



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi di catalizzatori bifunzionali per batterie Litio-Aria.

Julia Amici. Carlotta Francia. Silvia Bodoardo

SINTESI DI CATALIZZATORI BIFUNZIONALI PER BATTERIE LITIO-ARIA.

Julia Amici. Carlotta Francia. Silvia Bodoardo

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT), Politecnico di Torino, C.so Duca degli Abruzzi 24 - 10129 Torino, Italia

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - 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: *LA79 - Sintesi di membrane polimeriche per batterie post litio-ione 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Proisini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-POLITO per una attività di ricerca dal titolo: *“Protezione anodica e membrane polimeriche per batterie litio-aria”*

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Margherita Moreno

Responsabile scientifico UNICAM: Prof.ssa Silvia Bodoardo

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI DEI MATERIALI	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI	5
2.3 RISULTATI SPERIMENTALI.....	7
3 CONCLUSIONI	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	20

Sommario

In questo lavoro si riporta un processo di sintesi semplice, completamente sostenibile ed economico per nucleare in situ nanoparticelle di SnO_2 sulla superficie di un carbonio commerciale C-ENERGY TM Super C45 (Imerys Graphite & carbonio) attraverso una sintesi in situ. Tale sintesi è stata effettuata mediante impregnazione a umido senza alcun trattamento acido o processo ad alta temperatura. Dopo una precisa valutazione dell'attività catalitica del materiale composito ottenuto, dimostriamo i vantaggi per il processo ORR, e utilizziamo il materiale per preparare catodi ad aria su uno gas diffusion layer (GDL) commerciale. Rispetto ai catodi ad aria non catalizzati ma contenenti solo C45, i catodi $\text{SnO}_2@C45$ ottenuti portano alla formazione di prodotti di con morfologia diversa, che risultano essere più reversibili, consentendo una ridotta sovratensione e quindi migliori prestazioni di durante i cicli di carica/scarica anche a densità di corrente di $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ con una durata superiore a oltre 1250 h di funzionamento imponendo una capacità fissa di $2,5 \text{ mAh cm}^{-2}$.

1 Introduzione.

La carenza di fonti di energia non rinnovabili e la consapevolezza sempre crescente dei problemi associati "global warming", le tecnologie efficienti di accumulo di energia sembrano essere la soluzione più affidabile [1]. La batteria agli ioni di litio, ampiamente studiata e disponibile sul mercato per molteplici applicazioni sta ormai raggiungendo i suoi limiti e mentre molti studi sono ancora in corso, ad esempio su nuovi materiali catodici [2] e sullo sviluppo di celle allo stato solido con il litio metallico all'anodo [3], la batteria agli ioni di litio non rappresenta da sola un'opzione praticabile verso la transizione energetica [4]. La batteria litio-ossigeno (Li-O₂) basata sulla reazione elettrochimica $2\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ ($E^0 = 2,96 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) è riconosciuta come una alternativa promettente per l'accumulo di energia, principalmente per la sua elevata densità di energia teorica di 3505 Wh kg^{-1} , 10 volte superiore a quella delle batterie agli ioni di litio e paragonabile a quella della benzina, nonché alla sua capacità di ottenere il materiale attivo catodico, l'ossigeno, direttamente dall'aria [5–8]. Tuttavia, ci sono alcuni problemi che devono essere ancora risolti prima che questa tecnologia possa effettivamente rappresentare una realtà industriale. Infatti si riscontrano sovratensioni elevate, valori bassi di capacità pratica, cinetiche lente e durata breve della batteria. Le ragioni di questi inconvenienti sono molteplici, ma una delle più importanti risiede nella natura del tipico prodotto di scarica: il perossido di litio, Li₂O₂, che possiede una cinetica di trasferimento di carica lenta, richiedendo quindi un alto potenziale per la sua decomposizione, con conseguente scarsa efficienza energetica [9]. Inoltre, alle elevate tensioni di carica si associano reazioni parassite, come la decomposizione dell'elettrolita o l'ossidazione del carbonio presente nel catodo, che generano prodotti di reazione collaterali, alcuni dei quali sono isolanti. In quest'ottica si inquadra il lavoro svolto all'interno dell'Accordo di Programma. Infatti, il design del catodo è la chiave di volta per "l'upscaling" delle batterie Li-O₂. Molti studi sono stati condotti sui catalizzatori della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) e sulla reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). I metalli nobili e i loro ossidi, come Pt [10], Ru [11], Pd [12], RuO₂ [13] hanno ampiamente dimostrato la loro efficienza come catalizzatori bifunzionali; tuttavia, il loro costo e la loro scarsità non li qualificano come soluzioni adeguate per il scala industriale. Considerando i metalli non preziosi, il Co e i suoi ossidi rappresenta l'elemento di maggior successo nel campo, sia per ORR che per OER, [14–17], tuttavia il Co è ufficialmente classificato come elemento critico, sia per la sua scarsità e sia per come viene estratto, e quindi il suo uso dovrebbe essere evitato il più possibile. Un altro metallo di transizione di interesse per questa applicazione è il Mo, lavori recenti hanno mostrato risultati davvero interessanti di catalizzatori bifunzionali a base di Mo [1,18–20], anche i processi di sintesi risultano piuttosto complicati e costosi sia dal punto di vista economico che da quello del consumo energetico. Tra gli ossidi dei metalli, il diossido di stagno (SnO₂) ha numerose applicazioni: nel rilevamento dei gas grazie alla sua forte interazione con l'O₂ [8,21], così come nelle batterie agli ioni di litio, dove manifesta un'elevata capacità di accumulo del litio e eccellenti prestazioni elettrochimiche [7,22,23], inoltre SnO₂ è una materia prima a basso costo. Recentemente l'SnO₂ è stato utilizzato come catalizzatore per promuovere l'ORR e l'OER nei catodi ad aria per celle Li-O₂ [7,8,24,25]. Tuttavia, per ottenere nanoparticelle di SnO₂ su una matrice conduttiva, tutti i metodi riportati prevedono tecniche di sintesi quali magnetron sputtering o calcinazioni ad alta temperatura. In questo modo si perde il vantaggio dell'utilizzo di un precursore a basso costo date le sintesi costose e complicate.

In questo lavoro abbiamo deciso di utilizzare un processo di sintesi semplice, completamente sostenibile ed economico precedentemente riportato dal nostro gruppo [23] per nucleare in situ nanoparticelle di SnO₂ sulla superficie di un carbonio commerciale C-ENERGY TM Super C45 (Imerys Graphite & carbonio) attraverso una sintesi in situ. Tale sintesi è stata effettuata mediante impregnazione a umido senza alcun trattamento acido o processo ad alta temperatura. Dopo una precisa valutazione dell'attività catalitica del materiale composito ottenuto, dimostriamo i vantaggi per il processo ORR, e utilizziamo il materiale per preparare catodi ad aria su uno gas diffusion layer commerciale. Rispetto ai catodi ad aria non catalizzati ma contenenti solo C45, i catodi SnO₂@C45 ottenuti portano alla formazione di prodotti di con morfologia diversa, *film-like*, e risultano essere più reversibili, consentendo una ridotta sovratensione e quindi migliori prestazioni di durante i cicli di carica/scarica anche a densità di corrente di $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ portando all'ottenimento di 70 cicli

di scarica/carica con una durata superiore a oltre 1250 h di funzionamento imponendo una capacità fissa di 2,5 mAh cm⁻².

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi dei materiali

Come precedentemente riportato [23], la sintesi di SnO₂@C45 consiste in due semplici passaggi: deposizione in situ di SnO₂ su C45 seguita dall'eliminazione dell'impurezza. La deposizione in situ di SnO₂ è stata ottenuta versando una soluzione acquosa di SnCl₂ • 2H₂O (purezza > 98%, Sigma-Aldrich) su C45 commerciale (TIMCAL C-ENERGY TM Super C45-Imerys) per ottenere un fango semisolido con un rapporto di massa pari a Sn /C = 2/3. Tipicamente, 1,2 g di SnCl₂ • 2H₂O sono stati sciolti in 12 g di acqua Milli-Q® per ottenere una sospensione lattiginosa al 9,0% in peso (pH = 1,74). Alla sospensione sono stati quindi aggiunti sotto agitazione a temperatura ambiente 2,0 g di C45. Infine, il fango è stato essiccato per una notte a 80°C, per ottenere il materiale grezzo SnO₂@C45. Nella seconda fase, la rimozione delle impurezze è stata effettuata lavando il campione con acqua e centrifugando (10,000 rpm per 15 min) più volte fino a raggiungere un valore di pH intorno a 4,0. Il prodotto così ottenuto è stato essiccato per una notte a 80°C e successivamente è indicato come SnO₂@C45.

2.2 Caratterizzazione dei materiali

La stabilità termica e la quantità di SnO₂ sono state rilevate attraverso misure termogravimetriche condotte in aria da temperatura ambiente a 800 °C, alla velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹ utilizzando un modello per l'analisi TGA di tipo SETARAM 92.

L'analisi ai raggi X (XRD) è stata eseguita da un diffrattometro PANalytical X'Pert (radiazione Cu K α). I dati sono stati raccolti con un rivelatore a stato solido 2D (PIXcel) da 10° a 80° con una dimensione dello step di 0,026°s⁻¹.

L'analisi di microscopia FESEM è stata eseguita con uno strumento Zeiss SUPRA TM 40 con colonna Gemini e punta di emissione di campo Schottky (tungsteno a 1800 K). Le acquisizioni sono state effettuate con una tensione di accelerazione di 3 kV e una distanza di lavoro (WD) compresa tra 2,1 e 8,5 mm, con ingrandimenti fino a 1000 Kx.

L'analisi al microscopio elettronico a scansione/trasmissione (S/TEM) è stata eseguita utilizzando uno strumento Thermo Scientific TM Talos F200X.

Per valutare l'attività catalitica del materiale, è stato preparato un inchiostro con 5 mg di materiale attivo (C45 o SnO₂@C45), 833 μ L di acqua deionizzata, 167 μ L di isopropanolo e 20 μ L di soluzione di Nafion al 5%. La soluzione è stata sottoposta a un trattamento di 30 min ad ultrasuoni [1]. Quindi, 3 μ L di inchiostro sono stati depositati su una superficie di *glassy carbon* ed essiccati in forno a 90°C per formare una pellicola liscia. La quantità di catalizzatore sull'elettrodo *glassy carbon* è stata calcolata pari a 0,1 mg cm⁻².

