



Ricerca di Sistema elettrico

## Caratterizzazione completa chimica ed elettrochimica di celle complete da laboratorio con nuovi materiali elettrodici

P.P. Prosini, C. Cento, M. Carewska, A. Masci

CARATTERIZZAZIONE COMPLETA CHIMICA ED ELETTROCHIMICA DI CELLE COMPLETE DA LABORATORIO  
CON NUOVI MATERIALI ELETTRODICI

P.P. Prosini, C. Cento, M. Carewska, A. Masci (ENEA)

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 elettrodici a più alte prestazioni e/o più basso costo e prove in celle da laboratorio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
1.1 PREPARAZIONE DEL MATERIALE SN-RGO .....	7
1.2 PREPARAZIONE DEL NASTRO ANODICO A BASE DI SN-RGO.....	7
1.3 PREPARAZIONE DEL NASTRO CATODICO A BASE DI LNMO .....	7
1.4 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA .....	8
1.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	8
2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE SNRGO.....	8
2.1 CARATTERIZZAZIONE TERMOGRAVIMETRICA.....	8
2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA.....	9
2.3 CARATTERIZZAZIONE XRD.....	13
3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL NASTRO ELETTRODICO PSA-SNRGO .....	14
3.1 CARATTERIZZAZIONE TERMOGRAVIMETRICA.....	14
3.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA.....	15
3.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL NASTRO ANODICO PSA-SNRGO .....	16
3.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL NASTRO CATODICO PVAc-LNMO.....	19
3.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLA BATTERIA PSA-SNRGO/ PVAc-LNMO .....	20
4 CONCLUSIONI.....	24
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	25

## Sommario

Questo documento descrive la preparazione e caratterizzazione di una batteria agli ioni di litio ad alta densità di energia basata sulla coppia ossido di grafene ridotto (RGO) decorato con nanoparticelle di stagno come anodo e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  come catodo. L'ossido di grafene ridotto (RGO) decorato con nanoparticelle di stagno è stato preparato dall'Università di Camerino mediante un metodo di sintesi idrotermale assistito da microonde e seguito da un processo di riduzione ad alta temperatura di una miscela di difenildiclorostannano  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2]$  e ossido di grafene. Il materiale così ottenuto è stato caratterizzato tramite analisi termo gravimetrica (TG), diffrattometria ai raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia di diffrazione elettronica (EDS). Il  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  utilizzato come materiale catodico è un prodotto disponibile commercialmente. I due materiali sono stati usati per preparare elettrodi compositi e le loro proprietà elettrochimiche sono state indagate mediante cicli di carica e scarica galvanostatica a varie densità di corrente in celle al litio. Gli elettrodi sono stati poi accoppiati per realizzare una cella litio-ionica ad alta tensione le cui prestazioni elettrochimiche sono state valutate in funzione della velocità di scarica e del numero dei cicli.

## 1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio rappresentano i sistemi di accumulo elettrico più performanti per quanto riguarda l'alimentazione di dispositivi portatili e sono attualmente utilizzate in un gran numero di applicazioni che vanno dalla telefonia mobile, ai computer portatili o a piccoli elettrodomestici senza filo. Tuttavia, lo sviluppo di sistemi di stoccaggio elettrici con prestazioni più elevate, richiede l'adozione di nuovi materiali elettrodici con elevate prestazioni in termini di capacità e tensione specifica. Attualmente, l'attenzione è principalmente rivolta per il catodo agli ossidi metallici con struttura "layered" capaci di lavorare ad elevata tensione [1-2] e a metalli e/o leghe metalliche capaci di formare leghe con il litio per l'anodo [3]. Questo da una parte permette di avere elevate tensioni di cella e dall'altra alte capacità di accumulo con il fine ultimo di aumentare la densità di energia del sistema finale. L'attività di ricerca sui materiali catodici ad alta tensione rappresenta una delle principali sfide per lo sviluppo di nuove batterie dotate di energia specifica più elevata. Tra i vari materiali catodici ad alta tensione di lavoro il  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) con struttura spinello sta emergendo come uno dei materiali più promettenti per la costruzione di batterie al litio ad alta energia [4-10]. Ciò è dovuto principalmente alla sua elevata capacità teorica specifica gravimetrica pari a  $146,7 \text{ mAh g}^{-1}$ , accoppiata con una tensione di lavoro relativamente elevata (circa  $4,7 \text{ V}$  rispetto al litio metallico) che porta a calcolare una energia specifica gravimetrica teorica di circa  $650 \text{ Wh kg}^{-1}$  [10]. A causa del ridotto contenuto di nichel l'uso del LNMO è attraente anche da un punto di vista economico [11]. Alcuni metalli capaci di stoccare litio formando leghe intermetalliche, come stagno [12], Sb [13], Te [13], Al [14], Si [15], Sn-Sb [12], possiedono alte densità teoriche di carica e capacità pratiche specifiche impressionanti e potrebbero sostituire i materiali carboniosi come anodi in batterie litio-ione. Lo stagno metallico, ad esempio, ha alta capacità teorica gravimetrica di  $993 \text{ mAh g}^{-1}$  cui corrisponde una capacità teorica volumetrica di  $7262 \text{ mAh cm}^{-3}$  (calcolata per la lega  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ), possiede una buona conducibilità elettrica ed ha una tensione di esercizio leggermente più elevata rispetto al litio metallico, fattore utile per aumentare la sicurezza delle batterie litio ione durante i processi di carica e scarica veloci. Queste proprietà hanno fatto sì che lo stagno sia stato estensivamente studiato come materiale anodico alternativo per batterie litio ione ad alte prestazioni [16]. Purtroppo lo stagno mantiene le sue buone caratteristiche elettrochimiche per un piccolo numero di cicli in quanto tende a perdere velocemente la sua capacità con il progredire dei cicli di carica e scarica. Questo comportamento è causato dal processo di disaggregazione dell'elettrodo durante il processo di carica e scarica dovuto al drammatico cambiamento di volume (circa 300%) cui va incontro lo stagno a seguito dell'inserimento/estrazione di ioni litio. Per ovviare a questo problema, in passato sono state proposte soluzioni che tendono a migliorare la stabilità strutturale dell'elettrodo e, di conseguenza, a garantire l'integrità dell'anodo. Tra queste occorre menzionare le nanostrutture di stagno in "metal organic framework" [17], l'incapsulamento di nanoparticelle in matrice di carbonio [18], la costruzione di anodi ibridi costituiti da particelle nanometriche di stagno e carbonio [19] o la diluizione del materiale attivo in una matrice conduttiva (ad esempio come riportato nel concetto dei conduttori a matrice mista [20]). Alla base di queste strategie è l'idea che i materiali a basso ingombro sterico possono meglio sopportare le enormi variazioni di volume e che la matrice conduttiva può attenuare le variazioni di volume e conservare la conducibilità elettrica del metallo, evitando la perdita di contatto elettrico che potrebbe verificarsi in seguito alle variazioni di volume. Recentemente, materiali a base di grafite, come l'ossido di grafene, il grafene, e gli ossidi di grafene modificati chimicamente hanno ricevuto molta attenzione come materiali attivi per i dispositivi di accumulo di energia [21-22]. Lo svantaggio dell'ossido di grafene è il fatto che sia un pessimo conduttore di elettricità, comportamento che diventa tanto più evidente quanto maggior è il numero di legami CO. La riduzione chimica e il trattamento termico (annealing) sotto atmosfera riducente sono i metodi più comunemente usati per ottenere ossido di grafene ridotto (RGO) un materiale elettricamente conduttore.

I fogli di RGO rappresentano un ottimo substrato per ospitare nanoparticelle metalliche elettrochimicamente attive a causa della loro intrinseca alta conducibilità, flessibilità, elevata area superficiale, e stabilità chimica [23]. Il metodo chimico utilizzato per ridurre il GO prevede l'impiego di agenti riducenti forti, tra cui l'idrazina [24], l'idrochinone [25], o il sodio boro idruro [26]. Un altro metodo proposto che agisce con un meccanismo simile a quello appena descritto è la formazione di idrogeno

nascente e richiede una soluzione di acido a cui sono aggiunte polveri metalliche (ad esempio Fe o Al). In alternativa, il trattamento termico in  $H_2$  o miscela di  $Ar/H_2$  è stato riportato efficace per rimuovere l'ossigeno dall'ossido di grafene [29-30]. Diverse tecniche possono essere trovate in letteratura per preparare ibridi stagno-grafene con varie strutture quali grafene direttamente decorato con stagno [31-34], nanoparticelle di stagno@C [35-36], stagno@C/graphene [37-39], e composti sandwich come gli ibridi di stagno supportato su grafene [38-42]. Nonostante questi ibridi a bassa velocità di carica e scarica hanno buone prestazioni elettrochimiche, ad alte correnti di lavoro presentano una ciclabilità simile ad altri anodi ibridi di carbonio e stagno. Il basso rendimento di questi elettrodi composti a base di stagno può essere attribuito a quattro fattori principali: (i) i nano fogli di grafene possono raggrupparsi o impilarsi tra loro formando macro strutture [43]; (ii) la sintesi di RGO per esfoliazione o riduzione può dar luogo a difetti strutturali che determinano una diminuzione della stabilità e della conducibilità elettronica [44]; (iii) le nanoparticelle di stagno non sempre hanno la stessa dimensione e non sono equamente distribuite tra gli strati di grafene [45]; (iv) i nano fogli di grafene non sempre realizzano un contatto elettrico attivo con le nanoparticelle di stagno adiacenti [46]. Inoltre, la presenza di nanostrutture che espongono lo stagno all'esterno può determinare un aumento della capacità irreversibile dovuta essenzialmente al contatto diretto dello stagno con elettrolita che aumenta la possibilità di reazioni collaterali all'interfaccia Sn/elettrolita [44]. Metodi di sintesi idrotermale tramite micro-onde sono stati utilizzati in passato per la preparazione di nano-compositi stagno ossido/grafene. Zhong et al. hanno preparato materiali con capacità stabili di  $590 \text{ mAh g}^{-1}$  a correnti specifiche di  $100 \text{ mA g}^{-1}$  [47] mentre Zhu et al. hanno utilizzato questo metodo per preparare un composito  $SnO_2$ -grafene con una distribuzione omogenea delle particelle di ossido di stagno (100-200 nm). [48]. Questa tecnica di preparazione ha molti vantaggi rispetto ai metodi di preparazione tradizionali, come la possibilità di riscaldare i materiali molto velocemente, l'alta efficienza, e la formazione di prodotti omogenei. Metodi di sintesi idrotermale assistiti da micro-onde sono stati anche usati per formare nuove strutture, impartire morfologie speciali e migliorare le caratteristiche dei materiali attivi usati come elettrodi in batterie al litio [49-50]. In questo lavoro si è cercato di preparare un grafene decorato con stagno a basso contenuto di stagno, mediante trattamento termico in atmosfera  $H_2/Ar$  di una miscela di un precursore dello stagno (un composto metallo organico) e ossido di grafene preparata a sua volta utilizzando un metodo di sintesi idrotermale assistito da micro-onde. Lo stagno è stato aggiunto allo scopo di evitare o ridurre l'aggregazione irreversibile o l'impilamento dei nano fogli di grafene e per impartire una particolare morfologia al RGO. La quantità di stagno è stata mantenuta molto bassa per meglio controllare la dimensione e la distribuzione delle nanoparticelle di stagno negli strati di grafene e, allo stesso tempo, ridurre i problemi legati alle reazioni collaterali indesiderate tra stagno e l'elettrolita. Per migliorare le caratteristiche dell'elettrodo a base di Sn/RGO abbiamo usato come legante un polimero commerciale (Pattex PL50). Il Pattex PL50 è una dispersione acquosa di poli stirene-acrilato (PSA). Oltre al PSA contiene alcuni riempitivi ed ispessenti (principalmente carbonato di calcio). Il PSA ha una elevata stabilità chimica per l'assenza di doppi legami residui e un alto valore della temperatura di transizione vetrosa, e di conseguenza il film polimerico che si forma è molto rigido. Le caratteristiche chimiche e fisiche che il polimero impartisce al film risultante sono molto buone: elevata idrofobicità, basso assorbimento d'acqua e ottima resistenza meccanica. In questo lavoro mostriamo la sintesi di RGO decorato con stagno. Il materiale è stato utilizzato per preparare un nastro elettrodico utilizzando PSA come legante e le proprietà elettrochimiche dell'elettrodo sono state valutate in celle al litio metallico a differenti velocità di scarica/carica e in funzione del numero dei cicli. Infine, una batteria agli ioni di litio ad alta tensione è stata fabbricata accoppiando l'elettrodo a base di Sn/RGO funzionante come anodo con un catodo a base LNMO e le proprietà elettrochimiche della batteria litio-ione così ottenuta sono state studiate in funzione della densità di corrente e del numero dei cicli.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione del materiale Sn-RGO

