



Ricerca di Sistema elettrico

Prestazioni elettrochimiche e proprietà chimico fisiche di anodi nanostrutturati in celle a ioni litio e sodio

*C. Gerbaldi¹, G. Lingua¹, M. Falco¹, E. Maruccia¹, G. Meligrana¹,
M. Di Carli²*

PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE E PROPRIETÀ CHIMICO FISICHE DI ANODI NANOSTRUTTURATI IN CELLE A IONI LITIO E SODIO

Claudio GERBALDI¹, Gabriele LINGUA¹, MARISA FALCO¹, Elisa MARUCCIA¹, Giuseppina MELIGRANA¹, Mariasole DI CARLI²

¹Group 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)

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico"

Linea di attività: LA59 *Materiali anodici per batterie litio e sodio-ione 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 "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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 MODELLIZZAZIONE AB-INITIO E CALCOLI DFT DEI FENOMENI DI INSERZIONE DEGLI IONI Na SULLE SUPERFICI DI DIOSSIDO DI TITANIO (TiO ₂) DI TIPO ANATASIO PER LA PROGETTAZIONE DI BATTERIE AGLI IONI DI SODIO AD ELEVATE DENSITÀ DI ENERGIA.....	8
2.2 SVILUPPO DI MATERIALI CARBONIOSI SINTETIZZATI A PARTIRE DA FONTI DI SCARTO E LORO USO COME ANODI IN CELLE AL SODIO .	11
2.3 RISULTATI PRELIMINARI RELATIVI ALLO SVILUPPO DI MATERIALI CARBONIOSI MESOPOROSI ED OSSIDI NANOSTRUTTURATI TRAMITE NANOCASTING DA IMPIEGARSI COME ANODI IN CELLE LITIO/SODIO	27
3 CONCLUSIONI.....	33
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	34
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	35
6 RINGRAZIAMENTI.....	37

Sommario

Il Rapporto Tecnico in oggetto fornisce una sintesi concisa dei risultati raggiunti nel corso della seconda annualità (LA 2020) 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. Nonostante le problematiche relative all'emergenza COVID-19, che ha chiaramente limitato il lavoro di ricerca in laboratorio per diversi mesi, i risultati ottenuti sono interessanti ed in linea con quanto programmato.

Nello specifico, nel corso del secondo anno di attività di ricerca si è proceduto a completare lo studio dei fenomeni di inserzione degli ioni sodio nei materiali anodici a base di diossido di titanio (TiO_2). Tale attività si è svolta in stretta collaborazione scientifica con il gruppo Prof. Pavone (UniNA), esperto nel campo, che ha provveduto ad un'indagine teorica, tramite modellizzazione *ab initio* e calcoli DFT, relativa all'adsorbimento e alla migrazione di ioni Na^+ attraverso le terminazioni superficiali (101), (100) e (001). Lo studio ha permesso di spiegare e definire le differenze in termini di attività rispetto ai processi reversibili di sodiazione/desodiazione che, ad oggi, non avevano un riscontro preciso in letteratura. Le barriere energetiche calcolate hanno mostrato che la superficie (001) risulta la terminazione superficiale più efficace per l'inserzione degli ioni sodio. I risultati ottenuti possono permettere di derivare e, soprattutto, suggerire nuove direzioni di progettazione per lo sviluppo di materiali elettrodi nanostrutturati a base di ossidi, economici ed efficaci per sistemi avanzati di accumulo elettrochimico dell'energia a base sodio.

Si è poi proceduto allo sviluppo dei materiali carboniosi sintetizzati a partire da varie fonti di scarto naturali (e.g., lolla di riso, tè, caffè, cellulosa nanocristallina – CNC, mais e olivo) e relativa valutazione delle proprietà morfologico-strutturali e delle caratteristiche elettrochimiche in celle su scala da laboratorio principalmente a base sodio. I risultati ottenuti su questa attività sono promettenti per una possibile implementazione futura in NIBs con materiali sostenibili a prezzi accessibili. I materiali, già in forma non attivata, hanno mostrato risultati complessivamente incoraggianti sia in termini di ciclazione galvanostatica (> 100 cicli a capacità dell'ordine dei 200 mAh/g) che di densità di corrente dai picchi di ossidazione e riduzione in voltammetria ciclica. I risultati preliminari post-attivazione chimica hanno mostrato i benefici di questa procedura, con aumento di capacità specifica. L'ottimizzazione futura delle prestazioni si concentrerà quindi sulla fase di attivazione per aumentare la superficie attiva e la conducibilità elettronica, migliorando così la densità energetica complessiva in uscita dalla cella, sulla composizione della miscela elettrodica (slurry) utilizzando leganti più ecologici come la carbossimetilcellulosa (CMC) e sull'utilizzo di processi totalmente a base acquosa.

Altra attività che si è da poco avviata nei nostri laboratori riguarda l'approfondimento dei fenomeni di inserzione degli ioni alcalini (litio e sodio in primis) in carboni mesoporosi nanostrutturati e in ossidi misti di metalli di transizione; nello specifico, si sono selezionati carboni del tipo CMK-3, ottenuti tramite sintesi di tipo nanocasting usando come templatato una silice mesoporosa SBA-15, e l'ossido misto di Zn e Mn (i.e., ZnMn_2O_4), che è stato preparato tramite tecnica di *wetness impregnation* a partire da templatati inorganici. I materiali sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico, mentre lo studio elettrochimico in celle a ioni di litio e/o ioni sodio è in fase di inizializzazione e sarà oggetto della prossima rendicontazione.

1 Introduzione

Dall'inizio della rivoluzione industriale fino ai giorni nostri, la quantità di anidride carbonica nell'atmosfera è passata da 300 a 420 ppm, un gas serra che causa, insieme ad altri, l'aumento delle temperature a livello globale. La temperatura è aumentata di +1.2 °C, un incremento che può sembrare minimo, ma che influisce drasticamente su diversi fenomeni terrestri che portano a drastici cambiamenti climatici.

Gli studi della Commissione Europea nell'artico, tramite carotaggi nel ghiaccio, hanno evidenziato come il livello di CO₂ nell'atmosfera segua perfettamente la stessa curva dell'aumento di temperatura. Lo scioglimento dei ghiacciai causa il rilascio di CH₄ e CO₂ presenti al loro interno, aumentando considerevolmente i livelli già alti di gas serra. Il fattore che ha maggiore impatto è la produzione di energia, infatti circa il 68% del totale delle emissioni è causato dal consumo di questa, in tutte le sue forme (e.g., calore, elettricità) e per tutti gli scopi che riguardano la nostra vita quotidiana.

Dalla fine del XIX secolo, vengono bruciati combustibili fossili per garantire il fabbisogno energetico della nostra società [1]. La domanda di energia cresce esponenzialmente e questa maggiore richiesta di efficienza sta inevitabilmente modificando il pianeta. Dai più recenti studi dell'Agenzia Internazionale per l'Energia emerge che, del totale dell'elettricità prodotta a livello globale, il 65.1 % viene ancora da fonti fossili, di cui 38.3% carbone, 23.1% gas naturale e 3.7% petrolio. Da questo si evince che due terzi di tutta l'elettricità genera sostanze dannose durante il processo di combustione e solo il 5.6% proviene da fonti rinnovabili; il nucleare ha ancora una grossa fetta di produzione (10.4%), ma sebbene con i suoi ben noti limiti, è una fonte di energia che non produce CO₂ durante il processo di generazione di elettricità. Una transizione energetica basata su fonti di energia rinnovabili è oggi più che mai necessaria se si vuole tentare di contrastare il riscaldamento globale. Tuttavia, anche le energie rinnovabili presentano un discreto impatto ambientale.

Se si considerano a titolo di esempio pannelli solari e turbine eoliche, essi sono associati a impatti ambientali quando producono elettricità: sebbene non producano gas serra durante il processo di generazione, perché non bruciano nessun carburante, la costruzione degli impianti richiede lavorazioni che producono emissioni dannose per l'ambiente. Per produrre i pannelli solari sono necessari dei procedimenti energivori, e l'elettricità richiesta viene prodotta tramite un mix di fonti, che non necessariamente sono rinnovabili. Lo stesso si può dire delle turbine eoliche, le quali hanno differenti componenti che devono essere prodotte e trasportate sul luogo di installazione: ad ogni step è associato un quantitativo di energia. Tuttavia, sebbene le fonti rinnovabili non siano a impatto zero, sono le fonti di energia che inquinano di meno quando c'è da produrre elettricità. Un problema che presentano queste due fonti è legato all'intermittenza con cui sono disponibili il vento e il sole. La rete elettrica richiede energia 24 ore su 24, poiché la frequenza di 50 Hz deve essere mantenuta il più possibile stabile per evitare malfunzionamenti della rete stessa. Le energie rinnovabili, però, da sole non possono garantire questo flusso continuo di elettricità. A questo proposito, le batterie sono viste come la possibile tecnologia vincente per far incrementare la diffusione delle fonti rinnovabili nel mix energetico globale.

Le batterie sono in grado di accumulare energia elettrica e rilasciarla quando necessario [2]. Teoricamente, in questo modo, parchi eolici e solari potrebbero riuscire ad assicurare un funzionamento continuo della rete. Nel caso si verifichi un eccesso di produzione di fonti rinnovabili, questo potrebbe essere accumulato in batterie di grosse dimensioni e rilasciato quando la domanda non può essere coperta dalle sole energie pulite. Le batterie sono all'interno dei cellulari, dei tablet, dei computer e in quasi tutto ciò che può essere collegato a una presa elettrica in qualsiasi abitazione. Tali dispositivi, oltre ad alimentare gli elettrodomestici, si impiegano anche per far funzionare auto ecologiche, bici elettriche, autobus e tutti quei mezzi di trasporto che negli ultimi anni sono stati indicati come caposaldo della transizione green.

La forma più antica di un sistema di batterie ricaricabili in uso è la batteria al piombo acido a celle umide. Rappresenta uno dei peggiori rapporti energia-peso. Tuttavia, offre un buon rapporto potenza-peso e un buon rapporto energia-volume rispetto ad altri tipi di batterie. È economica e può fornire alte correnti di picco necessarie nei motorini di avviamento insieme ad un basso costo di produzione. Il litio [3] è stato selezionato come una buona scelta a causa della sua bassa densità di massa, delle dimensioni più piccole

rispetto ad altri materiali noti per le batterie come portatore di carica, e di un'alta mobilità e velocità di trasporto. Queste caratteristiche danno alle batterie secondarie a base di ioni litio (Li-ione, LIBs) un netto vantaggio rispetto ad altri sistemi di batterie come le Ni-Cd e le batterie al piombo. Le LIBs sono rapidamente diventate la tecnologia scelta per le diverse soluzioni di accumulo dell'energia. Queste stanno diventando sempre più importanti per sostituire le fonti energetiche fossili con fonti più pulite di energia rinnovabile.

Negli anni '80, Goodenough et al. [4,5] proposero gli ossidi metallici ad alta tensione (Li_xMO_2 , dove M = Ni, cobalto - Co o manganese - Mn) come catodi per LIBs. La scoperta del processo di intercalazione/deintercalazione degli ioni Li^+ reversibile e a bassa tensione nella grafite ha portato alla creazione della prima cella a ioni Li^+ basata su C/ LiCoO_2 , che è stata commercializzata da Sony Corporation nel 1991 [3]. Queste celle mostravano una tensione operativa di 3.6 V (3 volte rispetto ai sistemi alcalini), densità di energia gravimetrica di 150 Wh/kg (2-3 volte rispetto alle batterie Ni-Cd) e una durata del ciclo di almeno 500 scariche.

Nell'ultimo decennio, le LIBs hanno iniziato a svolgere un ruolo importante nella decarbonizzazione e nella riduzione dei gas a effetto serra (GHG). Tuttavia, ci sono molti aspetti da migliorare nel loro utilizzo e in quello di auto elettriche che, pur consentendo lo spostamento senza emettere sostanze altamente nocive per i polmoni e per il nostro pianeta, presentano un largo uso di energia (spesso derivante da fonti fossili) nei processi di estrazione delle materie prime (come litio e cobalto) e nella loro lavorazione. Oltretutto, bisogna anche considerare che se le auto elettriche non sono usate in un paese la cui energia proviene da fonti rinnovabili, consumano altrettanto, se non addirittura di più.

Dal 2016 al 2018, la richiesta di litio è raddoppiata e le attività di estrazione sono state estese ed intensificate. Le emissioni di CO_2 derivanti dai processi di estrazione delle materie prime e della loro lavorazione sono quantificabili in circa 75-100 Kg/Kwh. L'impatto delle batterie è dovuto a tre fattori: estrazione, produzione e smaltimento. L'estrazione e la raffinazione dei materiali delle batterie e la produzione di celle, moduli e pacchi richiede quantità significative di energia che, generando quantità elevate di emissioni di GHG, rendono marginale il vantaggio climatico derivante dall'utilizzo di veicoli elettrici anziché di veicoli ICE (motori a combustione interna). L'estrazione delle materie prime per la realizzazione delle batterie può avvenire in diversi modi e non tutti considerabili etici. Per la produzione delle batterie vengono impiegate molte risorse, tra cui energia spesso derivante da fonti fossili e sostanze chimiche. Il 40% dell'impronta ambientale delle batterie, infatti, deriva principalmente dai loro processi produttivi. Per questo, sarebbe importante riuscire a imporre un ciclo produttivo di questo genere di prodotti impostato su un modello di economia circolare, a partire da una eco-progettazione che preveda l'impiego esclusivo di energie rinnovabili.

Altro grande problema delle batterie al litio è che sono molto difficili da riciclare. Il rifiuto che deriva da questi dispositivi, infatti, contiene materiali tossici e dannosi per l'ambiente, quindi le batterie non possono assolutamente né essere abbandonate in discarica né venire disperse nell'ambiente. Nell'Unione Europea (UE), oggi viene riciclato solo il 5% delle batterie, nonostante una direttiva imponga il riciclo al 100%. Inoltre, la stessa UE stima che il 57% delle batterie non vengano nemmeno raccolte, ma siano disperse nell'ambiente provocando danni enormi. Il limite principale deriva probabilmente dalla difficoltà di estrarre tutti i materiali separatamente e recuperarli. Negli ultimi anni, comunque, sono diverse le tecnologie che stanno entrando in gioco per permettere di avviare il riciclo delle batterie. L'avvio di questi rifiuti a seconda vita, infatti, potrebbe diminuire notevolmente l'impatto della CO_2 , rendendo materiali già estratti disponibili per la produzione di nuove batterie. Ciò consentirebbe di avere un enorme risparmio di energia, la stessa energia che altrimenti verrebbe impiegata per produrre nuovo materiale.

Attualmente, le LIBs sono i dispositivi di accumulo elettrochimico dell'energia in più rapida crescita. Le caratteristiche salienti delle attuali LIBs commerciali sono: alta tensione di funzionamento tra 3.6 e 4.2 V, compattezza, leggerezza, alta densità di energia, ricarica veloce, bassa autoscarica, non soffrono di effetto memoria, utilizzo tra -20 e +60 °C e ricarica per più di 1.000 cicli. La selezione dei materiali giusti è importante per produrre un pacco batteria sostenibile ed efficiente. Un elettrodo di successo dovrebbe soddisfare una serie di criteri: i) il composto di intercalazione/inserzione dovrebbe avere un gran numero di siti disponibili; ii) il processo di inserzione/deinserzione degli ioni Li^+ dovrebbe essere reversibile; iii) il

materiale ospite non dovrebbe subire cambiamenti strutturali; iv) il materiale ospite dovrebbe accedere agli stati di ossidazione multipli dei metalli di transizione; v) i composti dovrebbero possedere una buona conduzione elettronica e ionica; vi) gli elettrodi devono essere stabili nell'intervallo di tensione di lavoro; vii) gli elettrodi non dovrebbero subire dissoluzione nell'elettrolita; viii) dovrebbe essere ecologico e facile da produrre.

Il litio metallico è un anodo ideale per le batterie ricaricabili grazie al suo elevato potenziale in termini di densità di energia. È ampiamente utilizzato come anodo nelle celle al litio primarie. Tuttavia, la crescita dendritica, il costo, i pericoli legati alla sicurezza e la scarsa capacità di ricarica impediscono il suo uso nelle batterie secondarie commerciali, almeno per il momento. I problemi sono affrontati con l'uso di leghe Li (con Al o Si) che però, purtroppo, subiscono gravi cambiamenti di volume durante il processo di ciclazione. La spinta allo sviluppo di elettroliti a stato solido (ceramici/polimerici e compositi) è un approccio promettente per realizzare l'uso di batterie sicure al litio metallico ciclabili per centinaia di cicli in totale sicurezza (relativamente alla questione elettrolita, si rimanda al rapporto tecnico specifico *“Ottimizzazione di diverse classi di elettroliti solidi reticolati per dispositivi di accumulo elettrochimico a base di metalli alcalini”*, linea di attività: *Elettroliti stabili ad alta tensione di lavoro*).

