



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione e caratterizzazione di elettrodi nanocompositi a base di Si e Sn e matrici alternative

F. Nobili, G. Carbonari, H. Darjazi, M. Pasqualini, R. Tossici



PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI ELETTRODI NANOCOMPOSITI A BASE DI Si E Sn E MATRICI ALTERNATIVE

F. Nobili, G. Carbonari, H. Darjazi, M. Pasqualini, R. Tossici (Università degli Studi di Camerino)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi e caratterizzazione di anodi compositi basati su Si, Sn e carbone"

Responsabile scientifico ENEA: Dott. Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Camerino.: Prof. Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE	5
2.1.1 Sintesi.....	5
2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche	6
2.2 V ₂ O ₅ AMORFO COME MATRICE INORGANICA PER ELETTRODI A BASE DI SILICIO: Si@V ₂ O ₅	6
2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica	7
2.2.2 Preparazione degli elettrodi.....	8
2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica	8
2.3 TiO ₂ (ANATASIO) COME MATRICE INORGANICA PER ELETTRODI A BASE DI SILICIO: Si@TiO ₂	12
2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica	12
2.3.2 Preparazione degli elettrodi.....	13
2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica	13
2.4 TiO ₂ (ANATASE) COME MATRICE INORGANICA PER ELETTRODI A BASE DI STAGNO: Sn@TiO ₂	16
2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica	17
2.4.2 Preparazione degli elettrodi.....	18
2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica	18
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	21

Sommario

I più diffusi materiali ad alligazione come silicio e stagno sono i candidati migliori per rimpiazzare la grafite come materiale attivo negli anodi delle batterie litio-ione. Le loro alte capacità sono spesso accompagnate da instabilità strutturali dovute alla grande variazione di volume durante il processo di litiazione. Questo aumento di volume influisce sulla vita ciclica della cella in quanto danneggia lo strato di passivazione anodico (SEI – Solid Electrolyte Interphase) aumentando la capacità irreversibile, portando anche all'isolamento elettrico del materiale attivo e alla polverizzazione dell'elettrodo. Nel lavoro di ricerca presentato in questo report, è stato valutato l'utilizzo di matrici a base di ossidi inorganici per limitare l'aumento di volume di silicio e stagno durante i processi di alligazione. Diossido di titanio (TiO_2) e pentossido di vanadio (V_2O_5) sono stati utilizzati per il loro costo ridotto rispetto a matrici carboniose complesse, quali ad esempio il grafene, ma anche per la facilità di sintesi dei rispettivi compositi. I compositi sintetizzati sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale, morfologico, ed elettrochimico. In tutti i casi hanno dimostrato risultati migliori rispetto al silicio o allo stagno puro che tendono ad avere vite cicliche limitate a pochissimi cicli di carica/scarica, confermando l'utilità di queste matrici nel migliorare i risultati e la stabilità di questi materiali ad alligazione. Sono stati ottenuti valori di capacità stabili dell'ordine dei 1000 mAh g^{-1} per compositi a base di Si e dell'ordine dei 600 mAh g^{-1} per compositi a base di Sn.

1 Introduzione

Le batterie secondarie agli ioni di litio rappresentano il tipo più diffuso di batterie per dispositivi portatili (laptops, smartphones, etc.) [1] e per alcune auto elettriche [2]. Per entrambi gli utilizzi, alle batterie è richiesta una maggiore autonomia che può essere raggiunta solamente attraverso l'uso di nuovi materiali elettrodici con una maggiore capacità specifica, o con un potenziale di lavoro più alto (e.g. materiali catodici con potenziale redox fino a 5 V vs Li⁺/Li). I materiali carboniosi rappresentano tuttora lo standard industriale per i materiali anodici, ed in particolare la grafite è ampiamente utilizzata per via delle sue prestazioni e del basso costo. La sua introduzione nella lista dei "critical raw materials" dell'Unione Europea ha intensificato un processo di sostituzione di questo materiale anodico, comunque già iniziato negli ultimi 10 anni. La ricerca di questi nuovi materiali ha portato allo studio di elementi come silicio (Si), stagno (Sn), e antimonio (Sb) che reagiscono con il litio attraverso un meccanismo di alligazione [3] totalmente differente da quello dei materiali ad inserzione come la grafite. Tra di loro il silicio è certamente uno dei materiali più studiati per via della sua alta capacità specifica teorica (3579 mAh g⁻¹ corrispondente a una stechiometria Li₁₅Si₄) [4], potenziale di lavoro relativamente basso (intorno a 0.4V vs Li⁺/Li), e al basso costo dovuto dal suo ampio utilizzo nell'industria dei semiconduttori. Tuttavia, l'enorme variazione di volume del silicio (≈ 300 %) durante i processi di carica e scarica ne limita la sua ampia diffusione in batterie per applicazioni pratiche. Poiché questa espansione di volume porta alla polverizzazione dell'elettrodo, all'isolamento elettrico del materiale attivo e a un rapido calo delle prestazioni elettrochimiche, diverse strategie sono state studiate ed applicate. L'utilizzo di nanoparticelle di materiale attivo [5], la sostituzione del tradizionale binder (Polivinilidenfluoruro - PVdF) con binder acquosi [6], l'implementazione di additivi nell'elettrolita (e.g. Vinilen Carbonato - VC e Fluoroetilen Carbonato – FEC) [7] e l'utilizzo di matrici di contenimento, sono i metodi più comuni per limitare l'espansione di volume tipica dei materiali ad alligazione, e in particolare del silicio [8].

In questo rapporto tecnico saranno mostrati i risultati ottenuti dall'utilizzo combinato delle precedenti strategie utilizzando silicio e stagno in compositi con matrici inorganiche quali diossido di titanio (TiO₂) e pentossido di vanadio (V₂O₅) che potrebbero rimpiazzare i materiali carboniosi, e in particolare il costoso grafene, come matrice per i materiali attivi soggetti a queste espansioni di volume. In particolare sarà mostrata la sintesi e la caratterizzazione elettrochimica di Si/V₂O₅, Si/TiO₂, e Sn/TiO₂ in batterie Li-ione.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

2.1.1 Sintesi

I due metodi di sintesi utilizzati si differenziano in base al tipo di matrice inorganica utilizzata per la sintesi del composito.

Si@V₂O₅: Il V₂O₅ cristallino è stato completamente disciolto in 50 ml di acqua ultrapura. Usando un bagno a ghiaccio, 50 ml di H₂O₂ (50% w/w) sono stati aggiunti lentamente per evitare una reazione eccessivamente esotermica. Dopo che la soluzione è divenuta di un arancio cristallino sono stati aggiunti 280 mg di silicio nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm) dispersi tramite ultrasuoni (40 W) in 50 ml di acqua ultrapura. Dopo 1h di agitazione magnetica, la soluzione è stata sottoposta ad invecchiamento per 3 giorni. Il precipitato ottenuto è stato lavato con acetone e messo a seccare in stufa a 60 °C per 12h. Il precursore

ottenuto è stato calcinato in una fornace tubolare a 220 °C per 24h (2 °C min⁻¹). Per avere un riferimento, V₂O₅ amorfo puro è stato sintetizzato con lo stesso metodo senza aggiungere le nanoparticelle di silicio

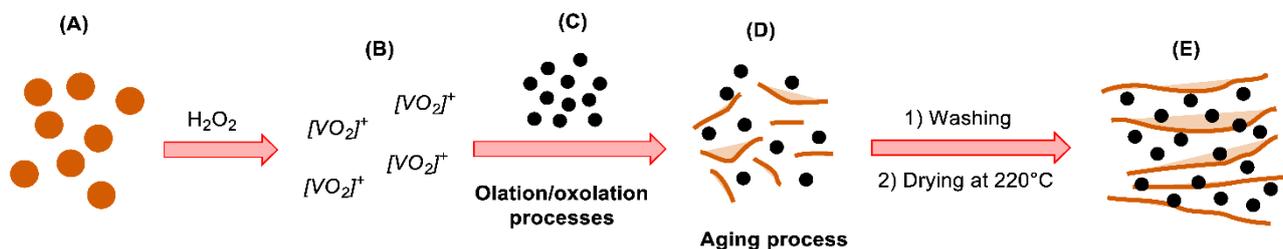


Figura 1. Sintesi del composito Si@V₂O₅. (A) o- V₂O₅ cristallino; (B) ioni [VO₂]⁺; (C) Nanoparticelle di Silicio; (D) Precursore di Si@ V₂O₅; (E) Composito Si@ V₂O₅.

Si@TiO₂ e Sn@TiO₂: Silicio nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm) è stato disperso in isopropanolo mediante ultrasuoni e tramite l’aggiunta di Triton X-100. Dopo 2h di agitazione magnetica, sono stati aggiunti 1.1 ml di isopropossido di titanio insieme a 0.5 ml di acqua ultrapura, e 0.3 ml di NH₄OH (30%). Per favorire l’idrolisi del isopropossido di titanio, la temperatura è stata alzata ad 80 °C per 1h, e poi abbassata a 70 °C in modo da far evaporare tutto l’isopropanolo. La polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in una fornace tubolare a 600 °C per 4h (5 °C min⁻¹) sotto flusso di Argon. La sintesi di Sn@TiO₂ è stata effettuata seguendo la stessa metodica e sostituendo il silicio con stagno nanoparticelle (Sigma Aldrich, < 100 nm).

