



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca di materiali anodici per batterie litio ione operanti in elettroliti organici convenzionali di più elevata energia rispetto a quelle sul mercato

*R. Marassi, F. Nobili, R. Tossici, M. Marinaro, A. Birrozzi, R. Raccichini*



UNIVERSITÀ  
DI CAMERINO

RICERCA DI MATERIALI ANODICI PER BATTERIE LITIO IONE OPERANTI IN ELETTROLITI ORGANICI  
CONVENZIONALI DI PIÙ ELEVATA ENERGIA RISPETTO A QUELLE SUL MERCATO

R. Marassi, F. Nobili, R. Tossici, M. Marinaro, A. Birrozzi, R. Raccichini (Università di Camerino, Scuola di Scienze e Tecnologie – Sezione Chimica)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

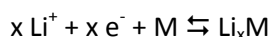
Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<i>Descrizione delle attività svolte e risultati</i> .....	5
<i>Preparazione e caratterizzazione di grafene ossido (GO) e grafene ossido ridotto (RGO)</i> .....	5
<i>Sintesi e caratterizzazione dei compositi Sn/ RGO</i> .....	11
<i>Sintesi e caratterizzazione di SnO<sub>2</sub>/ RGO/ PAA</i> .....	16
<i>Sintesi e caratterizzazione dei compositi Si/RGO</i> .....	20
<i>Sintesi e caratterizzazione dei compositi SbO<sub>x</sub>/RGO</i> .....	24
<i>Prodotti della ricerca</i> .....	26
<b>Conclusioni</b> .....	<b>27</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>28</b>
<b>Abbreviazioni ed acronimi</b> .....	<b>29</b>
<i>Allegato- Curriculum Università di Camerino (UNICAM)</i> .....	31

## Sommario

Il rapporto descrive il lavoro svolto per la preparazione e caratterizzazione di anodi per batterie litio ioniche costituiti da metalli (Si, Sn, Sb) capaci di formare leghe del tipo  $\text{Li}_x\text{M}$  con il litio secondo la reazione elettrochimicamente reversibile



dove  $x$  può assumere valori pari a 4.4 per Sn e Si e 3 per Sb con capacità teoriche pari a 993 mAh/g, 4200 mAh/g e 660 mAh/g rispettivamente. I problemi degli elettrodi costituiti da leghe metalliche sono essenzialmente dovuti alle variazioni di volume durante i processi di formazione delle leghe che possono raggiungere valori dell'ordine del 300% (Sn), 360 % (Si) e 200 % (Sb). Le variazioni di volume inducono stress meccanici sugli elettrodi che polverizzano progressivamente con rapida perdita di capacità. In letteratura si trovano moltissimi lavori in cui gli stress meccanici sono tamponati preparando elettrodi compositi nei quali le particelle metalliche sono supportate su matrici di varia natura capaci di compensare le variazioni di volume [1]. Sulla base di recenti lavori di letteratura [2-6] durante questa ricerca è stato utilizzato grafene come supporto per le particelle metalliche. Dal punto di vista strutturale il grafene (GNS) corrisponde a grafite completamente esfoliata: array bidimensionale di atomi di carbonio ibridizzati  $\text{sp}^2$  con uno spessore di un atomo. In quanto tale può essere considerato come il mattone fondamentale per tutte le forme allotropiche dei fullereni (buckyball, carbon nanotubes etc.) [7]. Proprietà fondamentali del grafene sono: (i) elevata area superficiale ( $\cong 2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), (ii) elevatissima conducibilità ( $\cong 64 \text{ mS cm}^{-1}$  circa 60 volte quella dei nanotubi).

Nel caso oggetto di questa ricerca nei compositi M/grafene, il grafene serve sia come materiale ad elevata conducibilità elettronica, sia come materiale che può intercalare litio ed allo stesso tempo può agire da tampone per minimizzare gli stress meccanici durante i processi di formazione/dissoluzione delle leghe metalliche. La sintesi dei nano compositi grafene-metallo è stata effettuata mediante impregnazione di grafene ossido (GO), preparato in laboratorio, con diversi tipi di sali. I gruppi funzionali (-OH, -COOH, -OOH) presenti sul GO possono ancorare per coordinazione gli ioni metallici che per successiva riduzione danno origine a nanoparticelle [6]. La procedura di preparazione è stata compiuta aggiungendo un sale ad una sospensione di GO in glicole etilenico. La sospensione è stata successivamente trattata con microonde. Il trattamento determina la riduzione del GO a RGO (Reduced Graphene Oxide) e la formazione di metalli ed ossidi metallici. A causa della disposizione casuale dei gruppi funzionali nel GO, le particelle risultanti sono uniformemente distribuite nella matrice di RGO che funziona da tampone per le variazioni di volume. Le polveri così ottenute sono state caratterizzate mediante SEM, TEM, XRD ed utilizzate per la preparazione degli elettrodi con tecnica doctor-blade.

I test elettrochimici sono stati condotti in celle a T con Li metallico come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento, fibra di vetro imbevuta con una soluzione 1M di  $\text{LiPF}_6$  in etilene carbonato/dimetile carbonato 1:1 in peso, (Merck LP30) come separatore. Le capacità specifiche ottenute a velocità di carica e scarica dell'ordine dei 100 mAh/g sono risultate pari a 600, 1000 e 400 per compositi di Sn, Si e Sb, rispettivamente.

## Introduzione

La ricerca ha riguardato la possibilità di sviluppare anodi a elevata capacità basati su metalli capaci di formare leghe con il litio. In linea teorica metalli come lo stagno, il silicio, l'antimonio o intermetallici hanno capacità molto superiori a quelle della grafite (372 mAh/g) dovute alla formazione di leghe del tipo  $Li_xM$  (dove  $x = 4.4$  per silicio e stagno, 3 per l'antimonio). In pratica la capacità utilizzabile è limitata dalla variazione di volume che accompagna la formazione della lega e compromette la stabilità meccanica degli elettrodi determinando fenomeni di polverizzazione, perdita di contatto e quindi di capacità reversibile. L'approccio seguito è stato quello di utilizzare grafene come supporto per i metalli. Dal punto di vista strutturale il grafene è una struttura bidimensionale costituita da un layer di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  con elevata area superficiale e conducibilità elettrica. Visti i metodi di preparazione per esfoliazione di grafite cristallina mediante ossidazione, il primo intermedio per la preparazione di grafene è il grafene ossido (GO) in cui la presenza di gruppi carbossilici, idrossilici, epossidici, etc. causa una espansione dei piani basali della grafite. Detti gruppi possono ancorare per coordinazione ioni metallici. La successiva riduzione/esfoliazione per via chimica o termica produce il cosiddetto grafene ossido ridotto (RGO) che intrappola particelle nanometriche di metalli od ossidi in una matrice carboniosa. RGO oltre ad intercalare direttamente litio, tampona gli stress meccanici dovuti alla formazione delle leghe  $Li_xM$  conferendo stabilità meccanica.

### *Descrizione delle attività svolte e risultati*

#### *Preparazione e caratterizzazione di grafene ossido (GO) e grafene ossido ridotto (RGO)*

Per la sintesi del grafene ossido (GO) è stato utilizzato il metodo Hummer modificato [8] in cui la grafite è ossidata per reazione con forti agenti ossidanti ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KMnO_4$  and  $H_2O_2$ ). L'ossidazione aumenta la distanza fra i piani basali introducendo gruppi ossigenati che hanno la funzione di esfoliare i piani della grafite superando le forze di Van der Waals tra i piani.

In una tipica preparazione si procede come segue:

- grafite (KS15 Timcal) e  $KMnO_4$  (3:18 g) sono dispersi in una miscela 9:1 di  $H_2SO_4/H_3PO_4$  concentrati (360:40 ml). La miscela di reazione è riscaldata fino a 50 °C e mantenuta a questa temperatura sotto agitazione per 12 ore e successivamente lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente.
- La miscela a temperatura ambiente è poi versata su ghiaccio (400 ml) insieme a 3 ml di  $H_2O_2$  al 30%.
- A riposo la miscela di reazione si separa in due fasi. La fase superiore, che contiene prevalentemente sali prodotti durante la reazione, è eliminata mentre la fase inferiore costituita da una sospensione colloidale di GO è filtrata su PTFE (dimensione dei pori 200 nm).
- Il filtro è lavato diverse volte con HCl (20%) e  $H_2O$  per eliminare i sali residui.
- Il materiale solido ottenuto è disperso in etanolo e coagulato con dietil-etero.
- Il materiale coagulato è poi estratto con etero di petrolio e portato a secco.
- Il GO ottenuto a partire da 3 g di grafite è pari a circa 3.5-4 g.

La procedura di sintesi del grafene ossido non è un processo particolarmente difficile; il workup al contrario, è abbastanza laborioso a causa della natura colloidale della sospensione di GO. Il metodo Hummer modificato, rispetto ad altre sintesi, permette di ottenere quantità maggiori di GO ed una migliore qualità del prodotto. La ragione principale è da ricercare nell'effetto combinato dei diversi agenti ossidanti utilizzati ( $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) [9]. Infatti, mentre  $KMnO_4$  e  $H_2SO_4$  hanno la funzione principale di formare i layers di grafene esfoliando la grafite,  $H_3PO_4$  agisce da "agente protettivo" evitando che i layers si

frantumino eccessivamente. La struttura e la formula elementare del grafene ossido non sono stati determinati con esattezza. Il GO si può però descrivere come un singolo o un insieme di layers costituiti da cicli aromatici contigui di carbonio interrotti da funzioni epossidiche, alcoliche, chetoniche, carboniliche e carbossiliche (Fig.1). Questa particolare struttura/composizione fa sì che il GO sia un isolante a carattere idrofilo. Il GO, preparato da polveri di grafite, visto il carattere idrofilo, può essere facilmente disperso in acqua.

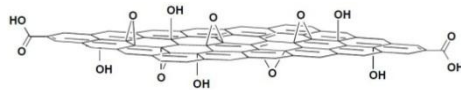


Fig. 1. Singolo layer di GO

Il RGO si ottiene a partire dal GO per riduzione. La riduzione [10] riconverte la struttura rendendo il prodotto parzialmente grafatico e quindi conduttivo e idrofobico. La riduzione del GO è effettuata tramite forno a microonde, sottoponendo il campione, in aria a temperatura ambiente, ad una radiazione di 900 W per 1 minuto [11]. È possibile notare durante il processo di riduzione che il GO si espande violentemente a causa dell'eliminazione di ossigeno ed acqua producendo scintille e fumo. Il prodotto finale, RGO, è una polvere nera e volatile. La riduzione tramite microonde ha il vantaggio di essere veloce ed economica. Il processo dura pochissimi minuti (a seconda della quantità di campione da ridurre) e non necessita di ulteriori agenti chimici per ottenere il prodotto puro. In Fig. 2 sono mostrati GO (a) e RGO (b) ottenuti dopo i processi di preparazione ed di riduzione in microonde.

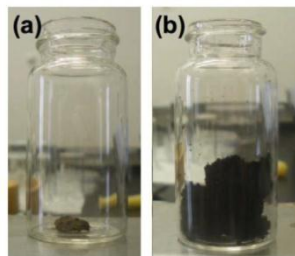


Fig.2 Campioni di GO (a) e RGO (b)

L'esatta struttura di GO è difficile da determinare. Quello che è certo è che in GO il reticolo aromatico continuo del grafene è interrotto da gruppi ossigenati come spiegato in precedenza. Questa caratteristica ed il grado di ossidazione conferisce al GO particolari caratteristiche che possono essere studiate utilizzando vari metodi. L'analisi elementare dei prodotti ottenuti non ha dato risultati affidabili vista anche la difficoltà di seccare completamente i campioni. Per questa ragione i materiali sono stati caratterizzati usando UV, FT-IR, Raggi-X, TEM e SEM.

Gli spettri UV-visibile sono stati registrati con uno spettrometro HP 8452A. L'analisi effettuata è solo di tipo qualitativo e non quantitativo, poiché gli spettri sono stati registrati su sospensioni acquose a concentrazione non nota. I picchi di assorbimento caratteristici del GO appaiono a 234 nm e a 300 nm.

(Fig.3).[12]. Le due lunghezze d'onda corrispondono rispettivamente alla transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$  del legame aromatico C-C e alla transizione  $n \rightarrow \pi^*$  del legame C=O. Entrambi i picchi mostrano uno shift batocromico dovuto alla coniugazione [13]. Lo spettro UV è stato registrato anche per la grafite e per RGO. Come previsto nello spettro di RGO, non sono presenti picchi di assorbimento ma solamente una assorbanza praticamente costante dovuta all'effetto di filtro delle particelle sospese. Lo stesso vale per la sospensione di grafite.