L'anodo standard e commerciale delle LIBs è il carbonio nelle sue diverse strutture stratificate. 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, come quelle a litio metallico, a ioni di sodio, litio-aria e litio-zolfo. Ciò nonostante, l'innovazione deve andare di pari passo con la progressiva evoluzione di elettrodi sostenibili, con un determinato rapporto energia/densità di potenza, stabilità, durabilità, sicurezza e basso costo. Ad oggi la sfida è quella di raddoppiare la densità di energia dei dispositivi e garantire maggiore sicurezza. Avendo, però, raggiunto il limite nell'utilizzo delle nanostrutture, la ricerca di nuovi materiali attivi sembra essere la via più praticabile. Un discorso analogo può essere fatto anche per quanto concerne le batterie a ioni sodio (Na-ione, NIBs). Le NIBs rappresentano una delle alternative al litio pensate per l'accumulo energetico su larga scala [6,7]. Un appeal che nasce soprattutto dalle caratteristiche intrinseche del sodio: è economico, abbondante e soprattutto ecocompatibile.

La storia del sodio come possibile elemento primario in accumulatori elettrochimici ha degli eventi in comune con quella del litio. La ricerca scientifica in tale tecnologia, infatti, è stata condotta parallelamente per entrambi gli elementi a partire dal 1970 fino al 1990, periodo in cui le LIBs vennero a tutti gli effetti commercializzate [3], lasciando in questo modo inconcluso il possibile sviluppo relativo al sodio. Tuttavia, in particolare dal 2010 ad oggi, il sodio è stato oltremodo rivalutato non solo in virtù delle caratteristiche comuni al litio dal punto di vista chimico, ma soprattutto a causa della quasi totale mancanza di sostenibilità di una economia basata interamente su quest'ultimo. Dal punto di vista puramente chimico, ci sono alcune sostanziali differenze tra i due elementi: il catione sodio ha un raggio atomico 0.3 Å più grande del litio, ha un peso atomico pari a 3 volte quello del litio (23 e 6.9 g/mol, rispettivamente) e, infine, un potenziale standard di riduzione più elevato, ovvero -2.71 V rispetto a -3.02 V vs SHE per il litio [8]. Nonostante i principi operativi simili, le NIB necessitano di notevoli miglioramenti ed ottimizzazione, soprattutto in termini di sviluppo di nuovi materiali attivi elettrodi, in particolare per quanto riguarda l'elettrodo negativo (l'anodo) [9], ed è questo il principale motivo per cui, come gran parte delle tecnologie che competono con le LIBs, il loro posto oggi è ancora il laboratorio [10].

Per quanto riguarda l'anodo, nel caso delle celle NIB, la grafite non può incorporare in modo reversibile gli ioni Na⁺ in quanto più grandi. Negli anni precedenti del programma di ricerca, sono stati realizzati ed opportunamente caratterizzati, anche tramite tecniche di modelling computazionale, materiali anodici nanostrutturati a base di diossido di titanio (TiO₂), sottoforma di tappeti di nanotubi nelle loro varie strutture cristalline (amorfo, rutilo, anatase) [11-13]. Nel corso di questa seconda annualità del piano di realizzazione triennale, si è finalizzata la tematica sulla titanina (TiO₂) in fase anatase andando a studiare le energie superficiali durante i processi di sodiazione/desodiazione, studio che può permettere di comprendere al meglio tali fenomeni che sono alla base delle prestazioni in termini di output di densità energetica. La maggior parte del lavoro ha poi riguardato lo sviluppo dei materiali carboniosi sintetizzati a partire da varie fonti di scarto naturali (e.g., lolla di riso, tè, caffè, cellulosa nanocristallina - CNC, mais e

olivo) e relativa valutazione delle caratteristiche elettrochimiche in celle su scala da laboratorio. L'industria agroalimentare produce una complessa filiera di sottoprodotti e rifiuti non pienamente sfruttati. La loro valorizzazione è diventata quindi una grande opportunità per tale settore, ad esempio impiegandoli per produrre e/o accumulare energia elettrica. Nel caso delle fibre di lignina, esse possono essere trattate mediante processi pirolitici, semplici e a basso costo che consentono di ottenere materiali carboniosi (polveri) altamente conduttivi, da utilizzare come elettrodi in dispositivi di accumulo dell'energia. Si è altresì proceduto con lo sviluppo dei materiali carboniosi (mesoporosi e nanostrutturati) e se ne sono valutate le caratteristiche in celle su scala da laboratorio. I risultati ottenuti su questa attività sono promettenti per una possibile implementazione futura in NIBs con materiali sostenibili a prezzi accessibili. I materiali, già in forma non attivata, hanno mostrato risultati complessivamente incoraggianti sia in termini di ciclazione galvanostatica che di densità di corrente. Altra attività che si è da poco avviata nei nostri laboratori riguarda l'approfondimento di tali fenomeni in ossidi misti di metalli di transizione; nello specifico, si è selezionato l'ossido misto di Zn e Mn (i.e., $ZnMn_2O_4$), che è stato preparato tramite tecnica di *wetness impregnation* a partire da templati inorganici ed è stato caratterizzato dal punto di vista chimico-fisico ed il cui studio elettrochimico in celle a ioni di litio e/o ioni sodio è in fase di inizializzazione e sarà portato avanti e finalizzato della prossima rendicontazione.

Nei prossimi paragrafi, descriveremo i risultati ottenuti nel corso di questa annualità sui materiali anodici, per celle LIB/NIB che, nonostante le difficoltà legate all'emergenza COVID-19 che non ha permesso di operare nei laboratori in maniera continuativa per mesi, si sono dimostrati molto interessanti e promettenti per una futura implementazione in dispositivi su larga scala.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Modellizzazione *ab-initio* e calcoli DFT dei fenomeni di inserzione degli ioni Na sulle superfici di diossido di titanio (TiO_2) di tipo anatasio per la progettazione di batterie agli ioni di sodio ad elevate densità di energia

In questa sezione, si descrive la conclusione del lavoro svolto nel corso degli anni precedenti relativamente allo studio dei fenomeni di inserzione degli ioni sodio, tramite modellizzazione *ab initio* e calcoli DFT, nei materiali anodici a base di diossido di titanio del tipo anatasio. Come anticipato nel paragrafo introduttivo, le NIBs stanno attirando un interesse diffuso come alternativa potenzialmente più conveniente alle attuali LIBs, principalmente per lo stoccaggio di energia su larga scala da fonti rinnovabili. Lo sviluppo di nuovi materiali attivi è essenziale per la diffusione delle NIB, specialmente per quanto riguarda i materiali per l'elettrodo negativo, che devono essere in grado di ospitare in maniera reversibile grandi quantità di ioni di sodio, più grandi degli ioni di litio, in modo da garantire più elevate densità di energia. Nel corso delle ultime annualità ci siamo concentrati sul diossido di titanio, TiO_2 , in fase anatasio, che è stato proposto come un promettente materiale anodico per il buon compromesso tra prestazioni, stabilità e costi. Da studi effettuati negli anni precedenti è emersa una chiara differenziazione tra le prestazioni dei diversi polimorfi. La fase anatasio ha mostrato prestazioni nettamente superiori in termini di durabilità e reversibilità nei test di ciclazione in celle al sodio su scala da laboratorio [11,12,14]. Poiché è dimostrato che la tipologia di facce cristalline esposte in diverse morfologie di anatasio nanostrutturato possono influenzare le prestazioni elettrochimiche, riportiamo un breve sommario dei risultati più rilevanti relativi all'indagine teorica di adsorbimento e migrazione di ioni Na^+ attraverso le terminazioni di superficie (101), (100) e (001), con l'idea di comprendere e spiegare in maniera esaustiva le differenti prestazioni di questo materiale. Le barriere energetiche calcolate per mezzo del metodo CI-NEB (climbing image-nudge elastic band) al livello teorico DFT+U mostrano che la superficie (001) è la terminazione più efficace per l'inserzione degli ioni Na^+ . Un'analisi dettagliata mostra che le barriere energetiche sono dovute a modifiche strutturali del reticolo al momento della sodiazione. Riteniamo che questi risultati siano molto importanti per offrire nuove direzioni di progettazione per lo sviluppo di materiali elettrodici nanostrutturati a base di ossido di titanio, economici ed efficaci per dispositivi avanzati di tipo NIBs di nuova generazione [13].

La titania è un materiale versatile, con molteplici applicazioni, che vanno dalle celle solari alla fotocatalisi, alle batterie. Nelle batterie a base di Li^+ , ha mostrato prestazioni paragonabili ai materiali grafittici, elevata capacità teorica reversibile (335 mAh/g), bassa variazione di volume durante i cicli (< 4%) e una maggiore sicurezza, grazie alla robustezza strutturale e all'alto potenziale di lavoro; il materiale soffre ancora di una scarsa conducibilità elettrica e di una diffusione degli ioni piuttosto lenta. Recentemente molti studi sono stati indirizzati verso lo sviluppo e la scalabilità di materiali nanostrutturati a base di TiO_2 da impiegare come anodi in celle NIB su scala di laboratorio. Sono state sviluppate strategie di sintesi innovative che mirano alla funzionalizzazione delle nanoparticelle (NP) di TiO_2 con rivestimenti di carbonio, migliorando così le prestazioni del materiale attivo. Le caratteristiche strutturali, sia in termini di cristallinità che di morfologia, sembrano essere cruciali nel determinare l'attività delle NPs. Il lavoro di Longoni et al. [14] dimostra che le prestazioni delle NP di anatasio come elettrodi negativi nelle NIB dipendono dalle superfici esposte, le facce (100) e (001) risultano essere molto più attive della (101), seppure quest'ultima risulti più stabile.

Al fine di comprendere meglio i meccanismi di inserzione/adsorbimento dello ione sodio sulle facce di TiO_2 , riportiamo in breve il riassunto dei principali risultati della modellizzazione *ab initio* sull'adsorbimento e l'inserzione di Na^+ sulle superfici (101), (100) e (001) di TiO_2 in fase anatasio. Il nostro obiettivo è quello di disaccoppiare le caratteristiche strutturali ed elettroniche che guidano l'interazione tra queste diverse terminazioni di superficie delle NPs di anatasio e gli ioni Na, spiegando così sia il meccanismo che l'origine della selettività osservata per l'assorbimento di Na^+ .

Metodologie sperimentali e dettagli computazionali

La tecnica (DFT) e la teoria U30 sono state impiegate per poter superare l'errore che sia ha con la DFT quando è utilizzata sugli ossidi dei metalli di transizione. I calcoli sono stati eseguiti con il proiettore PAW e set di base a onda piana (PW), come implementato nel codice Vienna *ab initio* simulation package (VASP, versione 5.4.1). Abbiamo usato il Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e scambio-correlazione funzionale con il parametro $U_{\text{eff}} \frac{1}{4}$, 3 eV per gli atomi di titanio e lo standard dei potenziali PAW. Un'energia cinetica di 600 eV è stata usata per far convergere il set di basi PW. I modelli di superficie sono costituiti da lastre a 6 strati contenenti 24 unità di formula (72 atomi) [13].

Breve sintesi dei risultati ottenuti tramite approccio computazionale

L'approccio slab è il metodo più comunemente adottato per modellizzare le NP. Da un lato, a causa dell'alto rapporto superficie/volume nelle NP, le superfici cristalline sono dominanti rispetto allo stato bulk. D'altro canto, l'introduzione dello spazio vuoto nella cella di simulazione estesa riduce ampiamente i tempi di calcolo computazionale e l'affidabilità del modello rispetto agli approcci cluster. Si è iniziato identificando diversi siti di adsorbimento e di inserzione come strutture iniziali per i nostri calcoli. I siti di inserzione sono stati considerati sia nello strato sotto-superficiale (il primo sottostante lo strato superficiale) che in quello sottostante successivo, lungo il canale di diffusione del Na^+ [010]. Per i siti di adsorbimento che giacciono sopra le superfici pulite, abbiamo scelto specifiche configurazioni in cui il sodio potrebbe poi essere inserito nel reticolo di TiO_2 . Tutte le configurazioni esplorate convergevano verso un'unica struttura. Al fine di spiegare le diverse proprietà di adsorbimento per ogni superficie, occorre considerare che parte della variazione di energia in questo processo deriva dall'energia di distorsione, cioè l'energia necessaria per adattare il reticolo TiO_2 della struttura superficiale incontaminata a quella nello stato Na-adsorbito.

Le energie di inserzione differiscono leggermente di 0.1 eV tra di loro e dal valore di riferimento del bulk. Le energie di distorsione calcolate per ogni superficie sono 0.577, 0.318 e 0.726 eV, rispettivamente per le superfici (101), (100) e (001). Dai nostri risultati, possiamo dire che gli effetti di distorsione spiegano chiaramente la tendenza delle energie di adsorbimento. L'adsorbimento altamente favorevole di ioni Na^+ sulla superficie (100) è anche supportato da tre interazioni extra Na-O che sono peculiari su questo sito di adsorbimento, come mostrato in **Figura 1**. Ulteriori modifiche strutturali (ad esempio la transizione di fase) sono probabilmente meno significative quando l'anatasio è sintetizzato in forma di NPs. Infatti, l'alto

rapporto superficie/volume delle NPs permette al sodio di intercalare al massimo nello strato sotto-superficiale. In questo modo, non viene raggiunto il limite di occupazione massima di sodio. L'analisi della struttura elettronica mediante diagrammi di differenza di carica (**Figura 1**, pannello inferiore) e PDOS (**Figura 2**) mostra un modello comune per tutte le terminazioni di superficie. L'adsorbimento di un atomo di Na porta alla riduzione delle specie di Ti e alla popolazione di stati al bordo della banda di conduzione del TiO_2 , che è coerente con la conducibilità di tipo n desiderata per l'elettrodo NIB. Allo stesso tempo, c'è una polarizzazione coerente delle specie di ossigeno che coordinano i cationi Na adsorbiti, determinando le diverse stabilità relative dei sistemi risultanti.

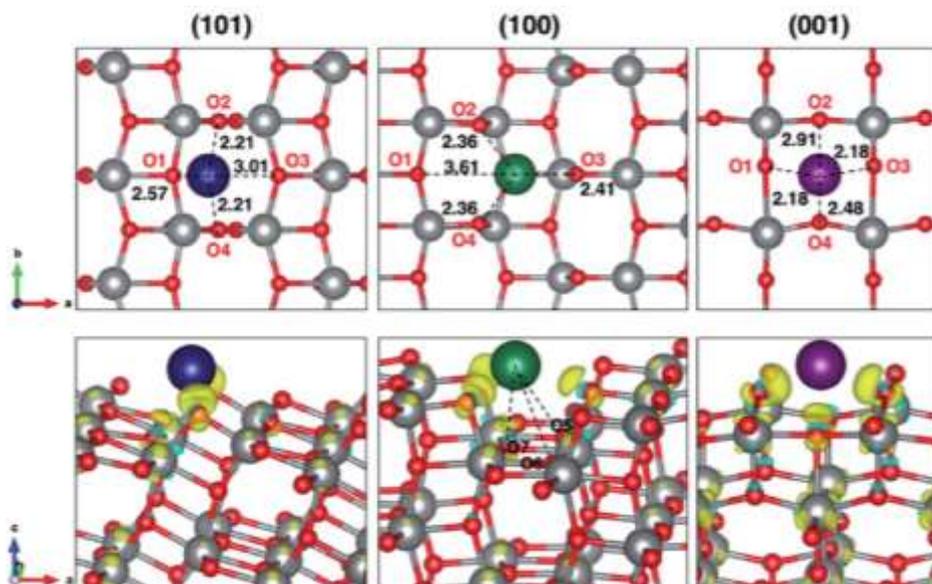


Figura 1. Proiezione dall'alto delle strutture ad energia minima per Na1 adsorbito sui piani di superficie di TiO_2 con distanze Na-O espresse in Å (pannello superiore) e corrispondenti grafici di differenza di carica-densità (pannello inferiore), valore di isodensità 0.004 a.u. La superficie gialla rappresenta il guadagno di elettroni, mentre la superficie blu rappresenta la perdita di elettroni. Gli atomi di Ti sono rappresentati in grigio, O in rosso, Na in blu, verde e viola, rispettivamente, per le superfici (101), (100) e (001).

