



Caratterizzazione ex-situ e in-situ del comportamento interfacciale di anodi per celle Li-ione e Na-ione

F. Nobili, L. Sbrascini, A. Staffolani, L. Minnetti, L. Bottoni, H. Darjazi



CARATTERIZZAZIONE EX-SITU E IN-SITU DEL COMPORTAMENTO INTERFACCIALE DI ANODI PER CELLE LI-IONE E NA-IONE

F. Nobili, L. Sbrascini, A. Staffolani, L. Minnetti, L. Bottoni, H. Darjazi
Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: LA 73 – *Sintesi e alla caratterizzazione di anodi nanocompositi per batterie litio-ione a base di materiali ad alligazione e a conversione 3*

Responsabile del Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Materiali anodici per batterie sodio/litio-ione*"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Annalisa Aurora

Responsabile scientifico: Prof. Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	3
INTRODUZIONE	4
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
1.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE.....	5
1.1.1 Sintesi dei materiali attivi	5
1.1.2 Preparazione di elettrodi e celle.....	5
1.1.3 Caratterizzazione strutturale ex-situ (Spettroscopia Raman)	5
1.1.4 Caratterizzazioni interfacciali e cinetiche in-situ (EIS, DRT)	6
1.2 CARATTERIZZAZIONI STRUTTURALI, INTERFACCIALI E CINETICHE DI ELETTRODI COMPOSITI A BASE DI CCDHC/SI IN CELLE LI-IONE ..	6
1.2.1 Evoluzione delle caratteristiche strutturali – Raman ex-situ.....	6
1.2.2 Evoluzione delle caratteristiche interfacciali – PEIS.....	8
1.2.3 Evoluzione delle caratteristiche cinetiche – SPEIS/DRT.....	10
1.3 CARATTERIZZAZIONI STRUTTURALI, INTERFACCIALI E CINETICHE DI ELETTRODI COMPOSITI A BASE DI Fe_3O_4 /RGO IN CELLE NA-IONE	15
1.3.1 Evoluzione delle caratteristiche strutturali – Raman ex-situ.....	15
1.3.2 Evoluzione delle caratteristiche interfacciali – PEIS.....	17
1.3.3 Evoluzione delle caratteristiche cinetiche – SPEIS	18
2 CONCLUSIONI	19
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	22
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI RICERCA	23

Sommario

Le instabilità interfacciali dovute a variazioni di volume e strutturali che accompagnano i materiali ad alligazione e quelli a conversione sono ad oggi tra le maggiori cause che impediscono a questi materiali anodici di raggiungere la commercializzazione in celle di prossima generazione. Al fine di mitigare questi fattori, questi materiali sono spesso accoppiati principalmente a matrici di tipo carbonioso, che possano non solo agire come contenimento per le variazioni di volume e per i riarrangiamenti strutturali, ma anche garantire una maggiore conducibilità al composito, rendendo in tal modo possibile sfruttare maggiormente le più elevate capacità teoriche di questi materiali riducendone le perdite irreversibili e incrementandone così la vita ciclica. Al fine di raggiungere una possibile scalabilità a livello industriale, sono però necessari studi approfonditi delle interfacce e della cinetica dei processi redox coinvolti, al fine di verificarne la reversibilità.

Nel lavoro di ricerca presentato in questo rapporto, sono state valutate in maniera approfondita le evoluzioni delle proprietà strutturali, interfacciali e cinetiche di due compositi testati e ottimizzati preliminarmente nel corso delle attività della seconda annualità dell'Accordo di Programma MiSE – ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 [1,2], al fine di valutare la reversibilità e la stabilità dei processi elettrochimici sia nell'arco del singolo ciclo di carica/scarica, sia nell'arco di una vita ciclica più lunga (100 cicli di carica/scarica). Nello specifico, sono state valutate le caratteristiche di un composito a base di Silicio e Hard Carbon derivante da tutoli di mais (CCDHC/Si) in semicelle anodiche Li-ione tramite misure di impedenza elettrochimica e Raman ex-situ; analogamente, è stato caratterizzato con il medesimo protocollo un composito a base di Fe_3O_4 e Grafene Ossido ridotto (Fe_3O_4/rGO) in semicelle anodiche Na-ione.

Dai risultati ottenuti per entrambi i compositi, sono state evidenziate elevate reversibilità dei processi elettrochimici coinvolti ed elevate stabilità strutturali, sia nel singolo ciclo di carica/scarica che nell'arco di una ciclazione più lunga, evidenziando la possibilità di effettuare studi in cella completa per un possibile scale-up.

Introduzione

Le batterie Li-ione (LIBs) sono ad oggi considerate i dispositivi di prima scelta per lo stoccaggio di energia in diverse applicazioni, tra cui veicoli elettrici (EVs) e ibridi plug-in (PHEVs) [3,4]. La bassa capacità specifica degli anodi grafittici attualmente impiegati, risulta però essere un fattore limitante nello sviluppo di dispositivi ad elevata densità energetica. La ricerca di materiali anodici compatibili con tali applicazioni ha evidenziato il silicio come miglior candidato per via della sua elevata capacità specifica a temperatura ambiente (3579 mAh g^{-1}), seconda solamente a quella del litio metallico [5]. Tuttavia, il solo elemento, anche in forma nanoparticellare, non è sufficiente ad ottenere un'adeguata stabilità strutturale e interfacciale a causa delle enormi variazioni di volume durante i cicli di inserzione/estrazione degli ioni Li^+ , e generalmente questo materiale anodico viene studiato in combinazione con una matrice carboniosa che garantisca un'azione mitigante di tali variazioni e una migliore conducibilità [6,7]. Inoltre, il recente ingresso del silicio e del litio nella lista dei materiali critici stilata dall'Unione Europea [8], ha messo in luce la necessità di studiare sistemi di accumulo energetico alternativi, in particolar modo a causa della limitata abbondanza e localizzazione geografica di quest'ultimo, che potrebbe causare una drastica riduzione dell'efficienza economica a lungo termine dei dispositivi Li-ione, con un conseguente aumento dei prezzi. Pur possedendo densità energetiche inferiori, tra le soluzioni più promettenti per abbondanza dei materiali e riduzione dei costi, le batterie Na-ione (SIBs) sono i sistemi che hanno riscosso un maggiore successo, specialmente per applicazioni stazionarie, in quanto condividono diversi aspetti della chimica degli analoghi di litio [9,10]. Tuttavia, risulta ad oggi ancora difficile trovare un anodo che possieda un'elevata capacità di stoccaggio a potenziali prossimi a quello di Na^+/Na mantenendo una sufficiente sicurezza operativa; a tal proposito, nonostante i materiali Hard Carbon siano quelli maggiormente studiati per applicazioni in sistemi Na-ione, l'implementazione di ossidi metallici a conversione in compositi in grado di limitare le variazioni strutturali causate dai relativi processi redox garantirebbe capacità specifiche molto più elevate [11,12].

Per entrambi i sistemi descritti, l'implementazione di materiali anodici di prossima generazione richiede uno studio approfondito del comportamento interfacciale durante la vita ciclica al fine di comprendere a pieno i meccanismi alla base dello stoccaggio di ioni Li^+ o Na^+ , specialmente se si considerano compositi a matrice carboniosa, la quale presenta sia un'azione stabilizzante sia un'attività elettrochimica non trascurabile. Tecniche spettroscopiche ex-situ e in-situ risultano dunque fondamentali per valutare l'evoluzione delle proprietà strutturali, elettrochimiche e cinetiche dei materiali elettrodici in esame al fine di poter procedere ad un'eventuale ottimizzazione dei componenti.

Nel presente rapporto tecnico è descritta la caratterizzazione di elettrodi compositi a base di Si e una matrice Hard Carbon derivante da tutoli di mais (CCDHC) per semicelle Li-ione; analogamente, elettrodi compositi a base di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ sono stati caratterizzati per semicelle Na-ione. Nello specifico, per entrambi i materiali anodici sono state valutate l'evoluzione e la stabilità strutturale dei compositi e della matrice carboniosa tramite misure di spettroscopia Raman ex-situ effettuate a diversi stati di carica appositamente selezionati. Le stabilità interfacciali durante misure di long cycling e l'evoluzione delle resistenze interne sono state valutate tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) a potenziale predefinito ogni 10 cicli di carica/scarica; sono inoltre state studiate le cinetiche di (de)litiazione e (de)sodiazione e le evoluzioni strutturali tramite misure di impedenza a diversi step di potenziale nell'arco di un singolo ciclo e successiva risoluzione dei processi di polarizzazione tramite analisi della distribuzione dei tempi di rilassamento (DRT).

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Tecniche sperimentali utilizzate

1.1.1 Sintesi dei materiali attivi

Il composito a base di CCDHC/Si è stato ottenuto miscelando meccanicamente tramite mulino a palle la matrice Hard Carbon, prodotta tramite pirolisi della biomassa di scarto (tutoli di mais) in ambiente inerte ad alte temperature, con Si commerciale (Alfa Aesar, 100nm). Il composito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ è invece stato sintetizzato tramite un processo di coprecipitazione per ottenere una polvere nanometrica di Fe_3O_4 , e successiva riduzione sonochimica del Grafene Ossido (NanoInnova[®]) in presenza dell'ossido misto. I dettagli delle due sintesi sono riportati in [1,2].

1.1.2 Preparazione di elettrodi e celle

Lo slurry per la preparazione di elettrodi compositi a base di CCDHC/Si è stato realizzato impiegando il binder Chitosan/Acido Citrico (CS/CA) e il Super C65 (Imerys) come agente conduttivo, nella formulazione standard di 80:5:15 (composito: agente conduttivo: binder), con un rapporto in peso tra materiale attivo (Si) e matrice di contenimento (CCDHC) di 3:5. La miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico (spessore 10 μm) tramite Doctor Blade ad uno spessore bagnato di 150 μm . Lo strato ottenuto è stato lasciato ad asciugare a $T = 150^\circ\text{C}$ per circa 2h per indurre condensazione tra le componenti del binder. Gli elettrodi da test sono stati tagliati (diametro 9mm o 16mm), pressati a 7.86 ton cm^{-2} ed infine seccati a 120°C sottovuoto.