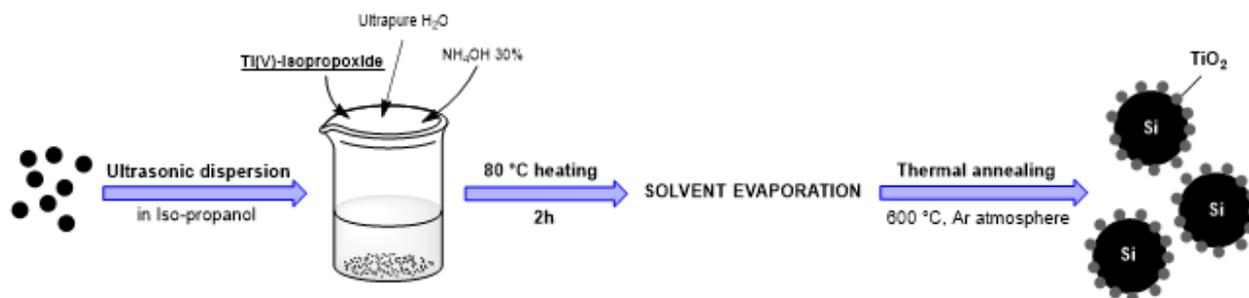


Figura 2. Sintesi dei compositi Si@TiO₂ e Sn@TiO₂.

2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche

Le strutture cristalline dei materiali sono state caratterizzate mediante diffrazione di raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips equipaggiato con una sorgente Cu-K α ($\lambda = 1.504 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano nel range $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Le morfologie dei materiali utilizzati sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Zeiss Sigma 300 - Field Emission SEM con colonna Gemini, equipaggiato con detector EDX Bruker QUANTAX. La caratterizzazione TEM è stata fatta tramite un JEOL JEM-1010 Transmission Electron Microscope.

2.2 V₂O₅ amorfo come matrice inorganica per elettrodi a base di Silicio: Si@V₂O₅

Le matrici carboniose sono state ampiamente utilizzate per stabilizzare gli elettrodi a base di silicio, e fra di loro il grafene è sicuramente uno dei materiali che ha fornito buone prestazioni [9–11]. I buoni risultati ottenuti sono da attribuire senz’altro alla sua ulteriore capacità specifica di 744 mAh g⁻¹ e alla sua struttura a strati che sembrerebbe contenere l’espansione di volume dei materiali ad alligazione. Tuttavia il grafene è un materiale molto costoso, e la cui sintesi si avvale di forti ossidanti ed acidi forti (Metodo Hummer) che hanno un alto impatto ambientale. Per questo motivo è stato valutato l’utilizzo di matrici alternative che possano dare buone prestazioni a costi minori. A causa della sua struttura simile a quella del grafene, il

pentossido di vanadio amorfo è stato proposto come possibile matrice inorganica. Di seguito sono riportate le caratterizzazioni strutturali, morfologiche, ed elettrochimiche del composito Si@V₂O₅.

2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La Figura 3 mostra la caratterizzazione XRD di Si@V₂O₅. I picchi presenti nel riquadro (A) corrispondono ai picchi del V₂O₅ amorfo di riferimento nel riquadro (B) ed anche ai picchi presenti in letteratura da Moretti et al. [12]. I picchi relativi al silicio cristallino presenti nel riquadro (A) corrispondono ai piani di riflessione [111], [220], e [311] perfettamente in accordo con la scheda JCPDS 27-1402. Inoltre, applicando l'equazione di Scherrer al picco [111] si è trovata una dimensione media dei cristalliti di silicio di circa 75 nm.

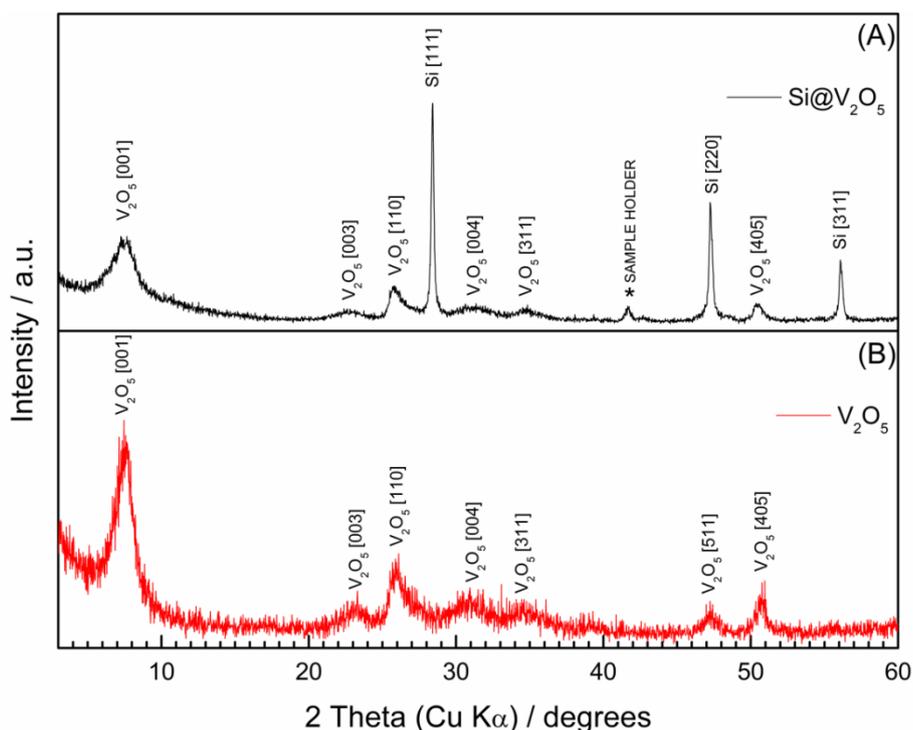


Figura 3. Caratterizzazione XRD di Si@V₂O₅.

I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni strutturali sono stati confermati anche dalle caratterizzazioni morfologiche eseguite con SEM and TEM in Figura 4. La dimensione media delle nanoparticelle di silicio si è dimostrata essere intorno ai 70 nm mentre il V₂O₅ è risultato possedere una struttura a fogli chiaramente visibile nel riquadro (a). Questa struttura a fogli presente nel pentossido di vanadio amorfo puro (e-f) è perfettamente riconducibile a quella presente nel composito (c-d) dove una buona dispersione delle nanoparticelle di silicio è visibile.

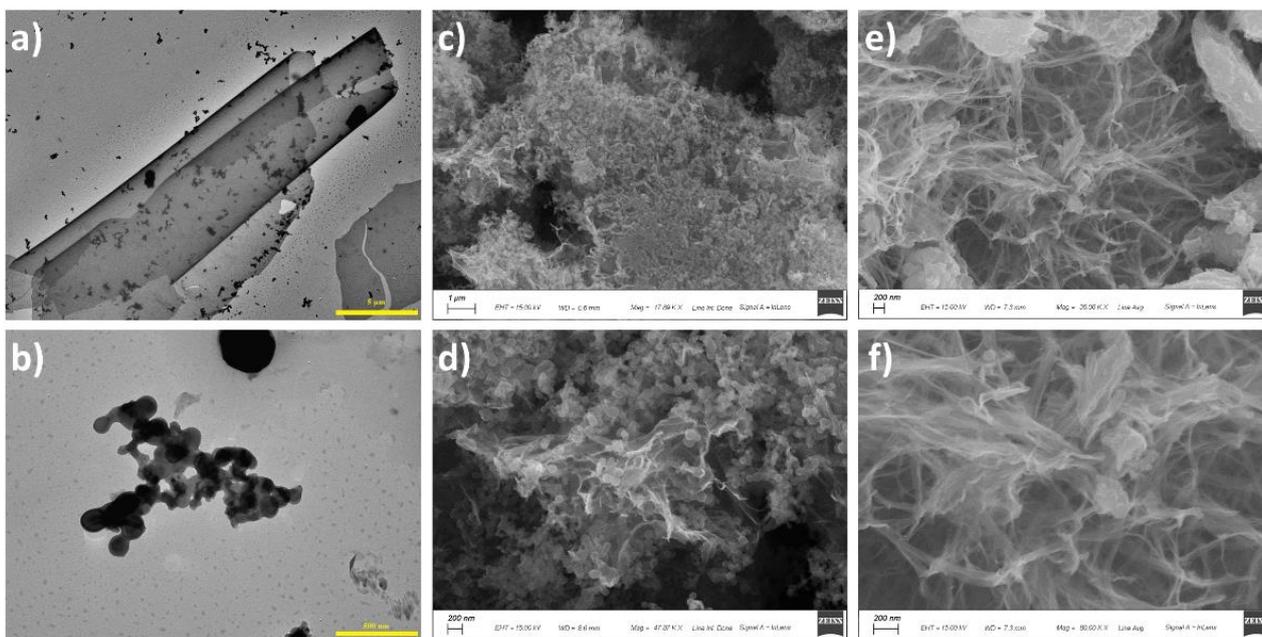


Figure 4. Micrografie TEM (a-b) e SEM (c-d) di Si@V₂O₅ e SEM di V₂O₅ (e-f).

2.2.2 Preparazione degli elettrodi

Tutti gli elettrodi per celle Li-ione sono stati realizzati utilizzando l'acido poliacrilico (PAA – M_w 450.000) come binder e il Super C65 (Imerys) come agente conduttivo. In particolare, gli slurries sono stati preparati disperdendo il materiale attivo, il carbone conduttivo (SuperC65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo:agente conduttivo:binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm. Gli strati ottenuti sono stati lasciati asciugare a T = 50 °C per circa 2h e poi pressati a circa 7 ton cm⁻¹ usando una pressa idraulica. Tutti gli elettrodi sono stati testati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok, utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante (diametro 9 mm), dischi di Li metallico (diametro 9 mm) come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento, dischi di fibra di vetro Whatman GF/A come separatore. Partendo da una soluzione 1M di LiPF₆ in EC:DMC 1:1 v/v, 3 varianti sono state utilizzate contenenti rispettivamente 0%, 2% e 5% di vinilen carbonato (VC) come additivo. Le misure elettrochimiche sono state eseguite su workstation VMP-2Z della Bio-Logic, utilizzando il software di controllo EC-Lab. Tutti i potenziali sono riferiti alla coppia Li⁺/Li e tutte le misure sono state effettuate a T = 20°C.