Le misurazioni elettrochimiche sono state effettuate utilizzando un potenziostato (CHI900B) in una cella elettrochimica a tre compartimenti. Come elettrodi di lavoro sono stati utilizzati un elettrodo a disco ad anello rotante, (RRDE) (modello AFE6RIPT, Pine) con un disco di *glassy carbon*, (5 mm di diametro) e un anello di Pt. Un filo Pt opera da contro elettrodo e come elettrodi di riferimento si è utilizzato Ag/AgCl (KCl sat.) collegato al vano degli elettrodi di lavoro da un capillare di Luggin. L'attività elettrocatalitica degli elettrodi modificati con inchiostro verso l'ORR è stata valutata mediante voltammetria ciclica (CV) tra 0 V e -1,0 V, e anche mediante voltammetria a scansione lineare (LSV) tra 0 V e -1,3 V. Tutti gli esperimenti sono stati realizzati a una velocità di scansione di 10 mV s⁻¹ utilizzando una soluzione acquosa 0,1 M KOH come elettrolita in atmosfera satura di N₂ o O₂. Studi precedenti hanno confermato che le prestazioni catalitiche rispetto alle reazioni ORR/OER in soluzioni alcaline sono altamente coerenti con quelle effettuate in elettroliti tipo organico [26]. Gli studi LSV sono stati eseguiti a diverse velocità di rotazione da 400 a 1600 giri/min. Le misurazioni RRDE sono state eseguite per il rilevamento del perossido di idrogeno durante il processo ORR

mantenendo l'anello Pt a un potenziale fisso $E = 0,47 \text{ V vs Ag/AgCl}$ [27]. L'efficienza di raccolta (N) è stata determinata come 0,23. Il potenziale misurato ottenuto rispetto ad Ag/AgCl è stato convertito nella scala dell'elettrodo a idrogeno reversibile (RHE) dalla seguente equazione (Eq1):

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.199 + 0.059 \times pH$$

La frazione di perossido generata dalla riduzione di O_2 misurata dall'elettrodo ad anello e il corrispondente numero di elettroni trasferiti (n_{e^-}) durante RRO sono stati ottenuti applicando le equazioni 2 e 3, rispettivamente [28]:

$$\% \text{HO}_2^- = \frac{2I_R/N}{I_D + I_R/N}$$

$$n_{e^-} = \frac{4 I_D}{I_D + I_R/N}$$

dove I_R è la corrente dell'anello, I_D è la corrente del disco ed N è l'efficienza di raccolta.

D'altra parte, il numero di elettroni trasferiti durante l'intera reazione può essere determinato dall'equazione di Koutecky-Levich (Eq 4) [29]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_d = (0.62nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0\omega^{1/2})}$$

dove J è la densità di corrente totale misurata, J_k è la densità cinetica della corrente (A cm^{-2}), J_d è la densità diffusiva della corrente, n è il numero di elettroni trasferiti, F è la costante di Faraday (96485 C mol^{-1}), D_0 è il coefficiente di diffusione dell'ossigeno ($1,93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), v è la viscosità cinematica dell'elettrolita ($1,09 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_0 è la concentrazione di saturazione di O_2 in $0,1 \text{ M KOH}$ ($1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) e ω è la velocità di rotazione dell'elettrodo. Dalla pendenza del grafico corrispondente a J^{-1} vs $\omega^{-1/2}$, si può calcolare il numero di elettroni (n) coinvolti nell'intera reazione.

L'elettrodo O_2 è stato preparato come strato di rivestimento su gas diffusion layer commerciale (GDL; SIGRACET GDL-24BC, SGL Technologies), costituito da una carta carbone e uno strato di carbonio microporoso con permeabilità all'aria pari a $0,6 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ come riportato nelle schede tecniche di Sigracet. Per preparare i catodi catalizzati, $\text{SnO}_2@C45$ è stato miscelato con ulteriore C45 ((TIMCAL C-ENERGY TM Super C45-Imerys) per garantire una buona conduttività elettronica e con un legante polimerico PTFE (dispersione acquosa al 60% in peso, quindi 16.667% in peso di dispersione), nel rapporto in peso di 25:65:10. Alla miscela solida è stato aggiunto etanolo per ottenere un impasto liquido uniforme. L'impasto liquido è stato steso sulla parte superiore dello strato microporoso del GDL utilizzando la tecnica dottor blade. Lo spessore dell'impasto liquido depositato, compreso il solvente, è stato impostato a $200 \mu\text{m}$. I catodi preparati presentano un carico di SnO_2 pari a 10% in peso rispetto al peso totale del materiale. Come confronto, i catodi standard sono stati preparati mescolando C45 con PTFE nel rapporto in peso 90: 10. L'impasto liquido è stato ottenuto come descritto sopra e rivestito su GDL con uno spessore di $200 \mu\text{m}$.

Per le misure nella cella litio-aria, dei dischi con un'area di $2,54 \text{ cm}^2$ sono stati tagliati da fogli di GDL, essiccati sotto vuoto a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ per 6 ore e usati come catodi. Un disco di Li ($18 \times 0,2 \text{ mm}$, Chemetall s.r.l) è stato utilizzato per l'anodo, un disco commerciale di fibra di vetro ($18 \times 0,65 \text{ mm}$, ECC1-01-0012-A/L, EL-CELL) è stato utilizzato come separatore. Al separatore sono stati aggiunti $200 \mu\text{L}$ della soluzione elettrolitica costituita da LiTFSI $0,5 \text{ M}$ in DMSO. Le celle sono state assemblate in glove box in atmosfera di Ar (Mbraun Labstar) utilizzando un design di celle elettrochimiche ECC-Air (EL-Cell, GmbH). Le celle sono state sottoposte a scariche e ricariche galvanostatiche attraverso un battery tester di tipo Arbin BT-2000 a temperatura ambiente, tra $2,0$ e $4,5 \text{ V}$ rispetto a Li^+/Li . Durante le misurazioni, l' O_2 puro con una portata di $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ è stato costantemente flussato all'interno della cella. Prima di ogni test, le celle sono state lasciate a circuito aperto (OCV) sotto flusso di ossigeno per 6 ore.

Per ottenere le capacità di scarica/carica completa dei diversi catodi, le celle sono state scaricate galvanostaticamente a temperatura ambiente, dalla tensione a circuito aperto (OCV) a $2,0 \text{ V}$ rispetto a Li^+/Li a diverse densità di corrente, e successivamente ricaricate a $4,5 \text{ V}$ rispetto a Li^+/Li . Per studiare la vita di

funzionamento delle celle, sono stati eseguiti cicli di carica e scarica galvanostatiche a tempo controllato nell'intervallo di tensione di 2,0–4,5 V rispetto a Li^+/Li . La resistività delle celle iniziale, dopo la scarica e dopo la ricarica è stata misurata mediante spettroscopia di impedenza EIS, nell'intervallo di frequenza 100 kHz - 1 Hz, a potenziale di circuito aperto, utilizzando un potenziostato CHI.

2.3 Risultati sperimentali

Il meccanismo dettagliato della formazione di nanoparticelle di SnO_2 di taglia media di 5 nm distribuite sulla superficie del C45, è stato precedentemente studiato e riportato dal nostro gruppo [23]. In particolare, la strategia scelta sfrutta la reazione di idrolisi del C45 e l'alta concentrazione di gruppi funzionali presenti sulla superficie del carbone per eseguire una sintesi molto semplice, *one-shot*, del composito $\text{SnO}_2@\text{C45}$ [30].

La morfologia del materiale composito ottenuto è stata valutata mediante analisi FESEM e TEM, le micrografie corrispondenti sono riportate in Figura 1.

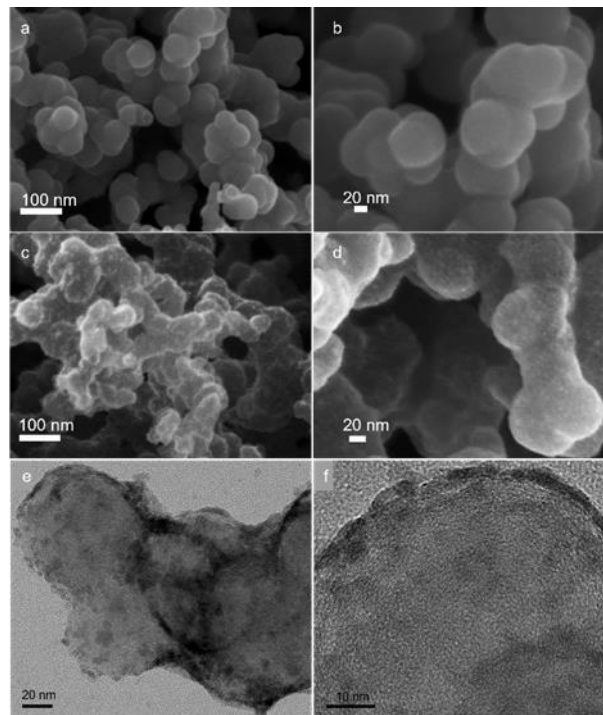


Figura 1. Micrografie FESEM di C45 a ingrandimento basso (a) e alto (b), micrografie FESEM di $\text{SnO}_2@\text{C45}$ a ingrandimento basso (c) e alto (d), analisi TEM di $\text{SnO}_2@\text{C45}$ a basso (e) e alto (f) ingrandimento.

La microscopia FESEM è stata eseguita anche su C45 commerciale per il confronto. Come si può vedere nelle Figure 1a e b, il C45 è costituito da particelle primarie leggermente grandi, con diametro medio compreso tra 40 e 60 nm, mentre le micrografie di $\text{SnO}_2@\text{C45}$ (Figure 1c e d) evidenziano la presenza di nanoparticelle di SnO_2 omogeneamente disperse sulla superficie del C45. In particolare, a un ingrandimento maggiore, la superficie del C45 puro appare più liscia (Figura 1 b) rispetto a quella di $\text{SnO}_2@\text{C45}$, a causa della presenza di nanoparticelle di SnO_2 (Figura 1 d). Infatti, l'intera superficie del C45 sembra essere ricoperta omogeneamente da nanoparticelle di SnO_2 con una dimensione media delle particelle intorno a 5,0 nm. Al fine di verificare il diametro medio delle nanoparticelle di SnO_2 , è stato eseguito anche il TEM e le micrografie sono riportate in Figura e,f. L'analisi conferma la presenza di piccole particelle cristalline, di dimensione media intorno ai 5 nm, omogeneamente distribuite sulla superficie di C45.

Al fine di confermare che tali fasi cristalline appartengono a nanoparticelle di SnO_2 , è stata eseguita l'analisi XRD e i risultati sono riportati nella Figura 2. Lo spettro XRD del C45 mostra due picchi a 25° e 44° , che sono assegnati rispettivamente ai piani (002) e (101) grafittici [31]. Invece, lo spettro di $\text{SnO}_2@\text{C45}$ mostra tre picchi principali a $26,5^\circ$, $33,9^\circ$ e $51,8^\circ$, corrispondenti ai piani (110), (101) e (211) della fase SnO_2 rutile-tetragonale (scheda JCPDS n. 41 -1445). La forma più ampia del picco può essere attribuita alla piccola dimensione delle particelle di SnO_2 [32].