Lo slurry per la preparazione di elettrodi compositi a base di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ è stato realizzato utilizzando acido poliacrilico (PAA – Mw 450000) come binder e Super C65 (Imerys) come additivo conduttivo. In particolare, lo slurry è stato preparato disperdendo il materiale attivo ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$), il carbone conduttivo (Super C65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo: additivo conduttivo: binder). La 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 . Lo strato ottenuto è stato lasciato ad asciugare a $T = 70^\circ\text{C}$ per circa 2h. Gli elettrodi da test sono infine stati tagliati (diametro 9mm o 16mm) e seccati a 120°C sottovuoto.

Gli elettrodi per entrambi i compositi sono stati assemblati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok (diametro 9 mm) o in celle a 2 elettrodi di tipo CR2032 (diametro 16 mm, solo per misure SPEIS al fine di evitare interferenze induttive generate dalla geometria di cella), 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. L'elettrolita utilizzato in celle Li-ione è una soluzione 1M di LiPF_6 in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato (EC:DMC) 1:1 v/v (LP30) modificata per aggiunta di 5% Vinilen Carbonato (VC); l'elettrolita impiegato in celle Na-ione è una soluzione 1M di NaClO_4 in Etilen Carbonato : Propilen Carbonato (EC:PC) 1:1 v/v. Tutte le operazioni di assemblaggio delle celle sono state eseguite in atmosfera inerte (Ar) tramite l'uso di un glove box ($\text{O}_2 \leq 0.1 \text{ ppm}$; $\text{H}_2\text{O} \leq 0.8 \text{ ppm}$).

1.1.3 Caratterizzazione strutturale ex-situ (Spettroscopia Raman)

La caratterizzazione strutturale ex-situ è stata effettuata tramite spettroscopia Raman, utilizzando uno spettrometro Micro-Raman HORIBA IHR 320 equipaggiato con una sorgente laser a lunghezza d'onda $\lambda = 532 \text{ nm}$. Per le misurazioni, diverse celle per ogni materiale sono state assemblate e portate al potenziale

desiderato tramite un protocollo galvanostatico; una volta raggiunto il potenziale, la cella è stata lasciata in modalità potenziostatica fino al momento del disassemblaggio. Gli elettrodi ai diversi stati di carica sono dunque stati recuperati, lavati tre volte in DMC anidro e sigillati tra due lastre da microscopio tramite resina epossidica a due componenti. Tutti i processi di disassemblaggio, lavaggio e sigillatura degli elettrodi sono avvenuti in glove box al fine di evitare contatto degli elettrodi con l'aria.

1.1.4 Caratterizzazioni interfacciali e cinetiche in-situ (EIS, DRT)

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate su workstation VMP-3 con software di controllo EC-Lab (entrambi Bio-Logic). Le stabilità alle interfacce e le polarizzazioni dei processi redox durante i cicli di carica/scarica sono state valutate attraverso spettroscopia di impedenza elettrochimica, con misure effettuate ogni 10 cicli. Per CCDHC/Si, i cicli galvanostatici sono stati effettuati applicando una corrente specifica costante di 1000 mA g^{-1} con recupero potenziostatico alla fine del processo di litiazione fino a $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$, nel range di potenziale $0.01 - 1.50 \text{ V}$; le varie impedenze sono state registrate ad un potenziale fisso di $0.4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ applicando una perturbazione sinusoidale $\Delta E = \pm 5 \text{ mV}$, nel range di frequenze $50 \text{ mHz} < f < 101 \text{ kHz}$. Per $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, i cicli galvanostatici sono stati effettuati applicando una corrente specifica costante di 500 mA g^{-1} , nel range di potenziale $0.02 - 3.00 \text{ V}$; le varie impedenze sono state acquisite ad un potenziale fisso di $0.5 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ applicando una perturbazione sinusoidale $\Delta E = \pm 5 \text{ mV}$; il range di frequenze utilizzato è $7 \text{ mHz} < f < 200 \text{ kHz}$.

Per la determinazione cinetica e la verifica dell'integrità strutturale durante i singoli processi redox, è stato applicato un protocollo di spettroscopia di impedenza elettrochimica staircase, acquisendo i valori di impedenza a determinati potenziali nell'arco dello stesso ciclo di carica/scarica (ciclo 10), mantenendo la stessa perturbazione e lo stesso range di frequenze descritti in precedenza. Per il composito CCDHC/Si, la parte diffusiva a basse frequenze è stata sottratta empiricamente dagli spettri ottenuti per successivo calcolo della funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento (DRT).

Tutte le procedure di fit dei Nyquist plot ottenuti e i calcoli della funzione DRT sono stati effettuati tramite il software RelaxIS3.

1.2 Caratterizzazioni strutturali, interfacciali e cinetiche di elettrodi compositi a base di CCDHC/Si in celle Li-ione

1.2.1 Evoluzione delle caratteristiche strutturali – Raman ex-situ

Dati i problemi di variazione di volume caratteristici dei materiali ad alligazione (e in particolare del silicio), misure di spettroscopia Raman ex-situ sono state effettuate al primo ciclo su elettrodi a diversi stati di carica (SoC) al fine di valutare come le strutture del Si e della matrice carboniosa variassero nell'arco del singolo ciclo, monitorando dunque l'evoluzione dei picchi caratteristici dei due componenti. I potenziali di riferimento sono stati scelti sulla base del profilo di potenziale ottenuto al primo ciclo, come mostrato in **Figura 1**:

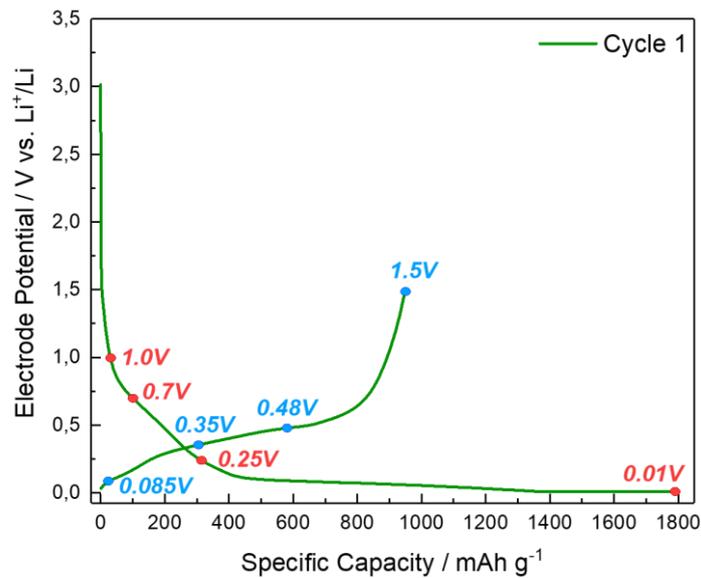


Figura 1: Potenziali di acquisizione (rosso = litiazione; blu = delitiazione) degli spettri Raman.

I punti scelti durante litiazione corrispondono ai potenziali di pre-formazione del SEI (1.0V); formazione del SEI (0.7V); pre-formazione della lega $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ e contemporanea pre-litiazione della matrice hard carbon (0.25V); formazione della lega $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ e contemporanea litiazione completa della matrice hard carbon (0.01V). I punti scelti durante delitiazione corrispondono invece a delitiazione della matrice hard carbon (0.085V), dealligazione delle fasi amorphe di Si (0.35V), dissoluzione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (0.48V) e delitiazione completa (1.5V) [13–17].

In **Figura 2** sono riportati gli spettri Raman *ex-situ* effettuati in litiazione, con ingrandimenti su segnali di Si e dell'hard carbon.

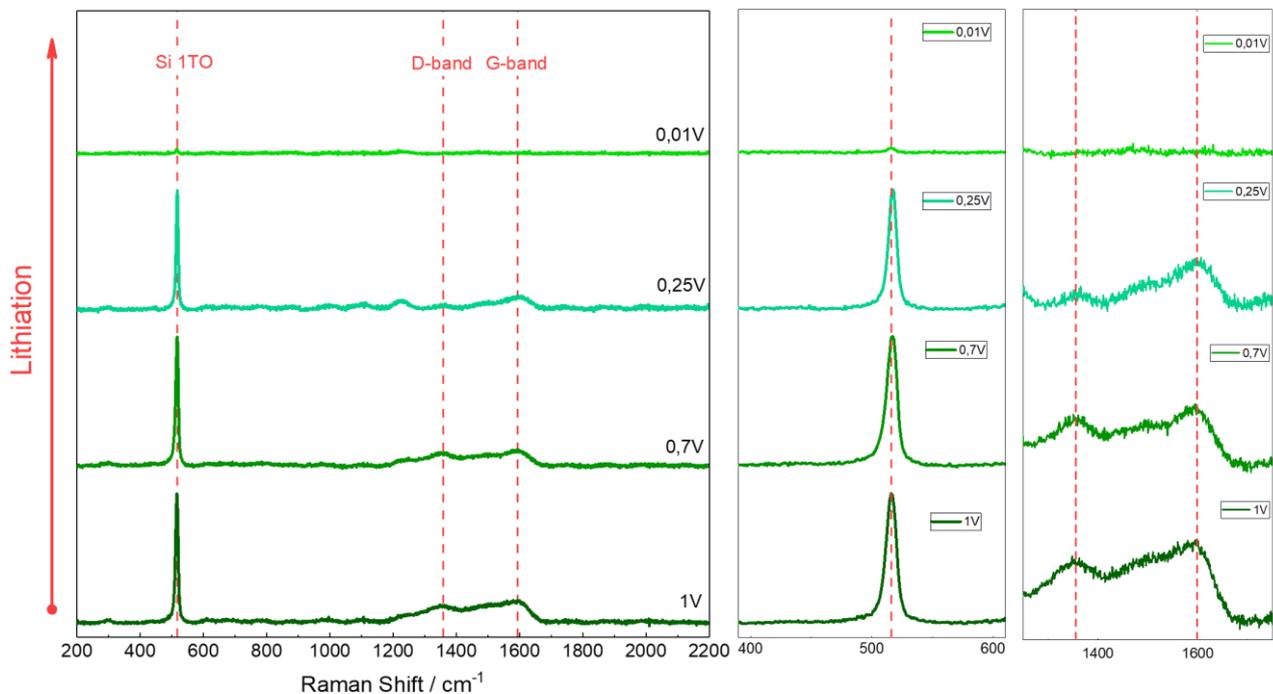


Figura 2: Spettri Raman *ex-situ* effettuati in litiazione, con ingrandimenti su segnali di Si e dell'hard carbon.