La procedura completa di sintesi è disponibile in letteratura [51]. Qui ci limitiamo a riportarla brevemente: in una tipica preparazione 0,5 g di ossido di grafene (Nanoinnova Technologies SL - Madrid) sono stati dispersi mediante ultrasuoni in 50 ml di glicole etilenico (EG) fino alla formazione di una sospensione stabile. 1,50 g di acido poliacrilico (PAA, MW ~ 2000 Sigma - Aldrich) sono dispersi mediante ultrasuoni in circa 20 ml di EG. Una soluzione 0,05 M di difenil dicloruro di stagno  $[(C_6H_5)_2SnCl_2]$  è preparata dissolvendo 0,344 g del materiale in circa 20 ml di EG. La dispersione di PAA viene aggiunta alla dispersione di ossido di grafene goccia a goccia e la sospensione risultante è agitata mediante ultrasuoni per due ore. La soluzione di di-fenil di-cloruro di stagno viene aggiunta lentamente goccia a goccia alla sospensione di ossido di grafene/PAA sotto vigorosa agitazione. La miscela risultante viene agitata tramite ultrasuoni per due ore. La miscela di reazione viene posta in un forno a microonde e irradiata con una potenza di 900 W per 10 minuti sotto agitazione. Il solido bianco che si forma è separato dalla soluzione residua mediante filtrazione, lavato tre volte con etanolo ed essiccato in aria a 50°C. Il residuo viene infine trattato termicamente in un forno scaldato a 800°C in atmosfera Ar/H<sub>2</sub> (95: 5) per cinque ore e lasciato raffreddare a temperatura ambiente.

### 2.2 Preparazione del nastro anodico a base di Sn-RGO

0,3 g di SnRGO e 0,068 g di carbone (Super P, MMM Carbon) vengono pesati e quindi trasferiti in un mulino per la miscelazione. 0.032 g di Pattex PL50 (Henkel Düsseldorf, Germania) con una frazione di massa solida pari al 90% vengono dispersi in 5 g di acqua. La sospensione acquosa è successivamente aggiunta alla miscela di polveri ed i componenti vengono mescolati azionando il mulino per alcuni minuti. La sospensione che viene così a crearsi è utilizzata per rivestire la superficie di un foglio di rame da 100 cm<sup>2</sup>. Dopo essiccamento in aria a 130-150°C, la procedura viene ripetuta tante volte quanto è necessario per utilizzare l'intera sospensione. La composizione dell'elettrodo negativo espressa in percentuale in peso è 75.8% SnRGO, 7,0% Pattex PL50 e 17.2% Super P. Lo spessore medio dello strato elettrodo è di circa 40 micron. Gli elettrodi sono ritagliati dal nastro a forma di dischi con un diametro di 12 mm. Il peso dell'elettrodo varia tra i 2.0 e i 2.5 mg, a cui corrisponde un peso del materiale attivo pari a 1.76-2.21 mg cm<sup>-2</sup>. Elettrodi più leggeri (0.9-1.1 mg con un peso del materiale attivo pari a 0.68-0.83 mg cm<sup>-2</sup>) sono stati ricavati ritagliando il nastro elettrodo in prossimità dei bordi. Prima della caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi sono stati essiccati mediante riscaldamento sotto vuoto a 110°C per 12 h.

### 2.3 Preparazione del nastro catodico a base di LNMO

Un procedimento simile a quello riportato per la preparazione del nastro anodico è utilizzato per realizzare il nastro catodico. 0,75 g di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (Nanomyte SP-10, NEI Corporation Somerset, NJ, Stati Uniti) e 0,10 g di carbone (Super P, MMM Carbon, Belgio) sono pesati e trasferiti in un mulino meccanico. Le polveri sono miscelate, azionando il dispositivo per alcuni minuti. Una dispersione acquosa di poli vinil acetato (PVAc, Vinavil SpA via Valtellina, 63 - 20159 Milano - Italia) con una frazione di massa solida del 50% è stata utilizzata come legante. 0,30 g della dispersione di PVAc viene diluita con 8 g di acqua. La sospensione di PVAc è aggiunto alla miscela delle polveri e mescolata a queste azionando il mulino per alcuni minuti. La sospensione così ottenuta viene utilizzata per dipingere un sottile foglio di alluminio coprendo una superficie di 50 cm<sup>2</sup>. Dopo essiccamento in aria a 130-150°C, la procedura è stata ripetuta tante volte quanto è stato necessario per utilizzare l'intera sospensione. Lo spessore del nastro catodico è stato misurato pari a 80 micron. La composizione in peso dell'elettrodo è 75% LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, 15% PVAc, e 10% Super P. Gli elettrodi sono ritagliati dal nastro a forma di disco con un diametro di 12 mm. Il peso dell'elettrodo varia tra i 15.6 e i 16.0 mg., corrispondente ad una peso di materiale attivo di 13.8-14.1 mg cm<sup>-2</sup>. Prima della caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi vengono essiccati mediante riscaldamento sotto vuoto a 110°C per 12 h.

## 2.4 Descrizione della caratterizzazione chimico-fisica

Microfotografie ad alto ingrandimento sono state eseguite utilizzando un AURIGA, CrossBeam Workstation dual column Focused Ion Beam-SEM. La morfologia dei nastri è stata studiata tramite microscopia elettronica a scansione (Jeol JSM-5510LV). I campioni sono stati montati direttamente su un nastro adesivo ricoperto di carbonio conduttivo a doppia faccia, che è stato poi montato su una lastra porta-campioni. La composizione chimica di superficie è stata mappata con un sistema di spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (IXRF EDS-2000). La struttura del materiale è stata caratterizzata mediante analisi diffrazione di raggi X (Rigaku Miniflex) utilizzando la radiazione Cu-K $\alpha$ . L'uso simultaneo del sistema TG-DTA (Q600 SDT, TA Instruments) equipaggiato con il Thermal Solution Software (versione 1.4) è stato utilizzato per valutare la stabilità termica. Come materiale di confronto è stato utilizzato un ossido di alluminio con alto grado di purezza. Gli esperimenti sono stati condotti con crogioli di platino aperti (sezione = 0.32 cm<sup>2</sup>) contenenti 10-12 mg di campione. Il campione è stato riscaldato a partire dalla temperatura ambiente, con un gradiente di 10°C min<sup>-1</sup> fino a 850°C. La temperatura iniziale di decomposizione è stata calcolata tramite il software di analisi termica (Universal Analysis versione 2.5) come intersezione tra la linea di base e la tangente estrapolata passante per il punto di flesso della curva temperatura/peso.

## 2.5 Descrizione della caratterizzazione elettrochimica

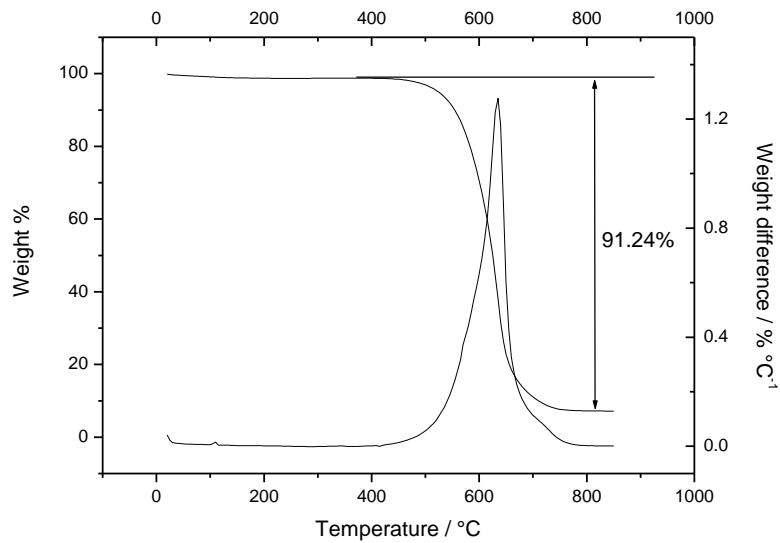
Per la caratterizzazione elettrochimica, elettrodi circolari con un diametro di 12 mm sono tagliati da nastri elettrodici. La capacità di questi elettrodi è stata testata in una cella al litio a due elettrodi, in cui il litio è stato utilizzato sia come contro elettrodo che come elettrodo di riferimento. Le celle sono state preparate inserendo un separatore di fibra di vetro tra l'elettrodo positivo e l'elettrodo negativo. Le prestazioni e il ciclo di vita delle celle sono state valutate in celle a bottone del tipo 2032. Una soluzione 1.0 M di LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC (in rapporto volumetrico di 1:1) è stata utilizzata come soluzione elettrolitica. Le prove di vita ciclica sono state effettuate automaticamente con un ciclatore per batterie (Maccor mod. M 4000). Tutte le attività sperimentali sono state portate avanti in camera secca (UR <0,1% a 20° C) alla temperatura termostata di 20°C.

## 2.6 Risultati della caratterizzazione chimico-fisica del materiale SnRGO

### 2.6.1 Caratterizzazione termogravimetrica

Le proprietà termiche del SnRGO e le percentuali di stagno e carbonio nel materiale composito sono state determinate mediante analisi TG, che è stata eseguita in atmosfera di aria con una velocità di riscaldamento di 10°C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente fino alla temperatura di 850°C. Le misure TG confermano che il trattamento termico ad alta temperatura sotto atmosfera di Ar/H<sub>2</sub> ha portato effettivamente alla riduzione dell'ossido di grafene. Infatti, come mostrato in Fig. 1, con l'aumentare della temperatura, il composto SnRGO non mostra variazioni di peso fino a 400°C, a conferma di una buona stabilità termica dovuta all'assenza di gruppi funzionali labili del tipo carbonio-ossigeno. Una piccola perdita di peso si verifica tra 420°C e 550°C, tale perdita di peso può essere messa in relazione con l'ossidazione degli strati di grafene presenti sulla superficie del composito SnRGO. All'aumentare della temperatura si osserva una importante variazione di peso compresa tra 550°C e 650°C, che può essere correlata con l'ossidazione del grafene presente all'interno del materiale composito. L'analisi DTA mostra un picco centrato a 625°C che corrisponde al massimo della decomposizione termica. Con il progredire del riscaldamento si osserva solo una piccola perdita di peso che si protrae fino a 750°C. La percentuale in peso del residuo finale è circa 8.76%. Considerando che a temperature elevate e in aria lo stagno è completamente convertito in ossido (SnO<sub>2</sub>), da questo valore è possibile risalire al contenuto di stagno nel composito (pari appunto al 8.76% espresso come stagno ossido).

