



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di materiali nano-compositi Sn/grafene e Si/grafene per sistemi Li-ione

F. Maroni, R. Tossici, R. Marassi, F. Nobili

REALIZZAZIONE DI MATERIALI NANO-COMPOSITI SN/GRAFENE E SI/GRAFENE PER SISTEMI LI-IONE

F. Maroni, R. Tossici, R. Marassi, F. Nobili (Università degli Studi di Camerino)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema elettrico Nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Ottimizzazione e produzione di materiali elettrodi a più alte prestazioni e/o più basso costo e prove in celle da laboratorio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Realizzazione di materiali nano-compositi Sn/grafene e Si/grafene per sistemi litio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Camerino: Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 SINTESI DEL MATERIALE COMPOSITO Si/GRAFENE (Si/REDUCED GRAPHENE OXIDE, Si/RGO)	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE NANOCOMPOSITO Si/GRAFENE	6
2.3 FORNITURA DEL MATERIALE COMPOSITO Si/GRAFENE	8
2.3.1 <i>Preparazione Elettrodi di Nanocomposito Si/RGO per ENEA</i>	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA PRELIMINARE DI ELETTRODI COMPOSITI Si/GRAFENE	11
2.4.1 <i>Caratterizzazione elettrodi con binder PAA (Mw = 100000) in LiPF₆ 1M EC:DMC 1:1 + 2% VC</i>	11
2.4.2 <i>Caratterizzazione elettrodi con binder PAA (Mw = 100000) in LiPF₆ 1M EC:DMC 1:1 + 5 % VC</i>	13
2.5 SINTESI DEL MATERIALE COMPOSITO SnO _x /GRAFENE (SnO _x /REDUCED GRAPHENE OXIDE, SnO _x /RGO)	14
2.6 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE COMPOSITO SnO _x /GRAFENE	14
2.7 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA PRELIMINARE DI ELETTRODI COMPOSITI Sn/RGO	15
3 CONCLUSIONI.....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19
ALLEGATO- CURRICULUM UNIVERSITÀ DI CAMERINO (UNICAM).....	20
PERSONALE	20
ESPERIENZE DEL GRUPPO DI RICERCA	20
STRUMENTAZIONI DI LABORATORIO.....	20
PUBBLICAZIONI ULTIMI CINQUE ANNI.....	20

Sommario

Il presente report illustra le attività di preparazione su larga scala e caratterizzazione preliminare dei materiali anodici compositi per batterie Li-ione realizzati presso l'Unità di Ricerca Università di Camerino e forniti ai partner nel progetto (ENEA e Università di Bologna). I risultati presentati si inquadrano nella prospettiva di un approccio, pur con attrezzature da laboratorio, allo scale-up dei processi di produzione di materiali, elettrodi e celle.

Sulla base dei risultati ottenuti nelle attività precedenti, sono stati selezionati materiali compositi Si/grafene (con capacità specifica tra i 700 e i 1000 mAh/g) e, in subordine, materiali compositi Sn/grafene (con capacità specifica dell'ordine di 400 mAh/g). Le formulazioni proposte per realizzare gli elettrodi, sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti attività, prevedono per il materiale Si/grafene l'utilizzo di binder acido poliacrilico (PAA), che garantisce stabilità meccanica agli elettrodi e, allo stesso tempo, permette di realizzare elettrodi più green ed economici, mentre per lo Sn/grafene si è utilizzato il classico poli viniliden fluoruro (PVDF).

Sono stati quindi prodotti più batch di Sn/grafene o Si/grafene, da miscelare fino al raggiungimento delle quantità richieste all'ottenimento delle capacità target. Successivamente è stata effettuata una caratterizzazione chimico-fisica delle polveri nanocomposite ottenute, e i campioni di materiale sono stati forniti sotto forma di polvere all'Unità di Ricerca Università di Bologna, e sotto forma di elettrodi compositi (preparati con binder PAA) all'Unità di Ricerca ENEA. Allo stesso tempo, un'attività di caratterizzazione elettrochimica preliminare è stata effettuata dall'Unità di Ricerca Università di Camerino mediante cicli galvanostatici di carica/scarica.

1 Introduzione

Il presente rapporto descrive le attività svolte dall'Unità Operativa Università di Camerino (Unicam) inerenti la preparazione e la caratterizzazione preliminare di materiali nano-compositi Sn/grafene e Si/grafene per sistemi litio-ione da 1 Ah. Lo scopo finale delle attività è fornire ai partner nel progetto (Università di Bologna - UniBO - ed ENEA) quantità di materiali attivi o di elettrodi per la realizzazione di celle complete e piccoli sistemi (stack) da caratterizzare successivamente.

Nelle precedenti attività del Programma di Ricerca è stato dimostrato come sia possibile ottimizzare la procedura di sintesi di materiali nanocompositi Si/grafene e Sn/grafene e ottenere batch abbastanza riproducibili, controllando il contenuto di Sn e Si nei compositi tra il 10% e il 30% in peso.

Allo stesso tempo, è stata dimostrata la possibilità di realizzare elettrodi con binder ecocompatibili (principalmente sodio carbossimetilcellulosa Na-CMC e acido poliacrilico PAA testati dall'unità UNICAM, mentre altre formulazioni sono state testate dai partner), al fine di ottenere valori elevati di capacità (dell'ordine dei 400 mAh/g per Sn/grafene e dei 1000 mAh/g per Si/grafene), stabili al procedere della ciclazione (n cicli >100). Questi risultati sono stati ottenuti anche mediante l'utilizzo di additivi al sistema elettrolitico

Le attività descritte nel presente rapporto si inquadrano in un approccio allo scale-up della produzione dei materiali e della realizzazione di elettrodi, celle e stack. Per quanto riguarda lo scale-up del materiale anodico da parte di Unicam, è qui presentato uno studio di fattibilità dello scale-up, impiegando attrezzature comunemente utilizzate per la sintesi in quantità lab-scale, al fine di confermare la riproducibilità dei processi di sintesi e le elevate prestazioni in carica/scarica. Le capacità produttive dell'Unità Unicam sono di circa 200-250 mg per singolo batch dei nanocompositi, mentre le quantità di materiali necessarie per realizzare anodi con capacità reversibile di 1Ah sono dell'ordine dei 2.5 g per il nanocomposito Sn/grafene e di 1 g per il nanocomposito Si/grafene. Le attività sono quindi organizzate come segue:

- (1) produzione di più batch di Sn/grafene o Si/grafene e miscelazione fino a raggiungere le quantità richieste all'ottenimento delle capacità target: le procedure standardizzate per la sintesi dei nanocompositi Sn/grafene e Si/grafene sono applicate alla produzione di quantità di materiale attivo necessarie alla realizzazione di anodi per sistemi con capacità dell'ordine di 1 Ah;
- (2) caratterizzazione chimico-fisica delle miscele: tecniche di indagine quali diffrazione di raggi X (XRD), termogravimetria (TGA) e spettroscopia IR (a infrarossi) in trasformata di Fourier (FTIR) sono applicate alla caratterizzazione dei materiali nanocompositi Sn/grafene e Si/grafene ottenuti;
- (3) realizzazione di elettrodi per celle lab-scale: gli elettrodi sono preparati secondo le formulazioni ottimizzate (con binder PAA per Si/grafene e con binder PVDF per Sn/grafene) nelle attività negli anni precedenti;
- (4) caratterizzazione elettrochimica delle prestazioni degli elettrodi in semi-celle lab-scale mediante cicli galvanostatici, al fine di determinare le prestazioni in carica/scarica e permettere un corretto bilanciamento delle capacità di anodo e catodo nella realizzazione di celle complete;
- (5) fornitura delle polveri nanocomposite (come miscele di più batch con composizione omogenea) e/o di elettrodi nelle quantità richieste dai partner nel progetto.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi del materiale composito Si/grafene (Si/Reduced Graphene Oxide, Si/RGO)

