



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione delle formulazioni di elettrodi ed elettroliti per celle Li-ione e celle Na-ione

L. Sbrascini, A. Staffolani, H. Darjazi, L. Bottoni, R. Tossici, F. Nobili



OTTIMIZZAZIONE DELLE FORMULAZIONI DI ELETTRODI ED ELETTROLITI PER CELLE LI-IONE E CELLE NA-IONE

L. Sbrascini, A. Staffolani, H. Darjazi, L. Bottoni, R. Tossici, F. Nobili

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti*

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA58 - Sintesi e alla caratterizzazione di anodi nanocompositi per batterie litio-ione a base di materiali ad alligazione e a conversione 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-UNICAM per una attività di ricerca dal titolo: "Materiali anodici per batterie sodio/litio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Annalisa Aurora

Responsabile scientifico UNICAM: Prof. Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE	6
2.1.1 Sintesi dei materiali attivi	6
2.1.2 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	6
2.1.3 Preparazione degli elettrodi	7
2.1.4 Caratterizzazioni elettrochimiche.....	7
2.2 OTTIMIZZAZIONE DI ELETTRODI COMPOSITI A BASE DI CCDHC/SNO ₂ IN CELLE LI-IONE.....	9
2.2.1 Effetto della pressione.....	9
2.2.2 Effetto della composizione	9
2.2.3 Effetto dell'elettrolita	10
2.2.4 Test di compatibilità con elettrolita solido.....	12
2.3 OTTIMIZZAZIONE DI ELETTRODI COMPOSITI A BASE DI CCDHC/SI IN CELLE LI-IONE.....	14
2.3.1 Caratterizzazione strutturale del binder CS/CA.....	14
2.3.2 Effetto del binder su prestazioni e stabilità di elettrodi CCDHC/Si	15
2.3.3 Effetto dell'elettrolita su prestazioni e stabilità di elettrodi CCDHC/Si.....	16
2.3.4 Test di Rate Capability	18
2.3.5 Test di compatibilità con elettrolita solido.....	19
2.4 OTTIMIZZAZIONE PRELIMINARE DI ELETTRODI COMPOSITI A BASE DI SNO ₂ /C IN CELLE NA-IONE	20
2.4.1 Cicli galvanostatici con NaClO ₄ in EC:PC	20
2.4.2 Cicli galvanostatici con NaPF ₆ in DME	20
2.4.3 Confronto tra i due elettroliti testati.....	21
2.5 CARATTERIZZAZIONE DI ELETTRODI COMPOSITI A BASE DI Fe ₃ O ₄ /RGO IN CELLE NA-IONE.....	23
2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	23
2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	25
3 CONCLUSIONI.....	29
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	30
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	32

SOMMARIO

Le instabilità interfacciali e meccaniche che accompagnano i materiali ad alligazione rappresentano la maggiore problematica che limita la commercializzazione di materiali anodici per le batterie Li-ione di prossima generazione quali silicio e stagno. Le grandi variazioni di volume durante i processi di carica/scarica hanno spesso un ruolo deleterio per la vita ciclica della cella in quanto generano un'enorme instabilità dello strato di passivazione anodico (SEI – Solid Electrolyte Interphase) e favoriscono l'isolamento elettrico del materiale attivo per distacco dal collettore.

Le batterie Na-ione, pensate principalmente per applicazioni stazionarie, sono altrettanto limitate per via dell'instabilità interfacciale primariamente associata alle dimensioni maggiori del sodio, che porta a basse capacità reversibili e vita ciclica piuttosto breve.

Nel lavoro di ricerca presentato in questo rapporto, sono state ottimizzate le prestazioni elettrochimiche dei materiali ad alligazione SnO₂ e Si dispersi in una matrice Hard Carbon (CCDHC) testati in via preliminare nella linea di attività 2019 "Sintesi e caratterizzazione preliminare di materiali anodici composti a base di Sn, Si, ossidi di metalli di transizione per celle Li-ione"; nello specifico sono stati valutati gli effetti di pressione, composizione, binder ed elettrolita sulle prestazioni e sulla stabilità elettrochimica in celle Li-ione. Dal processo di ottimizzazione sono state raggiunte capacità specifiche decisamente superiori allo stato dell'arte (372 mAh g⁻¹), con valori medi di circa 500 mAh g⁻¹ e 800 mAh g⁻¹ per CCDHC/SnO₂ e CCDHC/Si, rispettivamente. Uno studio di compatibilità con elettrolita solido polimerico è inoltre stato effettuato in via preliminare. A tal riguardo sono necessari ulteriori approfondimenti che saranno effettuati nella terza annualità delle attività di ricerca.

Sono inoltre stati effettuati test di ottimizzazione anche su un composito SnO₂/C in celle Na-ione, valutando la stabilità delle interfacce tramite lo studio di due differenti elettroliti. Test preliminari sono inoltre stati effettuati anche per un composito a base di Fe₃O₄/rGO a diverse correnti applicate. Entrambi i materiali mostrano capacità promettenti di 200 mAh g⁻¹ e 300 mAh g⁻¹ rispettivamente.

1 Introduzione

Il mercato globale, in particolare per quanto concerne l'industria delle batterie ricaricabili, ha gradualmente iniziato a operare secondo un'ottica di economia circolare e sostenibilità ambientale, sia in termini di produzione che di riciclo e recupero dei materiali [1]–[3]. Il rapido sviluppo delle batterie Li-ione negli ultimi decenni e il loro successo sul mercato hanno portato ad un sempre crescente incremento della domanda commerciale, specialmente in virtù della progressiva elettrificazione dei trasporti ormai avviata in particolar modo tra le industrie automobilistiche europee [4], [5]. Nonostante il litio risulti attualmente insostituibile per questo tipo di applicazioni, il suo utilizzo a lungo termine potrebbe essere limitato dalla scarsa abbondanza naturale dell'elemento [6], [7]. Avere una tecnologia di stoccaggio dell'energia a più basso costo che possa coprire parte delle applicazioni altrimenti destinate alle batterie Li-ione è dunque desiderabile, specialmente se si considera l'avanzamento della ricerca nella tecnologia Na-ione. Questo tipo di batterie secondarie avrebbe densità energetiche inferiori rispetto alle batterie Li-ione, ma data l'abbondanza delle materie prime ed i costi di produzione potenzialmente ridotti, risultano ad oggi particolarmente attraenti per applicazioni stazionarie su larga scala [8], [9].

L'attuale standard per il comparto anodico nelle batterie Li-ione è la grafite, tuttavia l'intercalazione degli ioni Na^+ tra i piani di grafene è ostacolata dal maggiore raggio ionico di quest'ultimo e da una bassa stabilità termodinamica del processo di inserzione, per cui in sistemi Na-ione sono necessari anodi a base di carboni amorfi Hard Carbon, i quali sono in grado di accumulare litio principalmente mediante meccanismi di interazione superficiale [10]. Un notevole successo è stato inoltre riscontrato per i materiali anodici ad alligazione, in particolar modo per Si (solo in Li-ione), Sn e SnO_2 (sia Li-ione che Na-ione), che sono in grado di fornire elevate capacità specifiche in entrambi i sistemi di accumulo energetico. L'applicazione di questi anodi è però limitata da una bassa stabilità dei materiali, enormi espansioni di volume e polverizzazione progressiva dell'elettrodo con perdita di contatto elettrico [11]–[13]. A tal proposito, la combinazione di materiali carboniosi come matrici di contenimento per questi materiali risulta molto attraente per entrambi i sistemi, poiché combina le caratteristiche chimico-fisiche di conducibilità, porosità e area superficiale proprie dei carboni a quelle di elevate densità energetiche gravimetriche e volumetriche dei materiali ad alligazione [14], [15]. È inoltre ben noto che l'utilizzo di binder green ad alto contenuto di gruppi funzionali polari come gruppi carbossilici (-COOH), ossidrilici (-OH) e/o amminici (- NH_2) produca un miglioramento generale di prestazioni e stabilità nei materiali ad alligazione, dovuto non solo alle migliori proprietà di elasticità e adesione di alcuni polimeri, ma anche ad una migliore interazione binder-materiale attivo [16]; questo, unito alla possibilità di sfruttare le interazioni intra- e inter-molecolari tra i vari gruppi polari come siti di *crosslinking* per una maggiore coesione delle particelle del materiale attivo [17], [18], rende la scelta del binder da impiegare di particolare rilevanza. Infine, gli elettrodi preparati con materiali ad alligazione (in particolar modo in celle Na-ione) necessitano di particolari formulazioni dell'elettrolita o della presenza di additivi per la formazione di una SEI quanto più stabile durante i cicli di carica/scarica, in modo da sostenere l'ingresso e l'estrazione del catione senza provocare rotture e successivo consumo di elettrolita nella nuova formazione [19]–[21].

Tutte le problematiche menzionate mostrano una chiara necessità di ottimizzare questi sistemi elettrochimici su più fronti.

Nel presente rapporto tecnico, le prestazioni di elettrodi compositi a base di Si e SnO_2 e una matrice Hard Carbon derivante da tutoli di mais (CCDHC) sono state ottimizzate in celle Li-ione; analogamente, sono state ottimizzate le prestazioni di elettrodi compositi SnO_2/C in celle Na-ione, valutando inoltre preliminarmente anche le prestazioni di un elettrodo composito a base di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$. Nello specifico, per il composito CCDHC/ SnO_2 si è scelto di ottimizzare la pressione applicata nella fase di preparazione dell'elettrodo e la composizione percentuale ed elettrolita. Per il composito CCDHC/Si sono stati ottimizzati il tipo di binder impiegato ed elettrolita. Per entrambi i compositi in celle Li-ione è inoltre stata valutata in via preliminare la compatibilità con un elettrolita solido fornito da partner (PoliTo). Per quanto riguarda il composito SnO_2/C in celle Na-ione, due diversi elettroliti sono stati comparati al fine di valutare la stabilità interfacciale, mentre per $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ sono stati effettuati cicli di carica/scarica preliminari a diverse correnti specifiche applicate.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

2.1.1 Sintesi dei materiali attivi

La sintesi del seguente materiale è stata svolta in due step distinti e schematizzata in **Figura 1**.

STEP-1 Coprecipitazione di Fe_3O_4 nanometrico. È stata preparata una soluzione contenente una quantità stechiometrica di $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rapporto molare 1:2) in 100 mL di NH_4OH al 10 %. Successivamente, l'ambiente di reazione è stato portato alla temperatura di 80 °C. Al raggiungimento della temperatura di reazione alla soluzione sono stati aggiunti 30 mL di NH_4OH concentrato ed è stata lasciata reagire sotto condizione di riflusso per 6 h. Al termine, il materiale sintetizzato è stato recuperato e lavato abbondantemente con H_2O u.p. e successivamente etanolo. L'ossido è stato seccato sottovuoto prima di procedere allo step successivo.

STEP-2 Riduzione del grafene ossido in presenza di Fe_3O_4 . È stata preparata una dispersione in H_2O u.p. dell'ossido precedentemente sintetizzato con l'aiuto di un sonicatore ad immersione. Dopo 1 h è stato aggiunto grafene ossido (NanoInnova®) e disperso per un'ulteriore ora tramite sonicazione. Successivamente il grafene ossido è stato ridotto mediante l'utilizzo di idrazina idrata in presenza di un bagno a ghiaccio. Al termine, il materiale è stato filtrato tramite filtrazione a pressione ridotta con filtri Millipore GTTP 0.1 μm e lavato abbondantemente con H_2O u.p. e successivamente etanolo. Il materiale composito è stato seccato sottovuoto prima delle caratterizzazioni morfologiche/strutturali ed elettrochimiche.

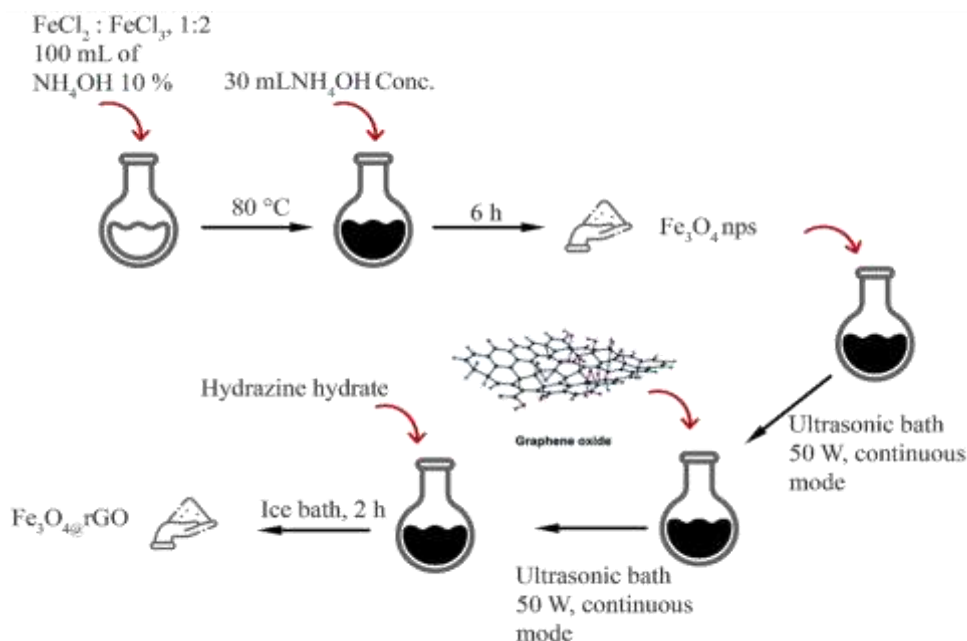


Figura 1. Sintesi del composito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$.