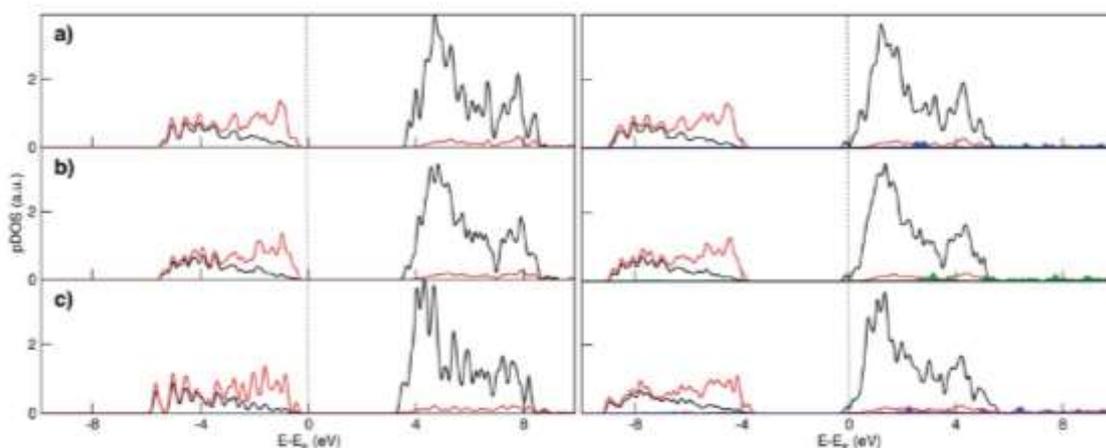


Figura 2. Proiezione di densità degli stati atomica e momento angolare per piani di superficie di TiO_2 : a) (101), b) (100) e c) (001), prima (pannello di sinistra) e dopo adsorbimento di ioni sodio (pannello di destra). Le linee nere rappresentano gli stati Ti d, le linee rosse gli stati O p, mentre gli stati Na s sono riportati in blu, verde e viola rispettivamente per le superfici (101), (100) e (001).

Oltre al processo di adsorbimento, è molto probabile che si verifichi nelle NP di TiO_2 anatasio l'inserzione di Na^+ a livello sotto-superficiale. Pertanto, abbiamo considerato le strutture a energia minima dei sistemi Na adsorbito (Na_{OUT}) e Na-inserito (Na_{IN}) come gli stati di equilibrio iniziale e finale, rispettivamente, lungo la coordinata del processo, cioè il percorso di migrazione. Abbiamo applicato il metodo CI-NEB per calcolare il percorso di minima energia (MEP) tra i due stati di interesse, Na_{OUT} e Na_{IN} , rispettivamente. Abbiamo modellato il percorso di Na dalla superficie alle posizioni sotto-superficiali attraverso tre strutture intermedie (immagini) che sono ottimizzate al livello PBE+U della teoria secondo l'approccio CI-NEB.

I risultati mostrano per le superfici di anatasio che l'adsorbimento più favorevole di Na^+ è alla terminazione (100), grazie ad una conveniente sistemazione dei grandi cationi su un gradino superficiale che massimizza le interazioni $\text{Na}^+\text{-O}_2$ e non influenza (distorce) molto il reticolo cristallino. Inoltre, troviamo che i processi di carica/scarica nelle NPs di TiO_2 anatasio possono effettivamente avvenire tramite il meccanismo di inserzione del Na, e dimostriamo che la superficie (001) è la più attiva verso l'inserimento del Na sottosuperficie grazie alle sue peculiari caratteristiche strutturali: la grande finestra reticolare superficiale permette una facile diffusione dei grandi cationi del sodio, supportando così l'osservazione sperimentale di alte prestazioni in celle NIBs con NPs di TiO_2 che espongono la terminazione superficiale (001).

Il lavoro futuro, sempre in collaborazione con i colleghi di UniNA, perseguirà questa direzione, estendendo gli approcci di modellazione che sono in grado di riprodurre correttamente i profili di capacità-tensione di promettenti materiali elettrodi, concentrandosi nondimeno anche sugli effetti interfacciali indotti da dopanti o additivi, come i materiali a base di carbonio e/o grafene e l'ingegnerizzazione delle nanostrutture sul processo di inserimento del Na in anodi a base di anatasio per applicazioni in sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia avanzati.

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

In questa sezione, si descrive il lavoro svolto relativamente allo sviluppo dei materiali a matrice carboniosa, ottenuti per pirolisi in atmosfera inerte a partire da varie fonti di scarto ed impiego diretto in sodio-ione e s'illustrano i risultati ottenuti in termini di caratterizzazione chimico-fisica, morfologico-strutturale ed elettrochimica ed eventuali dispositivi realizzati.

Lo studio sperimentale si è focalizzato in primo luogo sulla preparazione dei materiali carboniosi e, successivamente, sulla loro caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica. Per essere utilizzati all'interno di celle NIBs, i materiali attivi devono avere caratteristiche elettrochimiche, fisiche e strutturali peculiari per essere adatti a sostenere in maniera stabile e reversibile il flusso degli ioni di sodio, date le loro caratteristiche in termini di raggio atomico e peso atomico che sono superiori a quelle del litio. Devono essere in grado di immagazzinare ioni di sodio a potenziali di lavoro opportuni e devono resistere alle sollecitazioni che il passaggio degli ioni provoca alla struttura. Questi materiali non devono essere adatti solo da un punto di vista tecnico ma anche dal punto di vista della sostenibilità ambientale, che è diventato un punto chiave in termini di economia circolare. A tal proposito, i materiali descritti in questo paragrafo sono stati ottenuti a partire da varie tipologie di scarti dell'industria agroalimentare (ovvero, lolla di riso, fondi di caffè e tè esausti, trucioli di olivo derivanti dalla lavorazione del legno, mais in chicchi e cellulosa nanocristallina) opportunamente pirolizzati in atmosfera inerte di azoto (N_2). 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 a ioni 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.

Materiali, loro sintesi e preparazione degli elettrodi e assemblaggio celle

Questo lavoro è focalizzato a testare diversi materiali che possono poi essere utilizzati come anodi delle NIBs. Tutte le biomasse di partenza possono essere considerate come rifiuti e questa caratteristica è fondamentale in una prospettiva di economia circolare. Data la loro natura organica, sono per lo più rifiuti delle industrie agroalimentari. Le biomasse di partenza sono di sei tipi diversi, che vengono qui di seguito brevemente descritti in termini di caratteristiche salienti.

Lolla di riso: la lolla di riso (**Figura 3**) è un sottoprodotto risultante dalla lavorazione del riso (cereale). Consiste nella sezione esterna del chicco di riso che lo ricopre interamente durante la crescita. È un rifiuto agricolo e, come spiegato da Pode [15], viene prodotto in molti paesi; tuttavia, il suo riciclo genera prodotti con impiego solo in applicazioni di basso valore. Negli ultimi anni ci si è spinti verso nuove frontiere utilizzando la lolla di riso anche come precursore di materiali legati all'accumulo di energia.



Figura 3. Lolla di riso dopo la separazione dal chicco.

Caffè: il caffè è uno dei prodotti più presenti e utilizzati nelle nostre case. È uno dei prodotti agricoli più presenti nella vita quotidiana con una produzione annuale di otto milioni di tonnellate [16]. È stato osservato che dopo l'uso circa il 90% del prodotto diventa rifiuto. Il riciclo e il riutilizzo di rimanenze di materiali di questo tipo (**Figura 4**) può permettere di produrre materiali attivi ad alto valore aggiunto.



Figura 4. Caffè esaurito. Quasi tutta la biomassa del caffè diventa rifiuto.

Tè: il tè è stato scelto come altro campione. Questa pianta di origine cinese è stata presa in considerazione per la sua composizione biochimica (ricca di cellulosa) e le sue caratteristiche strutturali. Queste sono caratteristiche ottimali per ottenere un carbone di tipo “hard” di qualità [17]. Il tè che è stato utilizzato non era un rifiuto ma il prodotto (il classico tè nero, **Figura 5**), foglie di tè essiccate.



Figura 5. Foglie di tè prima del trattamento termico.

Cellulosa nanocristallina - CNC: la cellulosa nanocristallina o nanocellulosa è un estratto cellulosico che può essere ottenuto facilmente da fonti agricole, forestali o batteriche. Esiste in diverse forme: nanocristalli di cellulosa (CNC), cellulosa nanofibrillata (CNF), e nanocellulosa batterica (BNC). Tra tutti questi tipi, nel corso di questo lavoro si è scelto la CNC [18]. La cellulosa nanocristallina si presenta sotto forma di nanocristalli allungati con alta rigidità e stabilità termica. La lunghezza può variare da 50 a 500 nm e il diametro da 3 a 50 nm (**Figura 6**).

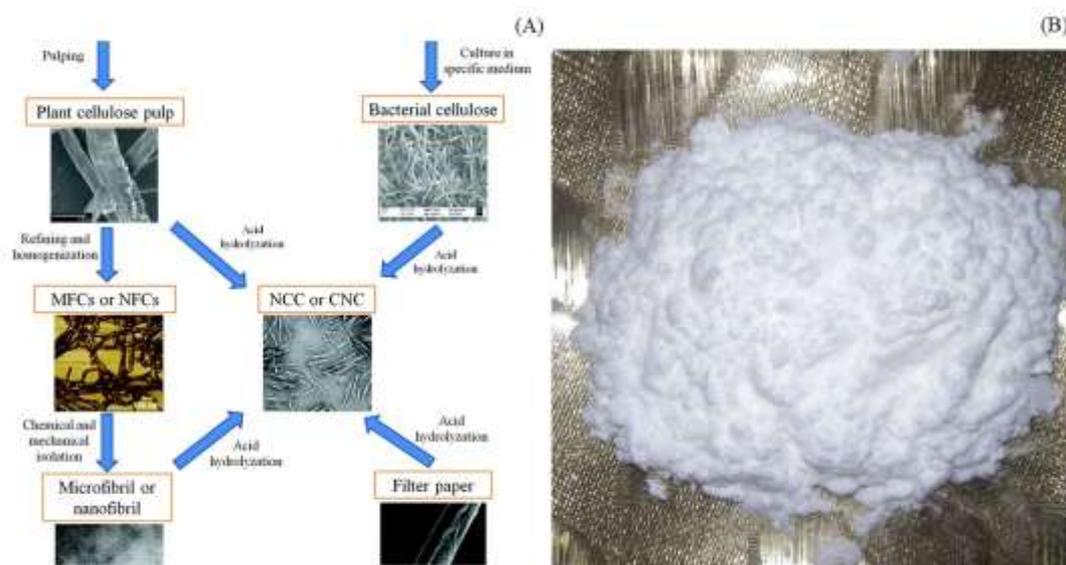


Figura 6. A) Differenti tipi di nanocellulosa incluso la CNC [19], B) CNC in polvere utilizzato durante gli esperimenti.

Olivo: il legno di olivo in trucioli recuperato dagli scarti dei rami (**Figura 7**) è stato scelto come ulteriore campione per la sue potenzialità [20]. L’attività di potatura degli olivi nel nostro paese produce grandi

quantità di rifiuti lignocellulosici apparentemente eccellenti per lo scopo che questo lavoro si è posto: identificare nuovi materiali elettrodici ottenuti tramite conversione di scarti in materiali attivi ad alto valore aggiunto in celle a ioni di sodio.



Figura 7. Trucioli d'olivo.

Mais: il mais è un biomateriale molto usato in campo tecnologico. Viene già utilizzato come materia prima per produrre plastica e altri materiali biodegradabili. Uno dei problemi dell'uso di questo materiale è il fatto che non è un rifiuto ma un alimento. Questa natura provoca un dibattito etico sul suo utilizzo in campo tecnologico. In questo lavoro sarà testato a partire dai chicchi (Figura 8) usati come precursori per produrre biochar utilizzato nelle celle elettrochimiche.



Figura 8. Grani di mais prima (sinistra) e dopo (destra) la carbonizzazione.

Le differenti biomasse sono state pirolizzate in un forno tubolare (Carbolite TZF 12/65/550, Figura 9) in atmosfera di azoto (N_2 , flusso 4 ml/min) con una velocità di riscaldamento di 15 °C/min da 25 a 800 °C, temperatura poi mantenuta costante a 800 °C per 30 minuti. Alla fine del processo, il solido recuperato è stato sottoposto a macinazione a sfere per un paio d'ore. Al termine della macinazione a sfere la polvere

rimanente è stata inserita in contenitori ed etichettata. La resa del processo è bassa, circa il 20% della massa iniziale perché la percentuale rimanente viene persa sotto forma di gas e liquami.



Figura 9. Immagini del sistema di pirolisi Carbolite TZF utilizzato per la pirolisi delle biomasse (sinistra) e del ciclatore multicanale ARBIN BT2000 (destra).

I solidi recuperati (biochar, **Figura 10**) sono stati quindi caratterizzati tramite tecniche di indagine morfologico-strutturale come descritto più avanti prima della loro preparazione sotto forma di elettrodi e relativo assemblaggio e caratterizzazione elettrochimica in celle al sodio su scala da laboratorio.



Figura 10. Immagine di una biomassa a seguito del processo di pirolisi in atmosfera controllata (biochar).

La ricetta utilizzata per la formulazione delle miscele (slurry) elettrodiche è quella con rapporto 70:20:10, ovvero 70% in peso di materia attiva (biochar), 20% in peso di additivo conduttore elettronico (carbon black, nerofumo C-40), e 10% in peso di legante polimerico PVdF. La quantità totale della formulazione elettrodica è di 300 mg, quindi 210 mg di materia attiva, 60 mg di C-40, e 30 mg di PVdF. Una volta pesati, i vari componenti sono stati accuratamente miscelati in un becher con circa 1 mL di solvente (NMP). La quantità esatta di solvente cambia per ogni campione (da 1.1 a 1.6 mL, come descritto nella seguente **Tabella 1**).

Tabella 1. Formulazioni delle miscele di biochar per la realizzazione dei corrispondenti elettrodi.

	Biochar (mg)	C-40 (mg)	PVdF (mg)	NMP (mL)
Caffè	210	60	30	1.4
CNC	210	60	30	1.3
Olivo	210	60	30	1.26
Lolla Riso	210	60	30	1.6
Mais	210	60	30	1.4
Tè	210	60	30	1.1

La miscela ottenuta è stata mescolata per alcune ore a temperatura ambiente fino ad ottenere una formulazione che abbia raggiunto la consistenza desiderata a viscosità controllata. Nel frattempo, un foglio di alluminio è stato tagliato per creare un rettangolo ed è stato fissato sulla piastra di vetro con acetone o etanolo per farlo aderire bene e con nastro adesivo per fissarlo opportunamente. Una lama a spessore controllato (doctor-blade) è stata posta sopra il collettore di corrente di alluminio, misurando accuratamente uno spessore di 300 µm, che a seguito della fase di seccaggio porterà ad uno spessore finale dell'elettrodo di circa 100 µm. La dispersione omogenea (slurry) ottenuta per agitazione viene quindi versata sul collettore nei pressi della lama, creando una striscia parallela ad essa. Con un movimento preciso e omogeneo della lama verso il basso, la miscela viene correttamente spalmata sull'alluminio (**Figura 11**). La lastra di vetro con il foglio attaccato sopra viene lasciata asciugare sotto cappa per una notte. Una volta asciutto, il foglio di alluminio viene rimosso dalla lastra di vetro e tagliato con una punzonatrice manuale di 10 mm di diametro. I dischi risultanti rappresenteranno gli elettrodi di test da impiegare in celle NIB per la caratterizzazione elettrochimica. A seguire, i dischetti vengono messi in un essiccatore sotto vuoto a 120 °C per una notte così da eliminare le tracce di umidità che possono compromettere la risposta elettrochimica. Dopo questo passaggio, gli anodi sono portati all'interno di una scatola a guanti ad atmosfera controllata contenente argon (glove-box), pronti per essere utilizzati.



Figura 11. Miscela elettrodica spalmata sul foglio di alluminio (sinistra), e punzonatrice manuale (destra).

