



Ricerca di Sistema elettrico

## Preparazione e caratterizzazione di elettrodi a base di hard carbon preparato a partire da scarti alimentari

F. Nobili, G. Carbonari, H. Darjazi, M. Pasqualini, R. Tossici

## PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI ELETTRODI A BASE DI HARD CARBON PREPARATI A PARTIRE DA SCARTI ALIMENTARI

F. Nobili, G. Carbonari, H. Darjazi, M. Pasqualini, R. Tossici (Università degli Studi di Camerino)

Settembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi e caratterizzazione di anodi compositi basati su Si, Sn e carbone"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Camerino: Francesco Nobili

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE .....	5
2.1.1 Sintesi.....	5
2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche .....	5
2.1.3 Preparazione degli elettrodi e assemblaggio celle.....	6
2.2 ANODI A BASE DI HARD CARBON DERIVATO DA BUCCE DI MELA .....	6
2.2.1 Caratterizzazione strutturale a morfologica .....	6
2.2.2 Preparazione degli elettrodi.....	7
2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica .....	7
2.3 ANODI A BASE DI HARD CARBON DERIVATO DA BUCCE DI BANANA .....	8
2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica .....	8
2.3.2 Preparazione degli elettrodi.....	9
2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica .....	9
2.4 ANODI A BASE DI HARD CARBON DERIVATI DA BUCCE DI PATATA .....	10
2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica .....	10
2.4.2 Preparazione degli elettrodi.....	11
2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica .....	11
2.5 ANODI A BASE DI HARD CARBON DERIVATI DA PANNOCCHIE DI MAIS .....	13
2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica .....	13
2.5.2 Preparazione degli elettrodi.....	14
2.5.3 Caratterizzazione elettrochimica .....	14
2.6 ANODI A BASE DI HARD CARBON DERIVATI DA FONDI DI CAFFÈ.....	15
2.6.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica .....	15
2.6.2 Preparazione degli elettrodi.....	16
2.6.3 Caratterizzazione elettrochimica .....	16
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	18
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

## Sommario

Dato l'elevato costo e la scarsa disponibilità del litio e dei suoi sali, insieme ad un'ancora non chiara strategia per il suo recupero da batterie esauste, negli ultimi anni la ricerca sta cercando alternative alle batterie Li-ione. La grande disponibilità del sodio e dei suoi sali ha permesso di sintetizzare e ottimizzare materiali in grado di accumulare ioni  $\text{Na}^+$  nella loro struttura o alla loro superficie. Il maggiore raggio dello ione  $\text{Na}^+$  rispetto al  $\text{Li}^+$  non permette però di utilizzare alcuni dei più comuni materiali anodici come la grafite, che per via della sua struttura ordinata non è in grado di intercalare questo ione. Per questo motivo, i materiali anodici più studiati negli ultimi anni per le batterie Na-ione (NIBs) sono gli hard carbon. In questo rapporto sono presentate le caratterizzazioni strutturale, morfologica ed elettrochimica preliminare, in termini di prestazioni in carica/scarica, di alcuni hard carbon sintetizzati a partire da scarti alimentari e biomasse. È inoltre mostrato come l'utilizzo di diversi binder permette di ottimizzare le formulazioni elettrodiche. In particolare, binder acquosi come il sale sodico della carbossimetilcellulosa (Na-CMC) possono sostituire il più tradizionale, ma anche più costoso e tossico, Polivinilidenfluoruro (PVdF) senza compromettere le prestazioni degli elettrodi. In particolare, è mostrato come gli hard carbon derivati da bucce di patate e fondi di caffè possano fornire le migliori prestazioni in carica e scarica, con capacità fino a  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  a regimi 1C, valori molto vicini ai migliori risultati riportati in letteratura.

## 1 Introduzione

Attualmente, le batterie ricaricabili Na-ione rappresentano una delle tecnologie alternative più promettenti per applicazioni stazionarie rispetto alle batterie Li-ione, grazie alle illimitate risorse di sodio, il basso costo e la reattività chimica simile a quella del litio [1].