2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composto è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 5) in range di potenziale tra 0.01 V e 1.5 V. con una scan rate di 0.1 mV s⁻¹. Il picco (A) corrisponde alla formazione di una fase litiata amorfa del silicio (a-Li_xSi_y) a circa 0.015 V. Il picco (G) descrive la formazione della fase cristallina c-Li₁₅Si₄, che nel primo ciclo è nascosta dal picco (A) ma che è chiaramente visibile nel secondo e terzo ciclo. Gli altri cicli sono stati attribuiti alla delitiazione di a-Li_xSi_y (B) e di c-Li₁₅Si₄ (C-D) a silicio amorfo. Nei cicli successivi al primo, la litiazione del silicio amorfo è mostrata dai picchi E-F con la relativa formazione di a-Li_xSi_y. Nell'intervallo di potenziale anodico studiato il V₂O₅, tipico materiale catodico, non sembra mostrare attività elettrochimica, anche se una parziale litiazione a bassi potenziali non è da escludere.

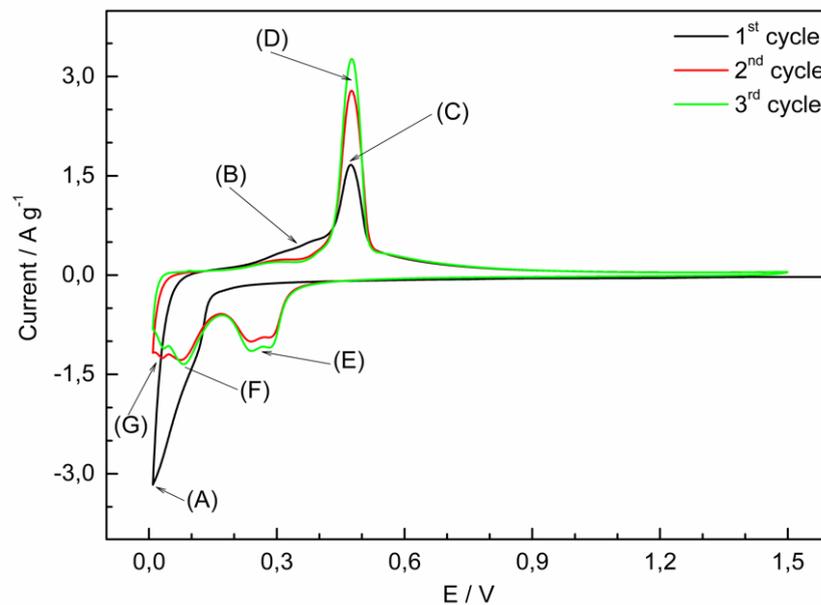


Figura 5. Voltammetria ciclica di Si@V₂O₅. Elettrolita LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 v/v. Range di potenziale 0.01 < E(V) < 1.5 (scan rate: 0.1 mV s⁻¹).

La valutazione delle capacità di carica/scarica è stata effettuata tramite cicli galvanostatici con una corrente specifica di 500 mA g⁻¹ usando LiPF₆ 1M + EC:DMC 1:1 v/v come elettrolita. Il riquadro (a) della Figura 6 mostra il confronto diretto fra Si@V₂O₅ e V₂O₅ in termini di capacità. È possibile notare come il solo V₂O₅ mostri una capacità iniziale di 645 mAh g⁻¹ per poi fornire una capacità reversibile di 100 mAh g⁻¹. Questo conferma in buona parte la precedente assunzione di un eventuale attività elettrochimica della matrice che quindi non è da considerare completamente inerte. Per quanto riguarda Si@V₂O₅, dopo una capacità iniziale di 1840 mAh g⁻¹, si osserva un progressivo decadimento delle prestazioni fino ad arrivare ad una ritenzione di capacità del 43% dopo 50 cicli. I riquadri (b) e (c) confermano la caratterizzazione in voltammetria ciclica riportata in Figura 5.

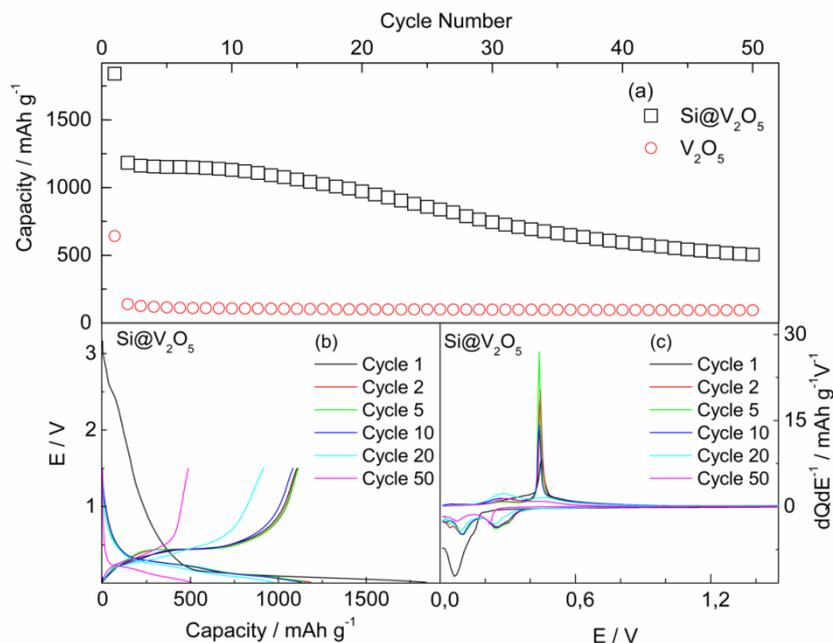


Figura 6. (a) Confronto tra le capacità di Si@V₂O₅ e V₂O₅; (b) profili galvanostatici E vs Q di Si@ V₂O₅; (c) profili differenziali dQ/dE vs E di Si@ V₂O₅. Range di potenziale 0.01 < E < 1.5V.

Il decadimento delle prestazioni ottenute dal composito è probabilmente da attribuire a una interfaccia elettrodo/elettrolita non perfettamente stabile che potrebbe risultare in improvvise rotture e cicli di riformazione. Per questo motivo diverse percentuali di vinilen carbonato sono state aggiunte all'elettrolita standard, in quanto il VC ha già dimostrato di poter migliorare la stabilità di questo tipo di interfacce. Sono stati quindi effettuati cicli galvanostatici a 500 mA g^{-1} e 1000 mA g^{-1} utilizzando 3 diversi elettroliti con rispettivamente 0 %, 2% e 5% VC (Figura 7). L'aggiunta di VC sembra essere sempre benefica rispetto alla sua totale assenza risultando in una migliore ritenzione di capacità [13,14]. Si può osservare in entrambi i riquadri che i migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando un 5% di VC, risultati che comunque differiscono di poco dall'utilizzo dell'elettrolita con il 2% di VC.

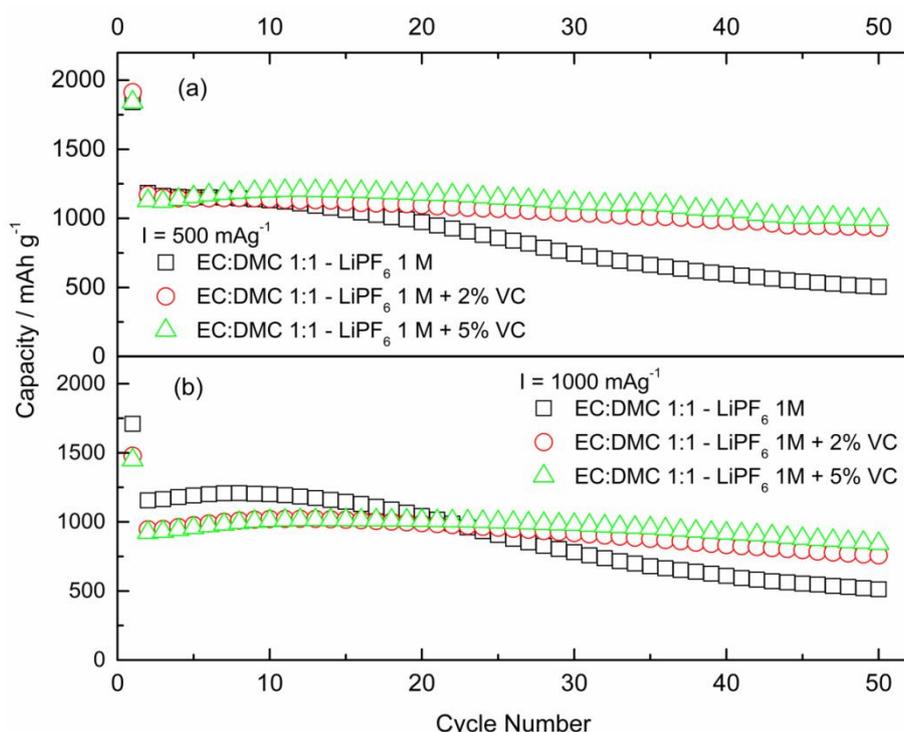


Figura 7. Confronto delle capacità in base ai diversi elettroliti utilizzati. (a) $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$; (B) 1000 mA g^{-1} .

Un'ulteriore caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata applicando un protocollo di rate capability utilizzando i tre diversi elettroliti (Figura 8). A bassi valori di corrente (A-C), possiamo notare risultati in parziale controtendenza rispetto a quelli precedentemente ottenuti. La presenza di VC risulta in un SEI molto più spesso che potrebbe aumentare la polarizzazione dell'anodo e quindi risultare in valori di capacità più bassi. All'aumentare dei valori di corrente (D-F), il contributo del VC diventa più rilevante, ed infatti gli elettrodi ciclati in elettroliti col VC risultano avere migliori ritenzioni di capacità. Quando alla fine del protocollo viene ristabilita una corrente di 500 mA g^{-1} , i due elettrodi ciclati negli elettroliti modificati danno risultati paragonabili a quelli iniziali. Fra di loro, l'elettrolita contenente il 2% di VC sembra essere il giusto compromesso fra una bassa polarizzazione dell'elettrodo, una migliore stabilità ciclica ed ovviamente anche un costo minore.

