

Anno Accademico
2021-2022



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

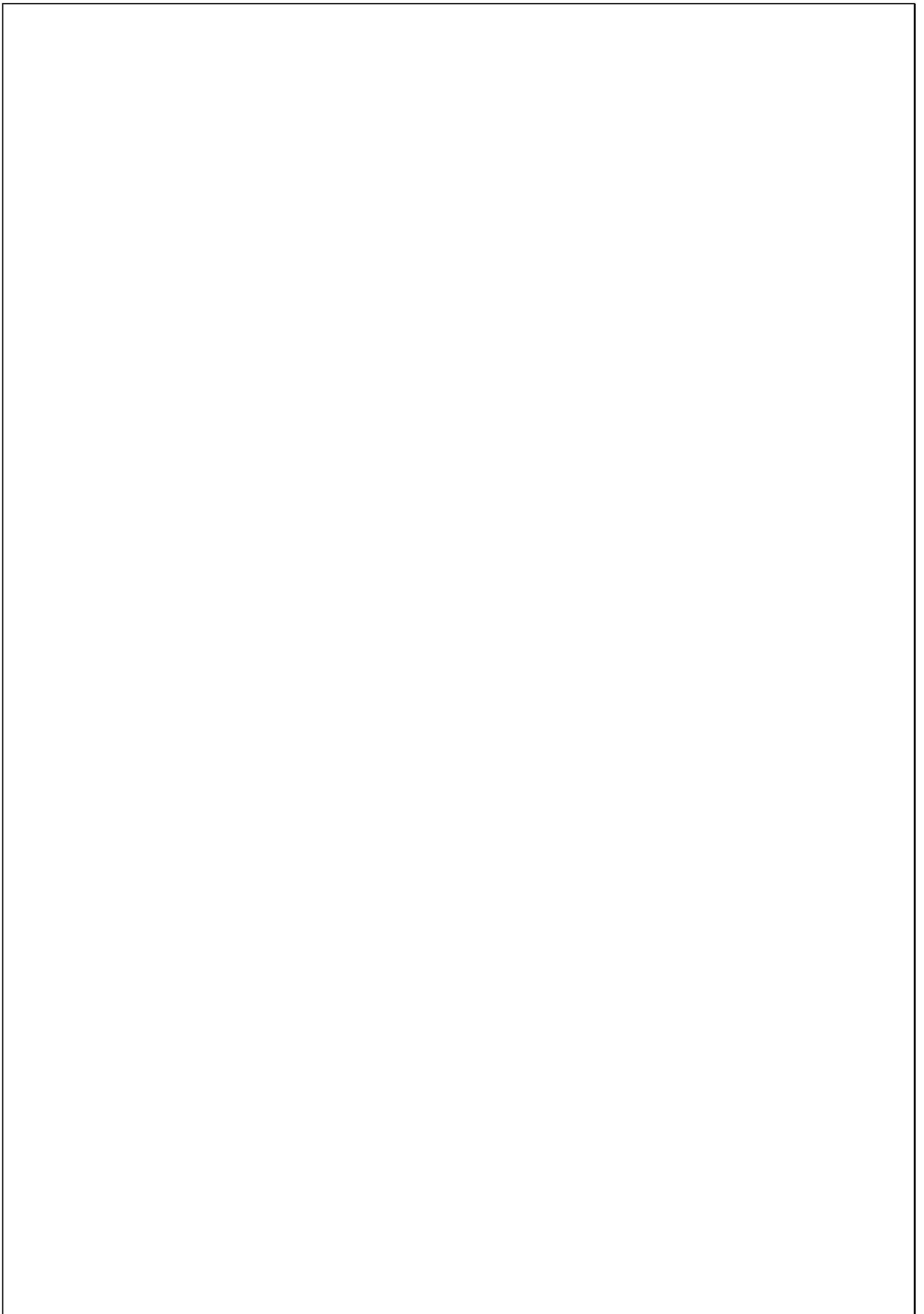
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**USO DEL GRAFENE
NELLE BATTERIE
AGLI IONI DI LITIO**

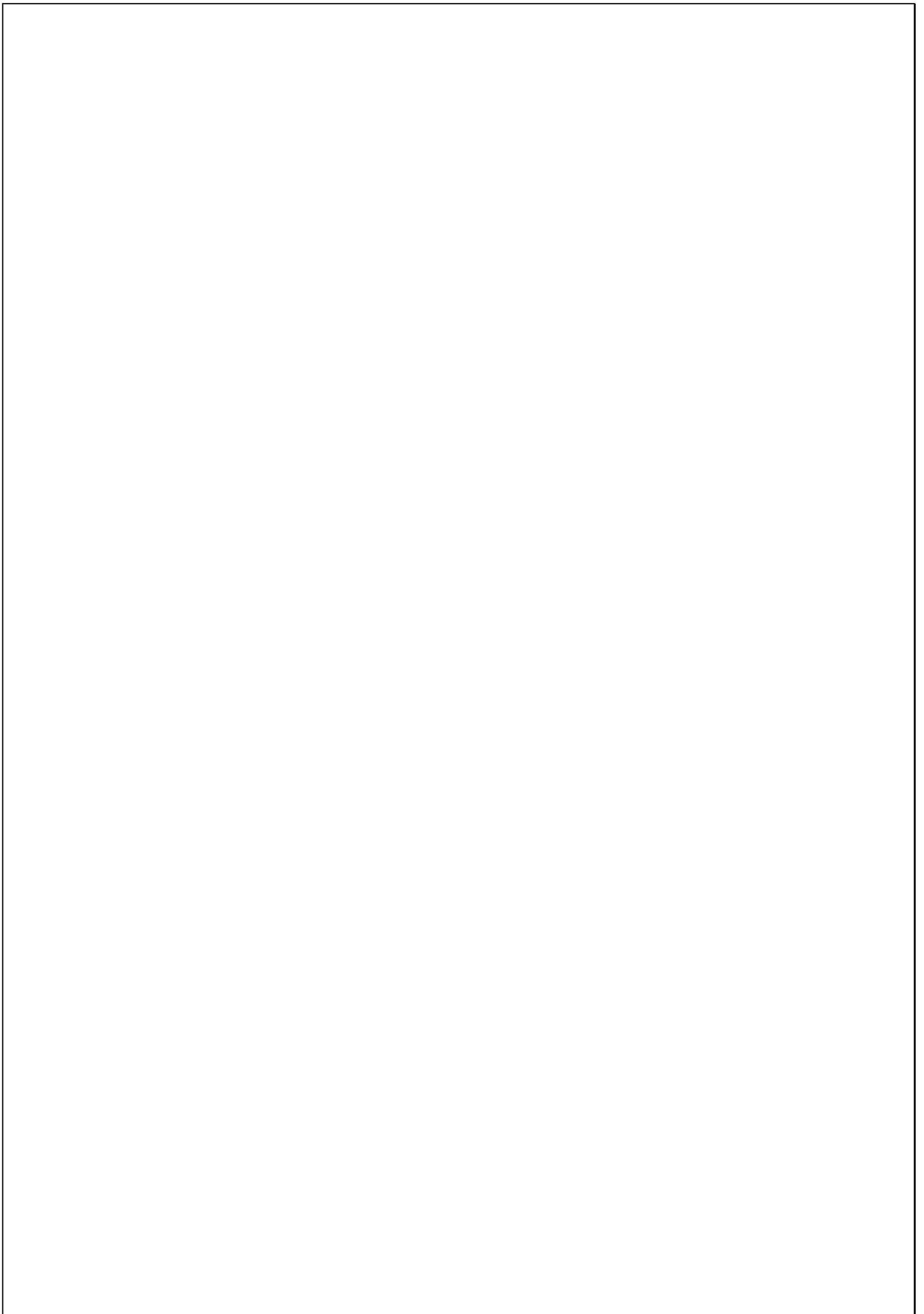
Laureando: Francesco Sbalchiero, 1224354

Relatore: Prof. Paolo Centomo



INDICE

<u>ABSTRACT</u>	1
<u>1 INTRODUZIONE</u>	1
<u>2 SCOPO DELLA TESI</u>	2
<u>3 SCOPERTA DEL GRAFENE</u>	2
<u>4 METODI DI SINTESI</u>	3
<i><u>4.1 Deposizione chimica da vapore</u></i>	3
<i><u>4.2 Crescita epitassiale</u></i>	3
<i><u>4.3 Ossidazione della grafite</u></i>	4
<i><u>4.4 Esfoliazione meccanica della grafite</u></i>	5
<i><u>4.5 Esfoliazione in fase liquida</u></i>	5
<i><u>4.6 Esfoliazione elettrochimica della grafite</u></i>	6
<u>5 INTRODUZIONE DEL GRAFENE NELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO</u> ...	7
<i><u>5.1 Anodi potenziati con materiali al grafene</u></i>	9
<i><u>5.2 Catodi potenziati con materiali al grafene</u></i>	15
<u>6 BATTERIE A RICARICA RAPIDA</u>	18
<u>7 APPLICAZIONI ODIERNE DEL GRAFENE NELLE BATTERIE</u>	20
<u>8 CONCLUSIONI</u>	20
<u>RIFERIMENTI</u>	20



ABSTRACT

Nel XXI secolo la disponibilità e lo stoccaggio di energia elettrica a pronto uso sono fondamentali. A questo riguardo, le batterie agli ioni di litio basate sul grafene hanno dimostrato prestazioni e capacità maggiori delle batterie attualmente disponibili e risultano particolarmente promettenti.

Questi dispositivi, grazie alla loro maggiore autonomia e resistenza alla degradazione durante i cicli di ricarica, possono potenzialmente sostituire le batterie attuali.

1 INTRODUZIONE

È risaputo che lo sviluppo di energie rinnovabili sia attualmente una delle sfide scientifiche più importanti, non solo perché le risorse fossili sono limitate, ma anche per tutelare l'ambiente e la salute umana. Oggigiorno la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili è purtroppo discontinua: basti considerare, infatti, che non sempre il vento soffia con velocità sufficiente per far girare una turbina, oppure che l'energia solare non è costante.

