



Ricerca di Sistema elettrico

# Utilizzo di Hard Carbon come materiali attivi o come matrici in anodi compositi per celle Li-ione

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



UTILIZZO DI HARD CARBON COME MATERIALI ATTIVI O COME MATRICI IN ANODI COMPOSITI PER CELLE LI-  
IONE

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

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

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

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

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

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Annalisa Aurora

Responsabile scientifico UNICAM: Prof. Francesco Nobili

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE.....	6
2.1.1 Sintesi dei materiali attivi .....	6
2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche.....	6
2.1.3 Preparazione degli elettrodi .....	6
2.1.4 Caratterizzazioni elettrochimiche.....	7
2.2 HARD CARBON COME ANODI IN CELLE LITIO-IONE .....	8
2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	8
2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	10
2.3 EFFETTO DEL BINDER SU PRESTAZIONI E STABILITÀ DI HARD CARBON IN CELLE LITIO-IONE .....	12
2.3.1 Caratterizzazione elettrochimica di OLDHC.....	12
2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica di MNDHC .....	12
2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica di CCDHC.....	13
2.3.4 Tabella Riassuntiva .....	14
2.4 CCDHC COME MATRICE IN ANODI A BASE DI $\text{SnO}_2$ .....	15
2.4.1 Caratterizzazione elettrochimica.....	15
2.5 CCDHC COME MATRICE IN ELETTRODI A BASE DI Si .....	17
2.5.1 Caratterizzazione elettrochimica.....	17
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	21
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	23

## SOMMARIO

I materiali ad alligazione maggiormente studiati come silicio e stagno sono ad oggi i migliori candidati per la sostituzione della grafite come materiale attivo negli anodi delle batterie litio-ione di prossima generazione. Tuttavia, le elevate capacità specifiche che questi materiali dovrebbero erogare sono spesso accompagnate da instabilità interfacciali e meccaniche dovute alle grandi variazioni di volume che essi subiscono durante i processi di carica/scarica. Le espansioni e le contrazioni del materiale influiscono negativamente sulla vita ciclica della cella in quanto danneggiano lo strato di passivazione anodico (SEI – Solid Electrolyte Interphase) con conseguente aumento della capacità irreversibile, dell'isolamento elettrico del materiale attivo e della polverizzazione dell'elettrodo.

Nel lavoro di ricerca presentato in questo rapporto, sono state valutate le prestazioni elettrochimiche di materiali Hard Carbon derivanti da biomasse di scarto, comparando la stabilità con diversi binder nell'arco di cento cicli galvanostatici di carica/scarica. Nello specifico, sono stati confrontati carboni sintetizzati a partire da foglie d'ulivo, nocciolo del mango e tutolo del mais in semicelle Li-ione, valutando le differenze nelle prestazioni dovute all'impiego di diversi binder quali PVdF, NaAlg e NaCMC. La combinazione carbone-binder con le performance migliori è stata in seguito usata come matrice per limitare l'aumento di volume di SnO<sub>2</sub> e Si durante i processi di alligazione. Queste matrici sono state impiegate per la loro facilità di sintesi e per il costo ridotto rispetto a matrici carboniose più complesse come il grafene. Si sono ottenuti risultati preliminari soddisfacenti (capacità degli Hard Carbon > 300 mAh g<sup>-1</sup>), che aprono la strada alla possibilità di effettuare studi più approfonditi anche in termini di ottimizzazione delle formulazioni di elettrodi ed elettroliti.

## 1 Introduzione

Il panorama energetico mondiale si sta sempre più indirizzando verso l'utilizzo delle energie rinnovabili, e verso l'utilizzo di batterie efficienti, quali le batterie Li-ione, come tecnologie abilitanti, sia nel settore stazionario che in quello dei trasporti [1]. Tuttavia, molte delle componenti convenzionalmente impiegate nella fabbricazione dei materiali elettrodici sono state inserite, nel corso degli ultimi anni, all'interno della lista delle materie prime critiche stilata dall'Unione Europea. Tra queste, la grafite è di particolare rilevanza a causa della localizzazione specifica in determinate aree geografiche - il 69% della fornitura globale di grafite naturale proviene infatti dalla Cina - che potrebbe porre rischi di approvvigionamento non trascurabili per la competitività dell'industria europea [2], [3]. Secondo il piano d'azione per l'implementazione delle batterie presentato dalla Commissione Europea, è infatti attesa una progressiva eliminazione della grafite dal comparto anodico, in favore di materiali compositi che possano garantire maggiori valori di densità energetica e capacità specifica [4].

A questo va inoltre aggiunta la necessità, in un'ottica di economia circolare, di avere un piano di riciclo efficace per la sempre più crescente quantità di batterie prodotte così da far fronte alla progressiva elettrificazione dei mezzi di trasporto. È infatti imperativo valorizzare le materie di scarto dando loro una seconda vita, riducendo al contempo l'impatto ambientale che si avrebbe dallo smaltimento diretto [5]–[7]. Per questo motivo, la ricerca di nuovi materiali anodici si è spostata negli ultimi anni verso materiali alternativi che garantiscano elevate prestazioni ma che siano in linea con un basso impatto ambientale. Tra questi, gli elettrodi ad alligazione a base di silicio (Si) sono sicuramente i più promettenti per via della elevata capacità specifica di  $3749 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ), basso potenziale di lavoro e abbondanza relativa sulla crosta terrestre, e sembrano essere i migliori candidati come materiali anodici nella prossima generazione di batterie (Gen3b) [3], [8], [9]. Recentemente, anche il silicio è entrato, seppur in maniera meno importante, nella lista dei materiali considerati critici dall'UE, per via della sua strategica importanza economica; pertanto, molti studi sono tuttora in corso anche per materiali anodici a base di stagno (Sn), che hanno recentemente riscosso molta attenzione. In particolare, la combinazione del meccanismo misto alligazione-conversione del  $\text{SnO}_2$  garantirebbe, qualora reversibile, una capacità specifica di  $1494 \text{ mAh g}^{-1}$ , risultando dunque non trascurabile in applicazioni pratiche [8], [10].

Nonostante le ottime caratteristiche elettrochimiche, anche questi materiali sono tuttavia soggetti a enormi variazioni di volume durante i processi di carica e scarica che portano a polverizzazione dell'elettrodo, perdita di contatto elettrico e rapida diminuzione di prestazioni, e costituiscono dunque i maggiori ostacoli per la loro commercializzazione [11]–[13]. Tra le varie strategie generalmente adottate per far fronte a queste problematiche, l'utilizzo di binder *green* [14], [15], di elettroliti contenenti additivi (e.g. VC e FEC) [16], e soprattutto di matrici di contenimento [17]–[20], rappresentano quelle più comuni per migliorare la stabilità dei materiali ad alligazione come Si e  $\text{SnO}_2$ .

Nel presente rapporto tecnico sono stati testati degli hard carbon in celle Li-ione in via preliminare, adottando come base quelli che hanno mostrato prestazioni migliori in sistemi Na-ione nel corso dell'attività di ricerca 2019 "Sintesi e caratterizzazione preliminare di hard carbon sostenibili per celle Na-ione", confrontandone il comportamento con diversi binder. Nello specifico sono stati testati gli hard carbon derivanti da foglie d'ulivo (OLDHC) e da nocciolo interno del mango (MNDHC); è inoltre stato aggiunto un hard carbon derivante da tutoli di mais (CCDHC), sintetizzato attraverso un processo facilmente scalabile a livello industriale che non prevede l'impiego di agenti chimici attivanti (acidi o basi) prima del trattamento termico. Tra questi, il materiale carbonioso dalle prestazioni e stabilità migliori è stato impiegato come matrice di contenimento per elettrodi compositi a base di Si e  $\text{SnO}_2$ , in modo da valutare l'effetto nel mitigare le variazioni di volume associate ai processi di alligazione.

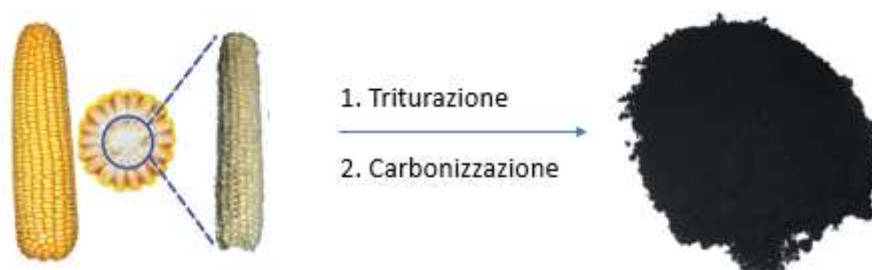
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

#### 2.1.1 Sintesi dei materiali attivi

##### HARD CARBON

Gli Hard Carbon sono stati sintetizzati a partire da tre diverse biomasse: foglie d'ulivo, noccioli del mango e tutoli del mais. La procedura sintetica per gli Hard Carbon derivanti dalle foglie d'ulivo (OLDHC) e dai noccioli del mango (MNDHC) è descritta nel report "Sintesi e caratterizzazione preliminare di hard carbon sostenibili per celle Na-lone", mentre per gli Hard Carbon derivanti dal tutolo del mais (CCDHC) la sintesi è stata adattata per aumentare la sostenibilità del processo (**Figura 1**).