La polvere di Grafene Ossido (GOX) commerciale (NanoInnova) è stata dispersa in 90 ml di Glicole Etilenico e sottoposta a trattamento a ultrasuoni per 2 ore. È stata aggiunta la polvere di Acido Poliaccrilico (PAA) a basso peso molecolare ($M_w \approx 1800$ – Sigma-Aldrich) in rapporto GOX:PAA 5:1 e la dispersione è stata ulteriormente sonicata per 1 ora. Infine sono state aggiunte le nanoparticelle di Silicio (Alfa-Aesar - dimensione media ≈ 40 nm) in rapporto GOX-PAA:Si 4:1. Il trattamento a ultrasuoni è stato quindi completato per ulteriori 2 ore. Le nanoparticelle di Silicio sono state precedentemente esposte all'aria per 8 ore al fine di creare un sottile strato di SiO_2 . Il processo di riduzione è stato effettuato in due step: una riduzione tramite microonde a 540 W per 20 minuti. Dopo lo step a microonde la dispersione è stata filtrata, lavata con etanolo e seccata in stufa a $50^\circ C$, e quindi sottoposta a riduzione termica in atmosfera $Ar:H_2$ 95:5 a $700^\circ C$ per 8 h, con una rampa di riscaldamento di $1^\circ Cmin^{-1}$. La procedura di sintesi è esemplificata in Figura 1 (come già riportato nei report relativi alle attività precedenti).

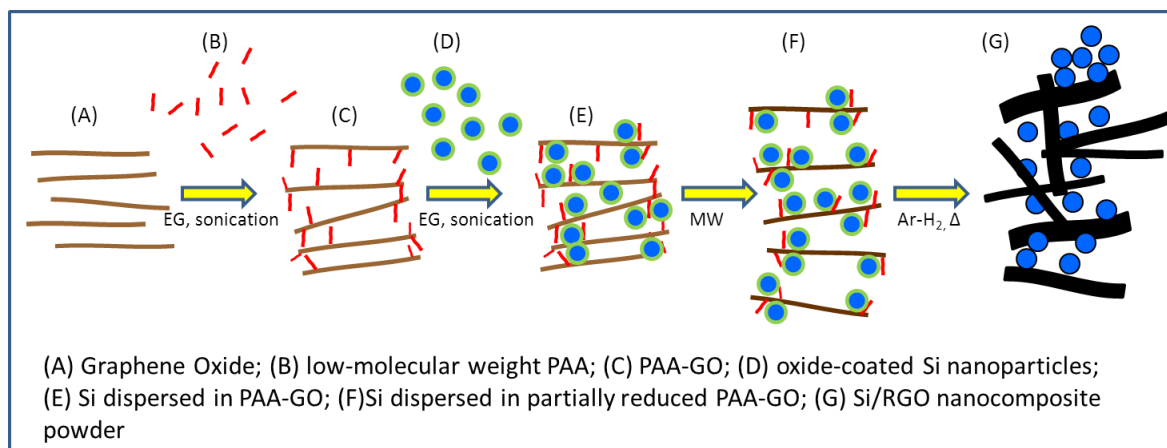


Figura 1. Schema di sintesi del nanocomposito Si/RGO

Le caratteristiche degli apparati di produzione in dotazione nel laboratorio chimico dell'Unità Università di Camerino (forno a microonde e forno tubolare per sintesi in atmosfera controllata) limitano la capacità di produzione a circa 250 mg di materiale composito per ogni singolo batch. Allo scopo di raggiungere il target delle quantità richieste dai partner (circa 1 g di polvere richiesto da Università di Bologna, 6 elettrodi $10cm \times 10cm$ richiesti da ENEA), e considerando una capacità specifica tra i 700 e i 1000 mAh/g per il materiale sintetizzato, sono stati prodotti più batch da 250 mg, e poi miscelati. Sono state quindi ottenute due miscele Si/RGO#1 e Si/RGO#2, su cui sono state effettuate le caratterizzazioni chimico-fisiche, al fine di verificare la riproducibilità della sintesi.

Tabella 1. Miscele Si/RGO prodotte come miscele di più batch

Sintesi Si/RGO	
SINTESI	Massa Finale
Si/RGO_#1	1.27 g
Si/RGO_#2	1.32 g

2.2 Caratterizzazione chimico-fisica del materiale nanocomposito Si/grafene

Le due miscele di nanocomposito sono state sottoposte a caratterizzazione chimico-fisica tramite IR (Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR), XRD s $Mo_{K\alpha}$, $\lambda=0.709 \text{ \AA}$), TGA (Perkin-Elmer Pyris 1).

In Figura 2 è rappresentato lo spettro FTIR delle due miscele di nanocomposito: l'annealing termico, a cui viene sottoposta la polvere di nanocomposito, effettuato in atmosfera riducente, porta alla sparizione della totalità delle bande relative ai gruppi funzionali contenenti ossigeno, originariamente presenti nell'acido poliacrilico a basso peso molecolare e nel Grafene Ossido. Inoltre la perfetta sovrapposibilità dei due spettri dimostra un elevato grado di riproducibilità del processo di sintesi.

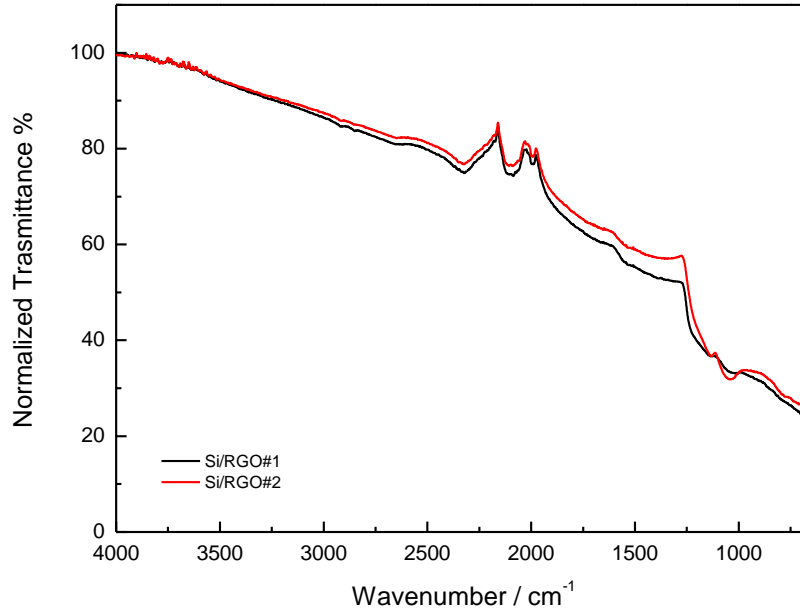


Figura 2. Analisi FTIR delle due miscele di nanocomposito Si/RGO#1 e Si/RGO#2

L'analisi XRD dei due batch, mostrata in Figura 3, è stata effettuata con una sorgente $\text{Mo}_{K\alpha}$, $\lambda=0.709 \text{ \AA}$ e un diffrattometro per capillari in configurazione a dispersione angolare. I diffrattogrammi sono stati convertiti in angoli riferiti alla sorgente $\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda=1.541 \text{ \AA}$, in modo da poter confrontare i dati ottenuti con quelli precedentemente rilevati e presentati nel report RdS/PAR/2013.