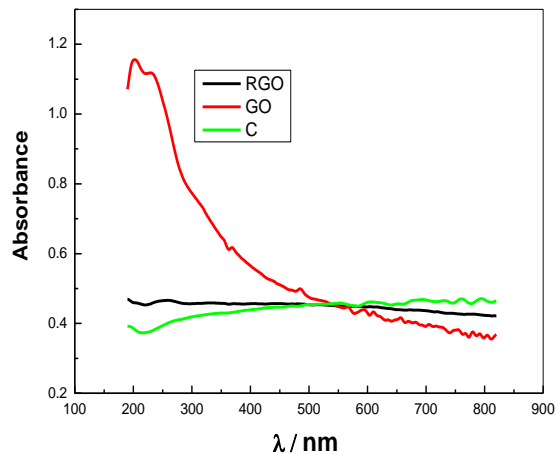


Fig. 3 Spettro UV per GO, RGO e grafite.

Gli spettri FT-IR sono stati registrati con uno Spettrofotometro Spectrum 100 FT-IR Perkin-Elmer nell' intervallo di frequenze compreso tra 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . Spettri tipici per GO e RGO sono mostrati in Fig. 4.

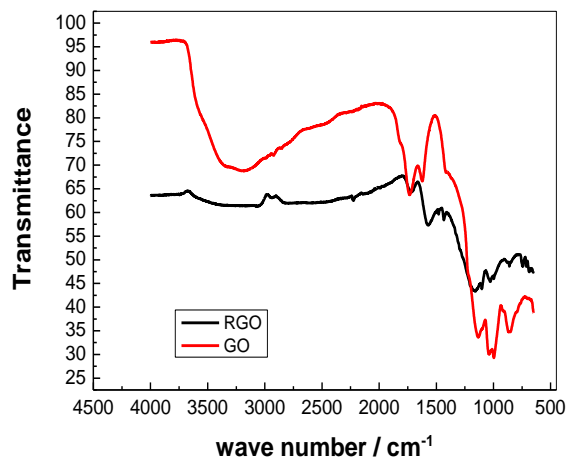


Fig. 4. Spettri FT-IR di GO (---) e RGO (---).

Lo spettro di GO è caratterizzato dalla presenza di bande tra 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  dovute allo stretching del carbonile C=O. La banda centrata a circa 3420  $\text{cm}^{-1}$  è ascrivibile allo stretching del legame O-H. Le vibrazioni dei legami C-C ibridizzati  $\text{sp}^2$  e non ossidati e di C-O appaiono tra 1590 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  e a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , rispettivamente [14, 15]. Nello spettro di RGO la banda relativa allo O-H è praticamente assente a causa della deossigenazione. Permangono evidenze di assorbimenti nelle zone di C=O e C-O che indicano una

presenza residua di questi gruppi anche dopo l'espansione. Sostanzialmente gli spettri sono in accordo con i dati di letteratura[16].

La morfologia dei composti è stata investigata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Cambridge Stereoscan 360 e tramite microscopia elettronica a trasmissione (TEM) con un microscopio JEOL 1010.

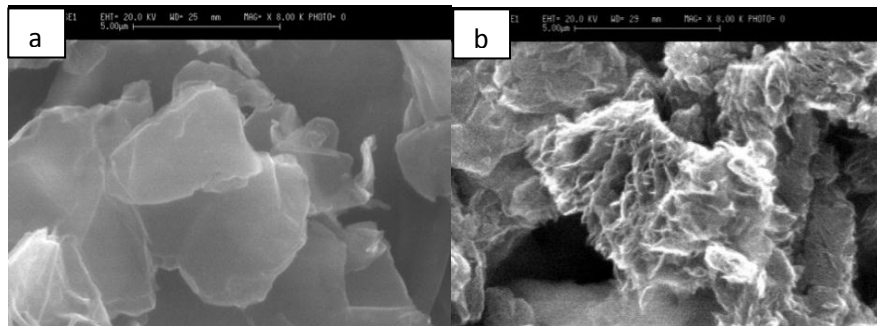


Fig. 5. Immagini SEM (8000X) di GO (a) e RGO (b).

Nelle micrografie SEM (Fig. 5a) GO si presenta sotto forma di scaglie che dimostrano che la struttura planare della grafite è stata interrotta. RGO si presenta come una struttura molto porosa (Fig. 5b). La presenza di strati, sia nel GO che nell'RGO, risulta evidente dalle micrografie ottenute al TEM (Fig.6). Una stima del numero dei layers singoli che compongono uno strato è stata ottenuta dalle micrografie TEM sulla base del fatto che lo spessore di un layer singolo di grafene è circa 0.57 nm. Il numero di layers presenti in ciascuno strato è di circa 10-20 [15].

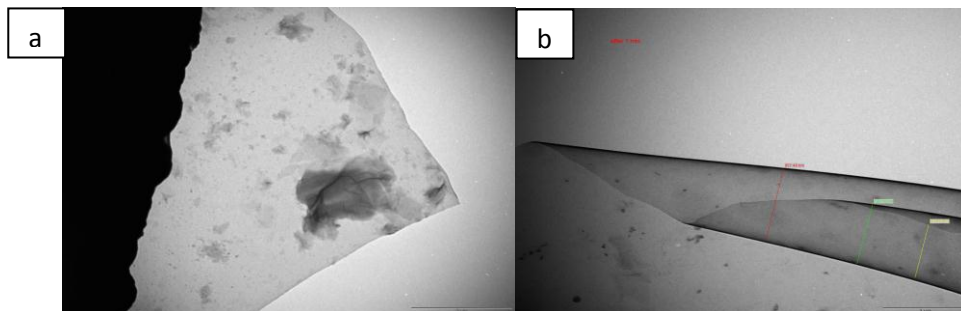


Fig. 6 Micrografie TEM per GO (a) e RGO (b).

La struttura dei composti è stata analizzata tramite diffrazione a raggi X utilizzando lo spettrometro Philips a geometria  $\theta/2\theta$  Bragg-Brentano con una radiazione Cu K $\alpha$  ( $\lambda= 1.54059 \text{ \AA}$ ). Gli spettri di diffrazione sono stati registrati tra 3° e 140° gradi nel range  $2\theta$ .

Nel pattern di diffrazione del GO (Fig. 7a) è chiaramente visibile il picco a  $9.84^\circ$  relativo al piano (002) del GO che corrisponde a una distanza tra i layer di grafene di circa  $8.98 \text{ \AA}$  [8, 17]. Per effetto dell'ossidazione la distanza tra i layer di grafene nella grafite aumenta passando da  $3.35 \text{ \AA}$  a  $8.98 \text{ \AA}$ . È evidente quindi che la struttura ha subito una consistente modifica. Nello stesso panel la linea rossa rappresenta lo spettro ottenuto nelle stesse condizioni di RGO. Lo stesso spettro amplificato è riportato in Fig. 7b. Come si può osservare il picco a  $9.84^\circ$ , caratteristico del GO, diminuisce notevolmente nello spettro



di RGO mentre compare una banda a  $24.5^\circ$  nella zona di frequenza caratteristica della grafite. Questo significa che il GO non è stato completamente esfoliato in fogli di grafene: i.e. la struttura è ancora parzialmente ossidata. La banda della grafite è molto ampia, a dimostrazione del fatto che ora i layer sono orientati in maniera random.

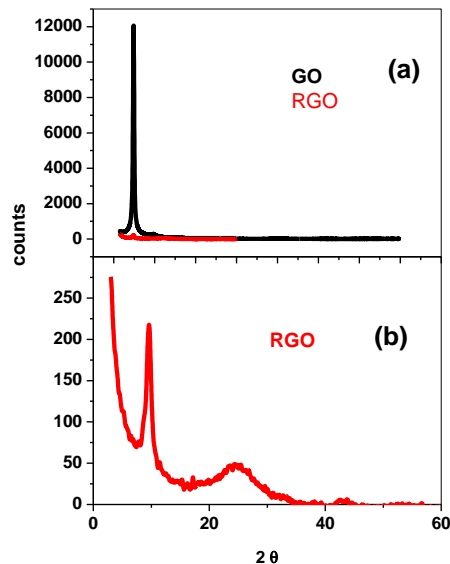


Fig. 7. Spettri di diffrazione di GO (a) e RGO.

Per la caratterizzazione elettrochimica gli esperimenti sono stati eseguiti utilizzando celle a T con litio metallico come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento ed un separatore in fibra di vetro Whatmann imbevuta di  $\text{LiPF}_6$  1M in EC:DMC 1:1. La composizione degli elettrodi, preparati con tecnica “doctor blade” su collettori di Cu è 80:10:10 componente attivo:PVDF:SuperP. Le modalità di preparazione degli elettrodi, la loro composizione ed il tipo di cella sono gli stessi, salvo casi particolari, per tutti i compositi che saranno descritti in seguito. I loading di materiale attivo per tutti gli elettrodi caratterizzati sono dell’ordine dei 1- 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Le capacità specifiche sono state calcolate sul peso del materiale attivo escludendo i contributi del binder e del SuperP.

In Fig.8 sono mostrati alcuni cicli di carica e scarica effettuati a differenti correnti specifiche con elettrodi costruiti utilizzando RGO come componente attivo. La Fig. 9 mostra le curve di capacità differenziale in funzione del potenziale.

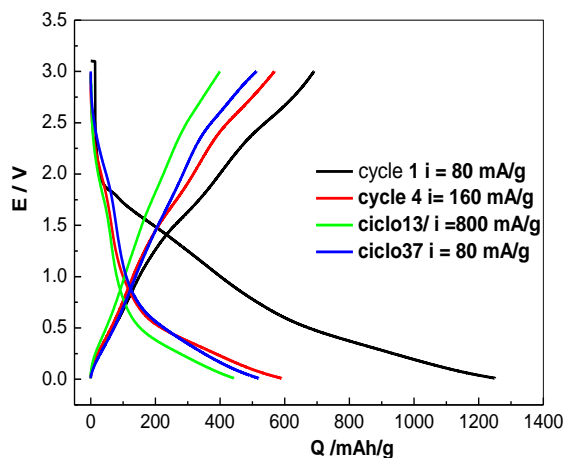


Fig. 8. Cicli galvanostatici a differenti correnti specifiche.

La capacità al primo ciclo è di circa 1250 mAh/g con una efficienza coulometrica pari al 55 %. La capacità in eccesso è da attribuirsi alla passivazione dell'elettrodo conseguente alla formazione del SEI (Solid Electrolyte Interphase). Dalla Fig. 9 si deduce che la formazione del SEI avviene nell'intervallo di potenziale 1.8-0.5 V vs Li e quindi a potenziali più anodici di quelli che si trovano normalmente in elettrodi di grafite (0.7-0.8 V). Questo fa pensare che, insieme alla riduzione del solvente, la formazione del SEI sia accompagnata da processi di riduzione di gruppi ossigenati residui presenti nel campione di RGO. Nessuna spiegazione soddisfacente è stata trovata per il picco presente a circa 1.8 V.

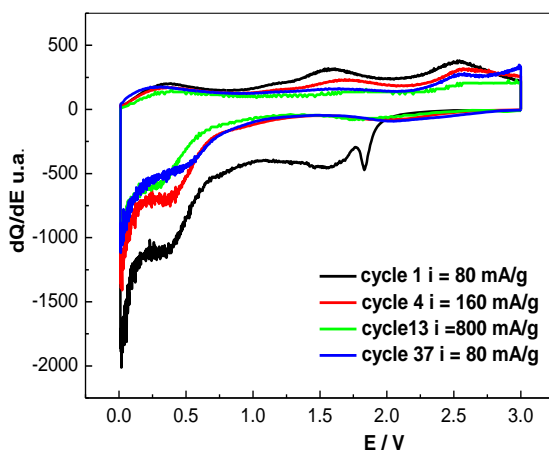


Fig. 9. Curve di capacità differenziale calcolate dai cicli galvanostatici in Fig. 8.

Le capacità nei cicli anodici e catodici dipendono chiaramente dalla velocità di carica e scarica [18, 19]. Dopo circa 40 cicli la capacità a 80 mA/g è dell'ordine di 400-420 mAh/g e scende a valori vicini a quelli della grafite per velocità di scarica più elevate.

La capacità di intercalare litio del RGO dipende in larga misura, oltre che dalla velocità di carica e scarica, dal numero di layer singoli dei componenti ciascuno strato [15]. E' quindi evidente che, oltre a risolvere i problemi di stabilità, lavoro addizionale è richiesto per la messa a punto del metodo di preparazione per ridurre il numero di layers presenti nell'RGO.

## Sintesi e caratterizzazione dei compositi Sn/RGO

Il meccanismo di formazione di compositi Sn/RGO a partire da GO è illustrato in Fig. 10. Quando una sospensione di GO è mescolata con una soluzione contenente ioni stagno i gruppi ossigenati nei layer di GO coordinano ioni  $\text{Sn}^{4+}$  [20-28]. A causa della distribuzione casuale dei gruppi funzionali ossigenati, gli ioni sono uniformemente distribuiti sulla superficie o ai bordi degli strati. La successiva esfoliazione di GO a RGO deposita  $\text{Sn}/\text{SnO}_2$  fra gli strati. A causa dello sviluppo di ossigeno durante il processo di esfoliazione, quale che sia la valenza dello stagno nel precursore in generale nel composito si formano ossidi.