**Figura 1.** Sintesi degli Hard Carbon derivanti dal tutolo del mais.

In dettaglio, il tutolo del mais è stato triturato e setacciato per ottenere scaglie di dimensioni inferiori a 1 mm. Successivamente, 5g di biomassa sono stati pirolizzati in fornace tubolare a 950°C per 2h (velocità di riscaldamento = 5°C/min) sotto flusso costante di argon (1 mL min<sup>-1</sup>), senza l'impiego di agenti attivanti quali acidi o basi. Infine, il prodotto è stato ulteriormente macinato tramite un mulino a palle con giara di acciaio (3 palle, 20 mm di diametro) a 300 rpm per 1h, al fine di ottenere particelle più piccole per la preparazione degli elettrodi.

#### 2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche

Le strutture amorfe degli Hard Carbon sono state caratterizzate mediante diffrazione di raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips equipaggiato con una sorgente Cu-K<sub>α</sub> ( $\lambda = 1.504 \text{ \AA}$ ) e geometria Bragg-Brentano nel range  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ . La caratterizzazione strutturale degli Hard Carbon è stata realizzata anche tramite spettroscopia Raman, utilizzando uno spettrometro HORIBA IHR 320 equipaggiato con una sorgente laser a lunghezza d'onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Le morfologie dei materiali utilizzati sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Zeiss Sigma 300 - Field Emission SEM con colonna Gemini, equipaggiato con detector EDX Bruker QUANTAX.

#### 2.1.3 Preparazione degli elettrodi

##### ELETTRODI A BASE DI HARD CARBON

Gli elettrodi a base di Hard Carbon per celle Li-ione sono stati realizzati utilizzando tre differenti tipi di binder: il polivinilidene fluoruro (PVdF), il sale di sodio della carbossimetilcellulosa (NaCMC) e il sale di sodio dell'alginato (NaAlg). Come agente conduttivo è stato utilizzato un carbone nanometrico commerciale (Super C65, Imerys). In particolare, gli slurry sono stati preparati disperdendo i materiali attivi e il carbone conduttivo in una soluzione del relativo binder (PVdF in N-metil-pirrolidone; NaCMC e NaAlg in acqua ultrapura), con un rapporto in peso tra le componenti pari a 85:10:5 (materiale attivo: agente conduttivo: binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite *Doctor Blade* ad uno spessore di 150  $\mu\text{m}$ . Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a  $T = 70^\circ \text{C}$  per circa 2h.

### ELETTRODI A BASE DI SnO<sub>2</sub>/HARD CARBON e Si/HARD CARBON

Le polveri per la preparazione degli slurry sono state preparate utilizzando come matrice il carbone CCDHC il quale è stato miscelato con SnO<sub>2</sub> (nanoparticelle <100 nm, Sigma-Aldrich) o Si (nanoparticelle <100 nm, Alfa Aesar) tramite mulino a palle con giara di agata (10 palle, 10 mm diametro) a 400 rpm per 1h.

Gli elettrodi composti di CCDHC/SnO<sub>2</sub> e CCDHC/Si sono stati realizzati utilizzando il sale di sodio della carbossimetilcellulosa come binder e il Super C65 come agente conduttivo, nelle formulazioni 80:10:10 e 80:5:15 (materiale attivo: agente conduttivo: binder) per CCDHC/SnO<sub>2</sub> e CCDHC/Si, rispettivamente.

Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite *Doctor Blade* ad uno spessore di 150 µm. Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a T = 70 °C per circa 2h.

#### 2.1.4 Caratterizzazioni elettrochimiche

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

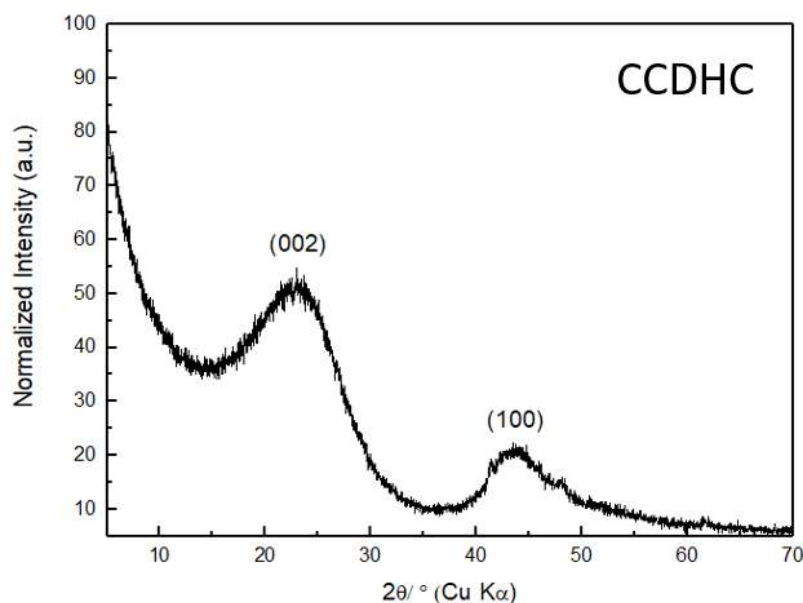
Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione 1M di LiPF<sub>6</sub> in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato (EC:DMC) 1:1 v/v (LP30) per gli elettrodi a base di Hard Carbon e di CCDHC/SnO<sub>2</sub>, mentre per il composito a base di CCDHC/Si sono stati testati due elettroliti modificati per aggiunta di additivi (5% VC e 10% FEC). Le prestazioni in carica/scarica per gli elettrodi a base di Hard Carbon sono state valutate applicando una corrente specifica costante pari a 300 mA g<sup>-1</sup> con recupero potenziostatico alla fine del processo di scarica fino a I = 30 mA g<sup>-1</sup>, nel range di potenziale 0.01 – 2.00 V; per il composito a base di CCDHC/SnO<sub>2</sub> è stata applicata una corrente specifica costante di 500 mA g<sup>-1</sup> con recupero potenziostatico alla fine del processo di scarica fino a I = 50 mA g<sup>-1</sup>, nel range di potenziale 0.01 - 3.00 V; per il composito a base di CCDHC/Si è stata applicata una corrente specifica costante di 1000 mA g<sup>-1</sup> con recupero potenziostatico alla fine del processo di scarica fino a I = 100 mA g<sup>-1</sup>, nel range di potenziale 0.01 – 1.50 V. Tutte le voltammetrie cicliche sono state eseguite ad una velocità di scansione di 0.1 mV/s nel medesimo range di potenziale applicato durante i cicli di carica/scarica.



## 2.2 Hard Carbon come anodi in celle Litio-ione

### 2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La **Figura 2** mostra la caratterizzazione XRD del CCDHC. Il diffrattogramma è costituito da 2 ampi picchi di diffrazione a  $\approx 23^\circ$  e  $43^\circ$ , corrispondenti ai piani di riflessione (002) e (100) rispettivamente, che confermano una struttura altamente disordinata [21] e quindi un basso grado di grafittizzazione [22]. Inoltre, muovendosi verso bassi angoli di diffrazione, è presente un background progressivamente ascendente dovuto alla presenza considerevole di una struttura microporosa fine, che si sovrappone al piano di riflessione (002) [23].

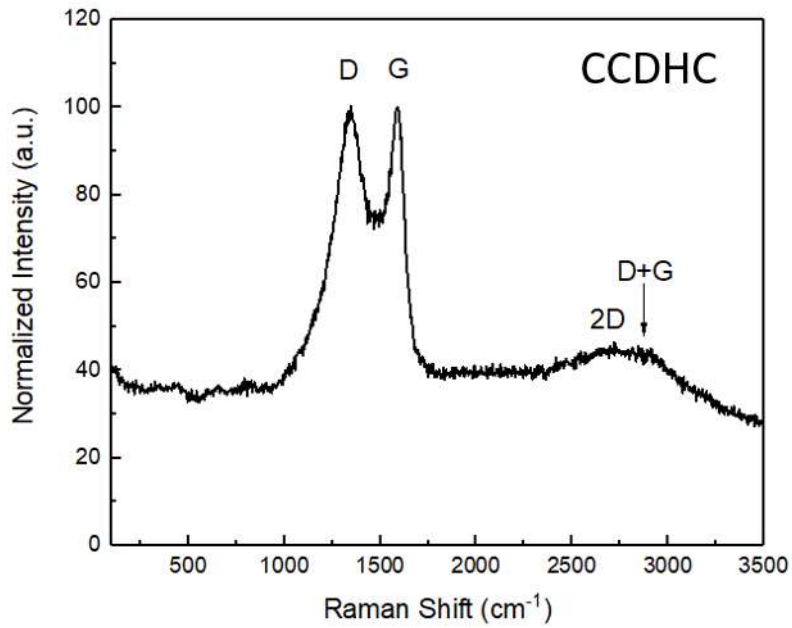


**Figura 2.** Diffrattogramma della polvere di CCDHC.

La caratterizzazione strutturale è stata condotta anche attraverso spettroscopia Raman, come mostrato in **Figura 3**. Lo spettro Raman del CCDHC è dominato da due picchi principali a  $1344\text{ cm}^{-1}$  e  $1585\text{ cm}^{-1}$ , denominati rispettivamente bande D e G. La banda D è associata alla vibrazione di “breathing” (stretching simmetrico) degli atomi di carbonio  $\text{sp}^2$  negli anelli, mentre la banda G è associata agli stretching di legame nelle coppie di atomi ibridizzati  $\text{sp}^2$  degli anelli e nelle catene. Poiché il “breathing” degli atomi di carbonio è proibito nella grafite perfetta, la sua presenza è sinonimo di disordine e di difetti strutturali [24].