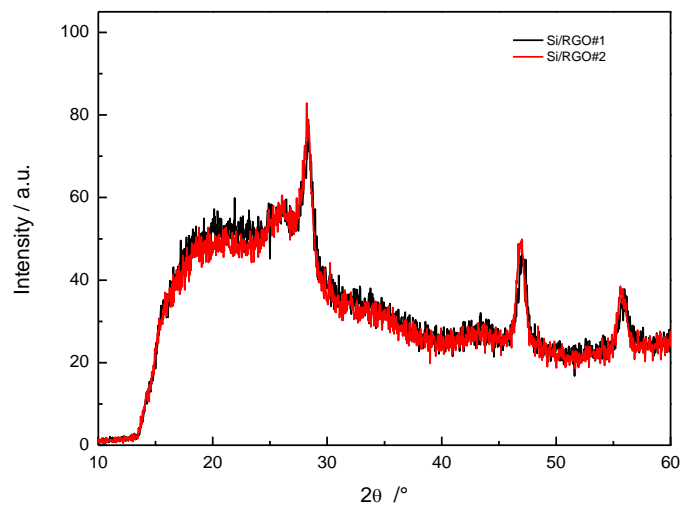


Figura 3. Diffrattogrammi delle due miscele di nanocomposito Si/RGO#1 e Si/RGO#2

I due diffrattogrammi mostrano i picchi relativi al Si cristallino a 28° , 47° , 56° [1], e una larga gobba intorno a 26° dovuta al carattere amorfo della matrice di RGO. I diffrattogrammi sono coerenti con i dati riportati

nei report Rds/PAR/2013. Anche in questo caso, la sovrapposibilità dei diffrattogrammi relativi alle due miscele dimostra la perfetta riproducibilità della sintesi adottata.

L'analisi termogravimetrica, presentata in Figura 4, è stata effettuata in un intervallo di temperatura di 55 °C – 920 °C in atmosfera di O₂ ad una velocità di 20 °C/min. In entrambi i casi le miscele di nanocomposito presentano una elevata stabilità fino a 470 °C e una progressiva perdita di peso, dovuta alla conversione del carbone in CO₂, fino a 750°C. Il successivo lieve aumento di peso, nell'ordine del 1.5 %, potrebbe essere dovuto alla formazione di una minima quantità di SiO₂.

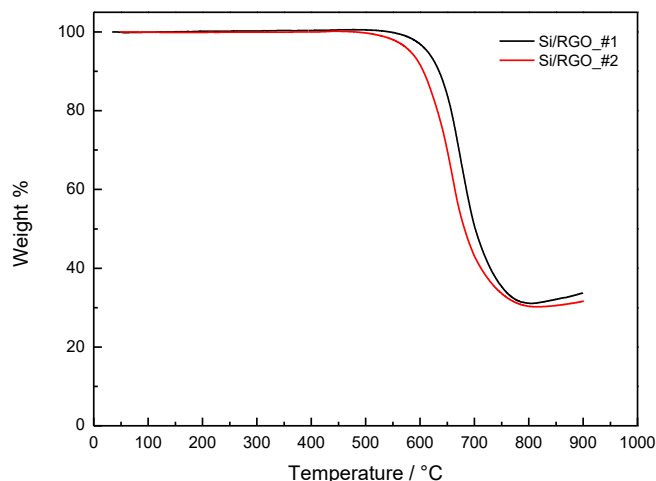


Figura 4. Analisi termogravimetrica delle due miscele di nanocomposito Si/RGO#1, Si/RGO#2

Anche dall'analisi TGA si dimostra un grado di riproducibilità molto elevato nella sintesi del nanocomposito Si/RGO, con due curve pressoché identiche e una minima differenza (inferiore all'1%) nel contenuto finale di Si: 31.04% per la miscela #1 e 30.25% per la miscela #2

Avendo verificato la perfetta riproducibilità della procedura di sintesi per Si/RGO#1 e Si/RGO#2, questi nanocompositi sono state riuniti in un'unica miscela finale (Si/RGO), al fine di utilizzare una composizione comune per le prove elettrochimiche preliminari (Unicam), per la fornitura di polveri (a UniBO) e per la fornitura degli elettrodi (a ENEA).

2.3 Fornitura del materiale composito Si/grafene

La miscela di materiale Si/RGO è stata quindi ripartita come segue:

- 1g di materiale è stato fornito all'Unità UniBO dove sono stati preparati elettrodi sulla base delle formulazioni indicate nei precedenti report;
- 6 elettrodi quadrati di dimensioni 10cm x 10cm sono stati forniti, come richiesto, all'Unità ENEA per la realizzazione di celle;
- il rimanente materiale è stato utilizzato dall'Unità Unicam per l'esecuzione di test elettrochimici di caratterizzazione preliminare in semi-cella.

2.4 Preparazione Elettrodi di Nanocomposito Si/RGO per ENEA

Per ognuno dei singoli elettrodi preparati, si è seguita la metodica di seguito indicata.

La polvere di Acido Poliaccrilico ad alto peso molecolare ($M_w \approx 100000$ – Sigma-Aldrich – Dispersione 35% w/w in H₂O) è sciolta in etanolo, lasciando il sistema in agitazione magnetica. Successivamente le polveri di nanocomposito Si/RGO e SuperC65 (Imerys Carbon) sono pesate e macinate finemente in mortaio d'agata per almeno 20 minuti. La polvere ottenuta è dispersa nella soluzione di binder e lasciata in agitazione per

tutta la notte. Lo slurry è steso su collettore di corrente di rame ($h \approx 10 \mu\text{m}$) tramite metodo Doctor Blade ad uno spessore di $100 \mu\text{m}$ e lasciato asciugare su piastra riscaldante a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore. Come richiesto dal partner ENEA sono stati preparati 6 elettrodi di dimensioni $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ con un loading dell'ordine di 1 mg cm^{-2} . Nelle Tabella 2 sono riportate le caratteristiche di preparazione, la composizione e il loading dei singoli elettrodi.

Tabella 2. Caratteristiche degli elettrodi SiRGO_ENEA2015

SiRGO_ENEA2015_10X10_#1			
Component	Massa	Percentuale	Loading
Si/RGO	101.18 mg	69.81 %	0.963 mg/cm²
SuperC65	14.71 mg		
PAA (Mw ≈ 100000)	29.03 mg		
Etanolo	0.40 ml	\\ \\ \\	
SiRGO_ENEA2015_10X10_#2			
Componente	Massa	Percentuale	Loading
Si/RGO	101.01 mg	69.97 %	0.682 mg/cm²
SuperC65	14.65 mg		
PAA (Mw ≈ 100000)	28.69 mg		
Etanolo	0.40 ml	\\ \\ \\	

Tabella 2 (segue). Caratteristiche degli elettrodi SiRGO_ENEA2015

SiRGO_ENEA2015_10X10_#3			
Componente	Massa	Percentuale	Loading
Si/RGO	102.46 mg	70.08 %	1.095 mg/cm²
SuperC65	14.36 mg		
PAA (Mw ≈100000)	29.39 mg		
Etanolo	0.40 ml	\\\\\\	
SiRGO_ENEA2015_10X10_#4			
Componente	Massa	Percentuale	Loading
Si/RGO	101.11 mg	69.63 %	0.813 mg/cm²
SuperC65	14.93 mg		
PAA (Mw ≈100000)	29.16 mg		
Etanolo		\\\\\\	
SiRGO_ENEA2015_10X10_#5			
Componente	Massa	Percentuale	Loading
Si/RGO	100.04 mg	69.65 %	0.880 mg/cm²
SuperC65	14.28 mg		
PAA (Mw ≈100000)	29.32 mg		
Etanolo	0.45 ml	\\\\\\	
SiRGO_ENEA2015_10X10_#6			
Componente	Massa	Percentuale	Loading
Si/RGO	102.93 mg	70.03 %	0.780 mg/cm²
SuperC65	14.96 mg		
PAA (Mw ≈100000)	29.08 mg		
Etanolo	0.45 ml	\\\\\\	

I sei elettrodi sono stati quindi forniti all'Unità ENEA per la realizzazione delle celle complete.

Per la caratterizzazione preliminare da effettuare presso l'Unità Unicam, è stato preparato uno slurry di caratteristiche analoghe, come riportato in Tabella 3.

