi una mix polimerica di PAN in PCL 70:30, utilizzando differenti parametri di processo quali temperatura ed umidità relativa oltre che due differenti PM del polimero PCL, sono caratterizzate da particolari caratteristiche chimico fisiche. Sono state prodotte 17 membrane non pressate con spessore da 100 e 200 μm ($\pm 10\%$) e di dimensioni formato 60-80 mm^2 . Ogni campione corrisponde ad una combinazione di 4 parametri (i) peso molecolare del PCL, (ii) tempo di deposizione, (iii) temperatura di deposizione e (iiii) umidità relativa di deposizione, ciascuno variato su due livelli prestabiliti secondo la tabella 1, corrispondente ad un DOE fattoriale completo 2^4 con un center point risultando in un piano di produzione di 17 materiali differenti (2^4+1) per morfologia e composizione. I livelli dei parametri selezionati sono stati definiti a seguito di fasi preliminari necessarie a stabilire la fattibilità e la qualità di filatura nelle condizioni selezionate.

Tabella 1 Separatori prodotti per elettrofilatura secondo un design of experiments a quattro fattori e due livelli, più un punto centrale.

ID esp	X1 lv	X2 lv	X3 lv	X4 lv	X1 pM	X2 t (min)	X3 T (°C)	X4 UR (%)
E1	-1	-1	-1	-1	6250	20	30	25
E2	1	-1	-1	-1	6800	20	30	25
E3	-1	1	-1	-1	6250	40	30	25
E4	1	1	-1	-1	6800	40	30	25
E5	-1	-1	1	-1	6250	20	37	25
E6	1	-1	1	-1	6800	20	37	25
E7	-1	1	1	-1	6250	40	37	25
E8	1	1	1	-1	6800	40	37	25
E9	0	0	0	0	6525	30	33,5	30
E10	-1	-1	-1	1	6250	20	30	35
E11	1	-1	-1	1	6800	20	30	35
E12	-1	1	-1	1	6250	40	30	35
E13	1	1	-1	1	6800	40	30	35
E14	-1	-1	1	1	6250	20	37	35
E15	1	-1	1	1	6800	20	37	35
E16	-1	1	1	1	6250	40	37	35
E17	1	1	1	1	6800	40	37	35

Al fine di produrre materiali in PAN/PCL6800 e in PAN/PCL6250 con medesimi range di spessori, è stato verificato che non ci fosse una significativa differenza nella distribuzione della filatura tra le due soluzioni polimeriche al fine di produrre membrane dallo spessore apprezzabile, rispettivamente da circa 100 e 200 micron.

I campioni sono stati analizzati in aria per determinarne la stabilità termica. Il processo di decomposizione è piuttosto simile per tutti i campioni analizzati ed è relativo alla reazione ossidativa dovuta all'ossigeno nell'aria. Il fenomeno arriva in modo piuttosto repentino attorno

ai 280°C per poi svilupparsi in tre passaggi: I step da 280°C a 320°C circa, il II step da 320°C a 420°C. Il III step si conclude attorno ai 500 °C. Il primo step è da attribuire alla decomposizione sia del PAN che del PCL, i due successivi sono invece caratteristici del solo PAN. Tutti i campioni, in maniera più o meno evidente, mostrano un debole picco di spalla a circa 280 °C che è attribuito alla reazione di ciclizzazione del PAN, e che si manifesta prima del forte picco esotermico.

I campioni si comportano approssimativamente allo stesso modo senza particolari differenze; tuttavia, è possibile evidenziare qualche piccola variazione sulla base dei diversi parametri usati per il processo di elettrospinning. In media, i campioni ottenuti da PCL a più alto peso molecolare presentano un residuo maggiore e che si aggira attorno al 30% in peso. I restanti campioni mostrano un residuo attorno a 24%. Il campione E16 si discosta dalla media degli altri mostrando una stabilità termica lievemente maggiore. Il campione è stato realizzato utilizzando il PCL a basso peso molecolare e le condizioni di elettrospinning sono state 37°C e 35% di umidità relativa. Il campione E09, realizzato in condizioni sperimentali intermedie, presenta un comportamento nella media se paragonato agli altri campioni (Figura 5).

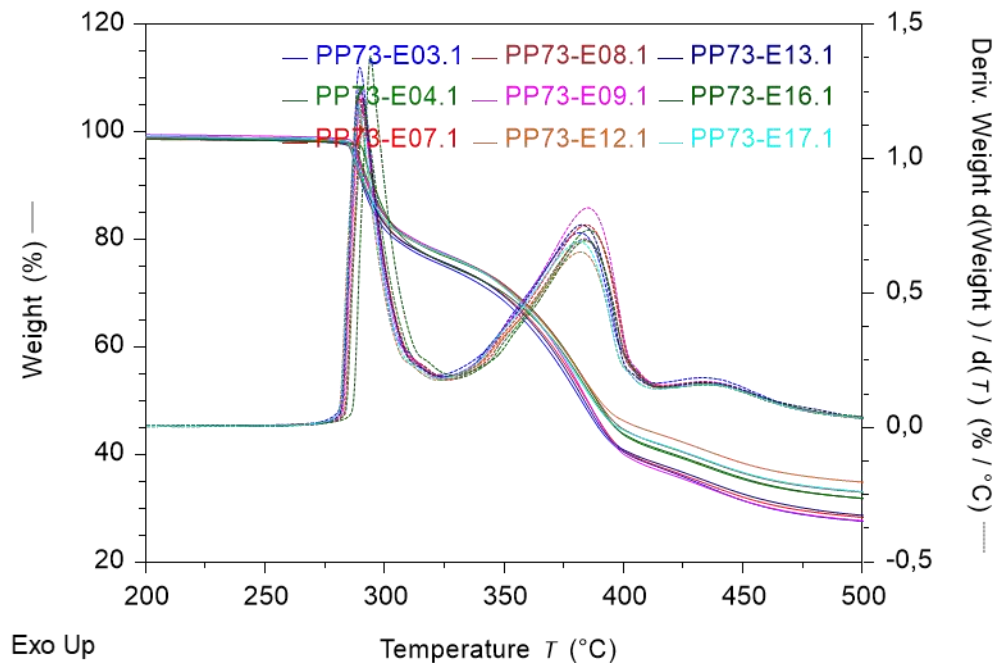


Figura 5 Curve termogravimetriche e differenziali dei campioni PAN-PCL ottenuti con varie condizioni di elettrofilatura.

Le membrane elettrofilate nei differenti parametri di processo sono state valutate come separatori dal punto di vista delle prestazioni elettrochimiche.

Tutti i campioni testati hanno mostrato una resistenza compresa tra 614,45 e 2262 Ohm parzialmente comparabile a quella della fibra di vetro ed una conduttività specifica per tutti superiore a $1,4 \times 10^{-3}$ S. I campioni a base di PAN/PCL 70:30 E5, E4, E11, E14 hanno mostrato più basse resistenze e migliori conducibilità (Figura 6).

