



Ricerca di Sistema elettrico

*Approfondimento dei fenomeni di inserzione degli  
ioni alcalini in anodi a base di ossidi di metalli di  
transizione e sviluppo e caratterizzazione di anodi  
nanostrutturati innovativi*

*C. Gerbaldi<sup>1</sup>, G. Lingua<sup>1</sup>, M. Falco<sup>1</sup>, E. Maruccia<sup>1</sup>, G. Meligrana<sup>1</sup>,  
M. Di Carli<sup>2</sup>*

*APPROFONDIMENTO DEI FENOMENI DI INSERZIONE DEGLI IONI ALCALINI IN ANODI A BASE DI OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE E SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI ANODI NANOSTRUTTURATI INNOVATIVI*

*Claudio GERBALDI<sup>1</sup>, Gabriele LINGUA<sup>1</sup>, MARISA FALCO<sup>1</sup>, Elisa MARUCCIA<sup>1</sup>, Giuseppina MELIGRANA<sup>1</sup>, Mariasole DI CARLI<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Group For Applied Materials And Electrochemistry - Game Lab, Dipartimento Di Scienza Applicata E Tecnologia – Disat, Politecnico Di Torino, Corso Duca Degli Abruzzi 24, 10129, Torino (To)

<sup>2</sup> Enea, Agenzia Nazionale Per Le Nuove Tecnologie, L'energia E Lo Sviluppo Economico Sostenibile, Via Anguillarese 301, 00123, Rome, Italy

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I 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: *LA46 - Materiali anodici per batterie litio e sodio-ione (1)*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e ottimizzazione di anodi nanostrutturati innovativi, non convenzionali"

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico *Politecnico di Torino*: Prof. Claudio Gerbaldi

Si ringrazia il Prof. Michele Pavone ed il suo gruppo di ricerca all'Università di Napoli Federico II, in particolare la Prof.ssa Ana Belen Munoz Garcia e la Dott. Arianna Massaro, per l'analisi *ab-initio* dei materiali a base di TiO<sub>2</sub> ed i relativi calcoli/modelling DFT.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 STUDIO DEI FENOMENI DI INSERZIONE DEGLI IONI ALCALINI TRAMITE MODELLIZZAZIONE AB INITIO E CALCOLI DFT NEI MATERIALI ANODICI A BASE DI DIOSSIDO DI TITANIO (TiO <sub>2</sub> ).....	6
2.2 SVILUPPO DI MATERIALI CARBONIOSI SINTETIZZATI A PARTIRE DA FONTI DI SCARTO E LORO USO COME ANODI IN CELLE LITIO/SODIO .....	9
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	25
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

## Sommario

Il Rapporto Tecnico in oggetto descrive una breve sintesi dei risultati raggiunti nel corso della prima annualità del PTR 2019-2021 relativamente allo sviluppo e caratterizzazione di materiali anodici per batterie agli ioni litio e sodio, che si è chiaramente inserita ed ha proseguito il solco tracciato nel corso delle annualità precedenti di collaborazione con ENEA e partecipazione ai precedenti PAR 2016/17/18.

Nello specifico, nei primi 3 mesi l'attività di ricerca si è incentrata sullo studio dei fenomeni di inserzione degli ioni alcalini tramite modellizzazione *ab initio* e calcoli DFT nei materiali anodici a base di diossido di titanio che ha permesso di concludere in maniera ottimale gli studi degli anni precedenti dimostrando che le barriere energetiche derivano da modifiche puramente strutturali del reticolo di anatasio e che la struttura superficiale svolge un ruolo cruciale nel determinare le prestazioni degli elettrodi in termini di durata e lavoro alle alte correnti.

Si sono poi iniziate due nuove tematiche che sono state sviluppate a partire dal mese 4. La prima (dal mese 4 al mese 12), che ha raggiunto una fase di maggior sviluppo, è relativa alla preparazione di materiali a matrice carboniosa, ottenuti per pirolisi in atmosfera inerte a partire da varie fonti di scarto (nello specifico inizialmente gusci di frutta secca, nocciole in particolare) ed impiego diretto in celle sodio-ione. I gusci di nocciola sono stati trattati in condizioni sperimentali di temperatura e durata del processo differenti, al fine di riscontrare differenze tra i vari campioni dal punto di vista morfologico-strutturale ed elettrochimico. I risultati ottenuti, pur in fase preliminare, costituiscono un punto di partenza importante verso lo sviluppo di nuovi materiali attivi a partire dalla rivalorizzazione di scarti, materiali attivi che, garantendo elevate prestazioni, a basso costo e bassissimo impatto ambientale, risultano fondamentali in uno scenario futuro sempre più orientato verso un'economia sostenibile, nel rispetto dell'ambiente e delle materie prime. Tutti i materiali di cui sopra sono stati opportunamente caratterizzati dal punto di vista chimico fisico (e.g., microscopia elettronica a scansione e in trasmissione, XRD, XPS, FTIR e Raman) ed elettrochimica (voltammetria ciclica - CV, ciclazione galvanostatica - CG, impedenza elettrochimica - EIS).

L'ulteriore tematica di cui intendiamo occuparci nel corso di questo accordo triennale riguarda lo sviluppo di ossidi misti di metalli di transizione (nello specifico ossidi misti di Cu e Ni) sottoforma di nanoparticelle mesoporose e miglioramento delle loro caratteristiche elettrochimiche in termini di conversione reversibile degli ioni litio tramite aggiunta di grafene e opportuna miscelazione e nanostrutturazione con la tecnica non convenzionale dello spray-drying. Al momento (attiva dal mese 9), siamo riusciti ad ottenere particelle mesoporose di ossidi misti ed un'opportuna miscelazione con fogli di grafene ridotto grazie alla tecnica di spray drying e stiamo procedendo ora alla caratterizzazione dei materiali dal punto di vista morfologico-strutturale ed elettrochimico come anodi in celle litio/sodio ione.

## 1 Introduzione

Le batterie ricaricabili rappresentano ad oggi i sistemi di accumulo di energia più utilizzati nel settore dell'elettronica di consumo, nonché la più promettente tecnologia per un trasporto elettrico sostenibile. Il panorama scientifico e industriale è, infatti, già da molto tempo rivolto alla ricerca di risorse energetiche che non utilizzino combustibili fossili, ma che siano in grado di sfruttare fonti energetiche alternative, pulite, abbondanti, e competitive [1].

Oggi, il consumo di combustibile fossile è per il 30% dovuto al trasporto, il 90% del quale da veicoli a combustione interna; un importante contributo alla riduzione di tale consumo deriverebbe dalla sostituzione degli attuali veicoli con sistemi totalmente elettrici (EVs) o ibrido-elettrici (HEVs), nei quali un ruolo chiave viene svolto dai dispositivi elettrochimici di accumulo, le batterie ricaricabili. A tal proposito, dato il crescente interesse per le tematiche afferenti l'elettificazione di veicoli (trasporto merci e persone) dallo scopo precipuo dell'abbattimento delle emissioni di CO<sub>2</sub> e sostanze inquinanti, molte aziende automobilistiche e non, hanno avviato da decenni un'intensa attività di ricerca e sviluppo in tal ambito. La tecnologia attuale, che si avvale dell'utilizzo del litio (batterie Li-ione, LIB), è stata introdotta nel 1991 ed è risultata a tutti gli effetti un'importantissima svolta dal punto di vista scientifico e industriale, dal momento che tra gli attuali accumulatori in commercio risultano essere le più promettenti, in virtù del basso rapporto peso/volume e dell'elevata densità d'energia, superiore di almeno 2,5 volte a quella di altri sistemi elettrochimici. Però, i loro limiti in termini di densità di energia, sicurezza, costo e materie prime continuano ad ostacolare la completa transizione ai sistemi alimentati a batteria totalmente elettrificati.

La comunità scientifica sta compiendo grandi sforzi per migliorare la capacità degli elettrodi, ottimizzare la loro superficie attiva e diminuire i loro costi, non solo nelle LIBs, ma anche in batterie avanzate, alternative come quelle a litio metallico, ioni di sodio, litio-aria e litio-zolfo. Ciò nonostante, l'innovazione in questo campo deve andare di pari passo con la progressiva evoluzione di elettrodi sostenibili, con un determinato rapporto energia/densità di potenza, stabilità operativa, durabilità e principalmente la sicurezza delle batterie. La tecnologia LIB, tuttavia, presenta una serie di limiti intrinseci così riassumibili: infiammabilità della soluzione elettrolitica, invasività dei sistemi di accumulo, costi elevati della materia prima, limitata presenza in natura della materia prima, difficoltà di smaltimento delle celle e riciclo dei materiali *post mortem* [2]. Inoltre, le risorse primarie dei precursori del litio presenti nella crosta terrestre non sono inesauribili, anzi sono sempre meno abbondanti e localizzate in maniera non uniforme. Per ovviare a parte delle controindicazioni sopraelencate, i maggiori costruttori mondiali (Toyota, Samsung, Dyson, CATL, Panasonic) stanno puntando sulla ricerca e lo sviluppo di batterie alternative. A tal proposito, si noti la pressoché inesistente presenza di costruttori europei sul mercato, dominato dai competitors orientali. Questo scenario ha convinto la ricerca scientifica a focalizzarsi su un elemento alternativo, il sodio, maggiormente disponibile in natura e simile al litio dal punto di vista chimico, riscoprendo le batterie a ioni sodio (batterie Na-ione, NIB). Le NIB rappresentano una delle alternative al litio pensate per l'accumulo energetico su larga scala [3,4]. Un appeal che nasce soprattutto per le caratteristiche intrinseche del sodio: è economico, abbondante e soprattutto ecocompatibile. Ma come gran parte delle tecnologie che competono con gli ioni di litio, il loro posto oggi è ancora il laboratorio [5].

Nonostante i principi operativi simili, le NIB necessitano di ulteriori miglioramenti soprattutto per il lato dell'anodo [6], e per l'elettrolita, poiché i sistemi liquidi dovrebbero essere sostituiti con sistemi solidi per problemi di sicurezza e riciclaggio un problema comune con le batterie agli ioni di litio [5-8]. Relativamente alla questione elettrolita, si rimanda al rapporto tecnico specifico "WP1 - LA4.8, Elettroliti stabili ad alta tensione di lavoro 1". Per quanto riguarda invece l'anodo, nel caso delle celle NIB, la grafite non può incorporare in modo reversibile gli ioni Na<sup>+</sup> in quanto più grandi. Negli anni precedenti del programma di ricerca, sono stati realizzati materiali anodici a base di diossido di titanio sottoforma di tappeti di nanotubi nelle loro varie strutture cristalline (amorfo, rutilo, anatase) [9,10] e le loro caratteristiche in termini di capacità di inserzione reversibile degli ioni di sodio/litio sono state opportunamente caratterizzate mediante tecniche chimico-fisiche, impiegando altresì tecniche di modellizzazione *ab initio*, ed elettrochimiche. Nel corso del primo anno del presente progetto di realizzazione triennale, si è finalizzata la

tematica sulla titania ( $\text{TiO}_2$ ) in fase anatasio che è emerso come un promettente materiale anodico per le celle NIB poiché il basso cambiamento di volume durante i processi di sodiazione/desodiazione può favorire elevate prestazioni e cicli di carica/scarica stabili nel tempo, nonché intrinseca sicurezza del dispositivo. Abbiamo studiato il meccanismo di inserimento di Na attraverso le diverse superfici esposte delle nanoparticelle di titania in fase anatasio così da ottenere una comprensione approfondita dell'interazione tra ioni sodio e  $\text{TiO}_2$ . Come descritto nella parte di discussione dei risultati, l'ottimizzazione delle dimensioni e della forma delle nanostrutture in termini di sfaccettature cristalline esposte è cruciale per la sintesi di nanomateriali ad alta efficienza [10,11].

Altri materiali anodici molto promettenti sono quelli che prevedono una reazione reversibile degli ioni alcalini tramite processi alternativi. A questo proposito, un'alternativa interessante, a basso costo e "green" è rappresentata dai materiali carboniosi del tipo hard-carbon preparati a partire da scarti dell'industria alimentare [12,13], in grado di accumulare ioni Na e/o Li tramite processi superficiali in aggiunta all'intercalazione. Tali materiali possono essere ottenuti a partire da gusci di nocciola opportunamente pirolizzati in atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ). L'effetto di parametri come temperatura di pirolisi e durata del trattamento termico sulla struttura dei materiali e, di conseguenza, sulle loro prestazioni elettrochimiche, risulta fondamentale per l'ottenimento di materiali anodici ottimali.

Inoltre, negli ultimi anni sono stati studiati materiali nanostrutturati (tra cui nanoparticelle, nanofili, nanoschede e strutture nanoporose) che presentano un'elevata superficie, una grande capacità di accumulo reversibile degli ioni alcalini e un potenziale operativo relativamente elevato in modo da garantire una maggiore sicurezza. Tra questi, citiamo nello specifico gli ossidi misti di metalli di transizione (e.g., Cu, Ni, Fe, Zn), il cui funzionamento si basa sul processo reversibile di conversione [14]. Fin dalla loro introduzione da parte di Tarascon e collaboratori nel 2000, [15] sistemi a base di ossidi di metalli di transizione (TMO, in cui  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$ ) hanno mostrato valori di capacità specifica reversibile pratica fino a  $700 \text{ mAh g}^{-1}$  e buona capacità di ritenzione della capacità anche a regimi di corrente ragionevolmente elevati. Tuttavia, a differenza degli anodi a base di grafite, i TMO subiscono durante i cicli e, quindi, durante l'inserzione/deinserzione degli ioni litio, un processo di conversione strutturale che causa un drammatico cambiamento di volume nelle particelle di materiale attivo, che porta mano a mano che il materiale lavora alla distruzione della struttura originale e alla conseguente perdita di prestazioni in un numero di cicli assolutamente insufficiente per gli scopi pratici. A tal proposito, studi promettenti di letteratura hanno dimostrato come la nanostrutturazione e la creazione in particolare di mesopori, nonché l'aggiunta di materiali buffer ad elevata conduzione elettronica, quali ad esempio il grafene, risultino in un notevole miglioramento delle prestazioni in quanto si riescono a garantire durate superiori nell'utilizzo pratico in celle su scala da laboratorio [16,17].