Per immagazzinare l'energia elettrica prodotta, si utilizzano le batterie ricaricabili, presenti sul mercato con capacità e tempi di vita differenti.

Le batterie agli ioni di litio sono fra le più presenti nel mercato e sono preferibili ad altri tipi di batterie grazie alla loro leggerezza e capacità elevata.

Per il loro contributo allo sviluppo di batterie ricaricabili basate sul litio Michael Stanley Whittingam, John Goodenough e Akira Yoshino sono stati insigniti del Premio Nobel per la chimica nel 2019.

Il funzionamento di una comune batteria ricaricabile agli ioni di litio è schematizzato in Figura 1:

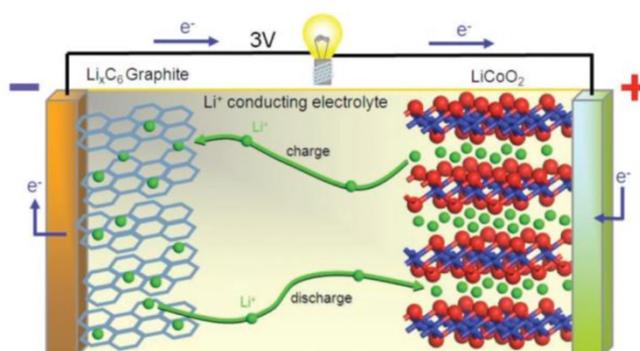


Figura 1: schema di funzionamento batteria agli ioni di litio

Le reazioni catodica e anodica che vengono sfruttate nelle batterie al litio sono:



Nelle batterie ricaricabili il litio è presente legato con altri atomi. Questo le rende più sicure delle batterie al litio, in quanto il litio in forma elementare è molto reattivo. Gli ioni litio riescono a migrare dall'anodo al catodo durante la fase di erogazione della corrente della batteria, mentre nel processo di ricarica questi

devono compiere il percorso opposto. È proprio quest'ultimo processo che causa, dopo un certo numero di cicli di ricarica, la diminuzione della capacità nominale della batteria agli ioni litio. Infatti, questi ultimi tendono a formare composti stabili riducendo progressivamente la quantità di ioni litio disponibili a transitare tra i poli della batteria. Inoltre, la variazione enorme di volume che avviene durante il processo di inserzione/estrazione degli ioni litio porta spesso alla polverizzazione degli elettrodi. Ad esempio, la formazione della lega $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, provoca un'espansione del volume iniziale del silicio di circa il 320% creando una forte resistenza interna ^[1].

Lo sviluppo tecnologico delle batterie è piuttosto lento, perché la scelta dei materiali per realizzare i componenti delle batterie è molto limitata. Nelle batterie ricaricabili i materiali che compongono anodo e catodo devono garantire una certa reattività in un determinato intervallo di tensione per estrarre e inserire gli ioni litio; inoltre è richiesto che i materiali mantengano per quanto possibile la loro stabilità dopo centinaia di cicli carica/scarica della batteria ^[2].

2 SCOPO DELLA TESI

Questo elaborato presenta le principali strategie offerte dalla comunità scientifica volte ad aumentare la capacità delle batterie agli ioni litio e a prolungarne la vita attraverso l'utilizzo del grafene. A questo scopo, viene posta particolare attenzione alla letteratura più recente.

3 SCOPERTA DEL GRAFENE

Nel 2004, Andrej Gejm e Konstantin Novosëlov si servirono di un comune nastro adesivo, per ottenere veli di grafite molto sottili: attaccando e staccando ripetutamente due pezzi di nastro adesivo con in mezzo della grafite riuscirono a ottenere fogli con solamente lo spessore di un atomo di carbonio. Questa fu la prima tecnica di produzione di grafene che permise ai due scienziati di studiarne le proprietà in laboratorio e di conseguire il premio Nobel per la Fisica nel 2010. Dopo la scoperta, i metodi di sintesi del grafene si sono evoluti e diversificati a seconda delle esigenze.

Il grafene è stato isolato per la prima volta nel 2004 all'Università di Manchester dal gruppo di ricerca di Novoselov ^[3] e rappresenta una forma bidimensionale della grafite. La sua struttura, infatti, è paragonabile a un nido d'ape in cui un atomo di carbonio è posto al vertice di ogni esagono e possiede ibridazione sp^2 , che permette la libera circolazione di elettroni lungo tutta la superficie del foglio
Figura 2.

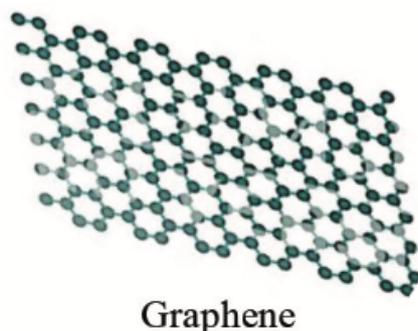


Figura 2: struttura atomica del grafene

Un singolo strato di grafene ha una conducibilità termica superiore di circa sei volte rispetto al rame, e contemporaneamente rappresenta il materiale il più sottile e il più resistente mai misurato [3]. Un singolo foglio di grafene ha una trasparenza del 97.7% alla luce incidente, e ne assorbe solo il 2.3%: di conseguenza, è quasi completamente trasparente [3]. Questo materiale è considerato il “building block” fondamentale di tutti i sistemi grafici ibridizzati sp^2 , come i fullereni, nano tubi di carbonio e la grafite. Poiché il grafene presenta un carattere idrofobico, risulta molto promettente per lo sviluppo di dispositivi resistenti all’acqua.

4 METODI DI SINTESI

4.1 Deposizione chimica da vapore

La preparazione del grafene mediante deposizione chimica da vapore (Chemical Vapour Deposition, CVD) richiede temperature prossime a 1000 °C, un flusso di un idrocarburo gassoso come precursore e un metallo di transizione come catalizzatore. La sintesi viene protratta fino alla saturazione della superficie del metallo con gli atomi di carbonio, Figura 3.

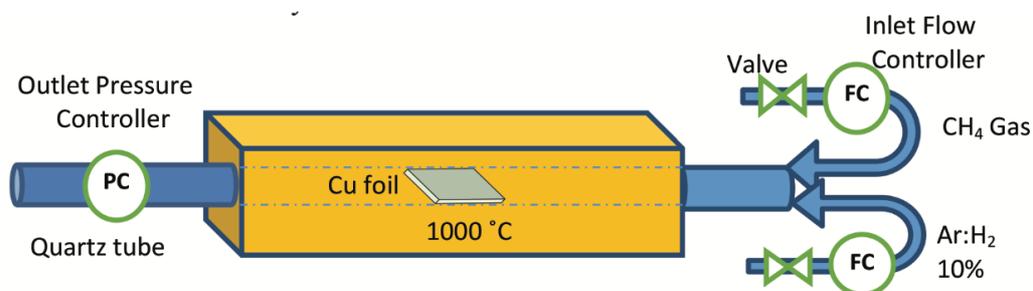


Figura 3: Chemical Vapour Deposition

Il grafene viene fatto crescere sulla superficie di un substrato di rame ultra-liscio, ottenuto con trattamenti di pre-ricottura ed elettro-lucidatura [3]. Questo substrato garantisce una crescita uniforme dello strato di grafene. Il gas metano viene usato come fonte di carbonio ed è diluito con argon e idrogeno per favorire la reazione e migliorare l’uniformità del film. L’impiego di catalizzatori di nichel permette di ottenere fogli di grafite con uno spessore di 0.5-1.5 nm [3].

È possibile usare anche un substrato di nichel, che comunque permette di ottenere film ordinati di grafene di spessore nanometrico, sebbene l’uniformità del film risulti inferiore rispetto a quella che si può ottenere con un substrato di rame. L’utilizzo di un foglio policristallino di rame come substrato rappresenta una soluzione economica, semplice da applicare e permette di produrre grafene di alta qualità.

Purtroppo, questa tecnica presenta alcuni svantaggi, come la necessità di sottoporre il grafene ad uno stadio di purificazione per rimuovere i residui di catalizzatore [3].

4.2 Crescita epitassiale

Nel campo della nano-elettronica i materiali basati sul grafene risultano interessanti, in quanto presentano un’area superficiale specifica particolarmente elevata, che facilita il passaggio della corrente elettrica.

Per produrre nuovi materiali a prestazioni elevate nel campo dell'elettronica, la crescita epitassiale di grafene su uno strato di carburo di silicio risulta particolarmente promettente [3]. Il carburo di silicio è utilizzato come substrato per la crescita epitassiale del grafene. Il substrato viene ricotto a temperatura maggiore di 1250°C e ad una pressione di 10 Torr, al fine di ottenere un film ultrasottile di fogli di grafite generalmente formati da non più di tre strati di grafene. Purtroppo, al giorno d'oggi, non è ancora possibile impiegare questa sintesi per ottenere produzioni su larga scala [3].

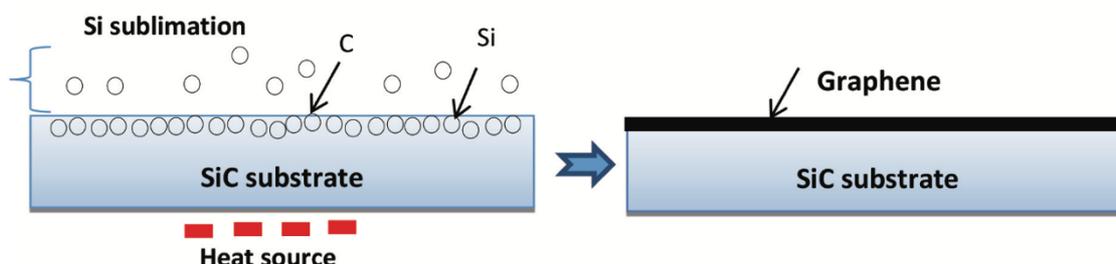


Figura 4: crescita epitassiale

4.3 Ossidazione della grafite

L'ossido di grafite è stato prodotto per la prima volta nel 1859 da Brodie, il quale ha ossidato la grafite servendosi del clorato di potassio e acido nitrico fumante. Questa tecnica è stata sviluppata anche da Hofmann e König nel 1937 tramite l'uso di permanganato di potassio e una miscela di nitrato di potassio e acido solforico [3]. L'utilizzo del permanganato velocizza la reazione ed è più sicuro del clorato, dato che quest'ultimo ha natura esplosiva e causa perciò problemi di sicurezza. Il nitrato di potassio evita la formazione di nebbie acide che hanno luogo con l'uso di acido nitrico [3].