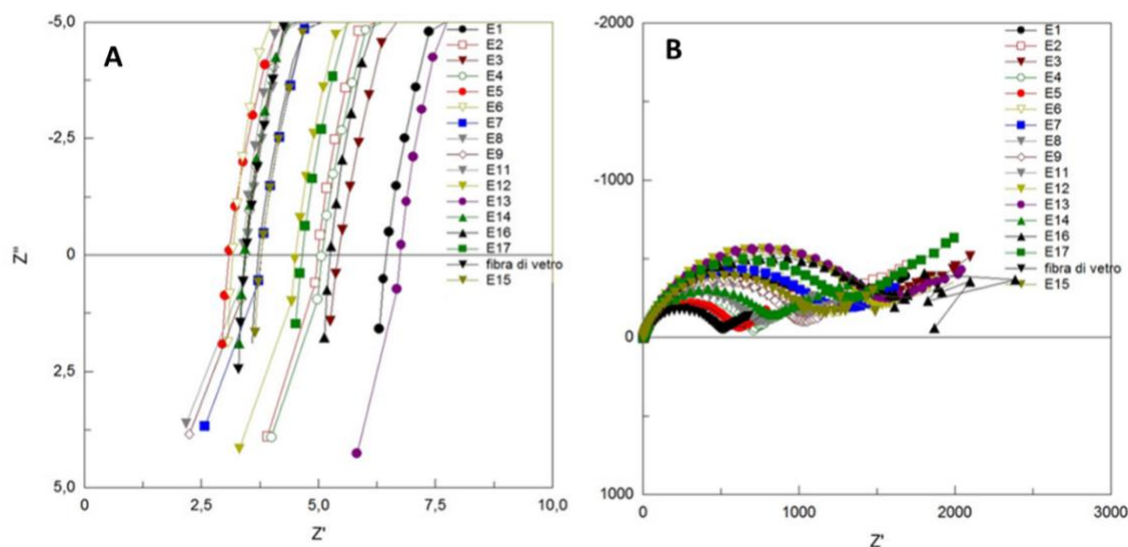


Figura 6 Spettroscopia di impedenza elettrochimica di cella SS/separatore/SS simmetrica (A) e Li°/separatore/LiFePO₄ (B).

Per dimostrare l'applicazione pratica delle membrane PAN/PCL come separatori, sono state assemblate celle elettrochimiche in laboratorio utilizzando LiFePO₄ come materiale catodico e litio metallico come anodo. I profili di tensione in funzione della capacità specifica delle celle realizzate con separatori elettrofilati PAN70/PCL30, alle diverse condizioni di processo e di pM del PCL, sono stati confrontati con quelli ottenuti utilizzando fibra di vetro ed elettrolita LP30, con una velocità di carica-scarica di C/10 per i primi dieci cicli (tabella 2).

Tabella 2 Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche delle semi-celle assemblate con elettrodi a base di LiFePO₄.

Campione	Caratteristiche campione	Capacità 1° ciclo (mAhg ⁻¹)	Capacità 10° ciclo	Efficienza coulombica 1° ciclo	Efficienza coulombica 10° ciclo
E1	pM 6250, 20', 30°, 25 %UR	115	118	96.7%	98.9%
E2	pM 6800, 20', 30°, 25 %UR	X	X	X	X
E3	pM 6250, 40', 30°, 25 %UR	141	149	95.3%	98.01%
E4	pM 6800, 40', 30°, 25 %UR	157	158	99.9%	99.1%
E5	pM 6250, 20', 37°, 25 %UR	167	168	99.9%	99.4%
E6	pM 6800, 20', 37°, 25 %UR	141	144	95.9%	97.2%
E7	pM 6250, 40', 37°, 25 %UR	167	165	97%	90.1%
E8	pM 6800, 40', 37°, 25 %UR	149	150	99.6%	98.9%
E9	pM 6525, 30', 33.5°, 30 %UR	150	149	98.1%	97,2%
E10	pM 6250, 20', 30°, 35 %UR	150	161	99.01%	98.8%
E11	pM 6800, 20', 30°, 35 %UR	163	163	94.1%	96.7%

E12	pM 6250, 40', 30°, 35 %UR	150	149	97.2%	97,2%
E13	pM 6800, 40', 30°, 35 %UR	157	157	99.4%	99.0%
E14	pM 6250, 20', 37°, 35 %UR	178	142	97,2%	97.2%
E15	pM 6800, 20', 37°, 35 %UR	173	171	97,3%	99.7%
E16	pM 6250, 40', 37°, 35 %UR	150	149	99.8	98.7%
E17	pM 6800, 40', 37°, 35 %UR	155	156	99.8%	99.5%

Gli elettrodi assemblati con membrane PAN/PCL 70:30, differenziati per il peso molecolare del PCL, prodotti a due diverse temperature, tempi di deposizione e umidità relativa, non hanno mostrato differenze significative per quanto riguarda le prestazioni elettrochimiche, sia in termini di capacità specifica raggiunta al primo ciclo di scarica e al decimo ciclo, sia per quanto concerne l'efficienza coulombica.

La tabella presenta i risultati delle prestazioni elettrochimiche dei campioni di membrane elettrofilate PAN/PCL, in relazione ai parametri di processo applicati (tempo di deposizione, temperatura, umidità relativa e peso molecolare del PCL). In particolare, si può osservare che la capacità specifica al decimo ciclo varia tra i campioni, con i migliori risultati ottenuti per i campioni E11, E13 ed E17, che hanno raggiunto capacità rispettivamente di 163 mAhg⁻¹ e 157 mAhg⁻¹, con un'efficienza coulombica superiore al 99%. Questi dati suggeriscono che, nonostante le variazioni nei parametri di processo, i campioni E4, E13 ed E17 hanno mostrato le migliori prestazioni in termini di capacità ed efficienza.

Tuttavia, si nota che la diversità del peso molecolare (pM) del PCL e le condizioni di processo non hanno generato differenze significative nelle risposte elettrochimiche tra i campioni, indicando che fattori come la morfologia della fibra e la densità di impacchettamento potrebbero avere un impatto maggiore sulle prestazioni. In generale, la maggior parte dei campioni ha mostrato una buona capacità di scarica e un'efficienza coulombica costante, confermando l'efficacia delle membrane elettrofilate come separatori per batterie al litio."

I risultati indicano che l'approccio progettuale proposto può costituire un metodo razionale per sviluppare membrane elettrofilate con una microstruttura ottimizzata, da utilizzare come separatori per batterie al litio. I parametri di processo stabiliti durante l'elettrofilatura, quali tempo di deposizione (20 e 40 minuti), temperatura (30 e 37 gradi) e umidità relativa (25 e 35%), insieme alla diversità del peso molecolare del PCL, non hanno generato risposte elettrochimiche differenti, suggerendo che tali variabili non influenzano significativamente le prestazioni delle membrane. Ciò potrebbe indicare che altre caratteristiche, come la morfologia della fibra o la disposizione delle catene polimeriche, sono i principali fattori che determinano l'efficacia del separatore.

2.2.2 Elettroliti innovativi a base di liquidi ionici

I liquidi ionici sono stati sintetizzati mediante una procedura innovativa che impiega acqua come unico solvente di processo. Questi materiali sono proposti come solventi alternativi (non volatili e non infiammabili) a quelli organici al fine di incrementare il livello di sicurezza e affidabilità della batteria. Le peculiarità (in termini di sicurezza) dei liquidi ionici rispetto ai solventi organici impiegati nelle batterie litio-ione commerciali sono chiaramente mostrate nella Figura 9.



Figura 7 Test di ignizione (pannelli a sinistra) su solvente organico (infiammabile) e liquido ionico (non infiammabile). Celle elettrochimiche (pannelli a destra) poste a 100 °C contenenti solvente organico (incremento del volume della cella dovuto a volatilità)

2.2.3 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

La ricerca proposta si colloca in un ambito in rapida evoluzione nel campo delle batterie al litio e delle membrane polimeriche elettrofilate, in particolare per quanto riguarda l'ottimizzazione dei separatori. Sebbene numerosi studi internazionali si siano concentrati sulla progettazione di separatori polimerici per batterie al litio, la maggior parte delle ricerche si è focalizzata su variabili come la composizione chimica, la porosità o la conduttività ionica dei separatori. In questo contesto, la nostra ricerca si distingue per l'approccio innovativo nell'analizzare l'effetto della microstruttura ottimizzata delle membrane elettrofilate, prendendo in considerazione parametri di processo quali tempo di deposizione, temperatura, umidità relativa e il peso molecolare del PCL. Inoltre, la ricerca offre un contributo significativo nell'individuare che, a parità di composizione e parametri di processo, la morfologia della fibra e la densità di impacchettamento siano fattori determinanti nelle prestazioni elettrochimiche, aspetto meno esplorato nella letteratura attuale.