2.1.2 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La struttura cristallina della polvere $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ è stata caratterizzata mediante diffrazione di raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips equipaggiato con una sorgente $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.504 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano nel range $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$. La caratterizzazione strutturale è stata completata tramite spettroscopia Raman, utilizzando uno spettrometro Micro-Raman HORIBA IHR 320 equipaggiato con una sorgente laser a lunghezza d'onda $\lambda = 532 \text{ nm}$. La morfologia del materiale è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Zeiss Sigma 300 - Field Emission SEM con colonna Gemini, equipaggiato con detector EDX Bruker QUANTAX.

Per il binder Chitosan / Acido Citrico (CS/CA), l'avvenuta condensazione tra le funzionalità carbossiliche e amminiche è stata confermata tramite spettroscopia vibrazionale IR, utilizzando uno spettroscopio Perkin-Elmer Frontier FTIR.

Tutte le caratterizzazioni degli altri compositi presenti in questo rapporto tecnico sono consultabili negli altri rapporti relativi alle attività 2019 e 2020.

2.1.3 Preparazione degli elettrodi

ELETTRODI COMPOSITI PER CELLE Li-IONE

Le polveri per la preparazione degli slurry sono state preparate utilizzando come matrice il carbone CCDHC, il quale è stato miscelato con SnO₂ (nanoparticelle <100 nm, Sigma-Aldrich) o Si (nanoparticelle <100 nm, Alfa Aesar) tramite mulino a palle con giara di agata (10 palle, 10 mm diametro) a 300 rpm per 1h.

Gli elettrodi compositi a base di CCDHC/SnO₂ sono stati realizzati utilizzando il sale di sodio della carbossimetilcellulosa come binder e il Super C65 come agente conduttivo, nella formulazione di 80:10:10 (composito: agente conduttivo: binder). Per l'ottimizzazione dei parametri sono stati realizzati diversi strati da cui sono stati ricavati gli elettrodi testati, variando la pressione applicata alla stesa elettrodica (0 ton cm⁻² vs. 3.14 ton cm⁻² vs. 6.29 ton cm⁻²) e il rapporto in peso tra materiale attivo e matrice di contenimento (1/3 vs. 1/1 vs. 3/1). 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 150 µm. Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a T = 70 °C per circa 2h.

Gli elettrodi compositi a base di CCDHC/Si sono stati realizzati utilizzando diversi binder in comparazione alla carbossimetilcellulosa (utilizzata come termine di riferimento) e il Super C65 come agente conduttivo, nella formulazione standard di 80:5:15 (composito: agente conduttivo: binder), un rapporto in peso tra materiale attivo e matrice di contenimento di 3/5 e una pressione applicata di 7.86 ton cm⁻². Per l'ottimizzazione dei parametri sono stati realizzati diversi strati da cui sono stati ricavati gli elettrodi testati, cambiando il binder impiegato (NaCMC vs. PAA vs. NaAlg vs. CS/CA 9:1). 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 150 µm. Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a T = 70 °C (NaCMC, PAA e NaAlg) o a T = 150 °C (CS/CA) per circa 2h.

ELETTRODI COMPOSITI PER CELLE Na-IONE

Gli elettrodi sono stati realizzati utilizzando acido poliacrilico (PAA – M_w 450000) come binder e Super C65 (Imerys) come additivo conduttivo. In particolare, gli slurry sono stati preparati disperdendo i rispettivi materiali attivi (Fe₃O₄@rGO / SnO₂@C), il carbone conduttivo (Super C65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo: additivo conduttivo: binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e successivamente stratificata su foglio di Cu metallico (spessore 10 µm) tramite *Doctor Blade*, con uno spessore bagnato di 150 µm. Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a T = 70 °C per circa 2h. Successivamente, sono stati tagliati elettrodi di diametro Ø = 9 mm e seccati per 12 h a 130 °C sottovuoto.

2.1.4 Caratterizzazioni elettrochimiche

Gli elettrodi sono stati assemblati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok (diametro Ø =9 mm) o in celle a 2 elettrodi di tipo CR2032 (diametro Ø =16 mm, solamente per elettroliti solidi), utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante, Li o Na metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento, e fibra di vetro Whatman GF-A come separatore (solo per celle a 3 elettrodi). Tutte le operazioni di assemblaggio delle celle sono state eseguite in atmosfera inerte (Ar) tramite l'uso di un glove box. Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate su workstation VMP-3 con software di controllo EC-Lab (entrambi Bio-Logic). Le prestazioni e la stabilità di ciascun materiale sono state valutate mediante cicli galvanostatici di carica/scarica con limitazione di potenziale (GCPL), voltammetria ciclica (CV) e test di rate capability (RC).

L'elettrolita utilizzato in celle Li-ione è una soluzione 1M di LiPF₆ in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato (EC:DMC) 1:1 v/v (LP30) tal quale oppure modificato per aggiunta di additivi (2% VC, 5% VC e 10% FEC); è

inoltre stato testato un elettrolita solido polimerico a base di polietilenossido (PEO, 38.75%), benzofenone (7.5%), tetraetilenglicole dimetiletere (TEGDME, 38.75%) e litio bis(trifluorometan)sulfonimide (LiTFSI, 15%) reticolato tramite UV-curing, il quale è stato fornito da partner (PoliTo). Le prestazioni elettrochimiche in carica/scarica per i compositi a base di CCDHC/SnO₂ sono state valutate applicando una corrente specifica costante di 500 mA g⁻¹ con recupero potenziostatico alla fine del processo di scarica fino a I = 50 mA g⁻¹ (celle con elettroliti liquidi) o una corrente specifica costante di 20 mA g⁻¹ (cella con elettrolita solido), nel range di potenziale 0.01 - 3.00 V. Per il composito a base di CCDHC/Si è stata applicata una corrente specifica costante di 1000 mA g⁻¹ con recupero potenziostatico alla fine del processo di scarica fino a I = 100 mA g⁻¹ (celle con elettroliti liquidi) o una corrente specifica costante di 25 mA g⁻¹ (cella con elettrolita solido), nel range di potenziale 0.01 – 1.50 V; un test di rate capability è stato effettuato sull'elettrodo dalle prestazioni migliori applicando correnti specifiche di 100 mA g⁻¹, 200 mA g⁻¹, 500 mA g⁻¹, 1000 mA g⁻¹, 2000 mA g⁻¹, 4000 mA g⁻¹. Tutte le voltammetrie cicliche sono state eseguite ad una velocità di scansione di 100 μV s⁻¹ nel medesimo range di potenziale applicato durante i cicli di carica/scarica.

Sono stati utilizzati due differenti elettroliti per le celle Na-ione: (i) una soluzione 1M di NaClO₄ in Etilen Carbonato: Propilen Carbonato (EC:PC) 1:1 v/v (sia per SnO₂/C che Fe₃O₄/rGO) e (ii) una soluzione 1M di NaPF₆ in Dimetossietano (DME) (solo per SnO₂/C). La valutazione preliminare delle prestazioni elettrochimiche del composito a base di SnO₂/C è stata effettuata applicando due correnti specifiche di 100 e 20 mA g⁻¹ nella finestra di potenziale 0.020 < E < 3.000 V vs Na⁺/Na. Per il composito a base di Fe₃O₄/rGO sono state applicate correnti specifiche di 500 mA g⁻¹ e 1000 mA g⁻¹, nel range di potenziale 0.020 < E < 3.000 V vs Na⁺/Na. La rate capability è stata valutata applicando le seguenti correnti specifiche: 5 cicli a 100 mA g⁻¹, 5 cicli a 200 mA g⁻¹, 5 cicli a 500 mA g⁻¹, 5 cicli a 1000 mA g⁻¹, 5 cicli a 2000 mA g⁻¹, 5 cicli a 5000 mA g⁻¹; al termine è stata applicata una corrente specifica pari a 1000 mA g⁻¹ ad oltranza. Le voltammetrie cicliche sono state effettuate applicando una velocità di scansione crescente ogni 5 cicli, partendo da un valore iniziale di 100 μV s⁻¹ e raggiungendo un valore finale di 500 μV s⁻¹, con step di incremento di 50 μV s⁻¹.

2.2 Ottimizzazione di elettrodi composti a base di CCDHC/SnO₂ in celle Li-ione

2.2.1 Effetto della pressione

Poiché l'ossido di stagno (IV) subisce processi di espansione-contrazione volumica che influiscono sulla stabilità meccanica dell'elettrodo, ripercuotendosi a loro volta sulle prestazioni elettrochimiche, è stato valutato l'effetto dovuto alla pressione meccanica applicata all'elettrodo in fase di preparazione. La **Figura 2** mostra i risultati ottenuti per una formulazione ad alto contenuto di SnO₂ (CCDHC : SnO₂ = 1 : 3) e un elettrolita commerciale standard a base di LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 (LP30).

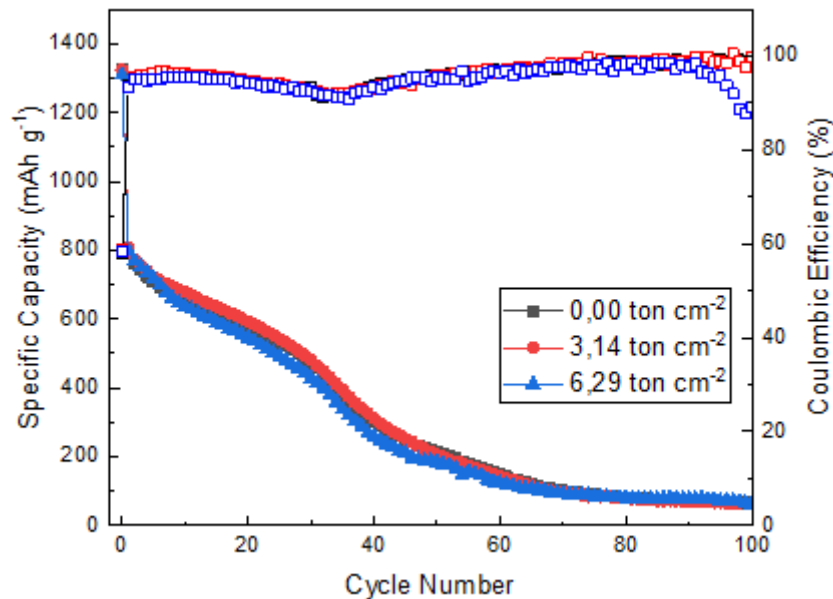


Figura 2. Comparazione dei cicli di scarica di elettrodi a base di CCDHC/SnO₂ con diverse pressioni applicate: non pressato (nero), 3.14 ton cm⁻² (rosso) e 6.29 ton cm⁻² (blu) e relativa efficienza coulombica (simboli vuoti).

Come si può notare, la pressione non sembra influire significativamente sulle prestazioni del materiale, che subisce in tutti i casi una perdita di capacità dovuta al fenomeno di polverizzazione conseguente alle variazioni di volume durante i processi di litiazione/delitiazione [22]. Una pressione maggiore sembra anzi essere deleteria in termini di stabilità a lungo termine, causando una diminuzione di efficienza non trascurabile negli ultimi cicli di carica/scarica; questo è probabilmente dovuto alla perdita di porosità della matrice carboniosa a causa della pressione eccessiva.

2.2.2 Effetto della composizione

A seguito dei test precedenti, si è deciso di analizzare le capacità specifiche, la stabilità e le efficienze coulombiche degli elettrodi composti CCDHC/SnO₂ in relazione al rapporto tra le due componenti del materiale attivo, che rappresenta complessivamente l'80% del peso dell'elettrodo. Poiché la pressione non sembra influire significativamente sulle prestazioni globali del composito, si è deciso di verificare l'effetto della composizione su elettrodi non pressati.

La **Figura 3** mostra la comparazione delle capacità specifiche di tre diverse formulazioni.

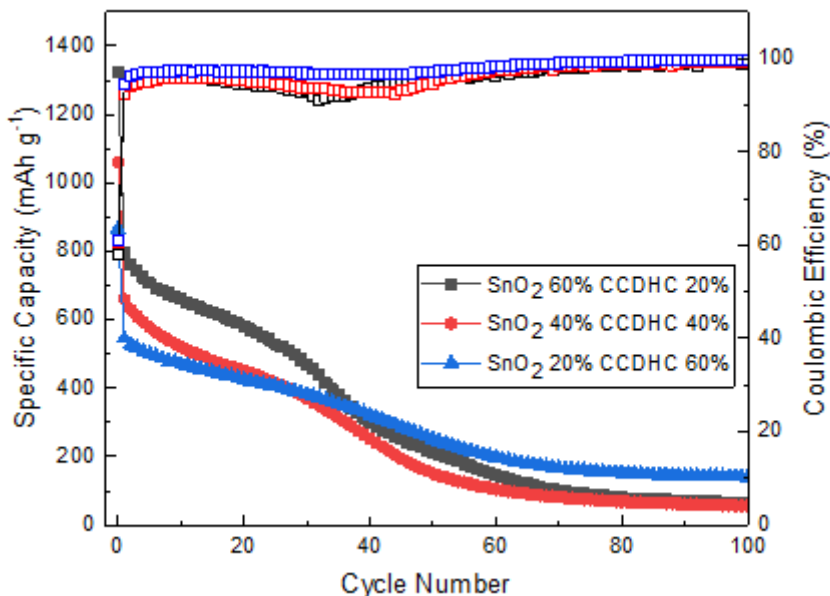


Figura 3. Comparazione dei cicli scarica di elettrodi a base di CCDHC/SnO₂ a diversi rapporti percentuali nella formulazione: SnO₂ : CCDHC = 3 : 1 (nero), SnO₂ : CCDHC = 1 : 1 (rosso) e SnO₂ : CCDHC = 1 : 3 (blu) e relativa efficienza coulombica (simboli vuoti).

In **Tabella 1** sono riassunti i valori principali ottenuti dai test effettuati per valutare l’effetto della composizione sulle prestazioni e sulla stabilità elettrochimica degli elettrodi.