L'assemblaggio delle celle di test viene effettuato in glove-box per evitare la reazione tra il sodio e l'umidità dell'aria che potrebbe causare una reazione fortemente esoergonica: $2\text{Na}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2(g) + \text{E}$

I pistoni d'acciaio vengono utilizzati come supporti e collettori di corrente per i componenti all'interno della cella a T. L'assemblaggio inizia pesando l'elettrodo di test, che viene poi inserito in cella facendo aderire il lato in alluminio al pistone in acciaio; vengono poi inseriti due dischi separatori bagnati con due gocce di elettrolita (NaClO_4 soluzione 1M in PC) per farlo aderire bene al pistone. Controelettrodo ed elettrodo di riferimento sono entrambi a base sodio metallico: un pezzo di sodio viene appiattito con un mattarello e

poi tagliato con un perforatore manuale di 10 mm di diametro, ottenendo sottili dischi di sodio. Questi dischi sono stati applicati sui pistoni. I due pistoni con elettrodi di sodio supportati vengono inseriti nella struttura di plastica della cella T e sigillati creando la sequenza: elettrodo di lavoro (biochar) - due separatori - controelettrodo di sodio metallico. Prima di chiudere la cella con l'ultimo pistone, viene aggiunto altro elettrolita fino a raggiungere l'indicatore specifico all'interno della cella. Poi l'ultimo pistone (riferimento) viene inserito e la cella sigillata, pronta ad essere testata.

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 tramite 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 relative 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 grafitici 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 sono state condotte utilizzando un FESEM modello *ZEISS Supra 40 Field Emission*. Per seccare i vari materiali, elettrodi e componenti è stato utilizzato un essiccatore a vuoto (BUCHI, con pompa a vuoto Edwards). Per assemblare le celle in modo sicuro è stata utilizzata una glove-box *Jacomex GP-2*. Le due tecniche utilizzate per la caratterizzazione preliminare dei campioni dal punto di vista elettrochimico sono state la voltammetria ciclica (CV) e la ciclazione galvanostatica (CG) a corrente costante. Per queste misure è stato usato un potenziostato/galvanostato multicanale *ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000* (Arbin BT2000, 5 A, 5 V, 16 canali). Per i test di voltammetria ciclica (CV), le impostazioni applicate sull'Arbin sono: range di tensione da 0.02 V a 3 V vs. Na e velocità di scansione di 0.1 mV/s. Dopo il test CV, la stessa cella è stata sottoposta ad un test CG. Per calcolare le correnti "C" a cui è stata sottoposta la cella, il peso calcolato in fase di montaggio è stato inserito in un apposito foglio excel. Questo file calcola il peso della materia attiva e i valori di C da C/40 a 20C per l'anodo specifico. Il range di tensione impostato era da 0.02 V a 2 V vs. Na e la corrente è stata impostata a C/5 per 100 cicli (è stata sempre fermata prima della fine dei cicli). Inoltre, una nuova cella è stata assemblata per funzionare allo stesso intervallo di tensione ma a diverse correnti. Questi test sono stati eseguiti per tutti i materiali, ma prima di iniziare i test l'OCV è stato controllato (ca. 2.5 V) per ogni cella.

Risultati della caratterizzazione morfologico-strutturale e relativa discussione

Il materiale di partenza è stato analizzato dal punto di vista morfologico-strutturale. FESEM e spettroscopia Raman sono stati impiegati per sondare la morfologia dei materiali prima e dopo il trattamento di pirolisi. Come visibile dalle immagini FESEM (**Figura 12**), i trucioli di olivo, analizzati prima del trattamento di carbonizzazione, mostrano caratteristiche strutture tipiche organizzate dell'albero; ad alta risoluzione, è possibile rilevare i canali dello xilema e del floema con dimensioni dell'ordine di 10 μm o inferiori.

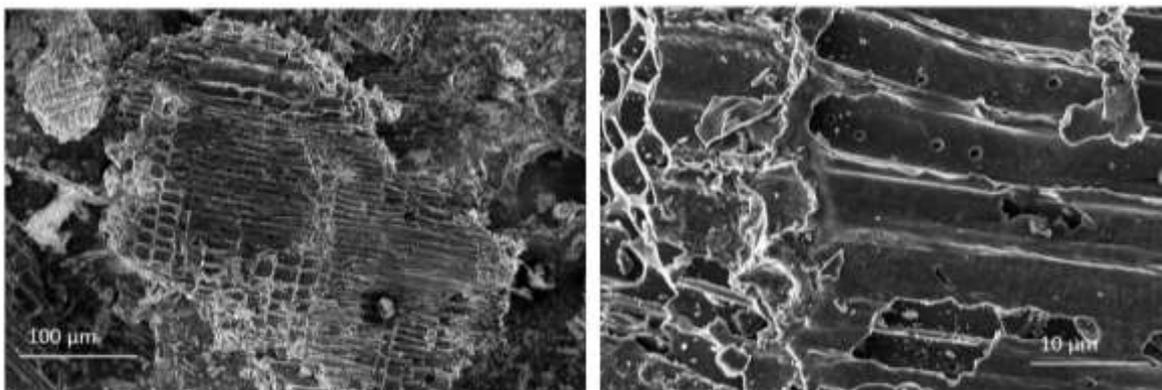


Figura 12. Immagini FESEM dell'olivo prima del trattamento di pirolisi a varie risoluzioni.

Invece, il campione di caffè esausto prima della carbonizzazione si distingue per una struttura irregolare, come mostrato in **Figura 13**. Molto probabilmente, l'assenza di regolarità è dovuta al trattamento meccanico subito dal chicco di caffè per essere trasformato in polvere.

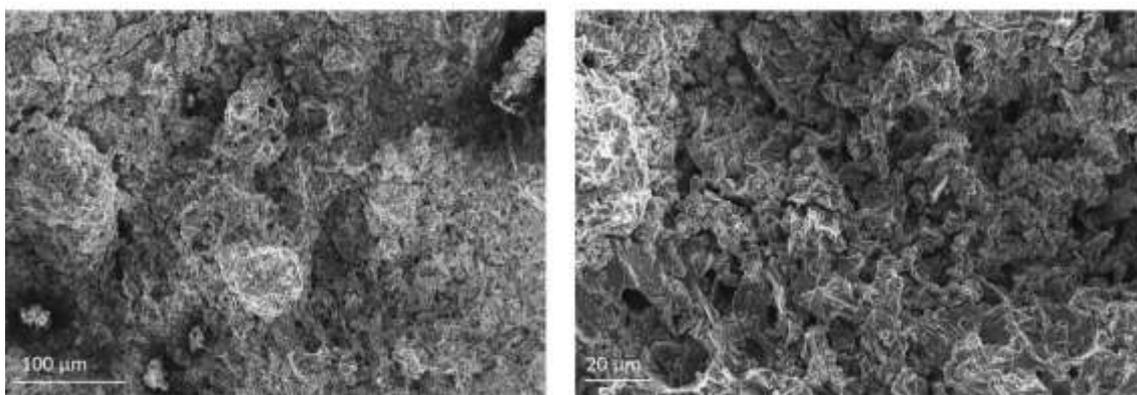


Figura 13. Immagini FESEM del caffè prima del trattamento di pirolisi a varie risoluzioni.

D'altra parte, la forma pseudosferica dei nanocristalli di cellulosa (CNC), prodotti seguendo la ricetta descritta da Bartoli e colleghi [21] è probabilmente correlata alle condizioni di sintesi. Dopo il trattamento di pirolisi, ci si aspetta un rilassamento della struttura cristallina che può consentire la corretta diffusione degli ioni di sodio.

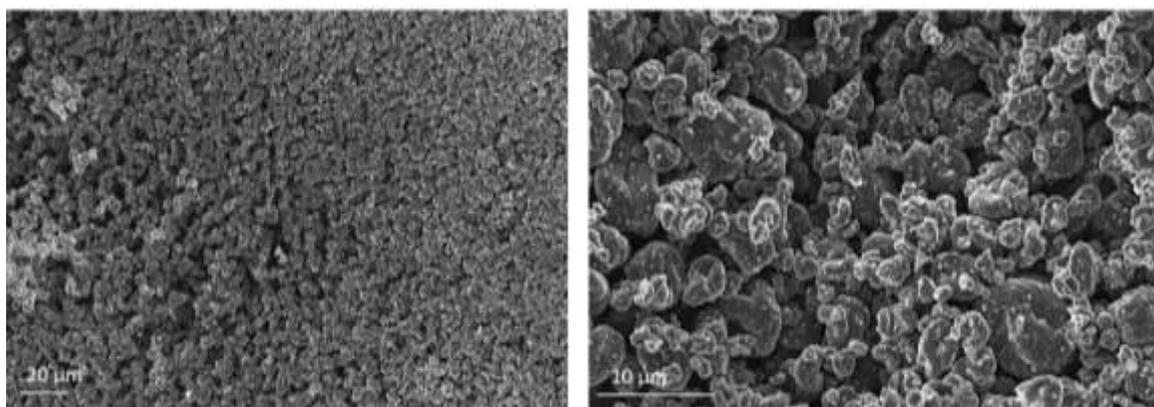


Figura 14. Immagini FESEM della CNC prima del trattamento di pirolisi a varie risoluzioni.

Il mais mostra un comportamento particolare rispetto agli altri materiali. Allo stato grezzo, prima del trattamento termico, mostra una forma compatta di cellulosa, quasi cristallina (**Figura 15**). Tuttavia, una volta effettuato il trattamento termico, è facile notare una differenza macroscopica: il mais si espande a causa della presenza di acqua all'interno, creando vari spazi e porosità (stile popcorn).

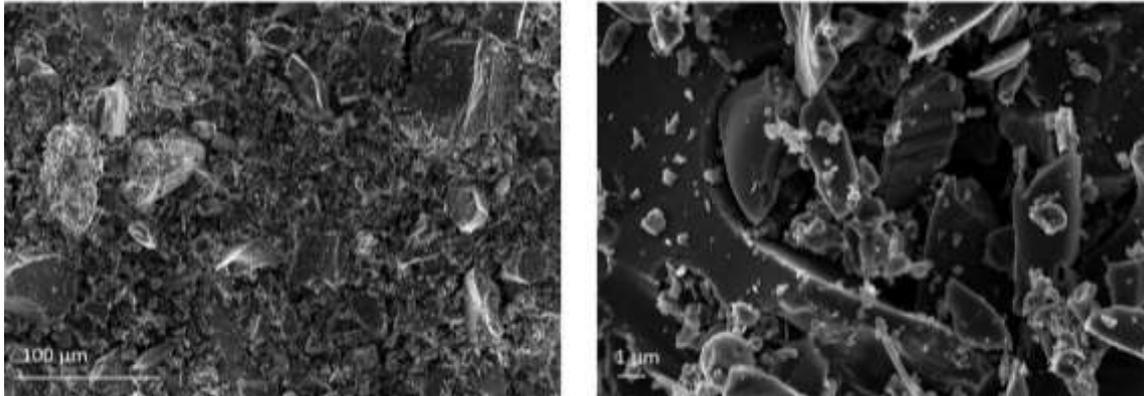


Figura 15. Immagini FESEM del mais prima del trattamento di pirolisi a varie risoluzioni.

La lolla di riso [22] ha la particolarità di essere composta da silice per il 20% della massa totale. Ad un ingrandimento maggiore (**Figura 16**) è possibile osservare le tipiche strutture curve della lolla quando era attaccata al chicco. Si ipotizza che la struttura di silicio presente nel materiale una volta pirolizzato contribuisca alla stabilità strutturale del materiale durante l'inserzione/deinserzione degli ioni di sodio, ma probabilmente ne riduce la resa complessiva in termini di capacità.

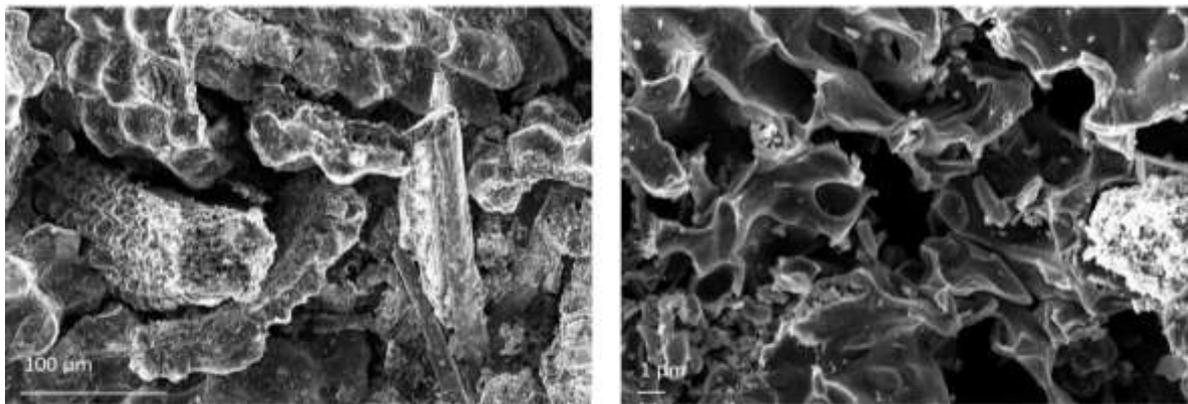


Figura 16. Immagini FESEM della lolla di riso prima del trattamento di pirolisi a varie risoluzioni.

Le foglie di tè si distinguono anche per una struttura ordinata (**Figura 17**), come quella vista per l'olivo. Questa somiglianza è attribuita al fatto che entrambi i materiali erano coinvolti nella distribuzione della linfa nella pianta. Anche in questo caso i canali xilematici e floemici (10 µm) sono chiaramente visibili.

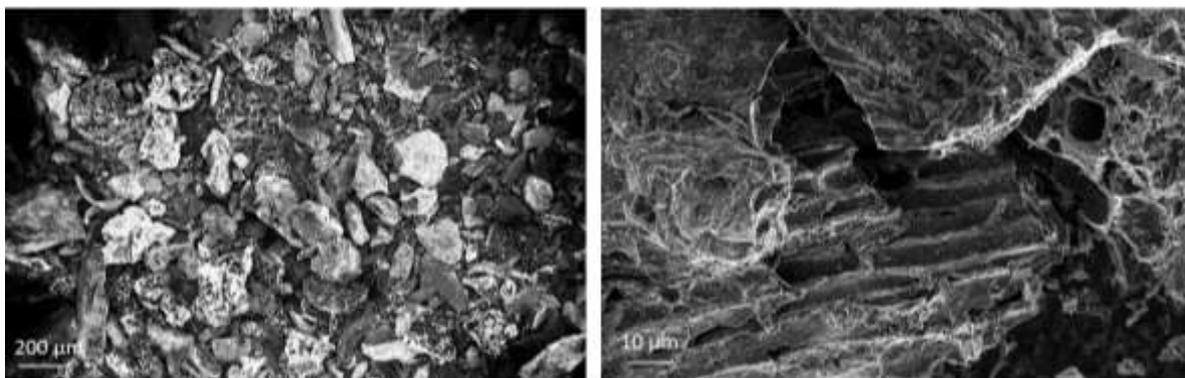


Figura 17. Immagini FESEM del tè prima del trattamento di pirolisi a varie risoluzioni.

Le analisi di spettroscopia Raman restituisce un grafico come risultato in cui il numero d'onda (cm^{-1}) è rappresentato sull'asse X e l'intensità del segnale (unità arbitrarie, arb.un.) è rappresentata sull'asse Y. In generale, per materiali a base carboniosa come quelli in studio (biochar), il grafico Raman mostra due picchi, uno centrato intorno a 1300 cm^{-1} e uno a 1800 cm^{-1} . Il primo picco è chiamato picco "D", il secondo picco "G". Ogni picco è formato dalla somma di due sotto-picchi: il picco effettivo (D o G) e un picco più piccolo definito intercomponente. La somma dell'area del picco D con l'area del picco intercomponente determina l'area del picco tracciato " I_D ", lo stesso dicasi per il picco G. Il picco D è il picco che è legato alle imperfezioni della struttura, quindi più grande è il picco, meno grafitizzata sarà la struttura del materiale. Calcolando il rapporto I_D/I_G , è possibile avere un'indicazione del grado di ordine strutturale del materiale, se il valore è compreso tra 2 e 1, la struttura è disordinata; viceversa, se inferiore a 1 la struttura è ordinata e, quindi, grafitizzata [23].

Come mostrato in **Figura 18**, che riporta l'insieme degli spettri Raman ottenuti dall'analisi dei vari campioni, tutti i materiali in studio (biochar) mostrano un picco D marcato ad indicazione del fatto che sono ricchi di imperfezioni e presentano un basso ordine a lungo raggio. Per gli scopi del presente lavoro, ovvero sviluppare materiali attivi elettrodi per celle a ioni sodio, la grafitizzazione non completa rappresenta una buona proprietà, perché probabilmente significa che la struttura non è troppo ordinata e sarà in grado di ospitare una grande quantità di ioni sodio senza subire variazioni e, quindi, decadimento delle prestazioni.