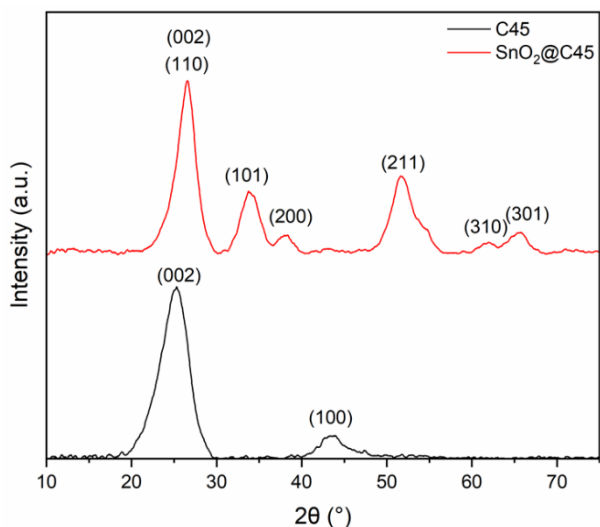


Figura 2. Analisi ai raggi X (XRD) dei campioni: C45 (linea nera) e SnO₂@C45 (linea rossa).

Per stimare l'effettivo contenuto di SnO₂ su C45, l'analisi termogravimetrica (TGA) è stata eseguita su SnO₂@C45 tra 25 °C e 800 °C in atmosfera d'aria e riportata in Figura 3. Per confronto l'analisi è stata eseguita nelle stesse condizioni su un campione di C45. Le variazioni di peso di SnO₂@C45 nell'intervallo di temperatura di 25–200 °C possono essere attribuite alla perdita di acqua e ai gas assorbiti dall'atmosfera; il grafico mostra una piccola flessione dopo 500 °C dovuta all'ossidazione dei composti stannosi residui. La perdita di peso più significativa si osserva tra 500 e 600 °C e può essere ascritta alla combustione del carbonio. Al di sopra di 600 °C, il peso residuo è attribuito a SnO₂ e la corrispondente percentuale di massa è pari al 34 wt%. È interessante notare che sui campioni di C45 puro, la combustione del carbonio inizia a una temperatura più alta (circa 650 °C) rispetto a quella che si osserva per il campione SnO₂@C45, questo può essere spiegato dall'effetto catalitico noto come meccanismo di Mars-van-Krevelen e dimostra ulteriormente la forte interazione chimica tra SnO₂ e C45 nel composito preparato [33-36].

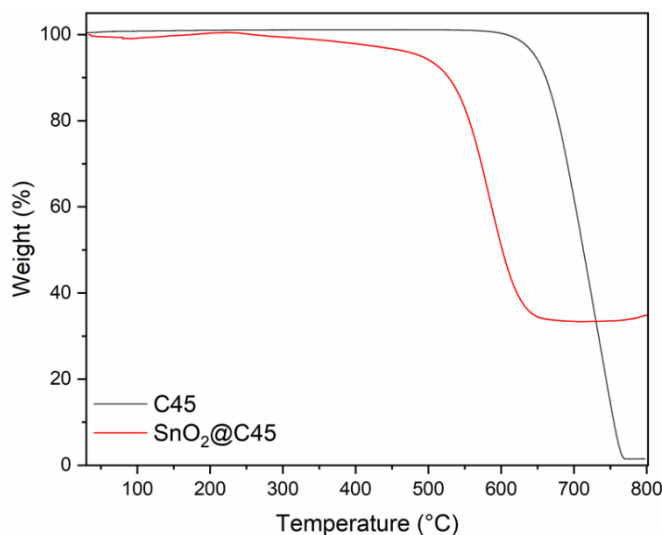


Figura 3. Analisi termogravimetrica (TGA) dei campioni: C45 (linea nera) e SnO₂@C45 (linea rossa).

Le prestazioni del catalizzatore SnO₂@C45 e del C45 sono state valutate mediante voltammetria ciclica in una soluzione 0,1 M KOH satura di N₂ e O₂. La Figura 4 illustra i profili voltammetrici di entrambi i sistemi, mostrando che il C45 e SnO₂@C45 sono attivi per la riduzione dell'ossigeno. Entrambi i sistemi hanno presentato un intenso picco di corrente vicino a 0,6 V. Quando la scansione del potenziale si è spostata verso valori negativi, il catalizzatore SnO₂@C45 ha presentato un secondo picco di riduzione a circa 0,1 V. Questo processo non è stato rilevato per il sistema C45.

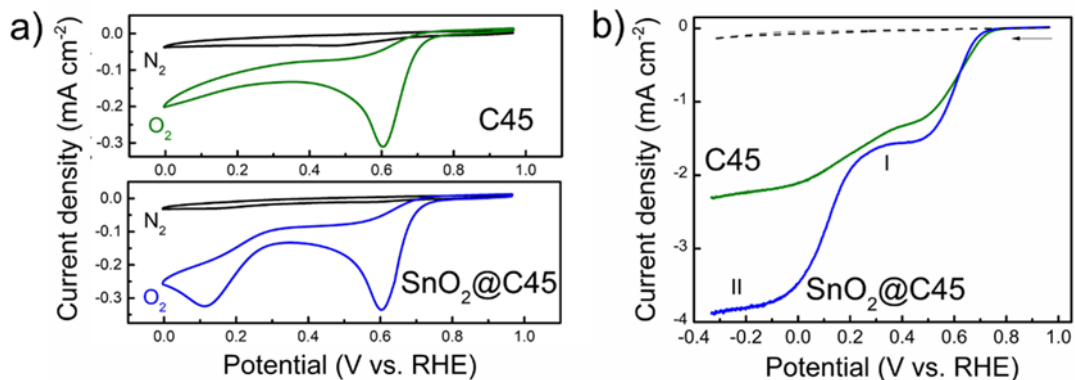
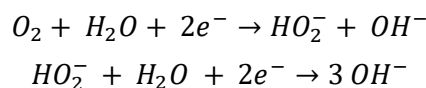


Figura 4. Voltammetria ciclica degli elettrodi a base di C45 (verde) e SnO₂@C45 (blu) in soluzione 0,1 M KOH saturata in O₂ o saturata in N₂ campionate a una velocità di scansione di 10 mV s⁻¹ (a). Profilo LSV per ORR di catalizzatori C45 e SnO₂@C45 a 1600 giri/min. La linea tratteggiata corrispondente alla risposta in soluzioni sature di N₂ per entrambi gli elettrodi (b).

Successivamente, l'ORR è stata studiata utilizzando la voltammetria a scansione lineare (LSV) con un elettrodo rotante. La Figura 4 confronta le risposte di entrambi gli elettrodi a 1600 giri/min in assenza e presenza di O₂. Il potenziale di insorgenza (onset) dell'ORR è stato determinato tramite LSV, ottenendo praticamente lo stesso valore entrambi gli elettrodi ($\approx 0,8$ V). Inoltre, si osserva che la densità di corrente limite di diffusione ottenuta per SnO₂@C45 è praticamente doppia rispetto a quella ottenuta da C45. Tale fenomeno è associato a un maggior numero di siti attivi materiale SnO₂@C45 e quindi a una maggiore attività catalitica nei confronti dell'ORR [1]. Per SnO₂@C45 si identificano due zone di plateau, denominate I e II, che rappresentano due processi di riduzione diversi. Sebbene il potenziale di onset per SnO₂@C45 sia simile a quello di C45, è interessante notare che il primo materiale consente un secondo processo di riduzione. Questi risultati sono un primo indizio che suggerirebbe che la reazione di riduzione dell'ossigeno catalizzata da SnO₂@C45 potrebbe avvenire attraverso la formazione iniziale di idroperossido (segnale I), ampiamente riportato in letteratura come processo di trasferimento di 2 elettroni [1,37]. È interessante notare che questo processo è seguito da una seconda riduzione dell'intermedio OH₂⁻ in OH⁻ (segnale II) processo che evita la formazione e l'accumulo di intermedi dannosi e che garantisce un'elevata efficienza di conversione energetica, come mostrato di seguito:



Al fine di confermare il processo catalitico, la reazione di riduzione dell'ossigeno è stata monitorata mediante la tecnica della voltammetria a scansione lineare, utilizzando un elettrodo a disco ad anello rotante, applicando un potenziale fisso all'anello per rilevare e quantificare la formazione di perossido. Queste analisi sono state eseguite a diverse velocità di rotazione. I profili LSV ottenuti con le correnti rilevate dall'anello sono presentati per ciascun sistema in Figura 5 a,b. In entrambi i profili, è stato osservato un aumento della corrente limite all'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo, indicando che il trasferimento di elettroni della reazione è limitato dalla diffusione. Per C45, la reazione di riduzione dell'ossigeno inizia a 0,80 V, e da questo potenziale, il perossido inizia a essere rilevato nell'anello, con un'intensità direttamente correlata alla corrente osservata nel disco. Quando la scansione del potenziale raggiunge valori più negativi, la corrente rilevata aumenta fino a raggiungere un valore relativamente costante a 0 V. Nel caso di SnO₂@C45, la riduzione inizia praticamente allo stesso potenziale. Tuttavia, la zona I genera nell'anello una corrente notevole fino a raggiungere un valore massimo di 0,2 V, dopodiché la corrente rilevata dall'anello scende a valori di corrente bassi in corrispondenza della zona II del processo di riduzione dell'ossigeno. Questa risposta conferma che il secondo segnale rilevato per SnO₂@C45 corrisponde ad una riduzione quasi completa del perossido di idrogeno generato durante il primo processo.