Per la preparazione dei compositi sono stati utilizzati due sali di Sn ( $\text{SnCl}_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ ). In seguito è descritta la procedura di preparazione partendo dal precursore organometallico che è stato utilizzato per il suo ingombro sterico che, in fase di formazione del composito, dovrebbe espandere ulteriormente i piani di GO ed in fase di cottura in forno decomporre ricoprendo di carbone le particelle di  $\text{SnO}_x$ . In una tipica preparazione si procede come segue:

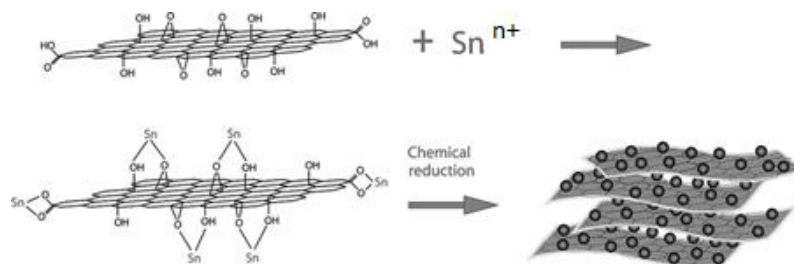


Figura. 10. Composito  $\text{SnO}_x/\text{RGO}$ .

- 139 mg di GO sono dispersi in 50 ml di glicole di etilene per sonicazione fino alla formazione di una sospensione stabile. La stessa procedura è stata seguita per preparare una soluzione di 2.476 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  ( $\approx 5$  mmol) in alcol etilico.
- La soluzione alcolica di  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  è aggiunta lentamente goccia a goccia alla sospensione di GO sotto vigorosa agitazione. La miscela risultante è sonicata per due ore.
- La miscela di reazione è posta in un forno a microonde ed irradiata con una potenza di 540 W per 10 minuti sotto agitazione.
- Il solido nero che si forma è separato dalla soluzione residua per filtrazione, lavato con etanolo per tre volte e seccato in aria a  $50^\circ\text{C}$ .
- Il solido è trattato in forno a  $500^\circ\text{C}$  in atmosfera  $\text{Ar}:\text{H}_2$  (95:5%) per due ore e lasciato raffreddare spontaneamente a temperatura ambiente.

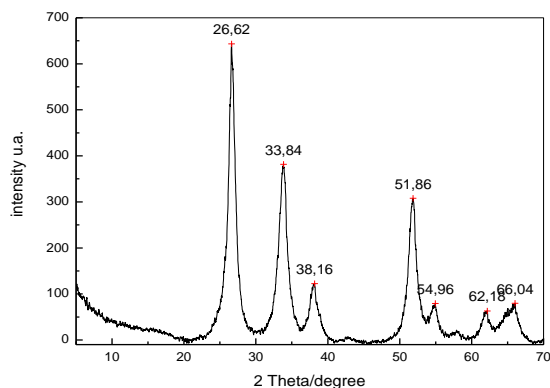


Fig. 11. Spettro di diffrazione di SnO<sub>2</sub>/RGO

Lo spettro di diffrazione a raggi X in Fig. 11 identifica il prodotto come SnO<sub>2</sub> anche se sono presenti deboli riflessioni che indicano la presenza di tracce di Sn e di SnO. L'analisi delle fasi, confrontata con i risultati ottenuti dall'analisi elementare, ha permesso di stimare il contenuto di Sn nell'ordine del 35-40% e di C intorno al 55%.

Gli elettrodi SnO<sub>2</sub>/RGO sono stati caratterizzati utilizzando diverse cicli galvanostatici effettuati con modalità e velocità diverse nel range 50-500 mA/g.

I risultati ottenuti utilizzando tre diversi elettrodi e tre diverse modalità sono presentati in Fig. 14 a-c. Tutte le curve sono relative a cicli alla velocità di 50 mA/g. Le curve si riferiscono ad elettrodi in cui la capacità anodica è stata limitata a 600 mAh/g (Fig. 14 a), 800 mAh/g (Fig. 14 b) e fra i cut-off 2-0.005 V (Fig. 14 c).

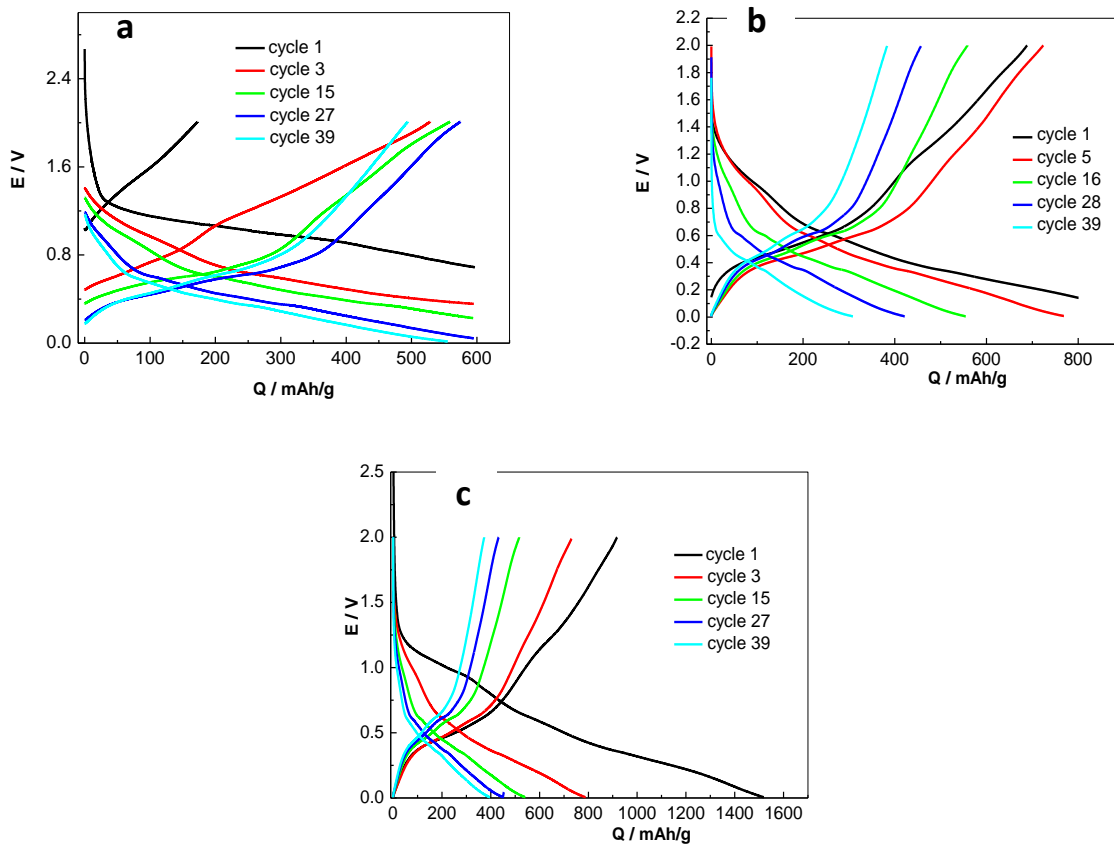


Fig. 12. Cicli galvanostatici a 50 mA/g limitati a 600 mAh/g (a), 800 mAh/g (b), 2-0.005 V vs Li (c).

Come si può osservare la capacità reversibile in scarica diminuisce molto rapidamente per gli elettrodi limitati a 800 mAh/g e fra 2-0.005 V. Nel caso degli elettrodi limitati a 600 mAh/g la capacità residua al 40° ciclo è pari a 593 mAh/g, contro i 390 degli altri due. La limitazione della capacità forza l'elettrodo a lavorare entro un intervallo di potenziale ristretto evitando una litiazione completa e quindi, probabilmente, parte dei fenomeni che portano alla polverizzazione con perdita di contatto delle particelle.

Una maggiore comprensione dei fenomeni che avvengono agli elettrodi si può ricavare dall'analisi delle curve di capacità differenziale mostrate in Fig. 13 a-c. In tutti gli elettrodi al primo ciclo catodico è prevista sia la formazione del SEI (Solid Electrolyte Interphase) e la riduzione totale o parziale dell'ossido a metallo. Il SEI è dovuto alla riduzione del solvente mentre la riduzione dell'ossido procede secondo la reazione



Nell' elettrodo limitato a 600 mAh/g l'onda a circa 0.9 V, che permane anche nei cicli successivi, indica che la formazione del SEI e la riduzione di SnO<sub>2</sub> non si completa al primo ciclo. I picchi relativi alla formazione/dissoluzione di leghe Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> diventano evidenti solo nei cicli successivi. Nell'elettrodo limitato a 800 mAh/g (Fig. 13 b) e limitato in potenziale (Fig. 13 c), al primo ciclo oltre al picco a 0.9 V si notano sia picchi nella regione 0.6-0.35 V che un'onda molto ampia al di sotto di 0.5 V. I picchi nella regione 0.6-0.35 V sono certamente attribuibile alla formazione almeno parziale leghe, mentre l'onda picco a potenziali meno anodici (che termina con un picco vicino al cut-off di 0.005V) è attribuibile a processi di intercalazione ed

accumulo superficiale di litio nel grafene. Da notare come, con l'aumentare del numero dei cicli, questa onda tende a scomparire tramutandosi in un elevato e quasi piatto background.

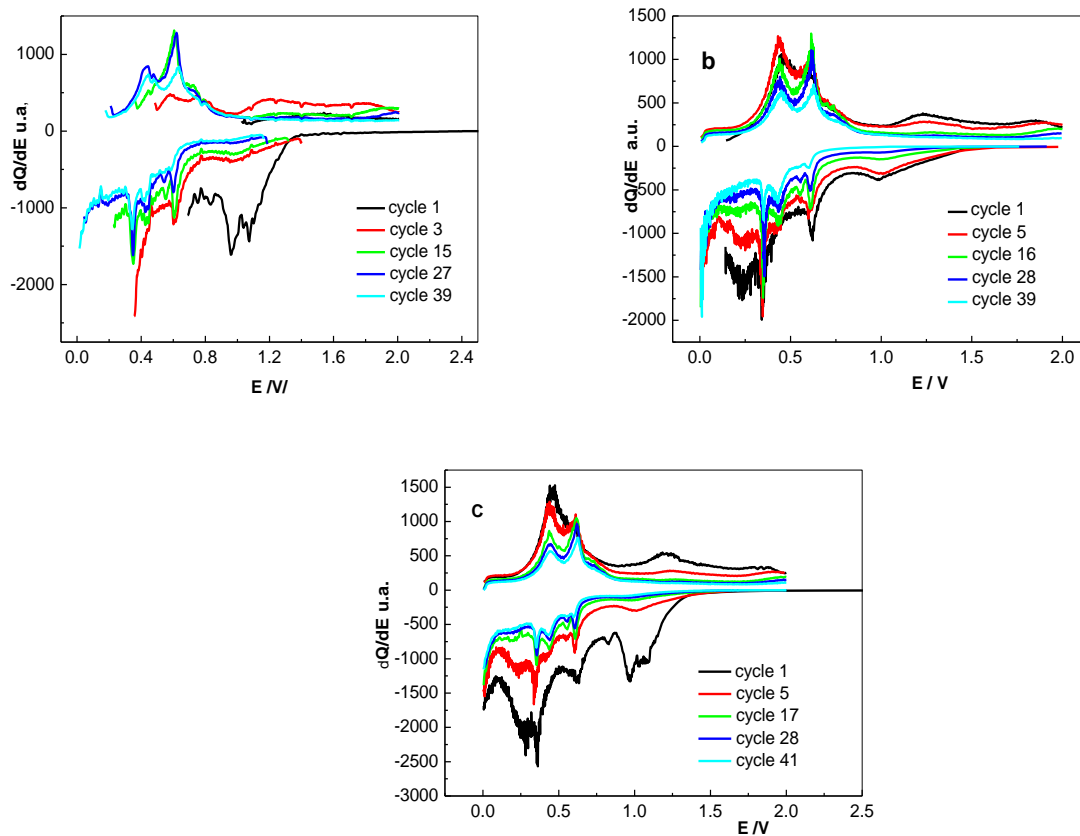


Fig. 13. Curve di capacità differenziale dei cicli a  $I = 50 \text{ mA/g}$  per elettrodi limitati a  $600 \text{ mAh/g}$  (a)  $800 \text{ mAh/g}$  (b) e non limitati (c).