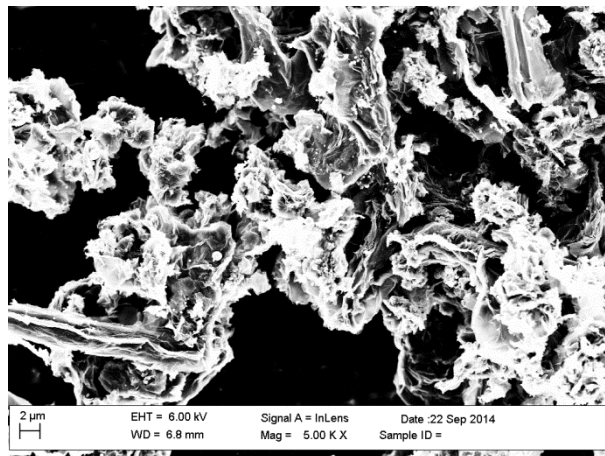




**Figura 1. Analisi termogravimetrica per il campione SnRGO, effettuata in aria ad una velocità di riscaldamento di 10° C al minuto.**

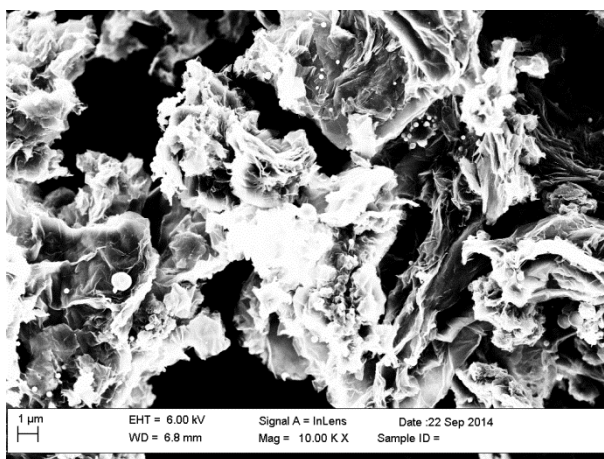
### 2.7 Caratterizzazione morfologica

Le figure 2-6 mostrano immagini SEM del materiale composito SnRGO. In figura 2 ottenuta a basso ingrandimento ( X 5.000) è possibile osservare una struttura in cui gli strati di grafene sono impilati e avvolti tra loro, un'immagine simile a quella ottenuta per esfoliazione chimica della grafite naturale [52].

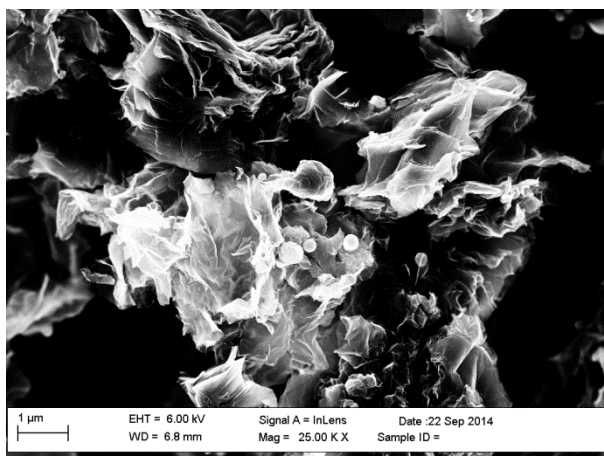


**Figura 2. Scansione al microscopio elettronico del campione SnRGO. Ingrandimento X 5.000**

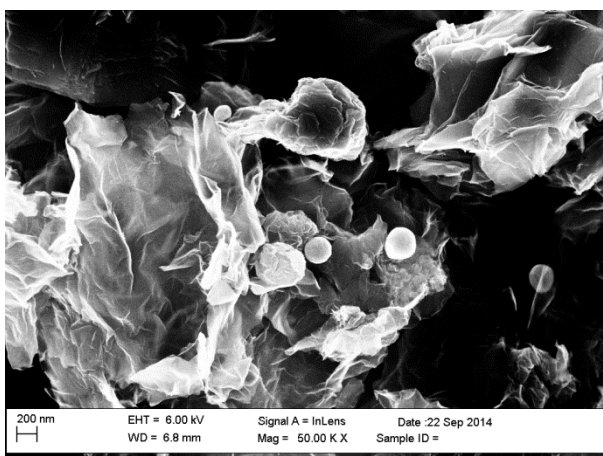
Passando alla figura 3 ottenuta a maggior ingrandimento (X 10.000) si osserva una struttura abbastanza compatta in cui sono presenti strati di grafene sovrapposti e avvolti l'uno sull'altro, dando l'impressione di una struttura grafite molto espansa. La porosità complessiva è molto alta.



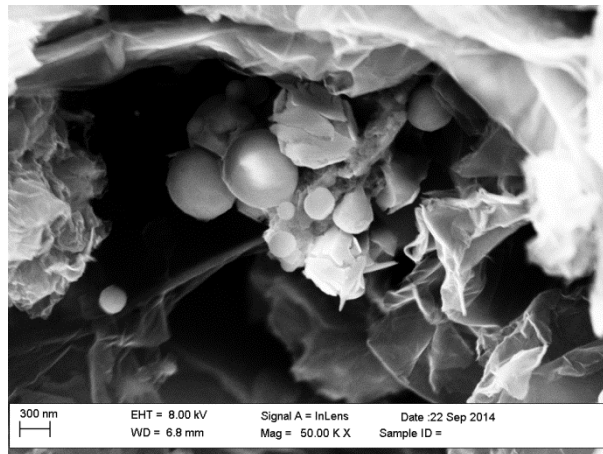
**Figura 3. Scansione al microscopio elettronico del campione SnRGO. Ingrandimento X 10.000**



**Figura 4. Scansione al microscopio elettronico del campione SnRGO. Ingrandimento X 25.000**

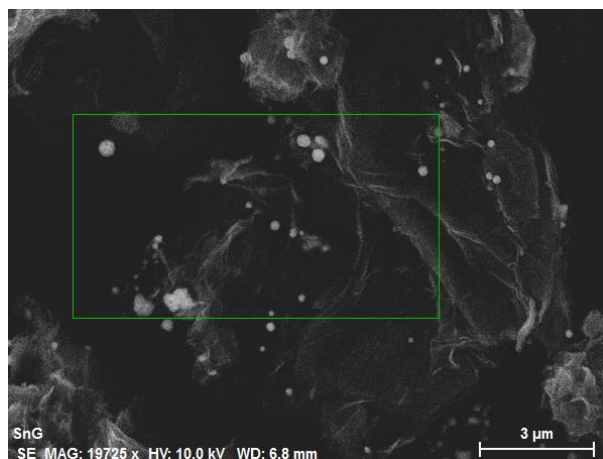


**Figura 5. Scansione al microscopio elettronico del campione SnRGO. Ingrandimento X 50.000**



**Figura 6. Scansione al microscopio elettronico del campione SnRGO. Ingrandimento X 50.000**

Si nota inoltre la presenza di particelle sferoidali depositate sulla superficie. Tali particelle risultano altamente disperse sulla superficie dell'RGO. Aumentando ulteriormente l'ingrandimento (X 25.000 figura 4) si possono osservare chiaramente le formazioni sferiche viste in precedenza. Osservando le figure 5 e 6 che si riferiscono a due posizioni differenti ottenute entrambe ad elevato ingrandimento (X 50.000) è possibile valutare esattamente le dimensioni delle particelle il cui diametro risulta compreso tra 200 nm e 400 nm.



**Figura 7. Individuazione dell'area del campione sulla quale è stata eseguita una misura di spettroscopia di diffrazione elettronica**

Sull'immagine del campione riportata in figura 7, e nel riquadro indicato, è stata eseguita una analisi EDS. I risultati dell'analisi sono riportati nella figura 8. Si evince chiaramente che nel campione risultano presenti solo i picchi relativi allo stagno all'ossigeno ed al carbonio. La bassa intensità dei picchi dello stagno rispetto a quelli della carbonio dimostra che lo stagno è presente in piccole quantità. Anche la mappatura dello stagno (figura 8) mostra che effettivamente le particelle bianche individuate nella figura 20 sono particelle di stagno.

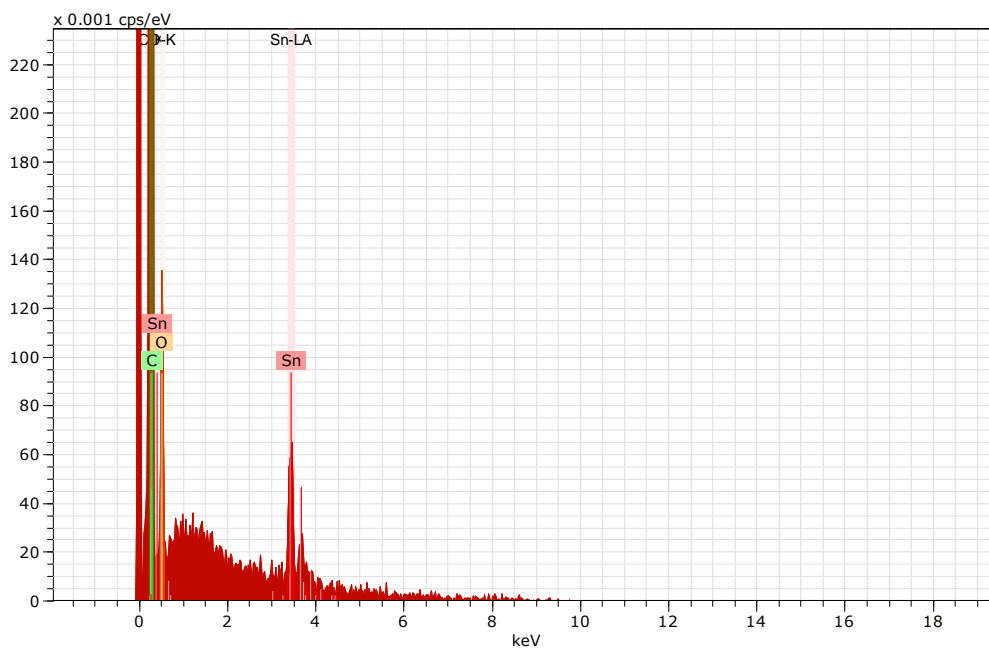


Figura 8. Spettroscopia di diffrazione elettronica eseguita sulla porzione del campione di SnRGO individuata in figura 7

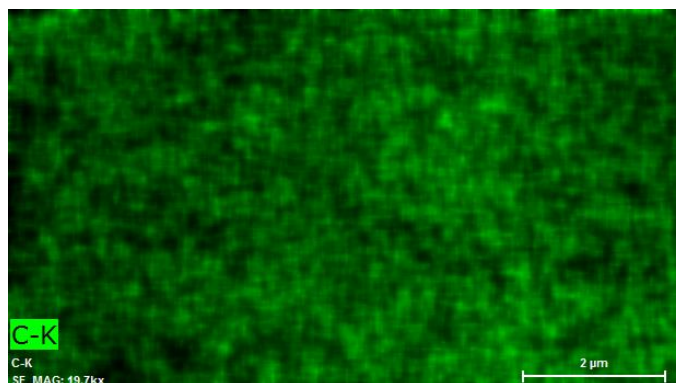


Figura 9. Immagine relativa alla distribuzione del carbonio

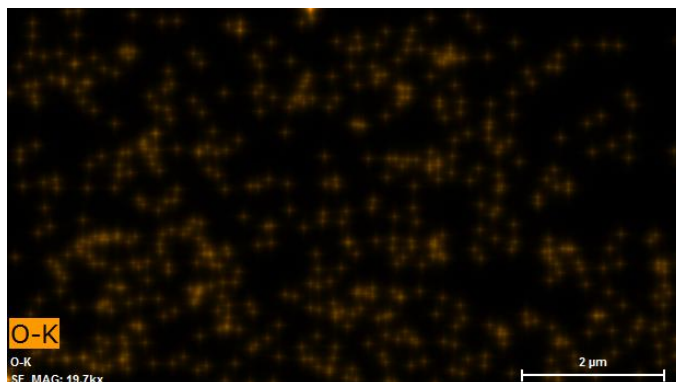
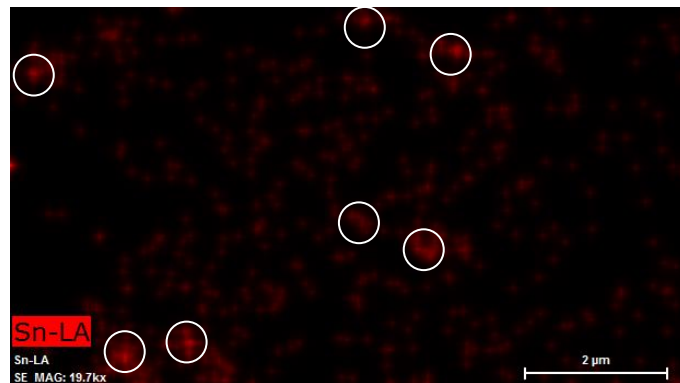