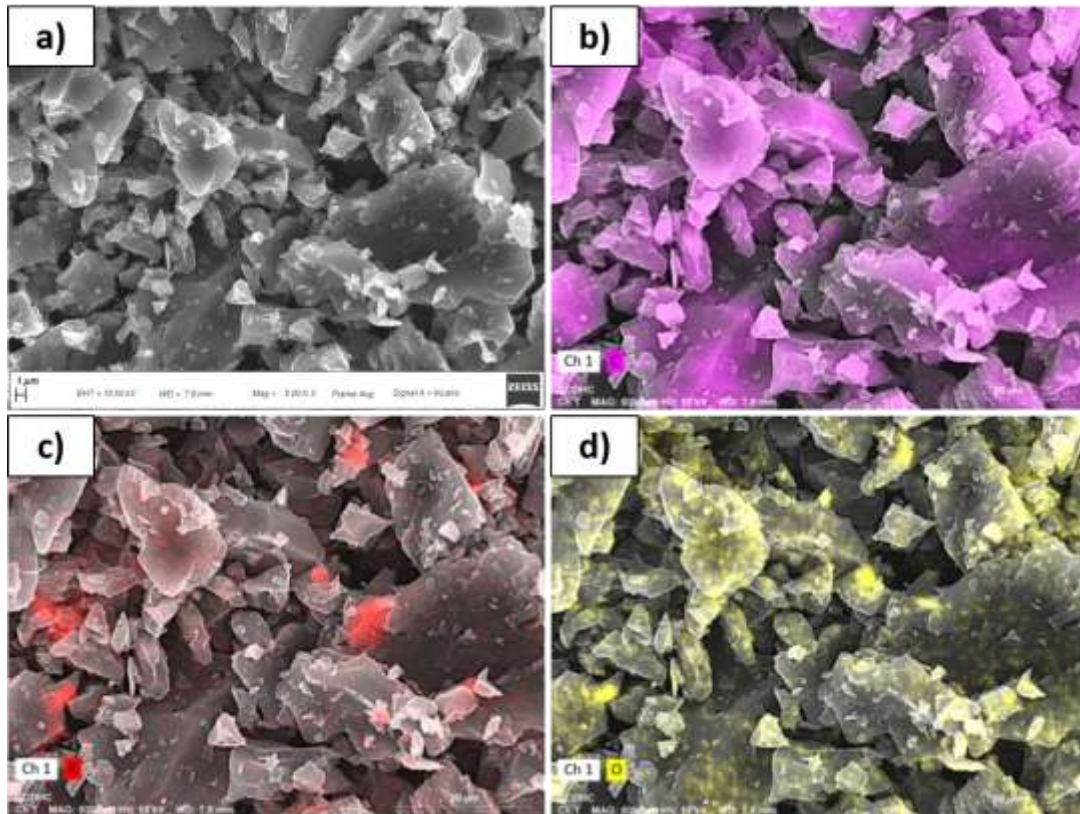
A tal proposito, il rapporto tra le intensità delle due bande ( $I_D/I_G$ ) viene spesso utilizzato per descrivere il grado di difetti strutturali e di disordine dei carboni [23]. In questo caso il rapporto è uguale a 1.004, a conferma di un rilevante grado di disordine. Inoltre, sono presenti due ampie bande sovrapposte nel range  $2650\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , che corrispondono rispettivamente alle bande di secondo ordine 2D e D+G. La banda 2D è associata alla presenza di un certo grado di grafittizzazione, mentre la banda D+G è associata ad un processo di scattering elastico indotto dalla presenza di difetti strutturali [25].





*Figura 3. Spettro Raman della polvere di CCDHC.*

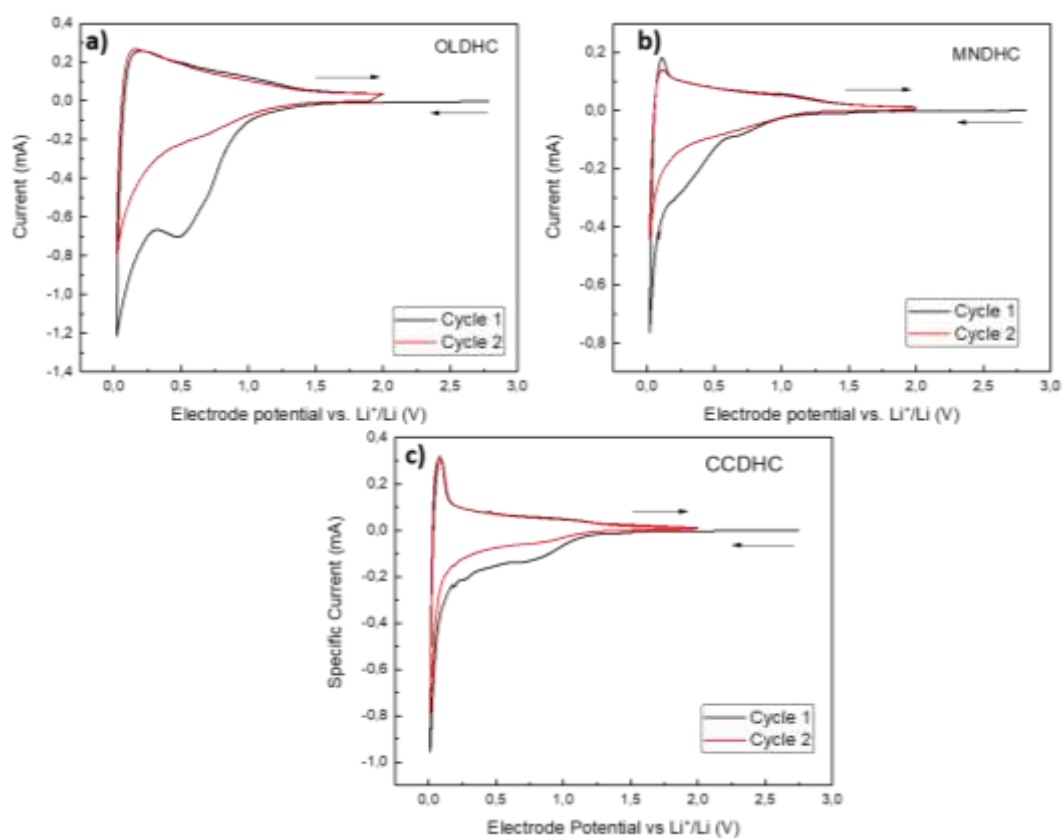
A seguito delle caratterizzazioni strutturali, è stata effettuata anche una caratterizzazione morfologica SEM (*Figura 4*). Come si può notare dalla *Figura 4a*, il carbone presenta una morfologia a scaglie con dimensioni micrometriche, risultanti dall'agglomerazione di piccole nanoparticelle. Il mapping elementare in *Figura 4b-d* mostra come il campione sia pressoché privo di impurezze, ad eccezione di piccole quantità probabilmente ascrivibili a residui di ossido di potassio derivanti dalla natura complessa della biomassa di partenza.



*Figura 4. (a) Analisi morfologica della polvere CCDHC (ingrandimento 5000x); (b)-(d) Mapping elementare di C, K e O rispettivamente.*

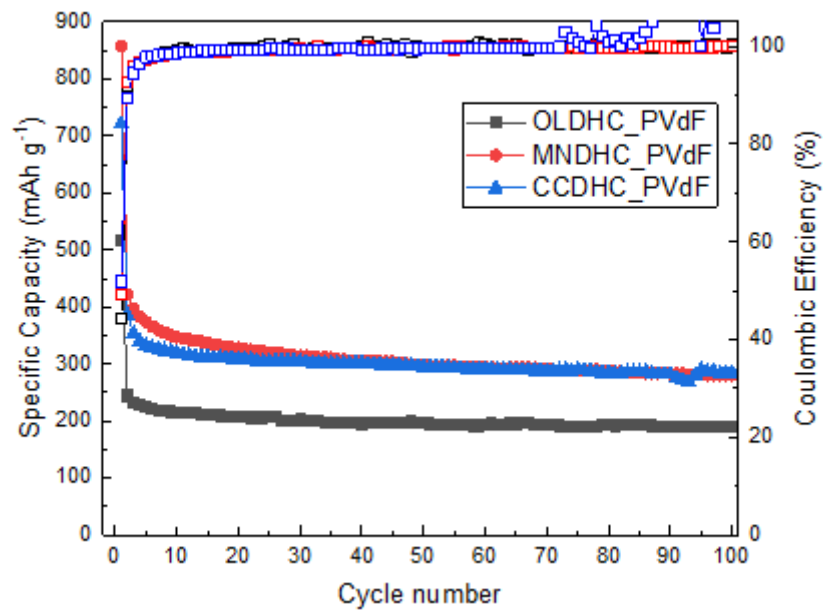
### 2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica

In **Figura 5** sono mostrate le voltammetrie cicliche degli elettrodi OLDHC (**Figura 5a**), MNDHC (**Figura 5b**) e CCDHC (**Figura 5c**) in celle Li-ione. Durante la scansione catodica, si osserva un ampio segnale nel primo ciclo tra 0.8 V e 0.5 V, dovuto alla decomposizione dell'elettrolita sulla superficie dell'elettrodo per formare lo strato di passivazione protettivo Solid Electrolyte Interphase (SEI), a cui è associata la capacità irreversibile che si osserva, in genere, tra il primo e il secondo ciclo. Nei successivi cicli questo picco scompare, a testimonianza del completamento del processo di formazione del SEI. A potenziali più bassi, intorno a 0.1 V, un intenso picco è dovuto all'intercalazione del litio fra gli strati di grafene, mentre la zona più piatta al di sopra di 0.2 V è associabile all'adsorbimento/desorbimento del litio nei micropori del carbone. In scansione anodica, l'intenso picco a 0.1 V corrisponde alla deintercalazione del litio dal carbone mentre la zona superiore a 0.2 V corrisponde al desorbimento del litio dalle cavità del carbone [26]. Una più alta reversibilità del processo di stoccaggio del litio è generalmente associata ad una maggiore sovrapposizione dei profili tra il primo e il secondo ciclo [25].