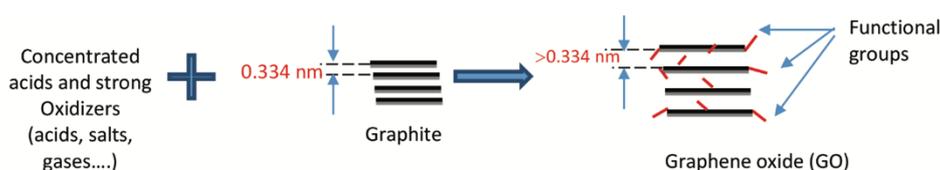


Figura 5: ossidazione della grafite

La grafite subisce l'ossidazione chimica e la sua successiva esfoliazione dà luogo a singoli fogli di ossido di grafene (Figura 5) i cui atomi di carbonio presentano ibridizzazioni miste tra sp^2 e sp^3 . A questi atomi di carbonio sono legati diversi gruppi funzionali contenenti ossigeno, come gli ossidrili, carbonili e carbossili che introducono dei siti difettuali sulla superficie di ogni foglio di grafene, a causa della loro capacità di modificare il sistema coniugato π abbassando la resistenza elettrica e la conducibilità complessive [3].

Essendo l'ossido di grafene un materiale isolante, per condurre corrente deve subire un processo di riduzione tramite il quale i gruppi contenenti ossigeno vengono eliminati dalla superficie. Vengono usati principalmente quattro metodi per la riduzione: il trattamento elettrochimico, il trattamento termico, la riduzione chimica e la riduzione verde.

Nel **trattamento elettrochimico** i gruppi funzionali vengono rimossi utilizzando una cella elettrochimica a temperatura ambiente. Gli elettroni vengono forniti

all'ossido di grafene da elettrodi inerti. In questo modo si evita l'uso di reagenti pericolosi come l'idrazina [3].

Nel **trattamento termico**, chiamato anche "ricottura termica", prevede l'impiego di microonde e della foto-riduzione. L'ossido di grafite viene scaldato ad alta temperatura in atmosfera inerte e i gruppi funzionali contenenti ossigeno si decompongono formando CO e CO₂ in fase gassosa. La liberazione della fase gassosa crea pressione tra i fogli di grafene che promuove l'esfoliazione [3].

La **riduzione chimica**; comporta l'utilizzo di agenti chimici riducenti di basso costo industriale come idrazina e i suoi derivati, ovvero idrazina idrata e dimetil-idrazina [3].

La **riduzione "verde"**, che prevede l'uso di acido ascorbico, glucosio, fruttosio, foglie di tè, melatonina e alcoli. Questi reagenti non sono tossici e sono stabili a contatto con l'acqua: questo permette di ottenere fogli di grafene ridotto non aggregati [3].

4.4 Esfoliazione meccanica della grafite

L'esfoliazione meccanica della grafite è il metodo con cui il grafene è stato ottenuto per la prima volta. La polvere di grafite viene inserita in mezzo a due strati di nastro adesivo che vengono ripetutamente attaccati e staccati fino a ottenere singoli fogli di grafene. Chiaramente questo processo non è implementabile industrialmente, ma ha permesso comunque di sviluppare nuove tecniche di esfoliazione della grafite con rese elevate.

4.5 Esfoliazione in fase liquida

È possibile esfoliare l'ossido di grafite risolvendo le attrazioni di Van Der Waals tra due piani adiacenti. Il modo più comune di aumentare la distanza tra i piani è sfruttare la presenza di gruppi ossidrilici e carbonilici superficiali che rendono l'ossido di grafite solubile in solventi organici fino a circa 1 ppm. L'applicazione di ultrasuoni e di un campo magnetico esterno possono aiutare l'esfoliazione aumentando lo spazio tra i piani di grafene.

Il processo richiede che il solvente da utilizzare abbia una tensione superficiale di 40 mJ/m² [3].

La tensione superficiale del solvente è la forza di coesione che si esercita tra le molecole superficiali. Se la tensione superficiale tra grafite e il solvente è alta, i fogli di grafite si disperdono poco nel solvente, dando una resa in grafene molto bassa. Per massimizzare la resa si utilizza un solvente con una tensione superficiale pari a 40 mN/m [3].

L'energia superficiale della grafite è l'energia minima per unità di superficie volta a vincere le attrazioni di Van Der Waals quando due fogli di grafite vengono separati. Per ottimizzare il processo di esfoliazione è richiesto che le energie superficiali della grafite e del solvente siano molto simili, in modo che l'entalpia di mescolamento venga ridotta al procedere dell'esfoliazione.

Uno dei solventi più adatti è N-metil pirrolidone che pone rischi limitati per la manipolazione (causa una forte irritazione oculare ed è tossico per gli organi riproduttivi) [3].

Per tutelare gli operatori da agenti chimici tossici, si può condurre l'esfoliazione della grafite utilizzando liquidi ionici che sono stabili chimicamente, riciclabili per distillazione o scambio ionico e generalmente non tossici. I solventi ionici sono sali completamente di origine organica o parzialmente inorganica con un punto

di fusione minore di 100 °C. Il solvente ionico con tensione superficiale più simile a quella del grafene è l'1-esil-3-metilimidazolioesafluorofosfato ^[3].

4.6 Esfoliazione elettrochimica della grafite

L'esfoliazione elettrochimica della grafite si basa su un principio molto semplice: in una soluzione conduttiva, si applica una differenza di potenziale a elettrodi di grafite, questi si corrodono formando fogli di grafite, Figura 6.

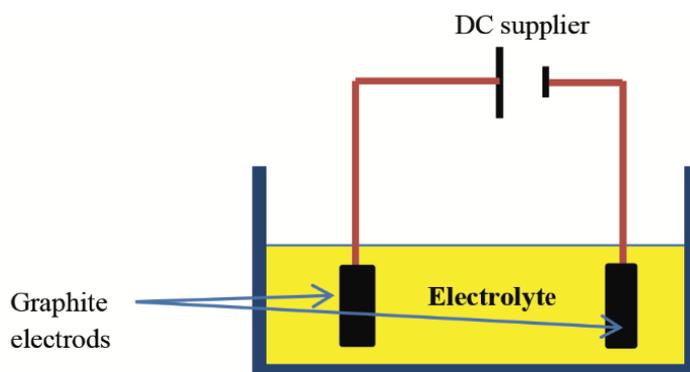


Figura 6: cella elettrochimica per esfoliazione della grafite

La cella elettrochimica è composta da un anodo e un catodo di grafite immersi in una soluzione di acido solforico 0.5 M ^[3]. Si ottiene grafene con una dimensione laterale massima di 30 μm , ma con dei gruppi funzionali ossigenati presenti sulla superficie ^[3]. Servendosi di potenziali relativamente elevati si possono ottenere fogli di grafene ordinati e con minor spessore.

L'elettrolita gioca un ruolo fondamentale per la resa e la qualità del grafene. Generalmente l'elettrolita può essere un liquido ionico, una soluzione acquosa acida oppure una soluzione acquosa contenente diversi sali organici.

Si ottiene una resa modesta in grafene svolgendo l'esfoliazione in liquidi ionici, che sono responsabili anche della presenza di gruppi funzionali indesiderati che riducono le proprietà elettroniche del grafene ^[3].

Impiegando elettroliti acidi si produce grafene di alta qualità caratterizzato da un'ampia superficie laterale. Tuttavia, la sovraossidazione della grafite da parte degli elettroliti acidi causa la presenza di gruppi funzionali ossigenati sulla superficie del grafene ^[3].

Una diversa via di sintesi offre la possibilità di condurre l'esfoliazione elettrochimica usando una soluzione acquosa di idrossido di sodio e perossido di idrogeno, che produce fogli nanometrici di grafene anodico di alta qualità con una resa intorno al 95% a temperatura e pressione ambiente.

Il meccanismo prevede principalmente quattro passaggi: l'ossidazione anodica dell'acqua, la generazione di radicali idrossido e radicali ossigeno (i quali attaccano i bordi dei fogli di grafene), l'intercalazione da parte di anioni liquidi ionici tra strati di grafite ed infine la scissione ossidativa e precipitazione dei composti con grafite intercalata.

Gli ioni OH^- (0.958 Å) hanno una dimensione minore dello spazio che separa i fogli di grafite (3.35 Å). L'elettrolita con ioni OH^- idratati (2.503 Å) ha un comportamento polare che ne permette l'inserimento tra i piani di grafite ^[3]. Questi ioni polarizzano i fogli di grafite e si accoppiano con essi tramite interazione elettrostatica. I fogli che compongono la grafite si separano, dando luogo a fogli di grafene che galleggiano nella soluzione.

Sfruttare il metodo elettrochimico per la produzione del grafene offre vantaggi come l'ottenere grafene di alta qualità senza l'uso di agenti ossidanti pericolosi e offre una discreta semplicità che assicura la fattibilità di applicazione su scala industriale rispettando l'ambiente [3].

5 INTRODUZIONE DEL GRAFENE NELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

Ci sono diverse strategie per introdurre il grafene nelle batterie agli ioni litio, ognuna delle quali produce risultati diversi. I due metodi principali prevedono di servirsi del grafene come componente attivo nelle batterie, oppure per aumentare le loro prestazioni. Per quanto riguarda quest'ultimo approccio, il grafene viene disperso omogeneamente nel materiale composito in modo da ottenere una struttura di materiale multifase [1].

Esistono principalmente quattro tipologie di compositi di grafene: incapsulato, misto, ancorato e stratificato.