La Fig. 14 riporta in dettaglio la curva di capacità differenziale relativa al ciclo 27° dell'elettrodo limitato a  $600 \text{ mAh/g}$  in cui sono evidenziati i potenziali dei picchi sicuramente attribuibili alla formazione delle diverse leghe. Nello specifico le coppie di picchi  $0.360\text{-}0.426 \text{ V}$  (media  $0.393 \text{ V}$ ),  $0.433\text{-}0.607 \text{ V}$  (media  $0.520 \text{ V}$ ) e  $0.600\text{-}0.731 \text{ V}$  (media  $0.665 \text{ V}$ ) sono da imputare alla formazione e dissoluzione delle leghe  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$ .

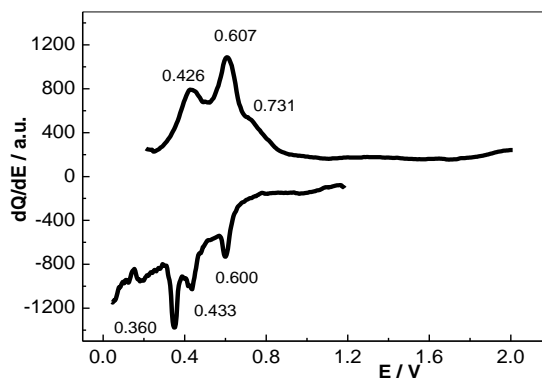


Fig. 14. Curva di capacità differenziale.

Più specificatamente, la coppia 0.360-0.426 V è attribuibile alla formazioni di  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  e  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  i cui potenziali di plateau sono molto vicini e compresi fra 0.420 e 0.485 V [29]. In maniera simile la coppia di picchi a 0.433-0.607 può essere attribuita alla formazione/dissoluzione di  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$  ed infine la coppia 0.660-0.731 a  $\text{LiSn}$ .

Dalla discussione precedente è chiaro che ulteriori studi sono richiesti per la completa comprensione dei processi che avvengono al primo ciclo e che coinvolgono la formazione del SEI e la riduzione dell'ossido. E' inoltre interessante notare che i picchi relativi alla formazione delle leghe sono presenti anche a fine vita degli elettrodi. Questo significa che lo Sn continua a lavorare anche quando gli elettrodi hanno perso molto della capacità iniziale.

La Fig. 15 mostra i profili galvanostatici a diversi valori di velocità di scarica. Le curve sono state eseguite in sequenza (5 cicli a ciascuna velocità seguiti da un ciclo a 50 mA/g) e le curve mostrate sono quelle relative al 5° ciclo relativo a ciascuna velocità di scarica. Come si può osservare nell'elettrodo limitato a 600 mAh/g (Fig. 15 a) in catodica la capacità è praticamente costante su valori pari a circa 600 mAh/g fino a velocità di carica/scarica di 200 mA/g e decade a circa 320 mAh/g quando la velocità passa a 500 mA/g . Gli elettrodi limitati a 800 mAh/g e fra i potenziali 0.005-2 V (Fig. 15b-c) perdono capacità molto rapidamente ad ogni incremento di velocità. I comportamenti diversi si riflettono sulle curve di capacità differenziale. Tutti i potenziali dei picchi catodici si spostano verso valori più negativi a causa della polarizzazione degli elettrodi e la quantità di Li intercalata conseguentemente diminuisce. I corrispondenti picchi anodici si spostano a valori più positivi.

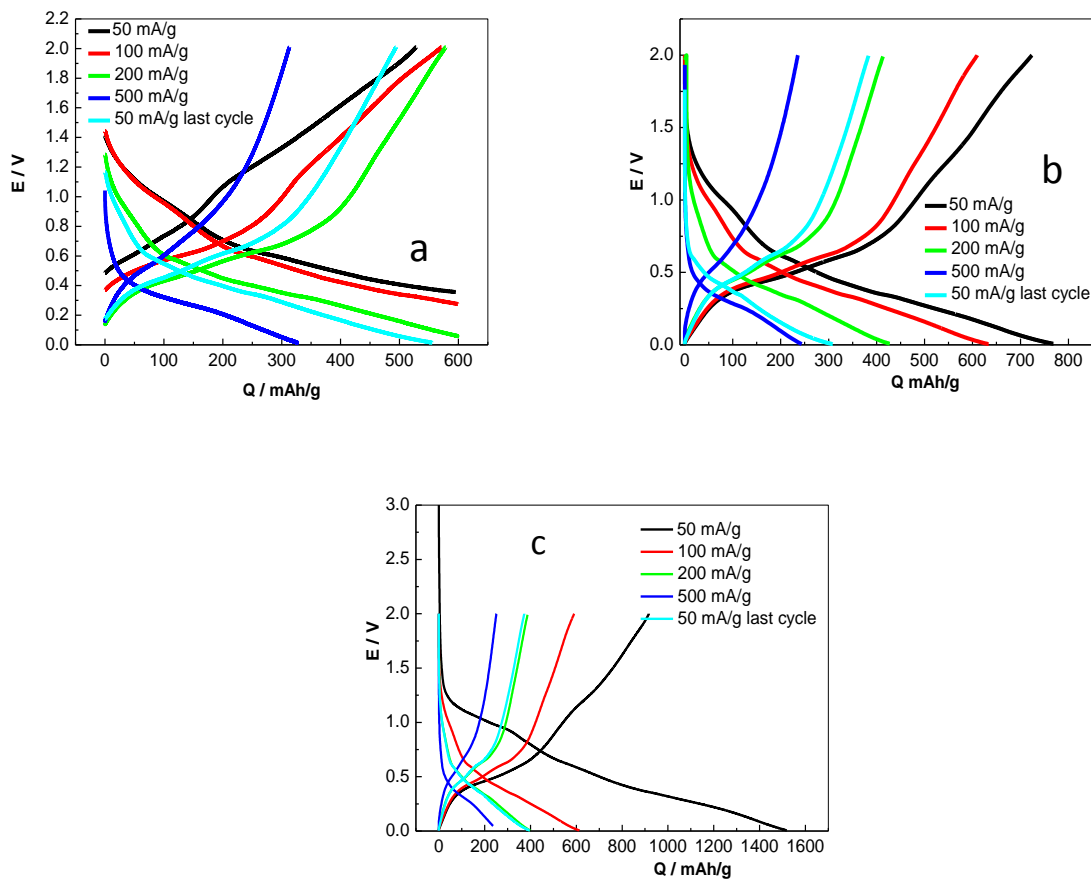


Fig. 15. Cicli a differenti correnti specifiche per gli elettrodi limitato a 600 mAh/g(a), limitato a 800 mAh/g, non limitato (c).

Le immagini SEM degli elettrodi prese all'inizio e post-mortem indicano che il degrado è legato anche a modificazioni della morfologia del deposito elettrodico. Questo è evidente dalle micrografie in Fig. 16 a e b in cui si nota che la struttura ad aggregati degli elettrodi non ciclati diventa lamellare dopo ciclazione. Le immagini in retrodiffusione in Fig. 17a,b dimostrano che le particelle di Sn, ben distribuite prima della ciclazione, si aggregano in particelle più grandi ed eventualmente si separano dal supporto.

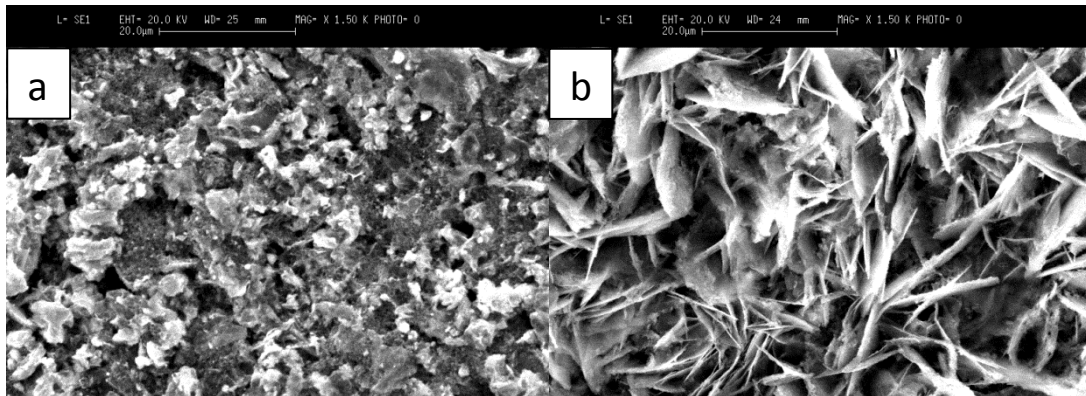


Fig. 16. Immagine SEM prima (a) e dopo (b) i cicli.

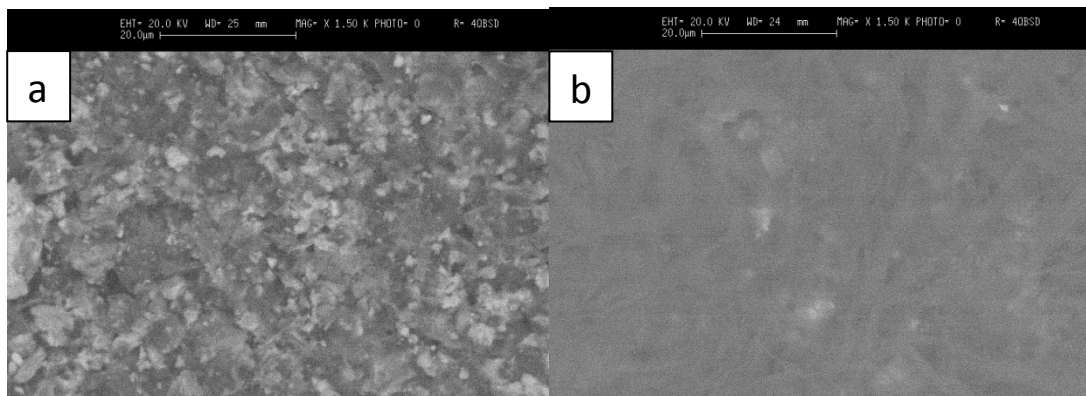


Fig. 17. Immagini SEM ottenute tramite elettroni retrodiffusi prima (a) e dopo (b) i cicli.

### Sintesi e caratterizzazione di SnO<sub>2</sub>/RGO/PAA

RGO può essere funzionalizzato con un polimero che agisce nello stesso tempo come binder fra i diversi layer di GO e da punto di ancoraggio per gli ioni metallici. Per la sintesi del composito SnO<sub>2</sub>/RGO/PAA è stata operata dapprima una funzionalizzazione del GO mediante Acido Poliaccrilico (PAA) [30] seguita da reazione con (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, esfoliazione e trattamento in forno in atmosfera riducente.

La sintesi può essere riassunta come segue:

- 0.255 g di Grafene Ossido (GO) sono dispersi in ≈ 100 mL di glicole etilenico (EG) (≈ 2.5 mg/mL) mediante vigorosa agitazione per 15 minuti. La dispersione così preparata è quindi sonicata a temperatura ambiente per 2 ore.
- 0.924 g di Acido Poliaccrilico (PAA) sono solubilizzati in ≈ 25 mL di EG (Glicole di Etilene) per circa 2 ore mediante vigorosa agitazione ad una temperatura di 50°C. La soluzione di PAA è quindi aggiunta alla sospensione di GO in condizioni di vigorosa agitazione. Il tutto è lasciato a sonicare per circa 3 ore.



- 4.704 g of  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  sono dispersi in  $\approx 40$  mL di EG mediante agitazione vigorosa per almeno 30 minuti o comunque fino alla completa dissoluzione del precursore.
- La soluzione del precursore è aggiunta goccia a goccia alla sospensione di GO funzionalizzato con PAA in condizioni di vigorosa agitazione. Completata l'aggiunta del precursore, il tutto è lasciato a sonicare per circa 3 ore.
- La soluzione ottenuta è quindi posta in un forno a microonde per essere irradiata sotto continua agitazione ad una potenza di 540W per 20 minuti in maniera tale da convertire parzialmente il GO a Grafene Ridotto (RGO) ed il  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  ad  $SnO_2$ .
- Il solido nero ottenuto è quindi separato dalla restante soluzione mediante filtrazione e lavato con 80 mL di etanolo. Il solido è quindi posto in un forno da vuoto per 4 ore a  $50^\circ C$ .
- Il prodotto essiccato è trattato in forno a  $800^\circ C$  in atmosfera riducente di  $Ar/H_2$  per 2 ore, lasciato raffreddare fino  $30^\circ C$ . In questa fase le nanoparticelle di  $SnO_2$  si depositano e stabilizzano sulla matrice grafenica che a sua volta subisce un'ulteriore riduzione. Contemporaneamente parte dell'ossido si riduce a metallo.

La Fig. 18 mostra l'immagine SEM della polvere nanocomposita  $SnO_2/RGO/PAA$ . La polvere risulta composta da aggregati di strati a dimensioni omogenee. Le corrispondenti immagini in retrodiffusione mostrano una distribuzione omogenea del metallo.