**Figura 5.** Voltammetrie cicliche di (a) OLDHC\_PVdF, (b) MNDHC\_PVdF e (c) CCDHC\_PVdF. Scan rate: 0.1 mV/s; Range di potenziale: 0.01V < E < 2.00V; Elettrolita: LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1).

In **Figura 6** sono mostrati i cicli di scarica per i tre Hard Carbon in elettrodi a base di PVdF, ad una corrente specifica applicata di 300 mA g<sup>-1</sup>. Durante la prima scarica è possibile notare un'elevata capacità specifica per tutti i carboni, anche se in misura molto minore per OLDHC. Tuttavia, nella prima delitiazione si osserva in tutti i casi una diminuzione di capacità specifica, che viene persa come capacità irreversibile. Nei successivi cicli la capacità specifica resta stabile in tutti i casi (seppur con differenze nei valori), con un'efficienza coulombica superiore al 99 % per tutta la durata del test sia in OLDHC che in MNDHC; per CCDHC si osserva invece una rottura dello strato di passivazione dopo circa 70 cicli, che porta al consumo di elettrolita e alla formazione di un nuovo SEI al ciclo successivo.



**Figura 6.** Cicli galvanostatici di scarica per gli elettrodi HC a base di PVdF (simboli pieni) e andamento della efficienza coulombica (quadrati vuoti).

Date le capacità irreversibili non pienamente soddisfacenti e le basse efficienze iniziali evidenziate, si è ritenuto opportuno valutare l'utilizzo di binder alternativi al PVdF per cercare di incrementare la stabilità e le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi.

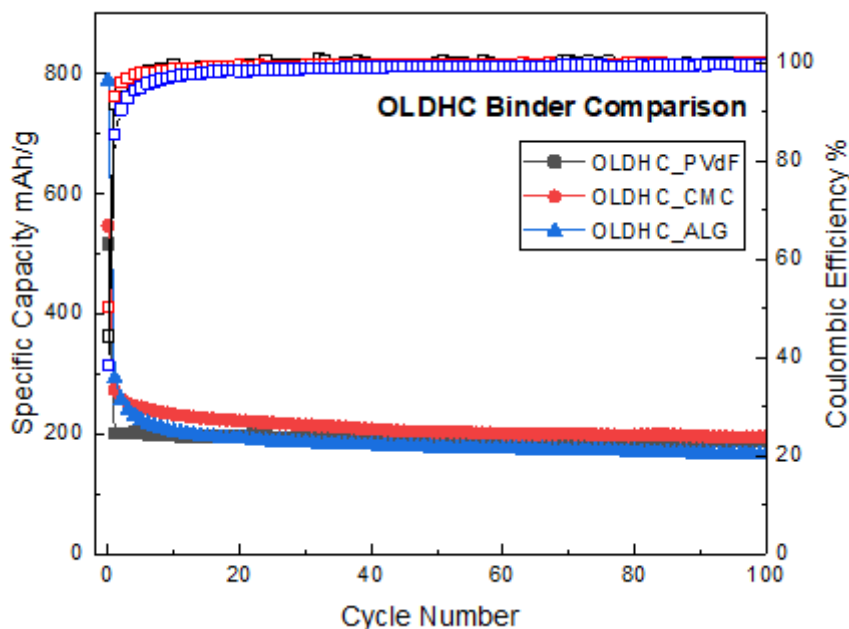
### 2.3 Effetto del Binder su Prestazioni e Stabilità di Hard Carbon in Celle Lito-ione

Lo studio di binder alternativi al PVdF nasce dall'ipotesi che l'utilizzo di questo binder in elettrodi a matrice carboniosa per celle Li-ione garantisca proprietà di adesione, resistenza ed efficienza di carica/scarica inferiori rispetto ai binder a base acquosa [27]. Per questo motivo, i sali di sodio della carbossimetilcellulosa e dell'alginato sono stati testati come binder alternativi al PVdF, al fine di valutare il loro effetto sulle prestazioni e sulla stabilità degli Hard Carbon. NaCMC e NaAlg sono polisaccaridi naturali ampiamente esplorati nell'ambito delle batterie al litio in quanto garantiscono una buona adesione, non sono infiammabili e sono economicamente convenienti. La presenza di numerosi gruppi -OH nella struttura di questi binder rende possibile la formazione di legami a idrogeno con i materiali attivi degli elettrodi, portando a ottime prestazioni elettrochimiche [28].

I tre Hard Carbon sono dunque stati testati con ciascun binder, e le loro prestazioni elettrochimiche sono state messe a confronto. La caratterizzazione elettrochimica consiste in 100 cicli galvanostatici di carica/scarica alla corrente specifica di  $300 \text{ mA g}^{-1}$  nel range di potenziale  $0.01 - 2.00 \text{ V}$ . Nei grafici sono riportate le capacità specifiche delle semicelle durante il processo di scarica (litiatura dell'elettrodo lavorante).

#### 2.3.1 Caratterizzazione elettrochimica di OLDHC

In **Figura 7** sono mostrati i cicli di scarica relativi agli elettrodi OLDHC. Dai risultati ottenuti, l'elettrodo a base di NaCMC (OLDHC\_CMC) mostra prestazioni superiori rispetto a entrambi gli altri elettrodi, con una capacità reversibile al ciclo 100 di  $196 \text{ mAh g}^{-1}$  ed un'efficienza coulombica del 99.8%. L'elettrodo a base di NaAlg (OLDHC\_Al) mostra prestazioni comparabili all'elettrodo a base di PVdF (OLDHC\_PVdF), con una buona stabilità per tutta la durata del test ( $167 \text{ mAh g}^{-1}$  dopo 100 cicli, con un'efficienza del 99.6%); nonostante il NaAlg sembri garantire una più alta capacità specifica al primo ciclo ( $789 \text{ mAh g}^{-1}$ ), esso evidenzia anche una maggiore perdita di capacità irreversibile, per cui è possibile affermare che l'elettrodo OLDHC\_Al non risulta avere reali vantaggi a lungo termine rispetto a OLDHC\_PVdF, come invece accade per OLDHC\_CMC che risulta essere il miglior elettrodo testato sia in termini di stabilità che di capacità specifica.

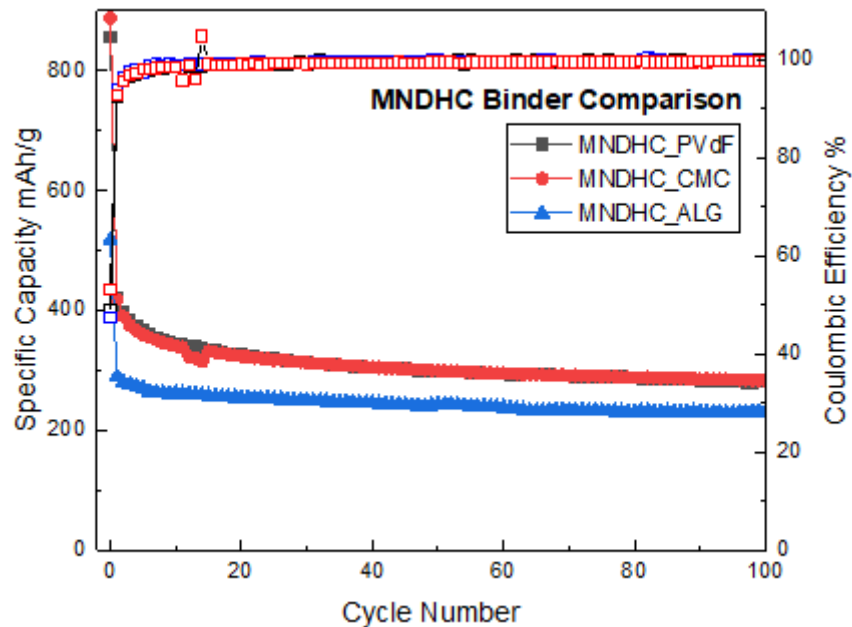


**Figura 7.** Confronto dei cicli di scarica per gli elettrodi OLDHC\_PVdF (nero), OLDHC\_Al (blu) e OLDHC\_CMC (rosso) e andamento della efficienza coulombica (simboli vuoti).

#### 2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica di MNDHC

In **Figura 8** sono mostrati i cicli di scarica degli elettrodi MNDHC. In questo caso, l'elettrodo MNDHC\_Al mostra prestazioni peggiori in termini di capacità specifica sia al primo ciclo ( $518 \text{ mAh g}^{-1}$ ) che al termine dei

100 cicli ( $230 \text{ mAh g}^{-1}$ ), pur mantenendo un'elevata stabilità ed efficienza coulombica. Le capacità di MNDHC\_PVdF e MNDHC\_CMC sono pressoché uguali, sia durante la prima litiazione ( $857 \text{ mAhg}^{-1}$  vs.  $888 \text{ mAh g}^{-1}$  rispettivamente) che al termine del test ( $280 \text{ mAh g}^{-1}$  vs.  $283 \text{ mAh g}^{-1}$ ). L'efficienza coulombica risulta superiore al 99% in tutti gli elettrodi, a conferma dell'elevata stabilità dell'interfaccia elettrodo-elettrolita. Inoltre, tutti gli elettrodi hanno mostrato prestazioni nettamente superiori rispetto al carbone OLDHC.