Il composito incapsulato (Figura 7) prevede che il grafene avvolga completamente la particella di materiale composito in modo da alterarne le proprietà iniziali e aumentare la dispersibilità del grafene [1].

Questo tipo di design introduce dello spazio vuoto tra la particella avvolta e lo strato di grafene e questo è indispensabile per tamponare l'espansione di alcuni materiali che compongono gli elettrodi delle batterie. Affinché la dispersione sia omogenea, conviene scegliere metodi di dispersione allo stato liquido seguiti da processi di granulazione, atomizzazione ed essiccamento [1].

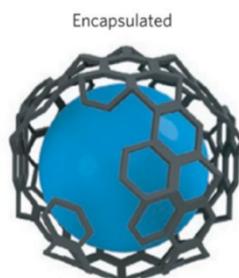


Figura 7: composito incapsulato

Il composito misto (Figura 8) è una distribuzione casuale di grafene nel materiale composito. La sua preparazione è più economica rispetto al composito incapsulato perché vengono utilizzati metodi di miscelazione in fase solida e liquida. Purtroppo, in questo composito è molto probabile che le prestazioni del grafene si degradino a causa della formazione di agglomerati di fogli di grafene [1].

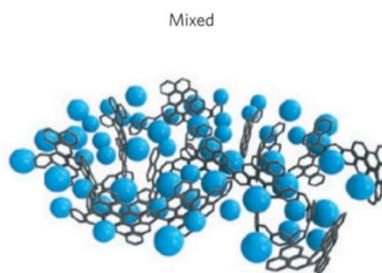


Figura 8: composito misto

Il composito ancorato è sintetizzato servendosi del grafene come substrato. I fogli di grafene espongono area sufficiente per precipitare e far crescere il materiale composito Figura 9. Si ottiene una dispersione omogenea quando le fasi di crescita e nucleazione sono controllate dalla concentrazione, inoltre nella fase iniziale i fogli di grafene devono essere separati tra loro in modo da massimizzarne la funzione [1].

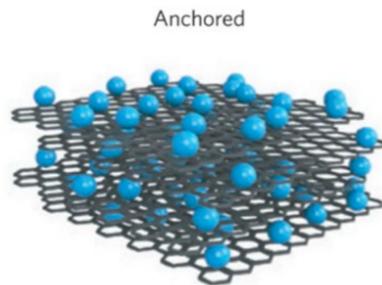


Figura 9: composito ancorato

Il composito a strati (Figura 10) è maggiormente utilizzato con una superficie piatta come, ad esempio, elettrodi a film sottile e collettori di corrente. Lo strato di grafene migliora le proprietà elettriche, termiche, meccaniche, ottiche e abbatte la corrosione del materiale rivestito. Il composito a strati è prodotto principalmente mediante CVD sottovuoto. Questa tecnica di deposizione può produrre grafene privo di difetti depositato su un substrato piatto, ma non è indicata per preparare materiali compositi sottoforma di polvere come l'anodo della batteria e i materiali catodici [1].

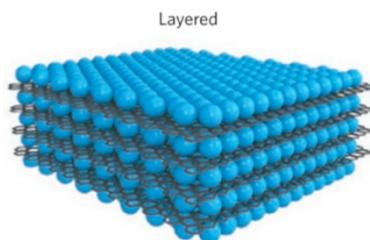


Figura 10: composito a strati

La sintesi CVD non è conveniente per la produzione di elettrodi compositi al grafene, perché la polvere deve essere continuamente agitata durante il processo, per garantire una dispersione omogenea di grafene. Inoltre, poiché il prezzo del materiale dipende dalla massa acquistata, non dal volume, il prezzo delle polveri risulta particolarmente elevato e poco conveniente [1].

È più conveniente partire dalla grafite grezza come materiale di partenza per ottenere materiali compositi realizzando una sintesi scalabile.

Principalmente sono stati elaborati i seguenti metodi per ottenere fogli di grafene direttamente dalla grafite: fresatura meccanica ad alta energia, trattamento termico e il metodo di Hummer [1].

La fresatura meccanica ad alta energia è volta all'esfoliazione della grafite. Questo metodo è adatto per realizzare compositi misti di grafene ed è economico. Il materiale da rivestire con grafene viene aggiunto nel contenitore di fresatura dove, con i tempi di fresatura ed energia appropriati, viene rivestito con i fogli di grafene [1].

Il trattamento termico prevede di trasformare la grafite in grafite espansa, la quale è semplice da esfoliare in opportuni solventi mediante tecniche di esfoliazione in

fase liquida assistita da sonicazione, assistita da polimeri oppure da tensioattivi [1]. A partire da una dispersione omogenea di grafene in soluzione, il materiale da rivestire con grafene viene aggiunto e tramite precipitazione sui fogli di grafene si ottiene il design ancorato Figura 9.

Il metodo di Hummer si basa sul fatto che gli atomi di ossigeno localizzati tra i fogli di ossido di grafene possano aiutare la segregazione dei fogli di grafene nei solventi. L'ossigeno evita, infatti, che i fogli di grafene ritornino a impilarsi e, inoltre, può creare legami con il materiale da rivestire. Infine, i gruppi ossigenati devono essere rimossi tramite trattamento riduttivo, termico o chimico. Una riduzione incompleta può deteriorare la conduttività del grafene [1].

5.1 Anodi potenziati con materiali al grafene

Per quanto riguarda i tipi di materiali da utilizzare per costruire gli anodi delle batterie agli ioni litio, i migliori candidati sono i metalli, metalloidi e le leghe per la loro capacità specifica e per le loro caratteristiche di sicurezza. Il silicio ha attratto l'attenzione in quest'ambito, dato che è presente abbondantemente nel pianeta e ha un'alta capacità teorica pari a 4200 mAh/g.

Il silicio è un semiconduttore e in questa applicazione richiede di essere combinato con degli additivi, solitamente a base di carbonio, per diminuire la resistenza elettrica al fine di far avvenire le reazioni chimiche.

Durante il processo di litiazione, il silicio viene trasformato nella lega $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ [1] che provoca un aumento del volume di espansione del 320% che causa la polverizzazione delle particelle.

La grande variazione volumetrica indotta dalla litiazione tende a generare stress di compressione che arresta completamente la litiazione e rende inaccessibile il nucleo interno di materiali attivi da parte dell'elettrolita. Oltre a questo, lo stress di compressione porta alla frattura chemiomeccanica e la polverizzazione degli elettrodi: il contatto elettrico tra i materiali attivi, i collettori di corrente e gli elettroliti, viene perso e diminuisce notevolmente la capacità della batteria.

Le grandi variazioni volumetriche durante i cicli di litiazione e delitiazione causano inoltre una ripetuta rottura e formazione della pellicola dell'interfaccia elettrolitica solida sui materiali attivi con conseguente crescita discontinua della stessa.

L'interfaccia elettrolitica solida è fondamentale per il funzionamento delle batterie agli ioni di litio. Gli elettroliti liquidi nelle batterie agli ioni di litio sono formati generalmente da sali di litio, come l'esafuorofosfato di litio (LiPF_6), il tetrafluoroborato di litio (LiBF_4) oppure il perclorato di litio (LiClO_4), e solventi organici come l'etere. Elettroliti liquidi e solventi organici si decompongono sugli anodi durante la carica, bloccando il funzionamento della batteria. L'utilizzo di elettroliti allo stato solido evita questo problema, separa catodo e anodo e previene la possibile evaporazione dell'elettrolita. L'interfaccia elettrolitica solida è uno strato che può essere polimerico oppure a base di ossidi, solfuri e fosfati e ha il compito di condurre gli ioni di litio tra catodo e anodo.

La crescita discontinua dell'interfaccia elettrolitica solida durante i cicli di carica/scarica consuma gli ioni litio attivi, degradando la capacità della batteria [1].

Luo et al. hanno proposto una dispersione di ossido di grafene con nanoparticelle di silicio. Il gruppo ha usato un atomizzatore ad ultrasuoni per creare una nebbia di goccioline di aerosol, che sono passate attraverso il forno a tubo per i seguenti processi di essiccazione e riduzione del calore [1]. Le goccioline di aerosol si sono ridotte durante l'essiccazione e hanno formato sfere di grafene accartocciate più

dense con particelle di silicio all'interno ^[1]. Il processo di ottenimento è illustrato in Figura 11.

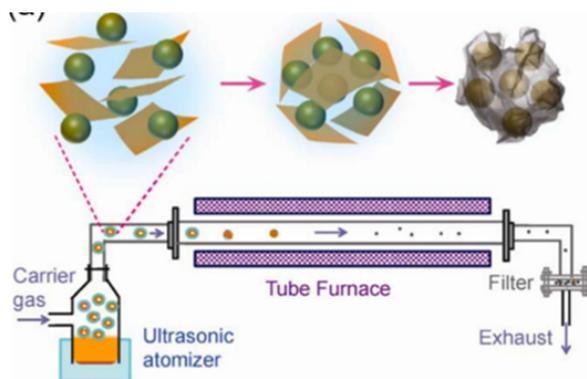


Figura 11: Grafene accartocciato con silicio

Il materiale che si ottiene combinando in questo modo il grafene con il silicio mostra un'efficienza columbica iniziale migliore rispetto alle nanoparticelle di silicio nudo per i primi 20 cicli di ricarica.

Il grafene impedisce che l'interfaccia solida elettrolitica formata sulle nanoparticelle di silicio si fratturi e si ricostruisca ripetutamente ad ogni ciclo consumando molti ioni litio e generando uno strato di interfaccia elettrolitica molto spesso e poco conduttivo.

Il silicio utilizzato come materiale anodico presenta degli svantaggi come la polverizzazione strutturale e la crescita incontrollata dell'interfaccia elettrolitica solida dopo la litiazione. Un modo intelligente per aggirare questi effetti è sviluppare una gabbia di grafene meccanicamente flessibile che faccia accomodare le particelle di silicio riservando loro dello spazio vuoto Figura 12.