Durante il processo di litiazione del materiale sono ben visibili i segnali relativi alle bande D e G caratteristiche dei materiali carboniosi, relative dunque alla matrice Hard Carbon, e il segnale a 520 cm^{-1} relativo alla modalità di vibrazione 1TO caratteristica del Si cristallino. Il picco relativo al Si risulta essere

ben visibile nei primi potenziali di acquisizione ($E > 0.7V$), con una tendenza a diminuire progressivamente in intensità man mano che il grado di litiazione aumenta, fino a quasi scomparire allo stato di completa litiazione (0.01V). La tendenza del picco a scomparire conferma il processo di alligazione da Si alla fase $Li_{15}Si_4$, tuttavia la presenza del picco 1TO, seppur quasi impercettibile, anche ai potenziali di litiazione completa indica che la reazione di alligazione non giunge a completamento, evidenziando che parte del silicio resta inattivo. Le bande D e G iniziano a scomparire prima del segnale 1TO, con la banda G che diminuisce in intensità in maniera più pronunciata; questo comportamento indica la progressiva litiazione della matrice carboniosa, che generalmente inizia a potenziali superiori rispetto al processo di alligazione del silicio, e conferma il meccanismo misto di adsorbimento-intercalazione tipico dei materiali Hard Carbon (la diminuzione della banda G è indice di un contributo di intercalazione rispetto al solo contributo adsorbitivo) [18–20].

Gli spettri Raman acquisiti durante delitiazione sono mostrati in **Figura 3**.

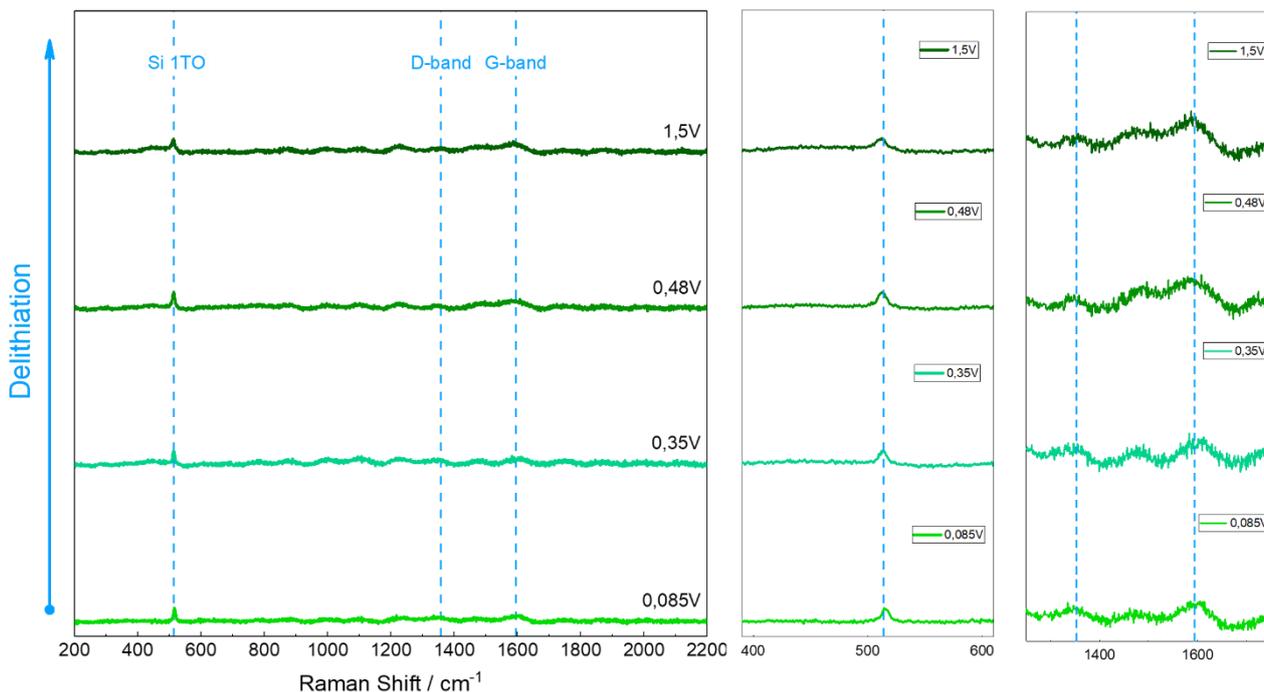


Figura 3: Spettri Raman ex-situ effettuati in delitiazione, con ingrandimenti su segnali di Si e dell'hard carbon.

Come si nota dagli spettri ottenuti, durante il processo di delitiazione non si assiste alla crescita dell'intenso picco 1TO, che rimane poco intenso e costante. Questo indica che il processo di dealligazione da $Li_{15}Si_4$ a Si avviene attraverso amorfizzazione del materiale inizialmente cristallino; l'allargamento progressivo del picco 1TO è probabilmente dovuto alla parziale sovrapposizione con il segnale a 490 cm^{-1} tipico del silicio amorfo, a conferma dell'avvenuta dealligazione. Per quanto concerne la matrice Hard Carbon, è possibile notare la ricomparsa delle due bande fin dai potenziali più bassi, con una crescita più pronunciata della banda G rispetto alla banda D, evidenziando un comportamento esattamente inverso a quanto osservato in fase di litiazione.

1.2.2 Evoluzione delle caratteristiche interfacciali – PEIS

La variazione delle polarizzazioni del materiale nell'arco di 100 cicli è stata studiata tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica ad un potenziale target di 0.4 V durante litiazione, al ciclo 1 e successivamente ogni 10 cicli, come mostrato in **Figura 4**.

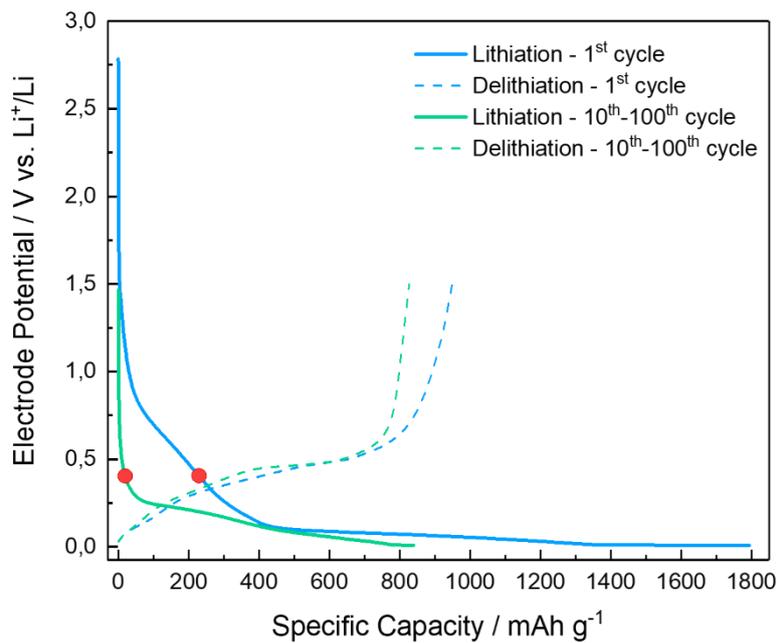


Figura 4: Potenziale target di acquisizione scelto dai profili di potenziale durante litiazione al ciclo 1 (blu) e ogni 10 cicli (verde).

In **Figura 5** sono mostrati i Nyquist plot ottenuti dalle misure di impedenza e il relativo fit ottenuto tramite modellazione di un circuito equivalente (ECM), che consiste nella parametrizzazione analitica dei dati ottenuti in termini di elementi circuitali, i quali rappresentano i processi chimico-fisici che avvengono alle interfacce. È inoltre mostrata l'evoluzione dei valori di impedenza all'aumentare dei cicli di carica/scarica.

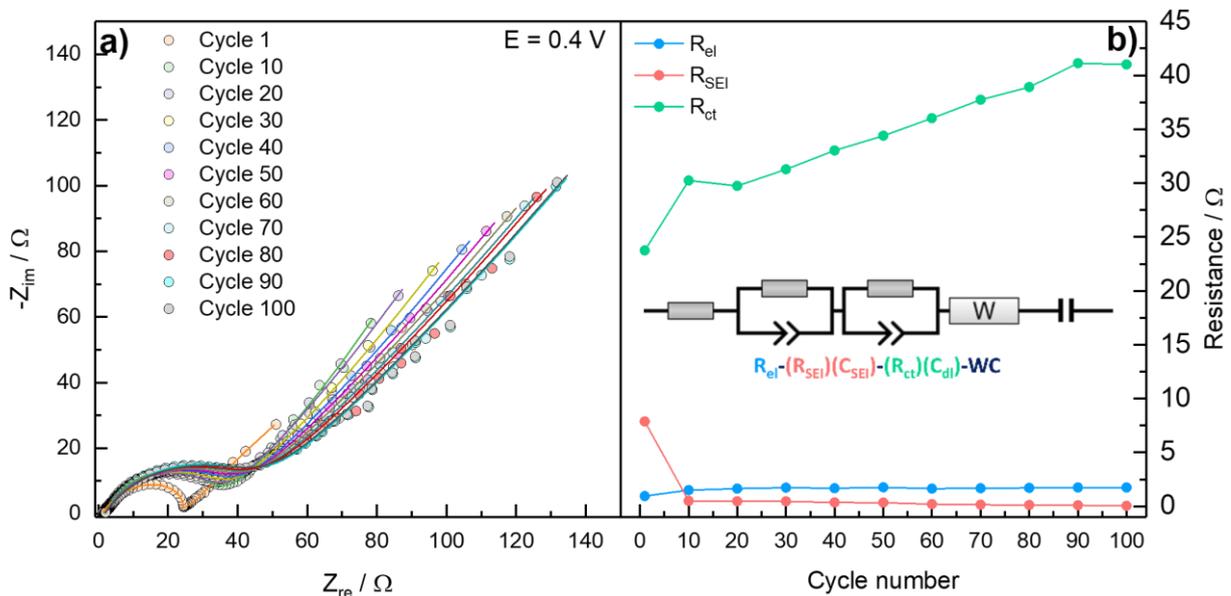


Figura 5: a) Nyquist plot ottenuti dalle misurazioni e relativo fit; b) Evoluzione delle impedenze all'aumentare del numero di cicli con relativo circuito equivalente impiegato per il fit.