Nei prossimi paragrafi, descriveremo i risultati ottenuti con la classe di materiali carboniosi, che sono stati preparati su scala da laboratorio, caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico e morfologico-strutturale e sui quali sono stati fatti test preliminari in celle a ioni litio e/o sodio per valutarne le loro caratteristiche in termini di capacità specifica, rate capability e ciclo di vita utile saranno testate in celle litio e sodio ione. Per quanto riguarda lo sviluppo di ossidi misti di metalli di transizione, al momento siamo riusciti ad ottenere particelle mesoporose di ossidi misti ed un'opportuna miscelazione con fogli di grafene ridotto grazie alla tecnica di spray drying e procederemo ora alla caratterizzazione dei materiali dal punto di vista morfologico-strutturale ed elettrochimico come anodi in celle litio/sodio ione.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Studio dei fenomeni di inserzione degli ioni alcalini tramite modellizzazione *ab initio* e calcoli DFT nei materiali anodici a base di diossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ )

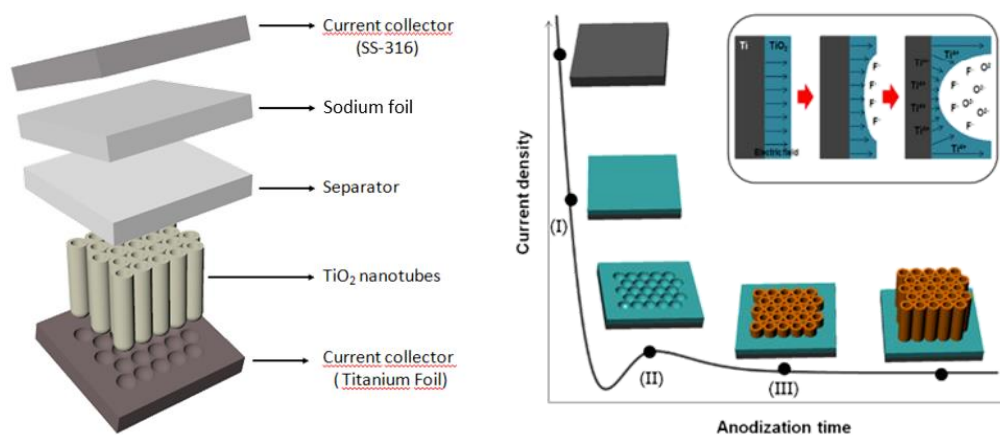
In questa sezione, si descrive il lavoro svolto sullo studio dei fenomeni di inserzione degli ioni alcalini tramite modellizzazione *ab initio* e calcoli DFT nei materiali anodici a base di diossido di titanio che ha permesso di concludere in maniera ottimale gli studi degli anni precedenti dimostrando che le barriere

energetiche derivano da modifiche puramente strutturali del reticolo di anatasio e che la struttura superficiale svolge un ruolo cruciale nel determinare le prestazioni degli elettrodi in termini di durata e lavoro alle alte correnti.

### Materiali, metodologie sperimentali e risultati

I tappeti di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  sono ottenuti mediante ossidazione anodica a partire da una lamina titanio (spessore 70  $\mu\text{m}$ , purezza 99,6%, Goodfellow Inc.) in un elettrolita ottimizzato costituito da 0.5% in peso di  $\text{NH}_4\text{F}$  (98%, Sigma Aldrich) e 2.5% in peso di acqua deionizzata in glicole etilenico (98%, Sigma Aldrich). I fogli di titanio sono ultrasonicati in acetone/etanolo e immersi per un minuto in una soluzione acquosa al 3% in peso di HF (40%, Sigma Aldrich). La crescita elettrochimica è condotta in una cella a due elettrodi fabbricata *ad hoc* applicando per 10 min un potenziale di anodizzazione di 60 V tra l'anodo (Ti) e il catodo (Pt) della cella, utilizzando un alimentatore CC (GW Instek SPD-3606). Dopo l'anodizzazione, i campioni cresciuti sono stati abbondantemente risciacquati in acqua deionizzata per rimuovere la soluzione elettrolitica intrappolata nei nanotubi durante la crescita ed essiccati sotto flusso di azoto. Segue una fase di calcinazione (450  $^\circ\text{C}$ , 1 ora in aria a 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$ ) per indurre la cristallizzazione desiderata in fase di anatasio.

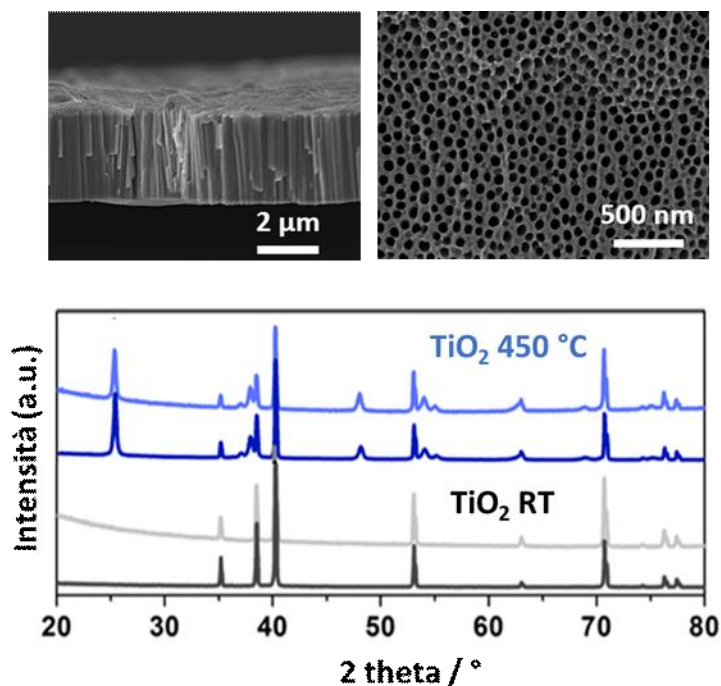
Come già descritto in un precedente rapporto tecnico, lo **Schema 1** (qui riproposto per cortesia) mostra i tre stadi relativi al processo di ossidazione anodica: I) formazione di uno strato di ossido compatto sulla superficie metallica; II) dissoluzione dello strato di ossido per via dell'applicazione del potenziale, così da ottenere la diffusione dell'elettrolita nelle fessure; III) la corrente raggiunge uno stato stabile, il che porta ad un equilibrio tra formazione e dissoluzione dei pori, con crescita dei nanotubi.



**Schema 1.** Processo di crescita dei nanotubi di  $\text{TiO}_2$  per ossidazione anodica.

La morfologia dei nanotubi cresciuti per ossidazione anodica è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM) dopo il distacco dal substrato di titanio sottostante e la corretta selezione dell'ampiezza di ingrandimento e di esame ottimale per ciascuno dei campioni. L'analisi (vedasi **Figura 1**) ha rivelato un tappeto di nanotubi perfettamente impilati, altamente ordinati e cresciuti uniformemente a partire dal substrato di titanio. Sono ben allineati verso la direzione verticale, con estremità aperte regolari e lunghezza media di  $\approx 4 \mu\text{m}$ . Considerando la loro dimensione (diametro di 80 nm), ne deriva un rapporto dimensionale (*aspect ratio*) relativamente alto. L'analisi di diffrazione a raggi X (XRD, Panalytical X'Pert MRD Pro, con sorgente di raggi X Cu K-alpha e monocromatore secondario in grafite curva) è stata utilizzata per valutare le caratteristiche strutturali del materiale. Le misure di diffrazione dei raggi X (XRD) sulla lamina di titanio dopo l'ossidazione anodica (curve nere) ed dopo il successivo trattamento termico in aria a 450  $^\circ\text{C}$  (curve blu) sono mostrate in **Figura 1**. Il campione cresciuto con questo processo e non sinterizzato mostra solo le riflessioni tipiche del substrato di titanio (JCPDS 89-

5009), indicando così il suo carattere amorfo. Quando calcinato a 450 °C, il pattern di diffrazione rivela la formazione di una struttura policristallina di anatase, con picchi relativi ai piani cristallini (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) e (1 0 5) (JCPDS 89-4921), mentre i picchi aggiuntivi provengono dal substrato di titanio (JCPDS 89-5009). Un picco molto piccolo tipico del rutilo (JCPDS 01-087-0710) è presente a 37°. Non sono rilevabili nei pattern XRD picchi aggiuntivi attribuibili a fasi di impurità estranee.



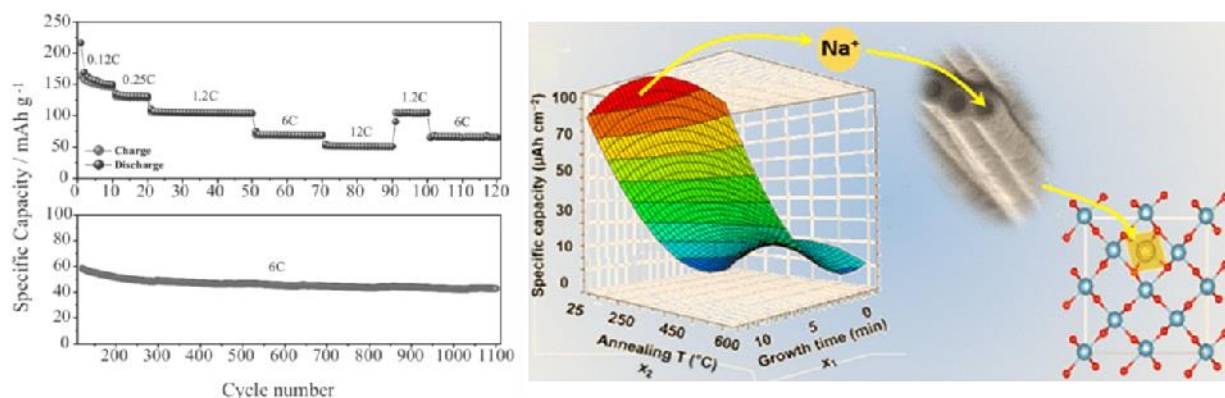
**Figura 1.** Analisi FESEM (micrografie in alto in figura) e pattern XRD di campioni di nanotubi di TiO<sub>2</sub> non trattati termicamente oppure trattati a 450 °C.

Dalle annualità precedenti, è emersa una chiara distinzione tra le prestazioni di anatase, rutilo e TiO<sub>2</sub> amorfo. La fase anatase ha dimostrato prestazioni decisamente superiori rispetto alle altre durante ciclagioni prolungate reversibili in celle al sodio su scala da laboratorio, come anche precedentemente dimostrato nei lavori scientifici [9,10], con capacità specifiche più elevate e, soprattutto, ritenzione della capacità per un numero di cicli decisamente superiore (**Figura 2**). Abbiamo quindi provveduto a completare lo studio sui nanotubi di titania in fase anatase tramite modellizzazione strutturale. I calcoli sono stati eseguiti utilizzando la teoria del funzionale della densità (DFT) per spin polarizzati, come implementato nel codice VASP (Vienna Ab initio Simulation Package, che è un programma per realizzare modelli di materiali su scala atomica).

Il nostro studio sull'inserimento di Na nell'anatase TiO<sub>2</sub> ci ha permesso di fornire nuovi spunti sull'attività elettrochimica delle superfici più esposte, in modo da proporre un modello affidabile per la descrizione dell'interfaccia elettrodo-elettrolita in una batteria, in cui i processi di carica/scarica si basano sull'intercalazione di ioni, ovvero la migrazione nel reticolo. Ci sono alcuni tentativi in letteratura per spiegare le prestazioni delle diverse sfaccettature cristalline esposte con le energie di attaccamento, ovvero l'energia richiesta per collegare un numero “n” di atomi di sodio alla superficie per unità di area [9,10]. Sebbene questo parametro possa supportare l'evidenza sperimentale di superiorità dichiarata dagli autori relativamente alla faccia (100), non spiega le alte prestazioni delle nanoparticelle con crescita preferenziale sulla faccia (001), mostrate nel lavoro di Longoni et al. [11]. Grazie al nostro lavoro di modellizzazione computazionale, eseguendo il metodo Climbing-Image Nudge Elastic Band (CI-NEB) all'interno della struttura DFT/DFT + U, siamo riusciti a calcolare il percorso minimo di energia (MEP) per l'inserimento di Na attraverso tre superfici di elettrodi, ovvero (101), (100) e (001) e le corrispondenti barriere energetiche. Ci



siamo anche concentrati sulla modifica strutturale delle terminazioni superficiali al fine di spiegare l'origine di tali barriere. Abbiamo dimostrato che ogni superficie espone un'area accessibile, vale a dire finestra reticolare, che il sodio dovrebbe attraversare per entrare nella struttura cristallina e ottenere la cavità nel sottosuolo. La cavità si trova sul canale di diffusione [010] nel bulk intimo del materiale (vedasi **Figura 2**).



**Figura 2.** Sulla sinistra, ciclazione galvanostatica dei nanotubi di  $\text{TiO}_2$  trattati a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (fase anatasio) in cella su scala da laboratorio; sulla destra analisi computazionale mediante chemiometria e calcoli DFT.

Siamo inoltre riusciti a dimostrare che finestre reticolari più piccole, ovvero aree meno accessibili, sono correlate a barriere più alte ( $a^2 = 8,6\text{ \AA}^2$ ,  $E = 3,00$  e  $3,39\text{ eV}$  per, rispettivamente, (101) e (101)), mentre la faccia (001) mostra la finestra reticolare più grande, ovvero l'area più accessibile, e quindi ha la barriera più bassa ( $a^2 = 15.1\text{ \AA}^2$ ,  $E = 1.88\text{ eV}$ ). In conclusione, abbiamo confermato che l'anatasio dimostra le prestazioni migliori e scoperto che la superficie (001) è la più attiva verso l'inserzione di Na poiché le caratteristiche strutturali consentono un processo più semplice e a bassa barriera, in accordo con i risultati degli esperimenti in cella su scala da laboratorio.

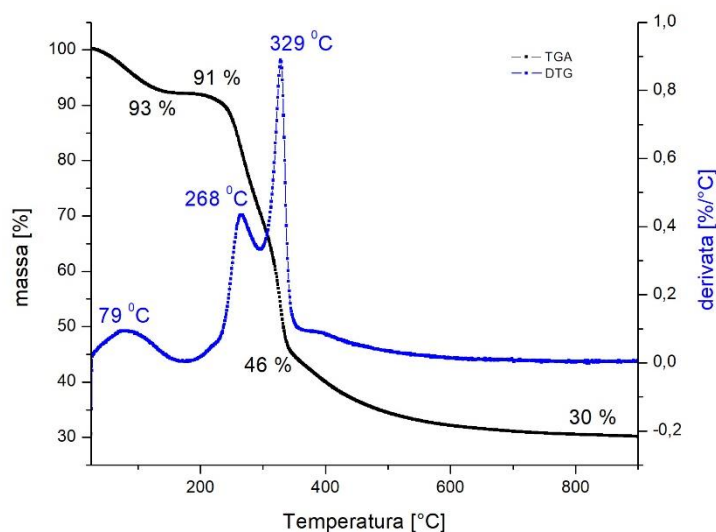
## 2.2 Sviluppo di materiali carboniosi sintetizzati a partire da fonti di scarto e loro uso come anodi in celle litio/sodio

In questa sezione, si descrive il lavoro svolto relativa allo sviluppo dei materiali a matrice carboniosa, ottenuti per pirolisi in atmosfera inerte a partire da varie fonti di scarto (nello specifico inizialmente gusci di frutta secca, nocciole in particolare) ed impiego diretto in celle sodio-ione e s'illustrano i risultati ottenuti ed eventuali prodotti realizzati.