Tuttavia, mentre per i catodi sono stati identificati una grande varietà di analoghi del litio, la ricerca di adeguati anodi costituisce ancora la principale sfida per le batterie Na-ione. Un esempio è rappresentato dalla grafite che, pur essendo l'anodo tipicamente più utilizzato per le batterie Li-ione commerciali, non è un materiale anodico idoneo per l'inserzione di ioni  $\text{Na}^+$  a causa del loro raggio ionico più grande rispetto a quello degli ioni  $\text{Li}^+$  [2,3].

Per questo motivo altri materiali carboniosi, caratterizzati da strati di grafene orientati casualmente e con un minore grado di cristallinità, sono stati ampiamente studiati. In particolare gli anodi a base di hard carbon sono considerati promettenti per questo tipo di batterie poiché mostrano una capacità reversibile dell'ordine di  $250\text{--}300 \text{ mAh g}^{-1}$ , un basso potenziale di lavoro contro  $\text{Na}^+/\text{Na}$  ed un'elevata stabilità ciclica a lungo termine [4,5]. L'inserzione/estrazione degli ioni  $\text{Na}^+$  in questi carboni non avviene attraverso un meccanismo ad intercalazione ma con un meccanismo definito "house of cards", in cui prima gli ioni  $\text{Na}^+$  vengono inseriti tra fogli di grafene paralleli e successivamente vanno a riempire i pori della struttura carboniosa disordinata [6,7].

Nonostante tali materiali vengano spesso prodotti dalla combustione del saccarosio, attualmente la ricerca sta focalizzando l'attenzione sulla sintesi di hard carbon a partire da precursori derivati dalla biomassa allo scopo non solo di migliorare le prestazioni delle batterie Na-ione, ma anche di diminuire i costi e ridurre le grandi quantità di rifiuti derivata da biomassa prodotti ogni anno [8–11].

Il presente rapporto tecnico descrive la sintesi e i risultati ottenuti dalla caratterizzazione elettrochimica in semicelle Na-ione di anodi hard carbon preparati a partire da scarti alimentari quali bucce di mele, banane e patate, pannocchie di mais e fondi di caffè come precursori.

Dopo la descrizione della procedura di sintesi utilizzata per realizzare gli hard carbon, per ognuno dei materiali sintetizzati, le attività svolte sono presentate come segue:

- (1) caratterizzazione chimico-fisica dei materiali;
- (2) preparazione degli elettrodi;
- (3) caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi in semicelle Na-ione.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

#### 2.1.1 Sintesi

Tutte le polveri sono state sintetizzate utilizzando lo stesso metodo di sintesi. In particolare, per ciascun precursore derivante dalla biomassa, sono stati pesati circa 160 g di materiale e messi ad essiccare in stufa per 72h a  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dopo macinazione in un mortaio d'agata, le polveri sono state disperse in 105 g di  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$  (85 wt. %) per 3 giorni ottenendo delle sospensioni che sono state successivamente filtrate e lavate con acqua ultrapura fino ad ottenere un pH neutro. Dopo un ulteriore essiccamento in stufa a  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  per una notte, ciascun materiale è stato calcinato in un forno tubolare a  $T = 970 \text{ }^\circ\text{C}$  per 6 h in atmosfera di Ar (velocità di riscaldamento =  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) e successivamente messo in una giara d'agata con palline di agata per il ball-milling ad una velocità di 400 rpm per 3h al fine di ottenere particelle più piccole.

#### 2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche

Le strutture cristalline dei materiali sono state caratterizzate mediante diffrazione di raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips equipaggiato con una sorgente Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda = 1.504 \text{ \AA}$ ) e geometria Bragg-Brentano nel range  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ . Le morfologie dei materiali utilizzati sono state caratterizzate mediante

microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Zeiss Sigma 300 - Field Emission SEM con colonna Gemini, equipaggiato con detector EDX Bruker QUANTAX.