Il circuito equivalente scelto per l'interpretazione dei Nyquist plot consiste in una serie di diversi elementi:

- i. Un resistore R_{el} , che rappresenta la resistenza dell'elettrolita, il cui valore è dato dall'intercetta con l'asse x ad alte frequenze;

- ii. Un resistore e un capacitore (qui modellato come elemento a fase costante) tra loro in parallelo ($R_{SEI}C_{SEI}$), che rappresentano lo strato di passivazione, la cui resistenza è data dal diametro del primo semicerchio a medie frequenze;
- iii. Un resistore e un capacitore (qui modellato come elemento a fase costante) tra loro in parallelo ($R_{ct}C_{dl}$), che rappresentano la reazione di trasferimento di carica, la cui resistenza è data dal diametro del secondo semicerchio a basse frequenze;
- iv. Una impedenza diffusiva e un capacitore tra loro in serie W-C_i, che rappresentano la diffusione nel bulk dell'elettrodo e l'effetto capacitivo di intercalazione, dati dalla retta a 45° a basse frequenze.

Dai valori di resistenza ottenuti, risulta evidente come la resistenza della soluzione elettrolitica abbia valori molto bassi ed una tendenza pressoché costante nell'arco della vita ciclica di interesse della cella, indice di una buona stabilità e di un basso grado di degradazione. La resistenza associata allo strato di passivazione ha un valore più alto al primo ciclo, con una diminuzione e un andamento costante nei cicli successivi; questa tendenza indica che dopo la prima formazione irreversibile, la stabilità dello strato di passivazione rimane invariata per tutta la durata del test effettuato, in linea con i risultati ottenuti nel report della seconda annualità riguardo la comparazione delle prestazioni con un elettrodo benchmark Grafite/Silicio [2]. Infine, la resistenza associata al trasferimento di carica dei processi di alligazione/dealligazione e di inserzione/deinserzione ha un andamento crescente e quasi lineare fino a 90 cicli, dopo i quali sembra assumere una tendenza a stabilizzarsi.

1.2.3 Evoluzione delle caratteristiche cinetiche – SPEIS/DRT

Al fine di verificare l'integrità interfacciale nell'arco del singolo ciclo, misure di impedenza elettrochimica in funzione del potenziale sono state effettuate nel range 0.01V-1.00V con un intervallo di campionamento di 0.02V, investigando sia il processo di litiazione che delitiazione. Al fine di evitare eventuali contributi induttivi dovuti alla geometria di cella, per la misurazione è stata adottata una configurazione a due elettrodi (CR2032). In **Figura 6** sono mostrati i Nyquist plot ottenuti durante il processo di litiazione, riportati in funzione del potenziale, dopo sottrazione del tratto diffusivo; è inoltre mostrato il circuito equivalente adottato per il fit.

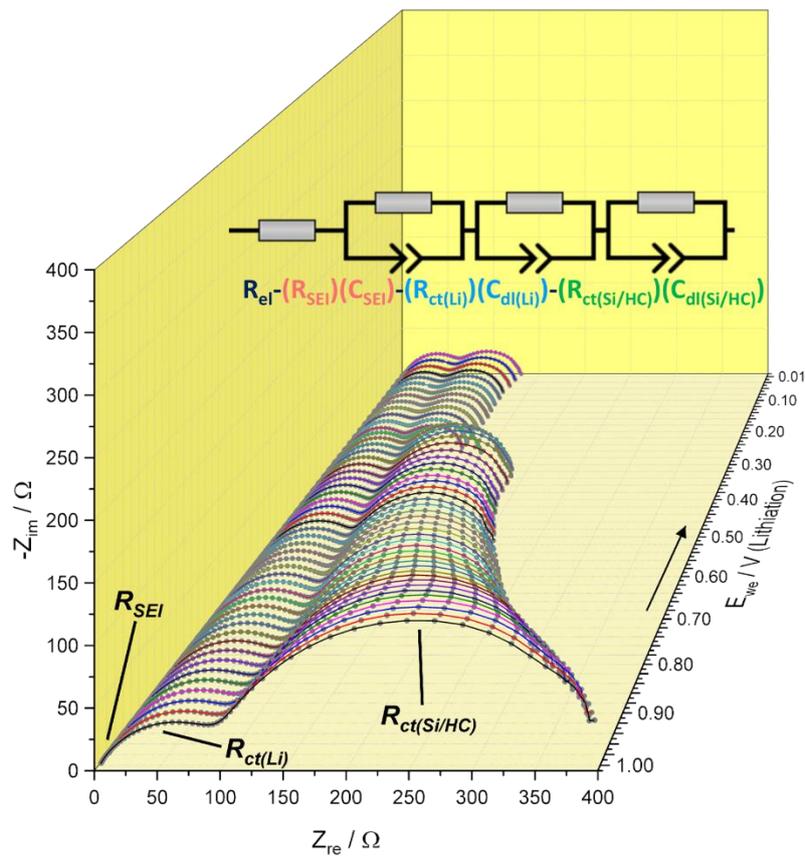


Figura 6: Nyquist plot ottenuti dalle misurazioni e riportati in funzione del potenziale di litiazione, con relativo circuito equivalente impiegato per il fit.

Il circuito equivalente scelto per l'interpretazione dei Nyquist plot è simile a quello adottato in precedenza, ma privo del contributo diffusivo; è inoltre stato aggiunto un ulteriore parallelo tra un resistore e un condensatore ($R_{ct(Li)}C_{dl(Li)}$) per rappresentare l'ulteriore semicerchio a basse frequenze attribuito al contributo di polarizzazione del controlettrodo (circa costante nell'arco dell'intera litiazione), qui non trascurabile perché in cella a due elettrodi. Come appare evidente, il semicerchio a più basse frequenze relativo al trasferimento di carica del materiale diminuisce in diametro al diminuire del potenziale, ovvero all'aumentare del grado di litiazione.

Al fine di avere una miglior visualizzazione, è stata calcolata la funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento, che permette di discriminare i vari processi sulla base delle diverse costanti di tempo che essi possiedono (e dunque delle frequenze caratteristiche). In **Figura 7** è riportato il relativo grafico DRT e l'evoluzione dei processi al variare del potenziale.

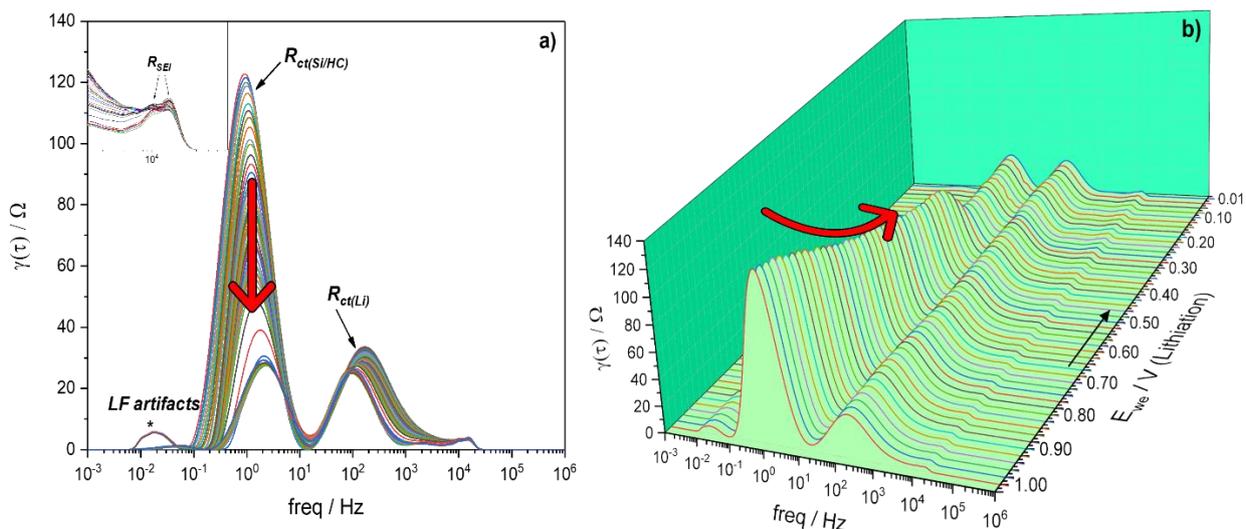


Figura 7: a) Distribuzione dei tempi di rilassamento e b) sua evoluzione all'aumentare del grado di litiazione.

Come è possibile notare dai grafici ottenuti, la resistenza associata allo strato di passivazione rimane costante nell'arco dell'intera litiazione, con valori molto bassi. Appare inoltre evidente la diminuzione progressiva del picco relativo al trasferimento di carica del composito, a conferma di quanto osservato nei Nyquist plot, con una diminuzione più pronunciata ad un potenziale di circa 0.25V. La resistenza maggiore ad alti potenziali e la sua progressiva diminuzione deriva dal fatto che ai potenziali di partenza non si hanno processi redox, per cui la conducibilità risulta essere minima; scendendo a potenziali minori, la resistenza al trasferimento di carica diminuisce in concomitanza con il procedere del processo di litiazione del materiale. L'ulteriore picco presente a frequenze molto basse è stato infine identificato come un artefatto dovuto alla rimozione del contributo diffusivo.

In **Figura 8** sono mostrati i Nyquist plot ottenuti durante il processo di delitiazione, riportati in funzione del potenziale, dopo sottrazione del tratto diffusivo; Il circuito equivalente adottato per il fit è lo stesso impiegato nella fase di litiazione.