**Figura 8.** Confronto dei cicli di scarica per gli elettrodi MNDHC\_PVdF (nero), MNDHC\_Alq (blu) e MNDHC\_CMC (rosso) e andamento della efficienza coulombica (simboli vuoti).

### 2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica di CCDHC

La **Figura 9** mostra i cicli di scarica degli elettrodi CCDHC. La perdita di capacità irreversibile al primo ciclo in tutti gli elettrodi risulta essere minore rispetto agli altri carboni testati, e si attesta nell'ordine dei  $300 \text{ mAh g}^{-1}$ , risultando in una maggiore efficienza coulombica al primo ciclo. Anche in questo caso, l'elettrodo a base di CMC (CCDHC\_CMC) mostra per tutta la durata del test prestazioni e stabilità elettrochimiche superiori rispetto a CCDHC\_PVdF e CCDHC\_Alq, che tendono invece a diventare molto instabili nei cicli prossimi a 100. L'efficienza coulombica risulta superiore al 99% in tutti gli elettrodi, ma solo quello a base di CMC riesce a raggiungere il termine del test. Inoltre, mentre le capacità specifiche raggiunte da CCDHC\_PVdF e CCDHC\_Alq sono pressoché comparabili a quelle di MNDHC, è possibile notare un incremento delle prestazioni quando viene usata la CMC come binder, con valori di capacità reversibile al ciclo 100 di circa  $313 \text{ mAh g}^{-1}$ .

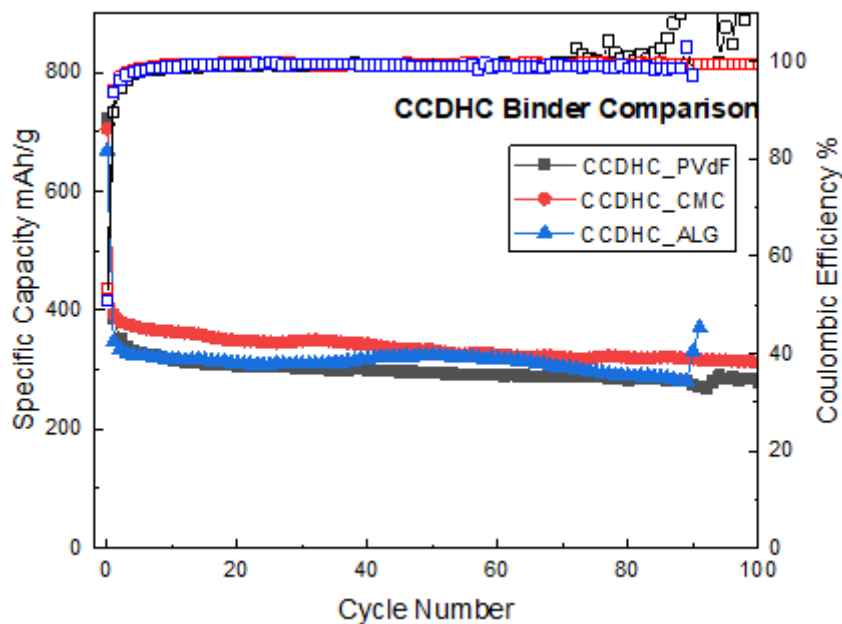


Figura 9. Confronto dei cicli di scarica per gli elettrodi CCDHC\_PVdF (nero), CCDHC\_Alg (blu) e CCDHC\_CMC (rosso) e andamento della efficienza coulombica (simboli vuoti).

### 2.3.4 Tabella Riassuntiva

Le prestazioni degli Hard Carbon testati in semicelle Li-ione sono riassunte in **Tabella 1**.

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

Materiali	$Q_i / \text{mAh g}^{-1}$	ICL / $\text{mAh g}^{-1}$	$Q_{100} / \text{mAh g}^{-1}$	$Q_{ret100} / \%$
OLDHC_PVdF	517	288	196	85.59
OLDHC_Alg	789	485	178	58.55
OLDHC_CMC	547	273	203	74.09
MNDHC_PVdF	857	437	297	70.71
MNDHC_Alg	518	243	242	88.00
MNDHC_CMC	888	467	299	71.02
CCDHC_PVdF	721	347	295	78.87
CCDHC_Alg	668	327	---	---
<b>CCDHC_CMC</b>	<b>705</b>	<b>329</b>	<b>333</b>	<b>88.56</b>

Come si può osservare, tutti gli elettrodi mostrano una capacità irreversibile al primo ciclo non trascurabile, specialmente OLDHC\_Alg, MNDHC\_PVdF e MNDHC\_CMC, ascrivibile alla formazione del SEI durante la prima litiazione. Gli elettrodi a base di NaAlg mostrano in tutti i casi prestazioni inferiori al PVdF al termine del test,



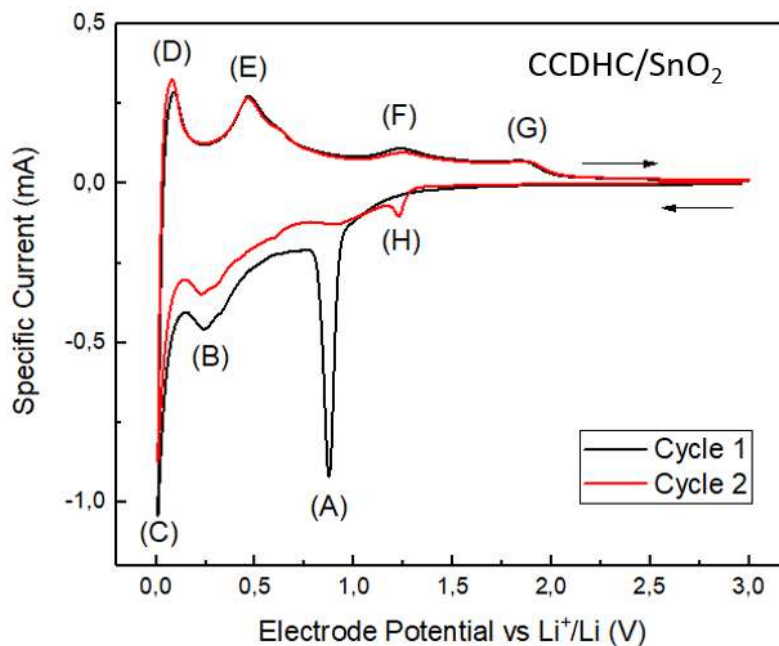
con le più basse capacità specifiche. L'elettrodo CCDHC\_CMC ha mostrato le più alte capacità specifiche (333 mAh g<sup>-1</sup>), che si attestano prossime a quelle dello stato dell'arte (grafite, Q = 372 mAh g<sup>-1</sup>), e la più alta ritenzione di capacità dopo 100 cicli di carica/scarica.

## 2.4 CCDHC come matrice in anodi a base di SnO<sub>2</sub>

Come già discusso nella sezione precedente, la CMC è risultata essere il miglior binder in termini di prestazioni e stabilità elettrochimiche per quanto riguarda gli Hard Carbon testati. Poiché il materiale CCDHC\_CMC presenta le migliori prestazioni elettrochimiche, esso è stato utilizzato come matrice di contenimento per anodi a base di SnO<sub>2</sub>, utilizzando una formulazione 20:60:10:10 (SnO<sub>2</sub> : CCDHC : NaCMC : SuperC-65). Le caratterizzazioni elettrochimiche, riportate di seguito, sono state effettuate impiegando LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1) come elettrolita.

### 2.4.1 Caratterizzazione elettrochimica

La **Figura 10** mostra la voltammetria ciclica di un elettrodo CCDHC/SnO<sub>2</sub>, effettuata per studiare l'attività elettrochimica del composito nel range di potenziale 0.01 < E < 3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 10.** Voltammetria ciclica del composito CCDHC/SnO<sub>2</sub>.