### 2.1.3 Preparazione degli elettrodi e assemblaggio celle

Tutti gli elettrodi per celle Na-ione sono stati realizzati utilizzando sia il Polivinilidenfluoruro (PVDF, Sigma-Aldrich, M.W.=53400) che il sale di sodio della Carbossimetilcellulosa (Na-CMC, Sigma-Aldrich, M.W.=25000, D.S.=0.9) come binder al fine di verificare quale determini le migliori prestazioni elettrochimiche. In particolare, gli slurry sono stati preparati disperdendo il materiale attivo, il carbone conduttivo (Super C65) e il binder in N-metil-2-pirrolidone (NMP) nel caso del PVDF e in H<sub>2</sub>O ultrapura nel caso della CMC. Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Al metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 150 µm. Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a T = 50 °C per circa 2h. Tutti gli elettrodi sono stati testati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok, utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante (diametro 9 mm), dischi di Na metallico (diametro 9 mm) come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento, dischi di fibra di vetro Whatman GF-A come separatore. Si è utilizzato come elettrolita una soluzione di NaClO<sub>4</sub> 1M in EC:PC 1:1 v/v. Le misure elettrochimiche sono state eseguite su workstation VMP-2, VMP-3, SP-150 della Bio-Logic, utilizzando il software di controllo EC-Lab. Tutti i potenziali sono riferiti alla coppia Na<sup>+</sup>/Na.

## 2.2 Anodi a base di hard carbon derivato da bucce di mela

### 2.2.1 Caratterizzazione strutturale a morfologica

La Figura 1 mostra la caratterizzazione strutturale del materiale, sintetizzato come descritto nel paragrafo 2.1.1, attraverso la tecnica XRD. Il diffrattogramma XRD è caratterizzato da due picchi allargati, tipici dei materiali hard carbon, che ne confermano la natura amorfa.

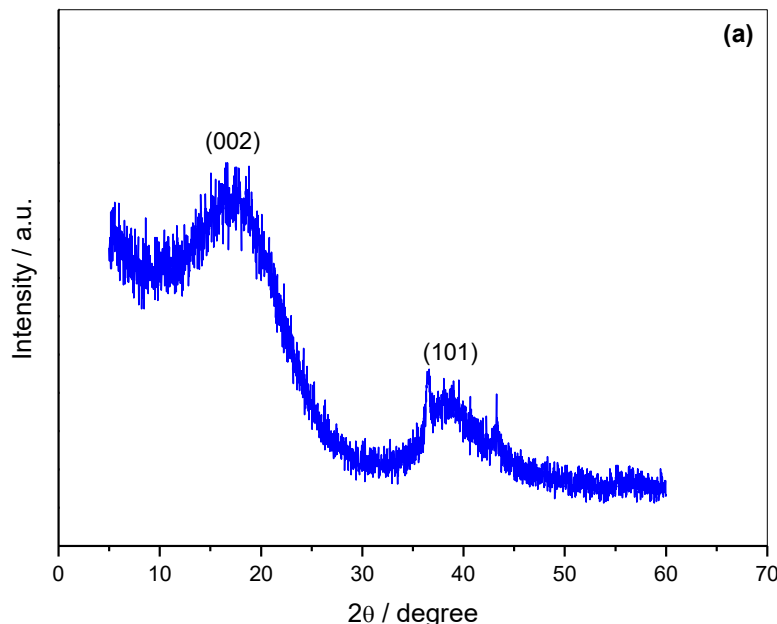


Figura 1. Caratterizzazione XRD del materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di mela.

Per valutare le dimensioni delle particelle e la loro omogeneità, è stata eseguita una caratterizzazione morfologica tramite SEM (Figura 2). Dalle micrografie, ottenute a due differenti ingrandimenti (5000X e 15000X), è possibile osservare che la grandezza delle particelle non è omogenea e sono presenti molti agglomerati.