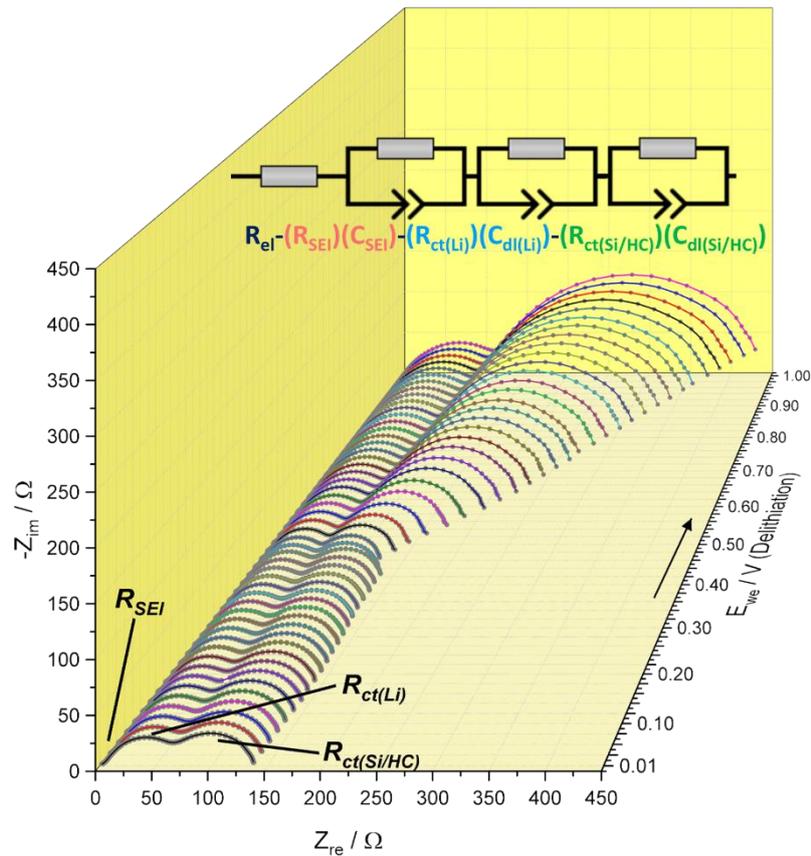


Figura 8: Nyquist plot ottenuti dalle misurazioni e riportati in funzione del potenziale di delitiazione, con relativo circuito equivalente impiegato per il fit.

Durante la fase di delitiazione si ha un comportamento analogo ed esattamente opposto rispetto a quanto accade in litiazione, con il semicerchio a più basse frequenze relativo al trasferimento di carica del materiale che progressivamente aumenta in diametro all'aumentare del potenziale, ovvero al diminuire del grado di litiazione.

Anche in questo caso, è stata calcolata la funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento, la cui evoluzione al variare del potenziale è riportata in **Figura 9**.

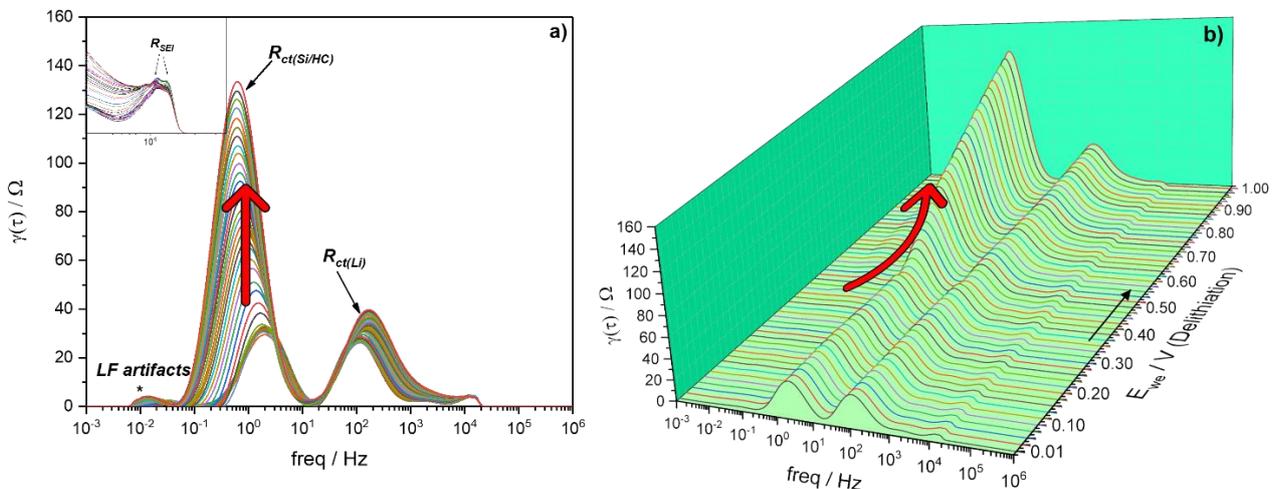


Figura 9: a) Distribuzione dei tempi di rilassamento e b) sua evoluzione al diminuire del grado di litiazione.

Come è possibile notare dai grafici ottenuti, la resistenza associata allo strato di passivazione rimane anche in questo caso costante nell'arco dell'intera delitiazione, con valori molto bassi. L'incremento di intensità del picco relativo al trasferimento di carica del composito conferma quanto osservato nei Nyquist plot, mostrando un incremento più pronunciato al potenziale di circa 0.5V. La resistenza minore a bassi potenziali e il suo progressivo incremento sono analogamente spiegati dal fatto che ai bassi potenziali di partenza si hanno i processi redox del materiale, per cui la conducibilità risulta essere massima; salendo poi a potenziali maggiori, la resistenza al trasferimento di carica aumenta in concomitanza con il termine del processo di delitiazione del materiale. Anche in questo caso, l'ulteriore picco presente a frequenze molto basse è stato identificato come un artefatto dovuto alla rimozione del contributo diffusivo.

I valori di resistenza al trasferimento di carica del materiale anodico sono infine stati correlati ai segnali redox caratteristici registrati in voltammetria ciclica, sia per il processo di litiazione che per quello di delitiazione, al fine di confermare ulteriormente la validità dei dati ottenuti. La sovrapposizione del trend della resistenza con i segnali ottenuti in precedenza da voltammetria è mostrata in **Figura 10**.

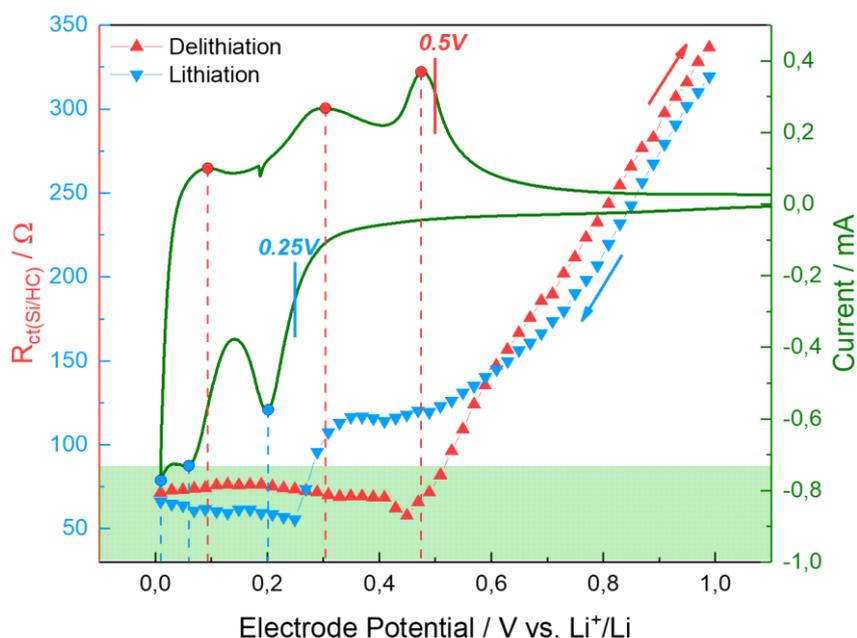


Figura 10: Sovrapposizione dell'andamento della resistenza al trasferimento di carica in litiazione (blu) e delitiazione (rosso) con i segnali della voltammetria ciclica.

Confrontando l'andamento della resistenza al trasferimento di carica al variare del potenziale, è possibile notare un andamento in scarica paragonabile a quello in carica (a meno di uno spostamento sull'asse dei potenziali dovuto alle opposte polarizzazioni in fase di carica e scarica), indice dunque di un'ottima reversibilità del processo nell'arco del singolo ciclo. Infatti, osservando la sovrapposizione con la voltammetria ciclica, è possibile correlare i cambi di pendenza repentini a 0.25V in litiazione e 0.5V in delitiazione (già evidenziati sia nei Nyquist plot che nella funzione DRT) con i potenziali di inizio e fine dell'attività elettrochimica principale del composito, entro la quale si evidenziano i valori di resistenza minimi (zona evidenziata in verde), confermando dunque i dati ottenuti dalle misure SPEIS/DRT.

1.3 Caratterizzazioni strutturali, interfacciali e cinetiche di elettrodi compositi a base di Fe_3O_4/rGO in celle Na-ione

1.3.1 Evoluzione delle caratteristiche strutturali – Raman ex-situ

Date le variazioni strutturali dovute al processo di conversione, misure di spettroscopia Raman ex-situ sono state effettuate al primo ciclo su elettrodi a diversi stati di carica (SoC) al fine di valutare l'evoluzione strutturale dell'ossido e la reversibilità del processo di conversione nell'arco del singolo ciclo, monitorando dunque l'evoluzione dei picchi caratteristici del materiale. I potenziali di riferimento sono stati scelti sulla base del profilo di potenziale ottenuto al primo ciclo, come mostrato in **Figura 11**.

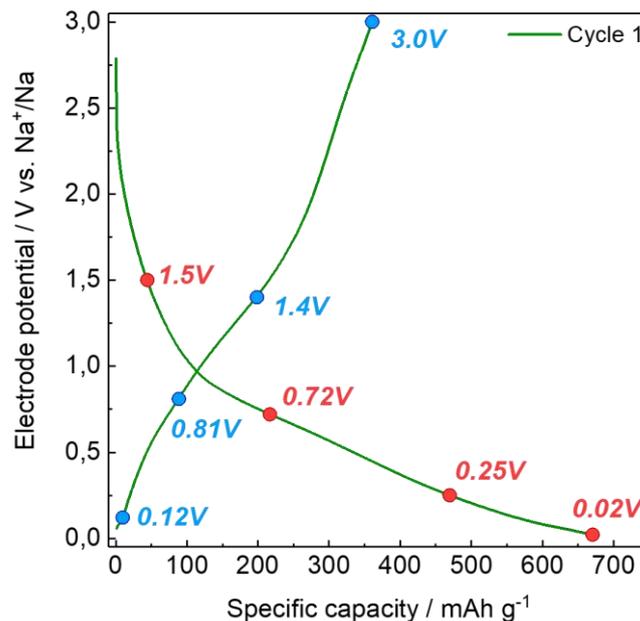


Figura 11: Potenziali di acquisizione (rosso = sodiazione; blu = desodiazione) degli spettri Raman.