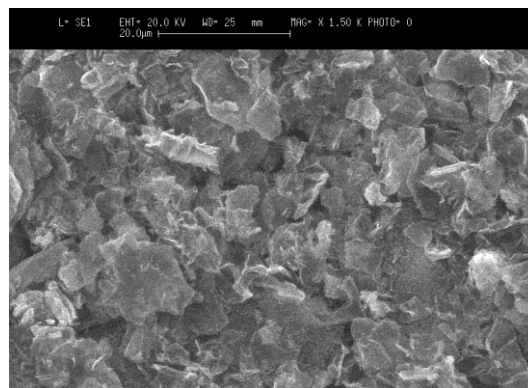


Fig. 18. Immagini SEM  $SnO_2/PAA/RGO$ .

La struttura del composito è stata caratterizzata mediante diffrazione di raggi X. Il diffrattogramma del prodotto di sintesi è mostrato in Fig. 19. I picchi tipici dello  $SnO_2$ ,  $SnO$  ed  $Sn$  [26] sono rispettivamente indicati come (\*), (|) e (+).

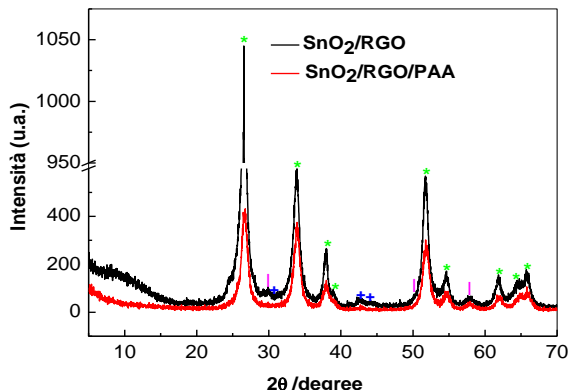


Fig. 19. Diffrattogrammi dei prodotti SnO<sub>2</sub>/RGO/PAA e SnO<sub>2</sub>/RGO. Sorgente Cu Kα, λ=1.54 Å.

Dalla sovrapposizione dello spettro del composito SnO<sub>2</sub>/PAA/RGO con quello del composito SnO<sub>2</sub>/RGO è possibile notare che a livello strutturale le due sintesi risultano essere sostanzialmente identiche eccetto per la banda a 2θ≈10° dovuta alla maggior presenza di carbone amorfo. Anche in questo caso, il contenuto di Sn è stato stimato dell'ordine del 35-40%.

Gli elettrodi per la caratterizzazione elettrochimica sono stati preparati come indicato in precedenza. Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate in termini di capacità specifica con ripetuti cicli galvanostatici profondi di carica-scarica tra 0.005 V e 2 V a 4 diverse correnti specifiche (50 mA/g, 100 mA/g, 200 mA/g, 500 mA/g) ed in termini di stabilità alla ciclizzazione (100 cicli profondi a 500 mA/g). La Fig. 20 mostra il comportamento dell'elettrodo a valori di corrente tra 50 mA/g e 500 mA/g, mentre le Fig. 21a,b mostrano i profili di carica/scarica E vs Q e i profili differenziali dQ/dE vs E per alcuni cicli.

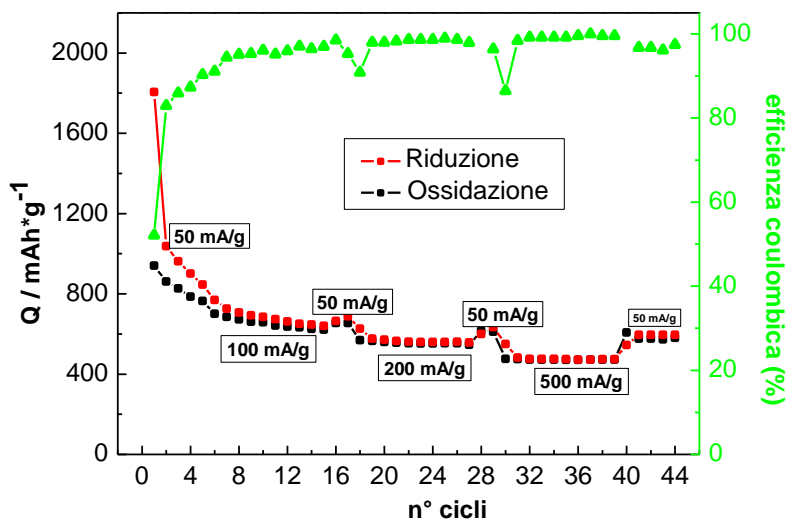


Fig. 20. Capacità in carica/scarica dell'elettrodo SnO<sub>2</sub>/RGO/PAA

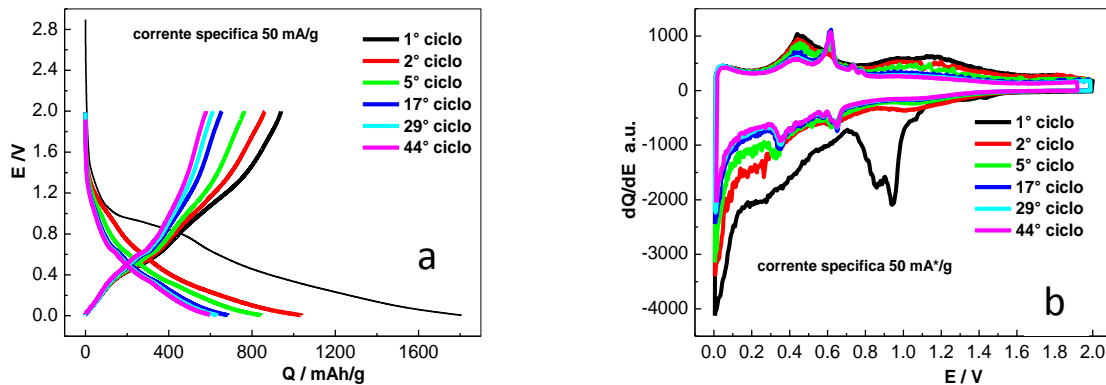


Fig. 25. Profili  $E$  vs  $Q$  (a) e  $dQ/dE$  vs  $E$  (b) dell'elettrodo  $\text{SnO}_2/\text{RGO}/\text{PAA}$ .

Dai profili galvanostatici della Figura 25a è possibile osservare una capacità irreversibile del primo ciclo pari a  $\approx 770$  mAh/g dovuta alla formazione del SEI alla superficie dell'elettrodo e alla riduzione dell' $\text{SnO}_2$ . Durante i primi 5 cicli a 50 mA/g (capacità media di  $\approx 850$  mAh/g) e i seguenti 10 cicli a 100 mA/g (capacità media di  $\approx 650$  mAh/g) è possibile notare un decremento sistematico della capacità dell'elettrodo probabilmente dovuto alla morfologia dello stagno che non è stabilizzato in maniera ottimale dalla matrice grafenica durante le fasi di formazione/dissoluzione delle leghe.

Dall'analisi differenziale in Fig. 25b è possibile osservare dei segnali irreversibili tra 1.1 V e 0.8 V dovuti a processi irreversibili di riduzione degli ossidi di stagno e alla formazione dello strato di passivazione dell'elettrodo. I processi relativi alla formazione di composti Li-Sn sono ascrivibili alla presenza dei picchi in riduzione a  $\approx 0.64$  V e  $\approx 0.35$  V ed in ossidazione ai picchi a  $\approx 0.43$  V e  $\approx 0.61$  V. Sia per la formazione del SEI che per la riduzione dell'ossido valgono le stesse considerazioni fatte per il composito  $\text{SnO}_2/\text{RGO}$ .

Lo stesso tipo di elettrodo è stato ciclato per 100 volte alla velocità di 500 mA/g per verificarne la stabilità a lungo termine. Come è possibile vedere in Fig. 26 l'elettrodo perde gradualmente capacità passando da circa 470 mAh/g al secondo ciclo a circa 440 mAh/g al centesimo ciclo.

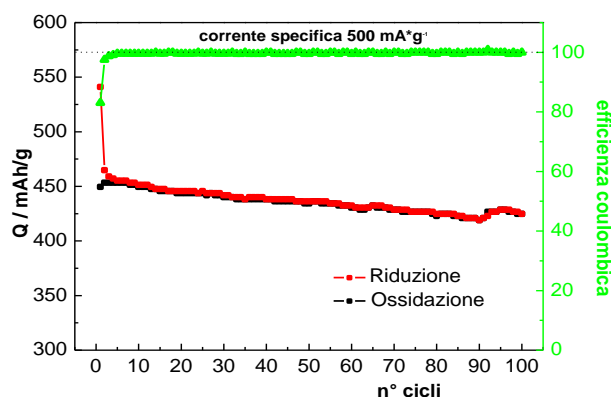


Figura 26. Stabilità dell'elettrodo GSN14\_C a 500 mA/g.

Anche se altri studi sono richiesti, sembra che questi elettrodi siano più stabili dei corrispondenti elettrodi  $\text{SnO}_2/\text{RGO}$ . Le limitazioni, di natura cinetica, potrebbero essere migliorate lavorando sulla preparazione delle polveri.

## Sintesi e caratterizzazione dei compositi Si/RGO

Per la preparazione di compositi Si/RGO sono state seguite due strategie di sintesi.

- Composito Si/RGO1: riduzione di una miscela formata da GO e  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{Si}$ .
- Composito Si/RGO2: riduzione di una miscela formata da GO e polvere nanometrica commerciale di silicio.

**Si/RGO1.** La sintesi del composito Si/RGO1 è stata effettuata modificando una procedura proposta in letteratura per la sintesi di un nanocomposito grafene/ $\text{SnO}_2$  [21]. Ad una sospensione GO in GE ottenuta per sonicazione è stato aggiunto acetato di silicio  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{Si}$  con un rapporto in peso Si:C 3:7. La miscela è stata tenuta a riflusso a  $T = 190^\circ\text{C}$  per 6 ore. Il prodotto risultante è stato filtrato, lavato con etanolo e acqua deionizzata e seccato sotto vuoto a  $T = 60^\circ\text{C}$ . Il prodotto finale di riduzione Si/RGO1 è stato ottenuto per trattamento in forno tubulare in atmosfera riducente ( $\text{H}_2:\text{Ar}$  5:95 v/v%) a  $T = 500^\circ\text{C}$  per 2 ore.

**Si/RGO2.** La sintesi è stata eseguita seguendo la procedura suggerita da Li et al. [31] a partire da nanoparticelle di Si commerciale ( $\approx 40\text{ nm}$ , Alfa). Le particelle sono state esposte all'aria per una notte per formare uno strato superficiale idrofilo di ossido e poi disperse in acqua mediante sonicazione. Alla sospensione è stato aggiunto GO, il tutto è stato sonicato per oltre 60 min. Il prodotto solido ottenuto è stato filtrato e seccato. Il prodotto finale Si/RGO2, che si presenta come una polvere grigio/verde, è stato ottenuto per riduzione in forno a  $T = 700^\circ\text{C}$  per 2 ore sotto flusso di  $\text{H}_2:\text{Ar}$  5:95.

### Si/RGO1

Dall'analisi elementare del composito Si/RGO1 risulta che il prodotto contiene C:Si nelle proporzioni 77.1:22.9 % in peso.

In Fig. 27 sono mostrate le micrografie SEM del composito ottenute da elettroni secondari (Fig. 27a) retro-diffusi (Fig. 27b). Le immagini confermano che i grani di Si (spot chiari) sono ben dispersi nella matrice di carbone. La maggiore parte del Si è di dimensioni sub-micrometriche. Sono inoltre presenti alcuni aggregati con dimensioni nel range 1-5  $\mu\text{m}$ . L'analisi EDX di diversi spot ha confermato la presenza di silicio.

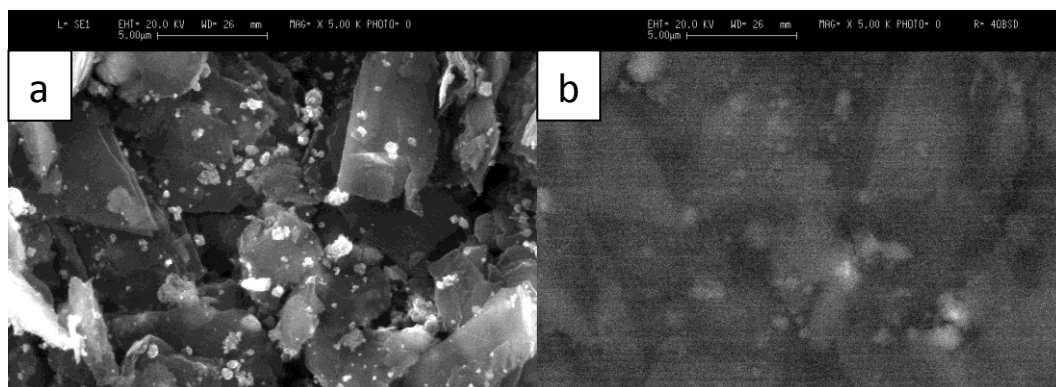


Fig. 27. Immagini SEM del composito Si/RGO1: polvere SA: (a) elettroni secondari; (b) elettroni retro-diffusi.