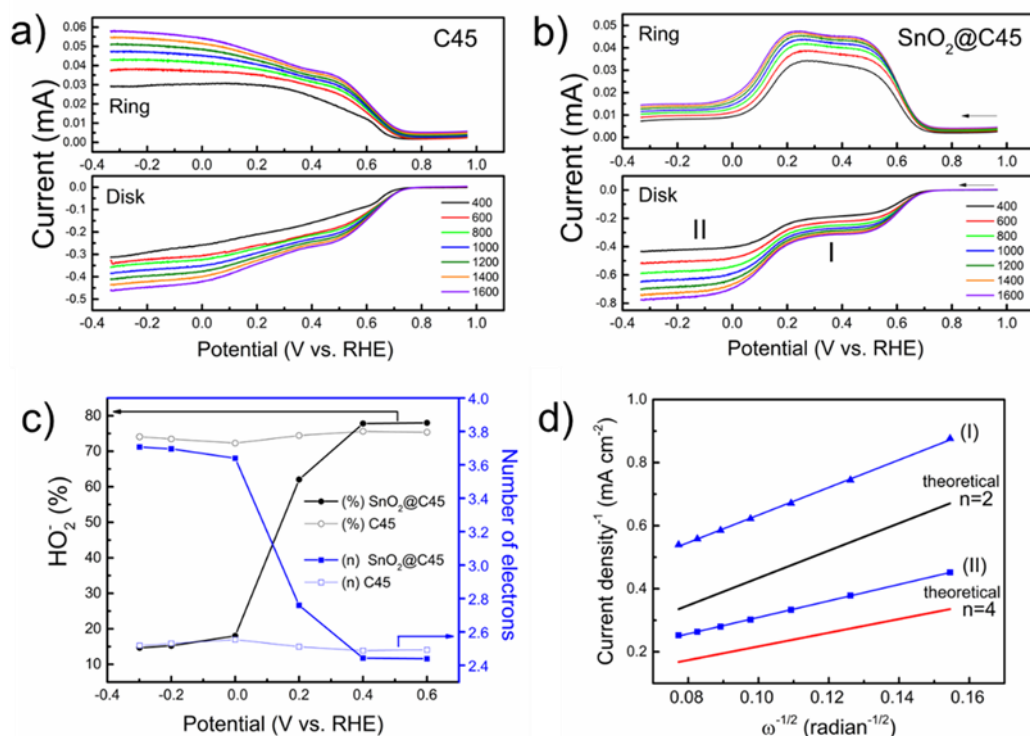


Figura 5. Registrazione del profilo LSV a diverse velocità di rotazione utilizzando RRDE a una velocità di scansione di 10 mVs⁻¹, a un potenziale fisso di 0,47 V (verso Ag/AgCl) sull'elettrodo ad anello. (a) C45 e (b) SnO₂@C45. (c) Numero di elettroni trasferiti (n) e percentuale di perossido corrispondente a C45 e SnO₂@C45 determinati da RRDE a 1600 rpm (d) Grafici KL per SnO₂@C45 a 0,2V (I) e -0,3V (II) a velocità di rotazione diverse.

La percentuale di perossido generato è stata determinata dai dati ottenuti da LSV a 1600 rpm, insieme al numero di elettroni per i diversi stadi dell'ORR (Figura 5c). Nel caso del C45, durante la scansione del potenziale è stato rilevato circa il 75% di perossido, con un valore medio di 2,5 elettroni trasferiti. Questo valore mostra che per C45, il processo di riduzione avviene principalmente attraverso il processo di trasferimento di 2 elettroni, portando al perossido come prodotto maggioritario. Nel caso di SnO₂@C45, all'inizio della reazione è stato rilevato il 78% di perossido, ma poiché la scansione si è spostata verso potenziali negativi, la percentuale è diminuita fino a raggiungere un valore inferiore al 15%, mentre il numero di elettroni trasferiti oscillava tra 2.4 all'inizio e 3.7 alla fine. In questo caso si osserva una forte dipendenza dal potenziale applicato. Questi valori dimostrano un meccanismo di riduzione finale di 4 elettroni trasferiti per SnO₂@C45, dove il primo stadio è associato, come precedentemente proposto, ad un trasferimento di 2 elettroni corrispondente alla formazione di perossido, che poi, in un secondo stadio a potenziali più negativi, porta a un'ulteriore riduzione tramite 2 elettroni per formare acqua.

Per confermare il numero di elettroni coinvolti per SnO₂@C45, il diagramma di Koutecky-Levich è stato costruito rispetto reciproco della densità di corrente (J^{-1}) in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo ($\omega^{-0.5}$) ai potenziali fissi di -0,2 V e -0,3 V (potenziali associati rispettivamente ai processi I e II). Per entrambi i processi è stata identificata una relazione lineare tra J^{-1} e $\omega^{-0.5}$. D'altra parte, sono state tracciate anche le curve teoriche associate a un trasferimento di 2 e 4 elettroni. Si osserva chiaramente che, ai potenziali scelti, si ottengono due andamenti differenti. A -0,2 V, la retta sperimentale è parallela alla curva teorica per $n = 2$. D'altra parte, a -0,3 V, la retta sperimentale è parallela alla curva teorica $n = 4$. Ciò conferma ulteriormente che il meccanismo ORR per SnO₂@C45 è formato da due processi di riduzione, uno, a potenziale più basso, consistente nella riduzione di ossigeno a perossido e poi un secondo, a potenziale più negativo, corrispondente alla riduzione di perossido ad acqua. Nel catalizzatore SnO₂@C45, il ruolo di SnO₂ è quindi quello di promuovere il secondo processo di riduzione, con il risultato che il materiale SnO₂@C45 riduce l'ossigeno attraverso un percorso a quattro elettroni (2 + 2 elettroni) ed evita l'accumulo di perossido, che è associato a cinetica ORR lenta e scarse prestazioni delle celle.

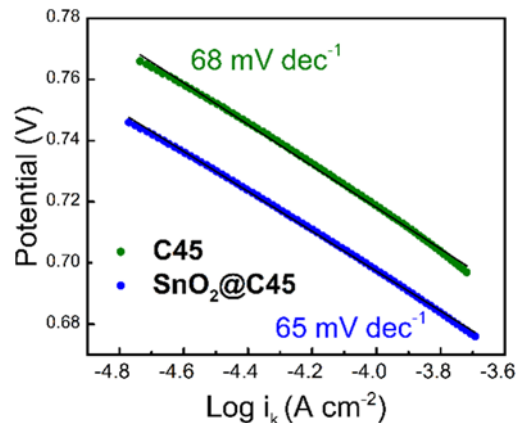


Figura 6. Curve Tafel per C45 e SnO₂@C45 per la reazione ORR.

Inoltre, le porzioni lineari delle curve di polarizzazione sono state adattate all'equazione di Tafel (Eq 6). In particolare, da misure LSV (1600 rpm a 10 mV s⁻¹), nella regione di basso potenziale, che vanno da 0,77 a 0,70 V per SnO₂@C45 e da 0,75 a 0,68 V per C45. La corrente cinetica, J_k , è stata calcolata tenendo conto della correzione del trasporto di massa di RDE utilizzando l'Eq. 5, e quindi la pendenza Tafel (b) è stata ottenuta dall'Eq. 6:

$$j_k = \frac{j \times j_L}{J_L - j}$$

$$\eta = a + b \log j_k$$

dove η è la sovratensione dell'elettrodo, J_k è la corrente cinetica e a, b sono rispettivamente l'intercetta di Tafel e la pendenza di Tafel. La pendenza di Tafel è una quantità intensiva che dipende dal meccanismo di reazione [15]. In effetti, il valore b è strettamente legato alla fase di limitazione del tasso per l'attività ORR. I grafici di Tafel (J_k vs. sovratensione (η)) per ciascun sistema sono presentati in Figura 7. Vale la pena di notare che la pendenza di Tafel per SnO₂@C45 è leggermente inferiore a quella di C45, con 65 mV dec⁻¹ contro 68 mV dec⁻¹, rispettivamente, mostrando una migliore efficienza di trasferimento degli elettroni [18], infatti una diminuzione della pendenza di Tafel denota un cambiamento dello step determinante la velocità in ORR, verso un percorso più efficace [38].

La suddetta attività catalitica di SnO₂@C45 è ulteriormente dimostrata assemblando una cella Li-O₂, dove il materiale è utilizzato al catodo, l'elettrolita è una soluzione di 0,5 M LiTFSI in DMSO e l'anodo è un disco di Li metallico. Come mezzo di confronto, vengono assemblate anche celle contenenti solo C45 al catodo. Per tutti i test elettrochimici le celle vengono costantemente alimentate con O₂ a una portata di 3 ml min⁻¹. Sono state misurate le prestazioni per le celle C45 e SnO₂@C45, tra 2,0 V e 4,5 V (vs. Li⁺/Li) a varie densità di corrente da 0,1 mA cm⁻² a 0,5 mA cm⁻², i risultati sono riportati nella Figura 7. Tutti i potenziali riportati di seguito si intendono vs. Li⁺/Li.

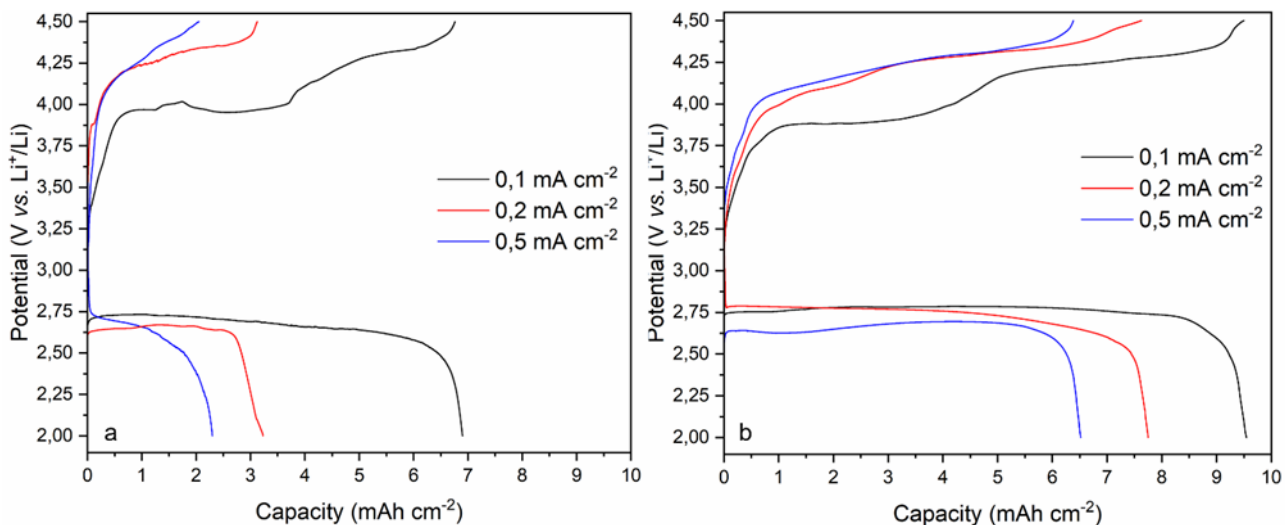


Figura 7. Cicli di scarica/carica della cella C45 (a) e della cella SnO₂@C45 (b) a diverse densità di corrente con un limite di potenziale di scarica di 2,0 V e un limite di potenziale di carica di 4,5 V.