I punti scelti durante la sodiazione corrispondono ai potenziali di pre-formazione del SEI (1.5V); formazione del SEI e contemporanea conversione di Fe_3O_4 a Fe^0 (0.72V); pre-sodiazione della matrice rGO (0.25V); sodiazione della matrice rGO (0.02V). I punti scelti durante desodiazione corrispondono invece a desodiazione della matrice rGO (0.12V), conversione di Fe^0 a Fe^{2+} (0.81V), conversione di Fe^{2+} a Fe^{3+} (1.5V) e desodiazione completa (3.0V) [21,22].

In **Figura 12** sono riportati gli spettri Raman acquisiti ai diversi potenziali in fase di sodiazione.

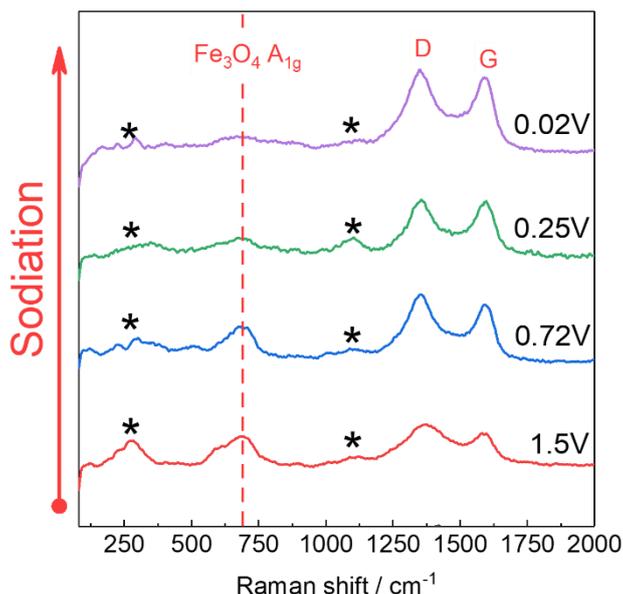


Figura 12: Spettri Raman ex-situ effettuati in sodiazione

Durante il processo di sodiazione del materiale sono ben visibili i segnali relativi alle bande D e G caratteristiche dei materiali carboniosi, relative dunque alla matrice rGO, e il segnale a 667 cm^{-1} relativo alla modalità di vibrazione A_{1g} caratteristico dell'ossido Fe_3O_4 . I segnali a circa 250 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , indicati con (*), sono relativi a residui sia inorganici (es. Na_2CO_3) che organici (es. carbonati alchilici) del SEI [23–25]. Durante il processo di sodiazione, il picco relativo a Fe_3O_4 risulta essere ben visibile nei primi potenziali di acquisizione ($E > 0.72\text{V}$), con una tendenza a diminuire progressivamente in intensità man mano che il grado di sodiazione aumenta, fino a diventare una piccola gobba allargata allo stato di completa sodiazione (0.02V). La tendenza del picco a scomparire conferma la conversione da Fe_3O_4 a Fe^0 e Na_2O , tuttavia la presenza del picco A_{1g} anche a potenziali di sodiazione completa indica che la reazione di conversione non giunge a completamento, come confermato da una capacità specifica pratica minore della teorica [2].

Gli spettri Raman acquisiti durante desodiazione sono mostrati in Figura 13.

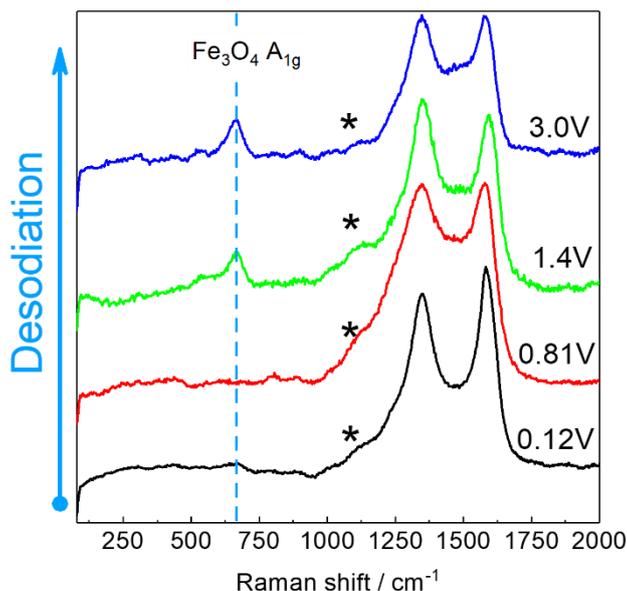


Figura 13: Spettri Raman ex-situ effettuati in desodiazione.

Come si nota dagli spettri ottenuti, durante il processo di desodiazione si ha un comportamento esattamente inverso: in particolare, ai potenziali più alti ($E > 1.4V$) è possibile osservare la crescita progressiva del picco A_{1g} associato a Fe_3O_4 , che suggerisce dunque l'ossidazione di Fe^0 agli stati di ossidazione misti Fe^{2+}/Fe^{3+} , confermando la reversibilità del processo di conversione.

1.3.2 Evoluzione delle caratteristiche interfaciali – PEIS

Al fine di valutare la variazione delle polarizzazioni nell'arco di 100 cicli di carica/scarica e di verificare ulteriormente la reversibilità del processo di sodiazione, misure di impedenza elettrochimica sono state effettuate durante sodiazione ad un potenziale target di 0.5V al secondo ciclo e ogni 10 cicli.

In **Figura 14** sono mostrati i Nyquist plot ottenuti dalle misure di impedenza e il relativo fit ottenuto tramite modellazione di un circuito equivalente (ECM) adatto a rappresentare i processi chimico-fisici che avvengono alle interfacce. Il circuito equivalente adottato al secondo ciclo è analogo a quello adottato precedentemente per il composito CCDHC/Si.

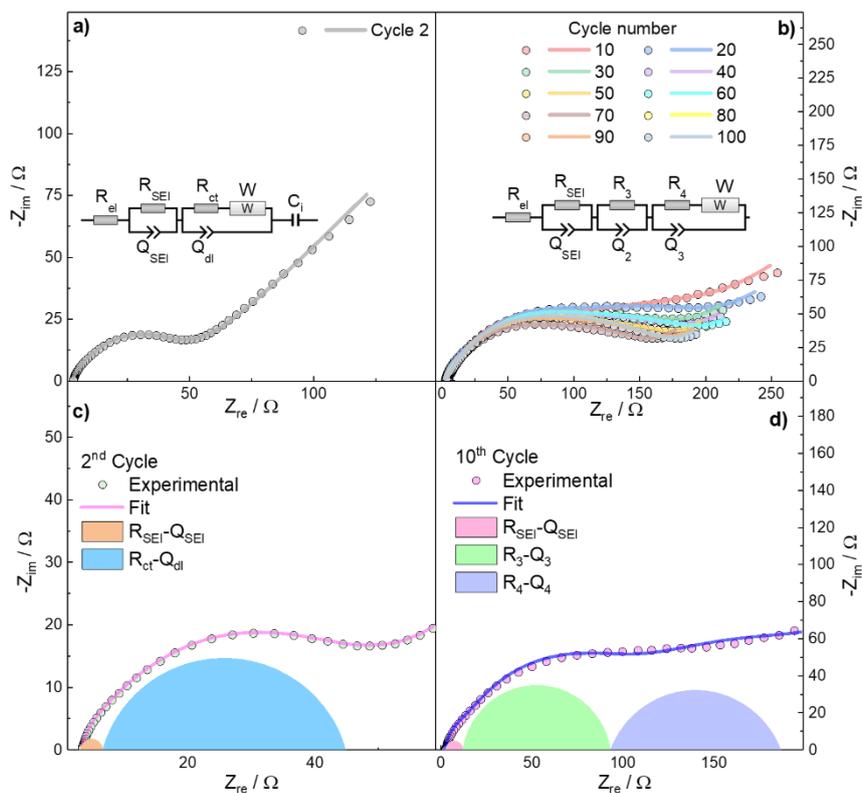


Figura 14: a) Nyquist plot ottenuti dalle misurazioni per il secondo ciclo e b) ogni 10 cicli con relativi circuiti equivalenti; c) Fit del secondo ciclo e d) ogni 10 cicli.

Successivamente al secondo ciclo, è possibile notare che i Nyquist plot ottenuti presentano un cambiamento sostanziale nella forma, che ha reso necessario adottare un circuito equivalente diverso: il semicerchio relativo al processo di trasferimento di carica, (R_{ct})(C_{dl}), è stato deconvoluto in due contributi, rispettivamente denominati (R_3)(C_3) e (R_4)(C_4). Questo comportamento può essere spiegato dalla formazione irreversibile di un denso strato di Na_2O sul materiale attivo durante la reazione di conversione, che agisce come una barriera per il trasporto di carica [26]. Questo fenomeno è in accordo con quanto osservato dalle misurazioni Raman *ex-situ*, in quanto la formazione di questo ulteriore strato isolante aumenterebbe la polarizzazione dell'elettrodo portando la cella a raggiungere il limite di potenziale inferiore (0.02V) prima che la reazione di conversione giunga a completamento.

L'evoluzione dei valori di impedenza all'aumentare del numero di cicli di carica/scarica è mostrata in **Figura 15**, mostrando anche i contributi separati di R_3 e R_4 rispetto alla R_{ct} totale.

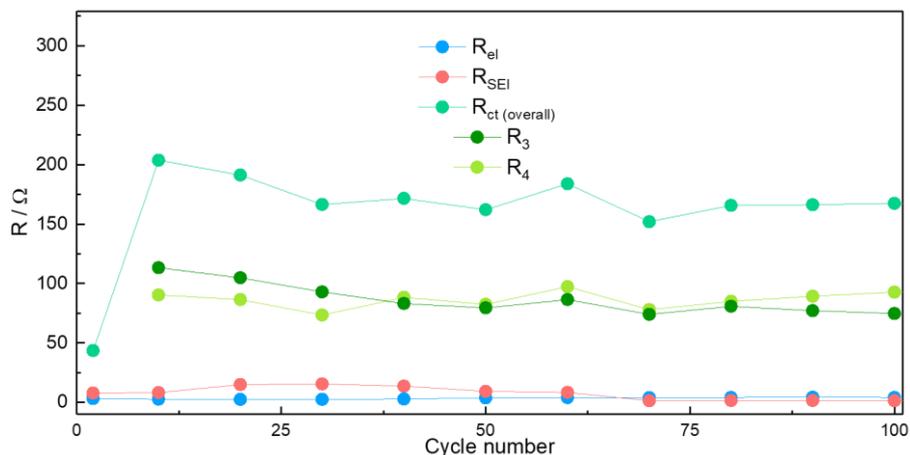


Figura 15: Evoluzione delle impedenze all'aumentare del numero di cicli.