Tabella 3. Caratteristiche degli elettrodi SiRGO_UNICAM

SiRGO_UNICAM			
Componente	Massa	Percentuale	Loading
Si/RGO	100.97 mg	69.75 %	0.96 mg/cm ²
SuperC65	14.35 mg		
PAA (Mw ≈100000)	29.49 mg		
Etanolo	0.45 ml	\\\\\\	

2.5 Caratterizzazione elettrochimica preliminare di elettrodi composti Si/grafene

Elettrodi da 9 mm di diametro sono stati tagliati dallo strato elettrodico SiRGO_UNICAM, pesati e seccati a $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sotto vuoto per 8 h, poi trasferiti in glove box in atmosfera di Ar. Per i test elettrochimici sono state utilizzate celle a tre elettrodi tipo Swagelok con corpo in polipropilene, Litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento e collettori di corrente in acciaio. Inoltre sono stati impiegati separatori circolari Whatman GF/A da 12 mm di diametro. L'elettrolita usato (Solvionic) è LiPF_6 1 M in miscela di etilen carbonato (EC) e dimetil carbonato (DMC) di composizione EC:DMC 1:1 v/v, con aggiuntai di Vinilene Carbonato (VC) in quantità del 2 % e 5 % in peso, rispettivamente. I test elettrochimici sono stati eseguiti mediante ciclazioni galvanostatiche su piattaforma VMP2/Z di Bio-Logic.

2.6 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA (Mw = 100000) in LiPF_6 1M EC:DMC 1:1 + 2% VC

Il test elettrochimico è stato eseguito mediante 90 cicli ad una densità di corrente di 500 mA g^{-1} nell'intervallo di potenziale 0.010 V - 1.000 V. Il loading di materiale attivo è stato di 0.96 mg cm^{-2} . Come mostrato in Figura 5a, il valore di capacità specifica alla prima scarica è di 1507 mAh g^{-1} , con una efficienza coulombica del 50.19 %, valore dovuto al verificarsi di processi irreversibili associati alla formazione dello strato di passivazione Solid Electrolyte Interphase (SEI) e alla prima amorfizzazione delle nanoparticelle di Si. La capacità in scarica al novantesimo ciclo è di circa 630 mAh g^{-1} con un risultante capacity fading del 25%. In Figura 5b sono mostrati i profili di capacità specifica: Il profilo relativo alla prima scarica è caratterizzato da una curva in cui, in un intervallo di potenziale compreso tra 0.80V e 0.10 V, è visibile uno pseudo-plateau relativo alla formazione dello strato di passivazione SEI e da una curva continua fino a 0.010 V, in cui sono raggruppati i processi relativi alla formazione della fase amorfa $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}_y$ e l'accumulo di Li da parte della matrice carboniosa di RGO. Dal primo step di carica successiva, e nei cicli successivi, le curve sono caratterizzate un buon grado di reversibilità e dall'assenza di plateau specifici, dovuti all'alloying di particelle di Si amorfo con Li ($\alpha\text{-Li}_x\text{Si}_y$).

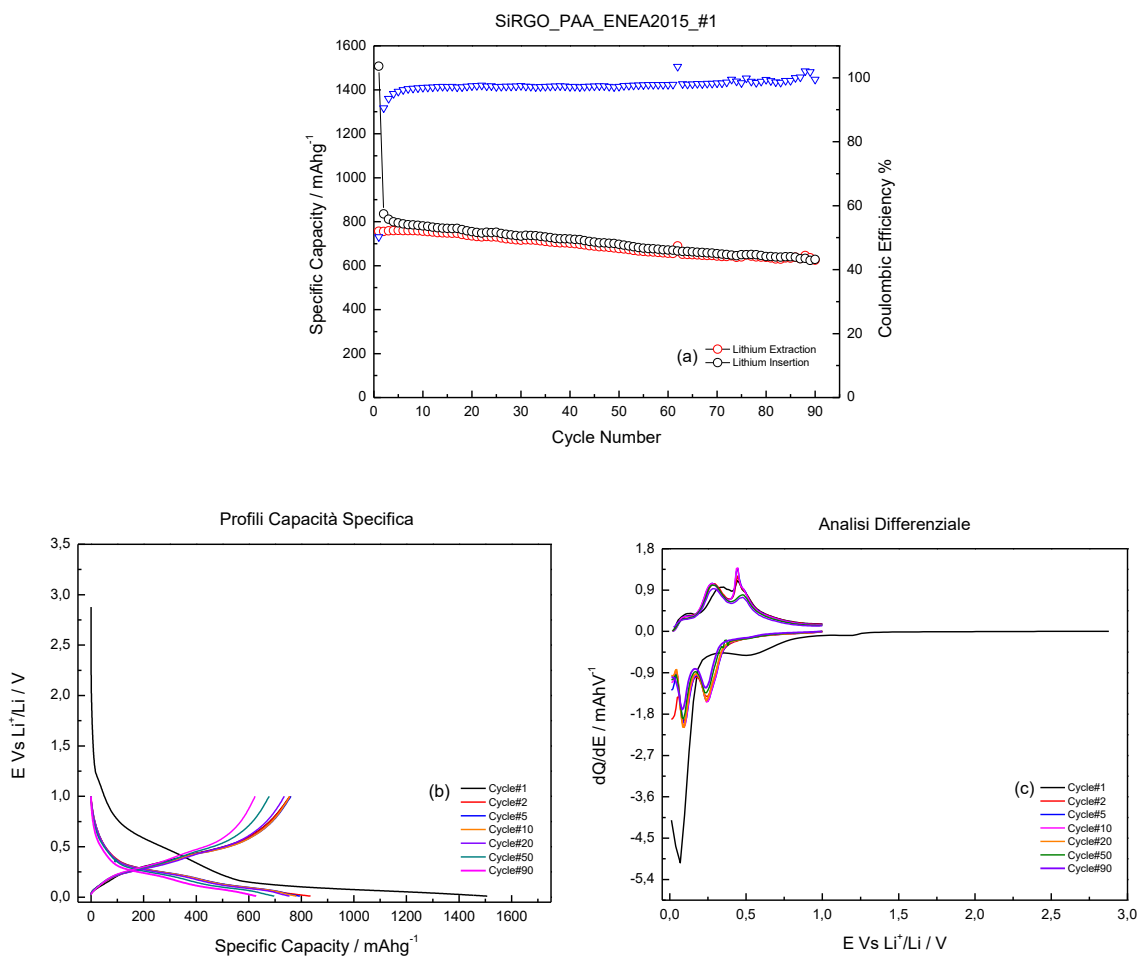


Figura 5. Comportamento elettrochimico della cella SiRGO_ENEA2015_#1

Dall'analisi differenziale dQ/dE vs. E , presentata in Figura 5c, è possibile osservare intorno al potenziale di 1.00 V una spalla relativa alla polimerizzazione dell'additivo VC [2], una a potenziali inferiori a 0.80 V relativa alla formazione del SEI e un largo picco intorno a 0.079 V dovuto alla formazione della fase cristallina $Li_{15}Si_4$ [3] e l'accumulo di Li da parte della matrice di rGO. Dal successivo step di carica è possibile osservare un largo picco a $E = 0.120$ V dovuto al rilascio di ioni Li^+ da parte della matrice carboniosa e una coppia di picchi a $E = 0.33$ V e $E = 0.45$ V dovuti al de-alloying della fase amorfa $a-Li_xSi_y$, sovrapposti a un picco stretto a $E = 0.43$ V dovuto alla dissoluzione della fase cristallina $Li_{15}Si_4$. Nei successivi cicli, è possibile osservare in fase di scarica una coppia di segnali a $E = 0.25$ V e $E = 0.10$ V dovuti al processo di alloying della fase amorfa $a-Si$ con Li. Con il procedere dei cicli, dal cinquantesimo ciclo in poi, il picco relativo alla dissoluzione della fase cristallina $Li_{15}Si_4$ non è più visibile. Questo comportamento, coerentemente con quanto riportato nei precedenti RdS e pubblicato in letteratura [4], conferma che la presenza dell'additivo VC è fondamentale nello stabilizzare la morfologia dell'elettrodo, ostacolando la formazione di questa fase cristallina dannosa alla stabilità meccanica dell'elettrodo.