Tabella 1. Prestazioni ottenute dai diversi materiali. Q_i = capacità specifica al primo ciclo; ICL = perdita di capacità irreversibile; Q₁₀₀ = capacità media dei primi 100 cicli; Q_{ret100} = ritenzione di capacità dopo 100 cicli (tutti i valori si riferiscono alla fase di litiazione).

Formulazione	Q _i / mAh g ⁻¹	ICL / mAh g ⁻¹	Q ₁₀₀ / mAh g ⁻¹	Q _{ret100} / %
1) SnO ₂ 60% : CCDHC 20%	1324	527	300	37.64
2) SnO ₂ 40% : CCDHC 40%	1060	401	240	36.42
3) SnO ₂ 20% : CCDHC 60%	865	320	285	52.29

Come si evince dal grafico e dai valori riportati, la Formulazione 1 mostra una maggiore capacità specifica al primo ciclo, ma anche una perdita più consistente di capacità irreversibile tra la prima e la seconda litiazione. La capacità media per questa formulazione si aggira intorno ai 300 mAh g⁻¹, mentre la ritenzione di capacità a 100 cicli è molto bassa (< 38%).

Per la Formulazione 2, si osserva la più bassa capacità specifica media nei 100 cicli, con una ritenzione di capacità comparabile a quella della Formulazione 1.

La Formulazione 3 mostra capacità specifica al primo ciclo e perdita di capacità irreversibile minori, nonché una più elevata ritenzione di capacità (> 52%) e un valore di capacità specifica media prossimo a quello della Formulazione 1. Nel complesso, la Formulazione 3 risulta essere la miglior formulazione, tenendo conto anche del contenuto ridotto di SnO₂ rispetto alle altre.

2.2.3 Effetto dell’elettrolita

La stabilità elettrochimica del composito CCDHC/SnO₂ è stata esaminata impiegando LP30 come elettrolita standard e confrontando le variazioni di prestazioni dovute all’aggiunta di additivi quali vinilene carbonato (VC) e fluoroetilencarbonato (FEC) in diverse percentuali. Il compito principale di questo tipo di additivi è

quello di promuovere la formazione di un SEI più stabile, che dovrebbe riflettersi in un miglioramento globale delle prestazioni elettrochimiche [23].

La **Figura 4** mostra le capacità specifiche in litiazione e l'efficienza coulombica nei 100 cicli degli elettrodi testati.

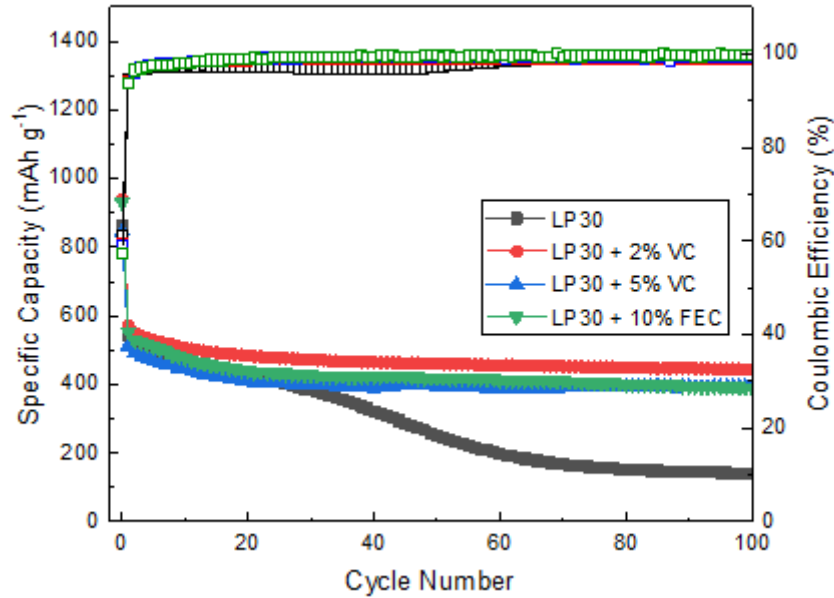


Figura 4. Comparazione delle capacità specifiche in litiazione di elettrodi a base di CCDHC/SnO₂ con diversi elettroliti: LP30 (nero), LP30 + 2%VC (rosso), LP30 + 5%VC (blu) e LP30 + 10%FEC (verde); l'efficienza coulombica è riportata nelle curve indentificate con i simboli vuoti.

Tutti gli elettroliti additivati prevengono il rapido deterioramento dell'elettrodo lavorante, con una ritenzione di capacità decisamente migliore rispetto allo standard LP30. Tra tutti, LP30 + 2% VC mostra prestazioni elettrochimiche migliori in termini di capacità, ritenzione di capacità ed efficienza coulombica.

Pertanto, al fine di avere ulteriori verifiche dell'effettivo miglioramento delle prestazioni anche con quantità maggiori di SnO₂ nel materiale attivo, questo elettrolita è stato impiegato con tutte le formulazioni precedentemente esaminate (**Figura 5**).

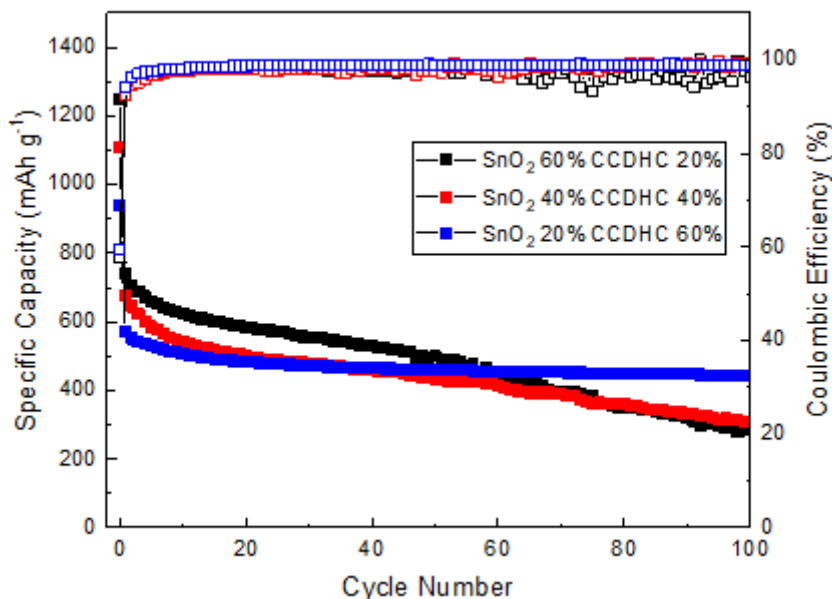


Figura 5. Comparazione dei cicli di scarica di elettrodi a base di CCDHC/SnO₂ a diversi rapporti percentuali nella formulazione, impiegando LP30 + 2%VC come elettrolita: SnO₂ : CCDHC = 3 : 1 (nero), SnO₂ : CCDHC = 1 : 1 (rosso) e SnO₂ : CCDHC = 1 : 3 (blu) e relativo andamento dell’efficienza coulombica (simboli vuoti).

La **Tabella 2** riporta i valori riassuntivi dei test effettuati alle diverse formulazioni impiegando LP30 + 2% VC come elettrolita.

Tabella 2. Prestazioni ottenute dai diversi materiali. Q_i = capacità specifica al primo ciclo; ICL = perdita di capacità irreversibile; Q_{100} = capacità media dei primi 100 cicli; Q_{ret100} = ritenzione di capacità dopo 100 cicli (tutti i valori si riferiscono alla fase di litiazione).

Formulazione	Q_i / mAh g ⁻¹	ICL / mAh g ⁻¹	Q_{100} / mAh g ⁻¹	Q_{ret100} / %
1) SnO ₂ 60% : CCDHC 20%	1248	506	480	64.69
2) SnO ₂ 40% : CCDHC 40%	1107	429	436	64.31
3) SnO₂ 20% : CCDHC 60%	939	368	469	82.14

Analogamente ai test precedenti, è possibile notare la stessa tendenza per le diverse formulazioni. In particolare, con l’aggiunta dell’additivo nell’elettrolita si assiste ad un miglioramento globale delle capacità iniziali e delle capacità medie nei 100 cicli, con valori di ritenzione di capacità superiori all’82% per la Formulazione 3.

2.2.4 Test di compatibilità con elettrolita solido

Un’analisi preliminare (**Figura 6**) è stata condotta per verificare la compatibilità di un elettrolita polimerico solido (PEOG4LiTFSI_XL) con l’elettrodo composito CCDHC/SnO₂, che ha mostrato le migliori prestazioni in fase di ottimizzazione. Per il test è stata applicata una corrente specifica molto bassa pari a 20 mA g⁻¹.

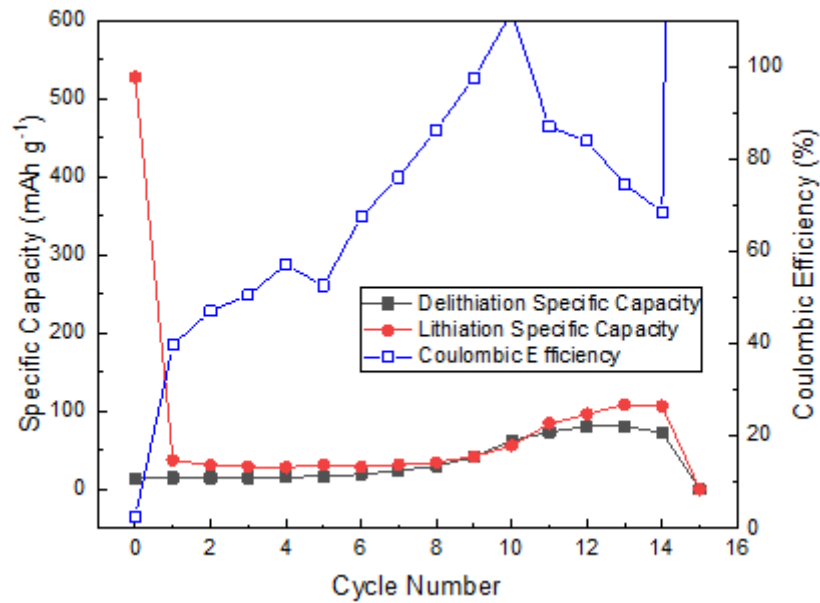


Figura 6. Cicli galvanostatici di carica/scarica effettuati su un elettrodo composito CCDHC/SnO₂ con elettrolita solido PEOG4LiTFSI_XL.

Come si evince dal grafico, nonostante la corrente applicata estremamente bassa, la cella mostra capacità specifiche non accettabili a fini pratici, così come un'efficienza coulombica con valori molto oscillanti e instabili. I risultati ottenuti mostrano chiaramente la necessità di approfondire il comportamento di questo elettrolita con ulteriori test specifici, in modo da valutare le condizioni migliori per cui si possano ottenere prestazioni adeguate per un utilizzo pratico della combinazione elettrodo/elettrolita in esame (e di eventuali combinazioni tra l'elettrolita polimerico e altri tra i materiali anodici).

2.3 Ottimizzazione di elettrodi composti a base di CCDHC/Si in celle Li-ione

Gli elettrodi composti CCDHC/Si testati nell'attività "Utilizzo di Hard Carbon come materiali attivi o come matrici in anodi composti per celle Li-ione" hanno mostrato prestazioni non ottimali, con un rapido decadimento durante i cicli di carica/scarica. In questa sezione l'attività è quindi volta ad ottimizzare i parametri che maggiormente influiscono sull'espansione di volume e sulla stabilità interfacciale (rispettivamente binder ed elettrolita), mantenendo invariata la formulazione ad alto contenuto di Si per mantenere caratteristiche rappresentative di un anodo per Gen3b [24]. Sono stati dunque comparati elettrodi a base di NaCMC, PAA, NaAlg e CS/CA, con elettroliti LP30 + 5% VC e LP30 + 10% FEC.

2.3.1 Caratterizzazione strutturale del binder CS/CA

Elettrodi a base di Chitosan / Acido Citrico sono stati ottenuti miscelando una soluzione di Chitosan commerciale (Sigma Aldrich) con una soluzione di Acido Citrico (Sigma Aldrich) in rapporto in peso 9/1 prima della dispersione di materiale attivo e agente conduttivo, e riscaldando lo strato ottenuto a 150°C per favorire la condensazione tra i due componenti, come mostrato in **Figura 7**.

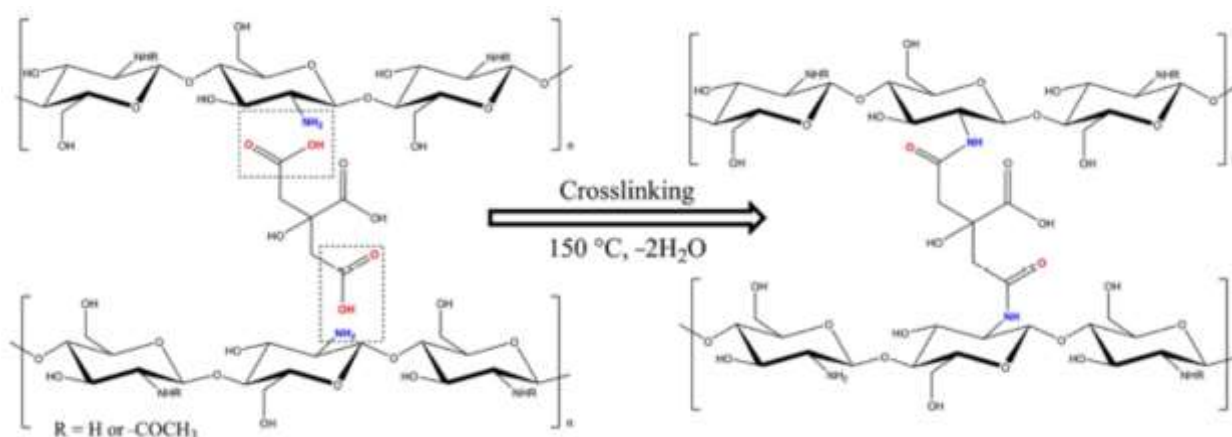


Figura 7. Rappresentazione schematica della reazione di condensazione indotta da riscaldamento a 150°C [17].