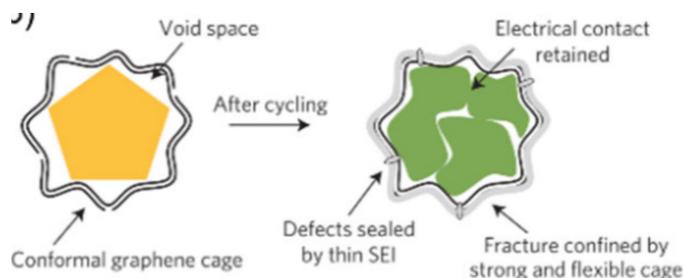


Figura 12: gabbia di grafene che avvolge le particelle di Si

Utilizzando una gabbia di grafene, nel caso le particelle di silicio si fratturassero, rimarrebbero all'interno della gabbia di grafene, conseguentemente il contatto elettrico del silicio attivo viene mantenuto e l'interfaccia elettrolitica solida cresce solo sulla superficie della gabbia di grafene. Quest'ultima presenta dei pori sulla superficie che sono fondamentali per il passaggio degli ioni litio.

Costruendo intorno alle particelle di silicio un guscio di carbonio amorfo, si nota che il guscio di grafene risulta più flessibile, a parità di pressione, rispetto a quello di carbonio amorfo ^[1].

Uno studio di Mo et al. si focalizza sulla progettazione di una schiuma di grafene drogata con azoto per incapsulare le particelle di germanio ^[1].

La struttura è a "gabbia" (Figura 13) e l'ulteriore spazio vuoto nella gabbia di grafene rispetto alle particelle di germanio tampona l'espansione di volume quando il germanio si lega con il litio e controlla, quindi, le dimensioni delle particelle. Lo spazio tra il materiale attivo all'interno, e la gabbia di grafene può portare una scarsa conducibilità. Drogando il grafene con l'azoto si migliora la

sua capacità reversibile di stoccaggio del litio e viene aumentata la bagnabilità degli elettrodi negli elettroliti. In particolare, le misure elettrochimiche testimoniano che il grafene drogato con azoto riesce a fornire una capacità specifica relativa di 900 mAh/g rispetto al solo grafene che in genere fornisce un valore di 280 mAh/g [4].

Con questa struttura l'anodo di germanio eroga una capacità di 800 mAh/g con cicli di carica/scarica entro 90 s a 40 °C senza degradazione della capacità [1].

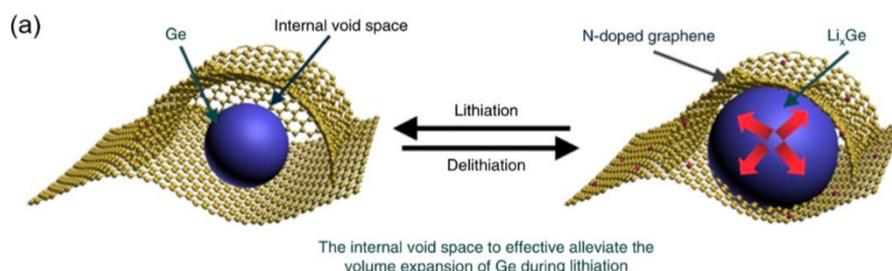


Figura 13: struttura tuorlo-guscio

Un altro studio condotto da Qin et al. [1] riporta l'uso del grafene per rivestire delle nanoparticelle di stagno in modo da formare a una struttura simile ad uno scaffale in cui la rete tridimensionale di grafene ospita il materiale anodico composto formato da grafene e stagno, Figura 14.

Il grafene garantisce ottimi percorsi elettronici e lascia spazio sufficiente per accogliere lo stagno che, in seguito alla litiazione, aumenta il proprio volume.

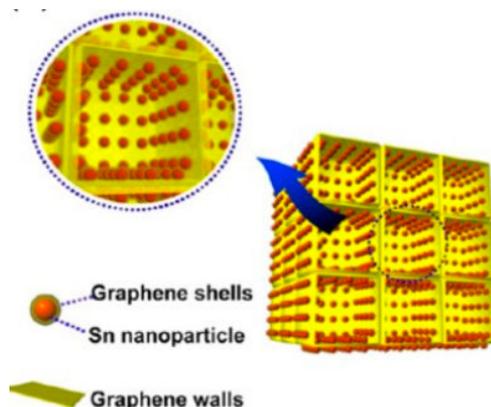


Figura 14: struttura nucleo-guscio per Sn

Gli anodi di litio metallico offrono una capacità specifica estremamente elevata e uno dei potenziali di riduzione standard più bassi in assoluto: queste caratteristiche rendono gli anodi di litio metallico ottimi candidati per produrre batterie ad alta densità energetica. Gli anodi al litio metallico però soffrono della placcatura/sfogliatura incontrollata del litio, della variazione enorme di volume durante i cicli di ricarica/scarica e della ripetuta formazione dell'interfaccia solida elettrolitica instabile [1]. Inoltre, la superficie di un metallo così reattivo come il litio deve essere passivata, altrimenti le reazioni collaterali deteriorano le prestazioni della batteria. Fortunatamente, l'uso del grafene può essere una risposta per risolvere questi problemi. Il grafene, grazie alla sua elevata area superficiale, è un eccellente substrato per stoccare il litio metallico [1] e la sua rete continua può distribuire uniformemente la corrente generata dalle reazioni elettrochimiche alleviando contemporaneamente la formazione di dendriti di litio. Questi ultimi

sono delle minuscole strutture rigide ramificate di litio metallico che possono crescere all'interno della batteria e la loro presenza riduce la capacità e le prestazioni, inoltre può portare a cortocircuiti e a guasti della batteria.

Per i sistemi anodici ad alta capacità non basati sulla grafite è molto importante raggiungere un'interfaccia elettrolitica solida stabile. Il grafene può essere accoppiato ad uno strato artificiale più rigido di un'interfaccia elettrolitica solida affinché questa cresca in modo stabile sugli anodi di litio metallico ^[1].

Wang et al. hanno sviluppato una strategia per sintetizzare una gabbia composta da grafene e particelle d'oro per contenere il litio metallico.

Il litio viene depositato e sottoposto a stripping utilizzando una gabbia di grafene come matrice. L'oro è un materiale litiofilo, perciò il litio metallico precipita prevalentemente intorno alle particelle d'oro riempiendo progressivamente lo spazio interno alla gabbia di grafene ^[1]. Durante il processo di delitiazione, il litio metallico viene rimosso e la gabbia di grafene mantiene la sua struttura, Figura 15. Lo spazio interno alla gabbia di grafene tampona la variazione di volume durante i cicli di ricarica.

Graphene cage

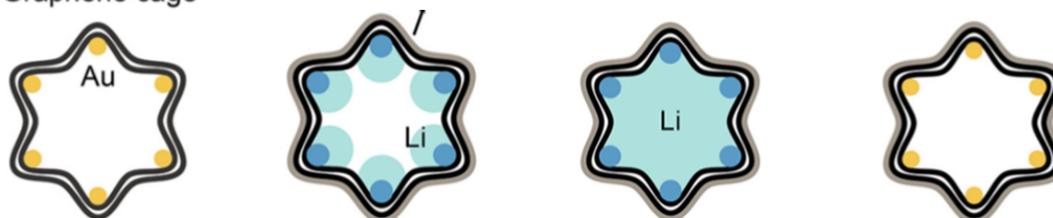


Figura 15: processo da sinistra verso destra con gabbia di grafene con particelle d'oro per depositare Li

Questo tipo di sintesi produce risultati diversi ed è più soddisfacente rispetto a quella condotta su un foglio di rame dove, quando si deposita il litio metallico si forma uno spesso strato di interfaccia elettrolitica solida con crepe ^[1].

Di conseguenza, dopo cicli prolungati, si viene a formare una struttura dendritica nell'anodo di litio metallico, portando a un grave decadimento della capacità della batteria, Figura 16. La gabbia di grafene caratterizzata un'eccellente stabilità strutturale mantiene costante la durata della batteria per oltre 300 cicli ^[1].

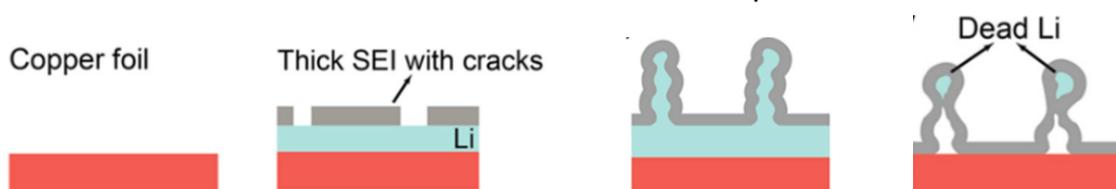


Figura 16: deposizione Li metallico su foglio di Cu con formazione di Li morto da sinistra verso destra

Il grafene protegge gli anodi che subiscono la litiazione respingendo la penetrazione dei gas e vapori presenti nell'aria (Figura 17a). Acqua, ossigeno, anidride carbonica; infatti, sono in grado di reagire con il litio metallico e con i composti che subiscono litiazione per formare LiOH, Li₂O e Li₂CO₃, i quali riducono la capacità reversibile dell'anodo quando sono assemblati nelle celle ^[1].

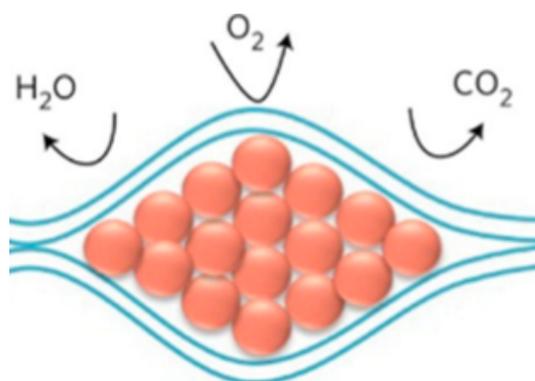


Figura 17a: illustrazione schematica del passaggio negato ai gas/vapori grazie al rivestimento di grafene

In Figura 17b è riportata la scansione SEM della struttura illustrata in Figura 17a.