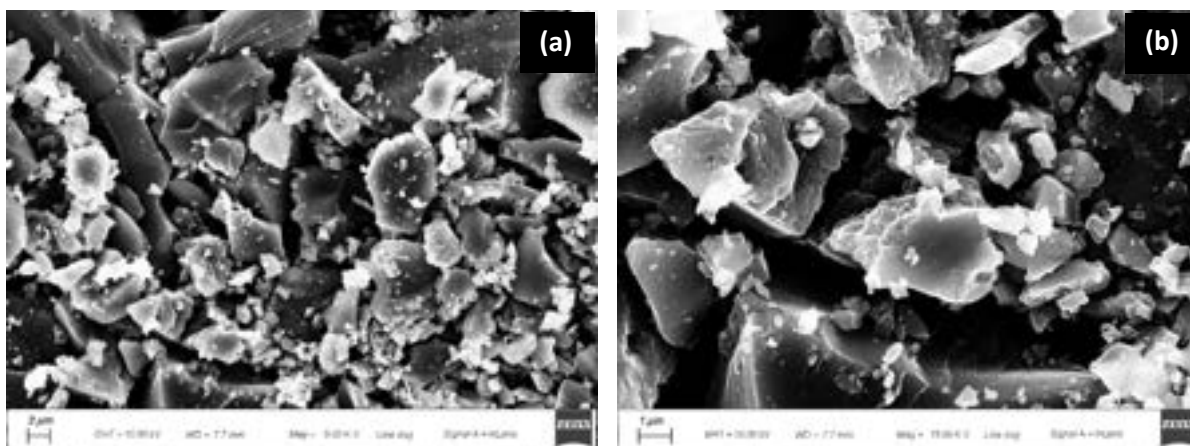


Figura 2. Micrografie SEM del materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di mela a 5000x (a) e 15000x (b).

### 2.2.2 Preparazione degli elettrodi

Per il materiale hard carbon derivato dalle bucce di mela (APDHC), sono stati preparati due slurry, uno con il PVdF e uno con la CMC, come descritto nel paragrafo 2.1.3. Le due formulazioni sono riportate in Tabella 1.

	PVDF	Na-CMC
APDHC	80%	80%
SuperC65	10%	10%
Binder	10%	10%

Tabella 1. Composizione degli elettrodi APDHC.

### 2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica

Gli elettrodi sono stati testati tramite protocollo GCPL nelle stesse condizioni, sia attraverso 100 cicli a C/5 sia con il test di rate capability, applicando una velocità di corrente crescente ogni 5 cicli (C/5, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C) seguito da 100 cicli a 1C per valutare la ritenzione della capacità. I cicli di carica e scarica sono stati effettuati nell'intervallo di potenziale  $0.002 < E \text{ (V)} < 3.0$ . La corrente applicata per i cicli galvanostatici è stata calcolata sulla base del peso dell'elettrodo e della capacità teorica del materiale ( $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $1C = 300 \text{ mA g}^{-1}$ ). La Figura 2 mostra il confronto tra le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi con entrambi i binder a C/5. Dai risultati ottenuti, è possibile osservare che gli elettrodi con la CMC presentano una capacità specifica più elevata rispetto a quelli con il PVDF ma una minore stabilità durante i cicli. Inoltre, entrambi gli elettrodi presentano un'elevata capacità irreversibile al primo ciclo, dovuta alla formazione dello strato di passivazione sulla superficie degli elettrodi.