Per verificare l'avvenuta reazione, un film del solo binder è stato caratterizzato tramite spettroscopia IR dopo essere stato seccato prima a 70°C e poi a 150°C, comparando gli spettri ottenuti (**Figura 8**).

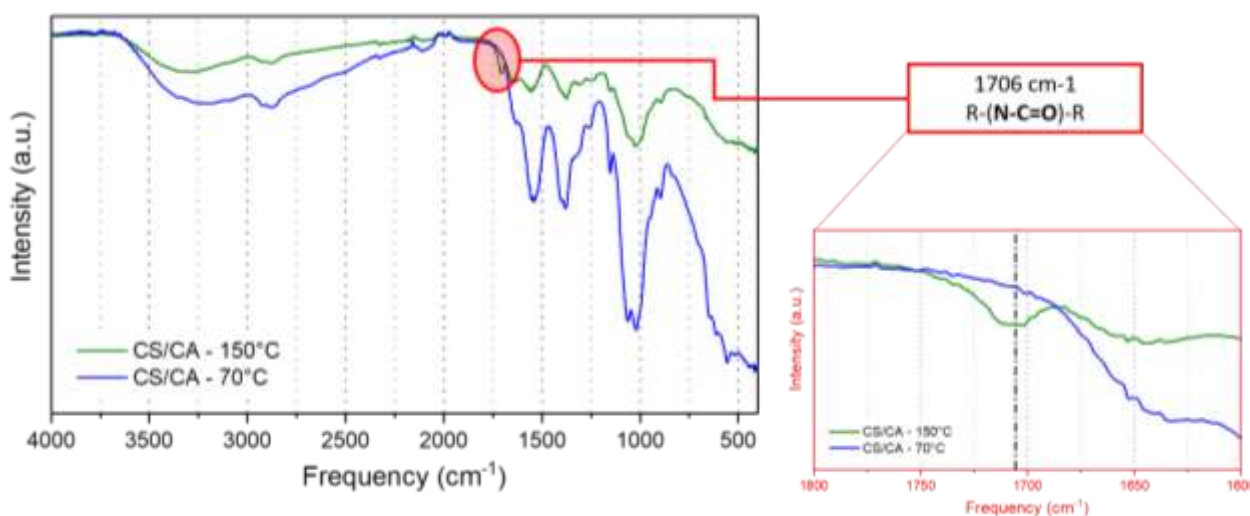


Figura 8. Sovrapposizione degli spettri IR ottenuti dopo riscaldamento a 70°C (blu) e a 150°C (verde). La zona evidenziata mostra il segnale relativo al nuovo legame formatosi dalla condensazione.

La sovrapposizione degli spettri ottenuti mostra chiaramente la comparsa di un picco a circa 1706 cm⁻¹ a seguito del riscaldamento a 150°C, ascrivibile alla formazione del legame -(N-C=O)- dovuta alla

condensazione dei gruppi carbossilici dell'acido citrico con i gruppi amminici del chitosan, come riportato in letteratura [17].

2.3.2 Effetto del binder su prestazioni e stabilità di elettrodi CCDHC/Si

Le prestazioni elettrochimiche in litiazione sono state valutate tramite cicli galvanostatici applicando una corrente specifica di 1000 mA g^{-1} all'interno di un intervallo di potenziale $0.01 < E < 1.50 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ (**Figura 9**) e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 100 mA g^{-1} . Le prestazioni del composito sono state valutate con diversi binder e comparate con i risultati ottenuti in precedenza impiegando la NaCMC. Le celle sono state assemblate utilizzando l'elettrolita additivato di 5% VC.

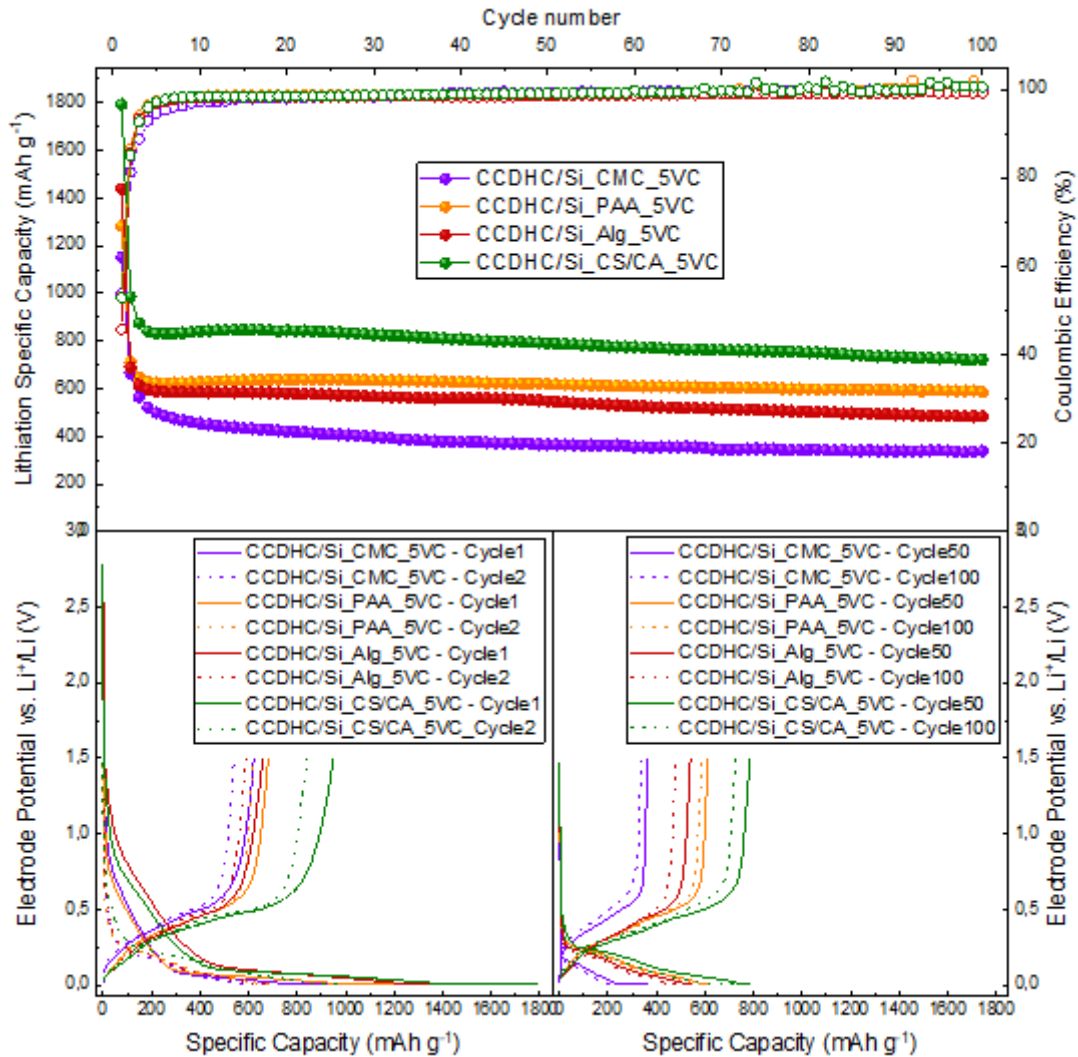


Figura 9. (a) Confronto delle prestazioni degli elettrodi con i diversi binder: NaCMC (viola), PAA (arancione), NaAlg (rosso) e CS/CA (verde) e relativo andamento dell'efficienza coulombica (simboli vuoti); (b) Profili galvanostatici E vs Q di ciascun elettrodo al ciclo 1 (continua) e al ciclo 2 (tratteggiata); (c) Profili galvanostatici E vs Q di ciascun elettrodo al ciclo 50 (continua) e al ciclo 100 (tratteggiata).

Dai risultati ottenuti è possibile notare un incremento generale nelle prestazioni rispetto all'elettrodo di riferimento a base di NaCMC.

L'elettrodo a base di PAA mostra un'elevata capacità specifica al primo ciclo di 1283 mAh g^{-1} , con una perdita di capacità irreversibile di 603 mAh g^{-1} e la più alta ritenzione di capacità dopo 100 cicli (> 90%); la capacità media nei 100 cicli si attesta a un valore di circa 618 mAh g^{-1} , che risulta essere maggiore rispetto all'elettrodo a base di NaCMC (365 mAh g^{-1}). L'efficienza coulombica supera di poco il 50% al primo ciclo, ma aumenta nei cicli successivi fino ad ottenere un valore stabile superiore al 99%.

L'elettrodo a base di NaAlg mostra invece una capacità iniziale di 1439 mAh g⁻¹, ma una perdita di capacità irreversibile decisamente maggiore (781 mAh g⁻¹), con un valore di capacità media di 547 mAh g⁻¹ e una ritenzione di capacità dell'83%. Nonostante l'efficienza coulombica in media superiore al 99%, essa non raggiunge il 50% durante il primo ciclo.

Infine, l'elettrodo a base di CS/CA mostra la più alta capacità specifica iniziale con valori prossimi a 1800 mAh g⁻¹, nonché una capacità specifica media di 797 mAh g⁻¹ con una ritenzione dell'84%; nonostante la capacità irreversibile più alta (844 mAh g⁻¹) rispetto agli altri elettrodi, questo binder sembra contenere maggiormente le variazioni di volume durante i cicli portando ad una perdita di capacità più lenta, e pertanto sembra essere il composito con le caratteristiche elettrochimiche più promettenti. Anche in questo caso, l'efficienza coulombica supera il 50% al primo ciclo, per poi attestarsi a valori prossimi al 100% nei cicli successivi.

Le prestazioni dei vari elettrodi testati con i diversi binder sono riassunte in **Tabella 3**.

Tabella 3. Prestazioni ottenute dai diversi materiali. Q_i = capacità specifica al primo ciclo; ICL = perdita di capacità irreversibile; Q_{100} = capacità media dei primi 100 cicli; Q_{ret100} = ritenzione di capacità dopo 100 cicli (tutti i valori si riferiscono alla fase di litiazione).

Materiale	Q_i / mAh g ⁻¹	ICL / mAh g ⁻¹	Q_{100} / mAh g ⁻¹	Q_{ret100} / %
CCDHC/Si_CMC_5VC	1153	532	365	59
CCDHC/Si_PAA_5VC	1283	603	618	91
CCDHC/Si_Alg_5VC	1439	781	547	83
CCDHC/Si_CS/CA_5VC	1793	844	797	84

2.3.3 Effetto dell'elettrolita su prestazioni e stabilità di elettrodi CCDHC/Si

Ciascun elettrodo è stato testato con il medesimo elettrolita ma additivato con 10% FEC al fine di valutare quale additivo fornisse una maggiore stabilità interfacciale durante i test. Per i cicli di carica/scarica non sono state variate ulteriori condizioni rispetto ai test effettuati con elettrolita additivato di 5% VC. Anche in questo caso, il riferimento adottato è stato l'elettrodo a base di NaCMC precedentemente testato con l'elettrolita analogamente modificato. Il confronto è riportato in **Figura 10**.

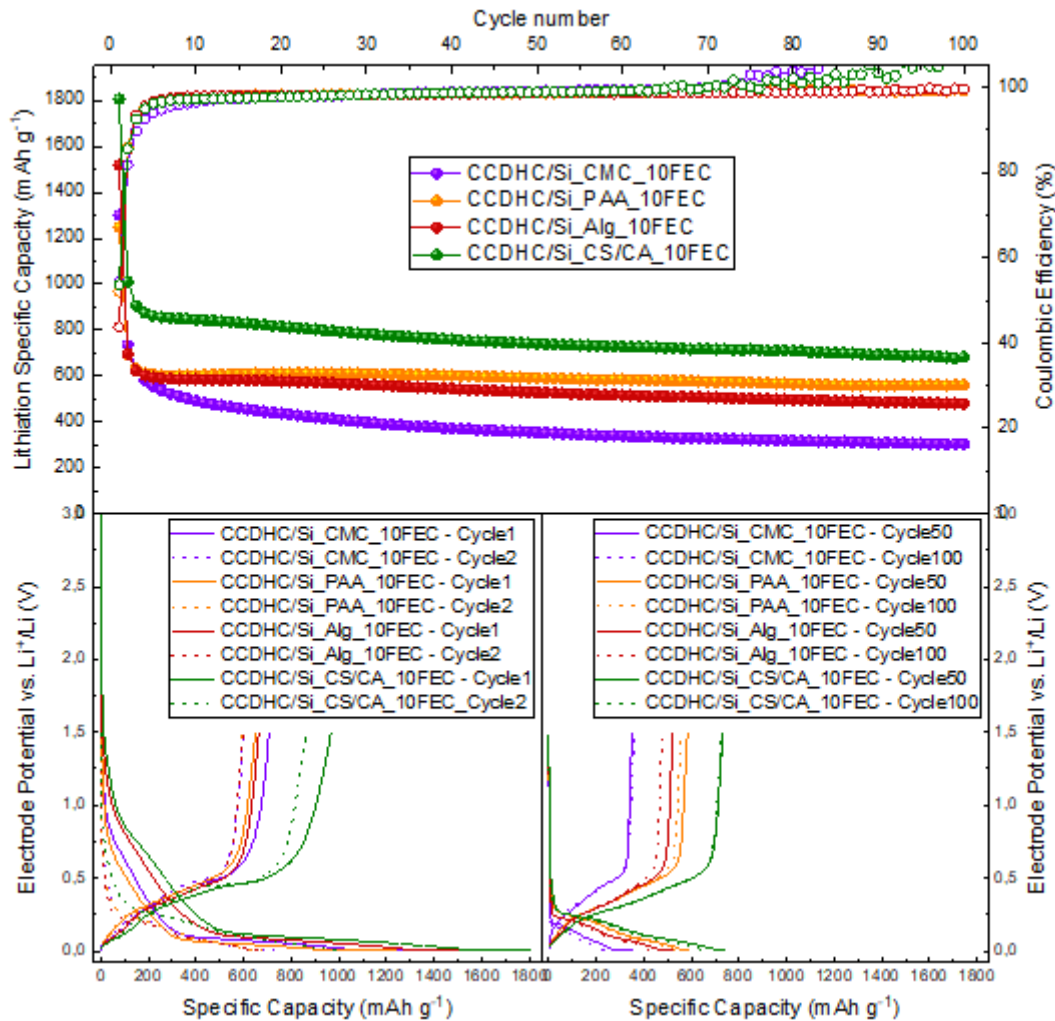


Figura 10. (a) Confronto delle prestazioni degli elettrodi con diversi binder: NaCMC (viola), PAA (arancione), NaAlg (rosso) e CS/CA (verde) e relativo andamento dell'efficienza coulombica (simboli vuoti); (b) Profili galvanostatici E vs Q di ciascun elettrodo al ciclo 1 (continua) e al ciclo 2 (tratteggiata); (c) Profili galvanostatici E vs Q di ciascun elettrodo al ciclo 50 (continua) e al ciclo 100 (tratteggiata).