2.7 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA ($M_w = 100000$) in LiPF_6 1M EC:DMC 1:1 + 5 % VC

La soluzione di elettrolita utilizzata in questo caso è costituita da una quantità di additivo VC aumentata al 5% in peso. Il test elettrochimico è stato effettuato eseguendo anche in questo caso 90 cicli galvanostatici ad una densità di corrente di 500 mA g^{-1} e il loading elettrodico è stato anche in questo caso di 0.96 mg cm^{-2} . Il test galvanostatico è mostrato in Figura 6a: la capacità specifica alla prima scarica è di circa 1100 mAh g^{-1} con una efficienza coulombica del 55%, dovuta a processi irreversibili del primo ciclo come nel caso del test precedente. La capacità tende ad aumentare nei cicli successivi fino ad un valore di 790 mAh g^{-1} per poi decrescere fino a 665 mAh g^{-1} . I profili di capacità mostrati in Figura 6b mostrano un andamento analogo a quello della cella SiRGO_ENEA2015_#1.

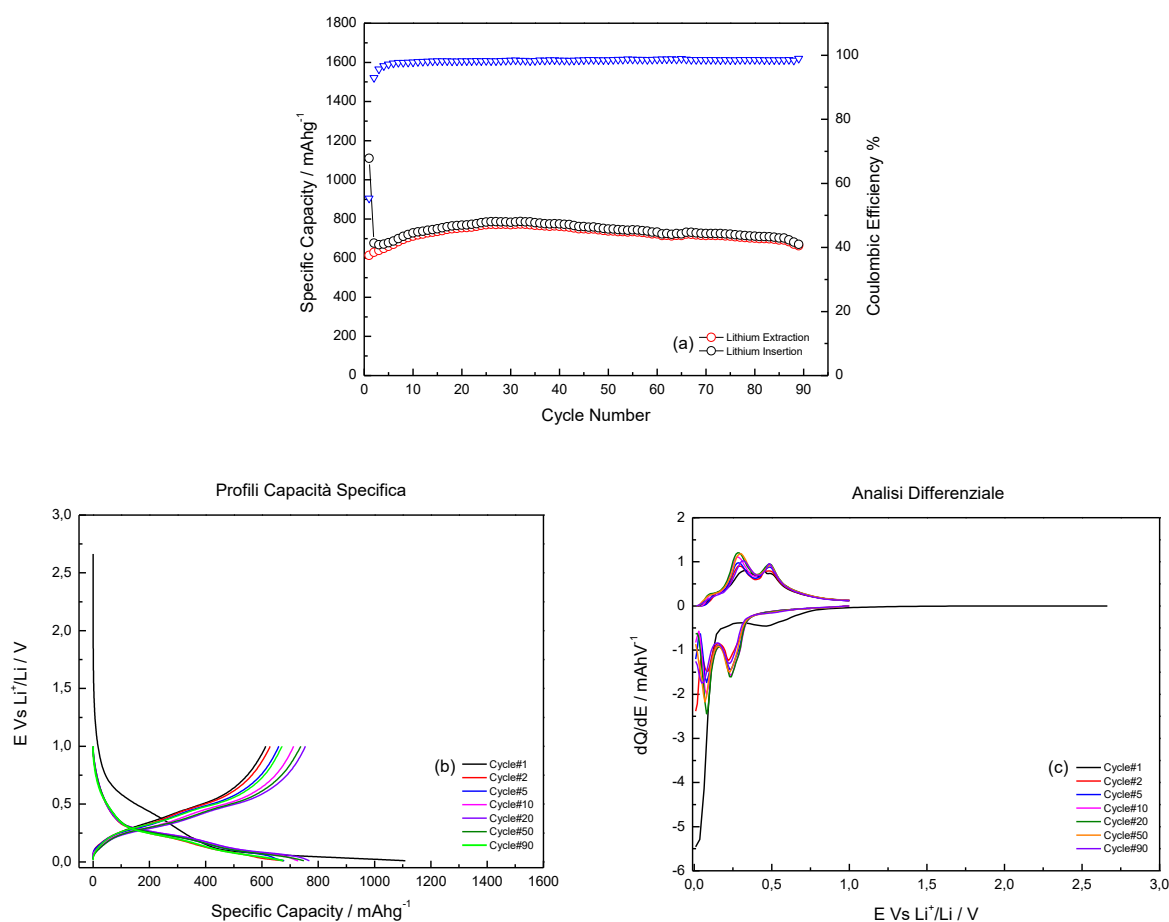


Figura 6. Comportamento elettrochimico della cella SiRGO_ENEA2015_#2

Per quanto riguarda invece l'analisi dei profili differenziali, mostrati in Figura 6c, c'è da sottolineare una importante differenza visibile dal primo step di scarica: il picco visibile a 0.079 V della cella precedente, relativo alla formazione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ in questo caso non è visibile e difatti il profilo è caratterizzato da una linea continua fino al limite inferiore di potenziale; in fase di ossidazione inoltre, sono presenti soltanto i picchi allargati dovuti al dealloying della fase $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}_y$ a $E = 0.25 \text{ V}$ e $E = 0.45 \text{ V}$, mentre non si osserva il picco stretto a $E = 0.43 \text{ V}$, caratteristico della dissoluzione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Questo comportamento, dovuto alla quantità maggiore di additivo VC, è coerente con quanto riportato nel RdS/PAR/2013, confermando che quantità maggiori di additivo VC comportano maggiori stabilità morfologica e meccanica, a scapito però di una leggera diminuzione di capacità. Questi risultati sono

confermati dall'analisi mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) pubblicata in letteratura [4].

2.8 Sintesi del materiale composito SnO_x /grafene (SnO_x /reduced graphene oxide, SnO_x /RGO)

La sintesi del nanocomposito SnO_x /RGO può essere brevemente descritta come segue: la polvere di Grafene Ossido (NanoInnova) è dispersa in Etilen Glicole (EG) attraverso trattamento ad ultrasuoni al fine di ottenere una sospensione stabile. In modo simile, sono preparate una soluzione di acido poliacrilico (PAA) in EG e una soluzione di $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ in EG. La soluzione di PAA è aggiunta alla soluzione di GO goccia a goccia e sonicata per ulteriori 2 ore. Poi, allo stesso modo è aggiunta la soluzione di $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$. La riduzione della soluzione è effettuata mediante un processo a doppio step: nel primo una riduzione parziale è effettuata tramite trattamento a microonde, ad una potenza di 900W per 15 minuti. Il solido nero formato è poi filtrato, lavato con etanolo e seccato in stufa a 50 °C. Il secondo step di riduzione è effettuato in fornace a 800 °C di temperatura in atmosfera riducente di Ar:H₂ 95:5 per 2 ore.

Sono stati preparati 4 batch di materiale nanocomposito, per un totale di 600 mg, che sono stati riuniti in un'unica miscela. Non è stato possibile preparare ulteriori quantità causa indisponibilità (per rottura) del forno tubolare in atmosfera controllata. Pertanto, per il nanocomposito SnO_x /RGO sono state effettuate solo caratterizzazioni preliminari presso l'Unità Unicam. (Peraltro, si mostrerà come le prestazioni del nanocomposito Si/RGO siano nettamente superiori a quelle del nanocomposito. Quindi, ai fini della realizzazione di celle complete, è conveniente utilizzare solo il nanocomposito Si/RGO).