Per quanto riguarda gli elettroliti a base di liquidi ionici sono stati preparati mediante un protocollo che, a differenza dei processi comunemente adottati, non necessita di solventi organici. Inoltre, tale protocollo presenta un'elevata flessibilità (possibilità di sintetizzare differenti famiglie di liquidi ionici).

2.3 Manufacturing e Prototipazione di batterie Li-ione

2.3.1 Manufacturing

L'attività di manufacturing si è basata sulla realizzazione di elettrodi catodici con le polveri commerciali analizzate nei mesi 1-18. Sono stati provati diversi tipi di binder e diversi materiali attivi. La novità della ricerca risiede nella scelta di formulare inchiostri che abbiano una base acquosa. Gli elettrodi realizzati con Dr Blade sono stati osservati al microscopio ottico per valutarne omogeneità e difetti superficiali. Tutti gli elettrodi realizzati sono stati montati in semicella per testarne le proprietà elettrochimiche.

I materiali utilizzati sono: $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

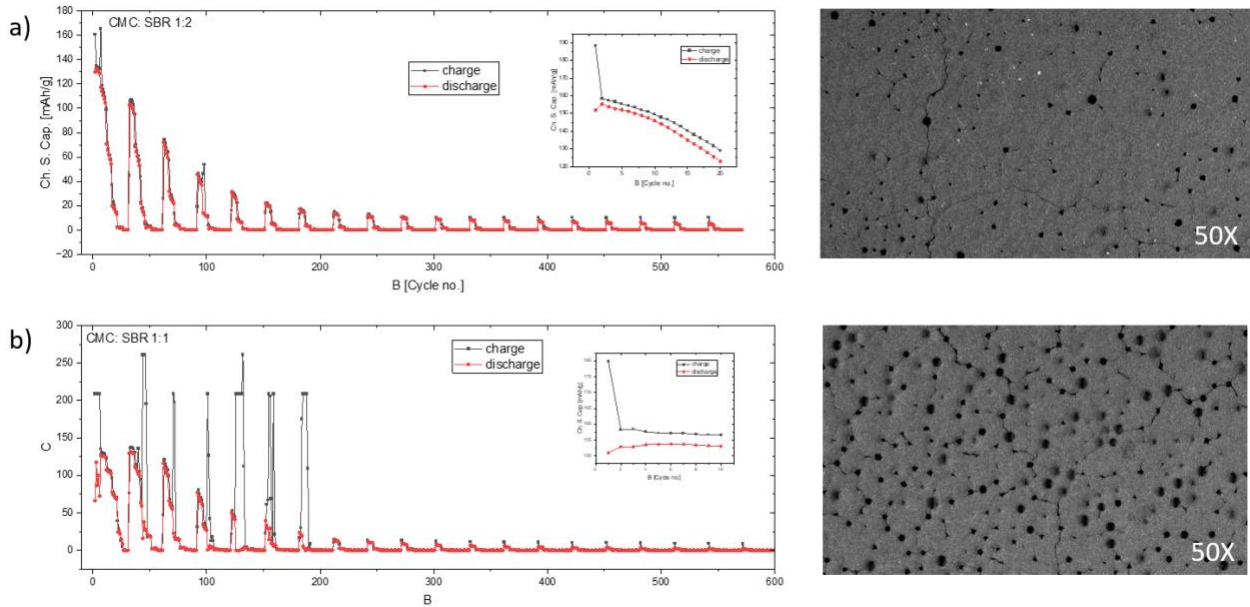


Figura 8 Profili di capacità e immagini al microscopio ottico di elettrodi realizzati con $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ e l'aggiunta degli additivi CMC e SBR nelle proporzioni di a)1:2 e b)1:1

L'attività di manufacturing di elettrodi per batterie Li-ione effettuata attraverso stampa rotocalco ha previsto lo studio di inchiostri a base di ossido misto di litio ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$) ad elevate prestazioni per migliorare la deposizione degli elettrodi prodotti per stampa rotocalco, come verificato da microscopia a scansione elettronica (vedi Figura 9, A e B) e ottenere buone performance elettrochimiche, come verificato in coin cell vs Li metallico (vedi Figura 9C).

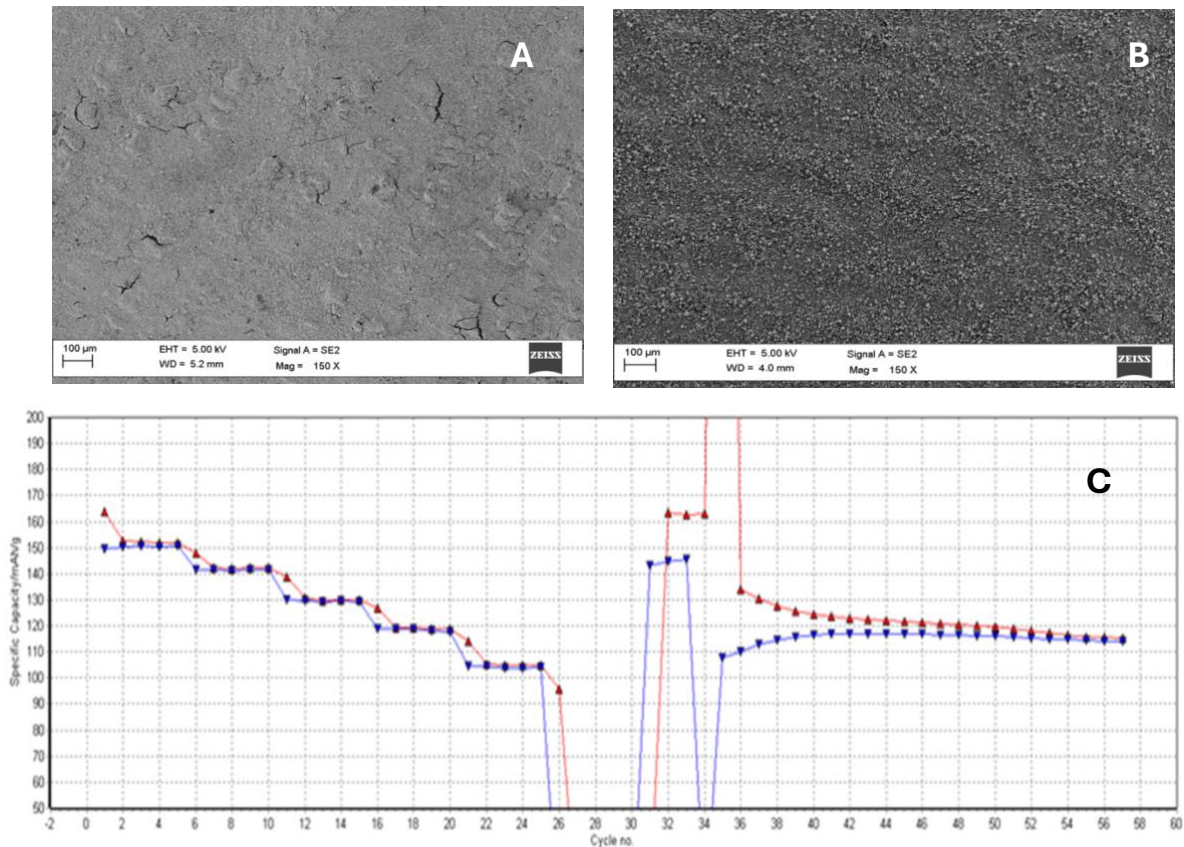


Figura 9 Foto SEM dei catodi prodotti attraverso stampa rotocalco con diversi inchiostri (A e B); profili di carica e scarica a vario rate e rate costante del catodo testato vs Li metallico.