Dai risultati ottenuti, anche in questo caso è possibile notare un incremento generale nelle prestazioni rispetto all'elettrodo a base di NaCMC.

L'elettrodo a base di PAA mostra un'elevata capacità specifica al primo ciclo di 1246 mAh g^{-1} , con una capacità irreversibile di 597 mAh g^{-1} e la più alta ritenzione di capacità dopo 100 cicli ($> 90\%$); la capacità media nei 100 cicli si attesta a un valore di circa 592 mAh g^{-1} . L'efficienza coulombica al primo ciclo è al di sotto del 50%, e aumenta nei cicli successivi fino ad ottenere un valore stabile superiore al 99%.

L'elettrodo a base di NaAlg mostra invece una capacità iniziale di 1518 mAh g^{-1} , ma una capacità irreversibile molto elevata (855 mAh g^{-1}), con un valore di capacità media di soli 540 mAh g^{-1} e una ritenzione di capacità dell'81%. Nonostante l'efficienza coulombica in media superiore al 99%, anch'essa non raggiunge il 50% durante il primo ciclo.

Infine, l'elettrodo a base di CS/CA mostra la più alta capacità specifica iniziale con valori di poco superiori a 1800 mAh g^{-1} , nonché una capacità specifica media di 768 mAh g^{-1} ; tuttavia, è possibile notare una minore stabilità interfacciale dopo circa 70 cicli, dove si manifesta una separazione considerevole dei valori di carica/scarica dovuta probabilmente alla rottura del SEI durante la delitiazione. La ritenzione di capacità prima della rottura si attesta comunque ad un valore di circa 80%, con un'elevata capacità irreversibile al primo ciclo (837 mAh g^{-1}).

Il trend generale segue quello dei test effettuati in precedenza, tuttavia questo elettrolita non sembra garantire una sufficiente stabilità interfacciale, mostrando capacità specifiche medie e ritenzioni di capacità più basse.

Le prestazioni dei vari elettrodi testati con i diversi binder, ma impiegando LP30 + 10%FEC come elettrolita, sono riassunte in **Tabella 4**.

Tabella 4. Prestazioni ottenute dai diversi materiali. Q_i = capacità specifica al primo ciclo; ICL = perdita di capacità irreversibile; Q_{100} = capacità media dei primi 100 cicli; Q_{ret100} = ritenzione di capacità dopo 100 cicli (tutti i valori si riferiscono alla fase di litiazione).

Materiale	Q_i / mAh g ⁻¹	ICL / mAh g ⁻¹	Q_{100} / mAh g ⁻¹	Q_{ret100} / %
CCDHC/Si_CMC_10FEC	1299	593	354	50
CCDHC/Si_PAA_10FEC	1246	597	592	91
CCDHC/Si_Alg_10FEC	1518	855	540	81
CCDHC/Si_CS/CA_10FEC	1803	837	768	80

2.3.4 Test di Rate Capability

Dai test di ottimizzazione e comparazione effettuati in precedenza, risulta evidente che la migliore combinazione binder-elettrolita per il composito CCDHC/Si risulta essere CS/CA - LP30 + 5%VC, che è dunque stata selezionata per sostenere un test di *rate capability* al fine di studiare la stabilità del composito in condizioni di stress e in un numero di cicli più elevato (**Figura 11**). Nello specifico, sono state applicate correnti specifiche crescenti a partire da 0.1 A g⁻¹ fino ad arrivare a 4 A g⁻¹, per poi ritornare al valore standard applicato precedentemente di 1 A g⁻¹ fino al raggiungimento di 350 cicli.

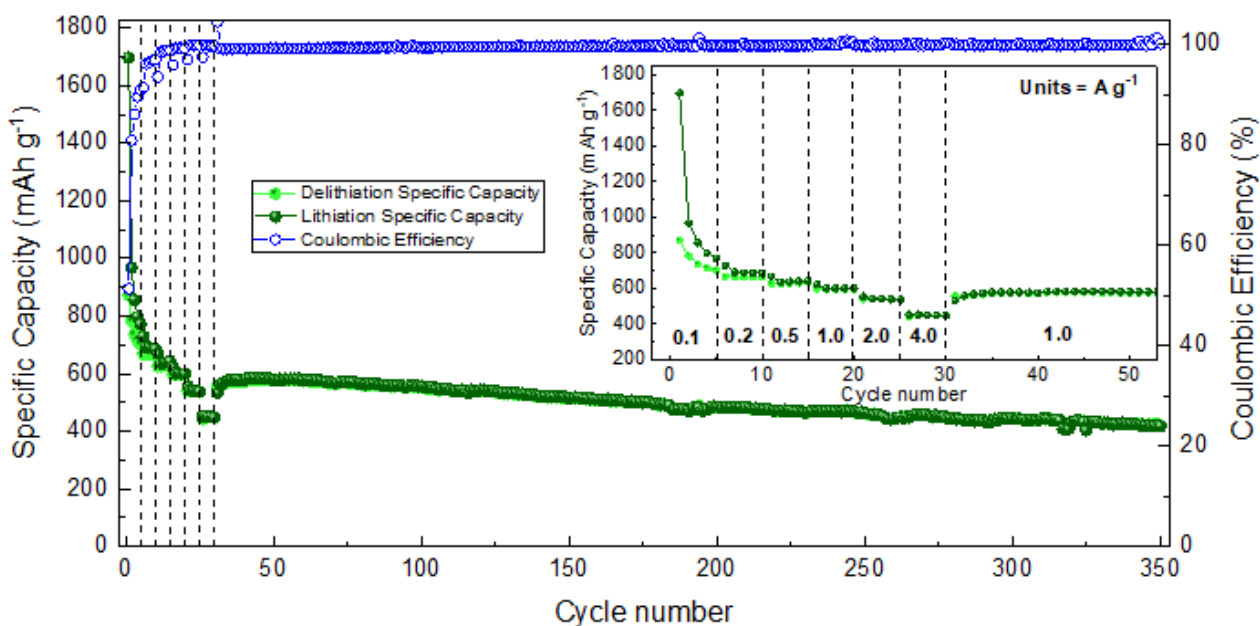


Figura 11. Test di Rate Capability di CCDHC/Si CS/CA_5VC applicando $I = 0.1 \text{ A g}^{-1}$, $I = 0.2 \text{ A g}^{-1}$, $I = 0.5 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 1 \text{ A g}^{-1}$, $I = 2.0 \text{ A g}^{-1}$, 4.0 A g^{-1} ed infine 1.0 A g^{-1} . Nel riquadro sono mostrati i primi 50 cicli specificando le correnti applicate.

Il composito mostra una progressiva attivazione alle correnti più basse, con una stabilizzazione quasi ottimale già al secondo step (0.2 mA g⁻¹). Alle correnti più alte, la polarizzazione dell'elettrodo sembra essere minore,

e nonostante la diminuzione di capacità più pronunciata alla corrente applicata maggiore (4 A g^{-1}), i valori ottenuti vengono ripristinati a quelli della corrente di riferimento, indice di un'ottima reversibilità. Inoltre, dopo aver nuovamente applicato la corrente specifica standard di 1 A g^{-1} , le prestazioni della cella diminuiscono molto lentamente, evidenziando un'ottima ritenzione di capacità del 75% tra il ciclo 31 e il ciclo 350, con efficienze coulombiche sempre $> 99\%$ e una capacità finale di 418 mAh g^{-1} , la quale risulta comunque maggiore rispetto allo standard attuale ($Q_{\text{grafite}} = 372 \text{ mAh g}^{-1}$).

2.3.5 Test di compatibilità con elettrolita solido

La compatibilità dell'elettrolita polimerico solido (PEOG4LiTFSI_XL) è stata valutata anche con l'elettrodo composito CCDHC/Si_CS/CA, che ha mostrato le migliori prestazioni in fase di ottimizzazione (**Figura 12**). Per questo test preliminare è stata applicata una corrente specifica molto bassa di 25 mA g^{-1} .

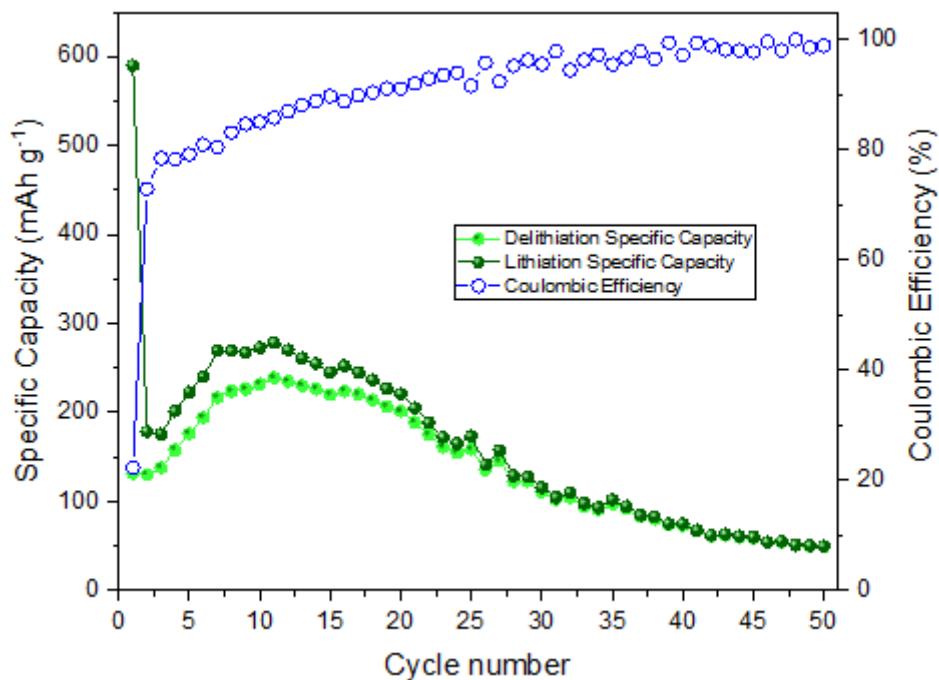


Figura 12. Cicli galvanostatici di carica/scarica effettuati su un elettrodo composito CCDHC/Si_CS/CA con elettrolita solido PEOG4LiTFSI_XL.

Come si può notare dal grafico, la cella mostra capacità specifica e efficienza coulombica limitate nei primi cicli, che tendono poi a stabilizzarsi. La capacità specifica nella prima litiazione ha un valore di quasi 600 mAh g^{-1} , che scende drasticamente sotto i 150 mAh g^{-1} in delitiazione; le capacità tendono poi ad aumentare fino a raggiungere quasi 300 mAh g^{-1} , seppure con una pronunciata polarizzazione, per poi diminuire nuovamente fino a raggiungere valori di circa 50 mAh g^{-1} . Nonostante i valori ottenuti siano migliori rispetto al composito CCDHC/SnO₂, anche in questo caso sarebbe opportuno approfondire il comportamento dell'elettrolita con ulteriori test.

2.4 Ottimizzazione preliminare di elettrodi composti a base di SnO_2/C in celle Na-ione

Il composto SnO_2/C , precedente caratterizzato in celle Li-ione nell'attività "Sintesi e caratterizzazione preliminare di hard carbon sostenibili per celle Na-ione" (2019), è stato testato in celle Na-ione con due diversi elettroliti: (i) NaClO_4 1M in EC:PC, un elettrolita convenzionale tra i più utilizzati in letteratura (circa 2/3 degli articoli accademici sulle batterie Na-ione utilizzano NaClO_4 [25]), e (ii) NaPF_6 1M in DME, un elettrolita meno convenzionale particolarmente utilizzato con elettrodi a base di Sn metallico in grado di garantire un'elevata reversibilità del processo di (de)sodiazione [21].

2.4.1 Cicli galvanostatici con NaClO_4 in EC:PC

La capacità in carica/scarica è stata valutata tramite cicli galvanostatici con una corrente specifica di 100 mA g^{-1} e successivamente 20 mA g^{-1} riportati in **Figura 13**.