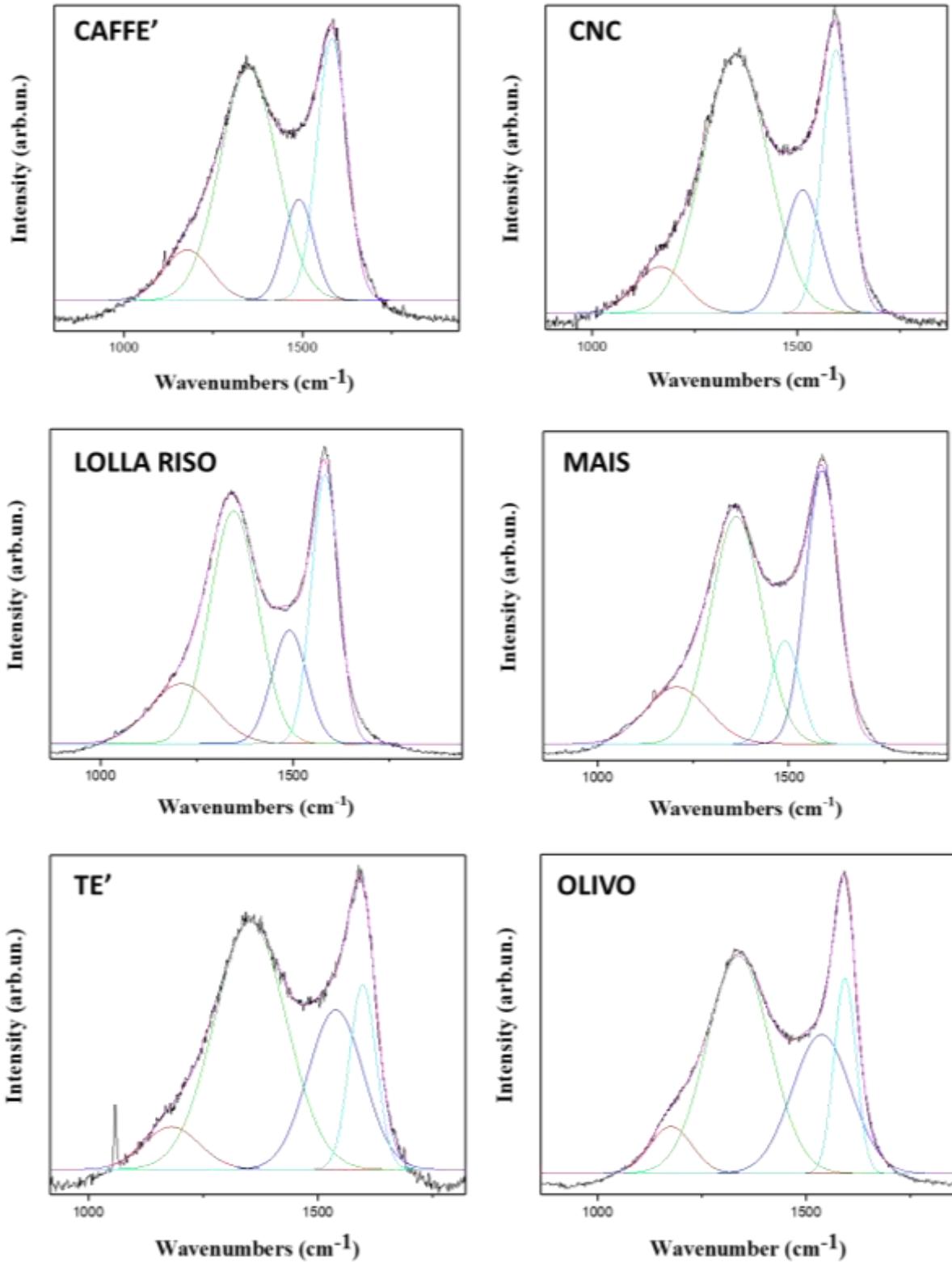


Figura 18. Spettri Raman relativi ai vari campioni (biochar) in esame.

I valori I_D/I_G (Tabella 2) mostrano che nessuno dei materiali studiati subisce la grafittizzazione alla temperatura di carbonizzazione di 800 °C, perché nessuno di loro mostra un rapporto inferiore a 1. Il

materiale con il valore più basso è il caffè (1.20). Questo indica che tra tutti i materiali, il caffè è il materiale che possiede la struttura più ordinata. Il materiale con il valore più alto è il CNC (1.45), indice che la struttura cristallina della cellulosa è notevolmente disordinata dopo pirolisi. Piuttosto sorprendentemente, tutti gli altri materiali in esame mostrano lo stesso valore I_D/I_G di 1.33, ovvero possiedono fondamentalmente lo stesso grado di disordine strutturale ed è ragionevole supporre che reagiranno all'inserzione/deinserzione reversibile degli ioni di sodio durante ciclazione in maniera simile.

Tabella 2. Rapporto I_D/I_G dei materiali in esame (biochar).

Biochar	I_D/I_G
Coffee	1.20
CNC	1.45
Rice husk	1.33
Corn	1.33
Tea	1.33
Olive tree	1.25

Tutti i campioni sono stati poi analizzati tramite la tecnica XRD per l'identificazione della fase e i diffrattogrammi risultanti sono raccolti in **Figura 19**. In tutti i diffrattogrammi registrati, una banda allargata è osservabile tra 15 e 35 gradi, che è caratteristica del carbonio amorfo, come ci si aspetta per materiali carboniosi di tipo "hard" come quelli ottenuti in questo lavoro tramite carbonizzazione a temperatura relativamente bassa (800 °C). La presenza di picchi estranei che appaiono per l'olivo, il tè e, in particolare, per la lolla di riso ed il caffè, sono dovuti alla presenza di qualche impurità di SiO_2 e Si in quanto i materiali sono stati pirolizzati tal quali senza pretrattamenti, neanche a seguito della pirolisi.

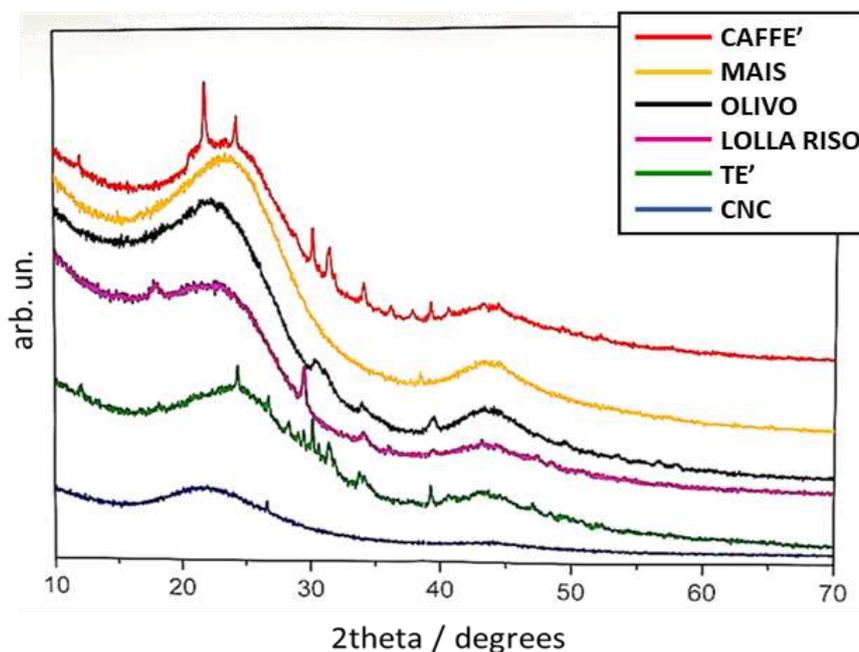


Figura 19. Diffrattogrammi XRD raccolti per i diversi campioni (biochar) in esame.

Risultati della caratterizzazione elettrochimica e relativa discussione

Allo scopo di studiare le proprietà elettrochimiche dei diversi biochar preparati in questo lavoro, sono stati eseguiti test di voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica a corrente costante (CV e CG) a temperatura ambiente di laboratorio in celle a T. Nei seguenti grafici, sono mostrati i risultati dei test elettrochimici per ciascuno dei campioni in esame in termini di capacità specifica (mAh/g) vs. numero di cicli (per le misure di CG) e densità di corrente (mAh/cm²g) vs. potenziale dell'elettrodo vs. Na⁺/Na (per le misure di CV).

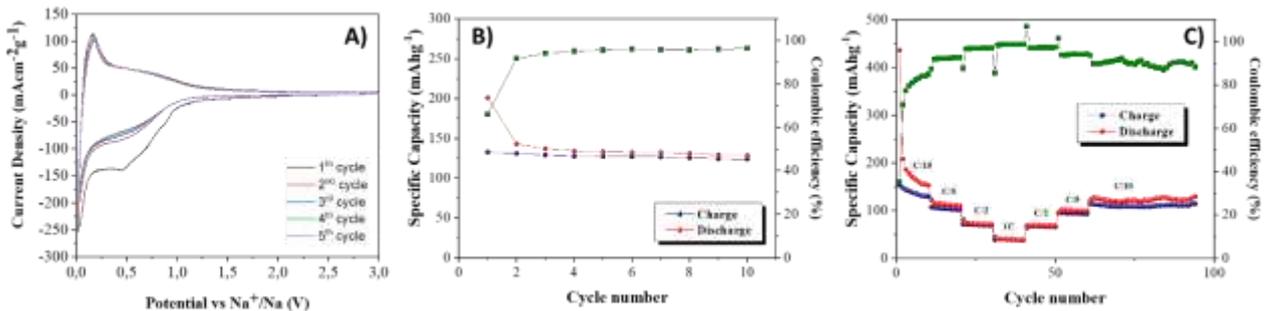


Figura 20. Analisi della risposta elettrochimica in celle a ioni sodio del caffè carbonizzato: A) voltammetria ciclica (CV) a temperatura ambiente, B) ciclazione galvanostatica (CG) a C/10 per alcuni cicli iniziali, C) ciclazione galvanostatica a vari regimi di corrente (da C/10 a 1C) per ca. cento cicli.

La **Figura 20B** mostra alcuni cicli CG del campione di caffè pirolizzato. La capacità specifica reversibile stabile si attesta intorno a 130-135 mAh/g, che è un risultato accettabile per un materiale non attivato. L'efficienza coulombica (CE, differenza tra capacità di scarica e di carica) è vicina al 98% per tutti i cicli, se non si considera il basso valore iniziale dovuto al processo di equilibrio iniziale all'interno della cella con la formazione dello strato di SEI. La **Figura 20C** mostra il comportamento di una seconda cella sottoposta a GC prolungata a diversi regimi di corrente (C-rate). La cella mostra una buona stabilità relativa a regimi di corrente crescenti, fino a 1C, senza alcun segno visibile di degradazione. I primi cicli sono caratterizzati da una leggera diminuzione dei valori di capacità a causa della formazione del SEI, insieme a un rapido aumento di CE. Ancora una volta, si osserva un'eccellente efficienza coulombica e solo nei cicli finali a C/10 è possibile rilevare una leggera diminuzione. Infine, i profili CV mostrati in **Figura 20A** rivelano una coppia di picchi ben definiti, suggerendo che le reazioni redox iniziano e finiscono in un ristretto intervallo di tensione. La presenza di due picchi significa che il materiale mostra un comportamento reversibile (fondamentale per il suo uso in una batteria secondaria) e la densità di corrente non diminuisce con i cicli. È importante menzionare che il ΔV tra i picchi è molto stretto, il che spiega l'alta reversibilità del processo con una facile diffusione degli ioni Na⁺ nella struttura del materiale attivo; inoltre, la densità di corrente è altamente stabile durante i cicli.

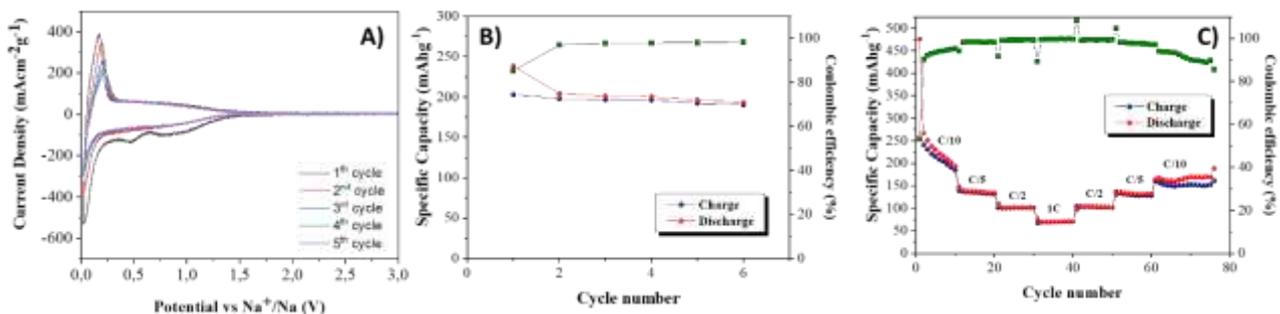


Figura 21. Analisi della risposta elettrochimica in celle a ioni sodio della CNC carbonizzata: A) voltammetria ciclica (CV) a temperatura ambiente, B) ciclazione galvanostatica (CG) a C/10 per alcuni cicli iniziali, C) ciclazione galvanostatica a vari regimi di corrente (da C/10 a 1C) per ca. 80 cicli.

La CG in **Figura 21B** mostra una capacità specifica più elevata rispetto al caffè. Il CNC raggiunge infatti i 200 mAh/g di capacità specifica con elevata stabilità ai cicli a C/5, risultato molto interessante. Inoltre, i risultati di GC eseguiti sulla seconda cella (**Figura 21C**) rivelano un'eccellente stabilità su cicli prolungati a ciascuno dei regimi di corrente testati e promettenti valori di capacità specifica, anche ad alti regimi di corrente a temperatura ambiente, con CE che si avvicina al 100%. I dati raccolti dall'analisi CV (**Figura 21A**) dimostrano che i picchi di ossidazione e riduzione sono più definiti rispetto al caffè e la densità di corrente è molto stabile durante l'intero test. Tuttavia, i valori di densità di corrente diminuiscono con il numero di cicli, il che potrebbe essere indice della perdita di ioni sodio durante i cicli o di un'inattivazione di alcune porzioni del materiale attivo. Nel primo ciclo la densità di corrente è quasi 400 mA/cm²g per il picco di ossidazione e 500 mA/cm²g per quello di riduzione, mentre nell'ultimo ciclo la densità di corrente è quasi dimezzata, evidenziando il verificarsi di processi di degrado del materiale.

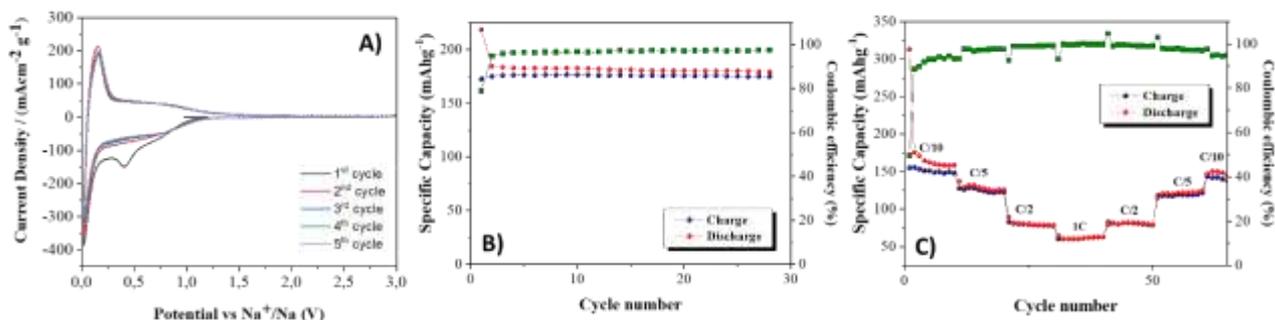


Figura 22. Analisi della risposta elettrochimica in celle a ioni sodio della lolla di riso carbonizzata: A) voltammetria ciclica (CV) a temperatura ambiente, B) ciclazione galvanostatica (CG) a C/10 per alcuni cicli iniziali, C) ciclazione galvanostatica a vari regimi di corrente (da C/10 a 1C) per ca. 60 cicli.

Per quanto riguarda la lolla di riso, si nota una stabilità molto interessante durante la ciclazione a C/5, stesso dicasi per i valori di CE vicini al 100% (**Figura 22B**) e una capacità specifica media di 175 mAh/g. La CG della seconda cella mostra una capacità specifica relativamente elevata a diversi regimi di corrente, con valori comparabili a quelli ottenuti con il caffè. A differenza delle celle precedenti, la perdita di capacità dovuta alla formazione di SEI è molto più limitata, il che è interessante dal punto di vista dell'applicazione pratica. L'analisi CV (**Figura 22A**) è caratterizzata dalla presenza di picchi netti e ben definiti, senza alcun segno di diminuzione della corrente con i cicli. Questa stabilità è probabilmente legata all'alta percentuale di silice nel materiale, che ha stabilizzato la struttura del materiale durante la fase di pirolisi.