L'influenza del VC sulla stabilità interfaciale è stata studiata anche tramite SEM post-mortem (Figura 9).. La Figura 9a mostra il SEM di un elettrodo non ciclato, dove è possibile osservare una superficie compatta caratterizzata da una porosità derivante dall'utilizzo del sistema PAA/etanolo. Una volta che gli anodi sono stati ciclati per 50 cicli nei diversi elettroliti, le differenze maggiori sono visibili fra gli elettrodi ciclati in presenza di VC (Fig. 9c-d) e quello ciclato in sua assenza (Fig. 9b). Infatti, quando il VC è utilizzato, gli

elettrodi mostrano un minor livello di aggregazione superficiale e un numero minore di crepe, situazione non presente nella Figura 9b ottenuta in assenza di VC. Questa ulteriore analisi sembra confermare il ruolo fondamentale del VC in questo tipo di elettrodi, che comunque deve essere ulteriormente approfondito.

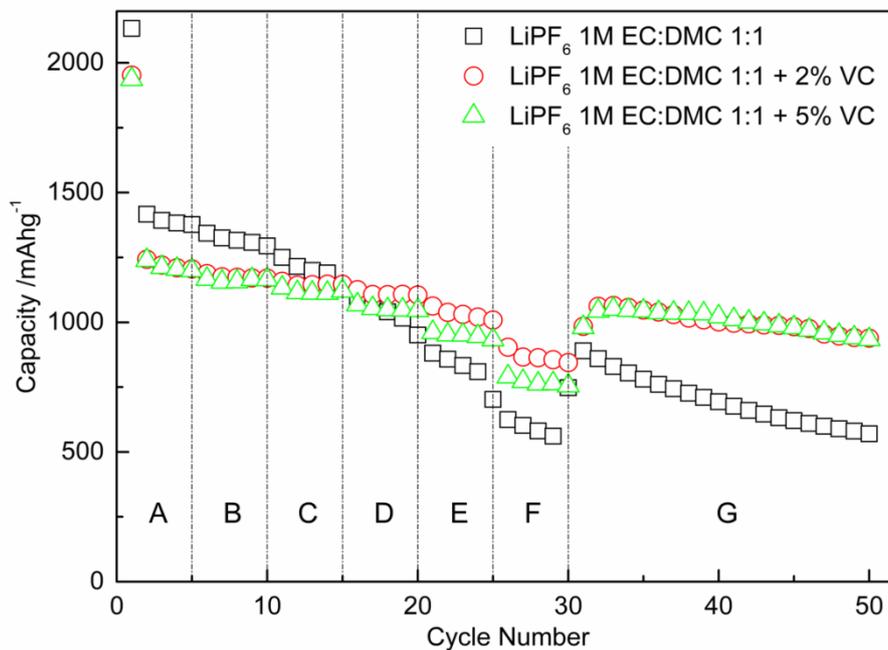


Figura 8. Rate capability di Si@V₂O₅ utilizzando diverse formulazioni elettrolitiche. (A) I = 100 mA g⁻¹; (B) I = 200 mA g⁻¹; (C) I = 500 mA g⁻¹; (D) I = 1000 mA g⁻¹; (E) I = 2000 mA g⁻¹; (F) I = 4000 mA g⁻¹; (G) I = 500 mA g⁻¹.

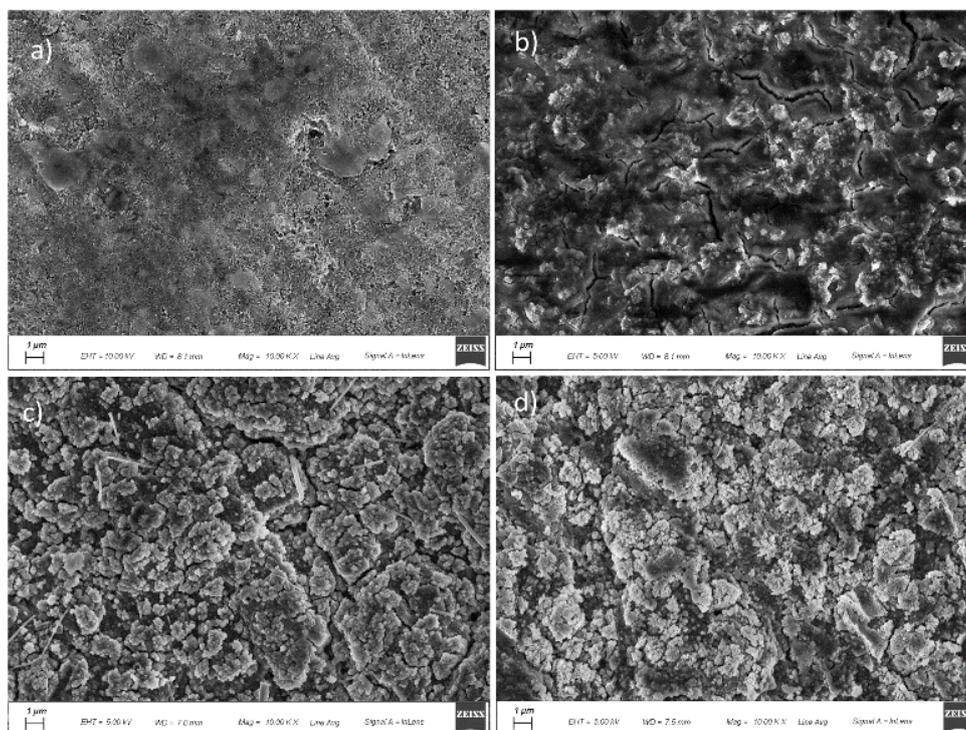


Figura 9. Micrografie SEM post-mortem di (a) elettrodo non ciclatto; (b) elettrodo ciclatto in LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1; (c) elettrodo ciclatto in LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 + 2% VC; (d) elettrodo ciclatto in LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 + 5% VC

2.3 TiO_2 (anatasio) come matrice inorganica per elettrodi a base di Silicio: $Si@TiO_2$

L'ossido di titanio (TiO_2) è un materiale anodico che possiede una buona capacità teorica di 335 mAh g^{-1} ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$), ed è inoltre economico e non tossico [15]. I suoi svantaggi principali quando usato come materiale anodico in batterie Li-ione riguardano principalmente un'alta irreversibilità durante il primo ciclo, un potenziale di lavoro relativamente alto, ed una bassa conducibilità elettrica. Nei nostri test è stato usato come matrice inorganica per anodi a base di silicio in un intervallo di potenziale dove viene litiato solamente durante il primo ciclo. Questo permette la formazione di una fase parzialmente litiata in grado di aumentare la conducibilità totale del composito ($Si@TiO_2$) aumentandone le prestazioni.

2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

L'analisi strutturale mediante diffrazione a raggi X mostrata in figura 10 mostra i picchi classici del silicio cristallino a circa 28° , 47° , e 56° (JCPDS 27-1402) ed identifica i picchi del TiO_2 in quelli dell'anatasio (JCPDS 21-1272). Applicando l'equazione di Scherrer al picco principale dell'anatasio (25.3°) è possibile definire la dimensione media dei suoi cristalliti intorno a 5.5 nm.

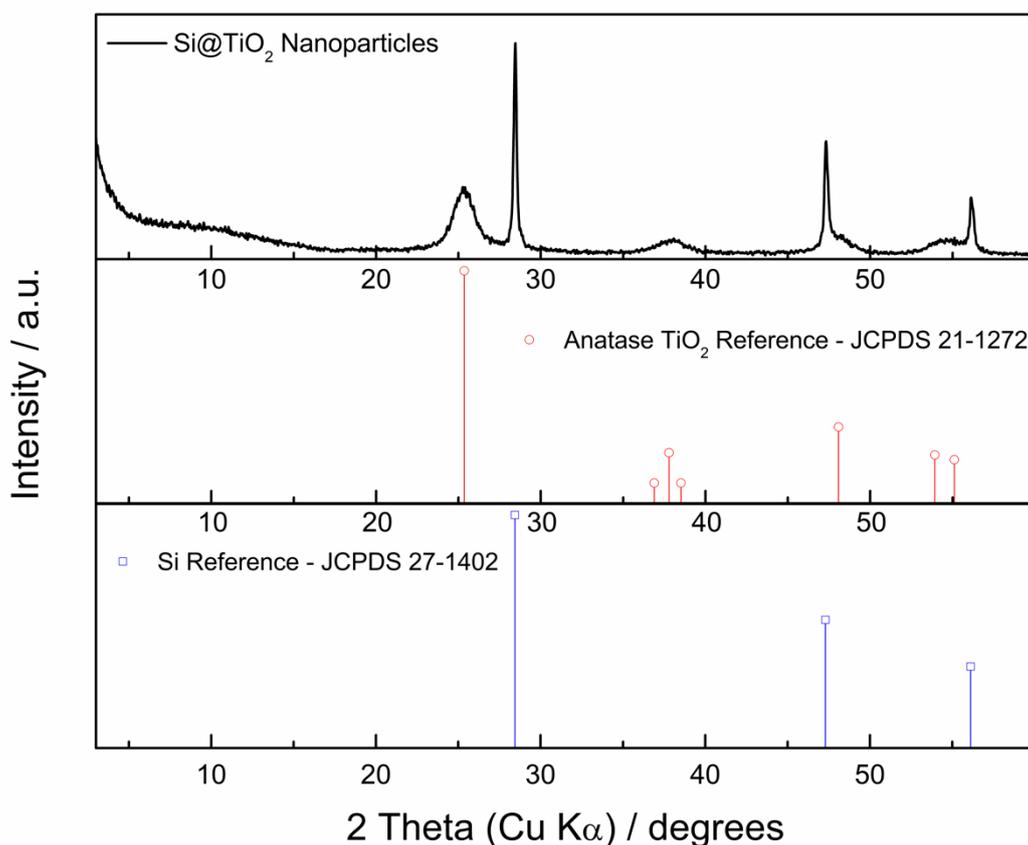


Figura 10. Caratterizzazione XRD di $Si@TiO_2$.