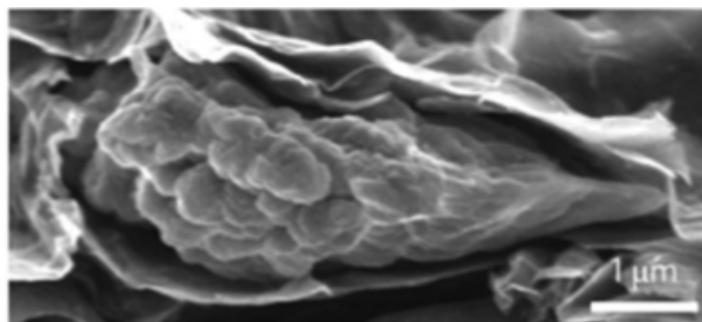


Figura 17b: immagine SEM trasversale di nanoparticelle di Li_xSi incapsulate in fogli di grafene

Confrontando la capacità degli anodi Li_xSi con e senza la protezione dello strato di grafene, mantenendoli all'interno di una stanza asciutta per due settimane ^[1], si nota che la capacità della struttura Li_xSi incapsulata in grafene rimane molto stabile, assestandosi ad oltre il 90% di quella iniziale ^[1], Figura 18.

Ripetendo lo stesso test all'aria aperta per tre giorni, l'anodo di Li_xSi protetto dal grafene mantiene più del 70% di quella iniziale, mentre, dopo sei ore di funzionamento, la capacità dell'anodo di Li_xSi non protetto diminuisce a meno del 20% di quella iniziale ^[1], Figura 18. Questo testimonia una funzione ulteriore del rivestimento del grafene: impedire l'ingresso di gas esterni all'interno dell'anodo evitandone la degradazione ^[1].

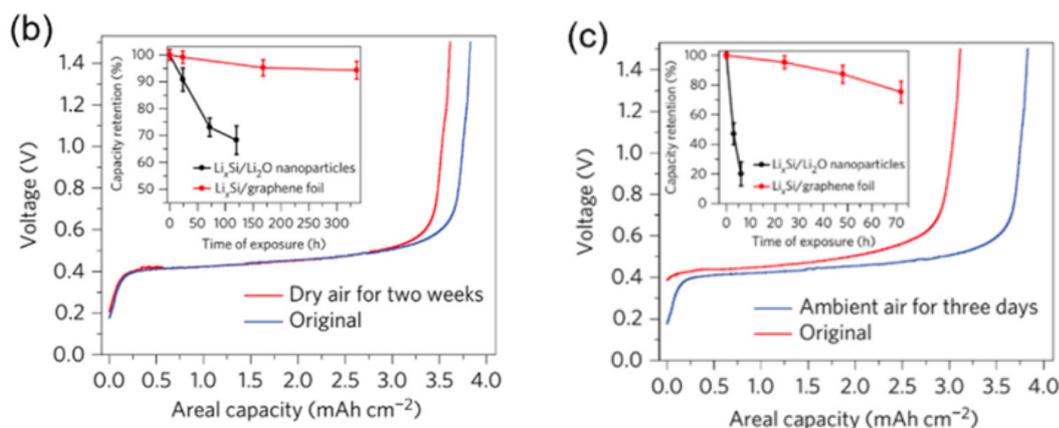


Figura 18: andamento delle capacità dell'anodo Li_xSi protetto con grafene e senza protezione

Oltre al silicio, anche l'ossido di zinco può essere utilizzato per migliorare le prestazioni delle batterie agli ioni litio. L'ossido di zinco presenta una bassa tossicità, un'elevata capacità teorica, è largamente presente sulla crosta terrestre e ha basso potenziale di riduzione [5]. Come il silicio, anche l'ossido di zinco subisce una variazione di volume importante durante i cicli di carica/scarica della batteria, perciò, il grafene può accomodarne il volume di espansione [5].

La richiesta di energia sostenibile proveniente da tutti i settori come quello automobilistico, elettronico e dell'accumulo energetico, ha promosso in anni recenti lo sviluppo di materiali attivi a partire da biomasse, per sostituire gli anodi delle batterie agli ioni litio con essi. La lolla di riso risulta molto promettente per sviluppare anodi ecologici innovativi, grazie alla sua capacità teorica elevata, alla disponibilità notevole, all'ecocompatibilità, alla stabilità meccanica e alla conducibilità elettrica [5].

La lolla di riso dopo aver ricevuto alcuni trattamenti di purificazione [5] è stata aggiunta a una sospensione di ossido di zinco, grafene e acqua.

Dopo essere stata messa in autoclave, raffreddata a temperatura ambiente, la soluzione è stata centrifugata per raccogliere i precipitati formati. Questi ultimi sono stati sottoposti a calcinazione con un riscaldamento di 5 °C/min fino a 500 °C per 3 ore, dando vita al materiale composito attivo chiamato $R_{0.5}Z_{1.0}$ contenente 0.5 g di grafene derivato da lolla di riso e 1.0 g di ZnO [5].

La diffrazione ai raggi X del composito $R_{0.5}Z_{1.0}$ sintetizzato, del grafene ottenuto dalla lolla di riso $R_{1.0}$ e dall'ossido di zinco $Z_{1.0}$ è riportata in Figura 19.

$R_{0.5}Z_{1.0}$ presenta una struttura porosa, adatta ad accrescere l'area superficiale al fine di ottimizzare i siti di stoccaggio degli ioni litio. L'ossido di zinco è ben distribuito all'interno delle cavità offerte dalla struttura porosa del grafene. I pori del grafene hanno la funzione di alleviare l'espansione volumetrica dell'ossido di zinco durante le fasi di litiazione/delitiazione.

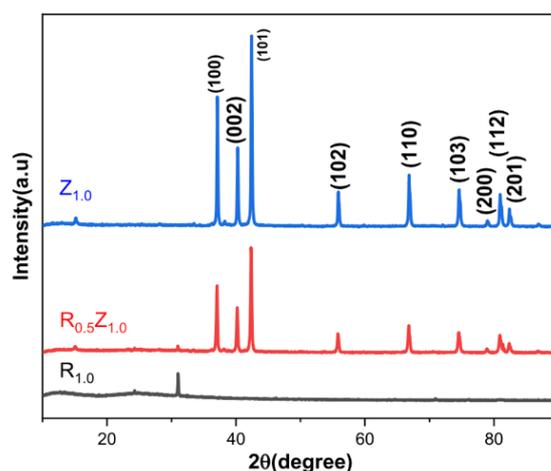


Figura 19: diffrazione ai raggi x dei campioni di $R_{0.5}Z_{1.0}$, $R_{1.0}$ e $Z_{1.0}$

Nel pattern di $R_{0.5}Z_{1.0}$ si nota l'assenza del segnale caratteristico del grafene perché questo è distribuito uniformemente nel campione. Inoltre, la resistenza interna al trasferimento di carica del materiale è di 180 Ω, molto minore di quella di ZnO, 560 Ω. conseguentemente, inserendo il grafene derivato dalla lolla di riso si ottiene un aumento della conducibilità elettrica [5]. Costruendo un anodo con questo composito si ottiene una capacità di scarica eccellente di 895.2 mAh/g anche dopo 100 cicli utilizzando scarti di biomassa [5].

5.2 Catodi potenziati con materiali al grafene

Le batterie agli ioni litio odierne sono costituite da catodi di ossido di cobalto di litio LiCoO_2 . Questi catodi sono molto costosi e la tossicità del cobalto sta penalizzando questo tipo di tecnologia. Risulta tuttavia complesso sostituire questo tipo di catodi con un materiale alternativo che possa offrire prestazioni migliori. Inoltre, tutti i materiali catodici a parte LiCoO_2 presentano una bassa conduttività elettrica e necessitano perciò dell'aggiunta di additivi [1].

Per aumentare la conducibilità elettrica dell'elettrodo uno degli additivi più utilizzati è il nerofumo, che in alcuni studi recenti [1] viene sostituito da nanotubi di carbonio e grafene. Il grafene possiede il valore di conducibilità elettrica più elevato, grazie alla sua struttura esagonale a nido d'ape in cui ogni atomo di carbonio è ibridizzato sp^2 e al rapporto superficie/massa elevatissimo.

Il nerofumo è formato da nanoparticelle sferiche che offrono una superficie di contatto con i materiali attivi degli elettrodi minore di quella offerta dal grafene, il quale riesce a dare luogo a contatti originati dalla superficie piana del foglio che lo costituisce [1].

Jiang et al. hanno condotto uno studio [1] utilizzando ossido di grafene ridotto e nerofumo al 5% in massa come additivi conduttivi mescolandoli poi con il materiale catodico $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ e fluoruro di polivinilidene (PVDF) creando un impasto. Quest'ultimo è stato poi incollato su un collettore di corrente per formare così un elettrodo [1]. Confrontando questo tipo di elettrodo con uno di riferimento contenente il 10% in massa di nerofumo, si nota sperimentalmente che l'aggiunta di ossido di grafene ridotto abbassa significativamente la resistenza al trasferimento di carica, migliorando la conducibilità elettrica [1].

Le prestazioni elettrochimiche del catodo sono influenzate dalla dimensione e dallo spessore dell'ossido di grafene ridotto utilizzato, in accordo con l'equazione empirica proposta da Zhang et al. [1]:

$$V_G = (27\pi D^2 t) / [4(D+D_{IP})^3]$$

Equazione 1

dove D è il diametro e t lo spessore, entrambi riferiti ai fogli nanometrici di ossido di grafene ridotto, D_{IP} è la distanza interparticellare quando avviene il salto degli elettroni e di solito vale 10 nm da studi quantomeccanici basati sull'effetto tunnel [1]. V_G rappresenta la soglia di percolazione. Quest'ultima è un concetto che deriva dalla teoria della percolazione. Quando un additivo viene aggiunto ad una matrice, per una distribuzione casuale di questo additivo si forma una rete conduttiva a un carico specifico, nota come soglia di percolazione [6]. Quando il carico di riempimento raggiunge la soglia di percolazione, la conducibilità del composto aumenta improvvisamente Figura 20.