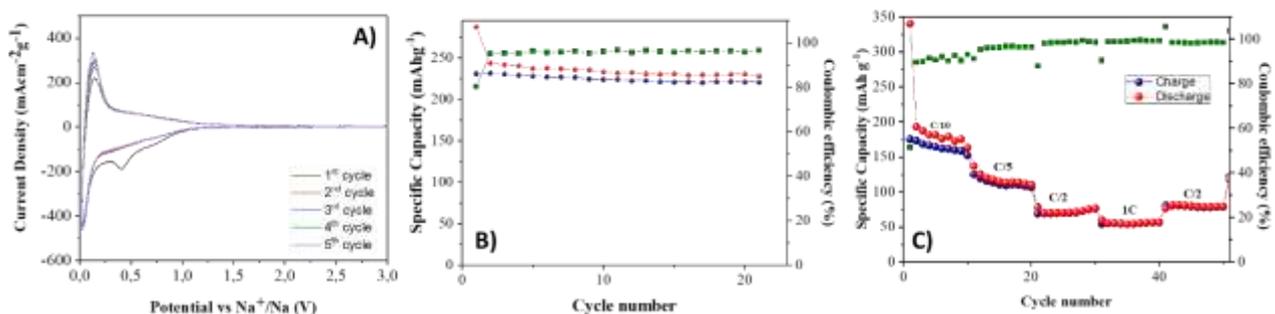


Figura 23. Analisi della risposta elettrochimica in celle a ioni sodio del mais carbonizzato: A) voltammetria ciclica (CV) a temperatura ambiente, B) ciclazione galvanostatica (CG) a C/10 per alcuni cicli iniziali, C) ciclazione galvanostatica a vari regimi di corrente (da C/10 a 1C) per ca. 50 cicli.

La capacità specifica del mais, come mostrato in **Figura 23B**, è superiore a 200 mAh/g a C/5, la più alta tra i diversi campioni presentati fino ad ora, mentre la CE è leggermente inferiore rispetto ai campioni precedenti. La seconda cella (**Figura 23C**) mostra valori di capacità specifica simili a quelli osservati per il

campione di lolla di riso. La CE si avvicina rapidamente al 99%, evidenziando la stabilità del materiale durante la ciclazione, mentre la perdita di capacità causata dalla formazione di SEI è limitata a circa 30 mAh/g. Il grafico CV mostra la presenza di reazioni elettrochimiche reversibili con un leggero aumento della densità di corrente durante i processi di ossidazione, il che indica un maggiore utilizzo del materiale attivo durante i cicli.

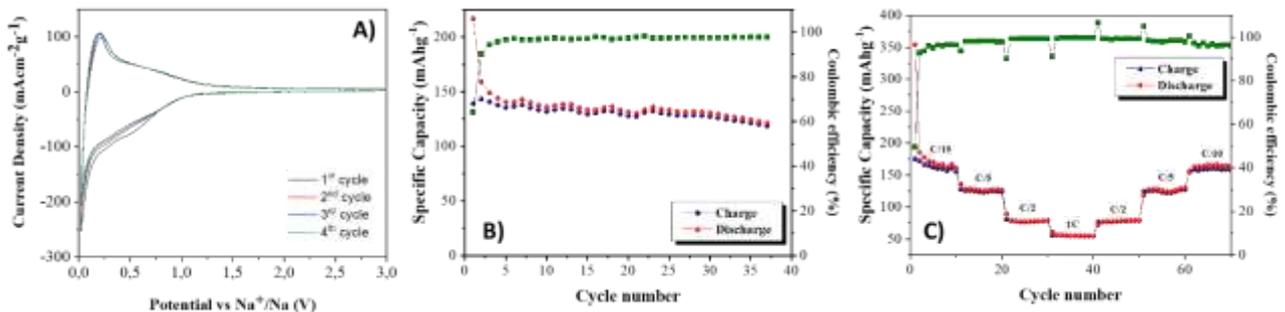


Figura 24. Analisi della risposta elettrochimica in celle a ioni sodio del tè carbonizzato: A) voltammetria ciclica (CV) a temperatura ambiente, B) ciclazione galvanostatica (CG) a C/10 per alcuni cicli iniziali, C) ciclazione galvanostatica a vari regimi di corrente (da C/10 a 1C) per ca. 70 cicli.

Durante la prima analisi GC (**Figura 24B**), il campione di tè mostra una capacità specifica iniziale vicina ai 150 mAh/g che tende a diminuire leggermente dopo 30 cicli. La CG eseguita sulla cella fresca (**Figura 24C**) non mostra fluttuazioni nei valori di capacità specifica a diversi regimi di corrente, con una capacità stabile a correnti elevate. Dopo 60 cicli, la capacità specifica inizia a diminuire insieme alla CE. Tuttavia, come per gli altri campioni in esame, la struttura del materiale è altamente stabile all'inserzione reversibile degli ioni di sodio durante ciclazione, come confermato dal pieno recupero della capacità specifica dopo aver diminuito nuovamente la corrente a C/10 dopo il 60° ciclo. La CV (**Figura 24A**) mostra picchi ben definiti e densità di corrente stabile, i picchi sono tuttavia allargati rispetto agli altri campioni, il che indica probabilmente una minore grafittizzazione del materiale attivo.

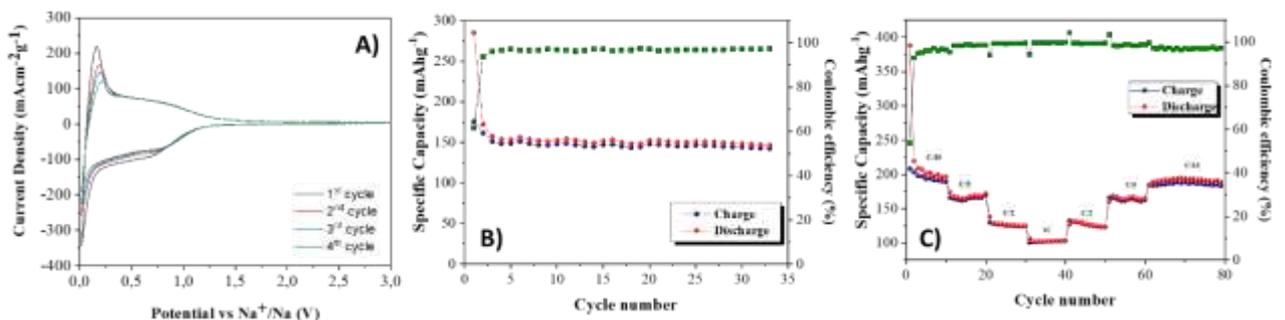


Figura 25. Analisi della risposta elettrochimica in celle a ioni sodio dell'olivo carbonizzato: A) voltammetria ciclica (CV) a temperatura ambiente, B) ciclazione galvanostatica (CG) a C/10 per alcuni cicli iniziali, C) ciclazione galvanostatica a vari regimi di corrente (da C/10 a 1C) per ca. 80 cicli.

Il primo ciclo CG dell'olivo (**Figura 25B**) mostra una CE e una capacità specifica stabili, ma quest'ultima non è molto alta (150 mAh/g). D'altra parte, il secondo grafico CG (**Figura 25C**) mostra valori di capacità specifica mediamente più alti rispetto agli altri campioni, in particolare a correnti più elevate (a 1C, 100 mAh/g), indice di una maggiore diffusione degli ioni all'interno della struttura del materiale attivo.

Il grafico CV mostra la maggiore perdita di densità di corrente (con il CNC) durante i cicli se confrontato con le CV degli altri campioni. Questo comportamento è chiaramente visibile nel picco di ossidazione dove nel primo ciclo abbiamo più di 200 mA/cm²g e nell'ultimo poco più di 100 mA/cm²g.

In generale, possiamo concludere questa sezione affermando che i risultati elettrochimici sui materiali tal quali, non attivati, sono complessivamente incoraggianti. I grafici CV mostrano che tutti i materiali hanno picchi di ossidazione e riduzione definiti, che confermano un funzionamento reversibile stabile all'inserzione/deinserzione dello ione sodio, mentre i dati CG dimostrano che la maggior parte dei materiali hanno una capacità specifica piuttosto alta (> 200 mAh/g in alcuni casi), una buona stabilità ed efficienza coulombica per cicli prolungati. È da rimarcare che i materiali in studio hanno dimostrato un'interessante risposta elettrochimica già dopo la pirolisi, senza la necessità di un'ulteriore attivazione, il che è prezioso da un punto di vista pratico.

Le già buone caratteristiche elettrochimiche sono state poi ulteriormente migliorate dall'attivazione dei materiali. Tale attività è in fase iniziale e verrà implementata ed ottimizzata nel corso della prossima annualità; di conseguenza, riportiamo qui sotto un primo cenno di discussione dei risultati preliminari, molto promettenti appunto. L'attivazione chimica sembrava essere il metodo più efficace per raggiungere questo obiettivo. Tra tutti i possibili metodi presenti in letteratura per aumentare la porosità e quindi la superficie dei materiali per favorire la reazione reversibile con gli ioni di sodio, si è partiti dal seguire quello proposto da Ibarrola et al.[24]: la pirolisi lenta (che è il metodo a più basso impatto) per ridurre il più possibile la quantità di CO₂ prodotta, fondamentale in una prospettiva di economia circolare. Per abbassare ulteriormente questo valore, la scelta più adatta è stata quella di utilizzare l'idrossido di sodio e l'anidride carbonica come catalizzatori di attivazione; perché questo metodo (in condizioni sperimentali adeguate) può utilizzare la stessa CO₂ prodotta durante la pirolisi direttamente nella fase di attivazione. A seguito di attivazione chimica, materiali diversi hanno risposto ai test elettrochimici in modo diverso. La lolla di riso, il tè e l'olivo hanno mostrato valori di capacità specifica leggermente diminuiti, invece il caffè e la CNC (**Figura 26**) hanno mostrato un miglioramento della loro risposta elettrochimica (capacità specifiche ampiamente superiori a 200 mAh/g).

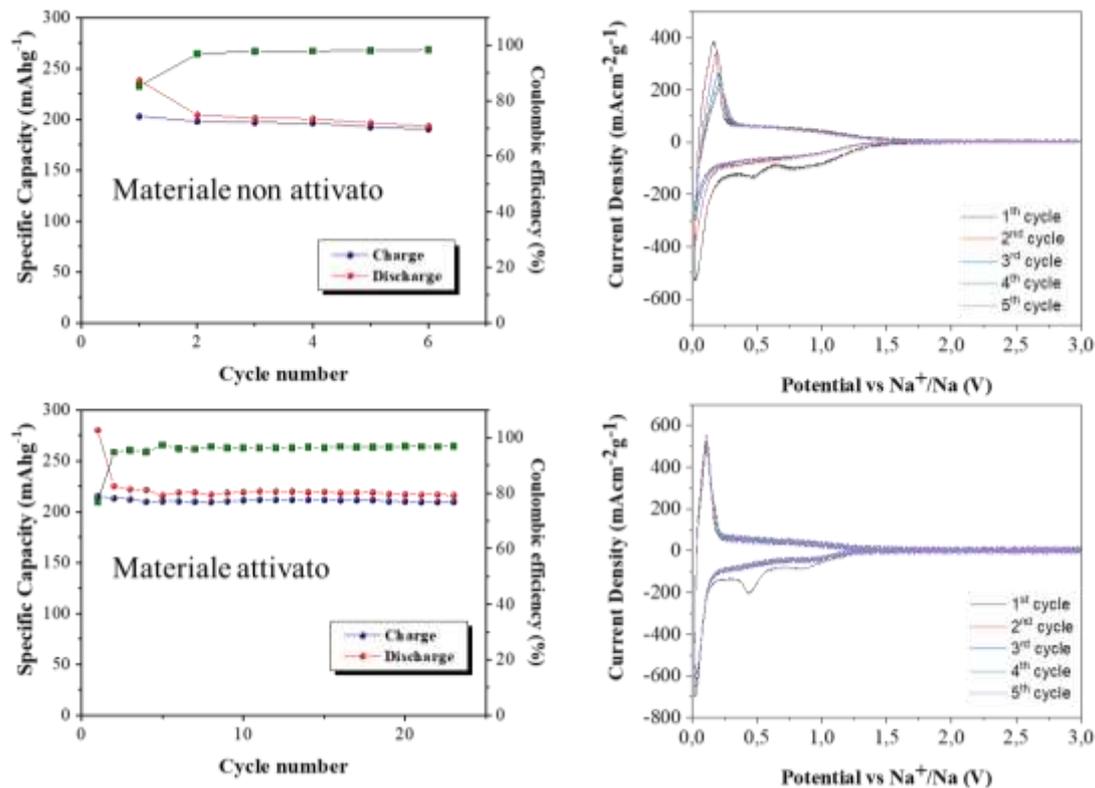


Figura 26. Comportamento elettrochimico a temperatura ambiente in cella a ioni sodio di un materiale a base di CNC pre (pannelli superiori) e post (pannelli inferiori) attivazione chimica in termini di CG (sinistra) e CV (destra).

I risultati ottenuti su questa attività sono promettenti per una possibile implementazione futura in NIBs con materiali sostenibili a prezzi accessibili. I materiali, già in forma non attivata, hanno mostrato risultati complessivamente incoraggianti sia in termini di ciclazione galvanostatica (> 100 cicli a capacità dell'ordine dei 200 mAh/g, vedasi esempio per la CNC in **Figura 26**) che di densità di corrente dai picchi di ossidazione e riduzione in voltammetria ciclica. L'ottimizzazione futura delle prestazioni si concentrerà sulla fase di attivazione per aumentare la superficie attiva e la conducibilità elettronica, migliorando così la densità di energia complessiva in uscita dalla cella, sulla composizione della miscela elettrodica (slurry) utilizzando leganti più ecologici come la carbossimetilcellulosa (CMC) e processi totalmente a base acquosa.

2.3 Risultati preliminari relativi allo sviluppo di materiali carboniosi mesoporosi ed ossidi nanostrutturati tramite nanocasting da impiegarsi come anodi in celle litio/sodio

In quest'ultima sezione del presente rapporto tecnico, si riportano i risultati preliminari del lavoro svolto relativamente allo sviluppo di materiali mesoporosi nanostrutturati ottenuti tramite un'innovativa tecnica di nanocasting, loro caratterizzazione chimico-fisica ed impiego diretto in celle litio-ione su scala da laboratorio.

Lo studio sperimentale si è focalizzato in primo luogo sull'ottenimento di materiali mesoporosi nanostrutturati a matrice carboniosa e, successivamente, sulla realizzazione di ossidi misti di metalli di transizione, nello specifico zinco e manganese. Per il momento siamo in fase di sviluppo preliminare dei materiali anodici e, di conseguenza, nel presente rapporto tecnico di riportano i primi risultati della caratterizzazione chimico fisica e morfologico-strutturale, nonché alcuni dati preliminari dell'analisi elettrochimica sui materiali carboniosi. Per valutare al meglio le prestazioni elettrochimiche dei materiali

ottenuti, sarà però necessario ottimizzare in primis la sintesi dei materiali e poi la formulazione degli elettrodi in termini di realizzazione di una miscela ottimale tra binder, carbon black e materia attiva. Questa fase sarà portata avanti nel corso della prossima annualità, a cui verranno fatte seguire le fasi di testing delle 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 in celle a ioni di litio e sodio su scala da laboratorio.

Preparazione di carboni mesoporosi nanostrutturati per celle a ioni litio/sodio

Da quando nel 1992 nei laboratori della Mobil Corporation è stata messa a punto una procedura per la sintesi di silice mesoporosa con porosità ordinata e modulabile in geometria e dimensione, si è aperta una nuova strategia di preparazione di materiali mesoporosi nanostrutturati, denominata “nanocasting”, per affinità con il noto processo di replicazione di uno stampo solido.

Uno schema generale della procedura è riportato in **Figura 27**. Nel dettaglio, il reticolo di pori della silice viene infiltrato di un precursore del materiale che si desidera ottenere, avendo cura di riempire uniformemente e completamente le porosità. Dopo il trattamento termico volto al consolidamento della struttura, la silice viene rimossa tramite dissoluzione in soluzione di HF o NaOH. Il materiale finale si ottiene dunque come negativo dello stampo.