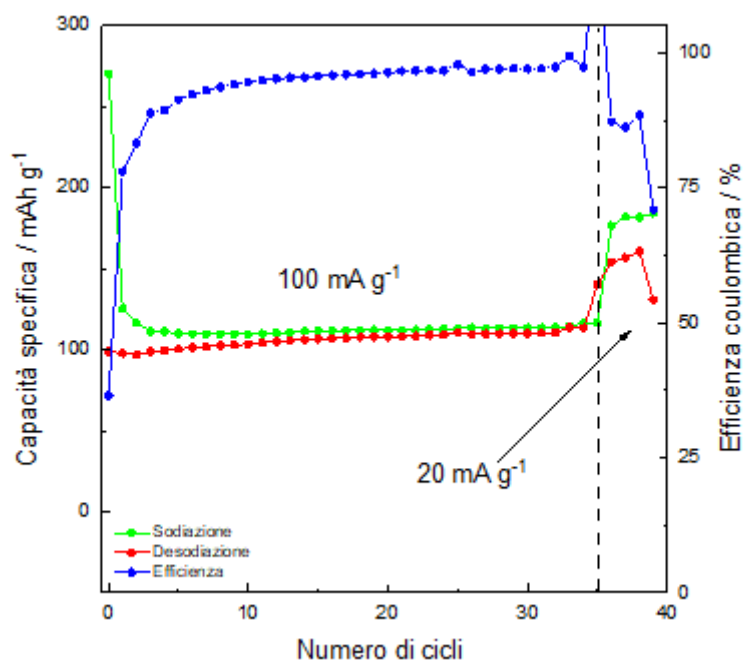


Figura 13. Cicli galvanostatici dell'elettrodo composto a base di SnO_2/C con elettrolita NaClO_4 1M in EC:PC.

Nella prima sodiazione/desodiazione, si ha una capacità specifica rispettivamente di 270 mA h g^{-1} e 88 mA h g^{-1} , con una scarsa efficienza coulombica pari a 32.6% . Questo fenomeno potrebbe essere dovuto ad una incompleta conversione di SnO_2 a Sn metallico, a sua volta dovuta alla formazione di uno strato denso di Na_2O che agisce come barriera per gli ioni Na^+ ed elettroni [26].

All'aumentare del numero di cicli, la disparità tra le capacità in sodiazione e desodiazione diminuisce con un'efficienza coulombica prossima al 98% . Diminuendo la corrente specifica a 20 mA g^{-1} , la capacità specifica aumenta raggiungendo valori pari a $\approx 170 \text{ mA h g}^{-1}$ ed una scarsa efficienza pari a $\approx 86\%$.

2.4.2 Cicli galvanostatici con NaPF_6 in DME

In **Figura 14** sono riportati i cicli galvanostatici di SnO_2/C in NaPF_6 1M in DME.

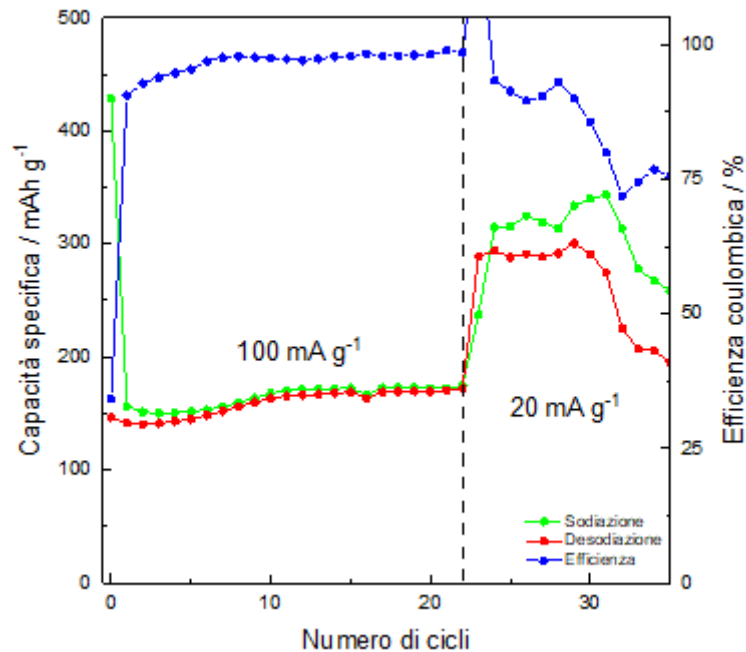


Figura 14. Cicli galvanostatici dell'elettrodo composito a base di SnO_2/C con elettrolita NaPF_6 1M in DME.

Nella prima sodiazione/desodiazione, si hanno capacità specifiche maggiori rispetto all'elettrolita convenzionale, rispettivamente di 428 mAh g^{-1} e 146 mAh g^{-1} , con ancora una scarsa efficienza coulombica pari a 34.1%. All'aumentare del numero dei cicli, la capacità sembra stabilizzarsi ad un valore di circa 170 mAh g^{-1} con un'efficienza media del 98 %. Portando la corrente specifica a 20 mA g^{-1} , si ha un comportamento del tutto analogo all'elettrolita convenzionale: (i) aumento della capacità specifica ($Q > 300 \text{ mAh g}^{-1}$ in sodiazione) e (ii) scarsa efficienza coulombica dovuta probabilmente a processi irreversibili interfacciali ($\eta < 93.4 \%$).

2.4.3 Confronto tra i due elettroliti testati

In **Figura 15** sono riportati i profili galvanostatici durante la prima sodiazione ed i profili differenziali del primo ciclo. Si può notare che l'elettrolita gioca un importante ruolo nella sodiazione del materiale attivo. Nel caso dell'elettrolita convenzionale, non sono evidenti plateau dovuti a transizioni di fase, bensì solamente un tratto in pendenza che inizia a $0.8 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$ fino al raggiungimento del cut-off inferiore. Il tutto è riflesso nei profili differenziali, in cui non sono presenti picchi risolti ma solamente un picco allargato a $E < 0.8 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$. Per quanto riguarda l'elettrolita a base di NaPF_6 1M in DME, si ha un piccolo plateau a circa $E = 0.95 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$ seguito da un largo plateau a circa $E = 0.6 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$, che denotano rispettivamente la formazione del SEI e la reazione di conversione, seppur parziale, di SnO_2 a Sn^0 . Con entrambi gli elettroliti testati è possibile notare un picco a basso potenziale ($E < 0.2 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$) che descrive la reazione di alligazione tra Na e Sn. Durante la prima desodiazione con l'elettrolita a base di DME è possibile notare picchi a $E > 1.5 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$, che possono essere dovuti ad una rottura parziale dello strato di passivazione e/o alla formazione di SnF_2 , già dimostrata [27] in celle Li-ione.

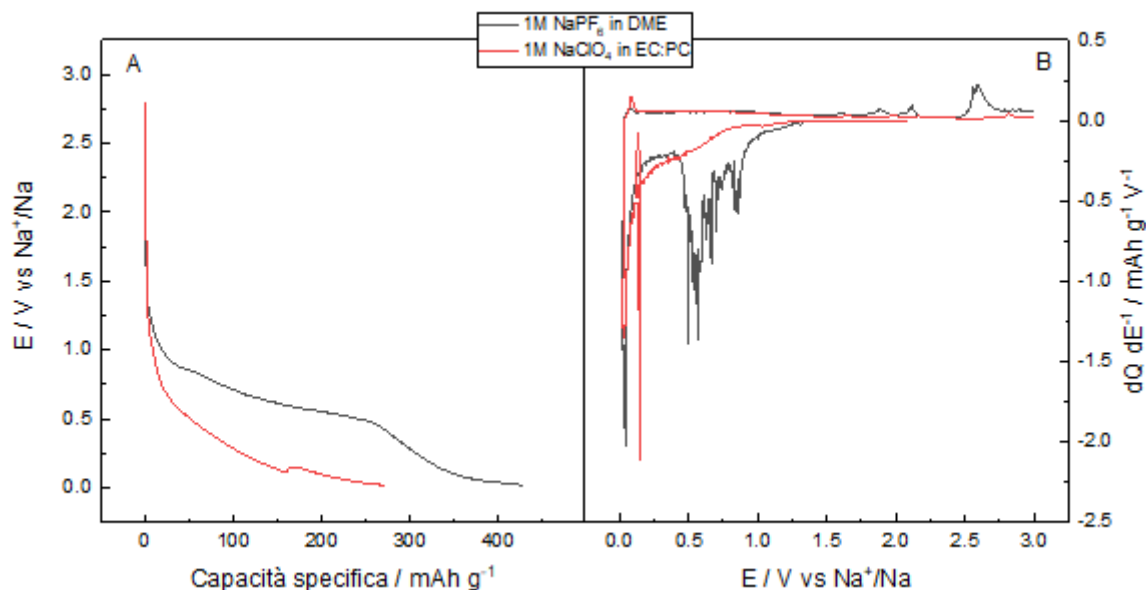


Figura 15. (a) Profili galvanostatici della prima sodiazione di SnO₂/C con i due elettroliti testati; (b) Profili differenziali di SnO₂/C con i due elettroliti testati durante il primo ciclo. NaClO₄ 1M in EC:PC (rosso) e NaPF₆ 1M in DME (nero).

In conclusione, l'utilizzo di un elettrolita a base etera (DME) sembra portare miglioramenti rispetto ad un elettrolita convenzionale a base di carbonati. Tuttavia, le prestazioni elettrochimiche sono ancora insoddisfacenti per applicazioni pratiche, probabilmente a causa della morfologia del materiale attivo utilizzato (particelle di SnO₂ ≈ 100 nm) e conseguente formazione di Na₂O "bloccante".

2.5 Caratterizzazione di elettrodi composti a base di Fe_3O_4/rGO in celle Na-ione

2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

In **Figura 16a** è riportata la caratterizzazione tramite spettroscopia Raman del composito $Fe_3O_4@rGO$. Nel caso delle nanoparticelle di Fe_3O_4 , sono presenti una serie di picchi ascrivibili alla magnetite. In particolare modo, i picchi presenti a 276, 398, 487 and 586 cm^{-1} possono essere assegnati a Fe_3O_4 [28], [29]. I due picchi a 215 e 276 cm^{-1} possono descrivere un'ulteriore fase, Fe_2O_3 che potrebbe essere presente come impurezza o formatosi durante l'analisi a causa del riscaldamento dovuto al laser di eccitazione [30]. Un ulteriore picco è presente ad un Raman shift pari a 1288 cm^{-1} che denota la presenza di difetti sulla superficie delle nanoparticelle. Nel caso dell'rGO, sono presenti i 3 picchi caratteristici dei materiali carboniosi. Le bande D e G centrate rispettivamente a 1388 e 1581 cm^{-1} evidenziano un recupero del pattern esagonale degli atomi di carbonio con la presenza di difetti. Infatti, l'alto rapporto I_D/I_G (≈ 1.31) riflette un alto numero di difetti strutturali sulla superficie dell'rGO. Nel caso del materiale composito, tutti i picchi presenti negli spettri dei suoi materiali costituenti sono presenti. In **Figura 16b** sono riportati i diffrattogrammi delle nanoparticelle di Fe_3O_4 e del composito $Fe_3O_4@rGO$. Il diffrattogramma delle nanoparticelle di ossido di ferro presenta un pattern di picchi analogo alla scheda JCPDS dello spinello Fe_3O_4 , riferimento nr. 19-0629. La dimensione dei nanocristalli è stata stimata tramite l'equazione di Scherrer, con un valore medio di ≈ 5.65 nm:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

con $k = 0.94$, $\lambda = 1.541$ Å (sorgente $Cu_{K\alpha}$) e $\beta = FWHM$ (ampiezza del picco a metà altezza), il picco (311) è stato utilizzato per il calcolo. Nel caso del composito, il pattern di diffrazione della magnetite è ancora presente. Tuttavia, è possibile notare un nuovo picco ((104) evidenziato in rosso), assegnato ad un'impurezza di ematite (Fe_2O_3 , JCPDS 89-0598). Inoltre, a 26 ° è presente un picco allargato dovuto alla presenza del carbone amorfo.

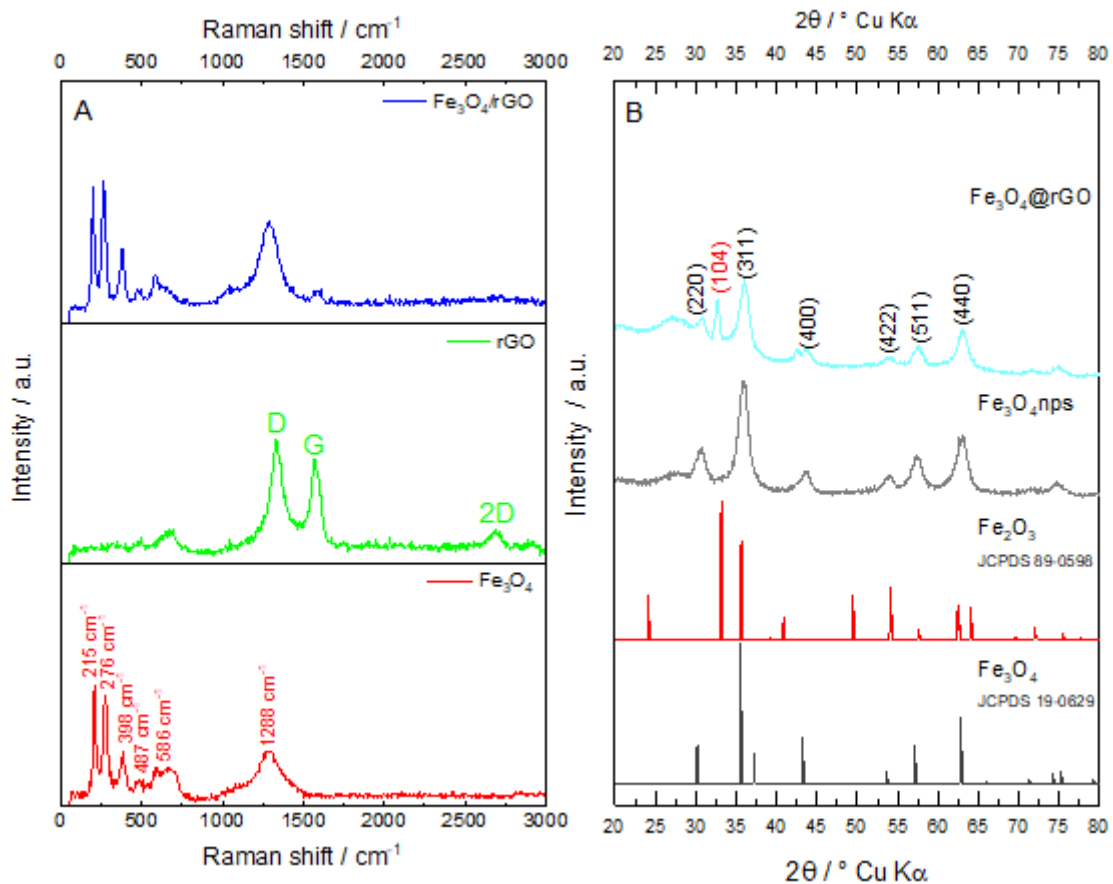


Figura 16. (a) Caratterizzazione tramite spettroscopia Raman di nanoparticelle di Fe_3O_4 (rosso), rGO (verde) e del composito Fe_3O_4 @rGO (blu); (b) Diffrattogramma delle nanoparticelle di Fe_3O_4 (grigio) e del composito Fe_3O_4 @rGO (celeste), con riferimento alle schede JCPDS di magnetite (nero) ed ematite (rosso).