La caratterizzazione chimico-fisica della polvere ottenuta è stata effettuata tramite IR (Perkin-Elmer® Spectrum 100 FTIR), XRD (Sorgente $\text{Mo}_{K\alpha}$, $\lambda=0.709 \text{ \AA}$), TGA (Perkin-Elmer® Pyris 1).

2.9 Caratterizzazione chimico-fisica del materiale composito SnO_x /grafene

L'analisi FTIR è stata effettuata sul prodotto finale, ottenuto miscelando i singoli batch di nanocomposito.

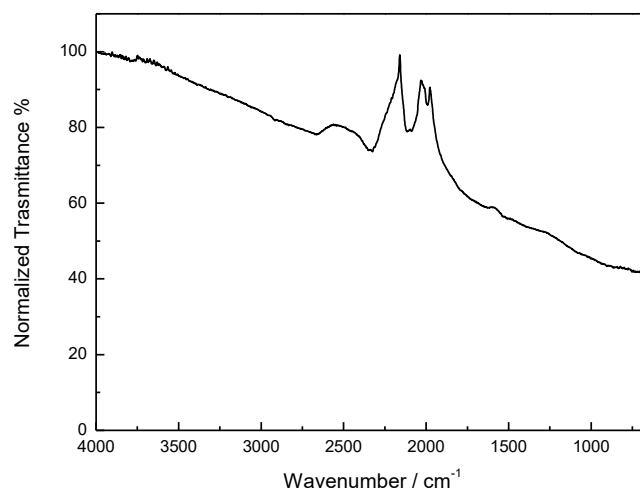


Figura 7. Analisi FTIR del nanocomposito SnO_x /RGO

In Figura 7 è riportato lo spettro FTIR del nanocomposito SnO_x /RGO: anche in questo caso, l'annealing termico effettuato in atmosfera riducente porta alla sparizione di tutte delle bande relative ai gruppi funzionali originariamente presenti nell'acido poliacrilico a basso peso molecolare e nel Grafene Ossido.

L'analisi XRD del nanocomposito è stata effettuata mediante diffrattometro per capillari in configurazione a dispersione angolare, equipaggiato con una sorgente di $\text{Mo}_{K\alpha}$ ($\lambda=0.709 \text{ \AA}$). I dati sono stati convertiti in angoli riferiti alla sorgente di Cu in modo da poter confrontare i dati ottenuti con quelli precedentemente rilevati e presentati nel report RdS/PAR/2013.

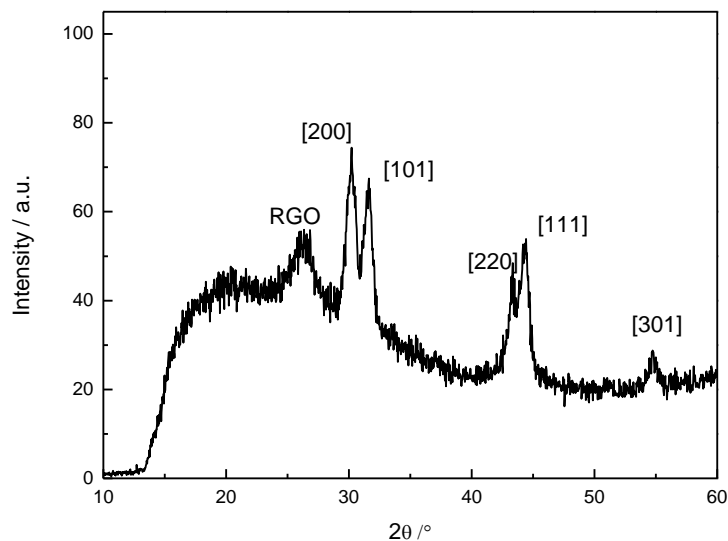


Figura 8. Pattern di diffrazione del nanocomposito SnO₂/RGO

Il diffrattogramma mostra un picco allargato tipico di un carbone amorfo quale RGO, mentre i principali picchi delle fasi cristalline sono da attribuire a Sn metallico (cfr. RdS/PAR/2013). Possiamo quindi dedurre che il processo di sintesi ha portato, in questo caso, alla formazione di Sn piuttosto che di SnO₂ [6] (non si può escludere comunque la presenza di quantità minime di SnO_x, non individuabili tramite XRD), pertanto da qui in poi si farà riferimento al materiale come Sn/RGO. La riproducibilità delle condizioni sperimentali, soprattutto per quanto riguarda l'annealing finale, è quindi uno dei problemi che potrebbero affliggere un eventuale scale-up del nanocomposito SnO_x/RGO.

L'analisi termogravimetrica presentata in Figura 9 è stata effettuata in un intervallo di temperatura 55 °C – 920 °C in atmosfera di O₂ ad una velocità di 20 °C/min. Il nanocomposito mostra una elevata stabilità fino a 500 °C e una progressiva perdita di peso, dovuta alla conversione del carbone in CO₂, fino a T = 850°C.

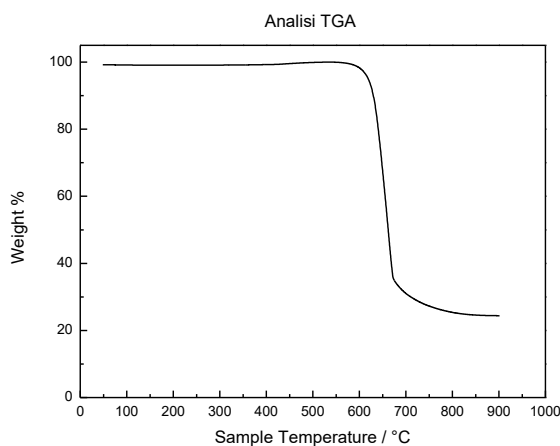


Figura 9. Analisi termogravimetrica di Sn/RGO

Il contenuto finale di Sn è stato quindi calcolato nella percentuale del 29.12 %.

2.10 Caratterizzazione elettrochimica preliminare di elettrodi composti Sn/RGO

La procedura di preparazione degli elettrodi è stata effettuata pesando la polvere di Polivinilidene Fluoruro (PVDF) sciogliendola in N-metilpirrolidone (NMP) lasciando il sistema in agitazione magnetica. Successivamente la polvere di nanocomposito Sn/RGO e SuperC65 (Imerys Carbon) sono state pesate e

macinate finemente in mortaio d’agata per 20 minuti. La polvere ottenuta è stata dispersa nella soluzione di binder e lasciata in agitazione per 4 ore. Lo slurry è stato steso su collettore di corrente di rame ($h \approx 10 \mu\text{m}$) tramite Doctor Blade ad uno spessore di $100 \mu\text{m}$ e lasciato asciugare su piastra riscaldante a $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore. La composizione dello strato elettrodico è riportata nella Tabella 4.

Tabella 4. Caratteristiche degli elettrodi Sn/RGO

Sn/RGO			
Componente	Massa	Percentuale	Loading
Sn/RGO	101.58 mg	79.92 %	0.79 mg/cm ²
SuperC65	12.70 mg		
PVDF	12.82 mg		
NMP	0.40 ml	\\\\\\	

Elettrodi da 9 mm di diametro sono stati tagliati, pesati e seccati a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sotto vuoto per 8 h, poi trasferiti in glove box in atmosfera di Ar. Per i test elettrochimici sono state utilizzate celle a tre elettrodi tipo Swagelok con corpo in polipropilene, Litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento e collettori di corrente in acciaio. Inoltre sono stati impiegati separatori circolari Whatman GF/A da 12 mm di diametro. L’elettrolita usato è LiPF_6 1 M in EC:DMC 1:1 v:v (Solvionic). I test elettrochimici eseguiti sono state ciclezioni galvanostatiche su piattaforma VMP2/Z di Bio-Logic. L’elettrodo Sn/RGO così preparato è stato testato mediante cicli galvanostatici di carica/scarica ad una densità di corrente di 500 mA g^{-1} .