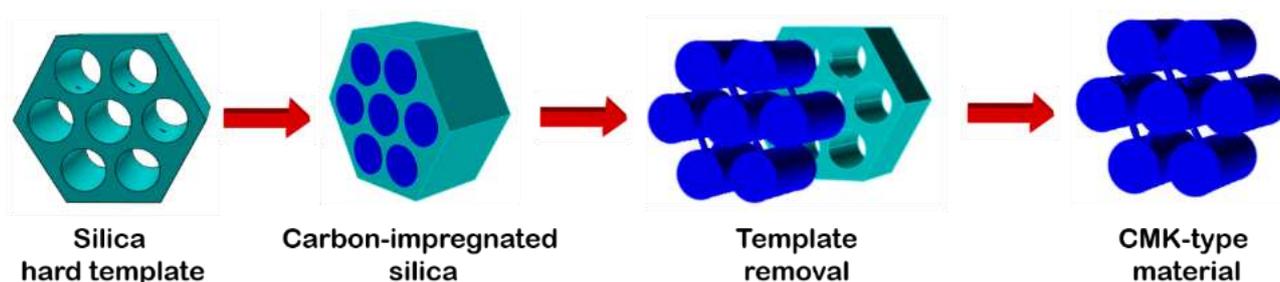


Figura 27. Schema del processo di nanocasting per la realizzazione di carboni mesoporosi nanostrutturati.

La tecnica precedentemente descritta è stata ampiamente impiegata per la sintesi di materiali carboniosi con un’area superficiale estremamente elevata (> 1000 m²/g) ed un elevato grado di ordine di pori, qualità che conferiscono proprietà molto interessanti per varie applicazioni [25]. Essi sono stati denominati CMK-*n*, (carbon mesostructured by KAIST), dove il numero *n* è indicativo dell’architettura dei pori, determinata dalla tipologia di silice impiegata come stampo. L’idea del nostro lavoro riguarda l’applicazione dei carboni mesoporosi ordinati del tipo CMK-8, ottenuti dalla silice mesoporosa KIT-6, come anodi in batterie agli ioni di litio e/o sodio. L’elevata area superficiale dei carboni e la porosità interconnessa sono sfruttati per ottenere un’estesa superficie di interfaccia tra elettrolita ed elettrodo. Inoltre, l’obiettivo della nostra ricerca è di valutare l’effetto dell’inserimento di specie azotate sulle prestazioni elettrochimiche. Pertanto, i carboni mesoporosi ordinati sono stati sintetizzati utilizzando due diversi precursori del carbonio, il saccarosio e la glucosamina: gli elettrodi derivanti dalla glucosamina contengono funzionalità azotate (N-CMK-8) e verranno messi a confronto con il campione privo di azoto (CMK-8) ottenuti dal saccarosio. In **Figura 28a, b** sono riportate le immagini FESEM dei due campioni. Si può osservare che entrambi i campioni possiedono una porosità molto diffusa e in alcune porzioni del campione si riesce anche ad apprezzare la disposizione ad alveare dei pori, tipica della tipologia del materiale. La disposizione ordinata dei pori è stata confermata anche dalle misure di diffrazione di raggi X a basso angolo (**Figura 29a, b**), da cui si evidenziano i picchi di diffrazione tipici della simmetria cubica $1a\bar{3}d$.

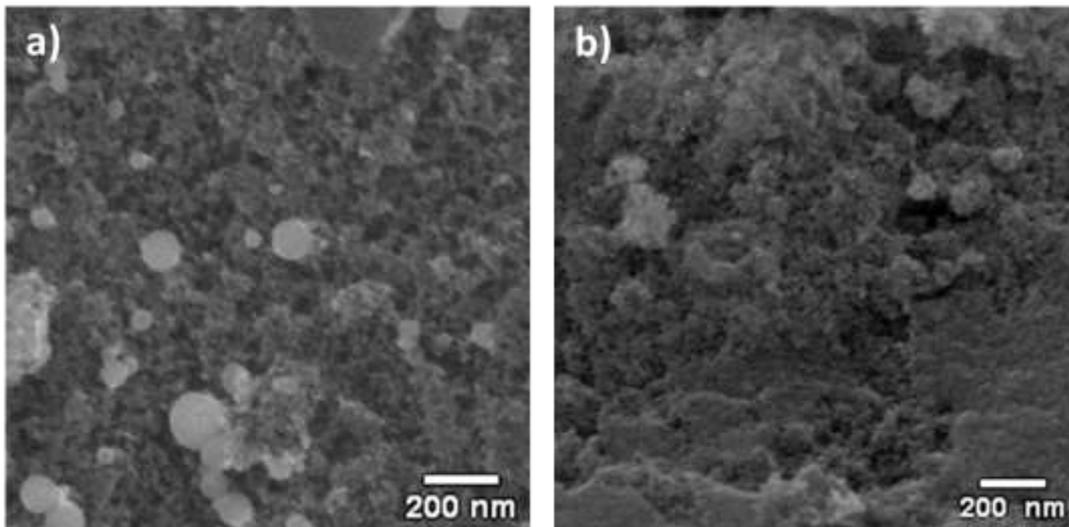


Figura 28. Immagini FESEM dei campioni: a) senza azoto CMK-8 e b) con azoto N-CMK-8, rispettivamente.

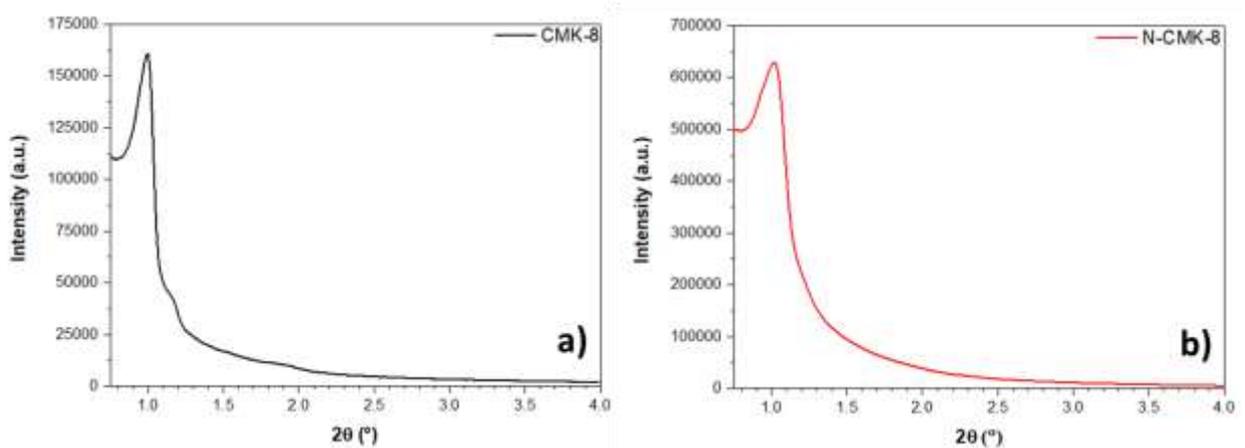


Figura 29. Pattern di diffrazione dei raggi X su polveri, a basso angolo, dei campioni: a) senza azoto CMK-8 e b) con azoto N-CMK-8, rispettivamente.

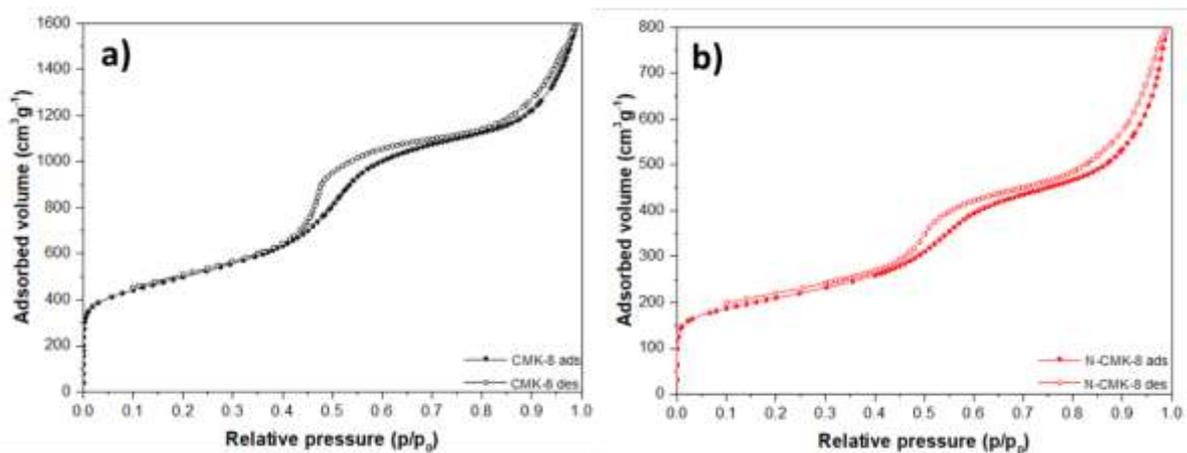


Figura 30. Isotherme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K: campione (a) senza azoto (CMK-8) e campione (b) con azoto (N-CMK-8).

In **Figura 30** sono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77K, le quali evidenziano isoterme di tipo IV, tipiche di campioni mesoporosi. Premettendo che la caratterizzazione elettrochimica necessita di ulteriori approfondimenti, si riportano i primi test sperimentali effettuati su semicelle al litio assemblate utilizzando i carboni descritti come anodi.

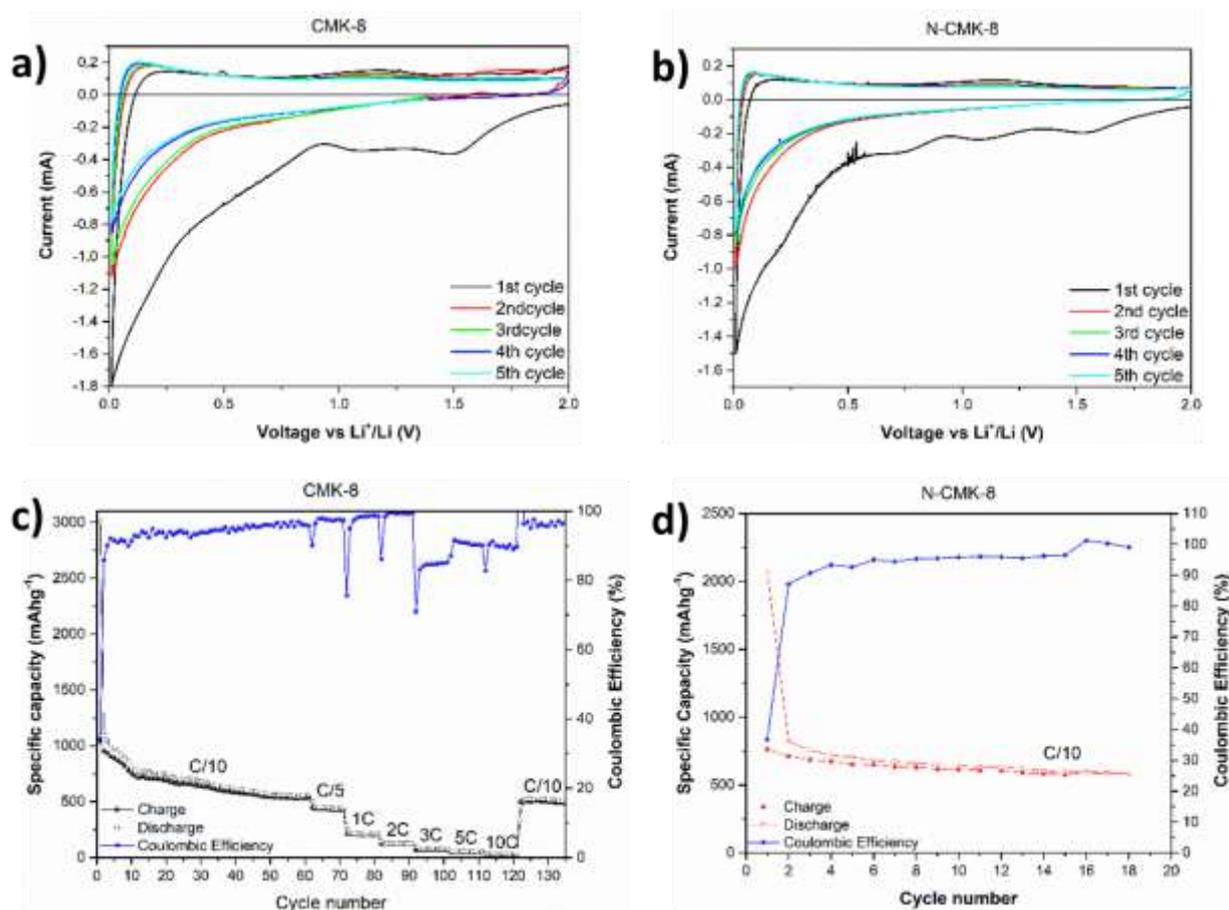


Figura 31. Voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica dei campioni: senza azoto CMK-8 (a e c) e con azoto N-CMK-8 (b e d), rispettivamente.

Le voltammetrie cicliche (velocità di scansione 0.1 mV/s) in **Figura 31a,b** evidenziano l’attesa formazione del SEI durante il primo ciclo ed una buona reversibilità dei processi elettrochimici nei cicli successivi. In **Figura 31c,d** è rappresentato il comportamento dei due campioni in misure di ciclazione galvanostatica; la capacità teorica è stata assunta essere 1000 mAh/g. Il campione CMK-8, sottoposto a cicli di carica e scarica a correnti crescenti, dimostra la conservazione di una elevata capacità specifica anche a correnti molto elevate. Inoltre, la capacità a C/10, superiore a 500 mAh/g, viene recuperata completamente dopo i cicli di carica e scarica a correnti superiori fino a 10C, dimostrando così una eccellente stabilità. Un’investigazione analoga verrà effettuata anche per il campione N-CMK-8, del quale si riporta in **Figura 31d** il comportamento nei primi 18 cicli ad una corrente C/10.

Preparazione di ossidi nanostrutturati innovativi per celle a ioni litio/sodio

Il permanganato di zinco (ZnMn₂O₄) è considerato un promettente materiale anodico in batterie agli ioni di litio per l’elevata capacità specifica e le caratteristiche di eco-compatibilità, abbondanza e basso costo dello

zincio e del manganese rispetto ad altri metalli di transizione utilizzati per questa applicazione, tra i quali cobalto e nichel. Questo lavoro si propone di sintetizzare lo spinello $ZnMn_2O_4$ con struttura mesoporosa ordinata ed elevata area superficiale, in modo da poter sfruttare queste proprietà per migliorare ed estendere l'interfaccia elettrodo/elettrolita e auspicabilmente migliorarne così le prestazioni elettrochimiche. La tecnica del nanocasting prevede di infiltrare le porosità di un modello solido, generalmente silice mesoporosa ordinata, con un precursore del materiale che si desidera ottenere. Seguono un trattamento termico di consolidamento della struttura e infine la rimozione dello stampo di silice [26].

Nel caso specifico si è scelto di effettuare un unico step di impregnazione (**Figura 32**), in cui i nitrati di zinco e manganese (in proporzione Zn:Mn=1:2), dopo essere stati macinati e dispersi in un solvente organico, sono sottoposti ad una reazione in refluxo, ad una temperatura di poco superiore al punto di fusione dei nitrati. Durante questo passaggio si promuove l'infiltrazione dei sali fusi all'interno delle porosità della silice. Successivamente, la miscela viene filtrata e le polveri, una volta seccate, saranno calcinate alla temperatura di 600°C , la quale assicura la formazione della struttura di tipo spinello. Infine, si è proceduto con la rimozione dello stampo di silice in una soluzione di idrossido di potassio (KOH).



Figura 32. Procedura di sintesi dell'ossido misto mesoporoso attraverso la tecnica del nanocasting, con un unico passaggio di infiltrazione.

L'ossido è stato sottoposto a caratterizzazione strutturale in modo da verificare la formazione e la conservazione della porosità ordinata in seguito alla rimozione della silice. Infatti, la fase di rimozione dello stampo rappresenta un passaggio cruciale della preparazione, in quanto la struttura in negativo della replica potrebbe non essere in grado di autosostenersi e dunque collassare. Per questo motivo i campioni sono stati analizzati con diffrazione a raggi X a basso angolo prima (as-synthesized, AS) e successivamente alla dissoluzione della silice con trattamento in KOH. Come si può osservare in **Figura 33a**, l'incremento dell'intensità del segnale di diffrazione del campione trattato con KOH rispetto all'ibrido $ZnMn_2O_4/SiO_2$ suggerisce il buon esito del processo di replicazione dello stampo e la conservazione della struttura porosa ordinata anche in seguito alla dissoluzione della silice. La diffrazione ad alto angolo, invece, è stata condotta per accertarsi dell'ottenimento della composizione desiderata nella fase di tipo spinello. Come si può osservare in **Figura 33b**, il pattern di diffrazione evidenzia dei picchi che corrispondono alla fase heterolite della composizione desiderata $ZnMn_2O_4$. Inoltre, si può confermare che il KOH non reagisce con l'ossido, dando vita a nuove fasi.