L'immagine SEM in Fig. 28 mostra la morfologia degli elettrodi Si/RGO1 preparato come descritto per gli altri elettrodi su supporto di rame. L'immagine riproduce la morfologia del composito iniziale (Fig. 27 a) in termini di distribuzione e dimensioni delle particelle di Si.

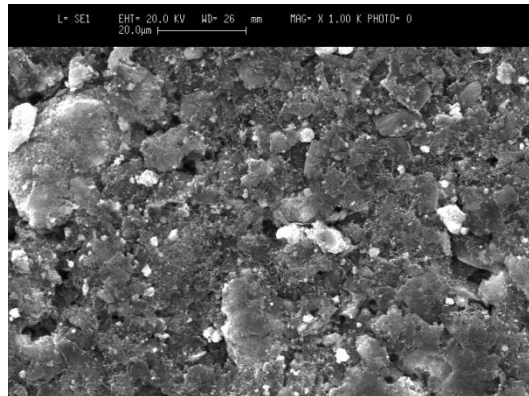


Fig. 28. Immagine SEM (elettroni secondaria) dell'elettrodo SA\_1.

Le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi sono state valutate mediante cicli galvanostatici effettuati a diversi valori di corrente specifica nell'intervallo di potenziale 0.01-1.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La Fig. 29 mostra il comportamento dell'elettrodo a valori di corrente tra 50 a 500 mA/g, mentre le Fig. 30a,b mostrano i profili di carica/scarica E vs Q e i profili differenziali dQ/dE vs E per alcuni cicli.

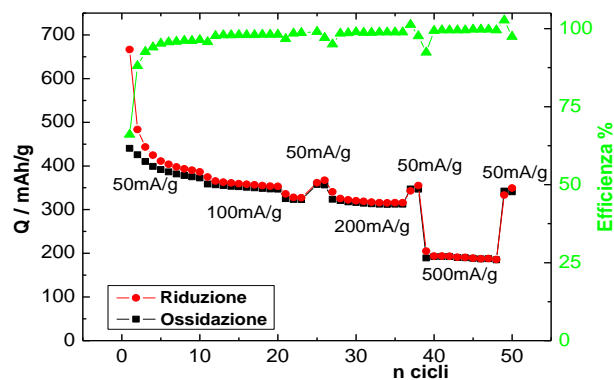


Fig. 29. Capacità in carica/scarica dell'elettrodo SA\_1.

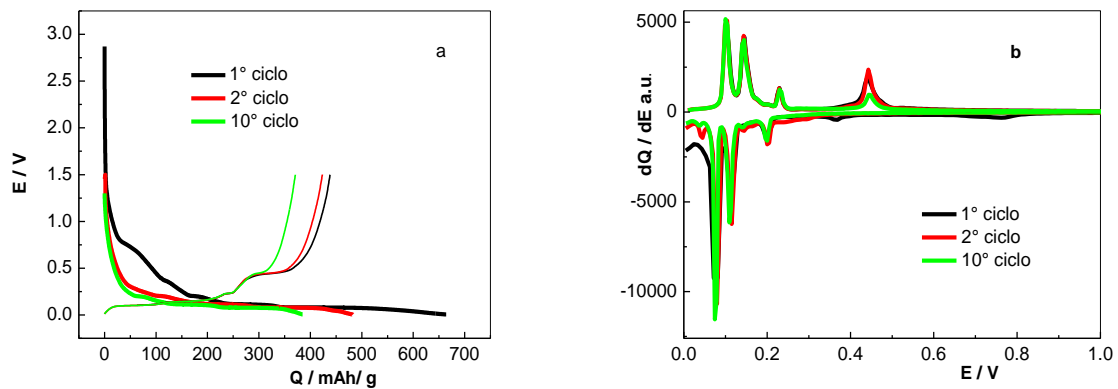


Figura 31. Profili E vs . Q (a) e dQ/dE vs. E (b) dell'elettrodo Si/RGO1

La perdita di capacità irreversibile al primo ciclo, pari a circa 180 mAh/g, corrisponde ad un'efficienza coulometrica di circa il 60%. Durante i cicli iniziali i valori di capacità reversibile sono superiori a 400 mAh/g, e poi decadono velocemente a valori paragonabili, o più bassi, rispetto a quelli di anodi di grafite convenzionali.

I profili galvanostatici E vs Q e differenziali dQ/dE vs E mostrano che: (a) in queste condizioni sintetiche il carbone è formato principalmente come grafite ordinata; (b) il Si nei cicli iniziali fornisce un contributo alla capacità scambiando reversibilmente ioni  $\text{Li}^+$  (con una stechiometria attesa  $4.4 \text{ Li}^+ + 4.4 \text{ e}^- + \text{Si} \rightleftharpoons \text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ), come confermato dal picco a circa 0.4 V nella scansione anodica (Fig. 31b); dopo 10 cicli, la maggior parte della capacità associata al Si è persa, mostrando come la dispersione del Si e la morfologia dell'elettrodo non siano particolarmente stabili.

### Si/RGO2

Dall'analisi elementare del composito Si/RGO2 risulta che il prodotto contiene C:Si nelle proporzioni 13.1:77.9 % in peso. Il contenuto stimato di Si è probabilmente minore a causa della presenza di  $\text{SiO}_2$  alla superficie delle nanoparticelle che è molto difficile da eliminare anche con trattamenti in atmosfera riducente a temperature più elevate.

La struttura del composito è stata caratterizzata mediante diffrazione di raggi X (XRD). Il diffrattogramma è mostrato in Fig. 32. I picchi tipici del Si sono indicati seguendo la notazione di Miller ([111], [220], [311]) mentre la gobba a  $2\theta=26.7^\circ$  è caratteristica del carbone grafenico formatosi dalla non completa riduzione di RGO.

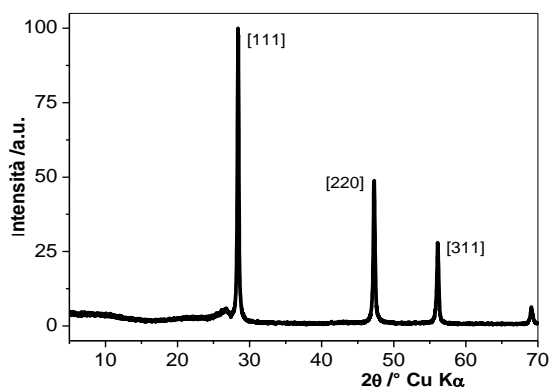


Figura 32. Diffrattogramma di Si/RGO2.

Le immagini TEM (Fig. 33a,b) mostrano come la maggior parte del Si nanometrico sia finemente disperso tra i fogli di RGO. Alcune delle nanoparticelle sono disperse presenti come aggregati porosi di dimensioni micrometriche.

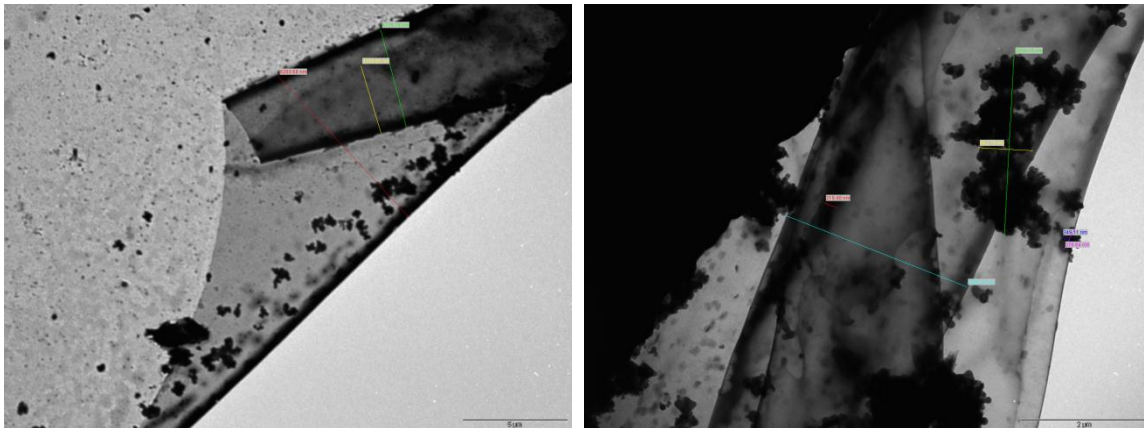
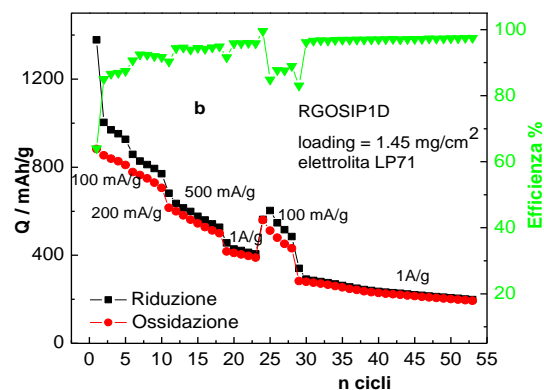
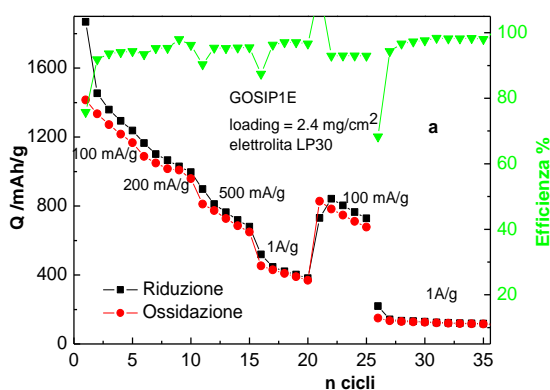


Fig. 33. Immagini TEM della polvere Si/RGO nanocomposita GOSI.

Varie celle sono state assemblate con i compositi preparati e ciclata a diverse velocità, con elettroliti e carichi diversi di componente attivo per  $\text{cm}^2$ . Gli andamenti della capacità in funzione del numero di cicli di carica e scarica sono mostrati in Fig. 34 a, b, c per gli elettrodi denominati GOSIP1E (loading  $2.4 \text{ mg/cm}^2$ ), RGOSIP1D (loading  $1.45 \text{ mg/cm}^2$ ), RGOSIP1L (loading  $1.6 \text{ mg/cm}^2$ ).

Per tutti gli elettrodi si possono osservare le seguenti caratteristiche:

- i) l'efficienza coulometrica al primo ciclo è di circa il 60% (70% per la cella GOSIP1E), con una perdita irreversibile pari a circa il 40%. Questo valore, seppur superiore a quello che si riscontra negli anodi di grafite convenzionale, è comunque relativamente basso rispetto a quello che si osserva comunemente in altri anodi a lega (es. Li-Sn);
- ii) durante i cicli successivi continuano a verificarsi delle perdite di capacità irreversibile, probabilmente a causa degli stress meccanici dovuti ai fenomeni di espansione e contrazione del volume associati ai processi di formazione/dissoluzione delle leghe Li/Si. L'efficienza sale progressivamente da circa 90% a valori superiori al 95%, indicando che la morfologia degli elettrodi tende a stabilizzarsi;
- iii) l'efficienza è costantemente più elevata a rate di carica/scarica più elevati, avvicinandosi al 98~99% per valori di corrente specifica di  $1 \text{ A/g}$ . Considerando che a valori più elevati di corrente corrisponde una maggiore polarizzazione ohmica che limita la quantità  $x$  di  $\text{Li}^+$  che può reagire con Si formando  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $0 < x < 4.4$ ), si può supporre che i maggiori stress meccanici che minano la stabilità dell'elettrodo siano causati dalla formazione del composto completamente litiato  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ . Arrestare la riduzione a valori di  $x < 4.4$ , per esempio limitando gli elettrodi in capacità, potrebbe essere una via da perseguire per limitare i fenomeni di variazione di volume e stabilizzare l'elettrodo, migliorandone l'efficienza e la vita ciclica.