Dai valori di resistenza ottenuti, risulta evidente come la resistenza della soluzione elettrolitica abbia valori molto bassi ed una tendenza costante nell'arco della vita ciclica di interesse. La resistenza associata allo strato di passivazione mostra una tendenza crescente nei primi cicli, dovuta probabilmente a rottura e riformazione del SEI, che causa un'efficienza coulombica inizialmente bassa [2]; tuttavia, l'incremento dell'efficienza nei cicli successivi è indice di una progressiva stabilizzazione dello strato di passivazione, confermata dallo stabilizzarsi dei valori di resistenza ad esso associati. Infine, la resistenza associata al trasferimento di carica totale per il processo di conversione cresce in maniera molto importante dopo il secondo ciclo, a seguito della formazione della matrice di Na_2O sulla superficie del materiale attivo, con una tendenza a stabilizzarsi dopo circa 60 cicli.

1.3.3 Evoluzione delle caratteristiche cinetiche – SPEIS

Al fine di verificare l'integrità interfacciale nell'arco del singolo ciclo, misure di impedenza elettrochimica in funzione del potenziale sono state effettuate nel range 0.02V-2.5V con un intervallo di campionamento di 0.25V durante le prime fasi della sodiazione (da 2.5V a 1.25V) e di 0.05V nelle fasi di maggiore attività elettrochimica (da 1.25V a 0.02V), investigando in particolar modo l'evoluzione della resistenza al trasferimento di carica durante il processo di sodiazione. In **Figura 16** sono mostrati i Nyquist plot ottenuti, riportati in funzione del potenziale di sodiazione.

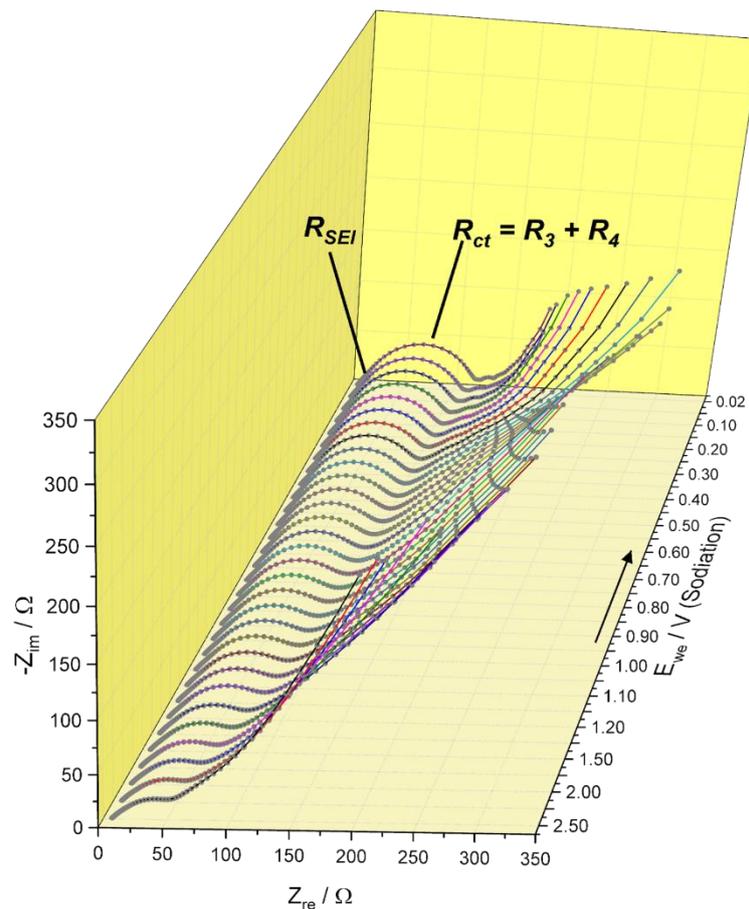


Figura 16: Nyquist plot ottenuti dalle misurazioni e riportati in funzione del potenziale di sodiazione.

Come appare evidente, il semicerchio a più basse frequenze relativo al trasferimento di carica totale per il processo di conversione tende ad aumentare in diametro al diminuire del potenziale, ovvero all'aumentare del grado di sodiazione.

Il comportamento mostrato è indicativo della formazione dello strato di Na_2O all'avanzare del processo di conversione, ed è dunque in accordo con quanto osservato sia nelle misure di spettroscopia Raman ex-situ, sia nelle misure di impedenza a diversi cicli di carica/scarica.

2 Conclusioni

In questo rapporto tecnico sono state studiate in dettaglio le caratteristiche strutturali, interfacciali e cinetiche di elettrodi composti a base di CCDHC/Si per semicelle Li-ione e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ per semicelle Na-ione, valutando l'evoluzione e la reversibilità di questi parametri non solo nel singolo ciclo di carica/scarica ma anche nell'arco di una vita ciclica più lunga (100 cicli di carica/scarica). Per il composito CCDHC/Si, le analisi tramite spettroscopia Raman ex-situ al primo ciclo hanno mostrato una certa reversibilità del processo di litiazione/delitiazione. In particolare, un'elevata reversibilità è stata osservata per la matrice carboniosa, la cui litiazione procede secondo un meccanismo misto adsorbimento-intercalazione che genera una diminuzione delle caratteristiche bande D e G, con quest'ultima che diminuisce in modo più marcato; le due bande compaiono nuovamente durante delitiazione, evidenziando dunque un processo reversibile. È stato inoltre evidenziato come il processo di alligazione porti ad amorfizzazione del silicio durante la prima litiazione, con il picco 1TO caratteristico che gradualmente diminuisce di intensità fino a quasi scomparire; nonostante la permanenza, seppur minima, di parte del silicio rimasto inattivo, nel processo di delitiazione si osserva un allargamento del picco dovuto probabilmente alla parziale sovrapposizione con il segnale del

silicio amorfo formatosi a seguito della prima litiazione, confermando l'avvenuta amorfizzazione tipica di questo materiale al primo ciclo.

Misure di impedenza effettuate al primo ciclo e ogni 10 cicli mostrano come le polarizzazioni dei processi che avvengono alle interfacce tendano ad assumere un andamento costante all'aumentare dei cicli, con una formazione dello strato di passivazione stabile dopo il primo ciclo; la resistenza al trasferimento di carica ha un andamento leggermente crescente, con una tendenza a stabilizzarsi progressivamente. Infine, dalle misure di impedenza con protocollo "staircase" effettuate al ciclo 10 e dal successivo calcolo della funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento, è stato possibile valutare l'evoluzione delle polarizzazioni in funzione della variazione di potenziale, evidenziando un'ottima reversibilità del processo di trasferimento di carica tra la fase di litiazione e la successiva delitiazione, supportata da correlazione con i segnali redox caratteristici evidenziati in voltammetria ciclica.

Anche per il composito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, le caratterizzazioni strutturali Raman ex-situ hanno mostrato una buona reversibilità del processo di conversione a carico di Fe_3O_4 , evidenziata dalla progressiva diminuzione del picco A_{1g} caratteristico durante sodiazione e dalla sua riformazione durante desodiazione. Tuttavia, il segnale durante sodiazione non scompare totalmente, indicando che il processo di conversione non giunge a completamento. Questo comportamento è stato approfondito tramite misure di impedenza al secondo ciclo e ogni 10 cicli, che hanno evidenziato una variazione sostanziale della resistenza dovuta al trasferimento di carica; il comportamento evidenziato è probabilmente dovuto alla formazione di un denso strato isolante di Na_2O a seguito della prima sodiazione, che agisce da ulteriore barriera per il trasferimento di carica. Questo strato genera un aumento della polarizzazione della cella, portandola al raggiungimento del cut-off inferiore prima del completamento del processo di conversione. Dall'evoluzione delle polarizzazioni all'aumentare del numero di cicli, risulta evidente che lo strato isolante di Na_2O causi un incremento della resistenza al trasferimento di carica dopo il secondo ciclo, con una tendenza però a stabilizzarsi progressivamente. Infine, dalle misure di impedenza con protocollo "staircase" effettuate al ciclo 10, è stato possibile valutare l'evoluzione delle polarizzazioni in funzione della variazione di potenziale, evidenziando un aumento della resistenza al trasferimento di carica indicativo della formazione della matrice isolante di Na_2O , ad ulteriore supporto delle analisi Raman ex-situ e delle misure di impedenza a diversi cicli di carica/scarica.

3 Riferimenti Bibliografici

1. F. Nobili, L. Sbrascini, L. Bottoni, A. Staffolani, H. Darjazi, R. Tossici, "Utilizzo di Hard Carbon come materiali attivi o come matrici in anodi compositi per celle Li-ione", Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità, Report LA58_1.
2. F. Nobili, L. Bottoni, A. Staffolani, L. Sbrascini, H. Darjazi, R. Tossici, "Ottimizzazione delle formulazioni di elettrodi ed elettroliti per celle Li-ione e celle Na-ione", Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità, Report LA58_2.
3. D. Larcher, J.M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nature Chemistry*, 7 (2015), pp. 19–29.
4. F. Knobloch, S. V. Hanssen, A. Lam, H. Pollitt, P. Salas, U. Chewprecha, M.A.J. Huijbregts, J.F. Mercure, "Net emission reductions from electric cars and heat pumps in 59 world regions over time", *Nature Sustainability*, 3 (2020), pp. 437–447.
5. W.J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 196 (2011), pp. 13–24.
6. A. Franco Gonzalez, N.-H. Yang, R.-S. Liu, "Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and

Perspectives", *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017), pp. 27775–27787.