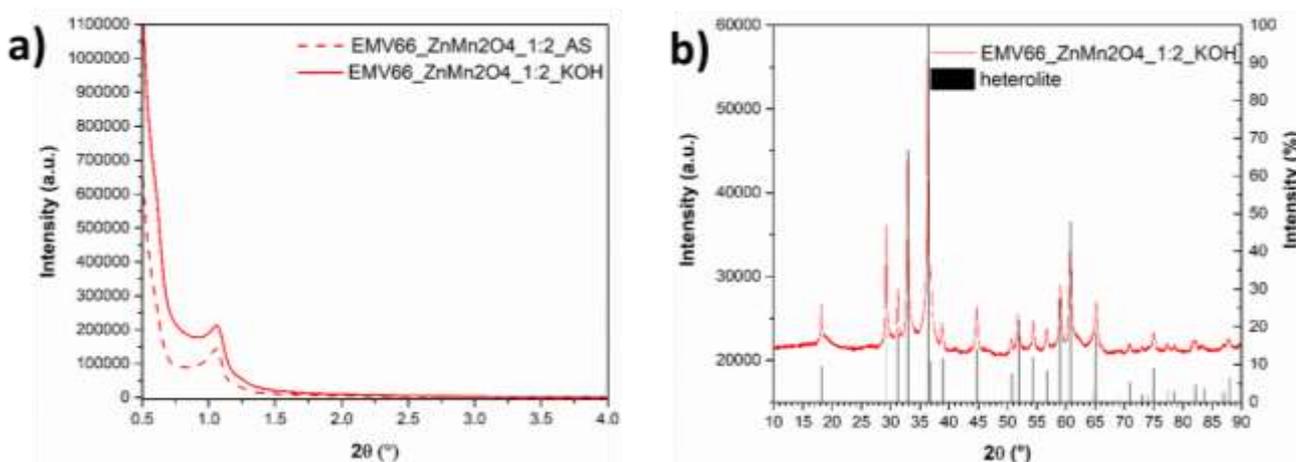


Figura 33. Pattern di diffrazione di raggi X da misure a basso angolo (a) e ad alto angolo (b).

Misure di adsorbimento e desorbimento di azoto a N₂ a 77K sono state effettuate per stimare l'area superficiale e determinare la distribuzione dimensionale dei pori. L'isoterma di tipo IV (Figura 34a) presenta un coppia di isteresi tipico di materiali contenenti mesopori. Il materiale presenta un'area superficiale specifica BET di 101 m²/g e un volume dei pori di 0.29 cm³/g ad una pressione relativa (p/p₀) di 0.95. Inoltre, la distribuzione dei pori calcolata sul ramo di adsorbimento con il metodo BJH evidenzia due popolazioni principali di circa 5 e 12 nm, rispettivamente.

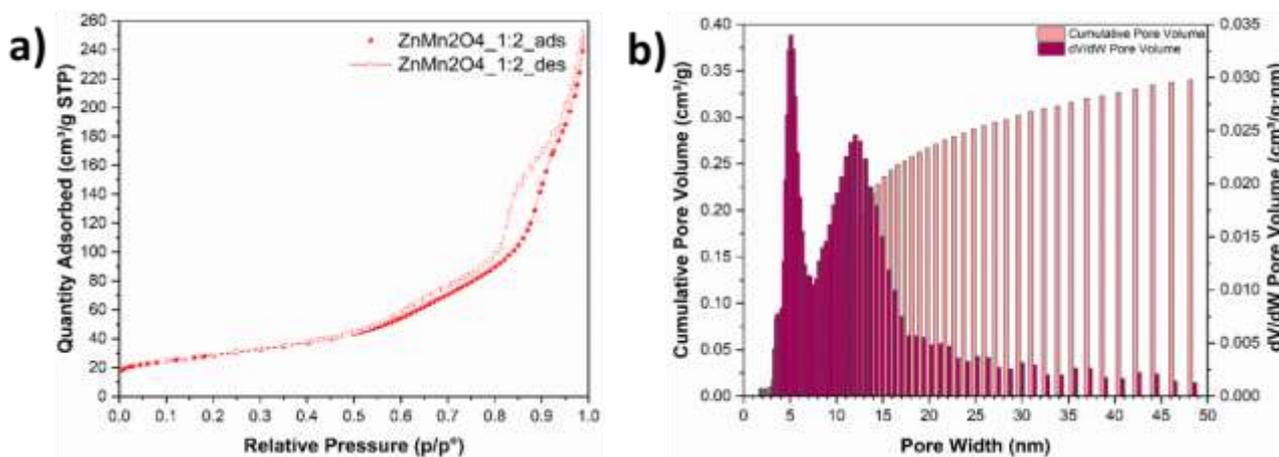


Figura 34. Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a 77 K (a) e distribuzione dimensionale dei pori (b).

Le caratterizzazioni strutturali consentono di confermare che la strategia di sintesi adottata ha consentito di ottenere un ossido misto della composizione desiderata ZnMn₂O₄ con architettura di pori ordinata e nell'intervallo dei mesopori (2-50 nm). Il proseguimento del lavoro prevederà l'impiego del materiale descritto come anodo in semicelle al litio o al sodio.

3 Conclusioni

Le batterie litio-ione sono realizzate impiegando materiali rari come lo stesso litio e il cobalto. La loro estrazione pone una serie di problemi economici, ambientali e, talvolta etici tanto che il World Economic Forum ha addirittura bollato il settore del cobalto come "un fallimento per i diritti umani". E' una situazione ben nota ai produttori di veicoli elettrici e una realtà come Tesla, ad esempio, compila ogni anno un report per una maggior trasparenza in merito alla sua catena di approvvigionamento di materiali rari. Questi sono alcuni dei motivi principali per cui la ricerca sta lavorando per trovare un sostituto al litio, indagando tra i materiali più disponibili sul pianeta.

Nel campo dell'accumulo elettrico dell'energia, la chimica del sodio è da tempo considerata una promettente tecnologia grazie all'utilizzo di materiali economici, abbondanti e sostenibili. Il suo principio di funzionamento e l'architettura cellulare sono identici a quelli delle batterie ricaricabili al litio. Il problema, per lungo tempo, è stata la densità energetica, ossia la quantità di energia che la batteria a ioni sodio era in grado di conservare. Non solo: non mostravano una durata di vita sufficiente a renderle credibili per applicazioni commerciali.

Per quanto riguarda le LIB, i materiali carboniosi ed in particolar la grafite sono tuttora la scelta principale per gli anodi commerciali; questo grazie alla loro relativamente alta capacità specifica reversibile, all'ottima conducibilità elettrica ed ai potenziali prossimi al litio metallico, oltre che ad un basso costo e ad una buona resistenza alla ciclazione. Esistono differenti tipologie di grafite: le più comuni ed economiche sono di tipo naturale o sono prodotte tramite la pirolisi di precursori polimerici o da idrocarburi. Nella fattispecie si dividono in soft carbons (SC) e hard carbons (HC). I primi sono ottenuti dalla pirolisi di liquidi ed hanno strutture difettive e non ordinate. Gli HC sono invece prodotti da precursori di tipo solido e richiedono temperature più elevate per grafitizzare (circa 2400 °C). In particolare, più è alta la temperatura di trattamento e minore è il contenuto di idrogeno residuo (sotto forma di C-H), garantendo così una migliore reversibilità per la capacità ed una minore isteresi durante i cicli di litiazione-delitiazione. Mentre in celle LIB, sia SC che HC possono essere impiegati come anodi, gli HC sono i materiali anodici di scelta per le celle NIB in quanto il catione sodio, di dimensioni maggiori, non intercala in strutture più ordinate, regolari e a strati. Da qui, lo studio che si è iniziato nel corso della prima annualità e che si è sviluppato in questa seconda relativo allo sviluppo di materiali carboniosi da impiegare in celle NIB, in particolare HC derivanti dalla conversione di materiali di scarto tramite carbonizzazione ad atmosfera controllata (biochar). In questo rapporto tecnico sono state trattate e analizzate le questioni riguardanti l'immagazzinamento di energia con particolare riferimento alla loro ecosostenibilità, fondamentale nei tempi moderni. L'obiettivo è stato quello di identificare materiali alternativi efficienti che possano essere utilizzati per produrre anodi per celle a ioni di sodio e che possano essere ecosostenibili e performanti allo stesso tempo. Questi materiali devono essere di origine biologica e avere una struttura in grado di inserire/deinserire reversibilmente ioni di sodio senza una degradazione significativa durante i cicli prolungati a temperatura ambiente.

Sono state identificate sei diverse biomasse (cioè, lolla di riso, caffè esausto, tè, cellulosa nanocristallina, olivo e mais) che potrebbero essere utilizzate per la produzione di anodi dopo la carbonizzazione sotto forma di biochar. Le materie prime sono state analizzate tramite FESEM per osservare la loro morfologia prima della carbonizzazione e/o dopo l'attivazione. La pirolisi in atmosfera controllata è stata impiegata per la carbonizzazione delle materie prime sotto forma di biochar. Tale processo termico converte le biomasse in carbone senza combustione perché si svolge in un'atmosfera controllata, povera di ossigeno ma ricca di azoto. I materiali ottenuti dalla pirolisi sono stati studiati da un punto di vista strutturale attraverso la spettroscopia Raman e XRD, nonché in termini di risposta elettrochimica generale in cella metallica di sodio con voltammetria ciclica e cicli galvanostatici. Gli spettri Raman hanno mostrato chiaramente che i materiali non sono altamente grafitizzati, ma piuttosto possiedono un discreto grado di disordine che è ottimale ai fini dell'inserimento reversibile dello ione sodio. La struttura amorfa è confermata anche dall'analisi XRD.

I risultati presentati in questo lavoro sono decisamente interessanti dal punto di vista dell'economia circolare e i materiali meritano sicuramente di essere ulteriormente studiati in quanto sono apparsi molto promettenti. L'ottimizzazione futura delle prestazioni dovrebbe concentrarsi sulla fase di attivazione per

aumentare l'area superficiale attiva e la conducibilità elettronica, migliorando così la densità energetica complessiva in uscita, sulla composizione dello slurry dell'elettrodo utilizzando leganti e solventi più ecologici come la carbossimetilcellulosa (CMC) invece del PVdF e l'acqua invece dell'NMP per abbassare ulteriormente il LCA, così come approfondire la conoscenza sulla preattivazione tramite pre-trattamento enzimatico per migliorare l'utilizzo del materiale attivo.

A latere di questa attività principale, si è proceduto a completare lo studio dei fenomeni di inserzione degli ioni alcalini nei materiali anodici a base di diossido di titanio (TiO_2), attività in corso da diverse annualità. Nello specifico, ci si è concentrati su TiO_2 anatasio, provvedendo ad un'indagine teorica relativa all'adsorbimento e alla migrazione di ioni Na^+ attraverso le terminazioni superficiali che ha permesso di spiegare le differenze in termini di attività rispetto ai processi reversibili di sodiazione/desodiazione.

Altra attività che si è da poco avviata nei nostri laboratori riguarda l'approfondimento di tali fenomeni in ossidi misti di metalli di transizione; nello specifico, si è selezionato l'ossido misto di Zn e Mn (i.e., ZnMn_2O_4), che è stato preparato tramite tecnica di *wetness impregnation* a partire da templati inorganici ed è stato caratterizzato dal punto di vista chimico-fisico ed il cui studio elettrochimico in celle a ioni di litio e/o ioni sodio è in fase di inizializzazione e sarà oggetto della prossima rendicontazione.

4 Riferimenti bibliografici

1. K.M. Abraham, "Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries", *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (2015), 830.
2. B. Scrosati, J. Hassoun, Y.K. Sun, "Lithium-ion batteries. A look into the future", *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), 3287-3295.
3. J.-M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, 414 (2001) 359.
4. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, " Li_xCoO_2 ", *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 783.
5. M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, "Lithium insertion into manganese spinels", *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461-472.
6. B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, "Electrical energy storage for the grid: a battery of choices", *Science*, 334 (2011), 928-935.
7. J.W. Choi, D. Aurbach, "Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities", *Nat. Rev. Mater.*, 1 (2016), 16013.
8. M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, "Sodium-ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* 23 (2003) 947-958.
9. 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.
10. D. Larcher, J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nat. Chem.*, 7 (2015), 19-29.
11. 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_2 nanotube arrays: Amorphous versus anatase TiO_2 ", *Nano Res.*, 10 (2017), 2891-2903.
12. 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_2 Nanotubes for Na-ion Batteries", *ACS Omega*, 3 (2018), 8440-8450.
13. A. Massaro, A.B. Muñoz-García, P. Maddalena, F. Bella, G. Meligrana, C. Gerbaldi, M. Pavone, "First-principles study of Na insertion at TiO_2 anatase surfaces: new hints for Na-ion battery design", *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 2745-2751.

14. G. Longoni, R.L. Pena Cabrera, S. Polizzi, M. D'Arienzo, C.M. Mari, Y. Cui, R. Ruffo, "Shape-Controlled TiO₂ Nanocrystals for Na-ion Battery Electrodes: The Role of Different Exposed Crystal Facets on the Electrochemical Properties", *Nano Lett.* 17 (2017) 992-1000.
15. R. Pode, "Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016) 1468-1485.
16. M.E. Lee, H.W. Kwak, H.-J. Jin, Y.S. Yun, "Waste beverage coffee-induced hard carbon granules for sodium-ion batteries", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (2019) 12734-12740.
17. D. Bharadwaj, P. Lundquist, S. Alstrom, "Carbon nanomaterial from tea leaves as an anode in lithium secondary batteries", *Asian J Exp Sci* 22 (2008) 89-93.
18. V. N. An, H. T. C. Nhan, T.D. Tap, T.T.T. Van, P. Van Viet, "Extraction of High Crystalline Nanocellulose from Biorenewable Sources of Vietnamese Agricultural Wastes" *Journal of Polymers and the Environment* (2020) 1-10.
19. H. Wei, K. Rodriguez, S. Rennecker, P.J. Vikesland, "Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites", *Environmental Science: Nano* 1 (2014) 302-316.
20. F. Cotana, G. Cavalaglio, "La valorizzazione energetica delle potature di olivo", *Ercole Olivario* (2008) 5.
21. M. Bartoli, M. Giorcelli, P. Jagdale, M. Rovere, A. Tagliaferro, M. Chae, D.C. Bressler, "Shape tunability of carbonized cellulose nanocrystals", *SN Applied Sciences* 1 (2019) 1661.
22. Q. Wang, X. Zhu, Y. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Bao, "Rice husk-derived hard carbons as high-performance anode materials for sodium-ion batteries", *Carbon* 127 (2018) 658-666.
23. A.C. Ferrari, J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical review B* 61 (2000) 14095.
24. R. Ibarrola, S. Shackley, J. Hammond, "Pyrolysis biochar systems for recovering biodegradable materials: A life cycle carbon assessment", *Waste Management* 5 (2012) 859-868.
25. A.-H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, "Taking Nanocasting One Step Further: Replicating CMK - 3 as a Silica Material", *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3489-3492.
26. X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz, "Protocol for the Nanocasting Method: Preparation of Ordered Mesoporous Metal Oxides", *Chem. Mater.* 29 (2017) 40-52.

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

FESEM = microscopia elettronica a scansione

GHG = gas ad effetto serra (Greenhouse Gases)

ICE = motori a combustione interna

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

NMP = N-metilpirrolidone

NPs = nanoparticelle

NTs = nanotubi

PBE = Perdew-Burke-Ernzerhof

PC = carbonato di propilene

PDOS = proiezione di densità degli stati

PVdF = polivinilidene fluoruro

SEI = Solid Electrolyte Interface layer

TGA = analisi termogravimetrica

UE = Unione Europea

VASP = Vienna ab initio simulation package

VC = vinilene carbonato

XRD = diffrazione a raggi X

6 Ringraziamenti

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 la fruttuosa collaborazione relativamente all'analisi *ab-initio* delle superfici in materiali a base di TiO₂ anatasio ed i relativi calcoli/modelling DFT.

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. E' 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 settimo 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 LiFePO₄ 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 >154 articoli di ricerca scientifica su riviste ISI (> 6700 citazioni totali, h-index 53, fonte SCOPUS 04/2021), 5 brevetti internazionali, 6 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: EU H2020 "SUNRISE" (2021-2025,

GA under agreement) 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.