In riduzione, il picco (A) presente solamente nel primo ciclo corrisponde alla reazione quasi irreversibile di conversione di SnO<sub>2</sub>:



Il picco (B) corrisponde al processo reversibile di alligazione, descritto dall'Eq.2 [10]:



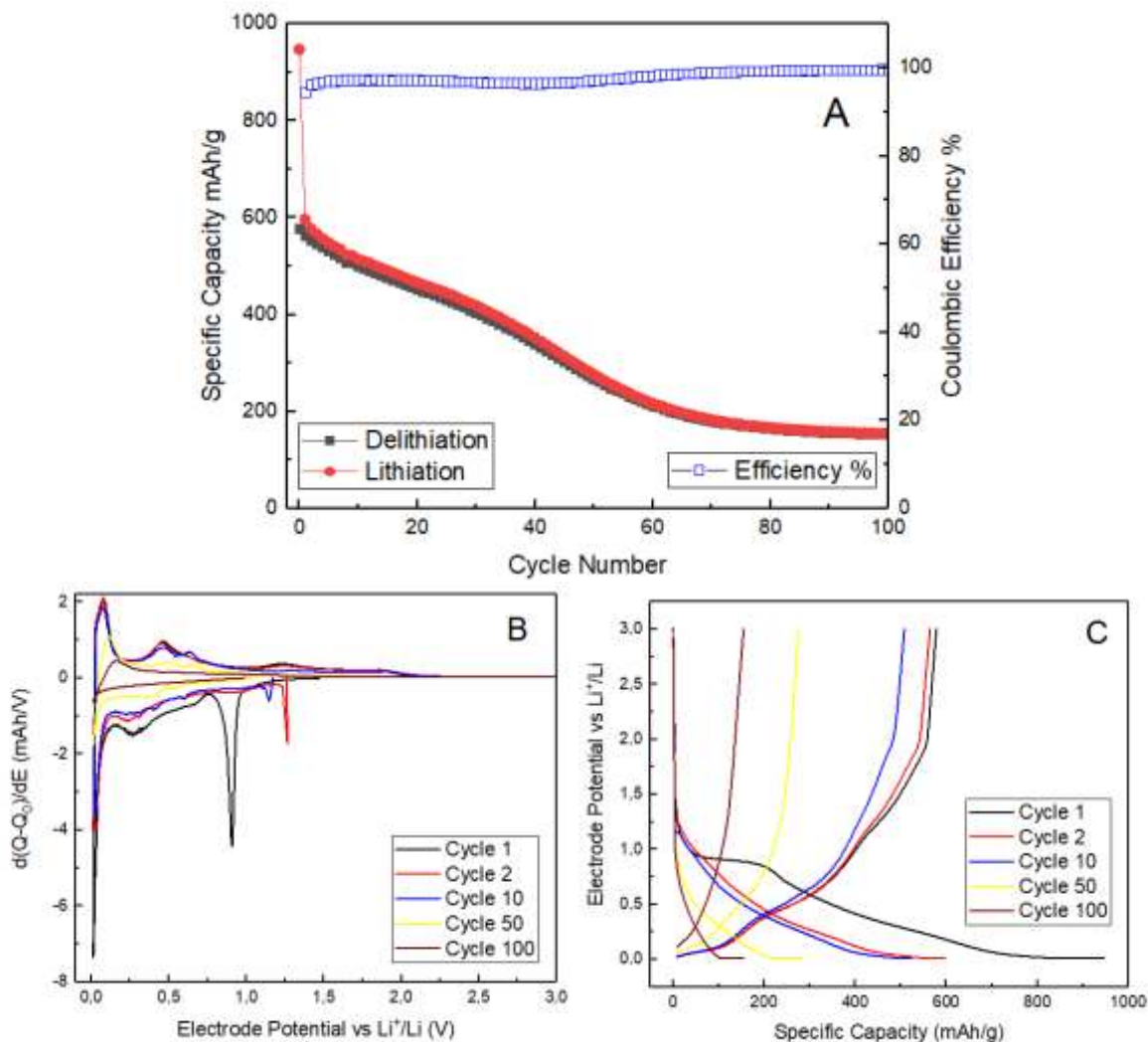
Il picco (C) corrisponde all'inserzione del litio fra gli strati di grafene della matrice Hard Carbon.

In ossidazione, il picco (D) corrisponde alla deinsertione del litio dal carbone [26], il picco (E) è associato alla reazione di de-alligazione dello stagno, mentre i picchi allargati (F) e (G) sono dovuti ad una parziale ossidazione di Sn<sup>0</sup> a SnO<sub>x</sub>.

Nel secondo ciclo, in riduzione osserviamo lo spostamento della riduzione di SnO<sub>x</sub> da 0.9 V a 1.3 V (H).



Le prestazioni elettrochimiche in carica/scarica sono state valutate tramite cicli galvanostatici applicando una corrente specifica di  $500 \text{ mA g}^{-1}$  all'interno di un intervallo di potenziale  $0.01 < E < 3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  (Figura 11a) e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .



**Figura 11.** (a) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell'elettrodo a base di CCDHC/SnO<sub>2</sub> ( $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$ ) e andamento dell'efficienza coulombica; (b) Profili differenziali  $dQ/dE$  vs  $E$ ; (c) Profili galvanostatici  $E$  vs  $Q$ .

Nella prima litiazione si ottiene una capacità specifica di  $947 \text{ mAh g}^{-1}$ , con un'efficienza coulombica del 61% dovuta principalmente alla formazione del SEI e conversione quasi irreversibile di SnO<sub>2</sub>. Nonostante la cella mostri una capacità reversibile iniziale superiore ai  $500 \text{ mAh g}^{-1}$ , si osserva una continua e progressiva diminuzione della capacità della cella, probabilmente dovuta al fenomeno di polverizzazione dell'elettrodo a causa del cambiamento di volume durante il processo di litiazione-delitiazione [29].

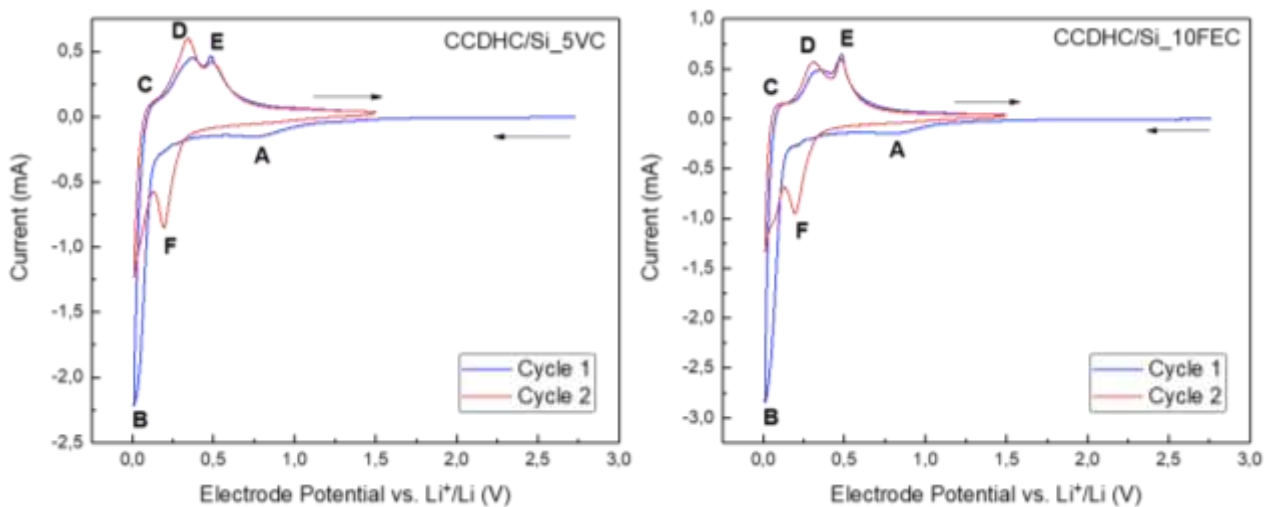
I profili differenziali in Figura 11b sono in accordo con i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica. Osservando i profili galvanostatici  $E$  vs  $Q$  in Figura 11c, nella prima litiazione si ha un plateau ben definito intorno a 0.9 V, corrispondente alla reazione quasi irreversibile di riduzione di SnO<sub>2</sub> a Sn<sup>0</sup>, poi un ampio e non ben definito plateau fino al raggiungere il cut-off di 0.01 V. Durante la delitiazione si hanno due plateau intorno a 0.4 V e a 1.1 V dovuti rispettivamente alle reazioni di de-alligazione e parziale ossidazione del Sn<sup>0</sup>.

## 2.5 CCDHC come matrice in elettrodi a base di Si

La polvere CCDHC è stata analogamente impiegata per la formulazione di elettrodi compositi a base di Si al fine di verificare l'abilità di contenimento dell'espansione volumica. Per i test è stata scelta una formulazione ad alto contenuto di Si, nell'ottica di avere un anodo con caratteristiche rappresentative della Gen3b [4], con rapporti percentuali di 30:50:10:10 (Si : CCDHC : NaCMC : SuperC-65). Le caratterizzazioni elettrochimiche, riportate di seguito, sono state effettuate impiegando  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC (1:1) come elettrolita, modificato per aggiunta di 5% VC oppure 10% FEC al fine di favorire una maggiore stabilità interfacciale.

### 2.5.1 Caratterizzazione elettrochimica

La **Figura 12** mostra le voltammetrie cicliche di due elettrodi CCDHC/Si con diversi elettroliti modificati, effettuate per studiare l'attività elettrochimica del composito nel *range* di potenziale  $0.01 < E < 1.50$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , con uno scan rate di  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 12.** Voltammetrie cicliche dei compositi CCDHC/Si impiegando un elettrolita additivato di (a) 5% VC e (b) 10% FEC.

In riduzione, il picco (A) presente solamente nel primo ciclo corrisponde alla reazione irreversibile di formazione del SEI [30].