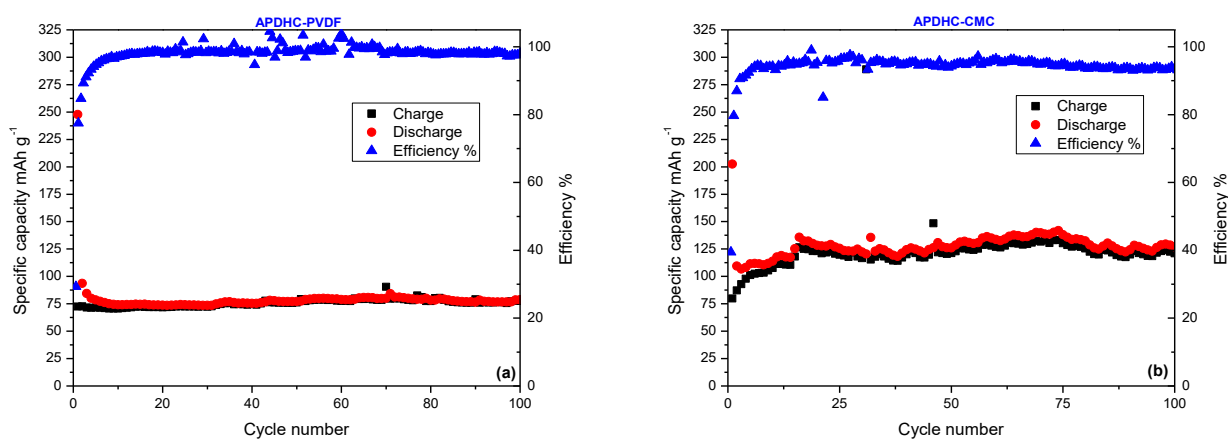


Figura 3. Prestazioni in carica/scarica a C/5 degli elettrodi APDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

Il test di rate capability (Figura 4) mostra migliori prestazioni elettrochimiche degli anodi hard carbon APDHC con il PVDF. Infatti, nonostante in entrambi gli elettrodi la capacità specifica diminuisca all'aumentare della velocità di corrente applicata, nel caso del PVDF sono stati ottenuti valori di capacità in scarica di 19 mAh g<sup>-1</sup>, 12 mAh g<sup>-1</sup> e 5mAh g<sup>-1</sup> a 5C, 10C e 20C, rispettivamente mentre gli elettrodi con la CMC mostrano capacità di inserzione di 10 mAh g<sup>-1</sup>, 4 mAh g<sup>-1</sup> e 1 mAh g<sup>-1</sup> alle stesse C-rate. Durante gli ultimi 100 cicli a 1C, le capacità vengono recuperate e rimangono costanti fino alla fine dell'esperimento per entrambi gli elettrodi, con valori di capacità in scarica all'ultimo ciclo di 45 mAh g<sup>-1</sup> nel caso del PVDF e 30 mAh g<sup>-1</sup> per gli elettrodi con la CMC. Le prestazioni ottenute con entrambi i binder non sono comunque promettenti per una applicazione pratica in celle Na-ione, in quanto largamente inferiori ai valori di riferimento di circa 250-300 mAh g<sup>-1</sup>.

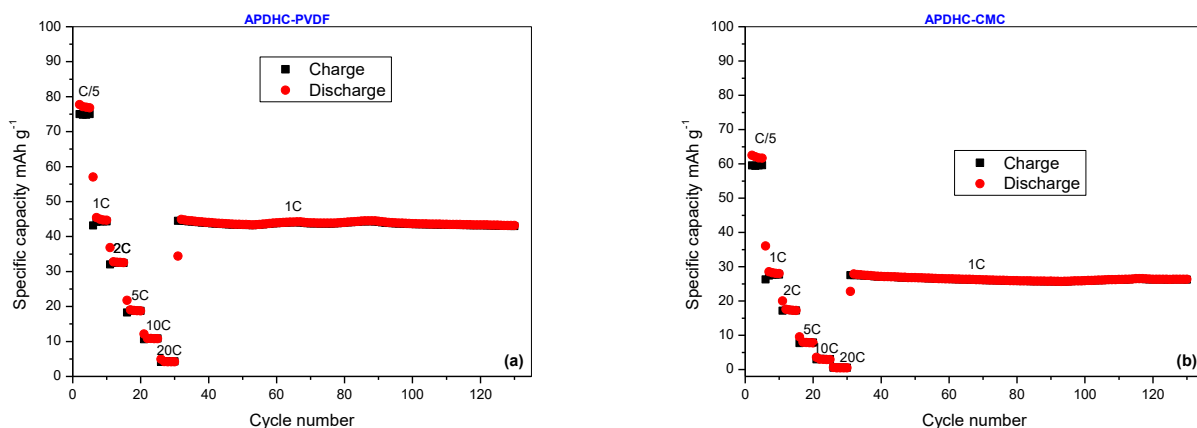


Figura 4. Test di rate capability per gli elettrodi APDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

## 2.3 Anodi a base di hard carbon derivato da bucce di banana

### 2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La caratterizzazione strutturale del materiale, sintetizzato come descritto nel paragrafo 2.1.1, è stata effettuata tramite XRD, ottenendo risultati simili a quelli osservati per gli hard carbon preparati a partire dalle bucce di mela. Infatti, anche in questo caso, il diffrattogramma XRD è caratterizzato dai due picchi allargati (002) e (101) che ne confermano la natura amorfa.