7. F. Dou, L. Shi, G. Chen, D. Zhang, "Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Electrochemical Energy Reviews*, 2 (2019), pp. 149-198.
8. G.A. Blengini, C.E.L. Latunussa, U. Eynard, C. Torres de Matos, D. Wittmer, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, "European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials" Final Report, 2020.
9. M.Á. Muñoz-Márquez, D. Saurel, J.L. Gómez-Cámer, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, T. Rojo, "Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation", *Advanced Energy Materials*, 7 (2017), pp. 1–31.
10. M. Sawicki, L.L. Shaw, "Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries", *RSC Advances*, 5 (2015), pp. 53129–53154.
11. Y. Jiang, M. Hu, D. Zhang, T. Yuan, W. Sun, B. Xu, M. Yan, "Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes", *Nano Energy*, 5 (2014), pp. 60–66.
12. X. Deng, Z. Chen, Y. Cao, "Transition metal oxides based on conversion reaction for sodium-ion battery anodes", *Materials Today Chemistry*, 9 (2018), pp. 114–132.
13. F. Maroni, G. Carbonari, F. Croce, R. Tossici, F. Nobili, "Anatase TiO₂ as a Cheap and Sustainable Buffering Filler for Silicon Nanoparticles in Lithium-Ion Battery Anodes", *ChemSusChem*, 10 (2017), pp. 4771–4777.
14. N. Wang, Q. Liu, B. Sun, J. Gu, B. Yu, W. Zhang, D. Zhang, "N-doped catalytic graphitized hard carbon for high-performance lithium/sodium-ion batteries", *Scientific Reports*, 8 (2018), pp. 1–8.
15. J.J. Wu, W.R. Bennett, "Fundamental investigation of Si anode in Li-ion cells", *IEEE Energytech*, (2012), pp. 1–5.
16. X. Yu, F. Xue, H. Huang, C. Liu, J. Yu, Y. Sun, X. Dong, G. Cao, Y. Jung, "Synthesis and electrochemical properties of silicon nanosheets by DC arc discharge for lithium-ion batteries", *Nanoscale*, 6 (2014), pp. 6860–6865.
17. K. Kang, H.S. Lee, D.W. Han, G.S. Kim, D. Lee, G. Lee, Y.M. Kang, M.H. Jo, "Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three-dimensional Li-ion battery", *Applied Physics Letters*, 96 (2010).
18. X.Q. Cheng, H.J. Li, Z.X. Zhao, Y.Z. Wang, X.M. Wang, "The use of in-situ Raman spectroscopy in investigating carbon materials as anodes of alkali metal-ion batteries", *New Carbon Materials*, 36 (2021), pp. 93–105.
19. J. Nanda, M.K. Datta, J.T. Remillard, A. O'Neill, P.N. Kumta, "In situ Raman microscopy during discharge of a high capacity silicon-carbon composite Li-ion battery negative electrode", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), pp. 235–237.
20. A. Krause, O. Tkacheva, A. Omar, U. Langklotz, L. Giebeler, S. Dörfler, F. Fauth, T. Mikolajick, W.M. Weber, "In Situ Raman Spectroscopy on Silicon Nanowire Anodes Integrated in Lithium Ion Batteries", *Journal of Electrochemical Society*, 166 (2019), pp. A5378–A5385.
21. P.R. Kumar, Y.H. Jung, K.K. Bharathi, C.H. Lim, D.K. Kim, "High capacity and low cost spinel Fe₃O₄ for the Na-ion battery negative electrode materials", *Electrochimica Acta*, 146 (2014), pp. 503–510.
22. Y.X. Wang, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, "Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage", *Carbon*, 57 (2013), pp. 202–208.
23. M.H. Brooker, J.B. Bates, "Raman and Infrared Spectral Studies of Anhydrous Li₂CO₃ and Na₂CO₃", *Journal of Chemical Physics*, 11 (1971), p. 4788.
24. J. Nanda, G. Yang, T. Hou, D.N. Voylov, X. Li, R.E. Ruther, M. Naguib, K. Persson, G.M. Veith, A.P. Sokolov, "Unraveling the Nanoscale Heterogeneity of Solid Electrolyte Interphase Using Tip-

Enhanced Raman Spectroscopy", *Joule*, 3 (2019), pp. 2001–2019.

25. C.T. Lee, M.S. Odziemkowski, D.W. Shoesmith, "An In Situ Raman-Electrochemical Investigation of Carbon Steel Corrosion in $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, Na_2SO_4 , and NaCl Solutions", *Journal of Electrochemical Society*, 153 (2006), p. B33.
26. D. Dixon, M. Ávila, H. Ehrenberg, A. Bhaskar, "Difference in Electrochemical Mechanism of SnO_2 Conversion in Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: Combined in Operando and Ex Situ XAS Investigations", *ACS Omega*, 4 (2019), pp. 9731–9738.

4 Abbreviazioni ed acronimi

CCDHC – Corn-Cob-Derived Hard Carbon / Hard Carbon derivato da Tutoli di Mais

rGO – reduced Graphene Oxide / Grafene Ossido ridotto

LIBs – Lithium-ion Batteries / Batterie Litio-ione

EVs – Electric Vehicles / Veicoli Elettrici

PHEVs – Plug-in Hybrid Electric Vehicles / Veicoli Elettrici Ibridi Plug-in

SIBs – Sodium-ion Batteries / Batteri Sodio-ione

(S)(P)EIS – (Staircase) (Potentiostatic) Electrochemical Impedance Spectroscopy / Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (Potenziostatica) (Staircase)

DRT – Distribution of Relaxation Times / Distribuzione dei Tempi di Rilassamento

CS/CA – Chitosan/Acido Citrico

PAA – Acido Poliacrilico

EC – Etilen Carbonato

DMC – Dimetil Carbonato

VC – Vinilen Carbonato

PC – Propilen Carbonato

SoC – State of Charge / Stato di Carica

SEI – Solid Electrolyte Interphase

ECM – Equivalent Circuit Modelling / Modellazione del Circuito Equivalente

Curriculum scientifico del gruppo di ricerca

Il gruppo di ricerca coordinato dal Prof. Francesco Nobili della Sezione di Chimica della Scuola di Scienze e Tecnologie svolge le sue attività presso il Laboratorio dei materiali per l'accumulo elettrochimico di energia (LabMATES), nel centro di ricerca ChIP (Chemistry Interdisciplinary Project) dell'Università di Camerino, ed è attualmente costituito da due professori associati, un ricercatore post-doc e cinque dottorandi di ricerca.

Le principali tematiche di ricerca riguardano lo sviluppo e la caratterizzazione chimico-fisica di materiali avanzati per dispositivi elettrochimici di accumulo e conversione, quali batterie Li-ione (LIBs), batterie Na-ione (NIBs), celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEMFCs) e celle ad ossidi solidi (SOFCs). Tali dispositivi giocano un ruolo fondamentale come tecnologie abilitanti per la transizione alle energie rinnovabili e la mitigazione dei cambiamenti climatici.

Una particolare attenzione è rivolta alla sostenibilità delle sintesi e dei processi di preparazione degli elettrodi, grazie alla ricerca di soluzioni economiche, a basso impatto ambientale, e che richiedono materie prime largamente disponibili, anche da economia circolare.

Il gruppo vanta inoltre esperienza di lungo termine nell'ambito delle caratterizzazioni dei processi interfacciali mediante tecniche elettrochimiche a corrente e a potenziale controllato, in particolare spettroscopia di impedenza elettrochimica con metodi dei circuiti equivalenti e della distribuzione dei tempi di rilassamento.

Il gruppo collabora su questi temi di ricerca Unicam nell'ambito di progetti nazionali ed europei. Il gruppo aderisce alla Piattaforma Tematica di Ateneo Unicam SUSMED – Sustainable and smart energy development e al network nazionale GISEL – Gruppo italiano sistemi di accumulo elettrochimico di energia, e vanta collaborazioni di ricerca con numerose istituzioni nazionali e straniere, e con aziende tra la quali AEA, MIDAC, FAAM.

Il coordinatore del gruppo di ricerca, prof. Francesco Nobili, è Professore Associato in Chimica Fisica ed è autore di 75 pubblicazioni su riviste scientifiche peer-review (h-index = 28, ~2200 citazioni complessive). Sono di seguito riportate alcune recenti pubblicazioni sui temi inerenti la collaborazione 'Materiali anodici per batterie Na-/Li-ione'.

2022 M. Zarrabeitia, F. Nobili, O. Lakuntza, J. J. Carrasco, T. Rojo, M. Casas-Cabanas, M.A. Muñoz-Márquez. Role of the voltage window on the capacity retention of P2-Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. NATURE COMMUNICATIONS CHEMISTRY, vol. 5, 11, doi: 10.3390/s42004-022-00628-0.

2021 A. Staffolani, H. Darjazi, G. Carbonari, F. Maroni, S. Gabrielli, F. Nobili. Fe₃O₄/Graphene Composite Anode Material for Fast-Charging Li-Ion Batteries. MOLECULES, vol. 26, 4316, doi: 10.3390/molecules26144316.

2020 Maroni F., Bruni P., Suzuki N., Aihara Y., Gabrielli S., Carbonari G., Agostini M., Branchi M., Ferrari S., Navarra M. A., Brutti S., Matic A., Nobili F., Croce F. Highly Stable Fe₃O₄/C Composite: A Candidate Material for All Solid-State Lithium-Ion Batteries. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 167, 070556, doi: 10.1149/1945-7111/ab80ce.

2020 H. Darjazi, A. Staffolani, L. Sbrascini, L. Bottoni, R. Tossici, F. Nobili. Sustainable Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries Based on Coffee Ground-Derived Hard Carbon and Green Binders. ENERGIES, vol. 13 (23), 6216, doi: 10.3390/en13236216.

2019 G. Carbonari, F. Maroni, S. Gabrielli, A. Staffolani, R. Tossici, A. Palmieri, F. Nobili. Synthesis and Characterization of Vanillin-Templated Fe₂O₃ Nanoparticles as a Sustainable Anode Material for Li-Ion Batteries. CHEMELECTROCHEM, vol. 6, p. 1915-1920, doi: 10.1002/celc.201900189.

2018 M. Zarrabeitia, E. Gonzalo, M. Pasqualini, M. Ciambezi, O. Lakuntza, F. Nobili, A. Trapananti, A. Di Cicco, G. Aquilanti, K.A. Nebil J.M. López del Amo, J. Carrasco, M.A. Muñoz-Márquez, T. Rojo. Unraveling the role of Ti in the stability of positive layered oxide electrodes for rechargeable Na-ion batteries. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY. A, vol. 7, p. 14169-14179, ISSN: 2050-7488, doi: 10.1039/C9TA02710F.