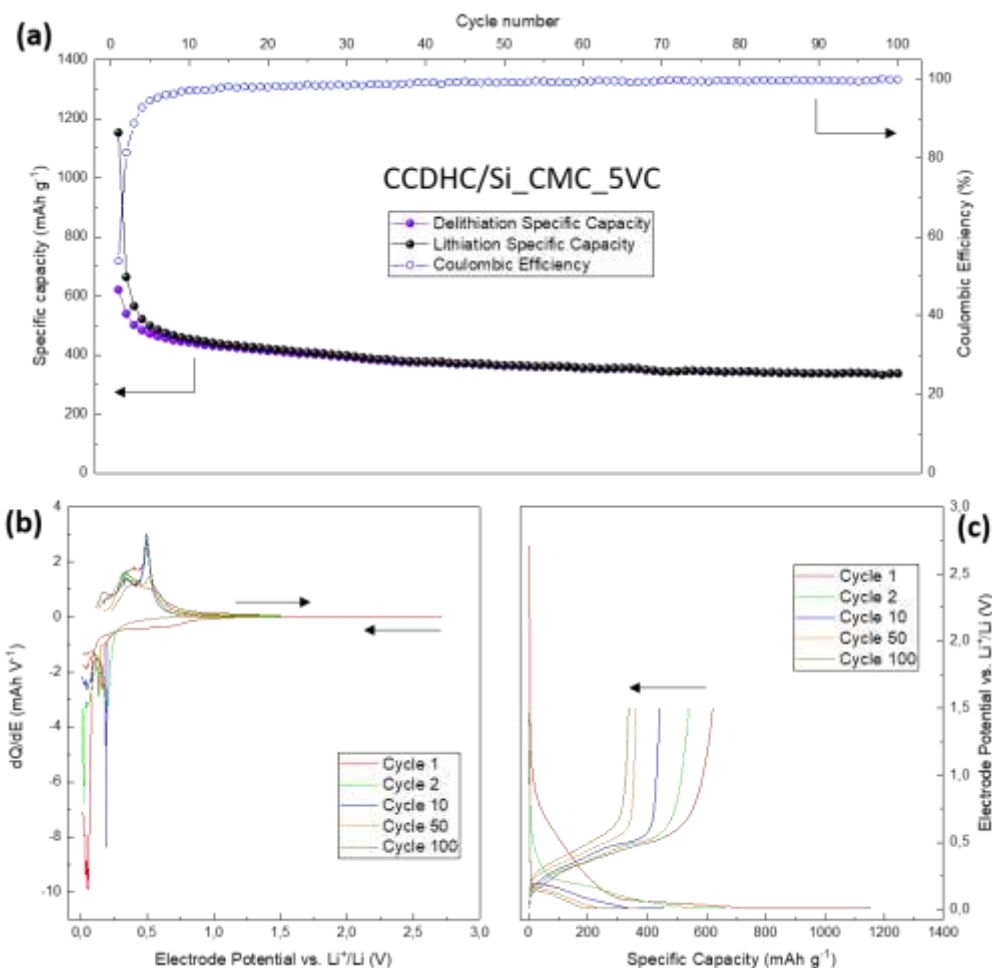
Il picco (B) al primo ciclo corrisponde al processo di alligazione e progressiva formazione della fase cristallina  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , descritta dall'Eq.3 [31]; questo processo è sovrapposto a quello di inserzione del litio fra i piani di grafene della matrice Hard Carbon.



In ossidazione, il picco (C) corrisponde alla deinsertione del litio dalla matrice carboniosa [26], mentre i picchi (D) ed (E) sono attribuiti al processo di delithiazione del Si, che procede attraverso dealligazione delle fasi amorfe e dissoluzione della fase cristallina  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  [20].

A partire dalla seconda riduzione, a seguito dell'amorfizzazione del Si durante il primo ciclo, è possibile evidenziare il picco (F) corrispondente alla formazione della fase amorfa intermedia  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  [32], in aggiunta alla fase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  descritta dal picco (B).

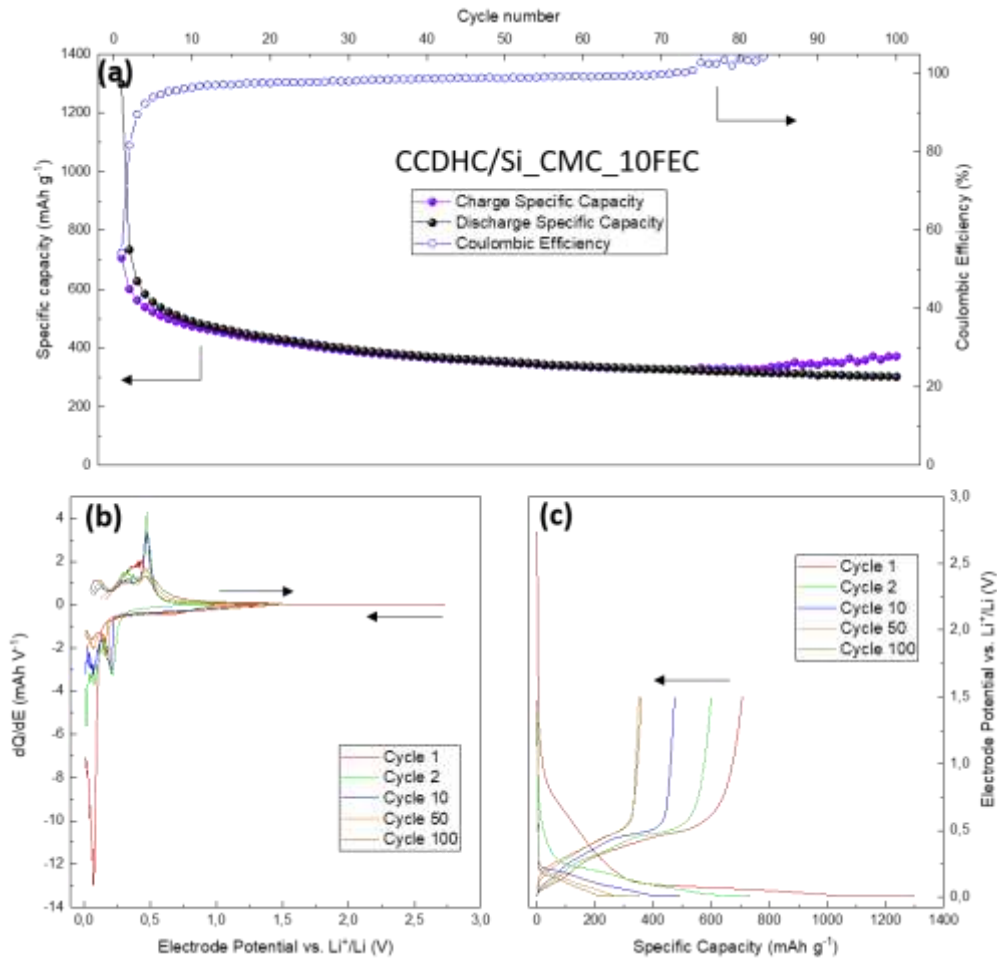
Le prestazioni elettrochimiche in carica/scarica sono state valutate tramite cicli galvanostatici applicando una corrente specifica di  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  all'interno di un intervallo di potenziale  $0.01 < E < 1.50$  V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (**Figura 13a** e **14a**) e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di  $100 \text{ mA g}^{-1}$ .



**Figura 13.** (a) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell'elettrodo a base di CCDHC/Si con 5%VC ( $I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$ ) e andamento dell'efficienza coulombica; (b) Profili differenziali  $dQ/dE$  vs  $E$ ; (c) Profili galvanostatici  $E$  vs  $Q$ .

Nella prima litiazione/delitiazione, per l'elettrodo testato con 5% VC si ottiene una capacità specifica di  $1153 \text{ mAh g}^{-1}$ , con un'efficienza coulombica iniziale del 53% dovuta principalmente alla formazione del SEI. Nonostante le elevate capacità iniziali, la cella mostra un decadimento progressivo delle prestazioni ( $663 \text{ mAh g}^{-1}$  al ciclo 2,  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  al ciclo 5 e  $455 \text{ mAh g}^{-1}$  al ciclo 10), con valori che si stabilizzano ad una media di  $365 \text{ mAh g}^{-1}$ . Ciò è probabilmente dovuto al fenomeno di polverizzazione dell'elettrodo e perdita di contatto elettrico con il collettore a causa delle variazioni di volume durante i processi di litiazione-delitiazione [29]. Dopo i cicli iniziali, l'efficienza tende a stabilizzarsi a valori  $> 99\%$ .

I profili differenziali in **Figura 13b** sono in accordo con i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica. Osservando i profili galvanostatici  $E$  vs  $Q$  in **Figura 13c**, non si hanno plateau ben definiti ma è possibile osservare delle pendenze corrispondenti alla reazione di alligazione/dealligazione che procede per progressiva formazione di fasi a diverso contenuto di litio.



**Figura 14.** (a) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell'elettrodo a base di CCDHC/Si con 10%FEC ( $I=1000\text{mA g}^{-1}$ ) e andamento dell'efficienza coulombica; (b) Profili differenziali  $dQ/dE$  vs  $E$ ; (c) Profili galvanostatici  $E$  vs  $Q$ .

Nella prima litiazione/delitiazione, per l'elettrodo testato con 10% FEC si ottiene una capacità specifica di  $1298 \text{mAh g}^{-1}$ , con un'efficienza coulombica iniziale del 54% dovuta alla formazione del SEI. Anche in questo caso, nonostante le capacità iniziali e l'efficienza coulombica maggiori rispetto all'elettrodo testato con 5%VC, la cella mostra un decadimento precoce delle prestazioni ( $734 \text{mAh g}^{-1}$  al ciclo 2,  $556 \text{mAh g}^{-1}$  al ciclo 5 e  $491 \text{mAh g}^{-1}$  al ciclo 10), con valori che si stabilizzano ad una media di  $353 \text{mAh g}^{-1}$ , che risulta più bassa del precedente elettrodo, indice della polverizzazione dell'elettrodo e perdita di contatto elettrico con il collettore a causa delle variazioni di volume [29]. Dopo i cicli iniziali, l'efficienza si stabilizza a valori del 99% fino al ciclo 75, a seguito del quale si osserva una separazione tra i valori di litiazione e quelli di delitiazione dovuta alla rottura e riformazione continua del SEI.