Dal punto di vista morfologico, è possibile notare come le nanoparticelle di TiO_2 siano distribuite uniformemente all'interno del composito agendo come una sorta di filler tra le nanoparticelle di silicio (Figura 11). La dimensione delle particelle di TiO_2 ($<10 \text{ nm}$) è compatibile con la stima effettuata mediante XRD.

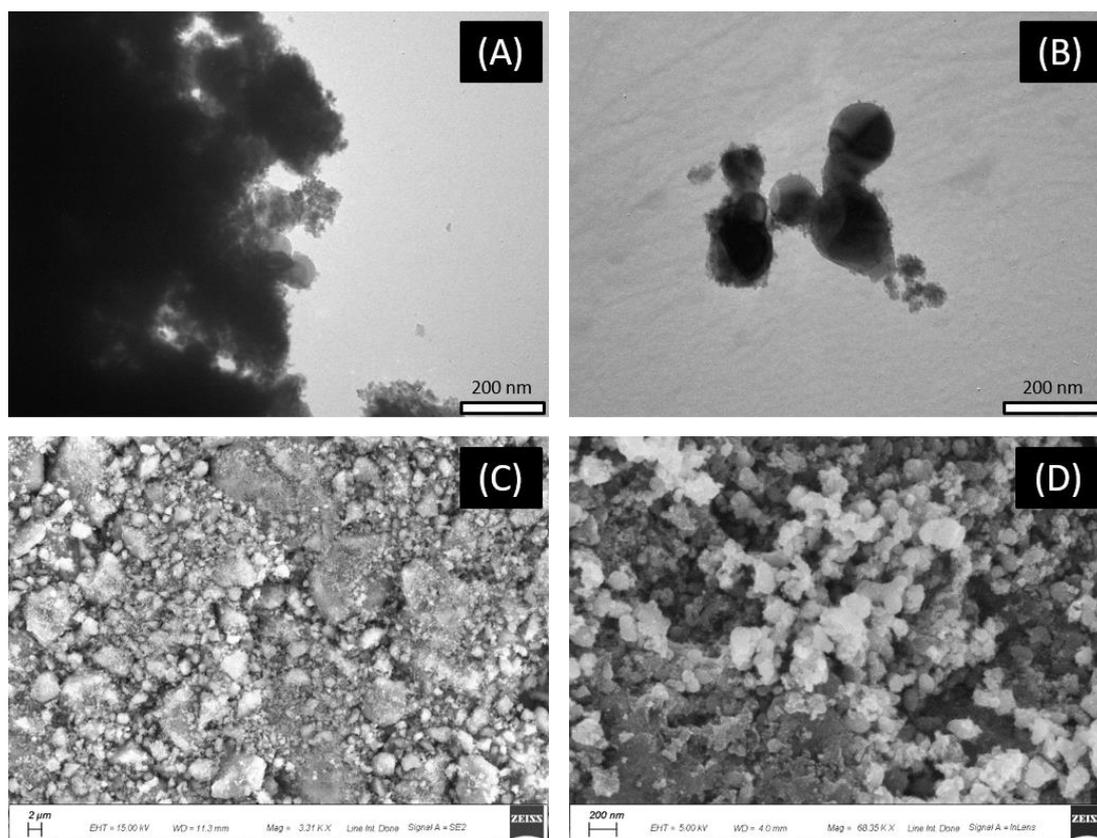


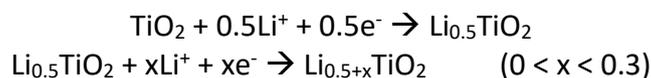
Figura 11. Micrografie TEM (a-b) e SEM (c-d) di Si@TiO₂

2.3.2 Preparazione degli elettrodi

Tutti gli elettrodi per celle Li-ione sono stati realizzati utilizzando l'acido poliacrilico (PAA – M_w 450.000) come binder e il Super C65 (Imerys) come agente conduttivo. In particolare, gli slurry sono stati preparati disperdendo il materiale attivo, il carbone conduttivo (SuperC65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo:agente conduttivo:binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm. Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a T = 70 °C per circa 2h e poi pressati a circa 5 ton cm⁻¹ usando una pressa idraulica. Tutti gli elettrodi sono stati testati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok, utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante (diametro 9 mm), dischi di Li metallico (diametro 9 mm) come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento, dischi di fibra di vetro Whatman GF/A come separatore. L'elettrolita usato è stata una soluzione 1M di LiPF₆ in EC:DMC 1:1 v/v + 2% VC come additivo. Le misure elettrochimiche sono state eseguite su workstation VMP-2Z della Bio-Logic, utilizzando il software di controllo EC-Lab. Tutti i potenziali sono riferiti alla coppia Li⁺/Li e tutte le misure sono state effettuate a 20°C.

2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composto è stata dapprima studiata mediante voltammetria ciclica. La figura 12 mostra il primo ciclo di questa analisi. Il picco (A) a 1.72 V è stato assegnato all'inserzione del litio nella struttura del TiO₂ secondo i seguenti processi:



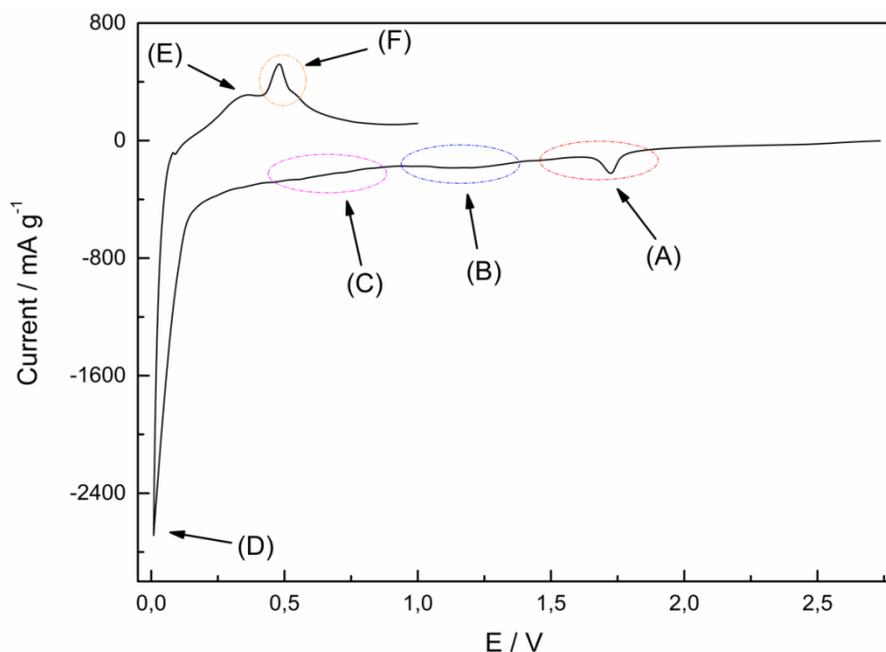


Figura 12. Voltammetria ciclica di Si@TiO₂. Elettrolita LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 v/v +2% VC. Range di potenziale 0.01 < E(V) < 1 (scan rate: 0.1 mV s⁻¹).

Successivamente ai picchi (B) e (C) assegnati rispettivamente alla decomposizione del vinilen carbonato e alla formazione del SEI, il picco (D) a $E < 0.1$ V rappresenta la prima litiazione del silicio cristallino con formazione della fase amorfa Li_xSi_y che verrà poi delitiata a silicio amorfo al picco (E). La presenza del picco (F) a 0.48 V è relativa alla delitiiazione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ formata a potenziali minori di 50 mV [16]. La Figura 13 mostra i risultati ottenuti effettuando cicli galvanostatici ad una corrente specifica di 500 mA g^{-1} . La Figura 13a mostra una capacità al primo ciclo di 1822 mAh g^{-1} con un'efficienza coulombica del 37% dovuta principalmente alla formazione del SEI, alla decomposizione del VC e ai processi di inserzione del litio nella struttura del TiO_2 . Dal secondo ciclo in poi si ha una capacità di 785 mAh g^{-1} con una ritenzione della capacità dell'83.4% dopo 100 cicli. I profili galvanostatici E vs Q e differenziali dQ/dE vs E confermano le informazioni ottenute dalla voltammetria ciclica. In particolare, la presenza di un breve plateau a 1.7 V nei profili galvanostatici conferma la litiazione dell'anatase.