La cella contenente il catodo SnO₂@C45 mostra una capacità specifica superiore a quella contenente il catodo C45, rispettivamente con 9,6 mAh cm⁻² e 6,9 mAh cm⁻² a 0,1 mA cm⁻². È interessante notare che la differenza diventa molto più evidente aumentando la densità di corrente fino a 0,5 mA cm⁻², con 6,5 mAh cm⁻² contro 2,3 mAh cm⁻², rispettivamente per SnO₂@C45 e C45. Infatti, la caratteristica principale di un catalizzatore per questa applicazione sarebbe quella di avere una migliore capacità di legame dell'O₂, che porta ad un'elevata attività ORR [37], questo è abbastanza ovvio alla densità di corrente intermedia di 0,2 mA cm⁻² dove, oltre alla capacità specifica molto più elevata di SnO₂@C45 con 7,8 mAh cm⁻² rispetto ai 3,2 mAh cm⁻² di C45, il plateau di scarica della prima cella è abbastanza stabile a circa 2,75 V (vs. Li⁺/Li) mentre quello di la seconda cella fluttua intorno a 2,62 V (vs. Li⁺/Li), dimostrando una sovratensione maggiore. Infatti, in entrambi i casi, con l'aumento della densità di corrente, la sovratensione aumenta, tuttavia questo aumento è molto più limitato per la cella SnO₂@C45 rispetto alla cella C45, il che indica che il catodo composito presenta la polarizzazione più bassa e la più alta efficienza di conversione dell'energia con densità di corrente crescenti [25].

Sono state condotte analisi ex situ sui catodi per identificare i prodotti di scarica, valutare meglio il loro meccanismo di formazione e successiva decomposizione e la loro influenza sulle prestazioni delle celle. I passaggi considerati sono: una cella fresca, una cella scaricata a 0,1 mA cm⁻² fino a raggiungere il potenziale di cut-off di 2,0 V, e una cella scaricata nelle condizioni precedenti e ricaricata a 0,1 mA cm⁻² fino a raggiungere il potenziale di carica di 4,5 V (corrispondente ai profili di tensione del nero riportati nelle Figure 7a e b).

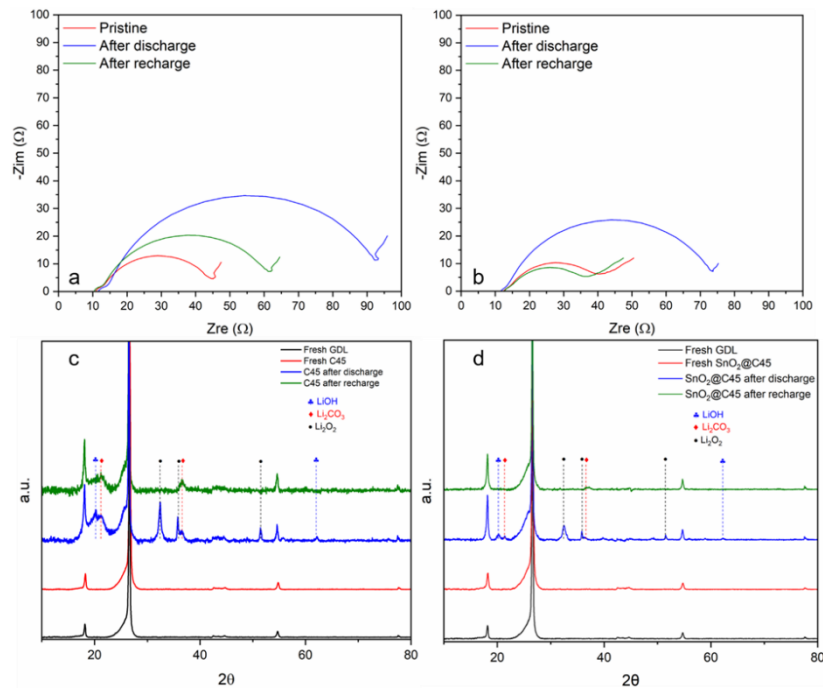


Figura 8. EIS della cella C45 e della cella SnO₂@C45 (b) a diverse fasi del ciclo a 0,1 mA cm⁻², XRD del corrispondente C45 (c) e SnO₂@C45.

La prima analisi svolta a questo scopo è la misurazione EIS, i corrispondenti grafici di Nyquist sono riportati in Figura 8 a,b. Tenendo presente che il diametro del semicerchio corrisponde alla resistenza di trasferimento di carica (R_{ct}), la prima osservazione è che R_{ct} aumenta significativamente dopo la scarica, per entrambe le celle, ciò è spiegato dalla formazione del prodotto di scarica principale per il sistema Li-O₂, che è Li₂O₂ ed è ben noto per la sua scarsa conduttività elettronica. È interessante notare, tuttavia, che il valore R_{ct} corrispondente è inferiore per la cella SnO₂@C45 (Figura 8b) rispetto alla cella C45 (Figura 8a), indicando un trasferimento di elettroni/carica più efficiente sulla superficie del catodo catalizzato anche dopo la formazione di Li₂O₂ [15]. Dopo la ricarica, il valore di R_{ct} della cella SnO₂@C45 recupera strettamente il suo valore iniziale, indicando la completa decomposizione dei prodotti di scarica precedentemente formati. Al contrario, per la cella C45, R_{ct} è molto più alto di quello della cella fresca. Ciò può essere spiegato da una decomposizione incompleta dei prodotti di scarica precedentemente formati, oltre al fatto che tali prodotti di scarica potrebbero non essere composti esclusivamente da Li₂O₂ [18]. Per identificare questi prodotti di scarica, sono state eseguite misurazioni XRD sui catodi corrispondenti e i risultati sono riportati nelle Figure 8c e d. Come mezzo di confronto, l'analisi XRD è stata eseguita anche su un foglio GDL incontaminato, utilizzato come supporto per gli elettrodi studiati, per poterne discriminare il contributo nei diversi spettri. I pattern XRD di entrambi i catodi scaricati presentano picchi a 32,5°, 35,9° e 51,5° corrispondenti ai piani cristallini (100), (101) e (103) di Li₂O₂, il prodotto di scarica atteso delle celle Li-O₂ [19]. Ulteriori picchi sono presenti a 21,4° e 36,6° corrispondenti ai piani cristallini di Li₂CO₃ la cui formazione è solitamente spiegata dall'attacco nucleofilo dello ione superossido e dalla conseguente decomposizione dell'elettrolita [39]. Gli ultimi due picchi, a 20,3° e 62,2°, possono essere attribuiti alla formazione di LiOH, precedentemente segnalata come un possibile prodotto della decomposizione del legante durante il ciclo [40] o del DMSO dopo una lunga esposizione a Li₂O₂ [11]. È interessante notare che osservando la Figura 8d è possibile vedere come l'intensità dei picchi precedentemente descritti sia inferiore rispetto allo spettro di Figura 8c, corrispondente alla cella C45. Si possono proporre due ipotesi riguardo a questa osservazione, o la quantità di tali prodotti di scarica è inferiore, o la loro cristallinità è inferiore. Lo spettro corrispondente dopo la ricarica mostra la completa scomparsa dei picchi precedentemente descritti sul catodo SnO₂@C45, confermando l'ottima reversibilità dei prodotti di scarica precedentemente formati [19], mentre per il catodo C45 solo i picchi corrispondenti a Li₂O₂ scompaiono completamente dopo ricarica, il che significa che Li₂CO₃ e LiOH non sono completamente decomposti. Ciò può essere spiegato dalla scarsa interazione tra C45 e prodotti di scarica, che risulta in una certa quantità di sostanze residue sul catodo dopo il processo di ricarica e il loro successivo

accumulo durante il ciclo. Tali risultati confermano la precedente analisi EIS e rivelano che la presenza di $\text{SnO}_2@\text{C45}$ può infatti facilitare il trasferimento di carica ed evitare la grande resistenza di interfaccia causata dalla generazione di prodotti di scarica insolubili [39].

Per osservare la morfologia dei prodotti di scarica precedentemente individuati e descritti, è stata effettuata l'analisi FESEM sugli stessi catodi, le micrografie corrispondenti sono riportate in Figura 9.

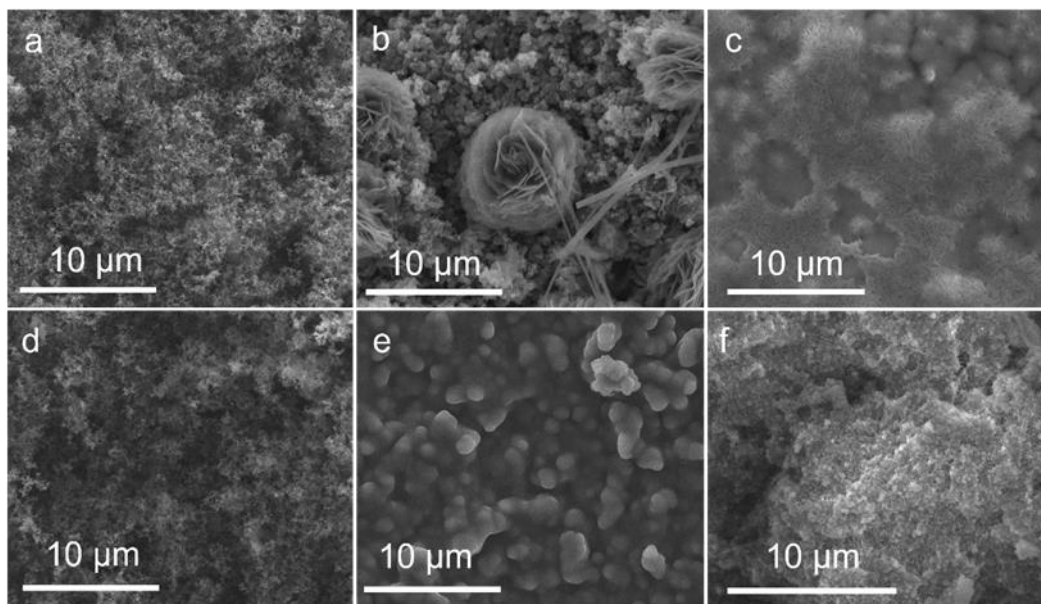


Figura 9. Micrografie FESEM di superfici catodiche incontaminate C45 (a) e $\text{SnO}_2@\text{C45}$ (d), scaricate C45 (b) e $\text{SnO}_2@\text{C45}$ (e), ricaricate C45 (c) e $\text{SnO}_2@\text{C45}$ (f) a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.