Lo studio sperimentale si è focalizzato in primo luogo sull'ottenimento dei materiali carboniosi e, successivamente, sulla loro caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica. Tali materiali sono stati ottenuti a partire da gusci di nocciola opportunamente pirolizzati in atmosfera inerte di azoto ( $\text{N}_2$ ). Al fine di determinare l'effetto di parametri come temperatura di pirolisi e durata del trattamento termico sulla struttura dei materiali e, di conseguenza, sulle loro prestazioni elettrochimiche, sono state scelte 4 condizioni di pirolisi, con ottenimento di diversi materiali anodici su cui sono state eseguite indagini morfologico-strutturali ed elettrochimiche. Per valutare al meglio le prestazioni elettrochimiche dei materiali ottenuti, è stato necessario ottimizzare la formulazione degli elettrodi, ovvero indagare quale fosse la miscela ottimale tra binder, carbon black e materia attiva. Una volta trovata la composizione migliore per la miscela, quindi, sono state assemblate delle celle al litio e al sodio su scala da laboratorio, allo scopo di testare le proprietà elettrochimiche dei differenti materiali in termini di potenziale di lavoro, capacità specifica e durabilità tramite voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica a temperatura ambiente e vari regimi di corrente.

*Preparazione di materiali ed elettrodi e assemblaggio celle*

I gusci di nocciola sono stati sottoposti tal quali a differenti processi di pirolisi: il primo campione (da qui in avanti denominato HC-800) ha subito un processo di pirolisi a 810 °C per un'ora in flusso di N<sub>2</sub>, il secondo (denominato HC-800L) ha subito un trattamento analogo, ma che è stato protratto per 7 ore, infine, il terzo (denominato HC-2200) ha subito inizialmente una pirolisi a 810 °C per un'ora, in seguito la temperatura è stata portata a 2200 °C per altre 7 ore, il tutto sempre in atmosfera inerte di N<sub>2</sub>. Tutti i processi di carbonizzazione sono stati seguiti da una macinazione dei campioni e la polvere così ottenuta è stata setacciata, in modo da ottenere una distribuzione controllata della dimensione dei grani di materia attiva. Durante il trattamento di pirolisi, un'elevata percentuale di materia (composti oleosi, componenti volatili, etc.) viene persa attraverso i fumi. A dimostrazione di ciò, vengono riportate in **Figura 3** le curve TGA e DTG relative al processo di carbonizzazione dei gusci di nocciola, il quale è stato condotto in un'atmosfera di Argon, ad un intervallo di temperatura compreso tra 25-900 °C e ad una velocità di 5 °C min<sup>-1</sup>. Dal seguente grafico si nota come nell'intervallo compreso tra 79 e 268 °C vi sia una iniziale perdita di massa, dovuta principalmente all'eliminazione dell'umidità contenuta nei gusci e dei composti volatili più leggeri. La carbonizzazione vera e propria del materiale, infatti, avviene a partire da 300 °C e raggiunge il suo picco a 329 °C, come riportato dalla curva DTG. Al termine del trattamento, ad una temperatura di 900 °C, è presente un residuo carbonioso pari al 30% della massa iniziale.



**Figura 3.** Curve TGA e DTG relative al processo di carbonizzazione dei gusci di nocciola.

Al fine di recuperare le frazioni di materia che vengono perse durante il processo di carbonizzazione, si è proceduto con una *Chemical Vapor Deposition* (CVD) dei gas di pirolisi. Attraverso questo trattamento, dunque, viene recuperato il 70% dei gas, per realizzare delle nanostrutture, simili a nanotubi, tramite la loro condensazione sulla superficie del materiale carbonizzato.

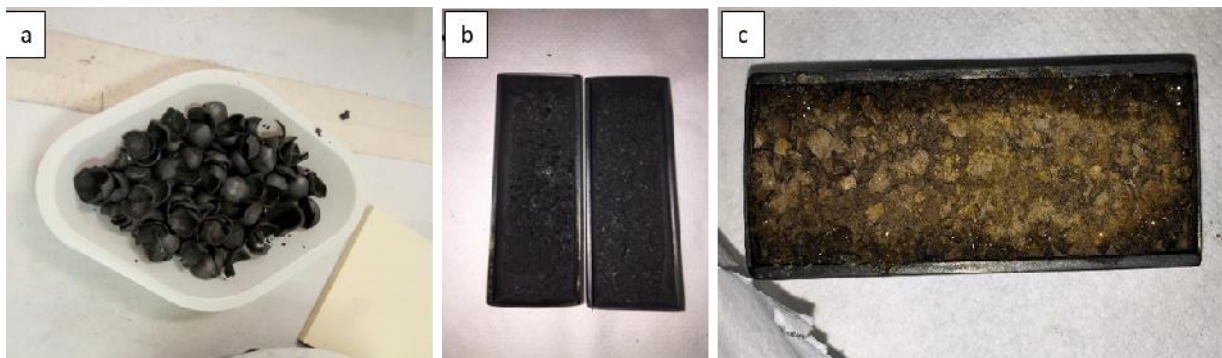
La carbonizzazione è stata condotta in un forno tubolare (dotato di un termostato in grado di misurare in tempo reale la temperatura) all'interno del quale è stato inserito un cilindro cavo in acciaio dove sono stati posti i portacampioni contenenti i gusci di nocciola. Questo cilindro è stato collegato agli estremi tramite due tubi i quali consentono da una parte l'ingresso dell'azoto e dall'altra l'uscita dei gas di pirolisi.



**Figura 4.** Schema del forno di carbonizzazione.

Una volta impostata la temperatura di trattamento, lo strumento impiega circa 40 minuti per riscaldarsi da temperatura ambiente al valore scelto, quindi questo periodo di tempo si aggiunge alla durata complessiva del processo. Terminata la carbonizzazione, il cilindro è stato rimosso dal forno, mentre i gusci di nocciola al suo interno sono stati rovesciati in un mixer e macinati per il tempo necessario a raggiungere una granulometria sufficientemente fine. La polvere, poi, è stata setacciata al fine di ottenere dei campioni con una dimensione inferiore ai 250  $\mu\text{m}$ . In **Figura 4**, è riportata una schematizzazione del sistema in cui si è effettuata la carbonizzazione. Per quanto riguarda il trattamento CVD, esso si differenzia da una carbonizzazione “semplice” come quella appena descritta, non solo per l’apparato strumentale utilizzato ma anche per la preparazione dei campioni. Prima della carbonizzazione infatti, i gusci di nocciola sono stati macinati e miscelati con etanolo (200 ml per circa 50 g di gusci, *Honeywell*) e ferrocene al 98% (0.5 mg, *Aldrich*), che funge da catalizzatore. La miscela così ottenuta è stata fatta riposare fino al giorno successivo, durante il quale è stato fatto evaporare l’etanolo in eccesso, allo scopo di ottenere una sorta di impasto che infine è stato sottoposto a carbonizzazione. Il campione (denominato HC-800CVD) è stato trattato per 1 ora in un’atmosfera di azoto a 810 °C, ad una pressione costante dei gas in uscita di 1.5 bar, al fine di carbonizzare il materiale e, al contempo, di consentire ai gas prodotti di reagire e depositarsi sulla superficie del materiale stesso sotto forma di nanostrutture.

Le immagini sotto riportate sono relative ai gusci di nocciola carbonizzati (**Figura 5a**), alla polvere ottenuta per successiva macinazione (**Figura 5b**), e all’impasto (HC-800CVD) prima del trattamento CVD (**Figura 5c**).



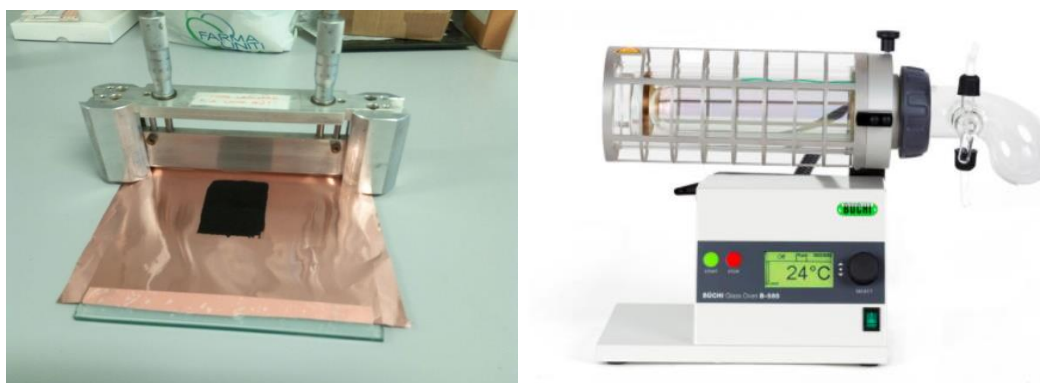
**Figura 5.** a) Gusci di nocciola dopo la carbonizzazione; b) Gusci di nocciola macinati (HC-800) dopo la carbonizzazione e c) impasto (campione HC-800CVD) prima del trattamento CVD

Ciascun campione è stato utilizzato per la preparazione degli anodi secondo le seguenti due formulazioni:

1. 84 wt.% di materia attiva, 6% di Na-CMC come binder (PM medio = 250 000, *Sigma Aldrich*), 10% di carbon black (C45 *Imerys*), come solvente acqua deionizzata e purificata tramite sistema *Simplicity (Millipore)*.
2. 82 wt.% di materia attiva, 8% di PVdF come binder (*Solvay Solef 6020*), 10% di carbon black (C45 *Imerys*), come solvente N-metil-2-pirrolidone NMP (*Sigma Aldrich*).

La percentuale di solvente non è precisamente definita in quanto è stato aggiunto in modo da ottenere la viscosità desiderata per l'impasto. Al fine di ottenere una miscelazione ottimale dei componenti, gli impasti sono stati posti su un agitatore magnetico per circa 2 ore, durante le quali si è avuta anche l'evaporazione del solvente in eccesso.

Una volta ottenuta la giusta consistenza, è seguita la realizzazione delle stese, da cui si sono ricavati i dischetti da utilizzare in cella come elettrodi di lavoro: gli impasti sono stati colati su un foglio di rame che ha il ruolo di collettore di corrente. Per ottenere una stesa di spessore uniforme, è stato utilizzato uno strumento denominato "doctor blade", il quale è dotato di una lama la cui distanza dal piano di lavoro può essere regolata tramite due viti micrometriche, in modo che la stesa abbia lo spessore desiderato. Si è scelto uno spessore ottimale di 300 µm per tutti i campioni. In **Figura 6**, è riportata l'immagine di una delle stese e del *doctor blade*. Le stese così ottenute, sono state poi riposte sotto cappa a temperatura ambiente per 24 h, in modo da far evaporare completamente il solvente.



**Figura 6.** A sinistra, stesa elettroica sul collettore di rame; a destra, sistema di evaporazione sottovuoto del tipo BUCHI modello B-585.

Gli elettrodi sono stati, quindi, ricavati dalle stese utilizzando una fustella con diametro 1 cm e area 0.785 cm<sup>2</sup>. I dischi così ottenuti sono stati trattati sotto vuoto (pressione residua <math><10^{-2}</math> bar) a 120 °C tramite un sistema di evaporazione a vuoto (BUCHI modello B-585, **Figura 6**) per almeno 12 ore.

Una volta essiccati i dischi di elettrodo, si è passati all'assemblaggio delle celle. I campioni sono stati testati sia in celle al litio che in celle al sodio su scala da laboratorio, in modo da metterne in luce le potenzialità in entrambi i sistemi. La procedura sperimentale per l'assemblaggio delle celle è molto simile, naturalmente nel caso del sodio è necessario assemblare le celle in ambiente completamente anidro e privo di ossigeno (atmosfera inerte), nel caso del litio sono richieste condizioni meno severe. Infatti, le celle al sodio sono state assemblate in una dry glove-box, in atmosfera inerte di argon (<math><0.1</math> ppm di O<sub>2</sub> e di acqua), mentre le celle al litio in dry room ovvero un ambiente di lavoro ad umidità controllata (umidità relativa <math><2\%</math> nella zona di assemblaggio).

Per testare i materiali si sono utilizzate delle celle con configurazione a T con corpo in polietilene e cilindri d'acciaio che fungono da supporto al catodo e all'anodo (i quali vengono distanziati tramite un separatore in fibra di vetro), mentre il terzo, disposto in alto viene utilizzato come elettrodo di riferimento (serve a misurare la variazione di potenziale nel tempo durante una voltammetria ciclica). L'elettrolita scelto per il test di celle al litio è una soluzione 1M di LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC 1:1 w/w con 1% di VC (additivo) e si usa litio metallico come contro elettrodo. Nel caso di una cella al sodio, l'elettrolita scelto è una soluzione 1 M di NaFSI in EC:DEC 1:1 w/w (Solvionic) ed il sodio metallico si utilizza come contro elettrodo.

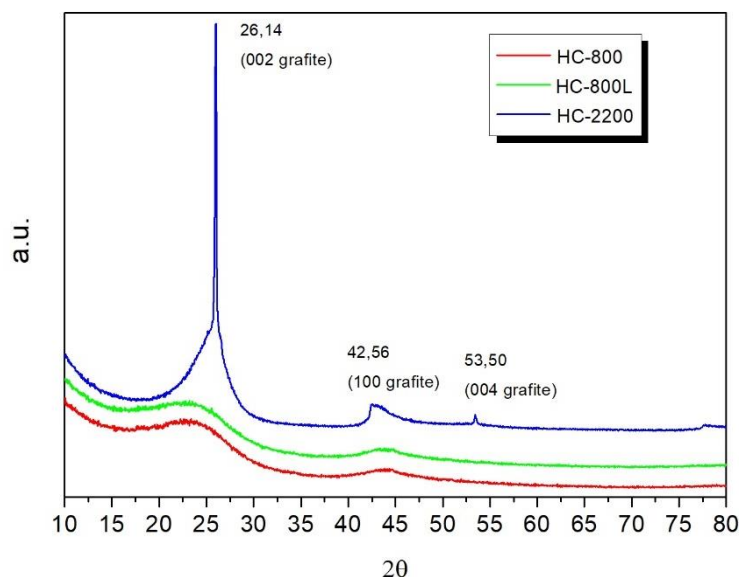
### Metodologie sperimentali

Su tutti i materiali preparati, è stata condotta la caratterizzazione morfologica-strutturale mediante diverse tecniche di analisi. Innanzitutto, i campioni sono stati analizzati mediante XRD (diffrazione di raggi X), per valutare la presenza di eventuali fasi cristalline grafitiche e loro relativa tipologia, poiché, come ben noto

dalla letteratura, le caratteristiche strutturali dei materiali carboniosi hanno un forte impatto sulle sue prestazioni elettrochimiche. Per quest'analisi si è utilizzato un diffrattometro *X'Pert MPD DY 1165* con sorgente del raggio  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA). Ogni spettro è stato confrontato con uno spettro standard presente nel database dello strumento (*X'Pert Data Analysis*, JCPDS-ICDD). In aggiunta a tale caratterizzazione, i campioni sono stati sottoposti a spettroscopia Raman, al fine di ottenere un'ulteriore conferma relativamente alla presenza di domini grafittici e loro relative caratteristiche. Lo strumento utilizzato è uno spettrometro *Renishaw InVia* avente un laser verde (514.5 nm a 5 mW) ed un obiettivo 50x. La morfologia dei campioni è stata indagata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), in particolare sono state condotte analisi sulla sezione trasversale del guscio di nocciola e sui materiali ottenuti in seguito a pirolisi e macinazione. Le analisi dei campioni e del guscio sono state condotte utilizzando un *Phenom modello XL*, mentre il campione HC-800CVD è stato indagato tramite un FESEM modello *ZEISS Supra 40 Field Emission*. Le due tecniche utilizzate per la caratterizzazione preliminare dei campioni dal punto di vista elettrochimico sono state la voltammetria ciclica e la ciclazione galvanostatica. Per queste misure è stato usato un potenziostato/galvanostato multicanale *ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000*.