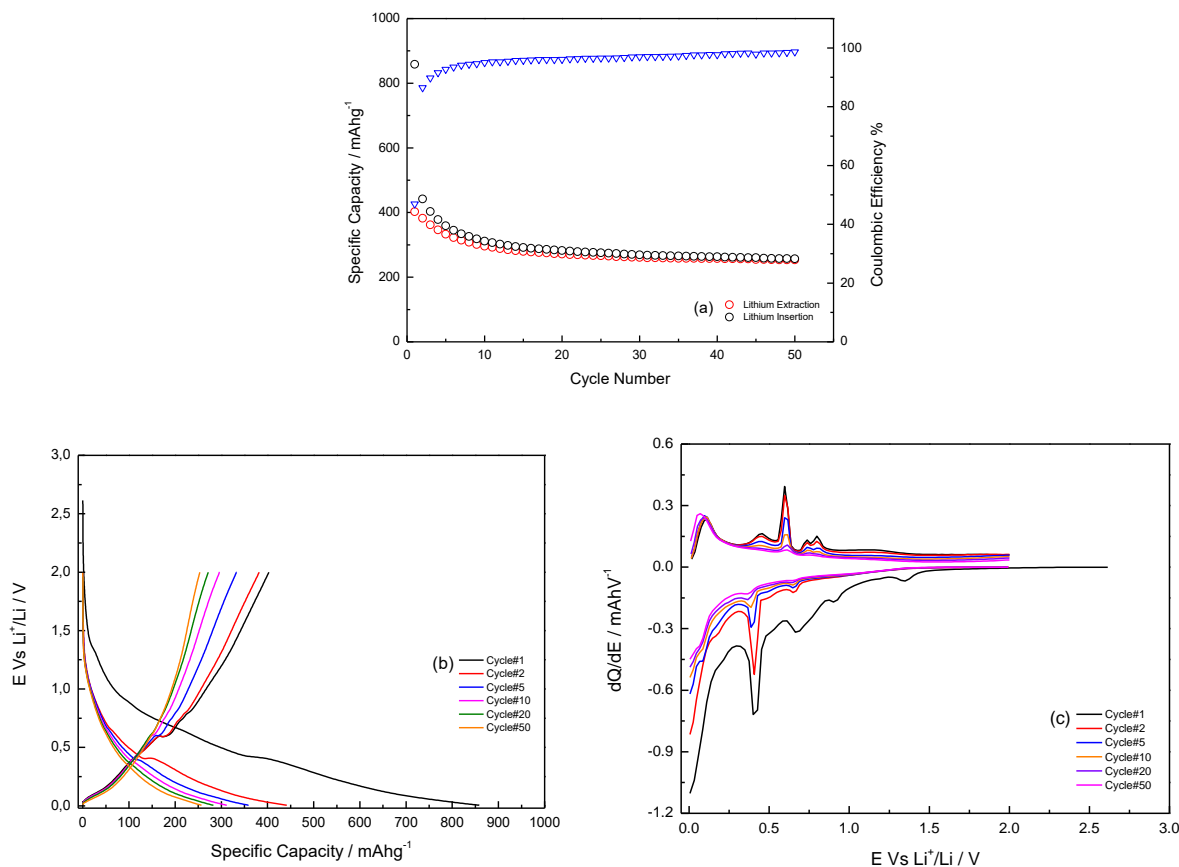


Figura 10. Comportamento elettrochimico della cella SnRGO_ENEA

In Figura 10a sono riportati i valori di capacità specifica ottenuti. Il valore di capacità specifica alla prima scarica è risulta pari a 858 mAhg^{-1} con una efficienza coulombica del 46 %. La bassa efficienza coulombica al primo ciclo è dovuta a processi irreversibili, quali la formazione dello strato di passivazione, molto estesa a causa dell'elevato contenuto di RGO nel materiale attivo, e la possibile riduzione di ossidi di Sn, eventualmente presenti in minima quantità.

Dal secondo ciclo la capacità specifica diminuisce rapidamente fino al ciclo 20, per poi stabilizzarsi intorno ad un valore di 275 mAhg^{-1} . L'efficienza coulombica raggiunge il valore di 98.2 % al ciclo 50. In Figura 10b sono riportati i profili potenziale vs. capacità. Il profilo relativo alla prima scarica è costituito da una curva pendente senza plateau fino al potenziale di 0.4 V in cui un plateau più evidente, riferito ai primi step di alloying Li-Sn, è visibile; la parte finale della curva, fino al potenziale di 0.005 V, è associata ad ulteriori step di alloying Li-Sn (fino alla formazione di $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) e all'accumulo di Li da parte della matrice carboniosa di RGO. Nei cicli successivi il plateau a $E = 0.4 \text{ V}$ durante la scarica (e il corrispondente a $E = 0.6 \text{ V}$ durante la carica) divengono progressivamente meno definiti, indicando la parziale perdita di attività da parte dello Sn (probabilmente a causa di problemi di instabilità meccanica).

Questo comportamento è confermato dall'analisi dei profili differenziali dQ/dE vs. E riportati in Figura 10c. Il profilo relativo alla prima scarica presenta infatti diversi picchi dovuti a processi irreversibili: al potenziale di 1.5 V è presente un picco che è possibile assegnare alla decomposizione dell'elettrolita catalizzata da particelle metalliche [5]. Successivamente sono evidenziati, a potenziali superiori a $E = 0.75 \text{ V}$ e seppur con intensità molto bassa, dei processi di trasformazione degli ossidi SnO_2 e SnO in Sn metallico, con formazione di Li_2O [6,7]. Ciò conferma la presenza di quantità minime di ossido, non individuate precedentemente tramite XRD. Infine, per potenziali inferiori a $E = 0.5 \text{ V}$ in scarica, e per $0 \text{ V} < E < 0.7 \text{ V}$ in carica, sono evidenziati i picchi dei processi irreversibili Li-C e Li-Sn. I picchi tendono a diminuire la loro intensità progressivamente durante la ciclazione, confermando una marcata degradazione delle prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo.

3 Conclusioni

Nell'ottica di uno scale-up dei processi di produzione di materiali attivi, elettrodi, celle e stack, si è dimostrata l'elevata riproducibilità della sintesi del materiale nanocomposito ad elevata capacità Si/RGO. Questo permette di effettuare lo scale-up del materiale anodico anche con semplici attrezzature di laboratorio (forno a microonde, fornace tubolare in atmosfera controllata), comunemente indirizzate a sintesi in quantità lab-scale. Infatti, si possono ottenere singoli batch omogenei di quantità ridotte (dell'ordine dei 250 mg) che poi possono essere miscelati senza problemi. Per uno scale-up in quantità dell'ordine delle decine di grammi (o superiori) si raccomanda comunque l'acquisizione di attrezzature idonee alle grandi quantità richieste e lo sviluppo di procedure dedicate.

È stato possibile fornire ai partner nel progetto i quantitativi richiesti sia di materiale attivo Si/RGO, sia di elettrodi formulati di dimensioni 10cm x 10cm. L'utilizzo di binder PAA disciolto in etanolo ha permesso di realizzare gli elettrodi mediante più eco-compatibili rispetto alle formulazioni classiche a base di PVDF in NMP. Questo conferma la possibilità di preparare elettrodi mediante processi più 'green' ed economici, abbattendo notevolmente il costo e l'impatto ambientale nella prospettiva di uno scale-up dell'intero processo di realizzazione di elettrodi, celle, stack.

La caratterizzazione preliminare delle prestazioni degli elettrodi ha confermato le elevate prestazioni ottenibili dagli elettrodi in esame (valori di capacità specifica tra 700 e 1000 mAh/g) e l'elevata reversibilità dei processi di carica/scarica in presenza di additivo VC nell'elettrolita.