Allo stato fresco, le superfici dei catodi di C45 (Figura 9a) e di $\text{SnO}_2@\text{C45}$ (Figura 9b) presentano morfologie molto simili, caratterizzate da particelle di C45 omogeneamente distribuite. Le nanoparticelle SnO_2 sono in realtà troppo piccole per essere individuate tali micrografie. Al contrario, dopo la scarica, le morfologie superficiali di entrambi i catodi sono drasticamente differenti. Come si può vedere in Figura 9, sulla superficie del catodo C45, il Li_2O_2 è visibile nella forma toroidale micrometrica ampiamente riportata [12,14]. Tali toroidi presentano grandi dimensioni e sembrano essere distribuiti omogeneamente su tutta la superficie del catodo. D'altra parte, non si possono vedere toroidi sulla superficie del catodo $\text{SnO}_2@\text{C45}$, che sembra essere interamente ricoperto da una pellicola amorfa. Diversi lavori recenti [20,39,41,42] hanno riportato che quando i prodotti di scarica si depositano come un film sulla superficie del catodo aumenta l'area di contatto tra la superficie del catodo e il prodotto di scarica (litio perossido). Durante la carica il litio perossido risulta più facilmente decomponibile a litio ione e ossigeno e quindi in queste condizioni si migliora significativamente il trasferimento di elettroni, determinando così una ridotta sovratensione durante il processo di carica. Osservando le morfologie dei due catodi dopo la ricarica, si può notare che il catodo C45 (Figura 9c) rimane ricoperto da prodotti parzialmente decomposti e non recupera la sua struttura iniziale. Invece, la morfologia dello $\text{SnO}_2@\text{C45}$ (Figura 9f) appare molto simile a quella del catodo fresco, a dimostrazione della completa decomposizione e della buona reversibilità del prodotto di scarica amorfo ottenuto, già confermata dalla precedente analisi XRD.

Inoltre, per verificare con precisione il ruolo del catalizzatore durante i cicli di carica/scarica, la scarica galvanostatica dell'intera cella Li-O_2 è stata eseguita a una densità di corrente di $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e limitando la capacità a un valore di 1 mAh cm^{-2} . Questi tempi di scarica brevi sono stati selezionati per evitare interferenze causate da fattori che non riguardano il catalizzatore, come la decomposizione dell'elettrolita, la crescita dei dendriti di Li e la formazione irreversibile di altri sottoprodotti, i risultati ottenuti sono riportati in Figura 10.

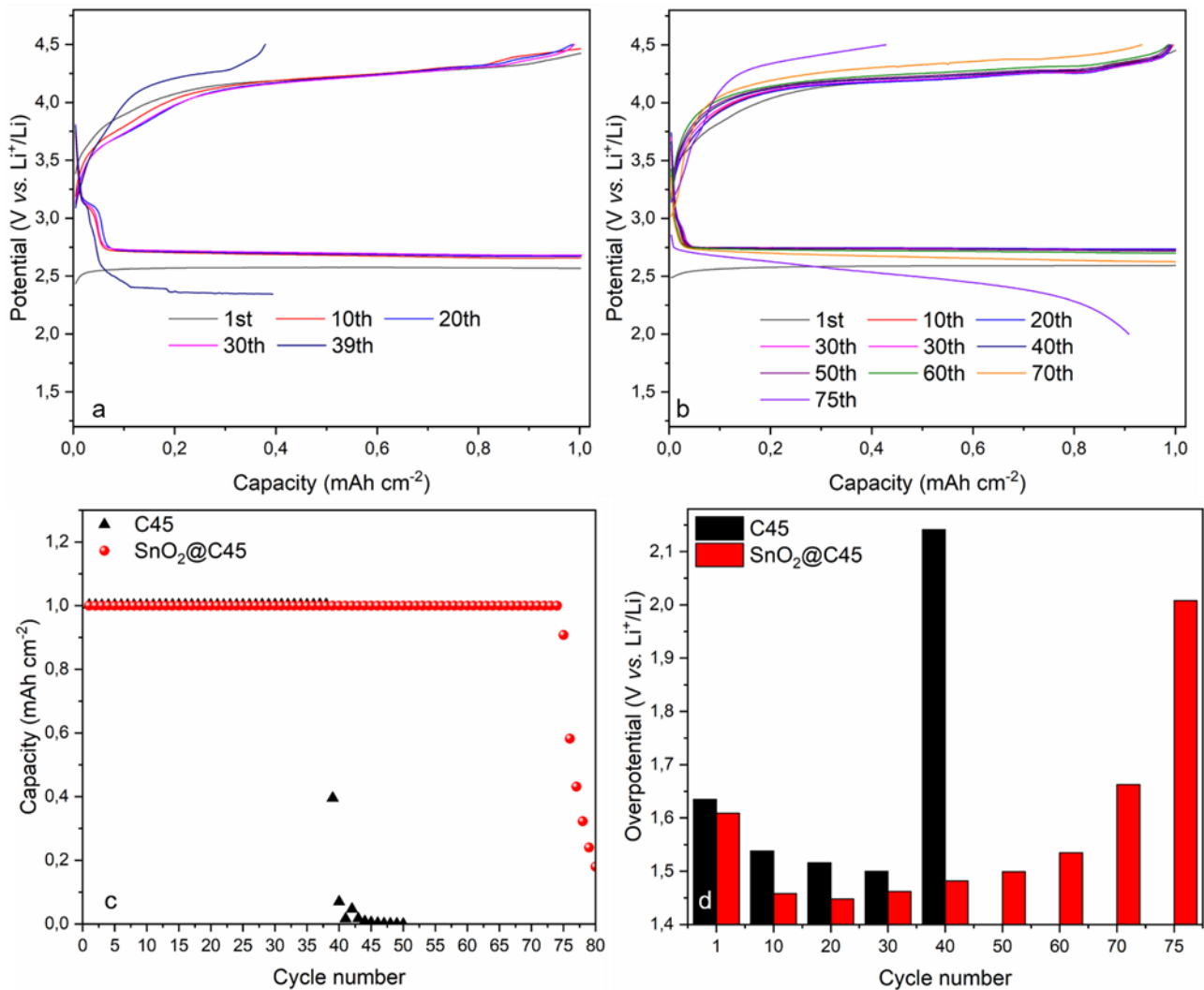


Figura 10. Prestazioni delle celle a 0,5 mA cm⁻² a capacità fissa di 1 mA h cm⁻²: cicli di scarica / carica della cella C45 (a) e della cella SnO₂@C45 (b), confronto capacità di scarica (c), sovratensione di entrambe le celle misurata come differenza tra potenziale di carica e scarica alla capacità fissa di 0,5 mA h cm⁻² (d).

Osservando i profili di scarica e ricarica di C45 e SnO₂@C45 (Figura 10 a,b) questi sembrano abbastanza simili. Tuttavia, calcolando la sovratensione, come differenza tra il potenziale di carica e di scarica alla capacità fissa di 0,5 mA h cm⁻², il comportamento del catodo ad aria può essere studiato in modo più approfondito. Come si può vedere nella Figura 10d, dopo una diminuzione iniziale per i 30 cicli iniziali la sovratensione della cella C45 mostra un forte aumento dopo il 30° ciclo e la cella raggiunge il fine vita dopo il 40° ciclo. D'altra parte, la cella contenente il catodo SnO₂@C45 risulta stabile per più di 70 cicli con una variazione della sovratensione limitata. Pertanto, anche a un'elevata densità di corrente di 0,5 mA cm⁻², il catodo catalizzato mostra una sovratensione inferiore rispetto alla cella C45, che indica l'eccellente reversibilità e stabilità del materiale composito. La ridotta sovratensione può essere attribuito all'attività catalitica di SnO₂@C45, che promuove l'adsorbimento di O₂ e dei prodotti di scarica, nonché un'efficiente trasferimento di elettroni favorito dalla diversa morfologia del litio perossido prodotto [39].

Per studiare ulteriormente la stabilità di SnO₂@C45 in condizioni più drastiche, sono stati eseguiti ulteriori cicli galvanostatici con una densità di corrente di 0,1 mA cm⁻² a capacità fissa di 2,5 mA h cm⁻², corrispondenti rispettivamente a 25 h di scarica/carica. Tali parametri sono stati definiti per valutare il comportamento di SnO₂@C45 in condizioni che favoriscono reazioni parassite come la decomposizione di carbonio dell'elettrodo o la decomposizione dei solventi e del sale costituenti l'elettrolita. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 11. Osservando le Figure 11 a e b, una delle prime differenze che si possono notare rispetto alle Figure 10, è la presenza di un secondo plateau di carica intorno a 4,2 V, sia per la cella SnO₂@C45 che

C45. Secondo la letteratura tale plateau è tipico della decomposizione di Li_2CO_3 [8,43]. Pertanto, la presenza di $\text{SnO}_2@C45$ non blocca completamente la decomposizione dell'elettrolita e il sottoprodotto Li_2CO_3 si accumula gradualmente sulle superfici del catodo composito, con conseguente riduzione delle prestazioni della cella. Di conseguenza, la cella $\text{SnO}_2@C45$ mostra una crescita molto più rapida della sovratensione (Figura 11 d) rispetto alle precedenti condizioni (Figura 10 d). Tuttavia, la cella $\text{SnO}_2@C45$ mostra sempre una sovratensione ridotta rispetto alla cella C45, dimostrando una migliore stabilità, con 27 cicli per la prima contro 20 per la seconda, che rappresenta una vita di 350h e quindi un notevole aumento dell'efficienza energetica. Tali prestazioni ottenute sia ad alta densità di corrente che con un lungo processo di scarica/carica rappresentano un progresso interessante rispetto al catalizzatore recentemente riportato per la tecnologia Li-O₂ [3-9].