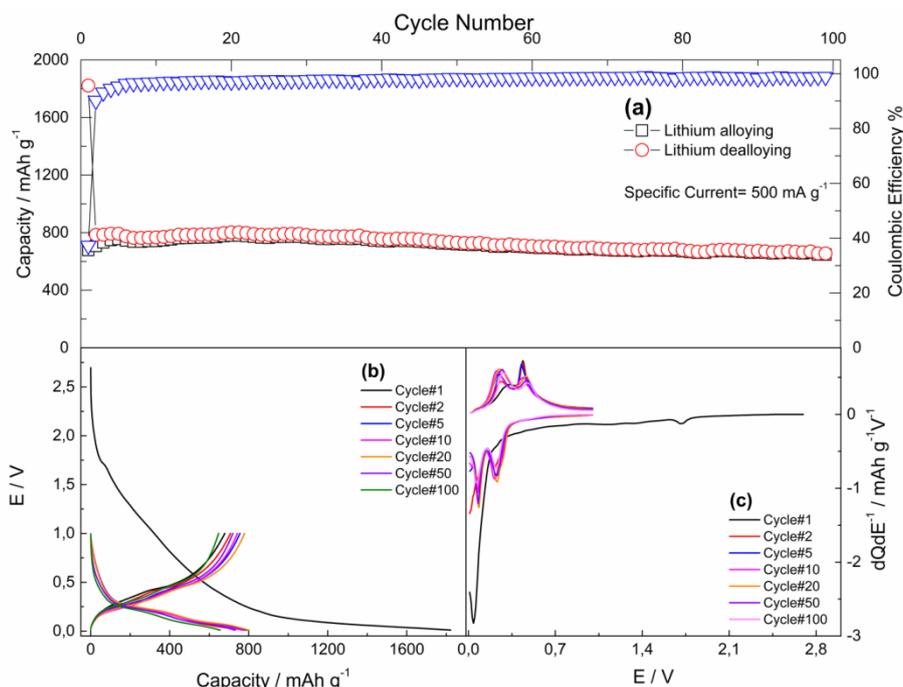


Figura 13. (a) Capacità in carica/scarica dell'elettrodo ($I = 500 \text{ mA g}^{-1}$) di Si@TiO_2 ; (b) profili galvanostatici E vs Q di Si@TiO_2 ; (c) profili differenziali dQ/dE vs E di Si@TiO_2 . Range di potenziale $0.01 < E \text{ (V)} < 1$.

Per valutare le prestazioni del composito ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 14).

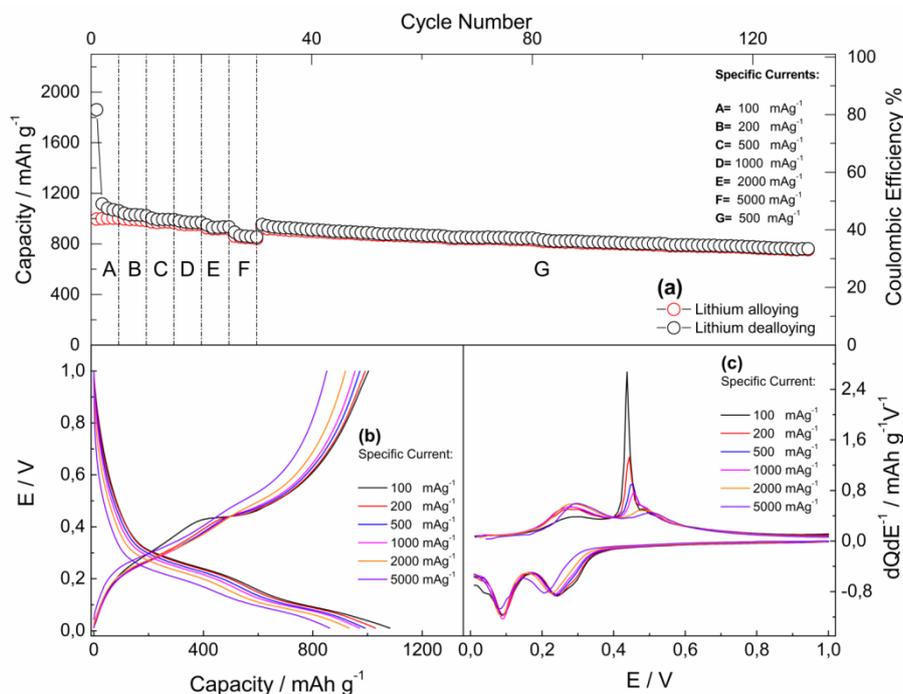


Figura 14. (a) Rate capability di Si@TiO_2 . (A) $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$; (B) $I = 200 \text{ mA g}^{-1}$; (C) $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$; (D) $I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$; (E) $I = 2000 \text{ mA g}^{-1}$; (F) $I = 5000 \text{ mA g}^{-1}$; (G) $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$; (b) profili galvanostatici E vs Q di Si@TiO_2 ; (c) profili differenziali dQ/dE vs E di Si@TiO_2 . Range di potenziale $0.01 < E \text{ (V)} < 1$.

In un range di corrente tra 100 mA g^{-1} e 4000 mA g^{-1} il composito mostra una buonissima tolleranza e stabilità a tutte le correnti, confermando in parte il ruolo di questa matrice nelle prestazioni complessive. I

motivi sono probabilmente da attribuire a molteplici cause: (i) la presenza del TiO₂ superficiale può stabilizzare l'interfaccia ed evitare l'aggregazione tra grani di Si; (ii) il TiO₂ superficiale, litiato ai potenziali in cui è attivo il Si, può fungere da riserva di Li disponibile localmente per l'alligazione accelerando la cinetica dei processi; (iii) la fase di TiO₂ litiata può aumentare la conducibilità. In Tabella 1 sono riportati i valori di capacità ottenuti alle diverse correnti specifiche. I valori di efficienza sono stati estrapolati dai valori di carica/scarica del terzo ciclo di ogni corrente specifica applicata.

Corrente specifica	Capacità specifica	Efficienza coulombica
100 mA g ⁻¹	1080 mAh g ⁻¹	92.8 %
200 mA g ⁻¹	1030 mAh g ⁻¹	96.2 %
500 mA g ⁻¹	990 mAh g ⁻¹	97.6 %
1000 mA g ⁻¹	970 mAh g ⁻¹	98.4 %
2000 mA g ⁻¹	930 mAh g ⁻¹	98.7 %
5000 mA g ⁻¹	860 mAh g ⁻¹	98.6 %

Tabella 1. Valori di capacità specifica in relazione alla corrente specifica applicata nel protocollo di Rate Capability.

Una ulteriore valutazione della stabilità dell'elettrodo è stata effettuata tramite micrografie SEM post-mortem. In Figura 15 è possibile osservare due diversi ingrandimenti di un elettrodo ciclato con una corrente specifica di 500 mA g⁻¹ dopo 100 cicli. Entrambe le micrografie non mostrano particolari caratteristiche morfologiche confermando che l'efficacia del TiO₂ nel limitare l'espansione di volume e la possibile aggregazione del materiale attivo negli elettrodi a base di silicio, migliorandone le prestazioni elettrochimiche.

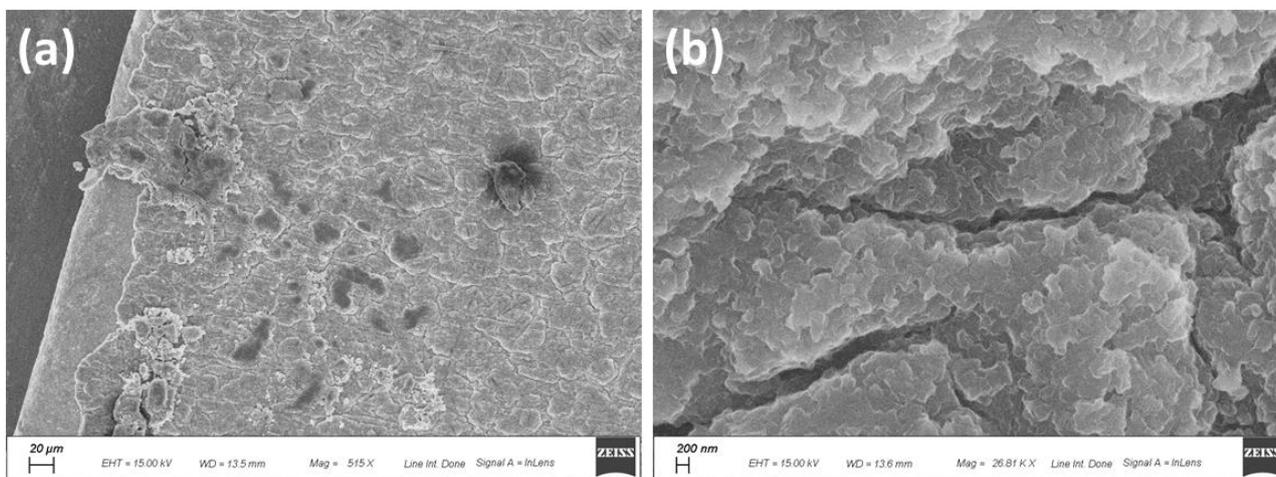


Figura 15. Micrografie SEM post-mortem di Si@TiO₂ a diversi ingrandimenti.

2.4 TiO₂ (anatase) come matrice inorganica per elettrodi a base di Stagno: Sn@TiO₂

Si è cercato di confermare l'efficacia del TiO₂ nel migliorare le prestazioni degli anodi anche con altri materiali ad alligazione. Lo stagno è senz'altro un altro materiale di grande interesse che negli ultimi anni è stato ampiamente studiato [17] Inoltre, a differenza del silicio cristallino, lo stagno può formare leghe con il sodio rendendolo un materiale potenzialmente interessante anche per le batterie Na-ione [18].

2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

Per verificare i risultati della sintesi, è stata effettuata una caratterizzazione strutturale mediante diffrazione a raggi X. In Figura 16 è possibile notare come i picchi presenti nel composto corrispondano a TiO_2 anatasio mentre gli altri picchi corrispondano principalmente a Sn metallico (JCPDS 18-1380) e SnO_2 (JCPDS 41-1445). La presenza di altri picchi incogniti è stata assegnata alla presenza di altri ossidi di stagno, che stanno a confermare un'ossidazione non controllata durante il processo di sintesi.

Dal punto di vista morfologico, le micrografie SEM in Figura 17 mostrano una morfologia molto regolare del composto che presenta cristalliti nanometrici di TiO_2 su tutta la sua superficie in maniera piuttosto regolare (riquadro B). Un dettaglio nel riquadro (A) mostra anche come le nanoparticelle di stagno usate sembrano formare agglomerati di medie dimensioni ricoperti da nanoparticelle di anatasio.