### Risultati e relativa discussione

In **Figura 7**, sono riportati i diffrattogrammi di tutti i campioni prodotti. Si può osservare che i campioni HC-800 e HC-800L mostrano la presenza di una fase amorfa (banda allargata fra  $15^\circ$  e  $32^\circ$ ), mentre l'unico picco ascrivibile alla fase grafite è a  $42,56^\circ$  e corrisponde al riflesso del piano (100). Osservando la curva relativa al campione HC-2200 (curva blu), si può osservare la presenza di tre picchi di cristallinità: il primo, piuttosto intenso, a circa  $26,14^\circ$  ascrivibile alla faccia (002) della grafite, il secondo e il terzo a  $42,56^\circ$  e  $53,50^\circ$  rispettivamente assegnati alle facce (100) e (004) della grafite (No. JCPDS 00-001-0640). Come ci si poteva aspettare, la pirolisi a basse temperature origina un carbone amorfo mentre l'incremento della temperatura porta alla formazione di una fase carboniosa più ordinata con formazione di zone cristalline (grafite).



**Figura 7.** Profili XRD dei campioni dopo la carbonizzazione.

In **Figura 8**, sono riportati gli spettri Raman relativi al campione HC-800 (a), gli spettri del campione HC-800L (b), comprensivi di tutte le componenti dei picchi, e, infine, lo spettro del campione HC-2200 (c). Per ogni grafico vi è, in aggiunta, una tabella che descrive le caratteristiche dei picchi. Osservando gli spettri del campione HC-800 e HC-800L si evince a prima vista una forte somiglianza, il che è indice di una microstruttura molto simile, come risultato dagli spettri di diffrazione. In questo genere di test solitamente

vengono analizzati i picchi denominati D e G, in quanto essi sono caratteristici di un carbone a struttura disordinata e amorfa e di un carbone grafítico, rispettivamente. Per valutare il grado di cristallinità, viene calcolato il rapporto tra le singole intensità (ID/IG), se questo rapporto è maggiore di 1, il campione possiede una struttura per lo più amorfa, in caso contrario può essere considerato cristallino (è opportuno specificare che la misura viene generalmente effettuata su più punti del campione, in quanto è possibile che vi sia un certo grado di disomogeneità tra diverse zone del materiale). Il rapporto ID/IG del campione HC-800 non differisce significativamente da quello del campione HC-800L, eccetto per un leggero decremento, ed è maggiore di 1. Due componenti gaussiane fittano il picco D del campione HC-800, mentre per il picco G ve ne sono tre; il campione HC-800L necessita, invece, di al massimo tre componenti per il picco D e di due per il picco G. Complessivamente le inter-componenti nella regione D e G sono difficilmente distinguibili, con picchi abbastanza ampi. La regione 2D non è simile a quella osservata per campioni grafíticos, vi sono infatti più componenti di minima intensità e elevata ampiezza. Il campione HC-2200, al contrario, dimostra una microstruttura sicuramente più grafítica, vista la marcata presenza nello spettro del picco G, e al contempo l'assenza di inter-componenti in questa regione. D'altra parte è ragionevole specificare che la stessa microstruttura appare ricca di difetti data l'elevata intensità del picco D. La regione 2D è simile a quella osservata per campioni grafíticos, i picchi infatti sono situati nelle corrette posizioni e le loro componenti sono intense e ben distinguibili.

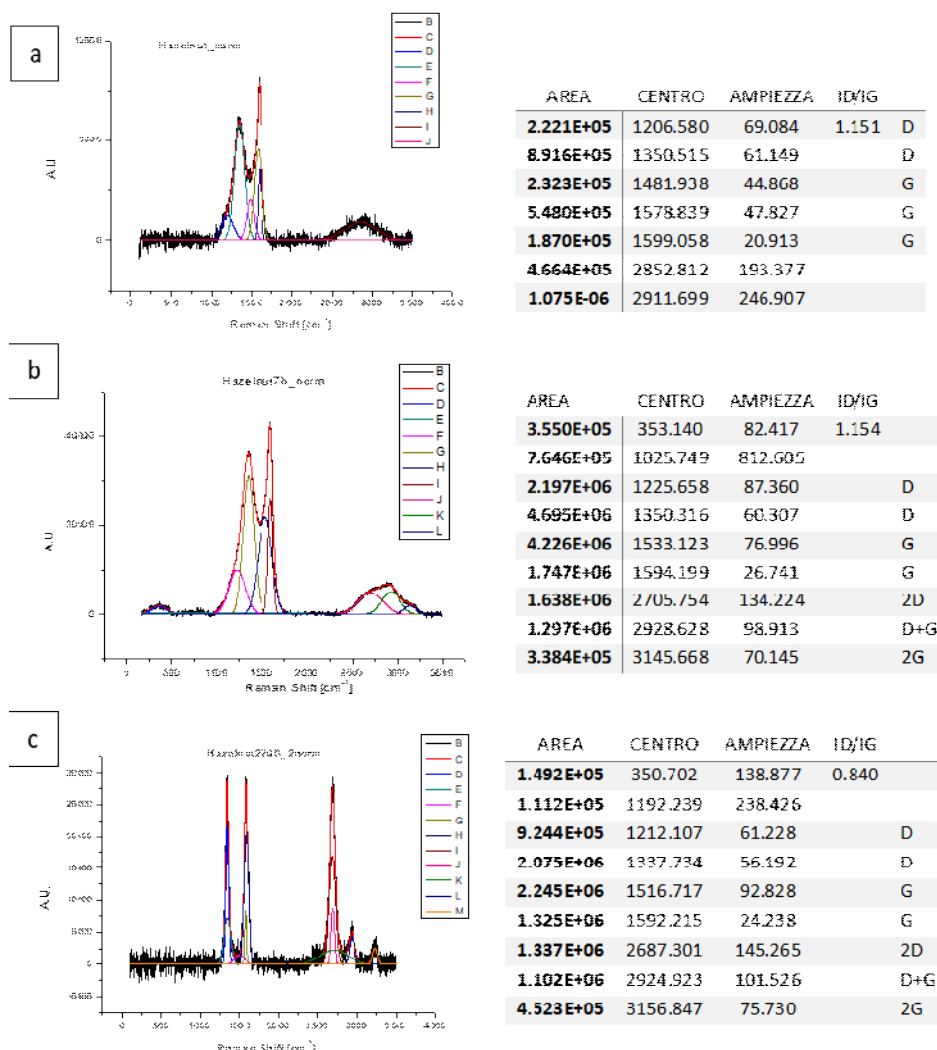
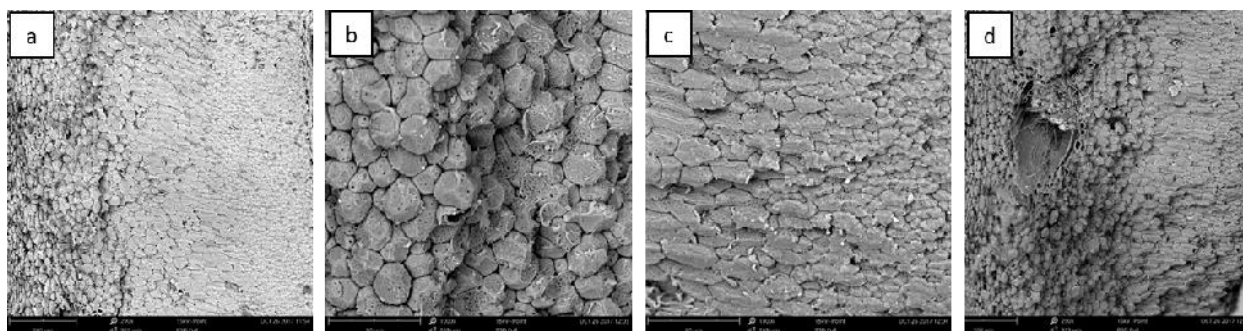


Figura 8. Spettri Raman relativi al campione HC-800 (a), campione HC-800L (b), campione HC-2200 (c), comprensivi di tutte le componenti dei picchi e tabelle di riferimento.

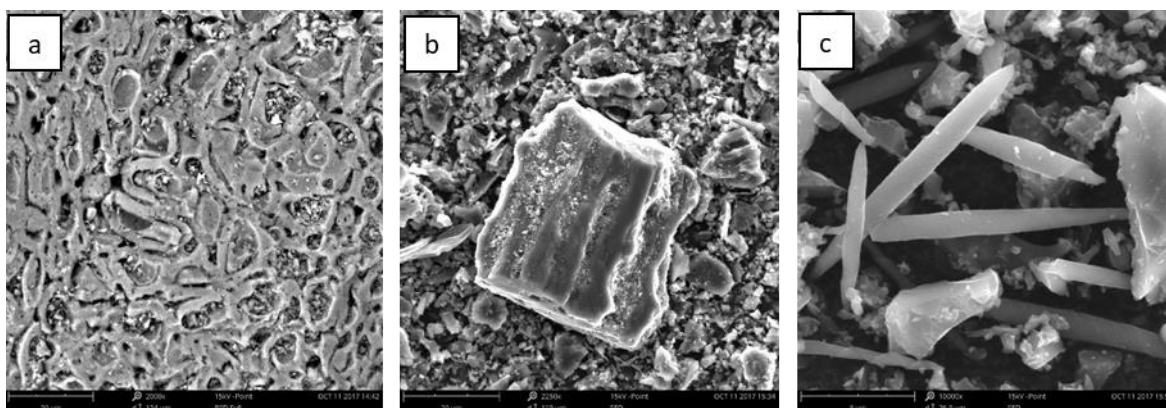
In conclusione, dai risultati di questa caratterizzazione, è possibile attestare che i campioni HC-800 e HC-800L presentano una microstruttura simile e amorfa, diversamente dal campione HC-2200 che può ritenersi sicuramente più grafítico, sebbene con una certa disomogeneità. I seguenti risultati sono totalmente in linea con quelli ottenuti dalla diffrattometria a raggi X, anche se è opportuno ricordare che la spettroscopia Raman è una tecnica superficiale, diversamente dai raggi X che penetrando in profondità sono in grado di analizzare il campione nelle tre dimensioni.

Al fine di analizzare la morfologia sia dei gusci di nocciola tal quali, sia dei campioni ottenuti attraverso il processo di pirolisi a diverse temperature, sono state condotte analisi di microscopia elettronica a scansione (SEM). Nel caso del guscio, è stata analizzata la sezione trasversale, in modo da ottenere immagini che mostrassero i diversi strati che costituiscono il guscio stesso. Il guscio di nocciola presenta una morfologia compatta e stratificata, in cui sono distinguibili tre differenti strati (**Figura 9a**): lo strato più esterno (**Figura 9b**) è costituito da grani equiasiali aventi un diametro medio di 20  $\mu\text{m}$ , nello strato intermedio (**Figura 9c**) vi sono grani allungati disposti parallelamente gli uni rispetto agli altri, i quali hanno una lunghezza di 40  $\mu\text{m}$  ed una larghezza di 20  $\mu\text{m}$ ; infine, nello strato più interno vi sono nuovamente grani di forma sferica di diametro pari a 10  $\mu\text{m}$ . Si osservano la presenza di microvuoti in superficie solo nei grani dello strato più esterno, diversamente dai grani degli altri due strati che appaiono decisamente più densi. Tramite una piccola frattura nello strato più esterno è stato possibile inoltre visualizzare la natura interna del guscio (**Figura 9d**), lungo la sezione longitudinale, che sembra essere costituita da più strati fibrosi simili che tendono a formare una struttura vescicolare.



**Figura 9.** Morfologia della sezione trasversale del guscio di nocciola (a), morfologia dello strato più esterno del guscio (b), morfologia dello strato intermedio e interno del guscio (c), e frattura interna lungo la sezione longitudinale del guscio: struttura vescicolare (d).

La morfologia del campione HC-800 è caratterizzata da un insieme di cavità di forma sferica o al più ellittica interconnesse tra loro, disposte in modo uniforme su tutta la superficie e di diametro pari a 10  $\mu\text{m}$  (**Figura 10a**). La morfologia del campione HC-800L appare molto simile a quella campione HC-800, sono infatti presenti porosità di forma sferica sulla superficie della polvere (**Figura 10b**), che mostra aggregati apparentemente più densi, riconducibili alla porzione più interna del guscio. Il campione HC-2200 presenta particelle di forma irregolare (**Figura 10c**) e microfibre appuntite, dalle estremità avvolte su sé stesse, le quali sono distribuite in modo uniforme in tutte le zone analizzate. Queste microfibre hanno una lunghezza massima di 30  $\mu\text{m}$  e un diametro medio di 3  $\mu\text{m}$ . Esse possono essere il risultato dei depositi di carbonio pirolitico, risultanti dal cracking degli idrocarburi.

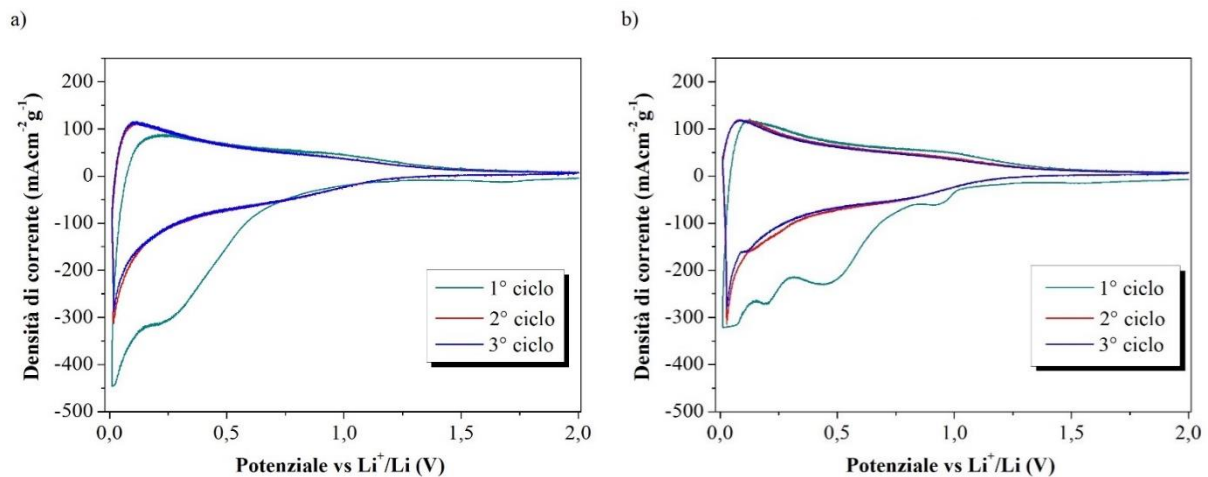


**Figura 10.** Morfologia del campione HC-800 e microcavità sulla superficie dei granuli (a), morfologia del campione HC-800L e aggregati più densi provenienti dalla porzione più interna del guscio (b), morfologia del campione HC-2200 e microfibre appuntite risultanti dal cracking degli idrocarburi (c).