2.3.2 Prototipo di una batteria Li-ione ENEA

Prototipi innovativi di batteria litio-ione (capacità pari a 0.8 A h) sono stati realizzati. I suddetti prototipi impiegano materiali attivi e un elettrolita che conferiscono al dispositivo un livello di sicurezza decisamente superiore rispetto a quelli commerciali. Sono particolarmente indicati per applicazioni ove sicurezza e affidabilità sono prioritari. La Figura 10 riporta il profilo tensione-capacità (pannello sinistro) relativo al 1° ciclo di carica-scarica eseguito su un prototipo e un'immagine (pannello destro) di un prototipo di batteria mentre alimenta un piccolo mulino a motore (realizzato in ENEA).

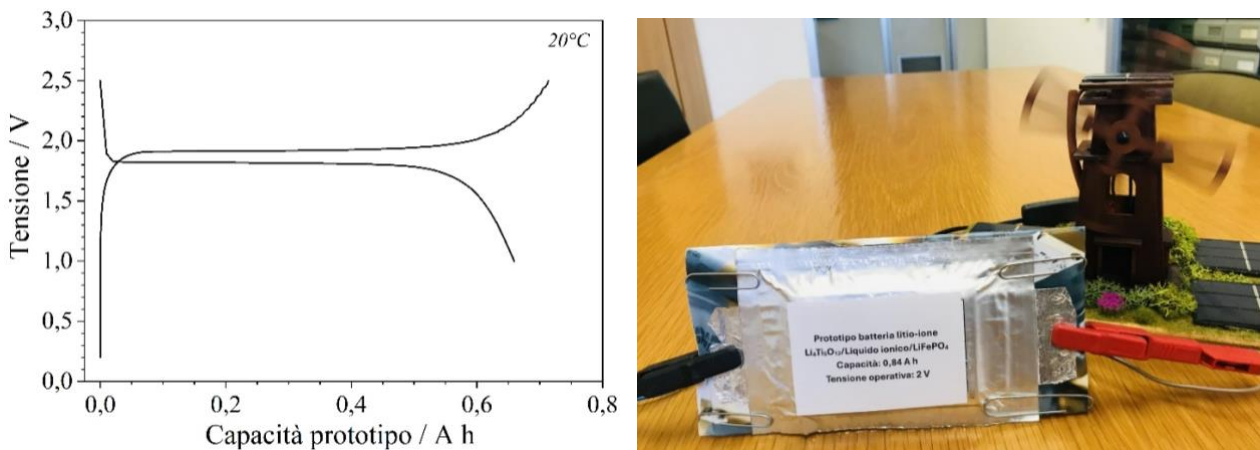


Figura 10 Profilo tensione-capacità (pannello sinistro) relativo al 1° ciclo di carica-scarica eseguito su un prototipo di batteria litio-ione $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Immagine dello stesso prototipo mentre alimenta un piccolo mulino a motore (realizzato in ENEA).

2.3.3 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

Per quanto riguarda la produzione di elettrodi attraverso la stampa, i risultati prodotti sono da considerarsi innovativi poiché, ad oggi, non esistono esempi di elettrodi realizzati per tecnica rotocalco ad eccezione dei risultati ottenuti e pubblicati da ENEA nel precedente triennio di ricerca di sistema.

La realizzazione di un prototipo di batteria litio-ione (avente capacità attorno 1 A h), costituita da $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (anodo), LiFePO_4 (catodo) e un elettrolita a base di liquidi ionici, rappresenta una innovazione assoluta rispetto lo stato dell'arte poiché dimostra la possibilità di fabbricare (non solo in scala di laboratorio) sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia dotati di elevati livelli di sicurezza e affidabilità. Tali caratteristiche non sono riscontrabili in alcuna batteria litio-ione disponibile in commercio. Inoltre, gli elettrodi e l'elettrolita del suddetto prototipo sono stati preparati utilizzando acqua come unico solvente di processo; questa caratteristica rappresenta un notevole valore aggiunto in termini di impatto ambientale, costo finale e riciclabilità.

3 Prodotti attesi

1) Materiali catodici a base di $\text{Li}_{1,24}\text{Mn}_{0,62}\text{Ni}_{0,14}\text{O}_2$ preparati con tre diversi metodi di sintesi: solvotermale, HEBM e sol-gel;

- 2) Separatori polimerici ottenuti per elettrofilatura;
- 3) Stese elettrodiche con tecniche di stampa rotativa e doctor blade di area di ca. 20cm²;
- 4) Dispersione dei nanofili di silicio tramite uso di additivi;
- 5) Cella Li-ione in coin cell costituita da un anodo a base di nanofili di silicio e un catodo a base di ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio;
- 6) Cella Li-ione in pouch cell costituita da un anodo a base di MAX-phase (RSE) e catodo a base di ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio;
- 7) Liquidi ionici in batch di almeno 5-10 grammi;
- 8) Dimostrativo alimentato con una batteria solida made in ENEA.

4 Prodotti ottenuti

Disponibilità in laboratorio di circa 0.5 grammi di ossidi lamellari sovra stechiometrici in litio, con formula $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$, preparato mediante sintesi solvo termale;

Disponibilità in laboratorio di circa 2 grammi di ossidi lamellari sovra stechiometrici in litio, con formula $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$, preparato mediante sintesi HEBM;

Disponibilità in laboratorio di circa 2 grammi di ossidi lamellari sovra stechiometrici in litio, con formula $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$, preparato mediante sintesi sol-gel;

Disponibilità in laboratorio di almeno 50 grammi di liquido ionico;

Disponibilità in laboratorio di 17 membrane elettrofilate (dimensioni 5x5cm);

Disponibilità in laboratorio di 10 elettrodi su supporto di alluminio a base di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ preparato mediante sintesi solvotermale (con rapporto in peso di Materiale Attivo:Carbone SuperP:PVdF=80:10:10);

Disponibilità in laboratorio di 10 elettrodi su supporto di alluminio a base di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ preparato mediante sintesi HEBM (con rapporto in peso di Materiale Attivo:Carbone SuperP:PVdF=80:10:10);

Disponibilità in laboratorio di 10 elettrodi su supporto di alluminio a base di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ preparato mediante sintesi sol-gel (con rapporto in peso di Materiale Attivo:Carbone SuperP:PVdF=80:10:10);

Disponibilità in laboratorio dei seguenti elettrodi, provenienti dall'attività di manufacturing:

- $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP e CMC 7,5wt%) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP e CMC/SBR 1:2) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP e CMC/SBR 1:1) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP e CMC/SBR 1:1) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a.) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP e CMC) realizzato con inchiostro a base acquosa con tecnica Dr. Blade
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a. 88%) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP 6% e CMC 6%); solvente acqua 90%-isopropanolo 10%; inchiostro al 15% di contenuto solido con tecnica rotocalco

- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a. 88%) su supporto di Al (additivi: Carbone KJB 6% e PVDF-HFP 6%); solvente acetone 70%-DMSO 30%; inchiostro il 20% di contenuto solido con tecnica rotocalco
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a. 88%) su supporto di Al (additivi: Carbone KJB 3% Super P 3% e PVDF-HFP 6%); solvente cicloesanone; inchiostro al 22% di contenuto solido con tecnica rotocalco
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a. 88%) su supporto di Al (additivi: Carbone KJB 3% Super P 3% e PVDF-HFP 6%); solvente cicloesanone; inchiostro al 15% di contenuto solido con tecnica rotocalco
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a. 88%) su supporto di Al (additivi: Carbone KJB 3% Super P 3% e CMC 6%); solvente acqua 85%-isopropanolo 15%; inchiostro al 22% di contenuto solido con tecnica rotocalco
- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (m.a. 88%) su supporto di Al (additivi: Carbone KJB 3% Super P 3% e CMC 6%); solvente acqua 85%-isopropanolo 18%; inchiostro al 22% di contenuto solido con tecnica rotocalco
- LiFePO_4 (88%) su supporto di Al (additivi: Carbone SuperP 6% e CMC 6%); solvente acqua 85%-isopropanolo 15% inchiostro al 15% di contenuto solido con tecnica rotocalco

Possibilità di ispezione in laboratorio del prototipo di batteria litio-ione e relativo dimostrativo.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

5.1 Nanofili di silicio

Le attività previste sono state tutte condotte ad eccezione della caratterizzazione post mortem di elettrodi di Silicio ciclati, a causa di problemi sperimentali con la strumentazione XPS.

5.2 Ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio

Per quanto riguarda l'attività sui catodi Li-rich, viene riportata solo l'attività riguardante lo studio di diverse sintesi sulle proprietà di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ perché l'attività riguardante l'influenza del doping con diverse quantità di ferro è stata riportata già nel rapporto tecnico precedente.

I risultati, invece, relativi alla cella Li-ione a base di anodo MAX-phase (sviluppato da RSE) e catodo Li-rich verrà riportato nel rapporto tecnico RSE, della LA1.39.

5.3 Separatori polimerici per elettrofilatura

Per quanto riguarda la produzione delle membrane polimeriche da utilizzare come separatori in batterie al Litio, non ci sono stati scostamenti sulle attività.

5.4 Manufacturing

Alcune delle polveri commerciali che sono state acquistate hanno presentato caratteristiche insoddisfacenti e mostrano poca stabilità elettrochimica al punto da non arrivare spesso a raggiungere 10 cicli di carica e scarica.

L'utilizzo del solvente acquoso nella formulazione degli elettrodi, per la sua natura polare e per la poca affinità col carbone, rende difficoltoso avere stese compatte e adese al collettore, specialmente se si vogliono realizzare elettrodi ad alto carico.

6 Sintesi delle attività svolte

6.1 Anodi a base di nanofili di silicio

Ottimizzazione della procedura di ricopertura dei nanofili di silicio con carbonio;

Sintesi di nanofili di silicio ricoperti con polidimetilsilossano;

Sintesi di nanofili di silicio decorati con nanoparticelle di rame;

Caratterizzazione chimico-fisica e test in cella a litio.

6.2 Ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio

Sintesi di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ mediante tre diverse procedure: solvotermale, stato solido (HEBM) e sol-gel;

Caratterizzazione chimico-fisica (XRD, Raman, SEM) e test in cella a litio;

Assemblaggio cella Li-ione con anodo a base di $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ e anodo a base di nanofili di silicio.

6.3 Separatori polimerici per elettrofilatura

Progettazione secondo un disegno DOE multifattoriale di 17 membrane polimeriche;

Produzione per elettrofilatura di membrane polimeriche, analisi termogravimetrica e valutazione delle prestazioni elettrochimiche.

6.4 Elettroliti Innovativi a base di liquidi ionici

I liquidi ionici sono stati sintetizzati, impiegando unicamente acqua, con un tenore di purezza > 99,9 %.

6.5 Manufacturing

L'attività in programmazione ha riguardato la realizzazione di elettrodi a partire dai materiali commerciali selezionati nei mesi 1-18, attraverso uno studio di diverse formulazioni di inchiostri adatti alle tecnologie di stesura proposte per il manufacturing, rotocalco e Dr.Blade, con Carbossimetilcellulosa (CMC), stirene-butadiene come binder o PVDF-HFP. Gli elettrodi sono poi stati poi testati come catodi in semicella nel formato *coin cell* vs Li. Inoltre, con un inchiostro già studiato a base di LiFePO_4 , carbone super P e legante CMC sono stati preparati per stampa rotocalco elettrodi con area pari a circa 20 cm^2 testati in pouch cell contro litio metallico. Tutti gli elettrodi prodotti sono anche stati studiati dal punto di vista morfologico attraverso misure di microscopia a scansione elettronica.

6.6 Prototipo batteria Li-ione

I prototipi innovativi di batteria litio-ione sono stati realizzati e combinati con un dimostrativo.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Anodi a base di nanofili di silicio

L'attività sui nanofili di silicio è proseguita nelle seguenti direzioni:

- crescita CVD di nanofili di silicio e successiva dispersione superficiale di nanoparticelle metalliche allo scopo di migliorare la cinetica
- crescita CVD di nanofili di silicio e successiva copertura con polisilossano a medio peso molecolare
- analisi della procedura CVD di sintesi e copertura con carbonio di nanofili, tentativi di ottimizzazione allo scopo di evitare l'ossidazione del silicio
- verifica delle proprietà elettrochimiche degli elettrodi modificati su descritti.

La crescita CVD del silicio ha luogo su substrati di carbon paper di tipo Toray TGP-H-090, privo di trattamenti superficiali, di uno spessore circa 0.3 mm e diametro di 1cm.

La dispersione delle nanoparticelle di rame è stata effettuata secondo la seguente procedura: attraverso aerosol, circa 30µg di particelle di rame di diametro medio intorno a 50nm in dispersione 30ppm di etanolo sono state distribuite sui nanofili. Analogamente, per l'ottenimento dei nanofili di silicio ricoperti di dimetilsilossano, 1ml di dimetilpolisilossano Merk (CAS n. 9016-00-6) di viscosità dichiarata 5cSt è stato diluito in etanolo e spruzzato su elettrodi di nanofili. In ragione dell'esiguità dell'additivo aggiunto, gli elettrodi così additivati non sono stati sottoposti a caratterizzazione chimico-fisica se non a quella elettrochimica.

Per quanto riguarda la copertura dei nanofili con carbonio, si è proceduto a ridurre ogni possibile contaminazione con ossigeno in fase di sintesi. Immaginando che l'origine della contaminazione con ossigeno possa essere la permeazione di aria dalle flange, queste sono state controllate e possibilmente sigillate meglio. Quindi la procedura CVD è stata modificata prevedendo l'uso di Argon come carrier del silano e dell'acetilene nel corso della sintesi, ma anche come gas di spurgo, al posto di uno step di vuoto, al momento di avvicendarli in camera di deposizione. Il continuo flusso di argon potrebbe proteggere la superficie dall'afflusso di ossigeno contaminante.

La deposizione di carbonio viene effettuata alla temperatura di 770°C, alla pressione parziale di 8mTorr di acetilene che è introdotto nel tubo di reazione al flusso di 10 sscm, condizioni scelte sulla base del precedente studio condotto su wafer di Silicio.

Tutti gli elettrodi prodotti sono stati inseriti in cella elettrochimica per valutarne le prestazioni in termini di ciclabilità. Le celle elettrochimiche sono assemblate con contro elettrodo di litio metallico, utilizzando una soluzione elettrolitica di LiPF₆ 1M in miscela 1:1 in volume di etilene carbonato e dimetilcarbonato. Le celle sono state sottoposte a ciclazione galvanostatica alla densità di corrente equivalente a C/10, nell'intervallo di potenziale 0.07-0.9V, le condizioni più favorevoli alla stabilità della ciclazione, come individuato nelle passate annualità [1,6].