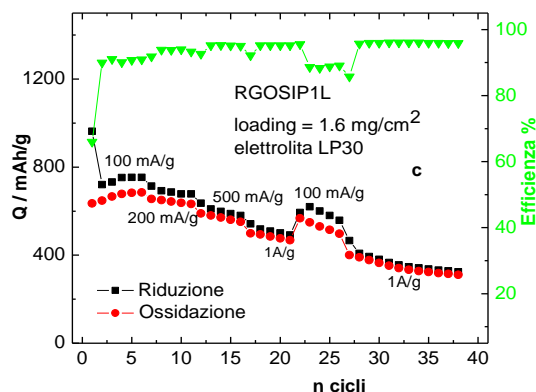


Fig. 34. Capacità in carica/scarica degli elettrodi GOSIP1E, RGOSIP1D, RGOSIP1L.

iv) al 5° ciclo effettuato a 100 mA/g i valori assoluti di capacità sono compresi tra 1200 mAh/g (GOSIP1E) e 700 mAh/g (RGOSIP1L), mentre al 20° ciclo, effettuato a 1 A/g le capacità variano tra 400 mAh/g (GOSIP1E, RGOSIP1D) e 500 mAh/g (RGOSIP1L). Questo suggerisce che, probabilmente, a livello macroscopico la dispersione del Si negli elettrodi non è del tutto omogenea. È interessante osservare come per l'elettrodo RGOSIP1L con il valore più basso di carico di Si per  $\text{cm}^2$ , i valori di capacità siano molto più stabili. Questo suggerisce la possibilità di ottimizzare il carico di Si nei composti in fase di sintesi per ottenere un buon compromesso tra capacità e stabilità degli elettrodi;

v) quando sono applicati n cicli a 1 A/g dopo aver effettuato le prove ai vari rate, la capacità per le celle GOSIP1E e RGOSIP1D decade abbastanza rapidamente a circa 200 mAh/g, mentre il valore per la cella RGOSIP1L al 38° ciclo è ancora superiore a 300 mAh/g. Questo dato conferma che a minori valori di capacità e minore contenuto di Si corrisponde una maggiore reversibilità dei processi di carica/scarica.

vi) generalmente utilizzando l'elettrolita LP30 ( $\text{LiPF}_6$  1M in EC:DMC 1:1) si ottengono valori di efficienza più elevati che con l'elettrolita ternario LP71 ( $\text{LiPF}_6$  1M in EC:DMC:DEC 1:1:1). L'ottimizzazione dell'elettrolita potrebbe quindi essere una strada per migliorare l'efficienza e la stabilità degli elettrodi.

### Sintesi e caratterizzazione dei composti $\text{SbO}_x/\text{RGO}$

Tra tutti i vari elementi formanti leghe con il Litio, l'antimonio ha suscitato particolare interesse a causa del voltaggio di formazione/dissoluzione della lega a  $\approx 0.8$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  e della significativa capacità di immagazzinamento del Li (660 mAh/g) mediante formazione di  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Durante la conversione  $\text{Sb} \rightarrow \text{Li}_3\text{Sb}$  è possibile osservare una variazione di volume del 200% che può generare la rottura e distacco del materiale attivo dal collettore dell'elettrodo portando così ad un decremento delle prestazioni elettrochimiche con conseguente perdita di capacità nei cicli di carica/scarica [34]. L'approccio utilizzato in letteratura per ovviare a questo è lo stesso sperimentato con gli altri metalli che formano leghe. Da notare come lo studio sia stato abbastanza limitato a causa del poco tempo a disposizione.

Per la sintesi del composto è stata operata dapprima una riduzione parziale del GO e  $\text{SbCl}_3$  che è stata poi portata a termine per la formazione del nanocomposito tra ossido di grafene ridotto (RGO) e  $\text{SbO}_2$  formatosi durante la riduzione del precursore di antimonio.

La procedura di sintesi può essere riassunta come segue:

- 0.160 g di GO sono dispersi in  $\approx 40$  mL di glicol etilenico (EG) ( $\approx 4$  mg/mL) mediante agitazione vigorosa per 15 minuti. La dispersione così preparata viene quindi sonicata a condizioni ambiente per 3 ore in maniera tale da ottenere una sospensione stabile di GO.



- 0,152 g of  $\text{SbCl}_3$  ( $\approx 0,67$  mmol) sono solubilizzati in  $\approx 40$  mL di EG mediante agitazione vigorosa per almeno 30 minuti o comunque fino alla completa dissoluzione del precursore.
- La soluzione di  $\text{SbCl}_3$  è aggiunta goccia a goccia alla sospensione di GO in condizione di agitazione vigorosa. Completata l'aggiunta del precursore, il tutto viene lasciato a sonicare per circa 2 ore.
- La soluzione ottenuta viene quindi posta in un forno a microonde e irradiata sotto continua agitazione ad una potenza di 540 W per 15 minuti. Questo processo consente la conversione parziale del GO a Grafene Ridotto (RGO) e la formazione di  $\text{SbO}_2$  a partire da  $\text{SbCl}_3$  [35].
- Il precipitato ottenuto è separato dalla restante soluzione mediante filtrazione, sottoposto a lavaggio con circa 30 mL di etanolo e seccato in forno da vuoto per circa 4 ore a  $50^\circ\text{C}$ .
- Il prodotto essiccato è quindi posto in forno a  $500^\circ\text{C}$  in atmosfera riducente di  $\text{Ar}/\text{H}_2$  per 2 ore e lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente. In questa fase le nanoparticelle di  $\text{SbO}_2$  si depositano e stabilizzano sulla matrice grafenica che a sua volta subisce un'ulteriore riduzione [36].

In Fig. 35 sono riportate le immagini SEM di uno strato elettrodo prima dell'uso. Dalle immagini da elettroni secondari si evidenzia la presenza di una struttura porosa lamellare.

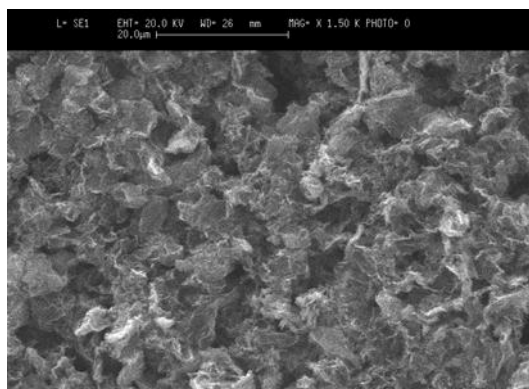


Fig. 35. Immagine SEM di un elettrodo Sb/RGO

L'analisi delle linee di fluorescenza EDX effettuata su più spot rivela la presenza del Sb. Il segnale principale a circa e 3.60 KeV corrispondono alla linea di emissione  $\text{L}\alpha_1$  del Sb. Lo spettro XRD del campione è difficilmente interpretabile perché esistono vari ossidi di antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) e lo spettro ottenuto mostra riflessioni appartenenti a tutti gli ossidi. Questo significa che la procedura seguita nella preparazione dà origine a una miscela di ossidi difficile da quantificare.

Le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi sono state valutate in termini di capacità specifica con ripetuti cicli galvanostatici profondi di carica-scarica tra 0.005 V e 2 V a 6 diverse correnti specifiche (50 mA/g, 100 mA/g, 200 mA/g, 500 mA/g, 1 A/g, 2 A/g) ed in termini di stabilità al ciclaggio (100 cicli profondi a 500 mA/g). Il contributo del Sb alla capacità reversibile dell'elettrodo è dato dai processi reversibili di inserzione/deinserzione del Li che avvengono presumibilmente secondo l'equazione:



La Fig. 36 mostra il comportamento dell'elettrodo a valori di corrente tra 50 mA/g e 2 A/g, mentre le Fig. 37a,b mostrano i profili di carica/scarica E vs Q e i profili differenziali  $dQ/dE$  vs E per alcuni cicli.

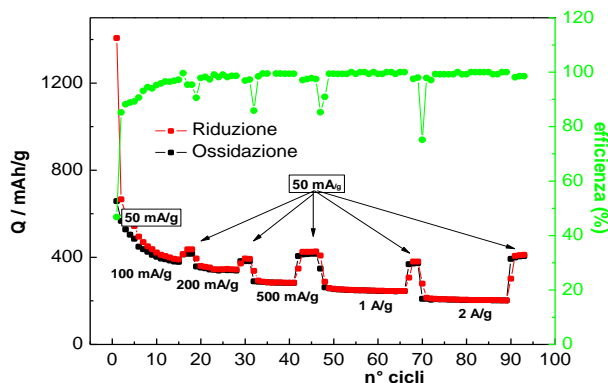


Figura 36. Capacità in carica/scarica dell'elettrodo GSB\_5.

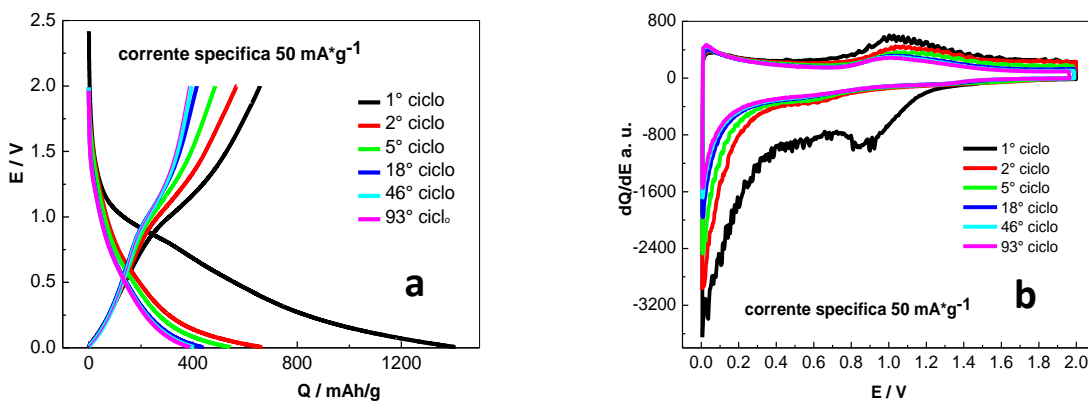


Figura 37 . Profili E vs Q (a) e dQ/dE vs E (b) dell'elettrodo Sb/RGO.

Dai profili galvanostatici della Figura 37 a è possibile osservare una capacità irreversibile del primo ciclo pari a  $\approx 740$  mAh/g dovuta alla formazione del SEI alla superficie dell'elettrodo e alla riduzione degli ossidi di antimonio.

Durante i primi 5 cicli a  $50$  mA/g (capacità media di  $\approx 500$  mAh/g) e i seguenti 10 cicli a  $100$  mA/g (capacità media di  $\approx 400$  mAh/g) è possibile notare un decremento sistematico della capacità dell'elettrodo all'aumentare della corrente specifica. E' tuttavia da notare che la capacità persa durante i cicli ad elevata corrente specifica viene recuperata quando la stessa viene riportata al valore iniziale di  $50$  mA/g. Questo significa che il decremento di capacità reversibile dopo i primi cicli di stabilizzazione è probabilmente legato a problemi cinetici piuttosto che alla stabilità del composito.

Dalla Fig. 37b si rileva al primo ciclo un intenso picco irreversibile a  $0.9$  V [37] dovuto alla contemporanea formazione del SEI e della lega. Nei cicli successivi al primo, i processi relativi alla formazione di leghe  $Li_xSb$  sono ascrivibili alla presenza del picco in riduzione a  $\approx 0.60$  V ed in ossidazione al picco a  $\approx 1.00$  V. Ulteriori studi sono necessari per migliorare le prestazioni degli elettrodi.

### Prodotti della ricerca

1. M. Marinaro, M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, L. Damen, R. Marassi, "A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for Li-ion batteries", J. Power Sources 222(2013)66-71.

2. M. Marinaro, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, "Microwave-assisted" synthesis of Super-P Cu nanoparticles as conductive agent for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes for Li-ion batteries", inviato *Electrochimica Acta*.

## Conclusioni

Dall'analisi dei risultati ottenuti si evince che l'approccio utilizzato per la preparazione dei compositi M/RGO ha prodotto risultati promettenti, anche se il poco tempo a disposizione non ha permesso di ottimizzare le varie procedure. A basse velocità di carica/scarica in pratica tutti gli elettrodi hanno capacità superiori a quelle della grafite. I problemi che richiedono successive ricerche sono essenzialmente legati all'ottimizzazione dei vari processi che portano alla formazione degli strati elettrodici. In sintesi i vari punti che richiederanno altro lavoro sono i seguenti:

- Standardizzazione del processo di preparazione di GO. Il grado di esfoliazione della grafite (numero di layers presenti in ciascun strato) dipende in maniera critica dalle varie fasi della preparazione: (i) tempo e temperatura dei processi di ossidazione; (ii) modalità di separazione del prodotto dalla miscela di reazione; (iii) modalità di riduzione/esfoliazione di GO a RGO. Tutti questi processi devono essere ottimizzati.
- Dalla qualità del GO dipende anche la sua capacità di "ancorare" gli ioni metallici e quindi anche il rapporto carbone/metallo nel prodotto finale.
- Nella quasi generalità dei casi i compositi contengono ossidi. Questo implica una capacità irreversibile al primo ciclo dovuta alla riduzione dell'ossido a metallo. La formazione di ossidi non è evitabile visto lo sviluppo di ossigeno durante la fase di esfoliazione. Tuttavia un'ottimizzazione dello step di cottura in forno in atmosfera riducente potrebbe portare ad una diminuzione del contenuto di ossidi nel composito eliminando tutta o parte della capacità irreversibile legata alla trasformazione  $\text{M}_x\text{O}_y$  a M.
- Tutti gli elettrodi hanno limitazioni di tipo cinetico che determinano polarizzazione e quindi perdita di capacità a velocità di carica/scarica elevate. In genere questo tipo di limitazioni dipende dalla morfologia degli elettrodi e dalle dimensioni delle particelle. Un'ottimizzazione del processi ed interventi sulla formulazione/preparazione degli strati elettrodici (pressatura / porosità, cambio del tipo di binder) potrebbe migliorare la cinetica dei processi elettrodici.