Al contrario, quando si considera la preparazione di elettrodi a base di SnO_x/RGO , e si paragonano i risultati presentati in questo report con quelli illustrati nei report precedenti e in letteratura, la riproducibilità della sintesi di SnO_x/RGO sembra più difficile da ottenere, sia per quanto riguarda il contenuto di SnO_x , sia per quanto riguarda il grado di ossidazione x di SnO_x . Questa mancanza di controllo sulle condizioni di sintesi si può inoltre tradurre, come verificato, in scarse prestazioni elettrochimiche.

Pertanto, ai fini dello scale-up nella realizzazione di celle complete e stack, l'utilizzo di elettrodi contenenti Si/RGO come materiale attivo e PAA come binder, e l'aggiunta di VC all'elettrolita, sono le strade da percorrere per ottenere anodi con caratteristiche riproducibili in termini di elevate prestazioni e stabilità.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Ohzuku., "Silicon-Based Negative Electrode for High-Capacity Lithium-Ion Batteries: "SiO"-Carbon Composite", J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A417.
2. S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", J. Power Sources, 162 (2006), 1379-1394.
3. M. N. Obrovac, L. J. Krause, "Reversible cycling of crystalline silicon powder", J. Electrochem. Soc., 154(2007), A103-A108.
4. F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili, "Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications", J. Power Sources, 269 (2014), 873-882.
5. N. Pereira, L. Klein, G. Amatucci, "Particle Size and multiphase effects on cycling stability using tin-based materials", Solid State Ionics, 167(2004), 29-40.
6. A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, "High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries", Electrochimica Acta, 137 (2014), pp. 228-234.
7. I.A. Courtney, J.R. Dahn, "Electrochemical and In-situ X-Ray Diffraction studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites", J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2045-2052.

Allegato- Curriculum Università di Camerino (Unicam)

Personale

Il gruppo di ricerca dell'Università di Camerino (Unicam) è costituito da:

F. Nobili (Ricercatore Confermato)

R. Tossici (Ricercatore Confermato)

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

3 Studenti di Dottorato e 1 Assegnista di Ricerca

Esperienze del Gruppo di Ricerca

Elettrochimica, elettro-analitica, spettro-elettrochimica applicate a batterie Li-ione, Na-ione e celle a combustibile tipo PEM.

Strumentazioni di laboratorio

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

Pubblicazioni ultimi cinque anni

- 1) Birrozzi Agnese, Maroni Fabio, Raccichini Rinaldo, Tossici Roberto, Marassi Roberto, Nobili Francesco (2015). Enhanced stability of SnSb/graphene anode through alternative binder and electrolyte additive for lithium ion batteries application. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 294, p. 248-253.
- 2) Di Cicco Andrea, Giglia Angelo, Gunnella Roberto, Koch Stephan L., Mueller Franziska, Nobili Francesco, Pasqualini Marta, Passerini Stefano, Tossici Roberto, Witkowska Agnieszka (2015). SEI Growth and Depth Profiling on ZFO Electrodes by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. ADVANCED ENERGY MATERIALS, doi: 10.1002/aenm.201500642.
- 3) Yiming Wubulikasimu, Gabriele Giuli, Arianna Moretti, Francesco Nobili, Karl Thomas Fehr, Eleonora Paris, Roberto Marassi (2015). Synthesis and characterization of Zn-doped LiFePO₄ cathode materials for Li-ion battery. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 155, p. 191-20.
- 4) A. Moretti, F. Maroni, I. Osada, F. Nobili, S. Passerini (2015). V₂O₅ Aerogel as a Versatile Cathode Material for Lithium and Sodium Batteries. CHEMELECTROCHEM, vol. 2, p. 529-537.
- 5) F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili (2014). Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 269, p. 873-882.
- 6) Agnese Birrozzi, Rinaldo Raccichini, Francesco Nobili, Mario Marinaro, Roberto Tossici, Roberto Marassi (2014). High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries. ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 137, p. 228-234.
- 7) Giuseppe Antonio Elia, Francesco Nobili, Roberto Tossici, Roberto Marassi, Alberto Savoini, Stefania Panero, Jusef Hassoun (2014). Nanostructured tin-carbon/ LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ lithium-ion battery operating at low temperature. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 275, p. 227-233.
- 8) M. Secchiaroli, F. Nobili, R. Tossici, G. Giuli, R. Marassi (2014). Synthesis and electrochemical characterization of high rate capability Li₃V₂(PO₄)₃/C prepared by using poly(acrylic acid) and D-(+)-glucose as carbon sources. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 275, p. 792-798.
- 9) Arianna Moretti, Fabio Maroni, Francesco Nobili, Stefano Passerini (2014). V₂O₅ electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 293, p. 1068-1072.
- 10) M. Marinaro, F. Nobili, A. Birrozzi, S.K. Eswara Moorthy, U. Kaiserb, R. Tossici, R. Marassi, "Improved low-temperature electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂ composite anodes for Li-ion batteries", El. Acta 109 (2013) 207-21.

- 11) F. Nobili, I. Meschini, M. Mancini, R. Tossici, R. Marassi, F. Croce, "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior", *El. Acta* 107 (2013) 85-92.
- 12) I. Meschini, F. Nobili, M. Mancini, R. Marassi, R. Tossici, A. Savoini, M.L. Focarete, F. Croce, "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium batteries", *J. Power Sources* 226 (2013) 241-248.
- 13) M. Marinaro, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, "Microwave-assisted synthesis of carbon (Super-P) supported copper nanoparticles as conductive agent for Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Lithium-ion batteries", *El. Acta* 89 (2013) 555-560.
- 14) M. Marinaro, M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, L. Damen, R. Marassi, "A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 222 (2013) 66-71.
- 15) A. Moretti, G.-T. Kim, D. Bresser, K. Renger, E. Paillard, R. Marassi, M. Winter, S. Passerini, "Investigation of different binding agents for nanocrystalline anatase TiO₂ anodes and its application in a novel, green lithium-ion battery", *J. Power Sources* 221 (2013) 419-426.
- 16) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, L. Tabassan, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, "Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for Lithium ion batteries prepared with anatase TiO₂ and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder", *El. Acta* 85 (2012) 566-571.
- 17) L. Tabassam, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural study of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *J. Power Sources* 213 (2012) 287-295.
- 18) M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural Studies of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *Journal Power Sources* 313(2012) 287-295.
- 19) G. Greco, A. Witkowska, M. Minicucci, L. Olivi, E. Principi, S. Dsoke, A. Moretti, R. Marassi, A. Di Cicco, "Local ordering changes in Pt-Co nanocatalyst induced by fuel cell working conditions", *J. Phys. Chem. C*, 116(2012) 12791-12802.
- 20) F. Nobili, M. Mancini, P. Stallworth, F. Croce, F. Greenbaum, R. Marassi, "Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior", *J. Power Sources* 198(2012)243-250
- 21) F. Nobili, F. Croce, R. Tossici, I. Meschini, P. Reale, R. Marassi, "Sol-gel synthesis and electrochemical characterization of Mg/Zr-doped LiCoO₂ cathodes for Lithium batteries", *J. Power Sources* 197(2012)276-284.
- 22) S. Dsoke, A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, P. Mignini, P. J. Kulesza, R. Marassi, "Rotating disk electrode study of Cs₂.5H₀.5PW₁₂O₄₀ as mesoporous support for Pt nanoparticles for PEM fuel cell electrodes", *J. Power Sources* 196 (2011) 10591-10600.
- 23) M. Marinaro, M. Pfanzett, P. Kubiak, R. Marassi, M. Wohlfahrt-Meherens, "Low temperature behavior of TiO₂ rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 196(2011)9825-9829.
- 24) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, "High performance, environmental friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose", *J. Power Sources* 196(2011)9665-9871.