I profili differenziali in **Figura 14b** sono in accordo con i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica. Osservando i profili galvanostatici  $E$  vs  $Q$  in **Figura 14c**, come atteso, non si hanno plateau ben definiti ma è possibile osservare delle pendenze corrispondenti alla reazione di alligazione/dealligazione che procede per progressiva formazione di fasi a diverso contenuto di litio. Anche in questo caso, è possibile visualizzare la progressiva perdita di prestazioni, nonché il discostamento dei valori in carica/scarica a causa dell'instabilità del SEI (profilo al ciclo 100).

### 3 Conclusioni

In questo rapporto sono stati testati Hard Carbon sintetizzati a partire da diverse biomasse di scarto in semicelle Li-ione, valutando quale matrice potesse essere più appropriata per applicazione in elettrodi compositi a base di Si e SnO<sub>2</sub>; al contempo, si è cercato di ottimizzare prestazioni e stabilità comparando diversi binder per ciascun materiale carbonioso, focalizzando la scelta su polimeri green e solubili in acqua come Alginato di sodio e Carbossimetilcellulosa. In particolare, la combinazione CCDHC-CMC ha permesso di ottenere risultati promettenti, con capacità prossime allo stato dell'arte (333 mAh g<sup>-1</sup> per CCDHC vs 372 mAh g<sup>-1</sup> per grafite) ed efficienze coulombiche > 99%, nonché una buona ritenzione di capacità (88%). Questa combinazione è stata dunque utilizzata per produrre elettrodi compositi al fine di mitigare la variazione di volume dei materiali ad alligazione, tentando di migliorare le prestazioni e la stabilità di anodi a conversione/alligazione quali quelli a base di stagno ossido e silicio. L'utilizzo della matrice carboniosa e della NaCMC non hanno tuttavia garantito prestazioni ottimali per utilizzi pratici in nessuno dei due compositi nei test effettuati, nonostante le elevate capacità specifiche iniziali > 950 mAh g<sup>-1</sup> in tutti i compositi analizzati. Il problema, comune a tutti i materiali ad alligazione, dell'elevata capacità irreversibile al primo ciclo e il decadimento precoce delle prestazioni pone l'attenzione sulla necessità di proseguire nello sviluppo di formulazioni ottimali che garantiscono una maggiore stabilità negli elettrodi, in termini di composizione, pressioni, binder impiegato ed elettrolita (vedi rapporto attività 2020 "Ottimizzazione delle formulazioni di elettrodi ed elettroliti per celle Li-ione e celle Na-ione").

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] F. Knobloch *et al.*, “Net emission reductions from electric cars and heat pumps in 59 world regions over time”, *Nat. Sustain.*, vol. 3, no. 6, pp. 437–447, 2020.
- [2] S. Bobba, S. Carrara, J. Huisman, F. Mathieux, and C. Pavel, *Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - a Foresight Study*. 2020.
- [3] G. A. Blengini *et al.*, *Study on the EU’s list of Critical Raw Materials (2020) Final Report*. 2020.
- [4] SET Plan Information System (SETIS), “Integrated SET-Plan Action 7 ‘Become competitive in the global battery sector to drive e-mobility and stationary storage forward”, pp. 1–70, 2016.
- [5] L. Gaines, K. Richa, and J. Spangenberg, “Key issues for Li-ion battery recycling,” *MRS Energy Sustain.* ”, vol. 5, no. 1, pp. 1–14, 2018.
- [6] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodríguez, J. M. Pérez, and M. Colledani, “Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments,” *J. Environ. Manage*”, vol. 264, 2020.
- [7] J. Wang *et al.*, “Biomass derived carbon for energy storage devices”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 6, pp. 2411–2428, 2017.
- [8] W. J. Zhang, “A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, 2011.
- [9] A. Franco Gonzalez, N.-H. Yang, and R.-S. Liu, “Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 50, pp. 27775–27787, Dec. 2017.
- [10] R. Hu *et al.*, “Dramatically enhanced reversibility of Li<sub>2</sub>O in SnO<sub>2</sub>-based electrodes: The effect of nanostructure on high initial reversible capacity”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 595–603, 2016.
- [11] J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, and K. Amine, “High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries”, *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 35–53, 2018.
- [12] J. Y. Li, Q. Xu, G. Li, Y. X. Yin, L. J. Wan, and Y. G. Guo, “Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries”, *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 9, pp. 1691–1708, 2017.
- [13] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, and X. Zhang, “Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 2682–2689, 2011.
- [14] A. Magasinski *et al.*, “Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3004–3010, 2010.
- [15] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi, and J. Cho, “A Highly Cross-Linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries”, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 35, pp. 8762–8767, Aug. 2012.
- [16] C. C. Nguyen and B. L. Lucht, “Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, pp. A1933–A1938, Sep. 2014.
- [17] X. W. Lou, J. S. Chen, P. Chen, and L. A. Archer, “One-pot synthesis of carbon-coated SnO<sub>2</sub> nanocolloids with improved reversible lithium storage properties”, *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2868–2874, 2009.
- [18] H. Kim *et al.*, “SnO<sub>2</sub>/graphene composite with high lithium storage capability for lithium rechargeable batteries”, *Nano Res.*, vol. 3, no. 11, pp. 813–821, 2010.

- [19] F. Maroni *et al.*, “Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications”, *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 873–882, 2014.
- [20] F. Maroni, G. Carbonari, F. Croce, R. Tossici, and F. Nobili, “Anatase TiO<sub>2</sub> as a Cheap and Sustainable Buffering Filler for Silicon Nanoparticles in Lithium-Ion Battery Anodes”, *ChemSusChem*, vol. 10, no. 23, pp. 4771–4777, 2017.
- [21] P. Liu, Y. Li, Y. S. Hu, H. Li, L. Chen, and X. Huang, “A waste biomass derived hard carbon as a high-performance anode material for sodium-ion batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 34, pp. 13046–13052, 2016.
- [22] J. Ajuria, E. Redondo, M. Arnaiz, R. Mysyk, T. Rojo, and E. Goikolea, “Lithium and sodium ion capacitors with high energy and power densities based on carbons from recycled olive pits”, *J. Power Sources*, vol. 359, pp. 17–26, 2017.
- [23] X. Dou *et al.*, “Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry”, *Mater. Today*, vol. 23, no. March, pp. 87–104, 2019.
- [24] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, 2000.
- [25] H. Darjazi, A. Staffolani, L. Sbrascini, L. Bottoni, R. Tossici, and F. Nobili, “Sustainable Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries Based on Coffee Ground-Derived Hard Carbon and Green Binders”, *Energies*, vol. 13, no. 23, p. 6216, 2020.
- [26] N. Wang *et al.*, “N-doped catalytic graphitized hard carbon for high-performance lithium/sodium-ion batteries”, *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [27] S. L. Chou, Y. Pan, J. Z. Wang, H. K. Liu, and S. X. Dou, “Small things make a big difference: Binder effects on the performance of Li and Na batteries”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20347–20359, 2014.
- [28] Y. Ma, J. Ma, and G. Cui, “Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries”, *Energy Storage Mater.*, vol. 20, no. November 2018, pp. 146–175, 2019.
- [29] B. Zhou *et al.*, “Amorphous carbon framework stabilized SnO<sub>2</sub> porous nanowires as high performance Li-ion battery anode materials”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 62, pp. 49926–49932, 2015.
- [30] J. J. Wu and W. R. Bennett, “Fundamental investigation of Si anode in Li-ion cells”, *2012 IEEE Energytech, Energytech 2012*, pp. 1–5, 2012.
- [31] X. Yu *et al.*, “Synthesis and electrochemical properties of silicon nanosheets by DC arc discharge for lithium-ion batteries”, *Nanoscale*, vol. 6, no. 12, pp. 6860–6865, 2014.
- [32] K. Kang *et al.*, “Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three-dimensional Li-ion battery”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 5, 2010.



## 5 Abbreviazioni ed acronimi

OLDHC	- Olive Leaves-derived Hard Carbon / Hard Carbon da foglie d'ulivo
MNDHC	- Mango Nucleus-derived Hard Carbon / Hard Carbon da nocciolo del mango
CCDHC	- Corn Cob-derived Hard Carbon / Hard Carbon da tutolo di mais
SEI	- Solid Electrolyte Interphase
PVdF	- Polivinilidenfluoruro
CMC/NaCMC	- Carbossimetilcellulosa / Sodio carbossimetilcellulosa
Alg/NaAlg	- Alginato / Sodio alginato
CV	- Voltammetria ciclica
GCPL	- Cicli galvanostatici con limitazione di potenziale
CC-CV	- Constant Current – Constant Voltage
EC	- Etilencarbonato
DMC	- Dimetilcarbonato
VC	- Vinilencarbonato
FEC	- Fluoroetilencarbonato
XRD	- X-Ray Diffraction / Diffrazione a raggi X
SEM	- Scanning Electron Microscope / Microscopio a Scansione Elettronica
$Q_i$	- Capacità specifica iniziale in litiazione
ICL	- Irreversible Capacity Loss / Perdita di Capacità Irreversibile
$Q_{100}$	- Capacità media nei 100 cicli
$Q_{ret100}$	- Ritenzione di capacità specifica al 100esimo ciclo, espressa in %