7.2 Ossidi lamellari sovra-stechiometrici in litio

7.2.1 Sintesi solvo-termale

Per la sintesi solvotermale, sono state utilizzate quantità stechiometriche di acetato di litio diidrato, acetato di manganese (II) tetraidrato e acetato di nichel (II) tetraidrato. Il litio è stato aggiunto con un eccesso del 5% per compensare possibili perdite per evaporazione durante il processo di calcinazione ad elevata temperatura. La miscela di acetati è stata disciolta in 10 ml di acqua ed è stata aggiunta una soluzione acquosa 1M di acido ossalico. L'acido ossalico che è stato usato sia come agente precipitante che complessante, è stato aggiunto in

quantità tale il seguente rapporto molare $(\text{Mn}+\text{Ni})/(\text{acido ossalico})= 1/1.5$. Infine, la soluzione ottenuta è stata versata nel contenitore in teflon del reattore idrotermale. Il reattore è stato poi chiuso e posto in stufa a 180°C per 12 ore. Una volta raffreddata, il prodotto del trattamento solvotermale è stato recuperato, il solvente in eccesso è stato fatto evaporare ed è stato recuperato il precipitato. Infine, la polvere risultante è stata sottoposta a due step di calcinazione: 450°C per 2 ore utilizzando una rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e 900°C per 12 con rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

7.2.2 Sintesi stato solido (HEBM)

La sintesi a stato solido è stata effettuata mescolando quantità stechiometriche di LiOH, Mn_2O_3 e NiO in un mulino planetario per 10 ore. La velocità di rotazione è stata impostata a 500 rpm. Sono state utilizzate giara e biglie di zirconia, per evitare contaminazioni in seguito alla macinazione prolungata e ad elevata energia. il rapporto polvere/biglie utilizzato è stato di circa 1/15. Dopo le 10 ore di macinazione, la polvere è stata recuperata e sottoposta a trattamento termico in forno a muffola per 20 ore a 900°C (con rampa di riscaldamento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

7.2.3 Sintesi sol-gel

Per la sintesi sol-gel, i reagenti di partenza sono stati gli acetati dei metalli corrispondenti, in maniera analoga al metodo solvotermale. Quantità stechiometriche degli acetati sono state miscelate e disciolte in acqua distillata. Dopo aver disciolto completamente gli acetati, una soluzione di acido ossalico, in rapporto 1:1.5 con i metalli di transizione, è stata utilizzata come agente chelante e aggiunta goccia a goccia alla soluzione precedente. Il pH della nuova soluzione è stato mantenuto a un valore di 8 con l'aggiunta di ammoniaca. Contemporaneamente, la temperatura della soluzione è stata impostata a 80°C fino alla formazione del gel. Il gel ottenuto è stato completamente seccato in una stufa sottovuoto a 200°C . Infine, la polvere è stata recuperata e sottoposta ad un trattamento termico in due step, il primo a 450°C per due ore e il successivo a 900°C per dodici ore. In entrambi i trattamenti termici è stata utilizzata una rampa di temperatura di $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

7.2.4 Caratterizzazione dei materiali ottenuti

Le misure di diffrazione di raggi X sono state effettuate su SmartLab Rigaku con sorgente Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA). Mentre gli spettri Raman sono stati acquisiti con un Dilor Labram equipaggiato con una sorgente laser a 632.7 nm, un rivelatore CCD e Si come standard di calibrazione. L'analisi morfologica è stata eseguita FEG-SEM, Zeiss Gemini LEO 1530.

Per la caratterizzazione elettrochimica, sono stati preparati gli elettrodi mescolando ai materiali sintetizzati, un carbone conduttivo e un polimero legante (PVdF) in rapporto in peso 80:10:10. Mediante l'aggiunta di N-metil-2-pirrolidone, è stato ottenuto un inchiostro che è stato poi steso su un foglio di alluminio tramite doctor blade. In seguito a evaporazione del solvente, dalla stesa elettrodica ottenuta sono stati tagliati dischi di 10 mm di diametro. I dischi sono stati seccati in vuoto a 110°C e portati in una glovebox riempita con Ar per l'assemblaggio delle celle elettrochimiche.

Le celle elettrochimiche usate per le misure elettrochimiche sono coin cell 2032, assemblate utilizzando i dischi preparati come elettrodo di lavoro, litio metallico come contro-elettrodo e LP30 (1M LiPF_6 in etilen carbonato e dimetil carbonato 1:1 v/v) come elettrolita. Come separatore, invece, è stato usato un disco di Whatman GF/D. Le ciclazioni galvanostatiche sono state effettuate con un galvanostato multicanale Maccor S4000, utilizzando un range di potenziale di 2-4.8V a C/10 (40 mA/g).

7.3 Separatori polimerici per elettrofilatura

Nell'ambito dell'attività sui separatori, è stata dimostrata la fattibilità di una strategia efficace per sviluppare una metodica di preparazione di separatori per LIB, realizzati con un blend di PAN e PCL tramite electrospinning. Il PAN è stato utilizzato per stabilizzare la microstruttura del PCL, mentre l'umidità relativa è stata identificata come il parametro di processo cruciale, insieme alla composizione del blend, per ottimizzare le proprietà del sistema materiale. La produzione delle membrane tramite electrospinning, in questa LA, è stata progettata secondo un disegno DOE multifattoriale a due livelli. Sono stati combinati 4 parametri quali peso molecolare del PCL, tempo di deposizione, temperatura di deposizione e umidità relativa durante il processo di deposizione. Questo ha portato alla produzione di 17 materiali differenti ($2^4 + 1$), per ciascuno dei quali sono stati analizzati morfologia e composizione. Per determinare i parametri ottimali, è stato effettuato un accurato lavoro di calibrazione.

I campioni sono stati successivamente analizzati in aria per determinarne la stabilità termica. L'analisi termogravimetrica è stata condotta in atmosfera di aria tecnica con un flusso di 100ml/min usando un crogiolo di allumina. Il peso medio del campione si aggirava attorno ai 4 mg. Il processo di decomposizione è risultato essere piuttosto simile per tutti i campioni analizzati ed è relativo alla reazione ossidativa dovuta all'ossigeno nell'aria.

Per misurare la conduttività dell'elettrolita, i separatori imbevuti di LP30 sono stati posizionati tra due dischi di acciaio inossidabile (SS/SS) e due dischi di litio metallico (Li/Li), e sono state effettuate misure tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica. Infine, il separatore commerciale a base di fibra di vetro (GF/B Grade Whatman, Aldrich) è stato utilizzato come riferimento per confrontare i risultati ottenuti con le membrane elettrofilate. Sono stati condotti anche test elettrochimici per valutare le performance di questi separatori in semicella.

7.4 Elettroliti Innovativi a base di liquidi ionici

Il processo complessivo di sintesi dei liquidi ionici è stato condotto in fasi distinte ed eseguite (unicamente in acqua) secondo la seguente successione: 1) purificazione del materiale adsorbente (carbone attivo) mediante lavaggi consecutivi in acqua (il carbone è separato dal solvente acquoso per filtrazione); 2) sintesi di un composto intermedio (precursore) mediante reazione di addizione elettrofila (30-60 minuti a 70 °C) di un'ammina con opportuno alogenuro alchilico); 3) purificazione del precursore (in fase acquosa) mediante carbone attivo (miscelazione con carbone per tre ore e successiva filtrazione, al fine di ottenere una soluzione concentrata di precursore purificato); 4) reazione di scambio anionico (metatesi) della soluzione acquosa di precursore con sale di litio; 5) purificazione del liquido ionico mediante lavaggi in acqua (rimozione acqua per aspirazione); 6) essiccazione del liquido ionico (sotto vuoto a 110 °C per 15 ore). Il liquido ionico di riferimento è: N-butil-N-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide (PYR₁₄TFSI).