Per i campioni HC-800, HC-800L e HC-2200, sono state effettuate misure elettrochimiche preliminari in termini di voltammetrie cicliche e ciclazioni galvanostatiche, inizialmente in celle al litio su scala da laboratorio, utilizzando due diverse formulazioni per gli elettrodi, ovvero uso di NaCMC oppure PvdF come binder. La voltammetria ciclica è stata condotta in un intervallo di potenziale compreso tra 0.01 e 2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ad una velocità di scansione di  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  per tre cicli; la ciclazione galvanostatica in un intervallo compreso tra 0.02 e 2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  a diversi regimi di corrente (C/20, C/10, C/5, C/2 e 1C) per 80 cicli complessivamente. Sono state effettuate in aggiunta delle prove ad elevato numero di cicli per testare le prestazioni dei campioni HC-800 e HC-2200 come discusso nel corso di questo paragrafo.

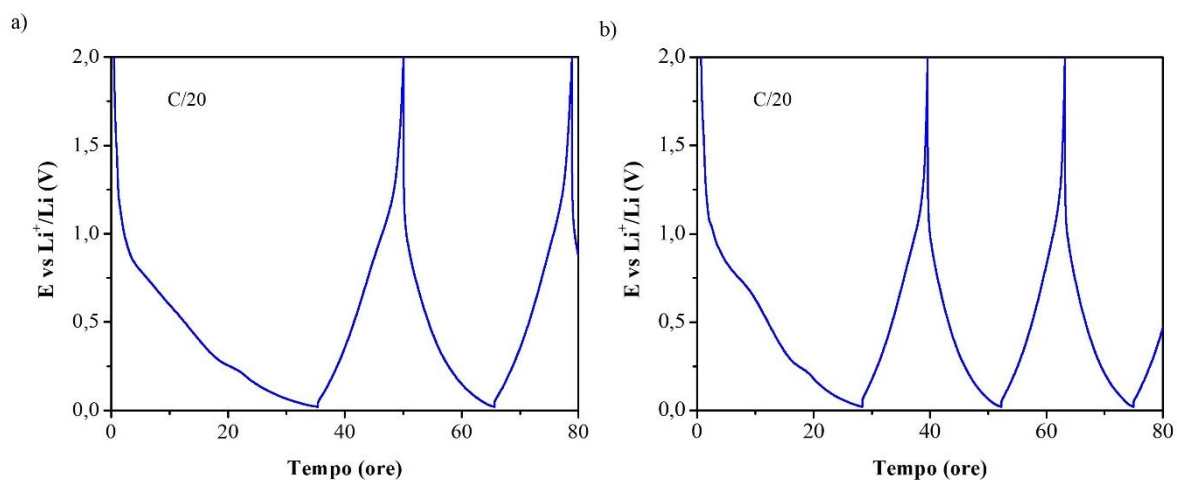
In **Figura 11**, sono riportate le voltammetrie cicliche del campione HC-800, rispettivamente secondo la formulazione con NaCMC (a) e PVdF (b). In entrambi i grafici si osservano diversi picchi catodici irreversibili durante il primo ciclo, intorno a 0.4-0.9 V, questi picchi di riduzione sono stati attribuiti alla decomposizione dell'elettrolita e alla conseguente formazione dello strato di SEI (*Solid Electrolyte Interface*), ovvero il film di passivazione che si deposita sulla superficie dell'elettrodo e lo proteggono nei cicli successivi. I due cicli successivi mostrano una stabilizzazione del materiale e del SEI appena formatosi, infatti i picchi in questione non sono più presenti. Per ogni grafico, sono inoltre evidenti altri due picchi: un picco catodico (picco di riduzione) centrato in corrispondenza di 0.015 V e un picco anodico (picco di ossidazione) centrato a 0.2 V, questi picchi si ripetono nel corso di tutti i cicli, dal momento che sono caratteristici rispettivamente dell'inserzione degli ioni di litio nella struttura carboniosa e della loro successiva de-inserzione. Stesso dicasi per il processo reversibile centrato intorno a 0.9 V. A parte il primo ciclo, non sembrano esserci significative differenze tra l'elettrodo preparato con NaCMC e quello preparato con PVdF. Le misure di voltammetria ciclica confermano i dati della caratterizzazione strutturale, in quanto i profili tipicamente capacitivi e la posizione relativa dei picchi poco risolti (in particolare la coppia centrata intorno a 0.9 V) sono caratteristici di un materiale carbonioso con caratteristiche predominanti di amorficità e bassa componente grafitica.





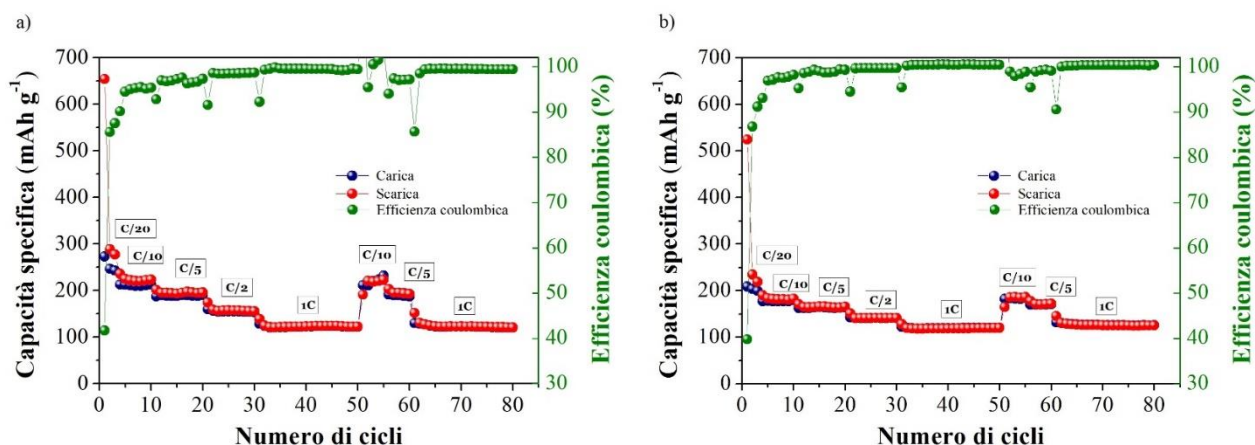
**Figura 11.** CV del campione HC-800 preparato con NaCMC come binder (a) e CV del campione HC-800 preparato con PVdF come binder (b).

In **Figura 12**, sono illustrati i profili galvanostatici delle celle assemblate con gli elettrodi a base di HC-800 preparati rispettivamente con NaCMC e PVdF come binders. I profili raffigurati sono stati registrati ad un regime di corrente basso di C/20 (con  $1C = 372 \text{ mAh g}^{-1}$ , pari alla capacità specifica teorica della grafite), per favorire la formazione del SEI e la stabilizzazione del materiale attivo. Dai profili riportati in figura si nota l'assenza di un plateau a valori di potenziale inferiori a 0.2 V, tipico dell'inserzione degli ioni di litio in una struttura ordinata a base grafite e della formazione di un composto stechiometrico; ciò costituisce un'ulteriore conferma di una microstruttura amorfa, così come è risultato dalla diffrazione a raggi X. In entrambi i grafici, il primo ciclo presenta una spalla intorno a 0.7-1 V, che scompare nei cicli successivi, la quale è chiaramente da attribuire alla formazione del SEI, nonché ad altre reazioni di passivazione secondarie. Infine, si nota una diminuzione della durata tra il primo ciclo di carica e quello di scarica (capacità irreversibile), questo indica che una frazione di ioni litio rimane intrappolata irreversibilmente nei pori del materiale, oppure dà origine alla formazione del SEI. È importante ricordare che per un corretto funzionamento di una batteria a ioni litio o sodio, tale capacità irreversibile dev'essere il più possibile limitata.



**Figura 12.** Profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-800 preparato con NaCMC come binder (a), profili galvanostatici del campione HC-800 preparato con PVdF come binder (b).

In **Figura 13**, è riportata la capacità specifica del materiale in funzione del numero di cicli a diversi regimi di corrente, per gli elettrodi ottenuti utilizzando le due diverse formulazioni (a-NaCMC e b-PVdF); l'asse delle ordinate di destra riporta l'efficienza Coulombica percentuale corrispondente ad ogni ciclo. Tutte le celle sono state testate per 80 cicli sulla base del seguente protocollo operativo: tre cicli ad un regime di C/20, sette a C/10, dieci a C/5, dieci a C/2, venti a 1C, per poi ritornare a correnti più basse (per capire se il materiale conserva la capacità iniziale) quindi ulteriori cinque cicli a C/10 e cinque a C/5, mentre gli ultimi venti cicli sono stati condotti infine nuovamente a corrente elevata di 1C.

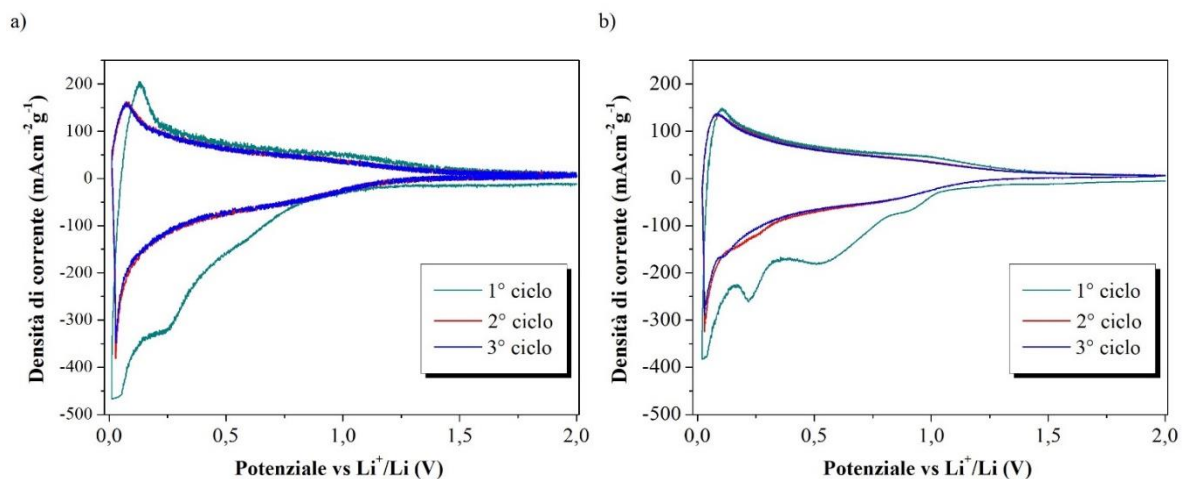


**Figura 13.** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800 preparato con NaCMC, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli (a); misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800 preparato con PVdF, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli (b).

Lo scopo di questa misura è sia quello di valutare la capacità del materiale, che quello di determinarne la stabilità nel tempo, all'aumentare del numero di cicli e in condizioni operative differenti. Il materiale perde circa il 40% della sua capacità iniziale, durante il primo ciclo, conseguentemente alla formazione del SEI. Questo valore è relativamente elevato e, chiaramente, occorre un lavoro di ottimizzazione per far sì che la perdita iniziale si riduca il più possibile in vista di una possibile applicazione di questi materiali. La capacità specifica massima per l'elettrodo formulato con la NaCMC è stata ottenuta nei primi tre cicli a C/20: in media, 270 mAh g<sup>-1</sup>, un valore ragionevolmente elevato considerando che i gusci di nocciola sono stati utilizzati tal quali, senza alcun trattamento specifico prima della carbonizzazione. La capacità specifica diminuisce progressivamente all'aumentare dei regimi di corrente nel corso dei cicli successivi. Comunque, il materiale dimostra una buona stabilità all'aumentare della corrente, il che ne indica una buona conducibilità elettronica. Ad un regime di corrente pari a 1C, raggiunge un valore minimo pari a 120 mAh g<sup>-1</sup>. Al termine dei cicli a 1C, il materiale recupera pienamente la capacità dei cicli iniziali eseguiti a correnti inferiori, dimostrando un'ottima stabilità in condizioni operative differenti ed un'ottima tenuta strutturale agli elevati regimi di corrente. L'elettrodo preparato secondo la formulazione con PVdF offre prestazioni leggermente inferiori a C/20, infatti la capacità specifica è pari a 200 mAh g<sup>-1</sup>. La capacità specifica a 1C è mediamente inferiore a 120 mAh g<sup>-1</sup>, comunque piuttosto simile all'elettrodo formulato con NaCMC. Questo risultato dimostra come l'utilizzo di un binder bioderivato, che permette inoltre di preparare gli elettrodi tramite una procedura a base acquosa, quindi molto più ecocompatibile rispetto a quanto si fa attualmente con il PVdF, è assolutamente possibile con materiali di tipo carbonioso e, anzi, decisamente auspicabile considerando che porta a prestazioni in linea, se non superiori alle basse correnti rispetto a quanto ottenibile con il classico PVdF.