In **Figura 17a,b** sono riportate le immagini del SEM dell'ossido di ferro. Come è possibile notare in modo evidente, le nanoparticelle sono raggruppate formando agglomerati. Tuttavia, ad ingrandimenti maggiori è possibile notare la loro morfologia sferica con un diametro stimato tra i 5 e i 10 nm.

Per quanto riguarda il materiale composito (**Figura 17c ,d**) si può subito notare che il campione non è omogeneo. Ad ingrandimenti maggiori, si può osservare che alcune nanoparticelle sono effettivamente incapsulate nella matrice di contenimento.

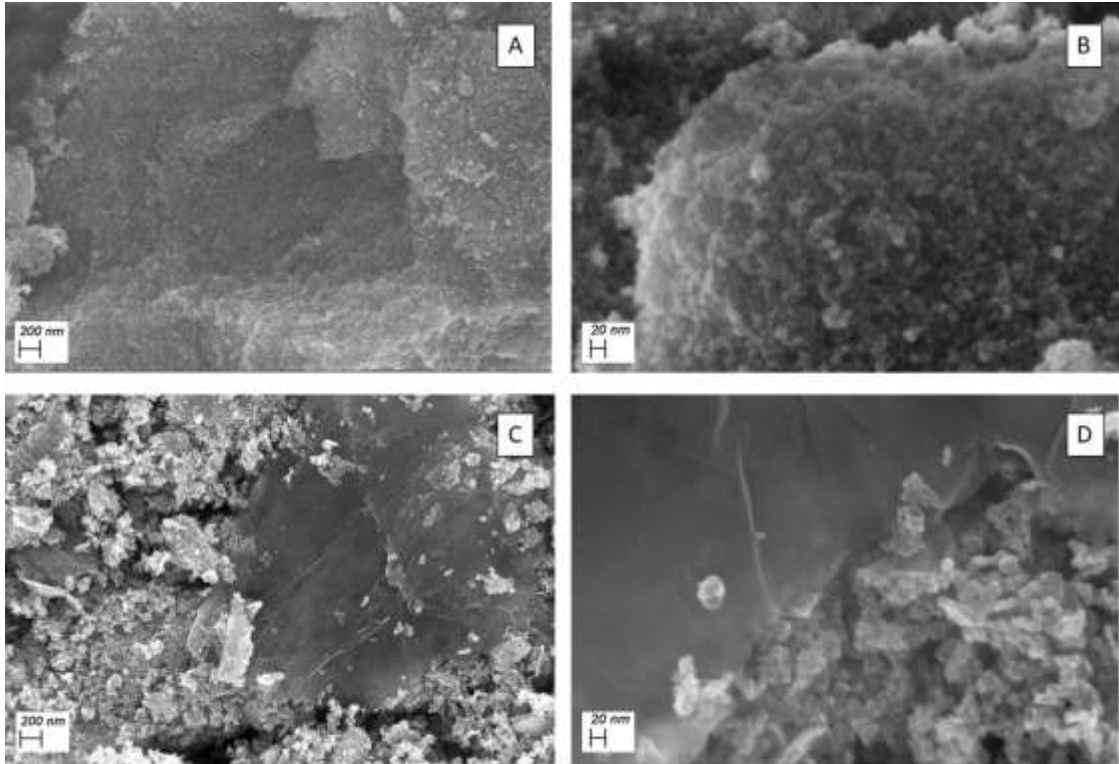


Figura 17. (a) e (b) Immagini SEM delle nanoparticelle di Fe_3O_4 ad ingrandimenti 40kX e 275 kX rispettivamente. (c) e (d) immagini SEM del composito $Fe_3O_4@rGO$ ad ingrandimenti 40 kX e 275 kX rispettivamente.

2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composito è stata testata mediante voltammetria ciclica (**Figura 18a**) in range di potenziale tra $0.020 < E < 3 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$, con uno scan rate di 0.1 mV s^{-1} .

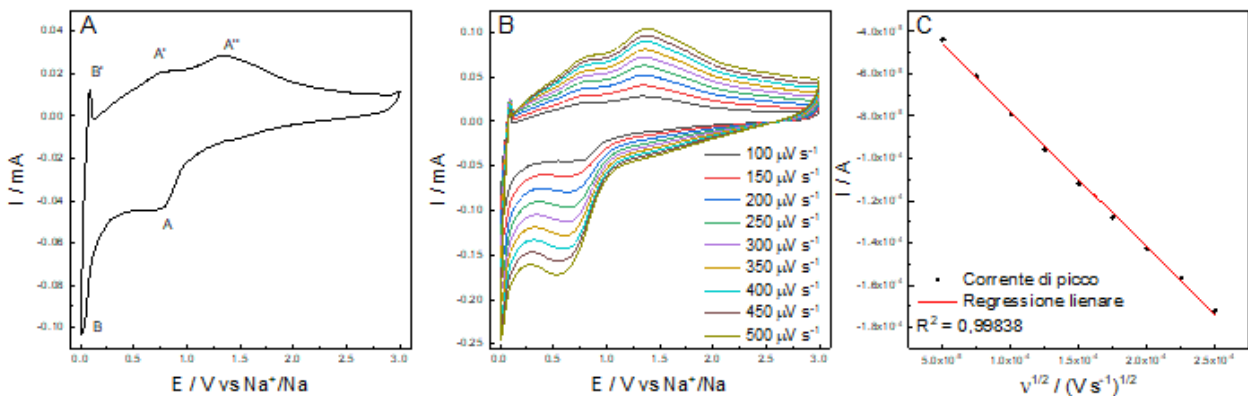


Figura 18. (a) Voltammetria ciclica eseguita a $100 \mu\text{V s}^{-1}$ del composito $Fe_3O_4@rGO$; (b) Voltammetrie cicliche a velocità di scansione crescenti (step di $50 \mu\text{V s}^{-1}$); (c) Relazione lineare della corrente di picco vs radice quadrata della velocità di scansione.

Il picco (A) corrisponde alla reazione di conversione dell' Fe_3O_4 durante il processo di sodiazione [31], secondo l'Eq. 1.



Il secondo picco, (B), presente a potenziali relativamente bassi può essere assegnato al processo di inserzione di ioni Na^+ nella matrice di rGO [32], secondo l'Eq. 2:



Durante l'ossidazione, il picco (B') corrisponde al processo di deinserzione di ioni Na^+ dalla matrice di rGO (Eq. 3):



I due picchi (A') e (A'') rappresentano l'ossidazione del Fe^0 allo stato di valenza Fe^{2+} e Fe^{3+} , che come già dimostrato per celle Li-ione avviene in due step distinti (Eq. 4):



Inoltre, le voltammetrie cicliche sono state effettuate a diverse velocità di scansione (incrementi di $50 \mu V s^{-1}$) in modo da verificare se il processo è controllato dalla diffusione (**Figura 18b,c**). Come si può notare, all'aumentare della velocità di scansione del potenziale aumenta di conseguenza la corrente di picco. Questo fenomeno è dovuto all'aumento del gradiente di concentrazione alla superficie dell'elettrodo, che porta ad un flusso diffusivo maggiore. Di conseguenza si ha un aumento della corrente di picco in quanto essa è limitata da quest'ultimo. Come si può notare, c'è una stretta relazione lineare tra la radice quadrata della velocità di scansione e la corrente di picco ($R^2 = 0.99838$), che può essere tradotta in un processo controllato dalla diffusione [33].

Le prestazioni elettrochimiche del composito sono state valutate tramite cicli galvanostatici (**Figura 19**) applicando correnti specifiche di 500 mA g^{-1} e 1000 mA g^{-1} . In entrambi i casi, la capacità specifica media in 100 cicli è stata di circa $Q_{100} \approx 300 \text{ mAh g}^{-1}$, dimostrando un'elevata stabilità durante le fasi di sodiazione/desodiazione. A 500 mA g^{-1} le capacità specifiche in sodiazione/desodiazione al primo ciclo sono state rispettivamente di 670 mAh g^{-1} e 360 mAh g^{-1} , con un'efficienza coulombica $\eta = 53.8 \%$. Risultati analoghi sono stati evidenziati con i cicli a 1000 mA g^{-1} con capacità specifiche al primo ciclo di 820 mAh g^{-1} e 351 mAh g^{-1} rispettivamente per i processi di sodiazione e desodiazione e di conseguenza una scarsa efficienza coulombica $\eta = 42.8 \%$. I profili differenziali, riportati in **Figura 19b,c** ricalcano i processi osservati tramite la voltammetria ciclica.

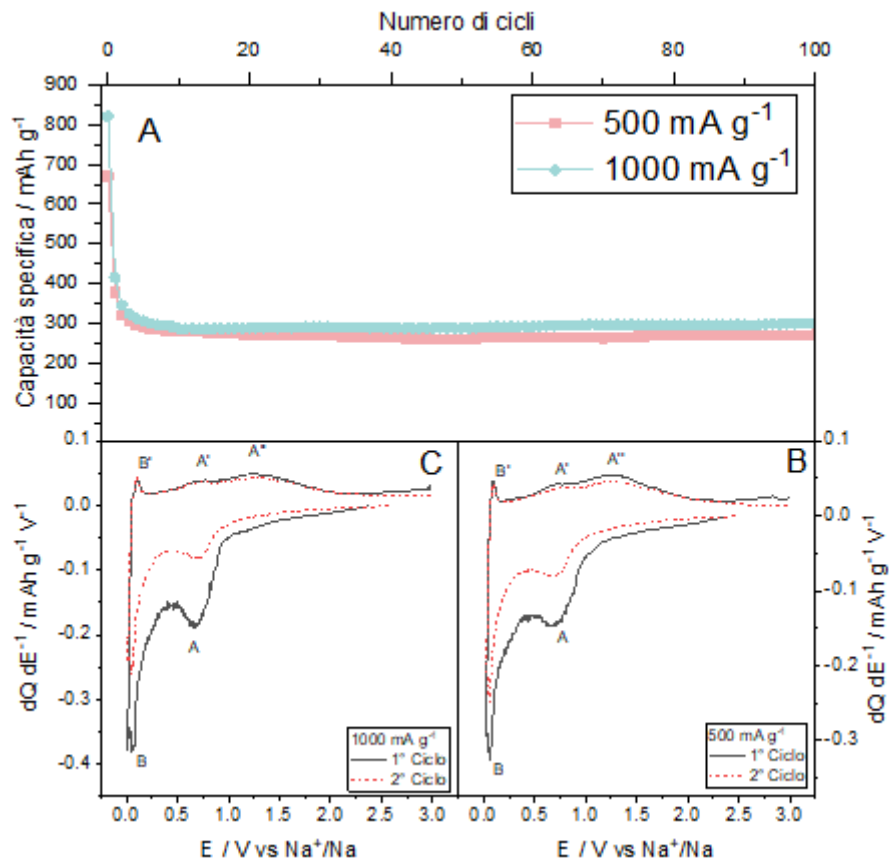


Figura 19. (a) Cicli galvanostatici a 500 mA g^{-1} e 1000 mA g^{-1} del materiale $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$; (b) e (c) Profili differenziali rispettivamente a 500 mA g^{-1} e 1000 mA g^{-1} .

Infine, è stata valutata la rate capability applicando diverse correnti specifiche, partendo da 100 mA g^{-1} fino a raggiungere 5000 mA g^{-1} (**Figura 20**).