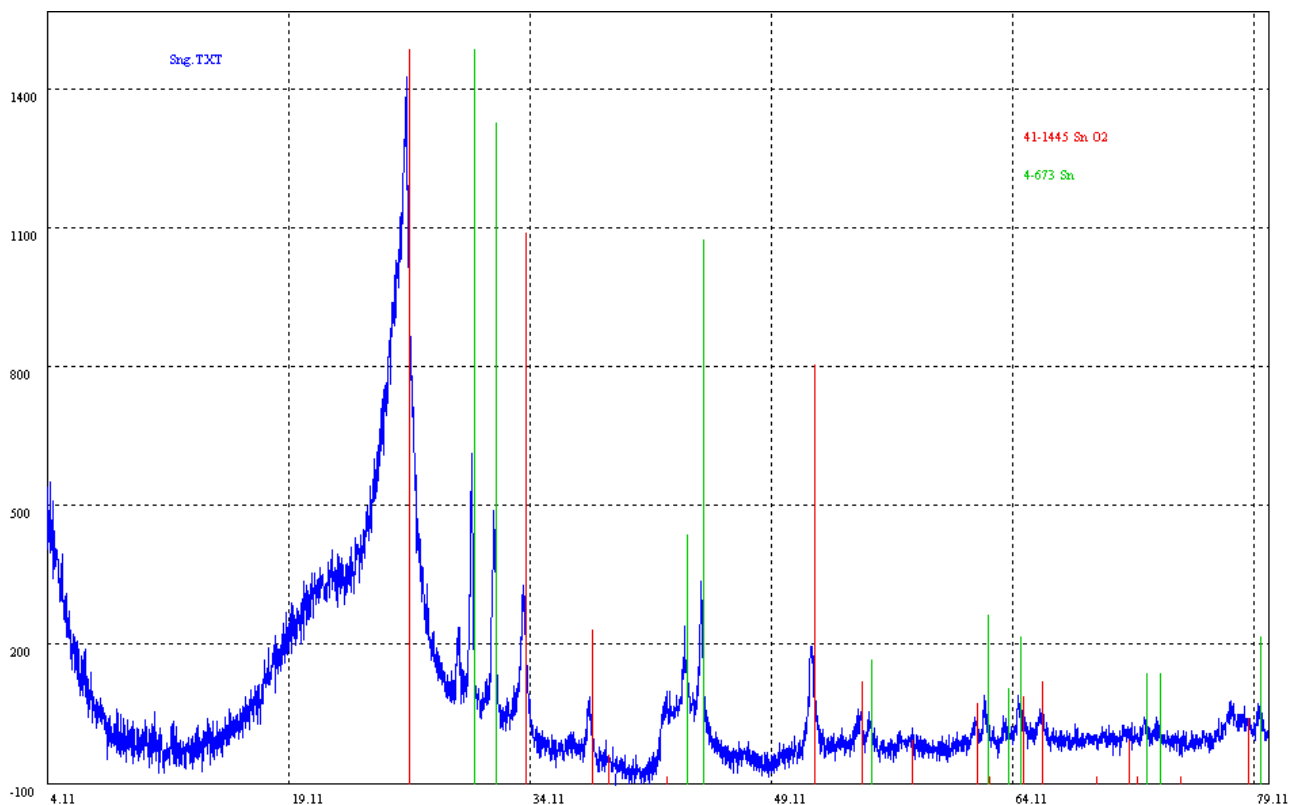
Figura 10. Immagine relativa alla distribuzione dell'ossigeno.



**Figura 11.** Immagine relativa alla distribuzione dello stagno. I cerchi indicano le aree in cui il segnale è più intenso

## 2.8 Risultati della caratterizzazione XRD

L'analisi XRD, riportata in figura 12 fornisce ulteriori conoscenze sulla struttura cristallina e proprietà chimiche dello stagno presente nelle particelle. Tutti i picchi indicate in figura 12 possono essere indicizzati come appartenenti alla cristallina stagno e ossido di stagno, come riportato dal Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) carta N° 4-673 e N° 41-1445, rispettivamente. Per quanto riguarda il picco centrato intorno  $2\theta = 26,6^\circ$ , descrive tipicamente la formazione di una struttura RGO [53-54], che tende a impilare parzialmente durante il trattamento ad alta temperatura (nanosheets grafene).

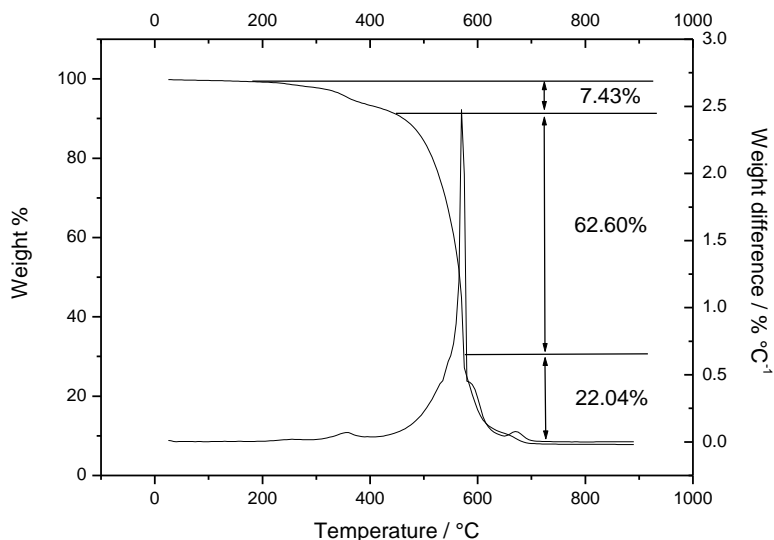


**Figura 12.** XRD del campione SnRGO; in blu è riportato lo spettro, in verde sono stati riportati i riflessi dello Sn (scheda JCPDS n° 4-673) mentre in rosso sono stati riportati i riflessi del SnO<sub>2</sub> secondo la scheda JCPDS n° 41-1445

### 3 Caratterizzazione chimico-fisica del nastro elettrodo PSA-SnRGO

#### 3.1 Risultati della caratterizzazione termogravimetrica

La TGA e profili DTG per il nastro elettrodo PSA-SnRGO in aria sono mostrati in Figura 13.



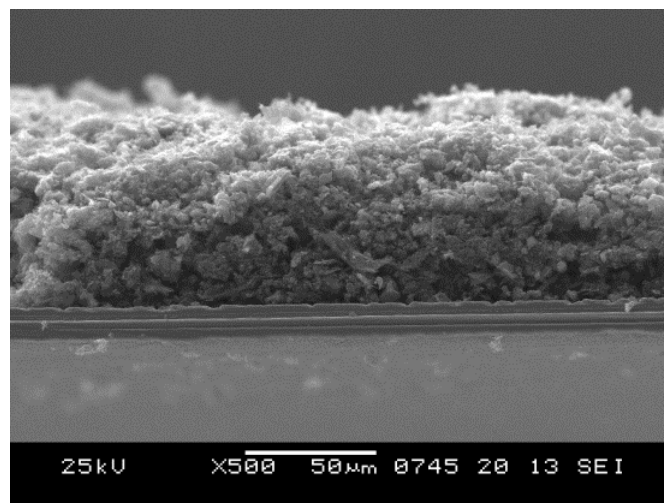
**Figura 13. Analisi termogravimetrica per il nastro elettrodo PSA-SnRGO, effettuata in aria ad una velocità di riscaldamento di 10° C al minuto**

Come si può facilmente verificare, non vi è alcuna perdita di massa fino a 200°C. Aumentando la temperatura si osserva una perdita di peso ed il profilo termico presenta un comportamento che può essere correlato alla depolimerizzazione del PSA. Infatti la perdita di peso è probabilmente legata alla decomposizione degli oligomeri legati tra loro prevalentemente con legami testa a testa. Un primo picco, relativo alla decomposizione della catena principale del PSA può essere osservato nella curva DTG come compreso fra 230°C e 435°C con un massimo centrato a 386°C. La temperatura di decomposizione è paragonabile a quella osservata da Reza Azimi et al. [55] per il polistirene metacrilato di metile. La perdita di peso totale in questo intervallo di temperatura è di circa del 7.43%, che risulta essere superiore alla percentuale di legante presente nel dell'elettrodo. Questo eccesso di perdita di peso potrebbe essere imputato alla parziale ossidazione dei fogli di grafene reattivi presenti sulla superficie del composto SnRGO, come precedentemente osservato per il materiale puro (figura 1). La principale fase di perdita di peso avviene invece a temperature comprese tra 400 e 580°C con un massimo centrato a 570°C. Questa perdita di peso è da ricondurre alla degradazione ossidativa dell'RGO. La perdita totale di peso è di circa il 62,6% (la perdita di peso teorico in questa fase dovrebbe essere di circa il 64%). Ne consegue che non tutto il RGO viene bruciato in questo intervallo di temperatura. Questo risultato è coerente con quanto trovato in precedenza (TGA in figura 1) per cui si era osservato che il RGO è completamente bruciato solo a temperature superiori a 700°C. Al termine di questa fase di degradazione, per temperature superiori a 580°C, viene osservata una terza fase di degradazione. Questa fase è identificata come una spalla nella fase di degradazione della curva DTA. Questa spalla può essere correlato correlato alla degradazione ossidativa del carbone Super P e della parte residua dell'RGO. Infine un ultimo step di degradazione avviene per temperature superiori a 625°C ed è correlato alla decomposizione del CaCO<sub>3</sub> usato come riempitivo nella formulazione del Pattex 50 e alla completa ossidazione del carbone Super P e dell'RGO ancora presenti nel campione. La perdita di peso totale che si estende da 580°C fino a 690°C è pari al 22,4% in peso. Il residuo finale pari al 7,79% è formato da ossido di stagno e ossido di calcio. Considerando la percentuale di Pattex 50 nella formulazione dell'elettrodo (circa 7.0%), la percentuale di CaCO<sub>3</sub> nel Pattex 50 (circa 50%) e la

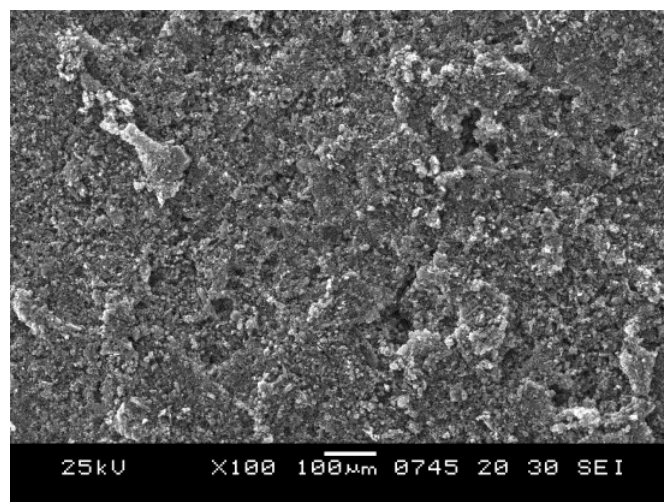
percentuale di perdita di peso per la trasformazione di  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  (46%), la quantità teorica di  $\text{CaO}$  dovrebbe essere 1,61% in peso. Sottraendo dal residuo finale la percentuale di  $\text{CaO}$  è possibile ottenere la percentuale di  $\text{SnO}_2$  pari al 6,18%. Dividendo questo valore per la percentuale di SnRGO nel nastro composito (75,8%) è possibile calcolare la percentuale di stagno (espresso come  $\text{SnO}_2$ ) nel materiale SnRGO che ammonta a 8,1%, un valore leggermente inferiore di quello precedente ottenuto (8.76%).