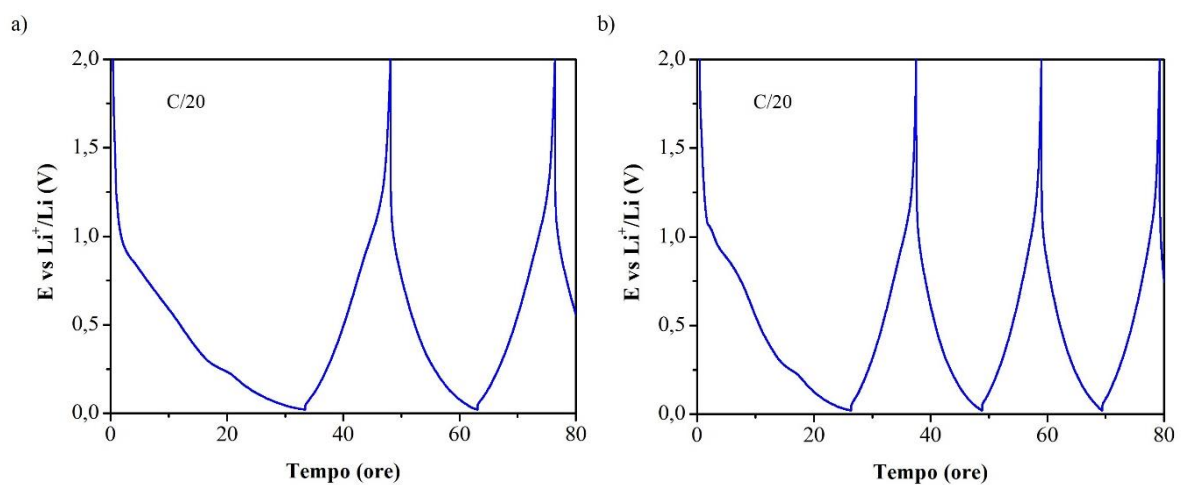
Le misure di voltammetria ciclica relative agli elettrodi preparati con il campione HC-800L utilizzando NaCMC e PVdF come binder (**Figura 14**) non riportano significative differenze rispetto alle corrispondenti curve ottenute per il campione HC-800. Anche in questo caso, si osserva la presenza di più picchi catodici

tra 0.4 e 0.6 V, attribuibili alla formazione del SEI durante il primo ciclo e a reazioni di passivazione secondarie; si notano poi chiaramente i picchi caratteristici dell'inserzione degli ioni di litio e della loro de-inserzione dalla matrice carboniosa, rispettivamente a 0.015 V in catodica e a 0.2 V in anodica [12]. Il secondo e il terzo ciclo si sovrappongono, questo dimostra un'ottima stabilità del materiale, nonché una microstruttura pressoché identica a quella del campione HC-800, come già evidenziato dalla caratterizzazione morfologico strutturale. Si conferma dunque che aumentare il tempo di pirolisi non porta a modifiche consistenti delle caratteristiche strutturali del materiale.



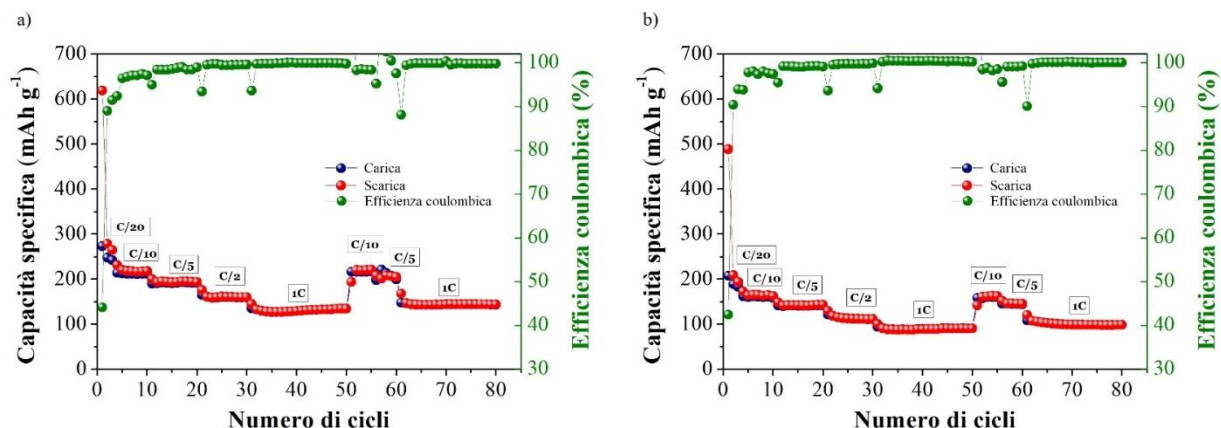
**Figura 14.** CV del campione HC-800L preparato con NaCMC come binder (a); CV del campione HC-800L preparato con PVdF come binder (b).

In **Figura 15**, sono riportati i profili galvanostatici (variazione del potenziale rispetto al tempo) delle celle assemblate con gli elettrodi preparati rispettivamente con NaCMC e PVdF come binder. Come per il campione HC-800, le curve dimostrano un profilo continuo, senza un plateau evidente, e un cambio di pendenza intorno a 0.9-1 V. Questo risultato è assolutamente in linea con le caratteristiche del materiale attivo a matrice principalmente amorfa [13].



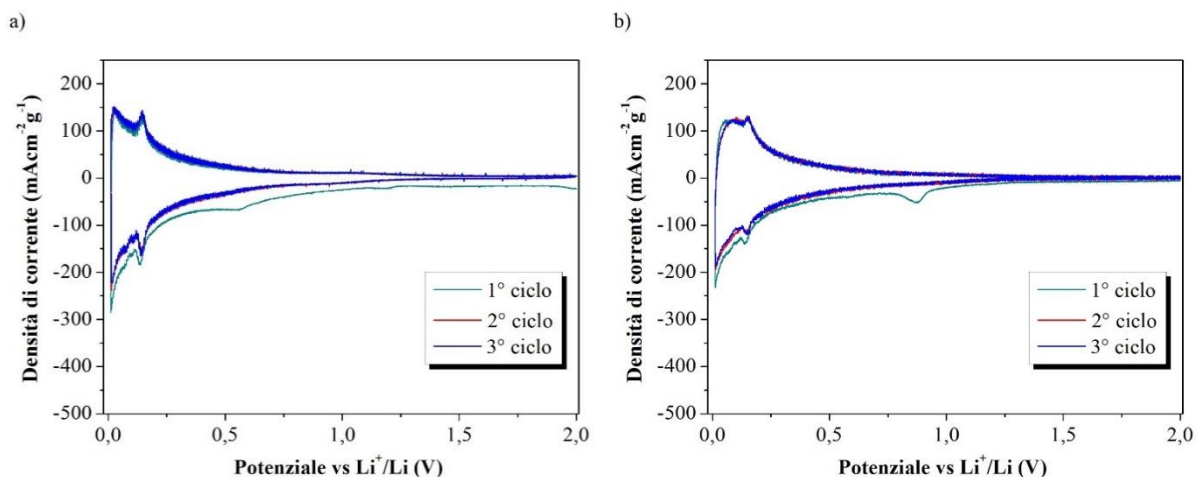
**Figura 15.** Profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-800L preparato con NaCMC come binder (a), e profili galvanostatici del campione HC-800L preparato con PVdF come binder (b).

Le prestazioni in termini di capacità specifica per numero di cicli del campione HC-800L sono riportate in **Figura 16**. Da un confronto con il campione precedente non emergono differenze rilevanti, eccetto un leggero aumento di capacità specifica di circa 10-20 mAh g<sup>-1</sup> a seconda del ciclo analizzato. Questo dato non stupisce in quanto dal punto di vista morfologico-strutturale i campioni risultano essere pressoché identici e la sola differenza tra i due materiali è la durata del trattamento termico (1 h per il primo e 7 h per il secondo).



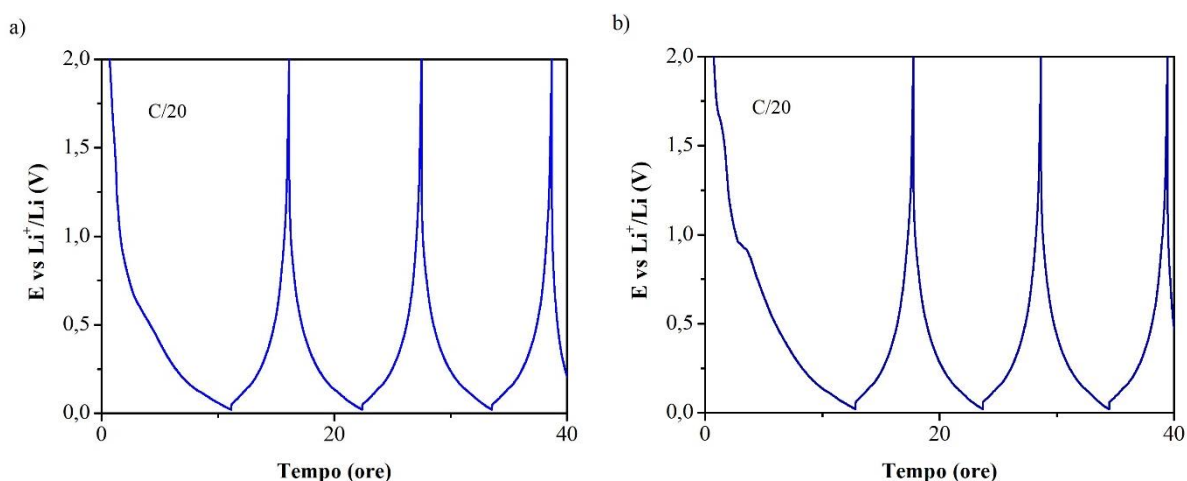
**Figura 16.** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800L preparato con NaCMC come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli (a); misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800L preparato con PVdF come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

La misura di voltammetria ciclica del campione HC-2200 rivela un profilo differente rispetto ai campioni carbonizzati a temperatura inferiore. Nel grafico relativo all’elettrodo preparato con NaCMC (**Figura 17a**) possiamo osservare nell’ordine: i) il picco catodico presente solo al primo ciclo, relativo alla formazione del SEI, in corrispondenza di 0.6 V, ii) i picchi caratteristici dell’inserzione e de-inserzione degli ioni litio attraverso la struttura del materiale attivo, rispettivamente a 0.015 V e a 0.1 V, iii) infine, un’altra coppia di picchi (uno catodico e uno anodico) centrata a circa 0.2 V corrispondente all’inserzione e de-inserzione degli ioni del metallo alcalino, questa volta nei/dai domini grafittici del materiale. Similmente, nel grafico relativo alla formulazione con PVdF (b), sono visibili: i) un picco catodico irreversibile a 0.9 V caratteristico anch’esso dell’avvenuta formazione del SEI, ii) una coppia di picchi (uno catodico e uno anodico) centrata intorno a 0.2 V relativa all’inserzione e de-inserzione degli ioni litio nelle/dalle porzioni grafittiche, e, infine, iii) 2 picchi a 0.015 V e a 0.1 V, come per il campione preparato con NaCMC. Questo campione, come confermato dall’analisi degli spettri XRD, non possiede una struttura completamente amorfa, ma possiede una buona componente grafittica a causa del trattamento di pirolisi che è stato condotto ad una temperatura significativamente più alta (2200 °C) rispetto ai campioni fin qui analizzati.



**Figura 17.** CV del campione HC-2200 preparato con NaCMC come binder (a); CV del campione HC-2200 preparato con PVdF come binder (b).

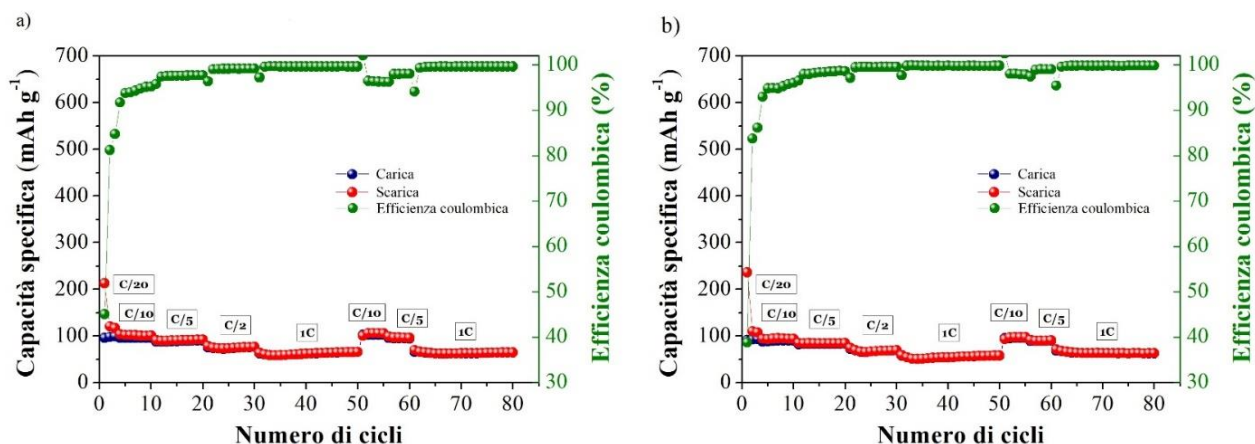
I profili galvanostatici sono riportati in **Figura 18**: diversamente da come ci si aspetterebbe non è presente un chiaro plateau a potenziali inferiori a 0.2 V, caratteristico dell'inserzione degli ioni litio in una materiale grafatico perfettamente regolare; comunque, i profili risultino in qualche modo simili a quelli dei precedenti campioni, risulta chiara l'assenza di fenomeni elettrochimici a potenziali superiori a 0.5 V e l'aspetto pseudocapacitivo caratteristico dei materiali amorfi a struttura turbostratica è completamente assente. I risultati elettrochimici confermano il maggior carattere grafatico del campione pirolicizzato ad altissime temperature.



**Figura 18.** Profili galvanostatici del campione HC-2200 (potenziale rispetto al tempo) preparato con NaCMC come binder (a); profili galvanostatici del campione HC-2200 preparato con PVdF come binder (b).

Per concludere la caratterizzazione elettrochimica relativa al campione HC-2200, si riportano i valori di capacità specifica corrispondente ottenuti a temperatura ambiente a vari regimi di corrente per 80 cicli consecutivi di carica e scarica (**Figura 19**). Da un confronto con i campioni precedenti, si nota che la capacità specifica risulta dimezzata già a partire dal primo ciclo, seppur ad un regime di corrente estremamente basso, per poi diminuire ulteriormente a correnti più alte fino ad un valore minimo a 1C di 60 mAh g<sup>-1</sup> e 50 mAh g<sup>-1</sup>, per la formulazione con NaCMC e PVdF rispettivamente. Questo ci permette di concludere che, nelle condizioni di preparazione adottate nel corso di questo lavoro di tesi, ovvero senza trattamento dei

gusci di nocciola prima della carbonizzazione, il materiale pirolizzato ad elevatissime temperature non mostra prestazioni apprezzabili, soprattutto in termini di capacità specifica operativa a bassi regimi di corrente attestandosi a valori decisamente inferiori rispetto ai campioni pirolizzati a temperature relativamente basse. Considerando anche il dispendio in termini energetici per raggiungere le elevatissime temperature, i risultati ottenuti al momento sconsigliano l'utilizzo di altissime temperature per la preparazione di materiali elettrodici a partire dalla riconversione di scarti del tipo gusci di nocciole.