## Riferimenti bibliografici

1. W.J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, 196 (2011), 13-24.
2. J. Liang, W. Wei, D. Zhong, Q. Yang, L. Li, L. Guo, "One step synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and its application as anode material for Li-Ion batteries", *Applied Materials and Interfaces*, 4 (2012), 454-459
3. L. Zhang, L. Jiang, H. Yan, W.D. Wang, W. Wang, W. Song, Y. Guo, L. Wan, "Mono dispersed SnO<sub>2</sub> nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-Ion batteries", *Journal of Material Chemistry*, 20 (2010), 5462-5467.
4. K.H. Kima, D.W. Jung, V.H. Phama, J.S. Chung, B.S. Kong, J. K. Lee, K. Kimd, E.S. Oh, "Performance enhancement of Li-ion batteries by the addition of metal oxides (CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/solvothermally reduced graphene oxide composites", *Electrochimica Acta*, 69 (2012), 358-361.
5. S. Chen, P. Chen, M. Wu, D. Pan, Y. Wang, "Graphene supported Sn-Sb@carbon core-shell particles as a superior anode for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 12 (2010), 1302-1306.
6. M. Lang, L. Zhi, "Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009), 5871-5878.
7. T. Geim, K. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6 (2007), 183-191.
8. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, "Improved synthesis of graphene Oxide", *ACS Nano*, 4 (2010) 4606-4814.
9. M.A. Rafiee, W. Lu, A. V. Thomas, A. Zandiatashbar, J. Rafiee, J.M. Tour, N. A. Koratkar, "Graphene Nanoribbon Composites", *ACS Nano*, 12 (2010), 7451-7420.
10. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R. Kaner, "A chemical route to graphene for device applications", *Nano Letters*, 7 (2007), 3394-3398.
11. V. Shridar, J. Jeon, I. Oh, "Synthesis of graphene nano sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation", *Carbon*, 48 (2010), 2953-2957.
12. G. Wang, B. Wang, J. Park, "Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method", *Carbon*, 47 (2009) 68-72.
13. J. I. Paredes, S. Villar-Rodils et al., "Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents", *Langmuir*, 24 (2008), 10560-10564
14. S. Stankovich, R. Piner et al., "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets", *Carbon*, 44 (2006), 3342-3347.
15. P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, "Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 3909-2914.
16. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", *Nature Nanotechnology*, 3 (2008), 101-105.
17. H. Su, S. Choi, S. H. Huh, "X-Ray diffraction patterns of thermally reduced graphene", *Journal of the Korean Physical Society*, 57 (2010), 1649-1652.
18. P. Guo, H. Song, X. Chen, "Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), 1320-1324.
19. D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang, Z. Jiao, "Li Storage Properties of disordered Graphene nanosheets", *Chemistry of Materials*, 21 (2009), 3136-3142.
20. G. Wang, B. Wang, X. Wang, J. Park, S. Dou, H. Ahn, K. Kim, "Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries", *Journal of Material Chemistry*, 19 (2009), 8378-8384.
21. Z. Du, X. Yin, M. Zhang, Q. Hao, Y. Wang, T. Wang, "In situ synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite and their application as anode material in lithium ion battery", *Materials Letters*, 64 (2010), 2076-2079.

22. S. Paek, E. Yoo, I. Honma, "Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure", *Nano Letters*, 9 (2009), 72-75.
23. X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. Stoller, R. Ruoff, "Reduced graphene oxide/tin oxide composite as enhanced anode material for lithium ion batteries prepared by homogenous coprecipitation", *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 6473-6477.
24. B. Zhao, G. Zhang, J. Song, Y. Jiang, H. Zhuang, P. Liu, T. Fang, "Bivalent tin ion assisted reduction for preparing graphene /SnO<sub>2</sub> composite with good cyclic performance and lithium storage capacity", *Electrochimica Acta*, 56 (2011), 7340-7346.
25. J. Liang, W. Wei, D. Zhong, Q. Yang, L. Li, L. Guo, "One step synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and its application as anode material for Li-Ion batteries", *Applied Materials and Interfaces*, 4 (2012), 454-459.
26. Z. When, S. Cui, H. Kim, S. Mao, K. Yu, G. Lu, H. Pu, O. Mao, J. Chen, "Binding Sn-based nanoparticles on graphene as the anode of rechargeable lithium-ion batteries", *Journal of Material Chemistry*, 2012 (22), 3300-3306.
27. F. Courtel, E. A. Baranova, Y. Abu-Lebdeh, I.J. Davidson, "In situ polyol-assisted synthesis of nano-SnO<sub>2</sub>/carbon composite materials as anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 2355-2361.
28. S. Chen, Y. Wang, H. Ahn, G. Wang, "Microwave hydrothermal synthesis of high performance tin-graphene nanocomposite for lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 216 (2012), 22-27.
29. M. Winter, J. Besenhard, "Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites", *Electrochimica Acta*, 45 (1999), 31-50.
30. J. Li, D. B. Le, P.P. Ferguson, J.R. Dahn, "Lithium polyacrylate as binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 2991-2995.
31. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Haynerb, H. H. Kung, "Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes", *Chemical Communications*, 46 (2010), 2025-2027.
32. C. K. Chan, R. N. Patel, M.J. O'Connell, B. A. Korgel, Y. Cui, "Solution-Grown Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes", *ACS Nano*, 3 (2010), 1443-1450.
33. X. Zhou, Y.Y. Yin, L.J. Wan, Y.G. Guo, "Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries", *Chemical Communications*, 48 (2012), 2198-2200
34. F. Tu, J. Xie, G. Cao, X. Zhao, "Self-Assembly of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanoplate/Graphene-Nanosheet Hybrid by One-Pot Route and Its Improved Li-Storage Properties", *Materials*, 5 (2012), 1275-1284.
35. B C Yadav, Preeti Sharma, P K Khanna, "Morphological and humidity sensing characteristics of SnO<sub>2</sub>-CuO, SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>2</sub> nanoco oxides", *Bull. Mater. Sci.*, 34 (2011), 689-698.
36. S. Chen, P. Chen, M. Wu, D. Pan, Y. Wang, "Graphene supported Sn-Sb@carbon core-shell particles as a superior anode for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 12 (2010), 1302-1306
37. J. Wang, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, "Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986), 457-460.

## Abbreviazioni ed acronimi

EG: Etilen Glicole

GNS: Graphite Nano Sheet

GO: Graphite Oxide

RGO: Reduced Graphite Oxide

PAA: Polyacrylic Acid

FT-IR: Fourier Transform InfraRed

SEI: Solid Electrolyte Interphase

SEM: Scanning Electron Microscopy

TEM: Transmission Electron Microscopy

EDX: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

XRD: X-Ray Diffraction

## *Allegato*

### *Curriculum scientifico del gruppo di ricerca*

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

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

F. Nobili (Ricercatore Confermato)

R. Tossici (Ricercatore Confermato)

4 Studenti di Dottorato.

### *Esperienze del Gruppo di Ricerca*

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

### *Strumentazioni di laboratorio*

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

### *Pubblicazioni ultimi cinque anni*

- 1) L. Tabassan, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, M. Menicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. DiCicco, Structural Studies of  $\text{LiFePO}_4\text{-LiNiPO}_4$  solid solutions, *Journal Power Sources* 313(2012)287-295.
- 2) G. Greco, A. Witkowska, M. Menicucci, L. Olivi, E. Principi, S. Dsoke, A. Moretti, R. Marassi, A. DiCicco, Local ordering changes in Pt-Co nanocatalyst induced by fuel cell working conditions, *J. Phys. Chem. C*, 116(2012)12791-12802.
- 3) F. Nobili, M. Mancini, P. Stallworth, F. Croce, F. Greenbaun, R. Marassi, Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior, *J. Power Sources* 198(2012)243-250
- 4) F. Nobili, F. Croce, R. Tossici, I. Meschini, P. Reale, R. Marassi, Sol-gel synthesis and electrochemical characterization of Mg/Zr-doped  $\text{LiCoO}_2$  cathodes for Lithium batteries, *J. Power Sources* 197(2012)276-284.
- 5) S. Dsoke, A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, P. Mignini, P. J. Kulesza, R. Marassi, Rotating disk electrode study of  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  as mesoporous support for Pt nanoparticles for PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources* 196(2011)10591-10600.
- 6) M. Marinaro, M. Pfanzett, P. Kubiak, R. Marassi, M. Wohlfahrt-Meherens, Low temperature behavior of  $\text{TiO}_2$  rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196(2011)9825-9829.
- 7) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, High performance, environmental friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on  $\text{TiO}_2$  anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose, *J. Power Sources* 196(2011)9665-9871.
- 8) S. Dsoke, A. Moretti, A. Giuli, R. Marassi, Rotating disk electrode studies of Pt-Co- $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

- 9) Composite electrodes towards oxygen reduction reaction, *International journal of Hydrogen Energy* 36(2001)8098-8102.
- 10) A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, R. Marassi, P.J. Kulesza, Nanostructured catalytic electrodes for low-temperature fuel cells: activation of reactive sites through modifications with ultra-thin films of metal oxo species, *ECS Transactions* 28(2010)89-100.
- 11) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, S. Dsoke, P. Barczuk, R. Marassi, J.P. Kulesza, *J. electroanalytical Chemistry* 649(2010)238-247.
- 12) 4) F. Nobili, M. Mancini, S. Dsoke, R. Tossici, R. Marassi, Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 195(2010)7090-7097
- 13) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, R. Marassi, P.J. Kulesza, Development of multifunctional catalyst for electrooxidation of ethanol, *ECS Transactions* 25(2010)147-154.
- 14) M. Mancini, P. Kubliac, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> electrodes modified by metal deposition: electrochemical characterization and high rate performances, *J. electrochem. Soc.*, 157(2010)A164-170.
- 15) E. Principi, A. Witkowska, S. Dsoke, R. Marassi, A. DiCicco, An XAS experimental approach to study low Pt content electrocatalyst operating in PEM fuel cells, *Phys. Chem. Chem- Phys.* 11(2009)9987-9995.
- 16) F. Nobili, S. Dsoke, M. Mancini, R. Marassi, Interfacial properties of copper-graphite electrodes: coating thickness dependence, *Fuel Cells* 8(2009)264-268.
- 17) M. Mancini, F. Nobili, S. Dsoke, F. D'Amico, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper, *J. Power Sources* 190(2009)141-148.
- 18) M. Mancini, P. Kubiak, P. Geserich, R. Marassi, N. Huesing, M. Wohlfahrt-Meherens, Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> composite electrodes. Electrochemical characterization and high rate performances, *J. Power Sources* 189(2009)585-589.
- 19) V. Rossi Albertini, B. Paci, F. Nobili, R. Marassi, M. DiMchiel, Time space-resolved studies of the Nafion membrane hydration profile in a running fuel cell, *Advanced Materials* 21(2009)578-583.
- 20) B. Scrosati, R. Marassi, A. Kolary, A. Zurowski, P.J. Kulesza, S. Dsoke, Catalysts having low platinum content for fuel cells, *PTC int. Appl.* (2008)WO 2006 129470 A2 2008 1030.
- 21) A. Witkowska, S. Dsoke, E. Principi, R. Marassi, A. DiCicco, S. Dsoke, R. Marassi, L. Olivi, M. Centazzo, V. Rossi Albertini, Temperature and potential-dependent structural changes in a Pt cathode electrocatalyst viewed by in-situ XAFS, *J. Non-Crystalline Solids* 354(2008)4227-4232.
- 22) F. Nobili, S. Dsoke, M. Mancini, R. Tossici, R. Marassi, Electrochemical investigation of polarization phenomena and intercalation kinetics of oxidized graphite electrodes coated with evaporated metal layers, *J. Power Sources* 180(2008)845-851.
- 23) A. Witkowska, S. Dsoke, E. Principi, R. Marassi, A. DiCicco, S. Dsoke, R. Marassi, L. Olivi, M. Centazzo, V. Rossi Albertini, Pt-Co cathode electrocatalytic behavior viewed by in-situ XAFS fuel cell measurements, *J. Power Sources* 178(2008)603-609.