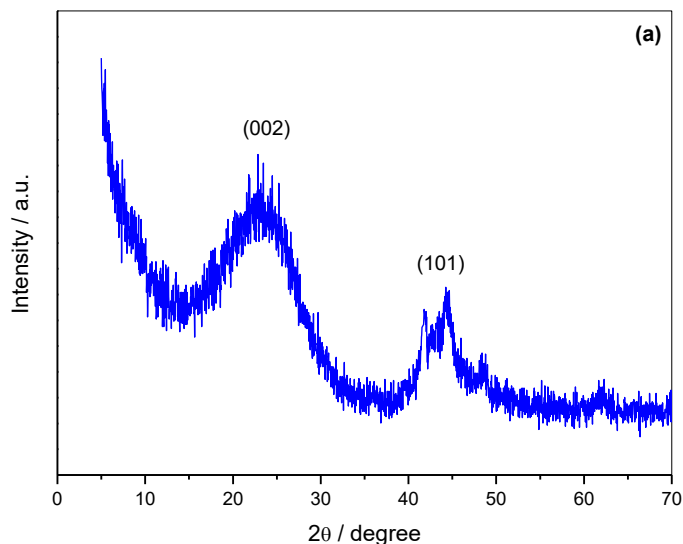


Figura 5. Caratterizzazione XRD del materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di banana.

Dalle immagini ottenute al SEM a 5000 e 20000 ingrandimenti (Figura 6 a-b), è possibile notare che le particelle del campione sono distribuite in maniera piuttosto uniforme, con tendenza a formare alcuni agglomerati.

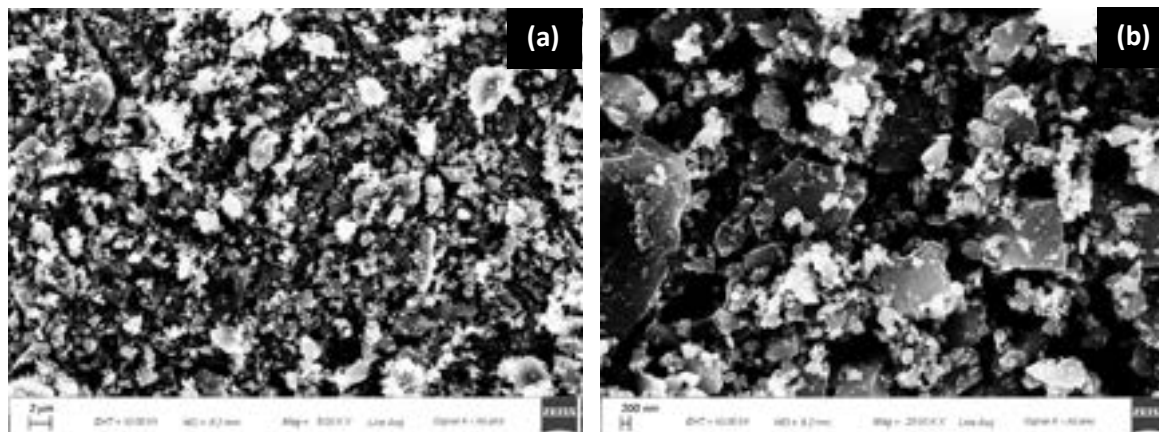


Figura 6. Micrografie SEM del materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di banana a 5000x (a) e 20000x (b).

### 2.3.2 Preparazione degli elettrodi

Per il materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di banana (BPDHC), sono stati preparati due slurry, uno con il PVDF e uno con la CMC, le cui composizioni sono riportate in Tabella 2.