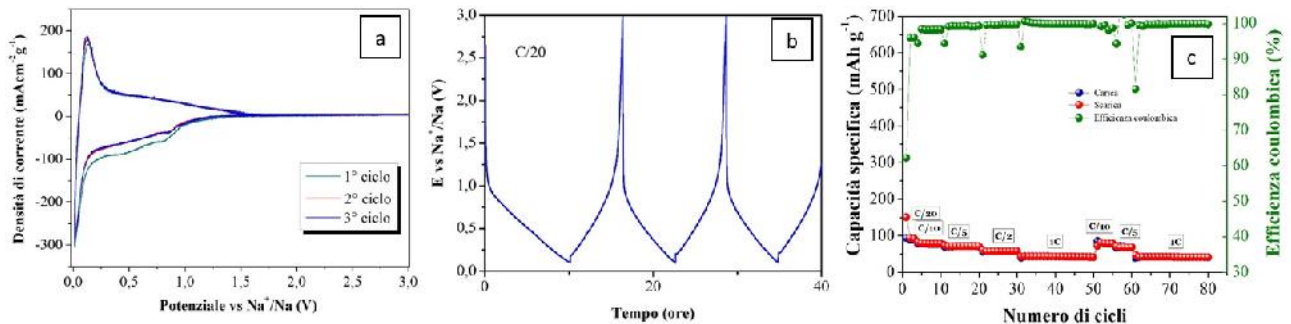
**Figura 19.** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-2200 preparato con NaCMC come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli (a); misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-2200 preparato con PVdF come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli (b).

In generale, i risultati preliminari e l'analisi delle prove sperimentali effettuate su scala di laboratorio hanno mostrato che le prestazioni elettrochimiche del materiale attivo in termini di capacità specifica migliorano al diminuire della temperatura di carbonizzazione. La motivazione di questo comportamento è da ricercare nella microstruttura che risulta essere completamente amorfa e nettamente differente da quella ottenuta attraverso il trattamento ad elevata temperatura, di carattere perlopiù grafítico. Questo risultato ci permette dunque di sconsigliare l'utilizzo di elevate temperature per la preparazione di materiale elettrodici nelle condizioni di laboratorio adottate, ovvero in assenza di un trattamento dei gusci di nocciola precedente alla carbonizzazione.

Per dimostrare ulteriormente le potenzialità dei materiali sviluppati, il campione HC-800 è stato preliminarmente testato in celle al sodio che, come specificato nella sezione introduttiva del presente manoscritto, necessitano di elettrodi affidabili e a basso costo per poter essere sviluppate a livello industriale ed entrare sul mercato dello stoccaggio di massa da rinnovabili. Inoltre, si è scelto di analizzare esclusivamente gli anodi realizzati secondo la prima formulazione (quella con NaCMC), poiché tra le due è quella con prestazioni leggermente superiori in termini di capacità specifica.

La voltammetria ciclica è stata condotta in un intervallo di potenziale compreso tra 0.01 e 3 V vs Na<sup>+</sup>/Na ad una velocità di 0.1 mV s<sup>-1</sup> per 3 cicli. Analizzando in modo dettagliato il grafico (Figura 20a), si osserva la presenza di 5 picchi: al primo ciclo notiamo un picco di riduzione irreversibile tra 0.25-0.9 V che scompare nei cicli successivi, esso è attribuibile alla decomposizione dell'elettrolita e alla conseguente formazione del SEI; si può notare come la formazione del SEI sia molto meno intensa e pronunciata rispetto a quanto visto in cella al litio. Si evince poi una coppia reversibile di picchi (picco catodico a 0.01 V e corrispondente picco anodico a 0.2 V) relativa all'inserzione e alla de-inserzione degli ioni di sodio nella/dalla struttura del materiale attivo. Infine, si può visualizzare un'altra coppia di picchi, di cui quello catodico centrato a 0.9 V e quello anodico meno evidente compreso tra 0.6 e 0.9 V; tale coppia di picchi è attribuibile all'inserzione/de-inserzione degli ioni sodio all'interno della componente grafenica della struttura turbostratica del materiale

carbonioso ottenuto a basse temperature di pirolisi [18]. La CV dimostra un'ottima stabilità del materiale nei confronti dei processi elettrochimici che stanno avvenendo dal momento che tutti i picchi a parte il primo sono perfettamente sovrapposti.



**Figura 20.** CV del campione HC-800 in cella al sodio (a); profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-800 in cella al sodio (b); misura di ciclazione galvanostatica in cella al sodio del campione HC-800, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli (c).

In **Figura 20b**, è riportato il profilo galvanostatico del materiale HC-800 in cella al sodio, ottenuto a temperatura ambiente nell'intervallo di potenziale compreso tra 0.1 e 3 V ad un regime di corrente pari a C/20 ( $1C = 300 \text{ mAh g}^{-1}$ ). I profili rappresentati possiedono tutti un andamento costante, in aggiunta non è presente un plateau nell'intervallo di potenziale considerato. Ogni ciclo presenta un cambiamento di pendenza a partire da 1 V, caratteristico dell'inserzione reversibile degli ioni sodio nella struttura turbostratica con domini grafenici del materiale carbonioso.

Per concludere la caratterizzazione elettrochimica relativa al campione HC-800, si riportano i valori di capacità specifica e di efficienza Coulombica corrispondente ad ogni ciclo (**Figura 20c**). Nel grafico sono illustrati complessivamente 80 cicli, eseguiti a diversi regimi di corrente secondo lo stesso ordine delle celle al litio al fine di ottenere risultati comparabili. Da un confronto con i risultati precedenti relativi allo stesso campione testato in cella al litio, si evince una significativa diminuzione di capacità specifica sia a bassi regimi di corrente, che a regimi di corrente progressivamente più severi; inoltre il materiale perde parte della capacità originale a causa della formazione del SEI, seppur in misura minore rispetto che in cella al litio.

Sebbene le prestazioni elettrochimiche non siano al livello di quelle manifestate con il litio, il materiale dimostra comunque un'ottima stabilità nei confronti dei processi elettrochimici, infatti l'efficienza Coulombica raggiunge valori prossimi al 99% per la maggior parte dei cicli. Un'ulteriore caratteristica positiva da evidenziare è l'attitudine del materiale a garantire la stessa capacità specifica in corrispondenza di correnti equivalenti, infatti è possibile notare che al termine dei cicli a 1C, non solo viene completamente recuperata la capacità posseduta precedentemente a C/10, ma si denota in aggiunta un leggero aumento e ciò indica un'ottima stabilità del materiale. I risultati ottenuti in cella al sodio sono assolutamente interessanti e dimostrano la possibilità di utilizzare questi materiali a matrice carboniosa, ottenuti da riconversione di scarti, in sistemi di accumulo dell'energia efficienti e a basso costo.

### 3 Conclusioni

Le batterie a ioni litio occupano una posizione privilegiata tra gli accumulatori elettrochimici ad oggi più diffusi e utilizzati nel mercato dell'elettronica di consumo e dell'autotrasporto elettrico, grazie all'elevata densità d'energia e capacità specifica, la lunga service life (superiore a 1000 cicli di carica e scarica) e, in

ultimo, la struttura compatta e leggera. I sistemi attualmente commercializzati sono costituiti, nella maggior parte dei casi, da un anodo a base di grafite, un composto dalle proprietà uniche in termini di capacità, ciclabilità e potenziale operativo. La grafite infatti, grazie alla particolare struttura a strati è in grado di intercalare e de-intercalare facilmente gli ioni litio tra i piani di grafene, ed è un materiale ampiamente disponibile in natura e a basso costo. I problemi principali della grafite sono rappresentati da una bassa diffusività degli ioni nella struttura che ne limita l'impiego ad alte correnti, e il suo basso potenziale operativo che è di soli 10 mV superiore rispetto a quello di deposizione del litio metallico, il che può portare, soprattutto durante cicli rapidi di carica/scarica, alla formazione di dendriti di litio in grado di collegare tra loro anodo e catodo e, dunque, di provocare un cortocircuito interno alla cella. Inoltre, per quanto riguarda le batterie a ioni sodio, la grafite non costituisce una soluzione adottabile in quanto non è in grado di intercalare reversibilmente gli ioni sodio che possiedono un raggio ionico superiore rispetto a quello del litio. E' dunque chiaro che occorre focalizzare la ricerca scientifica sullo sviluppo di nuovi e più performanti materiali anodici e proprio su questo si focalizza il lavoro in questo WP.

Relativamente al modelling di fase anatasio  $TiO_2$ , la progettazione sperimentale ha reso possibile il riconoscimento degli elettrodi in anatasio, ottenuti tramite ossidazione anodica con tempi di crescita maggiori, come miglior scelta per questo scopo, decisione inoltre giustificata e confermata tramite studi di modellizzazione e calcoli DFT. La struttura cristallina dell'anatasio si è dimostrata la più stabile durante la ciclazione galvanostatica, in quanto non è perturbata dall'inserzione di nuovi ioni  $Na^+$  e il canale diretto lungo la direzione [001] garantisce un percorso favorevole per la diffusione degli ioni  $Na^+$ . Al contrario, l'inserzione di ioni sodio nella struttura del rutilo è energeticamente sfavorevole, a causa della distorsione delle cavità  $Ti_6O_6$  che ospitano gli ioni di sodio. I risultati ottenuti possono sicuramente rappresentare un punto di riferimento per gli studi futuri nell'ambito dei materiali anodici nanostrutturati per batterie agli ioni di sodio, attualmente uno dei sistemi più studiati nel settore dei sistemi di accumulo di energia da fonti rinnovabili. Il risultato principale è che le barriere energetiche derivano da modifiche puramente strutturali del reticolo di anatasi e che la struttura superficiale svolge un ruolo cruciale nel determinare le prestazioni degli elettrodi. Ulteriori sforzi devono essere diretti nell'includere l'effetto del nerofumo o di altre particelle attive sul meccanismo di inserimento del Na al fine di valutare il ruolo di tali additivi nei materiali anodici a base di anatasi per applicazioni NIB.

Per quanto riguarda lo sviluppo di materiali anodici alternativi, nel corso di questo rapporto tecnico ci siamo focalizzati principalmente sulla preparazione di materiali carboniosi attraverso la riconversione termica di scarti dell'industria agroalimentare, nello specifico gusci di nocciola, da utilizzare come materia attiva in sostituzione alla grafite in elettrodi per accumulatori elettrochimici a ioni litio e sodio. Lo studio sperimentale si è focalizzato sulla preparazione dei materiali carboniosi a partire dai gusci grezzi, senza alcun pretrattamento, utilizzando differenti procedure di pirolisi, e sulla loro successiva caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica, allo scopo di valutare l'influenza di parametri di processo come la temperatura e la durata del trattamento sulle proprietà e prestazioni del materiale.

Sono state adottate due differenti temperature per il processo di carbonizzazione, ovvero 810 e 2200 °C, lo stesso dicasi per la durata del trattamento termico, compreso tra 1 e 8 ore. L'analisi morfologico-strutturale, condotta attraverso l'utilizzo di tecniche quali XRD, Raman e SEM non ha messo in luce differenze significative tra il campione trattato a 810 °C per un'ora e quello trattato alla stessa temperatura per un tempo più prolungato, infatti sia la diffrazione a raggi X, che la spettroscopia Raman, hanno confermato la presenza di una struttura prevalentemente amorfa del tipo "hard carbon". Al contrario, come ci si poteva aspettare, l'incremento della temperatura di pirolisi da 810 a 2200 °C ha inciso sulla struttura del materiale, infatti sia l'analisi XRD che quella Raman hanno evidenziato l'aumento della fase grafite, pur rimanendo abbondanti i domini di tipo amorfo e la presenza di difetti e disomogeneità. Tramite le analisi al SEM, si è visualizzata la morfologia superficiale dei diversi campioni, che risulta caratterizzata per la maggior parte da un insieme di cavità interconnesse di forma sferica o al più ellittica e da microfibre.

Le misure di voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica hanno dimostrato significative differenze tra i vari materiali, soprattutto tra il campione trattato a 810 °C e quello trattato a più alta temperatura, sia in termini di meccanismo di inserzione del litio e del sodio nella struttura, che dal punto di vista delle



prestazioni elettrochimiche. Nel primo campione, con microstruttura prevalentemente amorfa, gli ioni litio vengono accumulati esclusivamente nelle cavità del materiale attraverso un processo di tipo prevalentemente pseudocapacitivo, diversamente dal campione a prevalenza grafite, in cui si osserva l'intercalazione degli ioni principalmente tra i piani di grafene. Differente è il comportamento nei confronti dello ione sodio; il campione trattato a 810 °C dimostra, infatti, un ulteriore meccanismo di inserzione degli ioni sodio all'interno della componente grafenica della struttura turbostratica, mentre il campione grafite, come ci si aspettava, non supporta affatto l'inserzione del sodio tra i piani di grafene.

L'analisi delle prove sperimentali effettuate su scala di laboratorio ha mostrato che le prestazioni elettrochimiche del materiale attivo in termini di capacità specifica migliorano al diminuire della temperatura di carbonizzazione. La motivazione di questo comportamento è da ricercare nella microstruttura che risulta essere completamente amorfa e nettamente differente da quella ottenuta tramite il trattamento ad elevata temperatura, di carattere perlopiù grafite. Questo risultato ci permette dunque di sconsigliare l'utilizzo di elevate temperature per la preparazione di materiale elettrochimico nelle condizioni di laboratorio adottate, ovvero in assenza di un trattamento dei gusci di nocciola precedente alla carbonizzazione e/o di trattamenti di attivazione successivi.

Sebbene le prestazioni raggiunte dai campioni studiati non siano pari a quelle della grafite o di altri hard carbon riportati ad oggi in letteratura, risulta evidente come questo lavoro di indagine preliminare costituisca un punto di partenza importante verso lo sviluppo di nuovi materiali attivi a partire dalla rivalorizzazione di scarti, materiali attivi che, garantendo elevate prestazioni, a basso costo e bassissimo impatto ambientale, risultano fondamentali in uno scenario futuro sempre più orientato verso un'economia sostenibile, nel rispetto dell'ambiente e delle materie prime.

Per quanto riguarda lo sviluppo di ossidi misti di metalli di transizione, al momento siamo riusciti ad ottenere particelle mesoporose di ossidi misti ed un'opportuna miscelazione con fogli di grafene ridotto grazie alla tecnica di spray drying, nel corso delle prossime annualità procederemo alla caratterizzazione dei materiali dal punto di vista morfologico-strutturale ed elettrochimico come anodi in celle litio/sodio ione e loro successiva ottimizzazione.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. K.M. Abraham, "Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries", *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (2015), 830-844.
2. B. Scrosati, J. Hassoun, Y.K. Sun, "Lithium-ion batteries. A look into the future", *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), 3287-3295.
3. B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, "Electrical energy storage for the grid: a battery of choices", *Science*, 334 (2011), 928-935.
4. J.W. Choi, D. Aurbach, "Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities", *Nat. Rev. Mater.*, 1 (2016), 16013.
5. D. Larcher, J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nat. Chem.*, 7 (2015), 19-29.
6. L. P. Wang, L. Yu, X. Wang, M. Srinivasan, Z. J. Xu, "Recent developments in electrode materials for sodium-ion batteries", *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015), 9353-9378.
7. S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U.S. Schubert, "Polymer based organic batteries", *Chem. Rev.*, 116 (2016), 9438-9484.