7.5 Manufacturing

Con la tecnica del dr. *Blade*, sono state realizzate diverse stese con $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ e $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$. Esse sono state prodotte partendo da un inchiostro con solvente acquoso e creando una sospensione con il materiale attivo e testando due tipi di binder, CMC e SBR, in vari rapporti relativi o ordine di inserimento dei componenti della miscela.

Entrambe le polveri non risultano bagnabili in H₂O perché si agglomerano sulla superficie e precipitano tutto sul fondo. Sulla base dell'esperienza precedente, è stato quindi utilizzato il Triton x-100 come disperdente per tutti gli elettrodi nella quantità di una goccia in 20 ml di H₂O. Nella formulazione dell'inchiostro l'obiettivo è stato quello di minimizzare la quantità di acqua per ridurre al minimo la variazione di volume che deriva dalla evaporazione dell'acqua in fase di asciugatura dell'elettrodo e che è la causa principale delle crepe.

CMC e SBR sono stati utilizzati come binder. I rapporti relativi tra materiale attivo, disperdente e binder complessivo sono rimasti costanti al valore del 5%, ad eccezione di un campione che è stato realizzato con CMC al 7,5% perché in percentuali più basse del binder il coating è risultato poco adeso e pieno di crepe. Anche alla percentuale di 7,5%, le stese di CMC, sebbene iù adese e compatte, non sono mai riuscite a fare oltre 7-8 cicli galvanostatici di carica e scarica a C/10. Nelle varie prove con CMC e SBR i risultati sono invece migliori con la composizione percentuale in peso tra CMC e SBR di 1:1 e 1:2.

L'inchiostro è stato depositato attraverso l'utilizzo di una ragla su un foglio di Al (spessore di 12 µm). La ragla è stata impostata ad una altezza dal foglio di 320 µm, e si sono ottenuti elettrodi secchi di spessore variabile attorno ai 110 µm. Le stese realizzate con SBR mostrano sempre una migliore omogeneità dell'altezza del coating con variazioni inferiori al 10%.

Il microscopio ottico ha evidenziato in tutte le prove, nonostante gli inchiostri siano sottoposti a un processo di defoaming dopo la miscelazione degli ingredienti, la formazione di bollicine che al momento dell'essiccazione sono responsabili dei fori che si vedono nella **Error! Reference source not found.** e "innescano la crepatura". La presenza di SBR in maggiore quantità, tuttavia riduce il fenomeno del "bubbling" e garantisce una superficie più compatta. Anche i risultati elettrochimici risultano migliori. Tuttavia, anche nel caso della stesa migliore, il materiale risulta molto instabile e a stento si raggiungono 20 cicli di carica e scarica a velocità C/10.

Per le attività relative alla stampa rotocalco, durante questa linea di attività, è stato effettuato lo studio di inchiostri a base di ossido misto di litio (LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂) (MA) ad elevate prestazioni. Per ottenere una buona qualità di stampa, non raggiunta nella precedente linea di attività (LA1.11), è stato condotto uno studio sistematico sulle formulazioni di inchiostri adatti alla stampa rotocalco, testando diversi binder, solventi, come acqua, isopropanolo (IPA), Dimetilsolfossido (DMSO) ecc., percentuali di secco, metodi e tempi di mescolamento, come riportato nella Tabella x.

Tabella 3 formulazioni di inchiostri a base di LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂

Contenuto secco %	Composizione del contenuto secco	solvente	BM	Viscosità	note
15	88% MA 6% super P 6% CMC	H ₂ O-IPA 90/10	no	90	Stamapto su Al con diversi trattam e tq anche aumentando IPA dà poca coprenza
15	88% MA 6% super P 6% CMC	H ₂ O-IPA 90/10	5'	270	Si inviscosisce è fortemente non newtoniano
15	80% MA 10% super P	H ₂ O-IPA 90/10	no	309	Non newtoniano Anche aggiungendo alcool fino al 60%

	10% CMC				
25	88% MA 6% super P 6% PVDF-HFP	cicloesanone	no	-	
15	88% MA 6% super P 6% PVDF-HFP	cicloesanone	no		M. A. e carbone vanno miscelati con ball-milling
5	88% MA 6% super P 6% PVDF-HFP	cicloesanone	no	290	Con super P ink si addensa
5	88% MA 6% super P 6% PVDF-HFP	Acetone/DMSO 70/30	no		Con super P ink si addensa
15	88% MA 6% Grafite 6% PVDF-HFP	cicloesanone	no		La Grafite tende a sedimentare
15	88% MA 6% Grafite 6% PVDF-HFP	Acetone/DMSO 70/30	no		
10	88% MA 3% super P 3% Grafite 6% PVDF-HFP	Acetone/DMSO 70/30	no		
10	88% MA 6% KJB 6% PVDF-HFP	Acetone/DMSO 70/30	no		
18	88% MA 6% KJB 6% PVDF-HFP	Acetone/DMSO 70/30	5'		Viscosità troppo bassa KJB non densifica anzi il tutto è slegato e si formano aggregati di polvere
>18 Concentrato per evaporazione del precedente (15minuti a 105°C)	88% MA 6% KJB 6% PVDF-HFP	Acetone/DMSO 70/30	5'	21	Stampato su Al trattato Corona dopo 5 layer l'ink rimuove il depositato che è comunque poco No blade No barr coating No drop casting Aggregati grossolani spolverano
22	88% MA 3% KJB 3% super P	cicloesanone	30'	95.5	Stampato 700/2 su Al trattato corona asciugatura interlayer e finale 100°C per 1h

	6% PVDF-HFP				15 e 20 layer
15	88% MA 3% KJB 3% super P 6% PVDF-HFP	cicloesano	30'		Stampato 700/2 su Al trattato corona asciugatura interlayer e finale 100°C per 1h 15 e 20 layer
22	88% MA 3% KJB 3% super P 6% CMC	H ₂ O/IPA 85/15	30'	180	Stampato 700/2 su Al trattato corona asciugatura interlayer e finale 100°C per 1h 15 e 20 layer
18	88% MA 3% KJB 3% super P 6% CMC	H ₂ O/IPA 85/15	30'	93	Stampato 700/2 su Al trattato corona asciugatura interlayer e finale 100°C per 1h 15 e 20 layer

Durante questo periodo sono stati anche prodotti e testati elettrodi a larga area usando Lioferrofosfato (LiFePO_4 , LFP) come materiale attivo, CMC come legante in modo da poter utilizzare acqua come solvente principale. Attraverso la metodologia del Capillary number unitario, è stato sperimentalmente determinato che il miglior inchiostro fosse quello contenente il 15% di contenuto solido. L'inchiostro è stato miscelato con ball-milling e stampato su fogli di alluminio, sovrapponendo fino a 15 strati per raggiungere il mass loading desiderato (circa 1.8 mg/cm^2). Sono stati così prodotti catodi aventi area pari a circa 20 cm^2 . Gli strati sono stati investigati dal punto di vista morfologico attraverso misure di microscopia a scansione elettronica con la quale si è anche effettuato uno studio statistico sulla superficie del catodo prodotto per verificarne l'omogeneità di distribuzione superficiale. Le performance elettrochimiche dell'elettrodo a base di LFP a larga area sono state studiate in pouch cell vs Li metallico. Per i suddetti elettrodi è stata ottenuta un'alta omogeneità e buone performance.