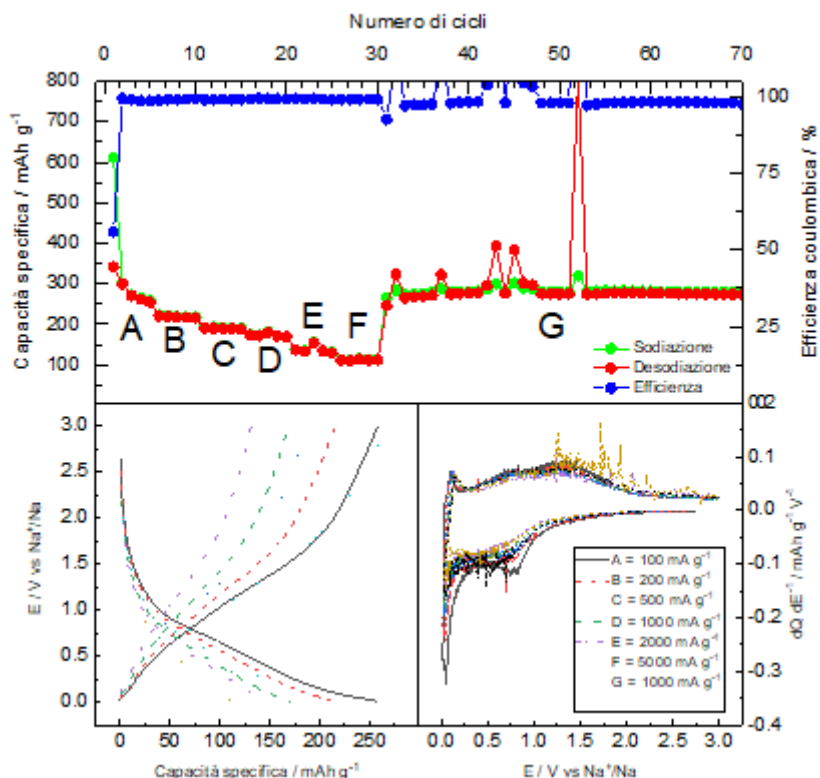


Figura 20. Pannello superiore: numero di cicli vs capacità specifica ed efficienza della rate capability. Pannello inferiore: a sinistra profili galvanostatici alle diverse correnti specifiche applicate, a destra profili differenziali alle diverse correnti specifiche applicate

Nel range di correnti specifiche applicate, il composito mostra un’eccellente tolleranza e stabilità confermando l’effetto stabilizzante dovuto alla matrice rGO, infatti: (i) la presenza del materiale carbonioso superficiale può stabilizzare l’interfaccia ed evitare l’aggregazione tra i grani di Fe; (ii) può contenere l’espansione volumica del materiale attivo; (iii) aumenta la conducibilità elettrica locale e grazie all’elevata superficie specifica. In **Tabella 5** sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di sodiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 5. Tabella riassuntiva della rate capability di Fe₃O₄@rGO. Capacità specifica media durante la sodiazione ed efficienza coulombica alle diverse correnti applicate.

Corrente specifica / mA g ⁻¹	Capacità specifica media / mA g ⁻¹	Efficienza media / %
100	274.2	98.9
200	219.6	99.1
500	191.4	99.1
1000	174.2	99.3
2000	138.4	99.2
5000	112.6	99.1
100	271.2	99.5

3 Conclusioni

In questo rapporto sono state ottimizzate le formulazioni di elettrodi composti a base di CCDHC/SnO₂ e CCDHC/Si in semicelle Li-ione, valutando diversi parametri quali pressione, composizione, binder ed elettrolita; al contempo, è stato testato in via preliminare un elettrolita solido polimerico fornito da partner (PEOG4LiTFSI_XL) con entrambi i materiali, valutandone la compatibilità tramite cicli galvanostatici. In particolare, si è visto che per CCDHC/SnO₂ un ruolo fondamentale nelle prestazioni e nella stabilità è svolto dalla scelta della composizione percentuale e dell'elettrolita, mentre la pressione applicata sull'elettrodo non sembra avere un effetto rilevante; l'elettrodo con prestazioni migliori è risultato essere quello con un rapporto in peso SnO₂/CCDHC di 1:3 ed elettrolita additivato con 2% VC, che ha mostrato capacità medie nei 100 cicli prossime a 500 mAh g⁻¹ ed efficienze coulombiche maggiori del 99%, nonché una buona ritenzione di capacità (> 82%).

Per il composito CCDHC/Si è stata applicata una pressione di 7.86 ton cm⁻² al fine di garantire un maggior contatto interparticellare, e dai test effettuati si è visto che sia la scelta del binder che dell'elettrolita sembrano svolgere un ruolo fondamentale nel favorire una maggiore stabilità e coesione delle particelle durante i cicli; l'elettrodo con prestazioni migliori è risultato essere quello con un binder reticolato a base di Chitosan/Acido citrico (9:1) ed elettrolita additivato con 5% VC, che ha mostrato capacità medie prossime a 800 mAh g⁻¹ ed efficienze coulombiche maggiori del 99%, con una ritenzione di capacità dell'84% dopo 100 cicli e un'ottima stabilità anche alle condizioni di stress del test di rate capability (correnti specifiche applicate fino a 4 A g⁻¹ e long cycling fino a 350 cicli a 1 A g⁻¹).

L'elettrolita solido polimerico testato con entrambi i composti ha mostrato prestazioni molto basse, evidenziando la necessità di effettuare test più approfonditi a potenziali maggiori (e.g. impiegando materiali catodici) oppure in configurazione di cella completa (senza l'utilizzo di litio metallico).

Sono inoltre state ottimizzate le prestazioni di un elettrodo composito a base di SnO₂/C, principalmente in termini di elettrolita e stabilità interfacciale, e valutate in via preliminare le prestazioni di un elettrodo a base di Fe₃O₄@rGO, entrambi in semicelle Na-ione. In particolare, si è visto che per SnO₂/C l'elettrolita sembra svolgere un ruolo fondamentale nello stabilizzare l'interfaccia elettrodo-elettrolita; l'elettrodo che ha mostrato prestazioni migliori è quello in cui è stato impiegato NaPF₆ 1M in DME come elettrolita, che ha mostrato una capacità specifica iniziale di 428 mAh g⁻¹ durante la prima sodiazione, con valori medi di circa 300 mAh g⁻¹ ad una corrente specifica applicata di 20 mA g⁻¹. Tuttavia, nonostante le capacità reversibili relativamente elevate, le efficienze iniziali minori del 35% e l'elevata polarizzazione dell'elettrodo rendono questo materiale ancora inadatto ad applicazioni pratiche, aprendo però la strada ad ulteriori possibili ottimizzazioni soprattutto in termini di morfologia del materiale e dimensioni delle particelle, che potrebbero giocare un ruolo particolarmente importante nell'incremento della reversibilità dei processi e della stabilità durante i cicli di carica/scarica.

Il composito Fe₃O₄@rGO ha mostrato prestazioni ottime alle elevate correnti specifiche applicate di 500 mA g⁻¹ e 1000 mA g⁻¹, con capacità reversibili in entrambi i casi di circa 300 mAh g⁻¹, con efficienze coulombiche iniziali superiori al 40% (fino al 53.8% @ 500 mA g⁻¹) e un'elevata stabilità durante i cicli di sodiazione/desodiazione. Inoltre, dal test di rate capability emerge l'eccellente tolleranza e stabilità del composito nel range di correnti specifiche esaminato, a conferma dell'effetto benefico della matrice rGO.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] J. Diekmann *et al.*, “Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6184–A6191, 2017.
- [2] D. Steward, A. Mayyas, and M. Mann, “Economics and challenges of Li-ion battery recycling from end-of-life vehicles”, *Procedia Manuf.*, vol. 33, pp. 272–279, 2019.
- [3] S. Xiong, J. Ji, and X. Ma, “Environmental and economic evaluation of remanufacturing lithium-ion batteries from electric vehicles”, *Waste Manag.*, vol. 102, pp. 579–586, 2020.
- [4] E. Emilsson and L. Dahllöf, *Lithium-Ion Vehicle Battery Production, C444, IVL Swedish Environmental Research Institute*, no. C. 2019.
- [5] D. Larcher and J. M. Tarascon, “Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage”, *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, 2015.
- [6] M. Á. Muñoz-Márquez, D. Saurel, J. L. Gómez-Cámer, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, and T. Rojo, “Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 20, pp. 1–31, 2017.
- [7] M. Sawicki and L. L. Shaw, “Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 65, pp. 53129–53154, 2015.
- [8] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, and L. F. Nazar, “The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 11, pp. 3432–3448, 2015.
- [9] J. Y. Hwang, S. T. Myung, and Y. K. Sun, “Sodium-ion batteries: Present and future”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 12, pp. 3529–3614, 2017.
- [10] X. Dou *et al.*, “Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry”, *Mater. Today*, vol. 23, no. March, pp. 87–104, 2019.
- [11] J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, and K. Amine, “High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries”, *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 35–53, 2018.
- [12] J. Y. Li, Q. Xu, G. Li, Y. X. Yin, L. J. Wan, and Y. G. Guo, “Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries”, *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 9, pp. 1691–1708, 2017.
- [13] S. Liang, Y. J. Cheng, J. Zhu, Y. Xia, and P. Müller-Buschbaum, “A Chronicle Review of Nonsilicon (Sn, Sb, Ge)-Based Lithium/Sodium-Ion Battery Alloying Anodes”, *Small Methods*, vol. 4, no. 8, 2020.
- [14] F. Dou, L. Shi, G. Chen, and D. Zhang, “*Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*”, vol. 2, no. 1. Springer Singapore, 2019.
- [15] J. Wang, H. Zhao, X. Liu, J. Wang, and C. Wang, “Electrochemical properties of SnO₂/carbon composite materials as anode material for lithium-ion batteries”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 18, pp. 6441–6447, 2011.
- [16] C. Erk, T. Brezesinski, H. Sommer, R. Schneider, and J. Janek, “Toward silicon anodes for next-generation lithium ion batteries: A comparative performance study of various polymer binders and silicon nanopowders”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7299–7307, 2013.
- [17] M. Kuenzel *et al.*, “Deriving Structure-Performance Relations of Chemically Modified Chitosan Binders for Sustainable High-Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes”, *Batter. Supercaps*, vol. 3, no. 2, pp. 155–164, 2020.
- [18] L. Shen, L. Shen, Z. Wang, and L. Chen, “In situ thermally cross-linked polyacrylonitrile as binder for

- high-performance silicon as lithium ion battery anode”, *ChemSusChem*, vol. 7, no. 7, pp. 1951–1956, 2014.
- [19] C. C. Nguyen and B. L. Lucht, “Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, pp. A1933–A1938, Sep. 2014.
- [20] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. M. Tarascon, and M. R. Palacín, “In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 9, pp. 8572–8583, 2012.
- [21] B. Qin *et al.*, “Highly Reversible Sodiation of Tin in Glyme Electrolytes: The Critical Role of the Solid Electrolyte Interphase and Its Formation Mechanism”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 3, pp. 3697–3708, 2020.
- [22] B. Zhou *et al.*, “Amorphous carbon framework stabilized SnO₂ porous nanowires as high performance Li-ion battery anode materials”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 62, pp. 49926–49932, 2015.
- [23] S. S. Zhang, “A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1379–1394, 2006.
- [24] SET Plan Information System (SETIS), “Integrated SET-Plan Action 7 ‘Become competitive in the global battery sector to drive e-mobility and stationary storage forward”, pp. 1–70, 2016.
- [25] A. Ponrouch, D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, and M. R. Palacín, “Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 1. Royal Society of Chemistry, pp. 22–42, Jan-2015.
- [26] D. Dixon, M. Ávila, H. Ehrenberg, and A. Bhaskar, “Difference in Electrochemical Mechanism of SnO₂ Conversion in Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: Combined in Operando and Ex Situ XAS Investigations”, *ACS Omega*, vol. 4, no. 6, pp. 9731–9738, Jun. 2019.
- [27] S. Böhme, “Fundamental Insights into the Electrochemistry of Tin Oxide in Lithium-Ion Batteries”, 2017.
- [28] Y. P. Yew *et al.*, “An eco-friendly means of biosynthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles via marine polymer”, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 6, pp. 1047–1052, Nov. 2017.
- [29] A. K. Mishra and S. Ramaprabhu, “Nano magnetite decorated multiwalled carbon nanotubes: A robust nanomaterial for enhanced carbon dioxide adsorption”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 889–895, Mar. 2011.
- [30] S. F. Chin, S. C. Pang, and C. H. Tan, “Green synthesis of magnetite nanoparticles (via thermal decomposition method) with controllable size and shape”, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 285–292, 2011.
- [31] P. R. Kumar, Y. H. Jung, K. K. Bharathi, C. H. Lim, and D. K. Kim, “High capacity and low cost spinel Fe₃O₄ for the Na-ion battery negative electrode materials”, *Electrochim. Acta*, vol. 146, pp. 503–510, 2014.
- [32] Y. X. Wang, S. L. Chou, H. K. Liu, and S. X. Dou, “Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage”, *Carbon N. Y.*, vol. 57, pp. 202–208, Jun. 2013.
- [33] K. B. Oldham, J. C. Myland, and A. M. (Alan M. Bond), *Electrochemical science and technology : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2011.

5 Abbreviazioni ed acronimi

OLHC	- Olive Leaves-derived Hard Carbon / Hard Carbon da foglie d'ulivo
MNHC	- Mango Nucleus-derived Hard Carbon / Hard Carbon da nocciolo del mango
CCHC	- Corn Cob-derived Hard Carbon / Hard Carbon da tutolo di mais
SEI	- Solid Electrolyte Interphase
CS/CA	- Chitosan/Acido Citrico
PAA	- Acido poliacrilico
CMC (NaCMC)	- Carbossimetilcellulosa (Sodio carbossimetilcellulosa)
Alg (NaAlg)	- Alginato (Sodio alginato)
rGO	- Grafene ossido ridotto
GCPL	- Cicli Galvanostatici con Limitazione di Potenziale
CC-CV	- Constant Current – Constant Voltage
CV	- Voltammetria Ciclica
RC	- Rate Capability
EC	- Etilencarbonato
DMC	- Dimetilcarbonato
PC	- Propilencarbonato
DME	- Dimetossietano
VC	- Vinilencarbonato
FEC	- Fluoroetilencarbonato
LP30	- LiPF ₆ 1M in EC:DMC 1:1
PEOG4LiTFSI_XL	- LiTFSI/PEO/TEGDME/Benzofenone, elettrolita solido PoliTo
PEO	- Polietilenossido
TEGDME	- Tetraetilenglicole dimetiletere
XRD	- X-Ray Diffraction / Diffrazione a raggi X
SEM	- Scanning Electron Microscope / Microscopio a Scansione Elettronica
IR	- Spettroscopia infrarossa
Q _i	- Capacità specifica iniziale in litiazione
ICL	- Irreversible Capacity Loss / Perdita di Capacità Irreversibile
Q ₁₀₀	- Capacità media nei 100 cicli
Q _{ret100}	- Ritenzione di capacità specifica al 100esimo ciclo, espressa in %