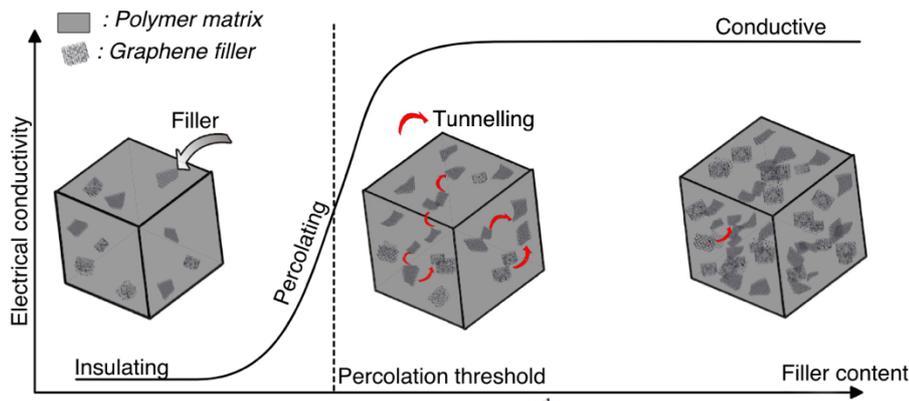


Figura 20: meccanismo di conduzione di un composito al crescere del contenuto di additivo

Con l'aggiunta crescente dell'additivo si crea una rete conduttiva in cui gli elettroni possono muoversi liberamente, aumentando significativamente la conducibilità del composito. La conduzione di corrente elettrica avviene quando gli additivi non sono in contatto diretto, ma sono collegati dagli elettroni per effetto tunnel. Contenuti bassi di additivo con grandi proporzioni causa alta conducibilità e soglie di percolazione ridotte [6]. Questo perché additivi di grandi dimensioni creano meno giunzioni rispetto a quelli di ridotte dimensioni e meno giunzioni riducono la resistenza totale della rete conduttiva [6].

Solitamente D è molto maggiore di D_{IP} , di conseguenza l'Equazione 1 può essere semplificata ottenendo:

$$V_G \approx (21.2t) / D$$

Equazione 2

L'Equazione 2 indica che la soglia di percolazione è inversamente proporzionale alle dimensioni del foglio nanometrico di ossido di grafene ridotto: questo significa che le dimensioni maggiori e un numero limitato di strati di ossido di grafene ridotto permettono di impiegare una quantità limitata di composito e avere al contempo una rete conduttiva efficiente in tutto l'elettrodo [1].

Tuttavia, Hsu et al. riportano che i risultati sperimentali spesso deviano dalle previsioni dell'Equazione 2, in quanto l'impiego di particelle di ossido di grafene ridotto di dimensioni elevate non sempre rappresenta la scelta migliore. In particolare, con uno spessore di $13 \mu\text{m}$ si ottiene un coefficiente di diffusione per ioni litio maggiore rispetto a quando si usa uno strato di ossido di grafene ridotto di $28 \mu\text{m}$ [1]. Questi risultati indicano che gli elettrodi con l'additivo all'ossido di grafene ridotto presentano una capacità specifica inferiore rispetto a quelli con il nerofumo, a parità di contenuto ponderale. La ridotta capacità dell'elettrodo con additivo all'ossido di grafene ridotto è dovuta al fatto che i fogli nanometrici tendono ad aggregare tra loro: questo evidenzia in modo chiaro quanto sia importante seguire una rigorosa procedura di preparazione dell'elettrodo, che permetta di massimizzarne l'efficienza [1].

La polvere di ossido di grafene ridotto introdotta nell'elettrodo da Tian et al. nello stesso esperimento è priva di difetti perché il foglio nanometrico è continuo e senza cavità. Questa scelta porta a due conseguenze che abbassano notevolmente l'efficienza dell'elettrodo: nonostante gli elettroni vengano trasportati molto facilmente, agli ioni litio non è permesso diffondere attraverso il piano basale del foglio di grafene e questo porta a un insufficiente numero di canali di migrazione degli ioni, deteriorando così le prestazioni delle celle [1].

Fortunatamente, questo problema può essere risolto introducendo vacanze di atomi di carbonio nei fogli di ossido di grafene ridotto irradiandolo con un fascio di elettroni oppure ioni di argon ^[1].

La preparazione di materiali catodici compositi a base di grafene/ossido metallico stratificato è alquanto complessa. I compositi $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ sono promettenti in ambito tecnologico per la loro alta capacità, costo contenuto e una tossicità minore rispetto a Ni e Mn. In particolare, risultano particolarmente interessanti i compositi ad elevato contenuto di Ni come $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) e $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) ^[1]. Il modo migliore per sintetizzare questi catodi di NMC è la co-precipitazione seguita da un trattamento termico a temperatura superiore ai 700 °C ^[1].

Al fine di ottenere le migliori prestazioni del catodo è necessario controllare l'atmosfera durante la sintesi: in particolare per NMC622 necessita di un'atmosfera a base di aria, mentre NMC811 con un contenuto di Ni maggiore di 0.8 deve essere calcinato in atmosfera a base di ossigeno per prevenire la formazione di NiO ^[1].

Poiché il grafene brucerebbe alle temperature richieste per la sintesi dei due compositi considerati, è necessario sviluppare una strategia sintetica adeguata a inserirlo nel catodo. Jan et al. hanno condotto la preparazione del composito grafene-NMC811 macinando prima il grafene con la polvere NMC811 e disperdendo poi la miscela in etanolo mediante ultrasonificazione, sottoponendola successivamente ad essiccamento. Il grafene risultante presenta una capacità di 160 mAh/g significativamente superiore rispetto a NMC811, che presenta una capacità di 127 mAh/g ^[1] e un ciclo di vita più corto.

Park et al. hanno riportato la preparazione del composito di grafene, particelle di $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) e NMC811 impiegando il 1,2-distearoisil-glicerol-3-fosfoetanolamina-N-metossipolienglicole (DSPE-mPEG), un tensioattivo anfifilico, che ha la funzione di legare il piano basale idrofobo del grafene all'idrossido o al carbonato di litio idrofobici sulla superficie delle particelle di NCA o NMC811 ^[1] Figura 21.

Con questo tipo rivestimento si elimina la necessità di aggiungere nerofumo come additivo per aumentare la conducibilità. La capacità areale e quella volumetrica dell'NCA contenente grafene risultano entrambe superiori del 38% rispetto all'elettrodo contenente nerofumo ^[1]. Le dimensioni dello strato di grafene utilizzato per rivestire i compositi NMC o NCA influiscono notevolmente sulle prestazioni elettrochimiche. He et al. hanno dimostrato questo utilizzando nanoparticelle di grafene e di NCA rivestiti con ossido di grafene rispettivamente di 5 nm di diametro e 2 µm.

I valori di capacità utilizzando grafene di diverse dimensioni risultano diversi a seconda dell'utilizzo del grafene o dell'ossido di grafene: il campione rivestito di nanoparticelle di grafene con diametro di 5 nm mostra una capacità superiore, mentre il campione rivestito con uno strato pari a 2 µm di ossido di grafene presenta una capacità inferiore ^[1].

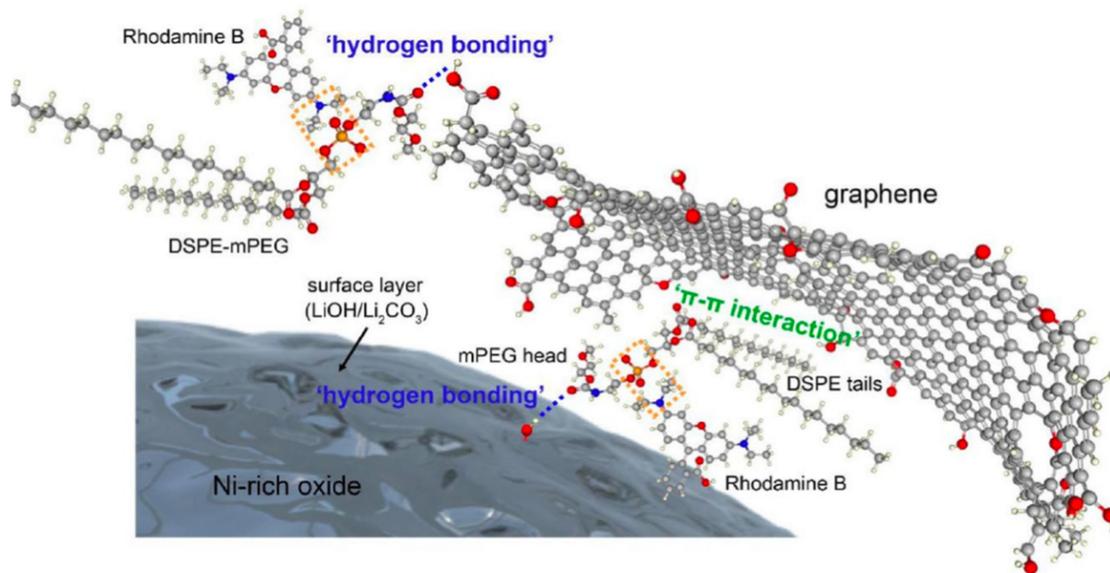


Figura 21: rivestimento di grafene su particelle di $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) e NMC811. Le sfere rosse, grigie, avorio, blu e arancioni rappresentano rispettivamente atomi di ossigeno, carbonio, idrogeno, azoto e fosforo

La caratterizzazione SEM indica che il rivestimento risulta più compatto quando è composto da grafene di grandi dimensioni, Figura 21 e 22.

Poiché gli ioni litio possono diffondere solo attraverso i difetti o i bordi dei fogli di grafene, un rivestimento omogeneo di grafene più piccolo può fornire più canali per la diffusione degli ioni litio, con prestazioni elettrochimiche migliori per gli ossidi di litio stratificati [1].