	PVDF	Na-CMC
<b>BPDHC</b>	80%	80%
<b>SuperC65</b>	10%	10%
<b>Binder</b>	10%	10%

Tabella 2. Composizione degli elettrodi BPDHC.

### 2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica

Gli elettrodi sono stati testati tramite protocollo GCPL nelle stesse condizioni, sia attraverso 100 cicli a C/5 sia con il test di rate capability (C-rate = C/5, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C) seguito da 100 cicli a 1C. I cicli di carica e scarica sono stati effettuati nell'intervallo di potenziale  $0.002 < E \text{ (V)} < 3.0$ . La corrente applicata per i cicli galvanostatici è stata calcolata sulla base del peso dell'elettrodo e della capacità teorica del materiale ( $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $1C = 300 \text{ mA g}^{-1}$ ). La Figura 7a mostra l'evoluzione della capacità specifica e dell'efficienza in funzione del numero dei cicli per l'elettrodo BPDHC con il PVDF. Tale elettrodo esibisce una capacità irreversibile iniziale di inserzione e de-inserzione di  $388 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $203 \text{ mAh g}^{-1}$ , rispettivamente, che risulta in una perdita di capacità irreversibile (ICL) al primo ciclo di  $185 \text{ mAh g}^{-1}$ . Inoltre, nonostante la capacità tenda a diminuire durante i primi cicli, l'elettrodo mostra un'elevata stabilità ciclica con una ritenzione di capacità dell'81% all'ultimo ciclo. Considerando l'elettrodo BPDHC con la CMC (Figura 7b), i valori della capacità specifica sono più bassi rispetto a quelli ottenuti con il PVDF, con una ritenzione di capacità del 78% rispetto alla capacità reversibile iniziale.

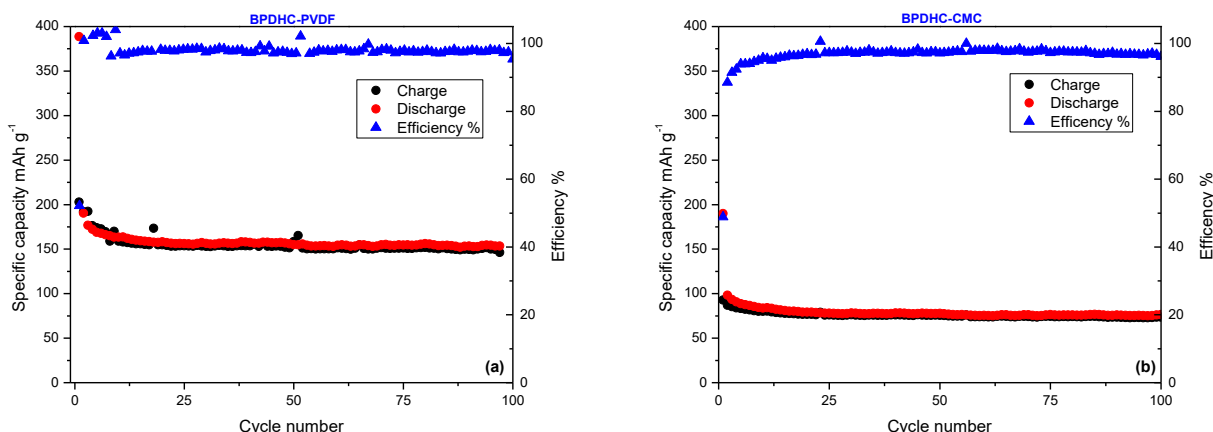


Figura 7. Prestazioni in carica/scarica a C/5 degli elettrodi BPDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

Gli elettrodi sono stati ulteriormente analizzati con il test della rate capability (Figura 8). Tuttavia, dai risultati ottenuti è possibile osservare che nonostante i valori di capacità siano simili a correnti pari a C/5, 1C, 2C e durante gli ultimi 100 cicli a 1C, l’elettrodo con la CMC mostra migliori prestazioni elettrochimiche alle correnti più elevate. Anche in questo caso, le prestazioni in termini di capacità ottenute con entrambi i binder non sono comunque in linea con i valori attesi per una applicazione pratica in celle Na-ione.