7.6 Prototipo batteria Li-ione

I prototipi litio-ione sono stati realizzati sovrapponendo, alternativamente, quattordici anodi bipolari ($8.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ventotto separatori (nastri in fibra di vetro aventi dimensioni $9.0 \text{ cm} \times 6.0 \text{ cm}$) e quindici catodi bipolari LiFePO_4 ($8.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$) (Figura 10). Durante l'assemblaggio, l'elettrolita LiTFSI-PYR₁₄FSI (25 ml in totale) è stato aggiunto ai separatori e agli elettrodi. Successivamente, il prototipo è stato tenuto sottovuoto per promuovere la penetrazione dell'elettrolita nei pori dei separatori ed elettrodi. Due linguette di alluminio sono state saldate ai collettori di corrente dell'anodo e del catodo. Successivamente, i prototipi sono stati alloggiati in contenitori costituiti da materiale multistrato (coffee-bag) che sono stati successivamente evacuati per 1 ora e termosaldati sottovuoto. I prototipi hanno una capacità nominale pari a 0.84 A h .

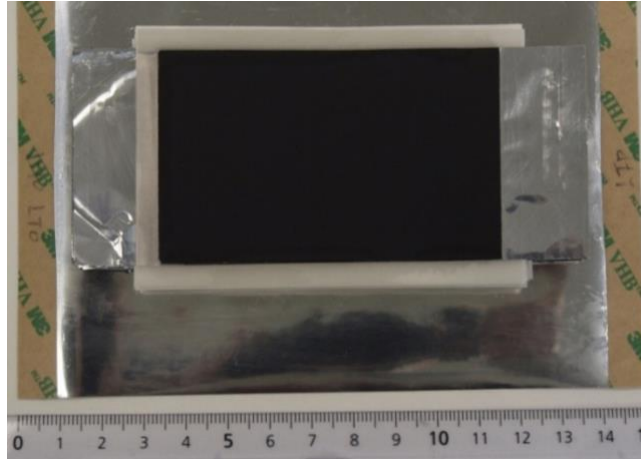


Figura 11 Immagine di prototipo di batteria litio-ione $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (capacità: 0.84 A h) prima della sigillatura sottovuoto.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze

9 Pubblicazioni scientifiche

- 2024 Montanino, M., Paoletti, C., De Girolamo Del Mauro, A., Sico, G. "Gravure printing for sodium-ion batteries manufacturing: a first attempt of printed cathode" Proceedings - 24th IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 8th I and CPS Industrial and Commercial Power Systems Europe, IEEE/IC and CPS Europe 2024, 2024
- 2024 Maria Montanino, Claudia Paoletti, Annalisa Aurora, Anna De Girolamo Del Mauro, Giuliano Sico Advances in gravure printed Li/Na batteries Poster @ nanoinnovation 2024
- 2024 Montanino, M., Paoletti, C., De Girolamo Del Mauro, A., Sico, G. Gravure-Printed Anodes Based on Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries 407, 10 Batteries, 2024, 10(11), 407
- 2024 Montanino, M., Paoletti, C., De Girolamo Del Mauro, A., Sico, G. Gravure Printed Composites Based on Lithium Manganese Oxide: A Study Case for Li-Ion Batteries Manufacturing 2400127, 413 Macromolecular Symposia, 2024, 413(4), 2400127

10 Eventi di disseminazione

- 2024 WS Salina 2024, presentazione orale
M. Montanino M. Montanino Stampa rotocalco per la produzione di batterie Litio-ione e Sodio-ione
- 2024 IEEEIC 2024, presentazione orale
M. Montanino Montanino, M., Paoletti, C., De Girolamo Del Mauro, A., Sico, G. "Gravure printing for sodium-ion batteries manufacturing: a first attempt of printed cathode"
- 2024 WS Limerik

- M. Montanino M. Montanino Gravure printing for batteries manufacturing Oral @ mathematical modelling for Li-ion batteries
- 2024 nanoinnovation 2024, presentazione orale
 - M. Montanino M. Montanino, C. Paoletti, A. Aurora, A. De Girolamo Del Mauro, G. Sico Gravure printed Lithium-ion batteries (LiBs): towards large area and high-performance materials
 - 28 - 29 Novembre 2024, Workshop on "Advanced Materials for the Energy Transition", L'Aquila (Italy), presentazione orale (invited).
 - V. Lombardi, A. Celeste, A. Santoni, P. Reale, S. Brutti, L. Silvestri "Development of Co-free Li-rich layered oxide materials to use as positive electrode in Li-ion batteries",
 - 1 - 3 ottobre 2024, Workshop "La Ricerca Di Sistema: Risultati Delle Attività Di Ricerca Sulle Tecnologie Di Accumulo Di Energia" Malfa -Isola Di Salina (Italy), presentazione orale.
 - Silvestri L. "Materiali catodici ad alta prestazione per Li-ione
 - 09 - 12 Giugno 2024, 37th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Stresa (Italy)", presentazione orale.
 - V. Lombardi, A. Celeste, E. De Santis, G. B. Appetecchi, S. Brutti, L. Silvestri "Co-free Li-rich Layered Oxide Materials as Positive Electrodes in Li-ion Batteries
 - 07 - 09 Febbraio 2024, 3rd Italian Workshop on Energy Storage (IWES 2024), Roma (Italy), presentazione orale.
 - A. Celeste, M. Tuccillo, S. Brutti and L. Silvestri " Li-rich layered oxides: towards more sustainable and high energy cathode materials for Li-ion batteries"
 - 10 - 12 ottobre 2023, evento ENEA presso la fiera internazionale per la promozione delle energie rinnovabili Zero Emission Mediterranean 2023 nella sessione "RFB: Research and new chemistries", presentazione orale.
 - Silvestri L. "From Li-ion batteries to new chemistries"
 - 17 - 21 Settembre 2023, Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI2023), Cefalù (Italy) , presentazione orale.
 - A.Celeste, G. Spanu, M. Tuccillo, F. Bozza, P. Reale, S. Brutti and L. Silvestri "Development of high capacity electrode materials for Li-ion batteries based on a sustainable approach"
 - 03 - 08 Settembre 2023, 74th meeting annuale dell'International Society of Electrochemistry, Lione (France), poster.
 - Celeste A., Tuccillo M., Brutti S., Silvestri L. " Li-rich layered oxides: towards more sustainable and high energy cathode materials for Li-ion batteries "

11 Riferimenti bibliografici

1. P. Reale, F. Rondino, M. Ottaviani, L. Silvestri, M. Moreno, A. Rufoloni, A. Santoni, "Crescita e caratterizzazione morfologica di nanofili di silicio su vari substrati", Report RdS_PTR2020_154

2. M. N. Obrovaca, and L. J. Krause, "Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder", *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(2), A103-A108.
3. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, C. Yi, "Carbon-silicon Core-shell nanowires as high-capacity electrode for lithium ion batteries", *Nano Lett.* 9(2009), 3370-3374.
4. C.K. Chan, R.Ruffo , S.S.Hong, R.A. Huggins, Y. Cui, "Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires" *Journal of Power Sources* 189 (2009) 34-39
5. Celeste A., Tuccillo M., Santoni A., Reale P., Brutti S., Silvestri, L. (2021). Exploring a co-free, li-rich layered oxide with low content of nickel as a positive electrode for li-ion battery. *ACS Applied Energy Materials*, 4(10), 11290-11297.
6. F. Rondino, M. Ottaviani, A. Rufoloni, L. Della Seta, V. Orsetti, P. Reale, A. Santoni, "Ottimizzazione dei parametri di crescita e caratterizzazione morfologica dei nanofili di silicio". Report RdS/2019