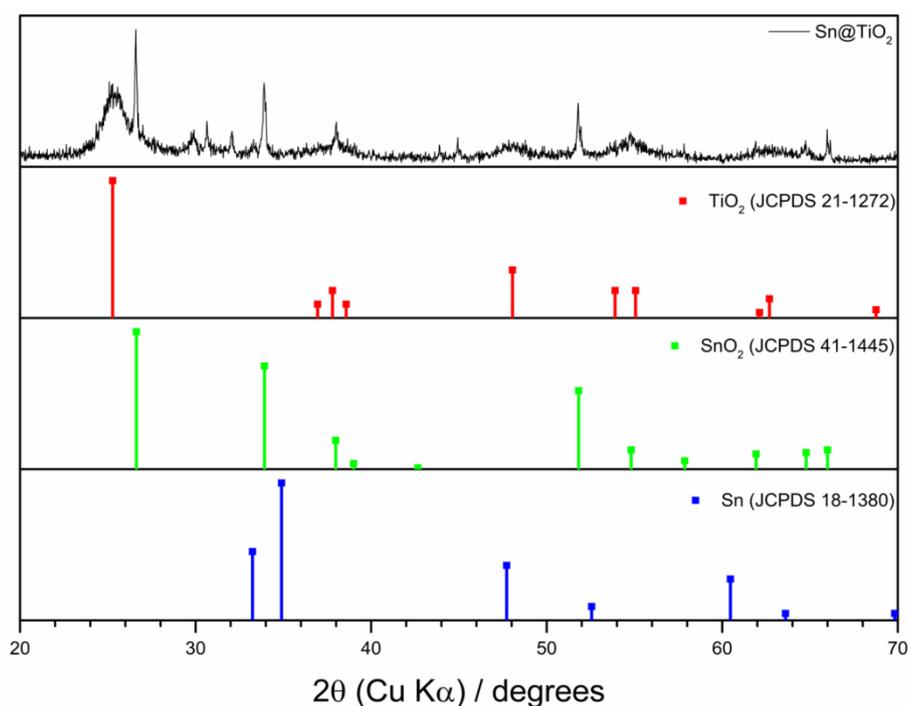


Figura 16. Caratterizzazione XRD di Sn@TiO₂.

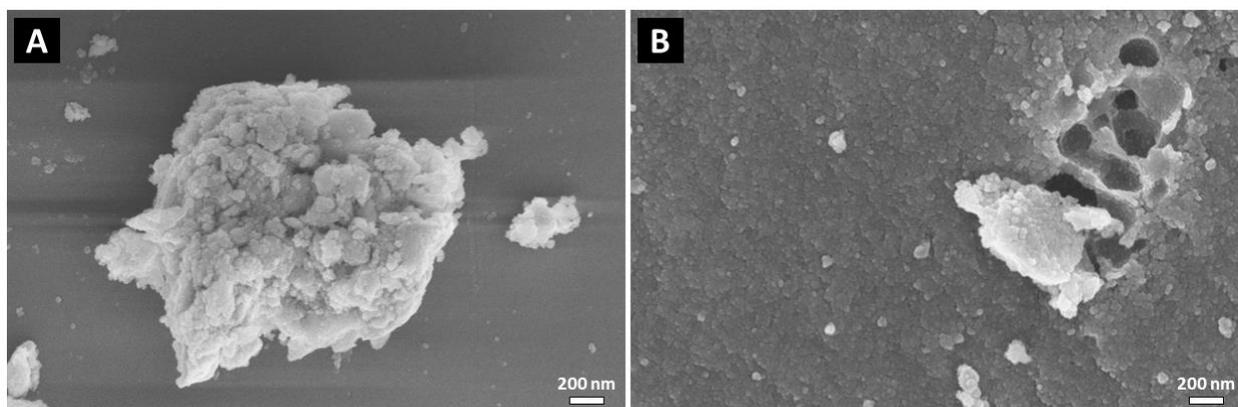


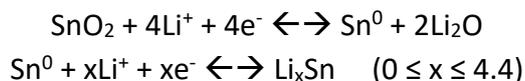
Figura 17. Micrografie SEM di Sn@TiO₂.

2.4.2 Preparazione degli elettrodi

Tutti gli elettrodi per celle Li-ione sono stati realizzati utilizzando l'acido poliacrilico (PAA – M_w 450.000) come binder e il Super C65 (Imerys) come agente conduttivo. In particolare, gli slurries sono stati preparati disperdendo il materiale attivo, il carbone conduttivo (SuperC65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo:agente conduttivo:binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm . Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a $T = 70^\circ\text{C}$ per circa 2h e poi pressati a circa 0-2-5 ton cm^{-1} usando una pressa idraulica. Tutti gli elettrodi sono stati testati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok, utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante (diametro 9 mm), dischi di Li metallico (diametro 9 mm) come controelettrodo ed elettrodo di riferimento, dischi di fibra di vetro Whatman GF-A come separatore. L'elettrolita usato è stata una soluzione 1M di LiPF_6 in EC:DMC 1:1 v/v + 2% VC come additivo. Le misure elettrochimiche sono state eseguite su workstation VMP-2Z della Bio-Logic, utilizzando il software di controllo EC-Lab. Tutti i potenziali sono riferiti alla coppia Li^+/Li e tutte le misure sono state effettuate a 20°C .

2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'ossido di stagno SnO_2 , la cui presenza è stata evidenziata in Fig. 16, è un materiale a conversione che reagisce reversibilmente con il litio formando nanoparticelle di Sn metallico disperse in una matrice di Li_2O . A sua volta lo stagno metallico reagisce con litio per formare leghe reversibili a basso potenziale.



Si può quindi pensare di sfruttare le capacità derivanti da entrambe le reazioni e valutare la stabilità del materiale. Per questo motivo, si è cercato di trovare la migliore finestra di potenziale per l'attività del composito.

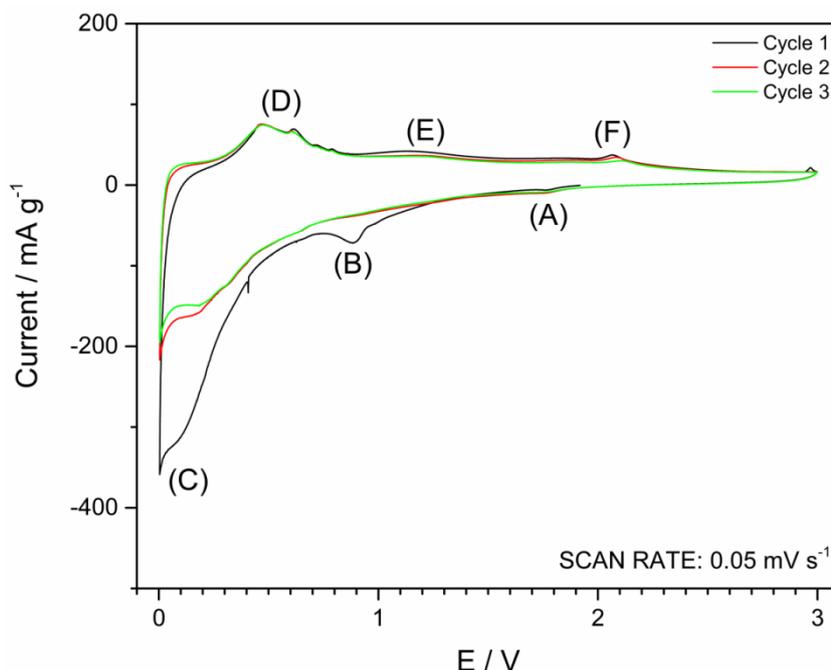


Figure 18. Voltammetria ciclica di Sn@TiO_2 . Elettrolita LiPF_6 1M in EC:DMC 1:1 v/v + 2% VC. Intervallo di potenziale $0.05 < E < 3$ V (scan rate: 0.05 mV s^{-1}).

Dalla voltammetria ciclica in Figura 18 è possibile notare come la quasi totalità dell'attività elettrochimica si svolga a potenziali minori di 2.0 V. Il picco (A) localizzato a circa 1.75 V è la tipica inserzione del Li^+ nel TiO_2 (anatasio) già mostrata in Si@TiO_2 . Il picco (B) localizzato a 0.89 V durante il primo ciclo è stato associato alla reazione di conversione che porta alla formazione del sistema $\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$ e alla riduzione dell'elettrolita (formazione del SEI). Procedendo verso potenziali più bassi, il picco (C) è stato assegnato alla formazione di leghe con il litio dello stagno metallico derivante dal composito e dalla reazione di conversione. Nella parte anodica del grafico si possono distinguere i picchi derivanti dalle reazioni di de-alligazione (picco D) e i picchi dovuti alla riossidazione parziale dello stagno a ossidi SnO_x (regione E) e all'estrazione di Li^+ dall'anatasio (picco F).

Per questo motivo si è cercato di ottimizzare la finestra di potenziale. I due elettrodi testati, i cui risultati preliminari sono riportati in Figura 19, sono stati entrambi pressati applicando una pressione di 2 ton cm^{-2} ed è stata applicata una corrente specifica di 100 mA g^{-1} (CCCV). È possibile notare come aumentando il cut-off di potenziale a 3.0 V si abbia un netto guadagno in termini di capacità specifica ($\approx 230 \text{ mAh g}^{-1}$), confermando l'ipotesi che la ri-ossidazione dello stagno metallico a SnO_x e l'estrazione degli ioni litio dalla struttura dell'anatase possano contribuire a migliorare le prestazioni del composito.