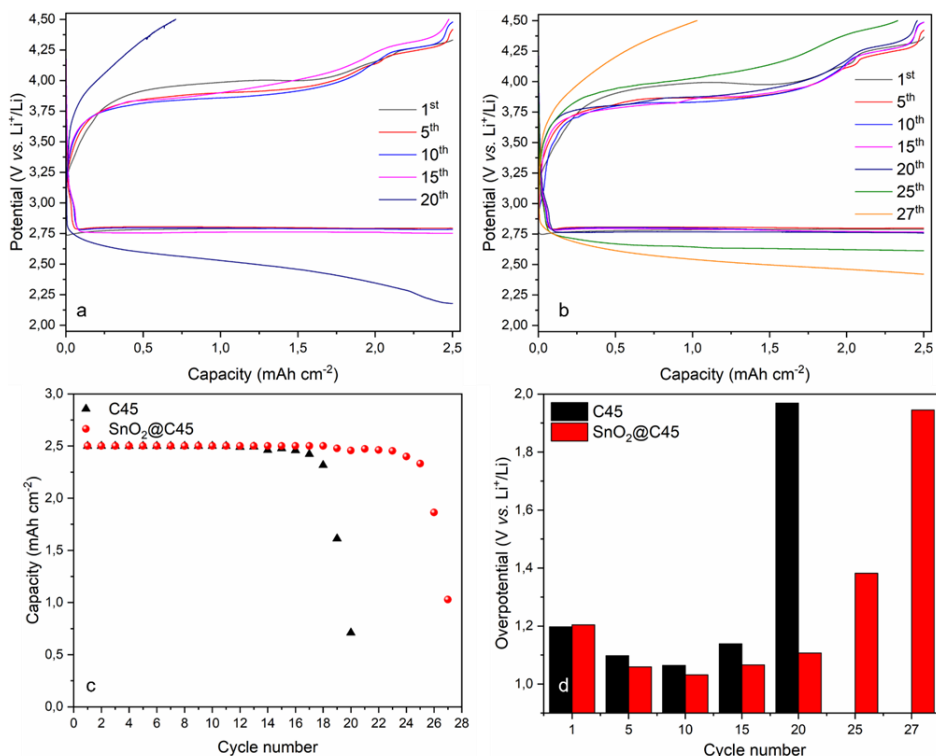


Figura 11. Prestazioni cicliche a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ con una capacità fissa di $2,5 \text{ mAh cm}^{-2}$: cicli di scarica/carica della cella C45 (a) e della cella $\text{SnO}_2@C45$ (b), confronto capacità di scarica (c), sovratensione di entrambe celle misurate come differenza tra potenziale di carica e scarica alla capacità fissa di 1 mAh cm^{-2}

Sulla base dei risultati qui discussi e di precedenti studi DFT, che dimostrano che l'energia di adsorbimento dell'ossigeno per SnO_2 è $-2,74 \text{ eV}$, ed è molto più alta di quella dei comuni materiali di carbonio, un'ipotesi sul meccanismo di scarica sul catodo $\text{SnO}_2@C45$ può essere proposto. Infatti, grazie alle nanoparticelle di SnO_2 supportate su C45, l' O_2 dovrebbe essere facilmente adsorbito sul catodo catalizzato durante la scarica della cella, generando il LiO_2^* adsorbito dalla superficie. Successivamente, LiO_2^* probabilmente guida la crescita di Li_2O_2 nanometrico sulla superficie del catodo, contribuendo così a una sovratensione relativamente bassa [8]. Ciò è confermato anche da calcoli teorici che dimostrano che la deposizione iniziale di Li_2O_2 sulla superficie di SnO_2 tende a generare una morfologia simile a un film [44], che ha dimostrato di essere molto più facile da decomporre durante la ricarica, consentendo così prestazioni della cella più elevate sia ad alta densità di corrente che per lunghi processi di scarica/ricarica.

3 Conclusioni

In sintesi, un catalizzatore efficiente per la ORR è stato ottenuto attraverso una strategia di produzione facile e a basso costo. Sono state facilmente ottenute nanoparticelle di SnO₂ con una dimensione media di 5,0 nm immobilizzate sulla superficie del carbone commerciale C-ENERGY super C45, poiché il C45 fornisce siti di nucleazione per la deposizione di SnO₂ e aiuta ad ancorare chimicamente le particelle di SnO₂. In questo modo le particelle di SnO₂ sono finemente disperse sulla superficie del carbonio, offrendo un gran numero di siti attivi disponibili per adsorbire O₂. L'analisi ex-situ hanno dimostrato che la presenza di SnO₂@C45 sulla superficie del catodo ad aria favorisce la formazione di una morfologia a film dei prodotti di scarica, consentendone così una più facile decomposizione al momento della ricarica. Questo comportamento ha consentito delle scariche prolungate ad elevate densità di corrente di 0,5 mA cm⁻², superando così le prestazioni recentemente riportate di catalizzatori molto più complicati e costosi.

4 Riferimenti bibliografici

1. S. Wu, D. Wu, D. Zhang, W. Liu, H. Luo, J. He, Q. Yang, Z. Li, R. Liu, Boosting the Activity and Stability with Dual-Metal-N Couplings for Li-O₂ Battery, *ENERGY Environ. Mater.* n/a (2021) eem2.12210. <https://doi.org/10.1002/eem2.12210>.
2. G. Ganas, G. Kastrinaki, D. Zarvalis, G. Karagiannakis, A.G. Konstandopoulos, D. Versaci, S. Bodoardo, Synthesis and characterization of LNMO cathode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 27416–27424. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.059>.
3. J. Amici, M. Alidoost, F. Caldera, D. Versaci, U. Zubair, F. Trotta, C. Francia, S. Bodoardo, PEEK-WC/Nanosponge Membranes for Lithium-Anode Protection in Rechargeable Li-O₂ Batteries, *ChemElectroChem.* 5 (2018) 1599–1605. <https://doi.org/10.1002/celec.201800241>.
4. X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, Advances in Interfaces between Li Metal Anode and Electrolyte, *Adv. Mater. Interfaces.* 5 (2018) 1701097. <https://doi.org/10.1002/admi.201701097>.
5. P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
6. B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices., *Science.* 334 (2011) 928–35. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>.
7. D. Mei, X. Yuan, Z. Ma, P. Wei, X. Yu, J. Yang, Z.-F. Ma, A SnO₂-Based Cathode Catalyst for Lithium-Air Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 12804–12811. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02402>.
8. J. Fu, X. Guo, H. Huo, Y. Chen, T. Zhang, Easily Decomposed Discharge Products Induced by Cathode Construction for Highly Energy-Efficient Lithium-Oxygen Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 14803–14809. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01673>.
9. B.D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, G. Girishkumar, A.C. Luntz, On the Mechanism of Nonaqueous Li-O₂ Electrochemistry on C and Its Kinetic Overpotentials: Some Implications for Li-Air Batteries, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 23897–23905. <https://doi.org/10.1021/jp306680f>.
10. K.H. Park, D.Y. Kim, J.Y. Kim, M. Kim, G.-T. Yun, Y. Kim, H. Joo, S. Choi, J. Suk, Y. Kang, M. Wu, W.-B. Jung, H.-T. Jung, Fabrication of Highly Monodisperse and Small-Grain Platinum Hole-Cylinder Nanoparticles as a Cathode Catalyst for Li-O₂ Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 2514–2521. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03082>.
11. S. Vankova, C. Francia, J. Amici, J. Zeng, S. Bodoardo, N. Penazzi, G. Collins, H. Geaney, C. O'Dwyer, Influence of Binders and Solvents on Stability of Ru/RuO_x Nanoparticles on ITO Nanocrystals as Li-O₂ Battery Cathodes, *ChemSusChem.* 10 (2017) 575–586. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601301>.
12. S. Martinez Crespiera, D. Amantia, E. Knipping, C. Aucher, L. Aubouy, J. Amici, J. Zeng, C. Francia, S. Bodoardo, Electrospun Pd-doped mesoporous carbon nano fibres as catalysts for rechargeable Li-O₂ batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 57335–57345. <https://doi.org/10.1039/C6RA09721A>.
13. E. Yilmaz, C. Yogi, K. Yamanaka, T. Ohta, H.R. Byon, Promoting Formation of Noncrystalline Li₂O₂ in the Li-O₂ Battery with RuO₂ Nanoparticles, *Nano Lett.* 13 (2013) 4679–4684. <https://doi.org/10.1021/nl4020952>.

14. S. Martinez Crespiera, D. Amantia, E. Knipping, C. Aucher, L. Aubouy, J. Amici, J. Zeng, U. Zubair, C. Francia, S. Bodoardo, Cobalt-doped mesoporous carbon nanofibres as free-standing cathodes for lithium–oxygen batteries, *J. Appl. Electrochem.* 47 (2017) 497–506. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-1035-0>.
15. C. Tomon, A. Krittayavathananon, S. Sarawutanukul, S. Duangdangchote, N. Phattharasupakun, K. Homlamai, M. Sawangphruk, Enhancing bifunctional electrocatalysts of hollow Co₃O₄ nanorods with oxygen vacancies towards ORR and OER for Li–O₂ batteries, *Electrochim. Acta.* 367 (2021) 137490. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137490>.
16. L. Ren, R. Zheng, D. Du, Y. Yan, M. He, Z. Ran, M. Li, C. Shu, Optimized orbital occupancy of transition metal in spinel Ni-Co oxides with heteroatom doping for Aprotic Li-O₂ battery, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 132977. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132977>.
17. M. Yuan, Z. Sun, Z. Wu, D. Wang, H. Yang, C. Nan, H. Li, W. Zhang, G. Sun, Tuning the oxygen vacancy of mixed multiple oxidation states nanowires for improving Li-air battery performance, *J. Colloid Interface Sci.* 608 (2022) 1384–1392. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.104>.
18. X. Fan, Y. Huang, H. Wang, F. Zheng, C. Tan, Y. Li, X. Lu, Z. Ma, Q. Li, Efficacious nitrogen introduction into MoS₂ as bifunctional electrocatalysts for long-life Li-O₂ batteries, *Electrochim. Acta.* 369 (2021) 137653. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137653>.
19. A. Kondori, Z. Jiang, M. Esmaeilirad, M. Tamadoni Saray, A. Kakekhani, K. Kucuk, P. Navarro Munoz Delgado, S. Maghsoudipour, J. Hayes, C.S. Johnson, C.U. Segre, R. Shahbazian-Yassar, A.M. Rappe, M. Asadi, Kinetically Stable Oxide Overlayers on Mo₃P Nanoparticles Enabling Lithium–Air Batteries with Low Overpotentials and Long Cycle Life, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2004028. <https://doi.org/10.1002/adma.202004028>.
20. W. Jiao, Q. Su, J. Ge, S. Dong, D. Wang, M. Zhang, S. Ding, G. Du, B. Xu, Mo₂C quantum dots decorated ultrathin carbon nanosheets self-assembled into nanoflowers toward highly catalytic cathodes for Li-O₂ batteries, *Mater. Res. Bull.* 133 (2021) 111020. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111020>.
21. A. Kolmakov, D.O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles, *Nano Lett.* 5 (2005) 667–673. <https://doi.org/10.1021/nl050082v>.
22. D. Versaci, J. Amici, C. Francia, S. Bodoardo, Simple approach using g-C₃N₄ to enable SnO₂ anode high rate performance for Li ion battery, *Solid State Ionics.* 346 (2020) 115210. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115210>.
23. D. Versaci, A. Costanzo, S.M. Ronchetti, B. Onida, J. Amici, C. Francia, S. Bodoardo, Ultrasmall SnO₂ directly grown on commercial C₄₅ carbon as lithium-ion battery anodes for long cycling performance, *Electrochim. Acta.* 367 (2021) 137489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137489>.
24. Y. Lee, H. Park, The Electrochemical Properties of SnO₂ as Cathodes for Lithium Air Batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.* 22 (2019) 164–171. <https://doi.org/10.5229/JKES.2019.22.4.164>.
25. J. Li, X. Hou, Y. Mao, C. Lai, X. Yuan, Enhanced Performance of Aprotic Electrolyte Li–O₂ Batteries with SnS₂–SnO₂/C Heterostructure as Efficient Cathode Catalyst, *Energy & Fuels.* 34 (2020) 14995–15003. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02877>.
26. M. Liu, L. Wang, K. Zhao, S. Shi, Q. Shao, L. Zhang, X. Sun, Y. Zhao, J. Zhang, Atomically dispersed metal catalysts for the oxygen reduction reaction: synthesis, characterization, reaction mechanisms and electrochemical energy applications, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 2890–2923. <https://doi.org/10.1039/C9EE01722D>.
27. J. Sunarso, A.A.J. Torriero, W. Zhou, P.C. Howlett, M. Forsyth, Oxygen Reduction Reaction Activity of La-Based Perovskite Oxides in Alkaline Medium: A Thin-Film Rotating Ring-Disk Electrode Study, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 5827–5834. <https://doi.org/10.1021/jp211946n>.
28. X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 4643–4667. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524>.
29. X. Min, Y. Chen, M.W. Kanan, Alkaline O₂ reduction on oxide-derived Au: high activity and 4e[–]