### 3.2 Risultati della caratterizzazione morfologica

Lo spessore e la morfologia del nastro elettrodico sono stati studiati al microscopio elettronico a scansione (Jeol JSM-5510LV). La figura 14 mostra una sezione trasversale dell'elettrodo: questo appare uniforme con uno spessore di circa 39  $\mu\text{m}$ .



**Figura 14. Foto al microscopio elettronico a scansione del nastro elettrodico a base di PSA-SnRGO depositato su collettore di corrente di rame. In figura è rappresentata l'immagine ad ingrandimento X 500 della sezione trasversale dell'elettrodo**

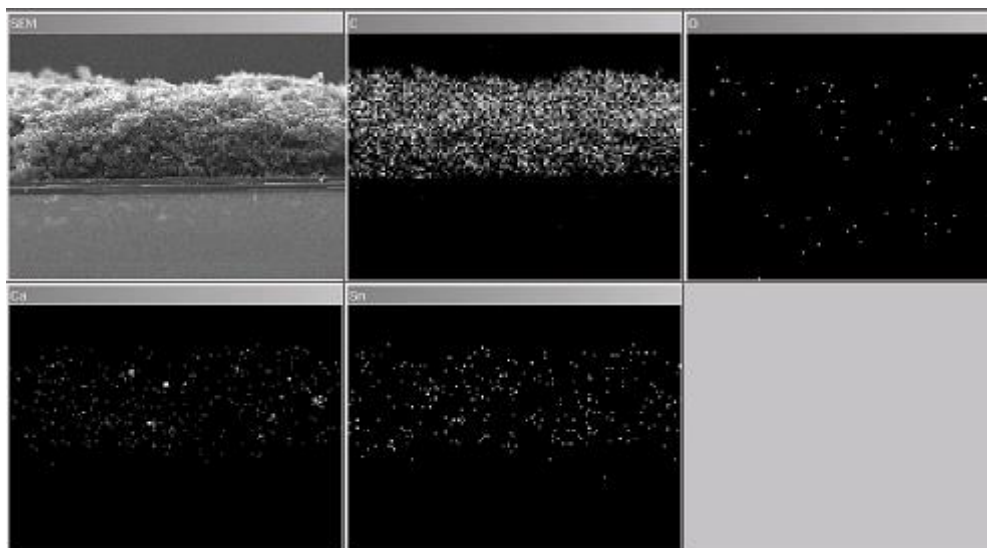


**Figura 15. Foto al microscopio elettronico a scansione del nastro elettrodico a base di PSA-SnRGO depositato su collettore di corrente di rame. In figura è rappresentata l'immagine ad ingrandimento X 100 della superficie dell'elettrodo**

La figura 15 mostra un'immagine a basso ingrandimento della superficie dell'elettrodo (100 x). La superficie raffigurata in figura ha una area di circa 0,9  $\text{mm}^2$ . Anche se la superficie è abbastanza liscia, alcuni bordi

emergono dal piano. D'altra parte è anche possibile notare la presenza di fori e crepe. Le parti che emergono dalla superficie dell'elettrodo, nonché le fessure evidenziate sulla superficie dell'elettrodo possono essere direttamente connesse al processo di deposizione (in cui viene utilizzata una pennello per il rivestimento del collettore di corrente). I fori sono probabilmente formati durante la fase di essiccazione a causa del rilascio di bolle di vapore che evaporando lasciano spazi vuoti nel nastro elettrodico.

L'analisi EDS sul nastro elettrodico è stata eseguita per valutare l'omogeneità e la distribuzione a livello microscopico dei vari componenti all'interno dell'elettrodo. La distribuzione di carbonio, ossigeno, calcio e stagno sono state investigate all'interno dello spessore dell'elettrodo. Le mappe delle corrispondenti distribuzioni sono rappresentati in figura 16. L'elettrodo è composto principalmente di carbonio che appare uniformemente distribuito su tutto lo spessore dell'elettrodo. Al contrario, la presenza di ossigeno è molto bassa: infatti l'ossigeno è associato solo alle piccole quantità di SnO<sub>2</sub> o CaCO<sub>3</sub>. Il calcio è stato mappato come marcatore per valutare l'uniformità della distribuzione del legante nell'elettrodo che risulta molto ben disperso. Anche il segnale dello stagno è equamente distribuito all'interno dell'elettrodo, confermando l'uniformità dello stesso e la validità del metodo di deposizione che ha permesso di ottenere un elettrodo dalla composizione quasi omogenea.

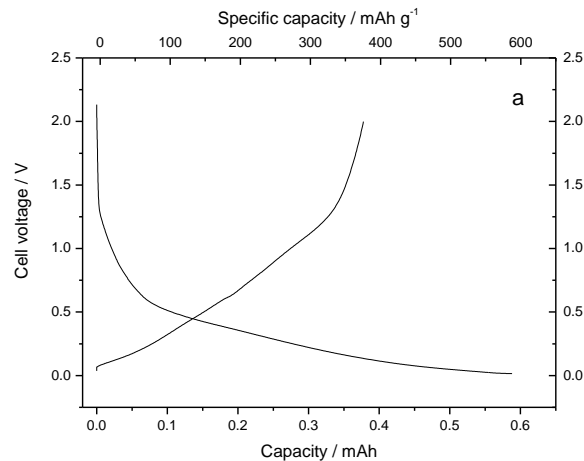


**Figura 16. Mappe di distribuzione della sezione trasversale dell'elettrodo PSA-SnRGO per il carbonio, l'ossigeno, il calcio, e lo stagno come ottenuti con la spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X**

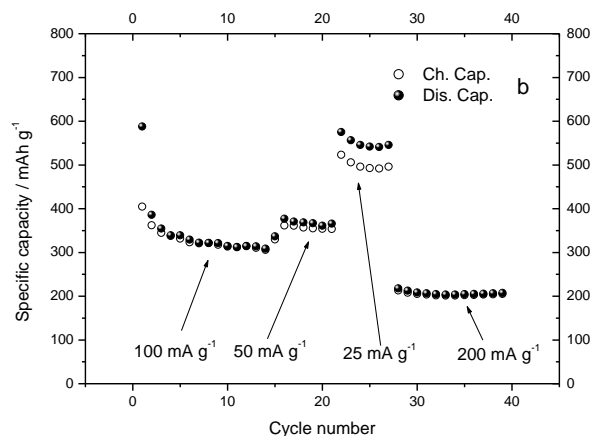
### 3.3 Caratterizzazione elettrochimica del nastro anodico PSA-SnRGO

La figura 17 mostra la tensione in scarica e in carica registrate durante il primo ciclo per l'elettrodo PSA-SnRGO. Il peso del materiale attivo nell'elettrodo era di 1.0 mg. L'elettrodo è stato testato con una corrente specifica di 100 mA g<sup>-1</sup> fra valori di tensione compresi tra 2.0 V e 0.01 V. Durante il primo ciclo di scarica l'elettrodo è stato in grado di far registrare una capacità specifica di circa 600 mAh g<sup>-1</sup>. Durante la successiva carica, solo una parte della capacità accumulata è stata estratta: infatti l'elettrodo è stato in grado di restituire solo 380 mAh g<sup>-1</sup>. La capacità irreversibile consumata nel primo ciclo di scarica corrisponde a circa il 37% del totale. Come riportato da altri autori questa capacità irreversibile è messa in relazione con la degradazione dell'elettrolita e la formazione di uno strato di passivazione sulla superficie dell'elettrodo. Anche la riduzione dello SnO<sub>2</sub> a Sn metallico contribuisce alla capacità irreversibile [51] essendo, come dimostrato dall'analisi XRD, l'ossido metallico ancora presente nel composito anche dopo il trattamento termico sotto atmosfera riducente.





**Figura 17. Profilo di tensione in funzione della capacità per un elettrodo PSA-SnRGO ciclato in una batteria al litio ad una corrente specifica di  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . La quantità di materiale attivo nell'elettrodo era di  $1.0 \text{ mg}$**



**Figura 18. Capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza coulombica in funzione del numero di per un elettrodo PSA-SnRGO ciclato in una batteria al litio cicli a varie correnti di carica/scarica. I valori delle correnti di scarica sono riportate in figura. La quantità di materiale attivo nell'elettrodo era di  $1.0 \text{ mg}$**

Analizzando la figura 18 è possibile notare che la capacità irreversibile non si limita al primo ciclo, ma questo fenomeno interessa anche i cicli successivi. In realtà, anche se in maniera ridotta, la capacità specifica in scarica (cerchi vuoti in figura 18) è superiore alla capacità specifica in carica (cerchio pieno in fig. 18). Dopo il 4° ciclo della capacità di carica e di scarica assumono un valore simile e il coefficiente di carica raggiunge un valore unitario. È importante sottolineare la capacità irreversibile aumento con la riduzione della velocità di carica/scarica. Infatti utilizzando correnti specifiche di  $50 \text{ mA g}^{-1}$ , la differenza tra la capacità in carica e in scarica aumenta e questo effetto viene amplificato quando la corrente specifica è ulteriormente diminuita fino a  $25 \text{ mA g}^{-1}$ . Al contrario, la reversibilità del processo di inserimento/de-inserimento è perfettamente ripristinata quando la corrente specifica è aumentata fino a  $200 \text{ mA g}^{-1}$ . Questo comportamento può essere spiegato supponendo che la cinetica del processo di inserimento del litio nel materiale è maggiore di quella della reazione parassita responsabile della capacità irreversibile. Se questa ipotesi è verificata, ad elevata velocità di carica/scarico, il fenomeno principale che si verifica in

corrispondenza dell'elettrodo è l'intercalazione di litio mentre a bassa velocità, possono verificarsi entrambi i fenomeni, determinando una diminuzione della efficienza del processo.