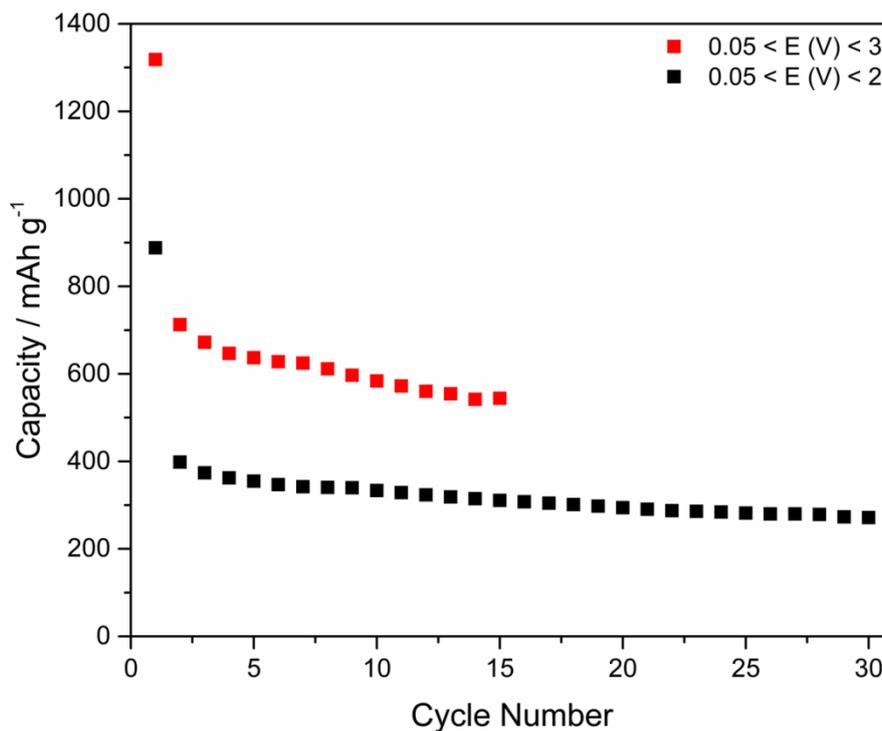


Figura 19. Capacità in carica/scarica dell'elettrodo Sn@TiO_2 . $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$ (CCCV). Finestra di potenziale: $0.05 < E \text{ (V)} < 2-3$.

Una volta definita la migliore finestra di potenziale, è stata valutata anche la miglior pressione da applicare agli elettrodi. Sono state applicate 3 differenti pressioni che vanno da 0 (non pressato) a 5 ton cm^{-2} per valutare la densità ottimale per questi elettrodi in modo da ottenere equilibrio fra un'elevata conducibilità elettrica e una buona bagnabilità dell'elettrodo. La Figura 20 mostra le capacità ottenute dai cicli galvanostatici di 3 elettrodi ciclati fra 0.05 V e 3.0 V applicando una corrente specifica di 100 mA g^{-1} . Mentre l'elettrodo non pressato e quello pressato a 5 ton cm^{-2} mostrano le stesse capacità specifiche, l'elettrodo pressato ad una pressione intermedia di 2 ton cm^{-2} sembra essere il giusto compromesso tra conducibilità e bagnabilità dell'elettrodo. Questo elettrodo mostra una capacità specifica iniziale di 1318 mAh g^{-1} che

diventa di 712 mAh g⁻¹ dopo il secondo ciclo. Dopo 15 cicli abbiamo una capacità specifica di 544 mAh g⁻¹ e una ritenzione della capacità intorno al 76%.

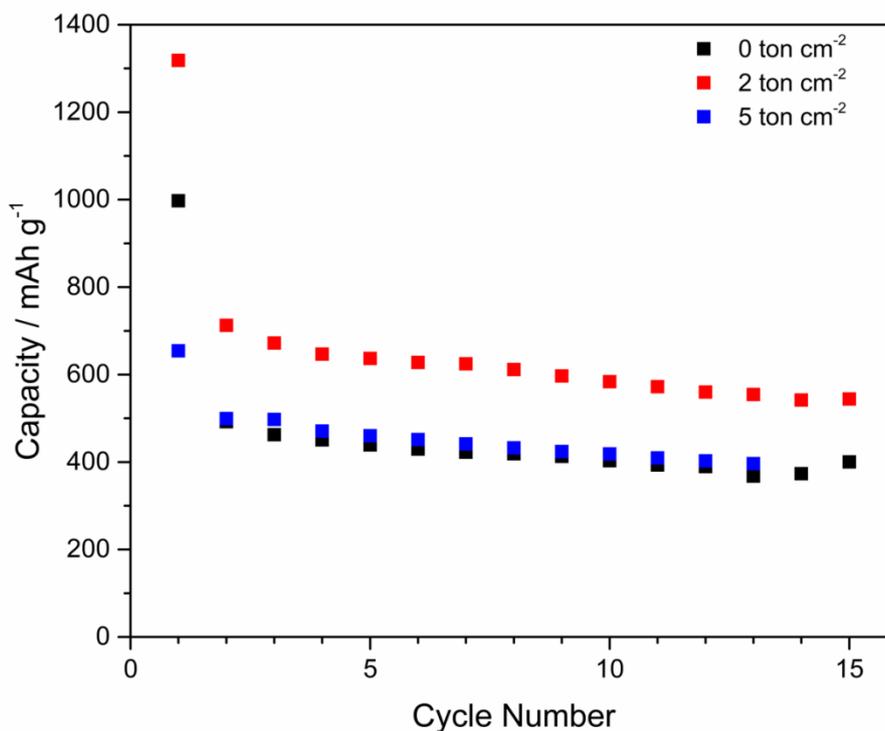


Figura 20. Capacità in carica/scarica dell'elettrodo Sn@TiO₂. I = 100 mA g⁻¹ (CCCV). Range di potenziale 0.05 < E < 3 V. Pressione applicata 0-2-5 ton cm⁻².

3 Conclusioni

In questo report, alcuni degli approcci più utilizzati per limitare l'espansione di volume dei materiali ad alligazione sono stati applicati per migliorare le prestazioni e la stabilità degli anodi a base di silicio e stagno. L'utilizzo di materiale attivo nanoparticellare, l'uso di matrici (TiO₂ e V₂O₅), l'aggiunta di additivi nell'elettrolita (VC), insieme all'utilizzo di un binder acquoso come l'acido poliacrilico (PAA) hanno permesso di ottenere risultati molto promettenti. In particolare l'utilizzo di anatase come matrice per elettrodi a base di silicio, ha permesso di ottenere risultati notevoli nell'ottica di un utilizzo pratico, come la limitata polarizzazione dell'elettrodo ad alte correnti di carica. Seppur a livello di risultati preliminari, l'utilizzo di TiO₂ anche in elettrodi a base di stagno ha fornito risultati migliori rispetto ad altri composti a base di Sn con matrici "tradizionali" come quelle a base di carbone, e sicuramente migliori in termini di stabilità rispetto allo Sn puro. La sintesi di Sn@TiO₂ sarà ottimizzata in futuro per controllare la stechiometria e l'attività di ossidi misti di stagno SnO_x.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2682. doi:10.1039/c0ee00699h.
- [2] F. Saidani, F.X. Hutter, R.-G. Scurtu, W. Braunwarth, J.N. Burghartz, Lithium-ion battery models: a comparative study and a model-based powerline communication, *Adv. Radio Sci.* 15 (2017) 83–91. doi:10.5194/ars-15-83-2017.

- [3] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 2930–2946. doi:10.1002/anie.200702505.
- [4] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 267 (2014) 469–490. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.096.
- [5] D. Bresser, E. Paillard, P. Niehoff, S. Krueger, F. Mueller, M. Winter, S. Passerini, Challenges of “going nano”: Enhanced electrochemical performance of cobalt oxide nanoparticles by carbothermal reduction and in situ carbon coating, *ChemPhysChem.* 15 (2014) 2177–2185. doi:10.1002/cphc.201400092.
- [6] C.-C. Li, J.-T. Lee, X.-W. Peng, Improvements of Dispersion Homogeneity and Cell Performance of Aqueous-Processed LiCoO₂ Cathodes by Using Dispersant of PAA–NH₄, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A809. doi:10.1149/1.2177071.
- [7] A.M. Haregewoin, A.S. Wotango, B.-J. Hwang, Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1955–1988. doi:10.1039/C6EE00123H.
- [8] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, S.M. Oh, Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A306. doi:10.1149/1.1792242.
- [9] 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.* (2014). doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.064.
- [10] Z. He, X. Wu, Z. Yi, X. Wang, Y. Xiang, Silicon/graphene/carbon hierarchical structure nanofibers for high performance lithium ion batteries, *Mater. Lett.* 200 (2017) 128–131. doi:10.1016/j.matlet.2017.04.118.
- [11] C. Fu, C. Song, L. Liu, W. Zhao, X. Xie, High Reversible Silicon / Graphene Nanocomposite Anode for Lithium-Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 154–164.
- [12] A. Moretti, F. Maroni, I. Osada, F. Nobili, S. Passerini, V₂O₅ Aerogel as a Versatile Cathode Material for Lithium and Sodium Batteries, *ChemElectroChem.* 2 (2015) 529–537. doi:10.1002/celec.201402394.
- [13] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 1423–1439. doi:10.1016/S0013-4686(01)00858-1.
- [14] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 174 (2007) 538–543. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.
- [15] V. Aravindan, Y.S. Lee, R. Yazami, S. Madhavi, TiO₂ polymorphs in “rocking-chair” Li-ion batteries, *Mater. Today.* 18 (2015) 345–351. doi:10.1016/j.mattod.2015.02.015.
- [16] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A93. doi:10.1149/1.1652421.
- [17] H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He, W. Han, High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries, *J. Mater.* 1 (2015) 153–169. doi:10.1016/j.jmat.2015.06.002.
- [18] B.L. Ellis, L.F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 168–177. doi:10.1016/j.cossms.2012.04.002.

5 Abbreviazioni ed acronimi

SEM: Scanning Electron Microscopy

TEM: Transmission Electron Microscopy

XRD: X-Ray Diffraction

PVDF: Poli(vinilidene fluoruro)

PAA: acido poliacrilico

EC: Etilen Carbonato

DMC: Dimetil Carbonato

VC: Vinilen Carbonato

SEI: Solid Electrolyte Interphase