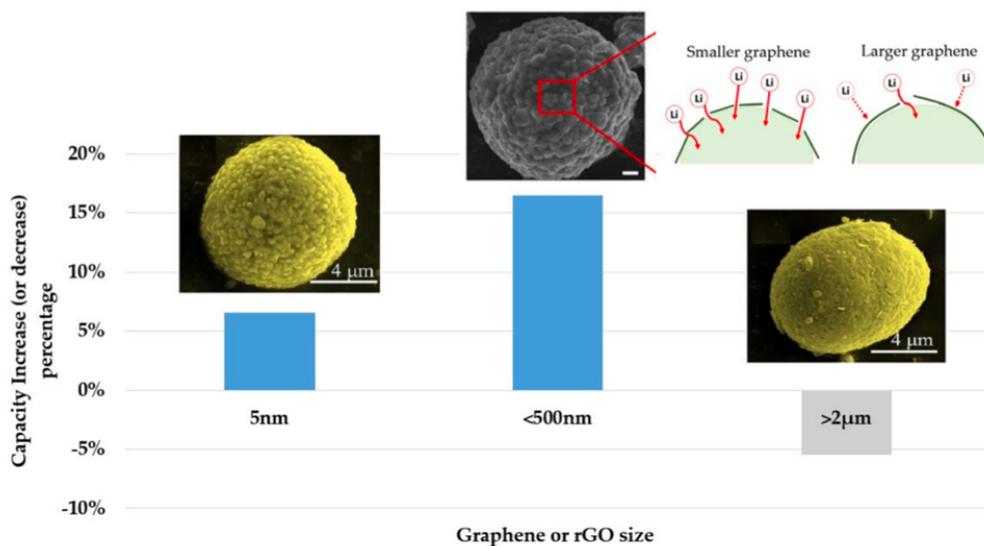


Figura 22: variazione della capacità specifica dei compositi di grafene in diverse dimensioni sulle particelle di NCA

6 BATTERIE A RICARICA RAPIDA

Una delle comodità più importanti del XXI secolo è avere la possibilità di accumulare corrente per poi poterla utilizzare per compiere del lavoro.

I tempi di ricarica delle batterie dei dispositivi elettronici portatili sono accettabili, ma quando si misurano i tempi di ricarica delle automobili elettriche le considerazioni sono diverse. Queste, infatti, richiedono oggi alle due alle sei ore

per caricare completamente delle loro batterie e questo causa sempre più scetticismo nell'opinione pubblica riguardo al "passaggio all'auto elettrica". È importante riuscire a creare batterie con capacità elevata e tempi di ricarica ristretti a pochi minuti.

Per ottenere questi risultati è necessario comprendere nel dettaglio i processi che si instaurano durante la ricarica della batteria, in particolare:

- diffusione degli ioni litio disciolti nell'elettrolita attraverso i canali e i micropori del catodo (1) ^[7]
- quando gli ioni litio solvatati raggiungono la superficie del materiale anodico, il trasferimento di carica non può avvenire immediatamente a causa della presenza dell'interfaccia elettrolitica solida isolante; perciò, deve avvenire un processo di desolvatazione che spoglia gli ioni litio per facilitarne il trasporto (2) ^[7]
- gli ioni litio esposti diffondono nel materiale anodico tramite l'interfaccia elettrolitica solida (3) ^[7]
- la diffusione degli ioni litio nel materiale anodico è accompagnata dal trasferimento elettronico e dal riarrangiamento del reticolo del materiale anodico (4) ^[7]

I fattori che limitano la ricarica rapida coinvolgono il trasporto di massa e il trasferimento di carica.

Il trasporto di massa comprende la diffusione degli ioni litio nell'elettrolita e nei materiali che compongono gli elettrodi e limita la velocità di compimento dei processi (1) e (2). Inoltre, il trasporto di ioni litio forma una barriera dinamica nei materiali anodici (2) e (3) ^[7].

La scelta di materiali appropriati per gli elettrodi con un design adatto è fondamentale per migliorare la tecnologia di diffusione degli ioni litio e degli elettroni negli elettrodi, in modo da diminuire i tempi di ricarica della batteria ^[6].

L'ossido di grafene ridotto può essere utilizzato come materia prima insieme ad altri materiali nelle batterie a ricarica rapida. L'ossido di grafene ridotto migliora l'area superficiale specifica e la conducibilità del materiale composito, facilitando il trasferimento degli ioni litio ^[7].

Nel 2019 Yuan et al. ^[6] ha combinato un filo nanometrico di Mn_2O_3 con ossido di grafene ridotto drogato con azoto, costruendo un anodo capace di aumentare la capacità di trasporto degli elettroni, di accrescere l'area superficiale specifica e di diminuire il percorso di trasporto degli elettroni ^[6]. Questo anodo, rispetto all'anodo costituito solo da Mn_2O_3 , ha un'elevata capacità di scarica, pari a 249 mAh/g e inoltre si ottiene un super condensatore con una capacità specifica di 305 F/g.

Nel corso di un altro studio è stato progettato un materiale composito formato da due strati bidimensionali di grafene poroso e nanocinture porose di $ZnFe_2O_4$. Il grafene poroso può ridurre al minimo le vie di trasferimento degli ioni litio e degli elettroni, mentre le nanocinture di $ZnFe_2O_4$, formate da nanoparticelle di dimensioni comprese tra 3-4 nm, alleviano l'indesiderata variazione di volume sia nelle direzioni laterali sia nello spessore dell'elettrodo durante le fasi di litiazione/delitiazione ^[7].

L'anodo, denominato ZFONB@HG, presenta una capacità considerevole di 1305 mAh/g, ha un'eccellente stabilità durante i cicli di utilizzo e dopo 10'000 cicli riesce a offrire ancora una capacità specifica di 703 mAh/g ^[7].

7 APPLICAZIONI ODIERNE DEL GRAFENE NELLE BATTERIE

L'impegno del grafene nelle batterie agli ioni litio aumenta in modo consistente la capacità e i cicli di vita dei dispositivi e inoltre diminuisce i tempi di ricarica. Questo ultimo aspetto forse è quello che potrebbe indirizzare il pubblico a scegliere un'automobile a trazione elettrica piuttosto di una a combustione interna.

Il collo di bottiglia di questa tecnologia è rappresentato dallo sviluppo di una produzione industriale di grafene. Attualmente è possibile inserire il grafene nelle batterie ottenendo risultati notevoli in termini di prestazioni e capacità, confermando ancora una volta i numerosi studi scientifici a riguardo. A questo riguardo, è possibile menzionare l'azienda automobilistica cinese Guangzhou Automobile Group Motor Co., Ltd (GAC), che ha dichiarato recentemente l'immissione sul mercato di una serie di automobili a trazione elettrica con un'autonomia di 1000 Km. Inoltre, esiste già sul mercato il SUV a trazione completamente elettrica denominato "AION V" che dispone di un'autonomia di 702 Km, la cui batteria può essere ricaricata dallo 0% all'80% in soli 8 minuti, con un picco di potenza di ricarica di 481 kW. L'azienda GAC lavora dal 2014 su tecnologie innovative per inserire il grafene nelle batterie agli ioni litio, nelle batterie al litio-zolfo e nei super condensatori ^[8].

Inoltre, GAC avrebbe risolto il costo di produzione del grafene che attualmente si aggira intorno alle centinaia di dollari al grammo: l'azienda cinese sostiene, infatti, di aver messo a punto la tecnologia 3DG (grafene tridimensionale) che ne riduce il costo a un decimo ^[9].

8 CONCLUSIONI

Il grafene inserito nelle batterie agli ioni di litio è in grado di proteggere i materiali che compongono gli elettrodi, rallentando la loro degradazione e accrescendo la capacità di stoccaggio di energia elettrica della batteria. Inoltre, il grafene utilizzato come additivo nelle batterie agli ioni di litio accorcia notevolmente i tempi di ricarica, permettendo, nel futuro prossimo, l'utilizzo di questo tipo di batterie nelle auto a trazione elettrica.

La comunità scientifica confida nelle potenzialità del grafene, non solo per quanto riguarda la sua introduzione nelle batterie agli ioni di litio, ma anche in altri ambiti come quello medico e meccanico e per migliorare le prestazioni dei materiali odierni.

È importante che nel futuro prossimo l'inserimento del grafene nelle batterie agli ioni litio sia affiancato da tecnologie di produzione di energia rinnovabile. Il mercato potrà così essere rifornito di batterie con alta capacità e tempi di ricarica ristretti, la cui energia proverrà da fonti rinnovabili senza emettere nell'ambiente gas serra.

RIFERIMENTI

[1] Hao-Hsun Chang, Tseng-Hsiang Ho, and Yu-Sheng Su, Graphene-Enhanced Battery Components in Rechargeable Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries, J. of Carbon Research, p. 1, (2021).

[2] J.-M. Tarascon & M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature, p. 360, (2001).

- [3] Ahmed A. Moosa, Mayyadah S. Abed, Graphene preparation and graphite exfoliation, Turkish Journal of Chemistry, p. 493 (2021).
- [4] Z. Xiao, R. Wang, D. Jiang, Q. Yan Li, K. Yang, Y. Sun, Z. Zeng, F. Wu, Recent Developments of Two-Dimensional Anode Materials and Their Composites in Lithium-ion Batteries, ACS Appl. Energy Materials, p. 7443, (2021).
- [5] Ojo F. Abraham, Victor S. Aigbodion, Emenike C. Ejiogu, Uch C. Ogbuefi, Rice husk derived graphene and zinc oxide composite anode for high reversible capacity lithium-ion batteries, Diamond & Related Materials 123, p. 2, (2022).
- [6] D. G. Papageorgiou, C. Vallés, V. Palermo, A. Liscio, Electrical percolation in graphene-polymer composites, 2D Materials, p. 5, (2018).
- [7] L. Li, D. Zhang, J. Deng, Y. Gou, J. Fang, H. Cui, Y. Zhao, M. Cao, Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries, Carbon 183, p. 722, (2021).
- [8] <https://insideevs.it/news/528201/gac-aion-v-batteria-grafene/> (22/07/2022)
- [9] <https://www.vaielettrico.it/scooter-elettrico-usato-con-lecobonus-non-e-previsto/> (22/07/2022)