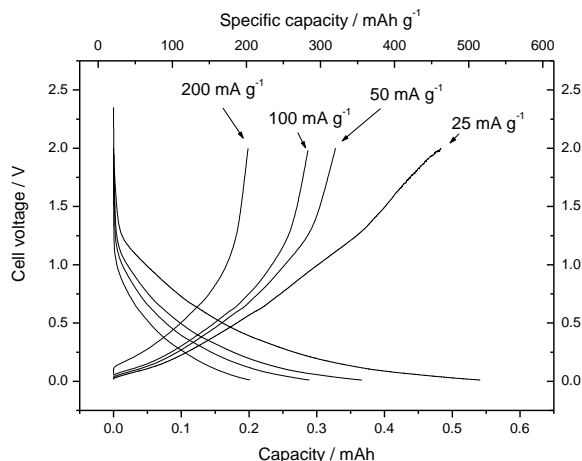


Figura 19. Profili di tensione in funzione della capacità per l'elettrodo descritto in figura 17

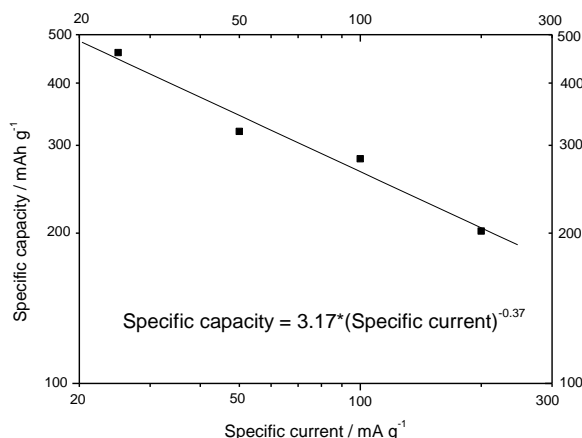


Figura 20. Grafico in scala doppia logaritmica riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per l'elettrodo descritto in figura 17

La figura 19 mostra la relazione tra la tensione di cella e la capacità specifica a differenti correnti di scarica. Alla più bassa velocità di scarica ( $25 \text{ mA g}^{-1}$ ) si ottiene una capacità specifica che si avvicina a  $460 \text{ mAh g}^{-1}$ . Raddoppiando la corrente specifica la capacità diminuisce a circa  $320 \text{ mAh g}^{-1}$ . Per un'ulteriore raddoppio della corrente specifica la capacità diminuisce a circa  $280 \text{ mAh g}^{-1}$ . Una perdita di capacità più rilevante si osserva quando si scarica l'elettrodo a  $250 \text{ mA g}^{-1}$ : la capacità specifica scende a  $202 \text{ mAh g}^{-1}$  (figura 20). Per stabilire la prestazione in potenza dell'elettrodo SnRGO a diverse densità di corrente è stata misurata il valore del parametro  $k$  come stabilito dalla legge Peukert. La legge Peukert [56] è descritta nell'equazione (1):

$$C_r = T_{dis} I_{dis}^k \quad (1)$$

dove  $C_r$  rappresenta la capacità di scarica nominale in (mAh); e  $T_{dis}$  e  $I_{dis}$  sono il tempo di scarica e corrente di scarica espressa in (h) e (mA), rispettivamente. Il parametro  $k$  è la costante Peukert. La costante di

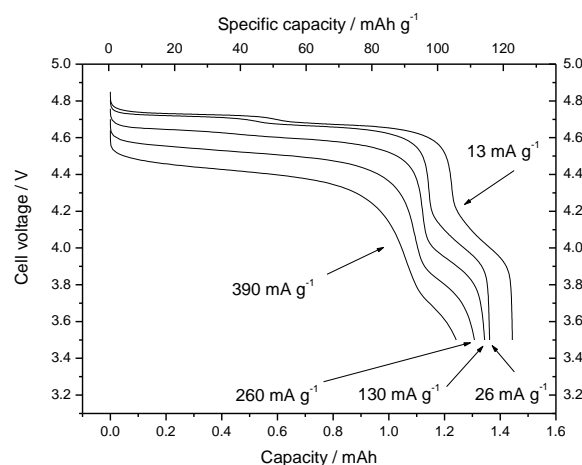
Peukert fornisce un'indicazione della capacità di potenza della cella: minore è il valore di  $k$ , maggiore è la capacità di potenza. Questo parametro è fortemente dipendente dalla tecnologia usata per costruire le batterie: per la tecnologia agli ioni di litio questo parametro è stato visto variare tra 1.00 e 1.28 [57]. La capacità effettiva,  $C_e$  è il prodotto del tempo di scarica per la corrente di scarica. Riorganizzando l'eq. 1 possiamo ottenere l'eq. 2 in cui la capacità effettiva,  $C_e$  è legata alla capacità di scarica nominale  $C_r$ , la costante di Peukert  $k$ , e la corrente di scarica  $I_{dis}$ :

$$C_e = T_{dis} I_{dis} = C_r I_{dis}^{1-k} \quad (2)$$

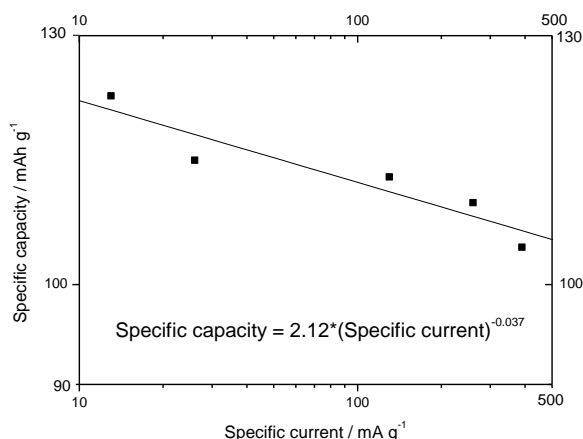
Per valutare la costante  $k$  di Peukert la capacità di scarica specifico è stata riportata in funzione della corrente specifica in un doppio grafico logaritmico come mostrato in figura 19. Dalla pendenza della curva la costante  $k$  di Peukert è stata calcolata pari a di 1.37. Una volta che l'elettrodo PSA-SnRGO è stato caratterizzato elettrochimicamente e prima di utilizzare l'elettrodo come anodo in una cella litio ione completa, è necessario indagare il comportamento elettrochimico del nastro catodico.

### 3.4 Caratterizzazione elettrochimica del nastro catodico PVAc-LNMO

La figura 21 mostra l'andamento della tensione di scarica per l'elettrodo PVAc-LNMO. Per quantificare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità specifica, l'elettrodo è stato scaricato a diverse velocità corrispondenti alle correnti di  $C/10$ ,  $C/5$ ,  $C$ ,  $2C$ ,  $3C$ ,  $5C$  fino a 3.0 V. La carica è stata eseguita galvanostaticamente a  $C/10$  fino a 4.85 V. La capacità specifica, in base al peso del materiale attivo degli elettrodi varia con la corrente di scarica. Un valore massimo di  $123 \text{ mAh g}^{-1}$  è stato ottenuto scaricando l'elettrodo ad una corrente specifica di  $13 \text{ mA g}^{-1}$ . Aumentando la corrente specifica di scarica diminuisce la capacità specifica, ma la ritenzione di capacità è abbastanza buona: l'elettrodo è in grado di scaricare circa il 93% della capacità mostrata a  $C/10$  rate quando è scaricata a correnti specifiche 10 volte superiori e circa l'86% della capacità esibita a  $C/10$  rate quando è scaricata a correnti 30 volte superiori. La correlazione tra prestazioni dell'elettrodo e la corrente di scarica è meglio mostrato in figura 22, dove è riportato in un diagramma doppio logaritmico la capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica. Anche in questo caso si osserva un comportamento lineare. Il parametro  $k$  è valutato essere 1,037 h, un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello valutato precedentemente. Questo valore è anche inferiore rispetto ai valori riportati per elettrodi a base di  $\text{LiFePO}_4$  con densità di capacità simile (circa  $1.5 \text{ cm}^{-2} \text{ mA}$ ) [57-58]. Il basso valore del parametro  $k$  è probabilmente legato alle dimensioni nanometriche del LNMO utilizzato per la preparazione dell'elettrodo.



**Figura 21. Profili di tensione in funzione della capacità per un elettrodo PVAc-LNMO ciclata in una batteria al litio a varie correnti di scarica. Il peso del materiale attivo nell'elettrodo è di 11,7 mg**



**Figura 22. Grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per l'elettrodo descritto in figura 20**

### 3.5 Caratterizzazione elettrochimica della batteria PSA-SnRGO/ PVAc-LNMO

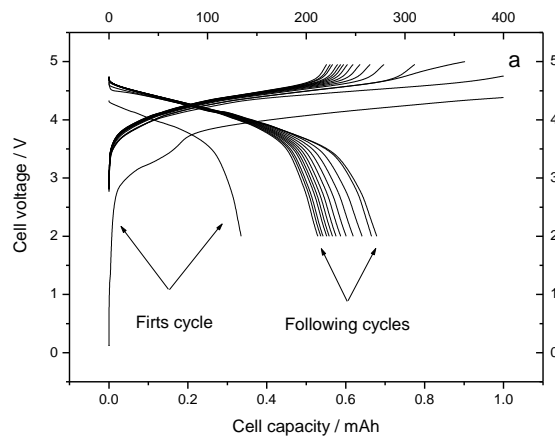
Una volta valutate le proprietà elettrochimiche dell'elettrodo positivo, è stata costruita una cella completa litio-ione accoppiando l'elettrodo PSA-SnRGO utilizzato come anodo con l'elettrodo PVAc-LNMO utilizzato come catodo. Le caratteristiche degli elettrodi positivi e negativi utilizzati per assemblare la cella litio-ione sono riportati in Tabella 1. Come si può osservare dai valori di capacità riportati in Tab. 1 la cella è perfettamente bilanciata essendo il rapporto tra la capacità dell'anodo e quella del catodo pari a 1.0. Un test elettrochimica iniziale è stato effettuato ciclando la cella ad una corrente costante pari a 0.2 mA. Sono state imposte due condizione finali in carica per quanto riguarda la capacità massima di carica (1.0 mAh) e la tensione massima consentita (4,95 V). La cella è stata scaricata, allo stesso valore di corrente, fino a 2,0 V.

**Tabella 1. Caratteristiche degli elettrodi positivi e negativi utilizzati per assemblare la cella litio-ione. Per calcolare la capacità al primo ciclo è stata utilizzata una capacità specifica di 588 mAh g<sup>-1</sup> per l'elettrodo a base di SnRGO e di 123 mAh g<sup>-1</sup> per l'elettrodo a base di LNMO. Per calcolare la capacità reversibile della cella litio-ione è stata utilizzata una capacità specifica di 300 mAh g<sup>-1</sup> riferita al peso di SnRGO nell'elettrodo negativo**

Tipologia dell'elettrodo	Peso dell'elettrodo	Peso del materiale attivo	Capacità al primo ciclo	Rapporto di capacità	Capacità reversibile (@100 mA g <sup>-1</sup> ),
	mg	mg	mAh		mAh
C (+)	16.0	12.0	1.476	1.00	-
A (-)	3.3	2.5	1.470	0.99	0.75

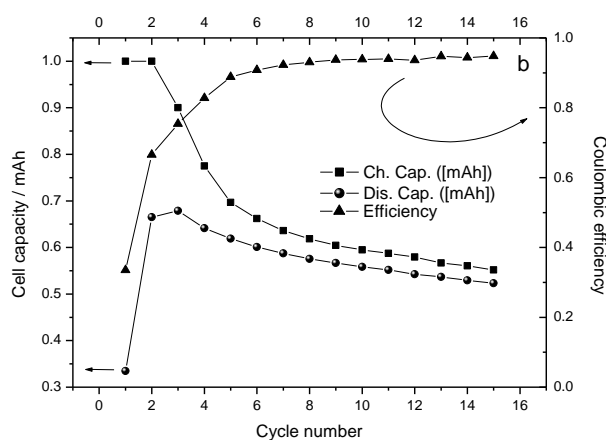
La figura 23 mostra i profili di tensione di scarica di carica per la cella litio-ione. Nei primi due cicli di carica la cella è in grado di caricare la quantità massima di capacità consentita (1.0 mAh) senza raggiungere la condizione di tensione massima. Partendo dal terzo ciclo la carica viene interrotta perché la cella raggiunge

la condizione di tensione massima ammissibile. Nel primo ciclo di scarica, solo una parte della capacità inserita nell'elettrodo viene scaricata (circa 0.34 mAh). La capacità irreversibile al primo ciclo è circa il 66% della capacità inserita. La capacità recuperata durante il secondo ciclo è di circa il 76% della capacità inserita. Al terzo ciclo la cella scarica la capacità massima (circa 0.68 mAh). I processi di scarica nei seguenti cicli sono simili tra loro per quanto riguarda i profili di tensione, ma differiscono per i valori di capacità che tendono a diminuire con l'avanzamento del numero di cicli.