- selectivity without (100) facets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 13601–13604. <https://doi.org/10.1039/C4CP01337A>.
30. M.E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, E. Grivei, Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 196 (2011) 3404–3413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.002>.
 31. T. Jiang, A Comparative Study of Carbon Anodes Produced by Ball Milling for Lithium-Ion Batteries, *Juniper Online J. Mater. Sci.* 1 (2017). <https://doi.org/10.19080/JOJMS.2017.01.555562>.
 32. P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: R. Zsigmondy (Ed.), *Kolloidchem. Ein Lehrb.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1912: pp. 387–409. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7.
 33. K. Kisu, M. Iijima, E. Iwama, M. Saito, Y. Orikasa, W. Naoi, K. Naoi, The origin of anomalous large reversible capacity for SnO₂ conversion reaction, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 13058–13068. <https://doi.org/10.1039/C4TA01994F>.
 34. P. Mars, D.W. van Krevelen, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41–59. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(54\)80005-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80005-4).
 35. S. Aksel, D. Eder, Catalytic effect of metal oxides on the oxidation resistance in carbon nanotube–inorganic hybrids, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9149. <https://doi.org/10.1039/c0jm01129k>.
 36. M. Dimitrov, T. Tsoncheva, S. Shao, R. Köhn, Novel preparation of nanosized mesoporous SnO₂ powders: Physicochemical and catalytic properties, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.11.004>.
 37. M. Athika, V.S. Devi, P. Elumalai, Cauliflower-Like Hierarchical Porous Nickel/Nickel Ferrite/Carbon Composite as Superior Bifunctional Catalyst for Lithium-Air Battery, *ChemistrySelect.* 5 (2020) 3529–3538. <https://doi.org/10.1002/slct.202000013>.
 38. S. Pérez-Rodríguez, D. Sebastián, C. Alegre, T. Tsoncheva, N. Petrov, D. Paneva, M.J. Lázaro, D. Li, Q. Zhang, Z. Shen, K. Siddharth, L. Chen, M. Shao, Z. Shi, Y.F.Y. Wang, L.N. Song, Y.F.Y. Wang, F. Li, X.X. Wang, H.H.F. Wang, J.J. Xu, C. Zhao, C. Shu, R. Zheng, D. Du, L. Ren, M. He, R. Li, H. Xu, X. Wen, J. Long, S. Wu, D. Wu, D. Zhang, W. Liu, H. Luo, J. He, Q. Yang, Z. Li, R. Liu, M. Athika, V.S. Devi, P. Elumalai, X. Fan, Y. Huang, H.H.F. Wang, F. Zheng, C. Tan, Y. Li, X. Lu, Z. Ma, Q. Li, K.H. Park, D.Y. Kim, J.Y. Kim, M. Kim, G. Yun, Y. Kim, D. Li, J. Liang, S.J. Robertson, Y. Chen, N. Wang, M. Shao, Z. Shi, Biomass waste-derived nitrogen and iron co-doped nanoporous carbons as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 387 (2022) 138490. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138490>.
 39. Y. Li, R. Zhang, B. Chen, N. Wang, J. Sha, L. Ma, D. Zhao, E. Liu, S. Zhu, C. Shi, N. Zhao, Induced construction of large-area amorphous Li₂O₂ film via elemental co-doping and spatial confinement to achieve high-performance Li-O₂ batteries, *Energy Storage Mater.* 44 (2022) 285–295. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.026>.
 40. P. Márquez, J. Amici, M.J. Aguirre, F. Herrera, C. Francia, S. Bodoardo, Synergic effect of catalyst/binder in passivation side-products of Li-oxygen cells, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 3309–3317. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04417-z>.
 41. G. Sun, Q. Zhao, T. Wu, W. Lu, M. Bao, L. Sun, H. Xie, J. Liu, 3D Foam-Like Composites of Mo₂C Nanorods Coated by N-Doped Carbon: A Novel Self-Standing and Binder-Free O₂ Electrode for Li–O₂ Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 6327–6335. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17795>.
 42. H. Yu, K.N. Dinh, Y. Sun, H. Fan, Y. Wang, Y. Jing, S. Li, M. Srinivasan, Q. Yan, Performance-improved Li-O₂ batteries by tailoring the phases of Mo_xC porous nanorods as an efficient cathode, *Nanoscale.* 10 (2018) 14877–14884. <https://doi.org/10.1039/C8NR04319A>.
 43. R.A. Wong, A. Dutta, C. Yang, K. Yamanaka, T. Ohta, A. Nakao, K. Waki, H.R. Byon, Structurally Tuning Li₂O₂ by Controlling the Surface Properties of Carbon Electrodes: Implications for Li–O₂ Batteries, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8006–8015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03751>.
 44. W.T. Geng, T. Ohno, Li₂O₂ Wetting on the (110) Surface of RuO₂, TiO₂, and SnO₂: An Initiating Force for Polycrystalline Growth, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 1024–1031.

<https://doi.org/10.1021/jp508896s>.

5 Abbreviazioni ed acronimi

ORR Oxygen reduction reaction, OER Oxygen evolution reaction, GDL gas diffusion layer, DMSO dimetilsolfossido, LITFSI litio bistrifluorometansulfonimide.

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Prof. Dr. Silvia Bodoardo ha un dottorato di ricerca in Ingegneria dei Materiali. Attualmente è professoressa ordinaria al dipartimento di Scienza e Tecnologia dei Materiali del Politecnico di Torino e insegna chimica, tecnologia dei materiali ed elettrochimica. Le sue principali attività di ricerca si concentrano sulla sintesi e lo studio di materiali ad alta tensione, elettroliti polimerici, materiali e dispositivi elettrocromici, materiali nanostrutturati per elettrodi, caratterizzazione morfologica, strutturale ed elettrochimica di materiali e riciclo. Responsabile del progetto nazionale ALADIN (IND2015), molti progetti regionali come PIE VERDE e IDEA sulle batterie per EV e Ca(R)VOUR (coordinatore) e progetti finanziati dall'UE: SENSIBAT (LCBAT13) "Funzionalità di SENSing integrate nel cellulare per sistemi BATTERY intelligenti con prestazioni e sicurezza migliorate" – RUNNING; BATTERY2030+ Al centro di una società verde connessa –SYNERGY (WIDESPREAD-05-2020 CSA)" SYmbiosis for eNERGY harvesting; SUBLIME – "Batterie LI-METal a base di solfuro allo stato solido per applicazioni EV" (H2020 LCBAT1-2019); HYDRA – "Elettrodi ibridi potenza-energia per batterie agli ioni di litio di nuova generazione" (H2020 LCBAT5 2019) –; SENSIBAT "Cell-integrated SENSing functionalities for smart BATTERY systems with improved performance and safety" ALISE "Advanced Lithium Sulphur Batteries for Hybrid Electric Vehicle", SMART-EC: "Integrazione eterogenea di film intelligenti autonomi basati su transistor elettrocromici" –; RESSEEPE "Soluzioni e Servizi di Refitting per il miglioramento dell'Efficienza Energetica nell'Edilizia Pubblica" –; STABLE: "Batterie Litio-Aria STABLE ad alta capacità con vita a lungo ciclo per auto elettriche" –; MARS-EV: "Materiali resistenti all'invecchiamento Accumulo ad alta energia agli ioni di litio per il veicolo elettrico" –; eCAIMAN: "Miglioramenti di elettroliti, catodi e anodi per batterie agli ioni di litio di prossima generazione prossime al mercato". -. Attualmente è leader del WP3 nella Large Research Initiative Battery2030plus ed è co-presidente del WG3 di BatteriesEurope., è Coordinatore nel progetto Europeo GIGAGREEN H2021. Towards the sustainable GigaFactory: developing green manufacturing processes. Silvia ha organizzato numerose conferenze e workshop sui materiali con applicazione elettrochimica ed è stata presidente del lancio del Premio Horizon sulle batterie innovative. È referente del Rettore della Task Force sulle Batterie del Politecnico di Torino.

Prof. Dr. Carlotta Francia ha un dottorato di ricerca in Scienze dei Materiali. È professoressa associata presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Applicate e insegna Chimica ed Elettrochimica. Le sue principali attività di ricerca si concentrano sulla sintesi di materiali ad alta tensione e sullo studio di post litio ione, sintesi e caratterizzazione di elettroliti polimerici, catalizzatori. Ha partecipato ai sopracitati progetti finanziati dall'UE in particolare in STABLE per Li-air, ALISE (responsabile di POLITO) e HYDRA e progetti nazionali e regionali sui sistemi agli ioni di litio.

Dr Julia Amici ha una doppia laurea, sia presso l'Université de Technologies de Compiègne (Francia) in Bioingegneria, sia presso il Politecnico di Torino (Italia) in Ingegneria Biomedica. Ha conseguito il dottorato di ricerca presso il Politecnico di Torino (Italia) sulla sintesi e caratterizzazione di ossidi metallici rivestiti da materiali polimerici e nanoparticelle metalliche per applicazioni biomediche. È ricercatrice senior (tipo B) presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Applicate e insegna Chimica ed Elettrochimica. Le sue principali attività di ricerca si concentrano sulla sintesi di elettroliti polimerici, materiali polimerici self-healing, celle litio ione allo stato solido e post litio ione. Ha partecipato a molti dei sopracitati progetti finanziati dall'UE in particolare in STABLE per Li-air, SUBLIME di cui è responsabile e ALISE sui sistemi litio zolfo. Attualmente coinvolta nella Large Research Initiative Battery2030plus e nel WG1 di BatteriesEurope