8. T. F. Miller, Z. Wang, G. W. Coates, N. P. Balsara, "Designing Polymer Electrolytes for Safe and High Capacity Rechargeable Lithium Batteries", *Acc. Chem. Res.*, 50 (2017), 590-593.
9. F. Bella, A.B. Muñoz-García, G. Meligrana, A. Lamberti, M. Destro, M. Pavone, C. Gerbaldi, "Unveiling the controversial mechanism of reversible Na storage in TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Amorphous versus anatase TiO<sub>2</sub>", *Nano Res.*, 10 (2017), 2891-2903.
10. F. Bella, A.B. Muñoz-García, F. Colò, G. Meligrana, A. Lamberti, M. Destro, M. Pavone, C. Gerbaldi, "Combined Structural, Chemometric, and Electrochemical Investigation of Vertically Aligned TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Na-ion Batteries", *ACS Omega*, 3 (2018), 8440-8450.
11. G. Longoni, R.L. Pena Cabrera, S. Polizzi, M. D'Arienzo, C.M. Mari, Y. Cui, R. Ruffo, "Shape-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanocrystals for Na-ion Battery Electrodes: The Role of Different Exposed Crystal Facets on the Electrochemical Properties", *Nano Lett.* 17 (2017), 992-1000.
12. S. Agarkara, P. Yadav, R. Fernandes, D. Kothari, A. Suryanwanshi, S. Ogale, "Minute-made activated porous carbon from agro-waste for Li-ion battery anode using a low power microwave oven", *Electrochim. Acta*, 212 (2016), 535-544.
13. V. Etacheri, C.N. Hong, "Upycling of Packing-Peanuts into Carbon Microsheet Anodes for Lithium-Ion Batteries", *Environ. Sci. Technol.*, 49 (2015), 11191-11198.
14. C. Lv, X. Yang, A. Umar, Y. Xia, Y. Jia, L. Shang, T. Zhang, D. Yang, "Architecture-controlled synthesis of M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Ni, Fe, Cu) microfibrils from seaweed biomass for high-performance lithium ion battery anodes", *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015), 22708-22715.
15. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries", *Nature*, 407 (2000), 496-499.
16. F. Jiao, H. Yen, G. S. Hutchings, B. Yonemoto, Q. Lu, F. Kleitz, "Synthesis, structural characterization, and electrochemical performance of nanocast mesoporous Cu-/Fe-based oxides", *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014), 3065-3071.
17. C. Wang, Q. Li, F. Wang, G. Xia, R. Liu, D. Li, N. Li, J. S. Spendelow, G. Wu, "Morphology-dependent performance of CuO anodes via facile and controllable synthesis for lithium-ion batteries", *ACS Appl. Mater. Interf.*, 6 (2014), 1243-1250.
18. M. Wahid, Y. Gawli, D. Puthusseri, A. Kumar, M.V. Shelke, S. Ogale, "Nutty Carbon: Morphology Replicating Hard Carbon from Walnut Shell for Na Ion Battery Anode", *ACS Omega*, 2 (2017), 3601-3609.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

- CG = ciclazione a corrente costante (galvanostatica)
- CI-NEB = Climbing-Image Nudge Elastic Band

CV = voltammetria ciclica  
CVD = Chemical Vapor Deposition  
DOE = Design of Experiments  
DFT = teoria del funzionale della densità  
DTG = termogravimetria differenziale  
EDX = dispersione di energia a raggi X  
ESS = efficiente sistema di stoccaggio dell'energia  
EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica  
FEC = fluoroetilene carbonato.  
FESEM = microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo  
JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standard  
LIB = batterie agli ioni di litio  
MEP = percorso minimo di energia  
MLR = regressione lineare multipla  
Na-CMC = sale sodico di carbossimetilcellulosa  
NASICON = Na superionic conductor  
NIB = batterie agli ioni di sodio  
NTs = nanotubi  
PC = carbonato di propilene  
PVdF = polivinilidenfluoruro  
SEI = Solid Electrolyte Interface layer  
TGA = analisi termogravimetrica  
VC = vinilene carbonato  
XRD = diffrazione a raggi X

**Breve curriculum scientifico del gruppo di lavoro (Prof. C. GERBALDI, GAME Lab – Politecnico di Torino) impegnato nell'attività**

Fondato nel 1859, il Politecnico di Torino è un'istituzione leader in Italia e in Europa nel campo della ricerca tecnico-scientifica, con un budget annuale di circa 300M€ e >33.000 studenti iscritti a corsi accademici di vari livelli, inclusi dottorato di ricerca e master di I e II livello (15% di studenti internazionali). Il Politecnico è un centro di eccellenza per l'educazione e la ricerca in ingegneria, architettura, design e progettazione e lavora in stretta collaborazione con il sistema socioeconomico. È un'università di ricerca completa in cui l'istruzione e la ricerca si completano a vicenda e creano sinergie al fine di soddisfare le esigenze del sistema economico, della comunità locale e, soprattutto, dei suoi studenti. Nel novembre 2013, il Politecnico è stato premiato dalla CE con l'etichetta "Eccellenza delle risorse umane nella ricerca", riconoscendo il suo impegno nell'offrire a ricercatori da tutto il mondo un ambiente positivo e stimolante. Il Politecnico fa parte di alcune delle principali reti interuniversitarie europee, come CESAER, CLUSTER, EUA, Sefi, TIME. Il Politecnico impiega ca. 900 persone tra professori e ricercatori di ruolo. Ogni anno, stipula circa 800 contratti con industrie, istituzioni finanziate dal governo, organizzazioni locali. Può inoltre contare su una grande esperienza sia in progetti scientifici che in gestione amministrativa, con oltre 230 progetti del 7° PQ (66 M€). A questo proposito, è attualmente coinvolto in 175 progetti di ricerca e innovazione finanziati da Horizon2020 con un contributo totale di oltre 60 M€.

Il Prof. Claudio GERBALDI (CG), responsabile del gruppo di lavoro impegnato nell'attività, ha iniziato la sua carriera al Politecnico nel 2003 come studente di dottorato dopo la Laurea in Chimica presso l'Università di Torino. CG ha conseguito il dottorato di ricerca in scienza e tecnologia dei materiali nel 2006, discutendo una tesi dal titolo "Materiali mesoporosi e  $\text{LiFePO}_4$  nanostrutturato come catodi per batterie secondarie agli ioni di litio: sintesi e caratterizzazione". Dopo circa 5 anni di lavoro di ricerca post-doc focalizzato alla preparazione di materiali per elettrodi ed elettroliti, assemblaggio in celle agli ioni di litio e loro caratterizzazione (nell'ambito di numerosi progetti di ricerca finanziati dalla Regione Piemonte e dal MIUR), nel 2011 CG è diventato Assistant Professor al Politecnico (settore CHIM/07: Principi di chimica per le tecnologie applicate) ruolo che ha ricoperto fino al novembre 2014 presso il Dipartimento DISAT di Scienze Applicate e Tecnologia. In tal periodo, l'attività di ricerca si è focalizzata su vari argomenti nel campo della scienza dei materiali, dell'elettrochimica e delle sue applicazioni, in particolare relativamente alla preparazione, studio e caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica di materiali per elettrodi nanostrutturati e elettroliti polimerici innovativi da impiegare in sistemi di accumulo, produzione e conversione di energia quali batterie agli ioni di litio e in celle solari DSSC di terza generazione. Nel novembre 2014, CG è diventato Professore Associato (settore CHIM/07) presso il Politecnico di Torino e nel dicembre 2019 ha assunto il ruolo di Professore Ordinario presso lo stesso ateneo. È docente titolare da 8 anni di 2 corsi di CHIMICA al primo anno di ingegneria (8 CFU, >250 studenti l'uno). Ha inoltre prestato attività di supporto alla didattica per diversi anni (e.g. esercitazioni pratiche in classe e in laboratorio, tutoraggio).

CG coordina (o ha coordinato) l'attività di ricerca di Post-Doc (10), ricercatori (2) e dottorandi (8), e ha supervisionato e attualmente supervisiona diversi studenti dei Corsi di Laurea in Ingegneria Chimica nello sviluppo dei loro lavori di tesi sperimentale per la laurea triennale (18) e magistrale (12). Nel corso degli anni, l'attività scientifica di CG si è focalizzata su vari argomenti di ricerca nei campi della chimica fisica, della catalisi, della scienza dei materiali, dell'elettrochimica e sue applicazioni, in particolare quelle legate alla preparazione, allo studio e alla caratterizzazione di materiali elettrodici nanostrutturati ed elettroliti polimerici innovativi per sistemi di accumulo, produzione e conversione dell'energia quali, in particolare, batterie agli ioni di litio/sodio, celle a combustibile e, più recentemente, celle solari di terza generazione (e.g., celle solari sensibilizzate a colorante - DSSC e a perovskite), dispositivi fotoelettrocromici e integrati DSSC-EDLC. In questo contesto, la ricerca è stata rivolta allo studio e allo sviluppo di materiali innovativi con elevate prestazioni e basso impatto ambientale ottenuti attraverso l'uso e l'ottimizzazione di procedure preparative originali, pulite, semplici, economiche e facilmente scalabili a livello industriale. Attualmente, CG è il coordinatore/responsabile del Gruppo di ricerca per i Materiali Applicati e l'Elettrochimica (GAME Lab, vedasi la pagina Facebook in cui i risultati del gruppo sono aggiornati tempestivamente e

costantemente - <https://it-it.facebook.com/GAMELabPolito/>) presso il Dipartimento DISAT del Politecnico di Torino, gruppo composto attualmente da 1 RTD-A, 1 tecnico laureato, 3 ricercatori Post-Doc, 3 dottorandi e numerosi studenti di tesi di laurea triennale/magistrale.

La missione specifica del GAME Lab è sviluppare e caratterizzare in maniera completa e approfondita sistemi innovativi di conversione ed accumulo dell'energia elettrochimica, che si dimostrano fondamentali al giorno d'oggi per sfruttare appieno il potenziale delle future tecnologie che richiedano elevate prestazioni, come l'elettronica smart, l'accumulo da fonti rinnovabili ed il trasporto elettrico. Gli interessi e le competenze del GAME Lab includono lo sviluppo di materiali ecocompatibili (elettrodi nanostrutturati ed elettroliti polimerici sicuri), la loro caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica, e lo studio di sistemi innovativi per dispositivi ad alte prestazioni, leggeri e a basso costo, come batterie ricaricabili a base di ioni litio/sodio, celle litio-zolfo, dispositivi fotovoltaici di nuova generazione (celle solari sensibilizzate a colorante - DSSC e a perovskite) e dispositivi fotoelettrocromici, in stretta collaborazione con università e centri di ricerca in tutto il mondo e con collegamenti efficaci con l'industria e l'UE. Le strutture di ricerca del GAME Lab sono disponibili e visualizzabili al seguente [link](#).

Dal 2011 ad oggi, CG è membro effettivo del collegio di dottorato in scienza e tecnologia dei materiali e membro effettivo del Collegio dei Docenti in Ingegneria energetica. Dal 2016 ad oggi, è membro permanente del Collegio dei Docenti in ingegneria dei materiali. Dal 2019 ad oggi, è membro effettivo del collegio elettorale DISAT, in carica per l'elezione di: i) capo dipartimento, ii) membro del CPD, iii) membro del Consiglio della Scuola Master, iv) membri del Consiglio di Dipartimento. Dal 2016 ad oggi, è membro (delegato per l'Istituto di Chimica) delle Commissioni dipartimentali per le relazioni media e comunicazioni, per la ricerca e per il trasferimento tecnologico.

CG è autore di >135 articoli di ricerca scientifica su riviste ISI (> 5200 citazioni totali, h-index 46, fonte SCOPUS 03/2020), 5 brevetti internazionali, 4 capitoli di libri. Tra gli altri, è stato visiting scientist presso MIT (USA), Hunter College-CUNY (USA), Cambridge Graphene Centre (Regno Unito) e ha partecipato a >60 conferenze nazionali/internazionali (> 80 comunicazioni orali e/o poster), 12 invited/keynote speaker. CG è consigliere eletto della divisione di elettrochimica della società chimica italiana, in carica per i trienni 2017-2019 e 2020-2022. CG è affiliato al consorzio INSTM, partecipante alla GRAPHENE Flagship ICT e partner (Politecnico) dell'imminente nuova iniziativa di ricerca dell'UE BATTERY 2030+, membro dell'associazione EERA-AMPEA nell'area di ricerca sull'accumulo dell'energia. CG è stato organizzatore e chair del congresso GEI 2018 (Giornate dell'elettrochimica italiana, Sestriere, 21-25/01/2018), membro dei comitati scientifico e organizzatore della Scuola Internazionale di Elettrochimica (ISSE 2019, 19-23/05/2019, Castellammare del Golfo, TP) e Symposium Organizer del Symposium 6 "Batteries into the Future: from Advanced Lithium-Ion Systems to Novel Chemistries and Architectures" del ISE 2018 meeting annuale della International Society of Electrochemistry (2-7/09/2018, Bologna). CG è membro dell'Editorial Board delle riviste internazionali ISI Materials Today Sustainability (Elsevier) e Polymers (MDPI) e Associate Editor di Batteries (MDPI). CG vanta numerose collaborazioni con università e centri di ricerca italiani, tra cui: IIT, Univ. Napoli "Federico II", Univ. Milano "Bicocca", Univ. Roma "La Sapienza", ENEA Casaccia. CG collabora attivamente e/o partecipa a progetti di ricerca con università e centri di ricerca internazionali di alto livello, sia europei che extra europei, quali: CEA-Leti/Liten, POLYMAT, Max Planck Inst. Solid State Research, EPFL, Univ. Uppsala, Univ. Limerick, Univ. Wien, College de France Paris, Tyndall, CUNI Univ. New York, CIDETEC, TOYOTA Motor Europe, Solvay Specialty Polymers, ENI EniProgetti, CRF, Lithops-FAAM (Gruppo SERI).

CG è coordinatore scientifico (PI) dell'unità di ricerca del Politecnico di Torino nei seguenti progetti di ricerca nazionali/internazionali, finanziati attraverso un processo di peer review: MSCA ITN-ETN "POLYSTORAGE" (2020-2024), PRIN 2017 "TRUST" (2019-2022), EU H2020 "Si-DRIVE" (2019-2023, GA 814464), EU H2020 "ENABLES" (2018-2022, GA 730957), nonché di una serie di progetti/contratti di ricerca nazionali e internazionali con ENIProgetti, TOYOTA MOTOR EUROPE, SOLVAY ed ENEA (PAR 2016/17/18 e PTR 2019-21).

Presso il Politecnico di Torino, CG può usufruire della rinomata competenza nella sintesi e caratterizzazione/modellizzazione di materiali polimerici e miscele funzionali polimerizzabili con una vasta gamma di additivi organici/inorganici per applicazioni in batterie/supercapacitori e dispositivi fotovoltaici.

*Infrastrutture, conoscenze e attrezzature di laboratorio sono adatte ai compiti proposti nell'attività di ricerca in oggetto.*