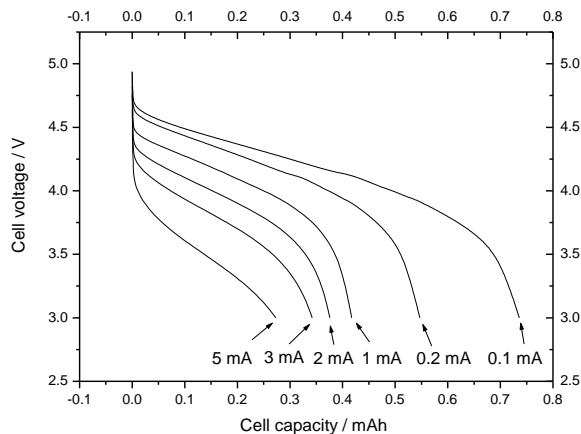
**Figura 23. Profili di tensione in funzione della capacità specifica per i primi 15 cicli per una cella Li-ione del tipo PSA-SnRGO/PVAc-LNMO ciclata a 0,2 mA. Il peso dei materiali attivi sono 12.0 mg per il catodo e 2.5 mg per l'anodo**

La ciclabilità della cella litio-ione può essere osservata in figura 24 dove la capacità specifica in carica e scarica è riportata in funzione del numero dei cicli. Nella stessa figura è riportato anche il coefficiente di carica (rapporto tra la capacità in scarica e quella in carica, asse a destra). Come descritto in precedenza, la capacità in scarica aumenta durante i primi tre cicli, salendo fino a 0.68 mAh per poi diminuire lentamente. Allo stesso tempo, anche la capacità in carica diminuisce in modo che si osserva un aumento dell'efficienza con l'avanzamento del numero di cicli, efficienza che sale a 0.95 al 15° ciclo. A questo punto la capacità è ridotta a 0.52 mAh.



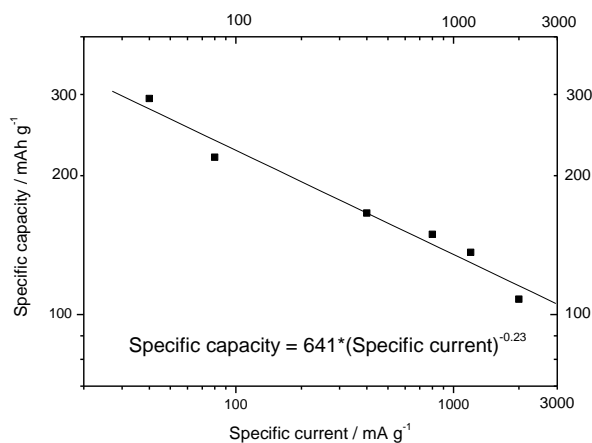
**Figura 24. Capacità specifica (in carica e scarica) e coefficiente di carica in funzione del numero di cicli. Le caratteristiche della cella sono descritte in figura 22.**

Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità, la cella è stata ciclata a varie densità di corrente. La carica viene eseguita galvanostaticamente a 0.1 mA fino a 4,95 V. La Figura 25 mostra l'andamento della tensione di cella in funzione della capacità a differenti velocità di scarica.



**Figura 25. Profili di tensione in funzione della capacità della cella litio-ione descritta in figura 22 quando ciclata a varie correnti di scarica (i valori di corrente sono riportati in figura)**

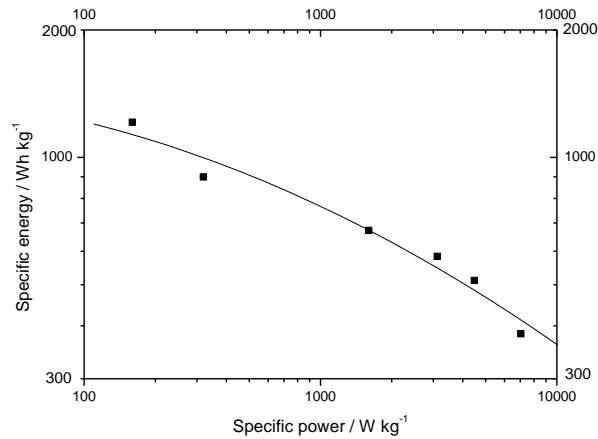
Quando si utilizza la velocità di scarica più bassa (0.1 mA) la cella è in grado di fornire tutta la capacità teorica reversibile (0.75 mAh). Aumentando la corrente di scarica, si osserva una diminuzione della capacità specifica e della tensione media di scarica. La capacità specifica diminuisce a circa 0.54 mAh raddoppiando la corrente, a 0.41 mAh aumentando la corrente di scarica di 10 volte, e a 0.27 mAh aumentando la corrente di scarica di 50 volte. L'effetto della velocità di scarica sulle prestazioni totali del materiale è riassunto nella figura 26 in cui la capacità specifica è riportata in funzione della corrente di scarica in un grafico doppio logaritmico (entrambi i valori specifici sono riferiti al peso del materiale attivo nell'elettrodo negativo).



**Figura 26. Grafico in scala doppia logaritmica che riporta la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella descritta in figura 23**

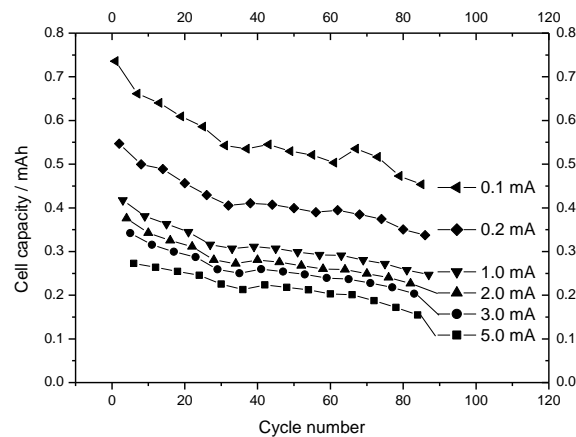
Anche in questo caso si osserva un andamento lineare tra la corrente di scarica e la capacità della cella: dalla pendenza della interpolazione lineare si ricava per il parametro k un valore di 0,23. Questo valore è leggermente inferiore al valore trovato per l'elettrodo anodico PSA-SnRGO e conferma che la cinetica della

cella litio-ione è limitata dall'anodo. L'effetto della velocità di scarica sulle prestazioni del materiale è riassunto nel diagramma di Ragone illustrato in figura 27 in cui l'energia specifica è riportata in funzione della potenza specifica in un diagramma doppio logaritmico. I valori specifici sono riferiti al peso del materiale attivo nell'elettrodo anodico.



**Figura 27. Diagramma di Ragone per la cella litio-ione descritta in figura 23**

Il diagramma di Ragone mostra che a bassa potenza l'energia specifica liberata dalla cella è di circa 1210 Wh kg<sup>-1</sup> e si riduce a circa 383 Wh kg<sup>-1</sup> quando la cella viene scaricata ad una potenza specifica superiore a 7000 W kg<sup>-1</sup>.



**Figura 27. Capacità di scarica in funzione del numero di cicli per la cella litio-ione descritta in figura 23 ciclata a varie velocità di scarica**

La ricaricabilità della cella litio-ione è mostrata in figura 28 dove la capacità specifica è riportata in funzione del numero di cicli ai differenti rate di scarica. La perdita di capacità è abbastanza pronunciata e varia tra lo 0,5 e lo 0,55% per ciclo in funzione della velocità di scarica.

## 4 Conclusioni

In questo rapporto abbiamo studiato le prestazioni elettrochimiche di una cella litio-ione ad alta densità di energia preparata con un anodo ad alta capacità a base di SnRGO ed un anodo ad alta tensione di lavoro a base di LNMO. Il materiale attivo anodico è stato preparato tramite una sintesi idrotermale assistita da microonde seguita da un trattamento termico sotto atmosfera di Ar/H<sub>2</sub>. Come confermato mediante l'analisi XRD e la misurazione TGA, il grafene ossido di partenza è stato quasi completamente ridotto durante il trattamento termico in atmosfera riducente mentre l'ossido di stagno è solo parzialmente ridotto a stagno metallico. Il contenuto di stagno nel composito espresso come SnO<sub>2</sub> è stato valutato dall'analisi termica pari al 8.76%. Le foto SEM hanno mostrato che il materiale presenta una struttura compatta in cui strati di grafene sono impilati e avvolti l'uno intorno all'altro e decorati con particelle sferiche di stagno depositate sulla superficie dei fogli di grafene. Le particelle di stagno hanno una dimensione compresa tra 200 nm fino a 400 nm e sono altamente disperse sulla superficie del grafene. Un nastro elettrodo con uno spessore di circa 39 μm è stato preparato utilizzando come legante un copolimero commercialmente disponibile (Pattex PL50) a base stirolo acrilica. Il nastro elettrodico così ottenuto mostra una buona omogeneità tra i vari elementi chimici costituenti l'elettrodo. La superficie dell'elettrodo, a causa del processo di preparazione appare, a livello microscopico, ruvida per la presenza di frastagliature, fori e crepe. L'elettrodo è termicamente stabile fino a 200 °C ed inizia a decomporsi intorno a 230 °C. La caratterizzazione elettrochimica ha evidenziato che l'elettrodo è affetto da una capacità irreversibile pari al 37% della capacità accumulata durante il primo ciclo di scarica. Questa capacità irreversibile è stata correlata alla degradazione dell'elettrolita, alla formazione di uno strato di passivazione sulla superficie dell'elettrodo e alla riduzione dell'ossido di stagno a stagno metallico. La capacità irreversibile non è limitata al primo ciclo, ma riguarda anche i cicli successivi. Inoltre, la capacità irreversibile aumenta diminuendo la velocità di carica/scarica. Questo comportamento si spiega considerando che la cinetica dell'inserimento litio nel materiale è più veloce rispetto alla cinetica della reazione parassita responsabile della capacità irreversibile. L'elettrodo positivo della batteria agli ioni di litio è stato preparato utilizzando un procedimento simile a quello riportato per la preparazione dell'anodo ma utilizzando il PVAc come legante. Le prestazioni elettrochimiche per entrambi gli elettrodi sono state valutate a varie correnti di scarica. Il parametro  $k$  di Peukert calcolato per caratterizzare la risposta in potenza del sistema è stato valutato per entrambi gli elettrodi. Dai valori ottenuti ne consegue che l'elettrodo positivo è più performante in potenza rispetto a quello negativo. La buona risposta esibita dal elettrodo positivo è stata correlata alle dimensioni nanometriche del LNMO utilizzato per la preparazione dell'elettrodo. Le prestazioni elettrochimiche della cella litio-ione costruita accoppiando l'elettrodo PSA-SnRGO usato come anodo e quello a base di PVAc-LNMO come catodo è stata trovata corrispondente alle aspettative. Nel primo ciclo, a causa della capacità irreversibile esibita dall'anodo, solo il 34% della capacità inserita nell'elettrodo è recuperata in scarica. La capacità irreversibile diminuisce nei cicli successivi e l'efficienza Coulombica aumenta toccando il valore di 0.95 al 15° ciclo. Quando la cella è ciclata con la più bassa corrente di scarica, la stessa è in grado di fornire una capacità pari alla capacità teorica reversibile (0.75 mAh). La capacità specifica diminuisce a circa 0.41 mAh aumentando la corrente di scarica di 10 volte e a 0.27 mAh aumentando la corrente di scarica di 50 volte. dai dati ottenuti è possibile valutare il coefficiente di potenza di Peukert per la batteria che è pari a 1.23. Questo valore è leggermente inferiore al valore trovato per l'anodo (1.37) e conferma che la cinetica della cella litio-ione è anodo limitata. Il diagramma di Ragone mostra che a bassa potenza l'energia specifica, calcolata in base al peso del materiale attivo nell'elettrodo negativo, è di circa 1210 Wh kg<sup>-1</sup> e si riduce a circa 383 Wh kg<sup>-1</sup> quando la cella viene scaricata ad una potenza specifica superiore a 7000 W kg<sup>-1</sup>. Una perdita di capacità relativamente elevata influenza le prestazioni della cella con l'aumento del numero di cicli. La perdita di capacità varia tra lo 0,5 e lo 0,55% per ciclo in funzione della velocità di scarica.



## 5 Riferimenti bibliografici

1. D. Kim, S.-H. Kang, M. Balasubramanian, C.S. Johnson, "High-energy and high-power Li-rich nickel manganese oxide electrode materials", *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1618-1621.
2. A. Kraysberg, Y. Ein Eli. "Higher, stronger, better ... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries", *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 922-939.
3. M. Wachtler, J.O. Besenhard, M. Winter, "Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells", *J. Power Sources* 94 (2001) 189-193.
4. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang M, Y. Gao, J.R. Dahn, "Synthesis and electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ", *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 205-213.
5. J.S. Park, K.C. Roh, J.-W. Lee, K. Song, Y.-I. Kim, Y.-M. Kang, "Structurally stabilized  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with enhanced electrochemical properties through nitric acid treatment", *J. Power Sources* 230 (2013) 138-142.
6. T. Okumura, M. Shikano, H.J. Kobayashi, "Contribution of oxygen partial density of state on lithium intercalation/de-intercalation process in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel oxides", *J. Power Sources* 244 (2013) 544-547.
7. N.A. Bhaskar, D. Dixon, M. Yavuz, K. Nikolowski, L. Lu, R.-A. Eichel, H. Ehrenberg, "Improving the rate capability of high voltage lithium-ion battery cathode material  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by rutenium doping", *J. Power Sources* 267 (2014) 533-541.
8. D. Liu, J. Trottier, P. Charest, J. Frechette, A. Guerfi, A. Mauger, C.M. Julien, K. Zaghib, "Effect of nano  $\text{LiFePO}_4$  coating on  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  5V cathode for lithium ion batteries", *J. Power Sources* 204 (2012) 127-132.
9. Z. Zhu, H. Yan, D. Zhang, W. Li, Q. Lu, "Preparation of 4.7 V cathode material  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by an oxalic acid-pretreated solid-state method for lithium-ion secondary battery", *J. Power Sources* 224 (2013) 13-19.
10. D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C.M. Julien, J.B. Goodenough, K Zaghib, "Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries", *RSC Adv.* 4 (2014) 154-167.
11. J.H. Kim, N.P.W. Pieczonka, L. Yang, "Challenges and Approaches for High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries", *Chem.Phys.Chem.* 15 (2014) 1940-1954.
12. J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J. O. Besenhard, "Sub-Microcrystalline Sn and Sn - SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 161-163.
13. X.B. Zhao, G.S. Cao, C.P. Lv, L.J. Zhang, S.H. Hu, T.J. Zhu, B.C. Zhou, "Electrochemical properties of some Sb or Te based alloys for candidate anode materials of lithium-ion batteries", *J. Alloys Comp.* 315 (2001) 265-269.
14. Y. Hamon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D.M. Schleich, "Aluminum negative electrode in lithium ion batteries", *J. Power Sources* 97-98 (2001) 185-187.
15. W.J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, R.A. Huggins, "A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources* 81-82 (1999) 237-242.
16. B. Wang, B. Luo, X.L. Li, L.J. Zhi, "The Dimensionality of Sn Anodes in Li-Ion Batteries", *Mater. Today* 15 (2012) 544-552.
17. K. Shiva, K. Jayaramulu, H.B. Rajendra, T. K. Maji, A.J. Bhattacharyya, "In-situ Stabilization of Tin Nanoparticles in Porous Carbon Matrix derived from Metal Organic Framework: High Capacity and High Rate Capability Anodes for Lithium-ion Batteries", *Z. anorg. allg. Chem.* 640 (2014) 1115-1118.
18. X.L. Fan, J. Shao, X.Z. Xiao, X.H. Wang, S.Q. Li, H.W. Ge, L.X. Chen, C.S. Wang, "In situ synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles encapsulated in micro/mesoporous carbon foam as a high-performance anode material for lithium ion batteries", *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18367-18374.
19. C. Nithya, S. Gopukumar, "Reduced Graphite Oxide/Nano Sn: A Superior Composite Anode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries", *ChemSusChem*, 6 (2013) 898-904.

20. B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, "All-solid lithium electrodes with mixed conductor matrix", *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 725-729.
21. T. Takamura, K. Endo, L. Fu, Y. Wu, K. Lee, T. Matsumoto, "Identification of Nano-Sized Holes by TEM in the Graphene Layer of Graphite and the High Rate Discharge Capability of Li-Ion Battery Anodes", *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1055-1061.
22. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, "Two-Dimensional Atomic Crystals", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (2005) 10451-10453.
23. D. Wan, C. Yang, T. Lin, Y. Tang, M. Zhou, Y. Zhong, F. Huang, J. Lin, "Low-Temperature Aluminum Reduction of Graphene Oxide, Electrical Properties, Surface Wettability, and Energy Storage Applications", *ACS Nano* 6 (2012) 9068-9078.
24. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, "Synthesis of Graphene-Based Nanopapers via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide", *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.
25. G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, "Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanopapers", *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8192-8195.
26. Y. Si, E.T. Samulski, "Synthesis of Water Soluble Graphene", *Nano Lett.* 8 (2008) 1679-1682.
27. Z. J. Fan, K. Wang, J. Yan, T. Wei, L.J. Zhi, J. Feng, Y.M. Ren, L.P. Song, F. Wei, "Facile Synthesis of Graphene Nanopapers via Fe Reduction of Exfoliated Graphite Oxide", *ACS Nano* 5 (2011) 191-198.
28. Z. J. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L.P. Song, B. Shao, "An Environmentally Friendly and Efficient Route for the Reduction of Graphene Oxide by Aluminum Powder", *Carbon* 48 (2010) 1670-1692.
29. Y.W. Zhu, M.D. Stoller, W.W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, "Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets", *ACS Nano* 4 (2010) 1227-1233.
30. O. C. Compton, B. Jain, D.A. Dikin, A. Abouimrane, K. Amine, S.T. Nguyen, "Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios", *ACS Nano* 5 (2011) 4380-4391.
31. Z. H. Wen, S.M. Cui, H.J. Kim, S. Mao, K.H. Yu, G.H. Lu, H.H. Pu, O. Mao, J.H. Chen, "Binding Sn-Based Nanoparticles on Graphene as the Anode of Rechargeable Lithium Ion Batteries", *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3300-3306.
32. W.B. Yue, S. Yang, Y. Ren, X.J. Yang, "In Situ Growth of Sn, SnO on Graphene Nanosheets and Their Application as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Electrochim. Acta* 92 (2013) 412-420.
33. M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, "Nanocrystalline Tin Compounds/Graphene Nanocomposite Electrodes as Anode for Lithium-Ion Battery", *J. Solid State Chem.* 16 (2012) 1767-1774.
34. S.Q. Chen, Y. Wang, H. Ahn, "Microwave Hydrothermal Synthesis of High Performance Tin-Graphene Nanocomposites for Lithium Ion Batteries", *J. Power Sources* 216 (2012) 22-27.
35. S.Z. Liang, X.F. Zhu, P.C. Lian, "Superior Cycle Performance of Sn@C/Graphene Nanocomposite as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries", *J. Solid State Chem.* 184, (2011) 1400-1404.
36. D.N. Wang, X.F. Li, J.L. Yang, J.J. Wang, D.S. Geng, R.Y. Li, M. Cai, T.K. Sham, X.L. Sun, "Hierarchical Nanostructured CoreShell Sn@C Nanoparticles Embedded in Graphene Nanosheets: Spectroscopic View and Their Application in Lithium Ion Batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3535-3542.
37. J. Qin, C. He, N. Zhao, Z. Wang, C. Shi, E.-Z. Liu, J. Li, "Graphene Networks Anchored with Sn@Graphene as Lithium Ion Battery Anode", *ACS Nano*, 8 (2014) 1728-1738.
38. Y. Zou, Y. Wang, "Sn@CNT Nanostructures Rooted in Graphene with High and Fast Li-Storage Capacities", *ACS Nano* 5 (2011) 8108-8114.
39. B. Luo, B. Wang, X.L. Li, Y.Y. Jia, M.H. Liang, L.J. Zhi, "Graphene-Confined Sn Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Capability", *Adv. Mater.* 24 (2012) 3538-3543.
40. B. Luo, B. Wang, M.H. Liang, J. Ning, X.L. Li, L.J. Zhi, "Reduced Graphene Oxide-Mediated Growth of Uniform Tin-Core/Carbon-Sheath Coaxial Nanocables with Enhanced Lithium Ion Storage Properties", *Adv. Mater.* 24 (2012) 1405-1409.
41. L.W. Ji, Z.K. Tan, T. Kuykendall, E.J. An, Y.B. Fu, V. Battaglia, Y.G. Zhang, "Multilayer Nanoassembly of Sn-Nanopillar Arrays Sandwiched between Graphene Layers for High Capacity Lithium Storage", *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3611-3616.

42. G.X. Wang, B. Wang, X.H. Wang, J. Park, S.X. Dou, H. Ahn, K. Kim, "Sn/Graphene Nanocomposite with 3D Architecture for Enhanced Reversible Lithium Storage in Lithium Ion Batteries", *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8378–8384.
43. Y.Y. Li, Z.S. Li, P.K. Shen, "Simultaneous Formation of Ultrahigh Surface Area and Three-Dimensional Hierarchical Porous Graphene-Like Networks for Fast and Highly Stable Supercapacitors", *Adv. Mater.* 25 (2013) 2474–2480.
44. W.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, S.F. Zheng, L.S. Zhong, W.G. Song, L.J. Wan, "Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries", *Adv. Mater.* 20 (2008) 1160–1165.
45. Y. H. Xu, Q. Liu, Y.J. Zhu, Y.H. Liu, A. Langrock, M.R. Zachariah, C.S. Wang, "Uniform Nano-Sn/C Composite Anodes for Lithium Ion Batteries", *Nano Lett.* 13 (2013) 470–474.
46. Y.Z. Su, S. Li, D.Q. Wu, F. Zhang, H.W. Liang, P.F. Gao, C. Cheng, X.L. Feng, "Two-Dimensional Carbon-Coated Graphene/Metal Oxide Hybrids for Enhanced Lithium Storage", *ACS Nano* 6 (2012) 8349–8356.
47. C. Zhong, J.Z. Wang, Z.X. Chen, H.K. Liu, "SnO<sub>2</sub>-graphene composite synthesized via an ultrafast and environmentally friendly microwave autoclave method and its use as a superior anode for lithium-ion batteries", *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 25115-25120.
48. X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, R.S. Ruoff, "Reduced graphene oxide/tin oxide composite as an enhanced anode material for lithium ion batteries prepared by homogenous coprecipitation", *J. Power Sources*, 196 (2011), 6473-6477.
49. K.L. Harrison, A. Manthiram, "Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis and Characterization of Metastable LiFe<sub>1-x</sub>(VO)<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> Cathodes", *Inorg. Chem.* 50 (2011) 3613-3620.
50. S. Yoon, A. Manthiram, "Microwave-hydrothermal synthesis of W<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> and carbon-decorated WO<sub>x</sub>-MoO<sub>2</sub> nanorod anodes for lithium ion batteries", *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4082-4085.
51. A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, "High-stability graphene nano sheets/SnO<sub>2</sub> composite anode for lithium ion batteries", *Electrochim. Acta* 137 (2014) 228-234.
52. K. Fukuda, K. Kikuya, K. Isono, M. Yoshio, "Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells", *J. Power Sources* 69 (1997) 165-168.
53. 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.
54. L.J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, "Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11027-11032.
55. H. Reza-Azimi, M. Rezaei, F. Majidi, The non-isothermal degradation kinetics of St-MMA copolymers, *Polym. Degrad. Stab.* 99 (2014) 240-248.
56. W. Peukert, "Über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke bei Bleiakumulatoren", *Elektrotechnisch Z.* 27 (1897) 287–288.
57. N. Omar, P. Van den Bossche, T. Coosemans, J. Van Mierlo, "Peukert Revisited-Critical Appraisal and Need for Modification for Lithium-Ion Batteries", *Energies* 6 (2013) 5625-5641.