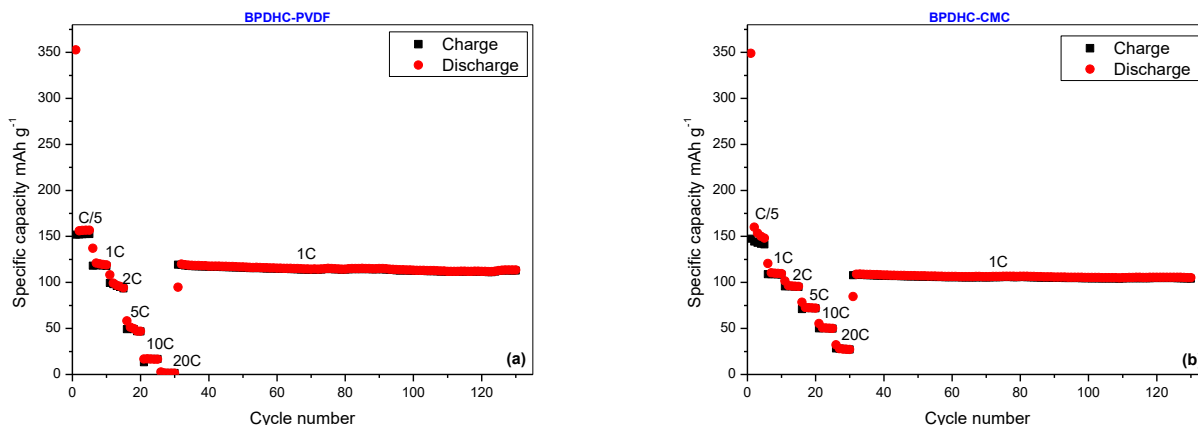


Figura 8. Test di rate capability per gli elettrodi BPDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

## 2.4 Anodi a base di hard carbon derivati da bucce di patata

### 2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione strutturale tramite XRD della polvere, sintetizzata a partire dalle bucce di patata, confermano la natura amorfa del materiale in quanto il diffrattogramma XRD (Figura 9) mostra i due tipici picchi di diffrazione da carbone amorfo osservati anche negli altri materiali sintetizzati. Per valutare le dimensioni delle particelle del materiale sintetizzato e la sua omogeneità, è stata eseguita una caratterizzazione morfologica tramite SEM. Dalle immagini, ottenute a due differenti ingrandimenti, (Figura 10 a-b), si può notare che le particelle sono uniformemente distribuite nel campione e hanno dimensioni nanometriche.

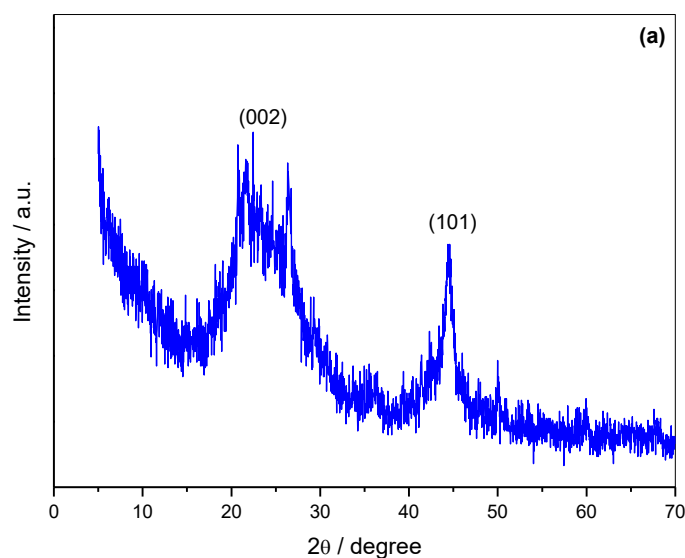


Figura 9. Caratterizzazione XRD del materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di patata.

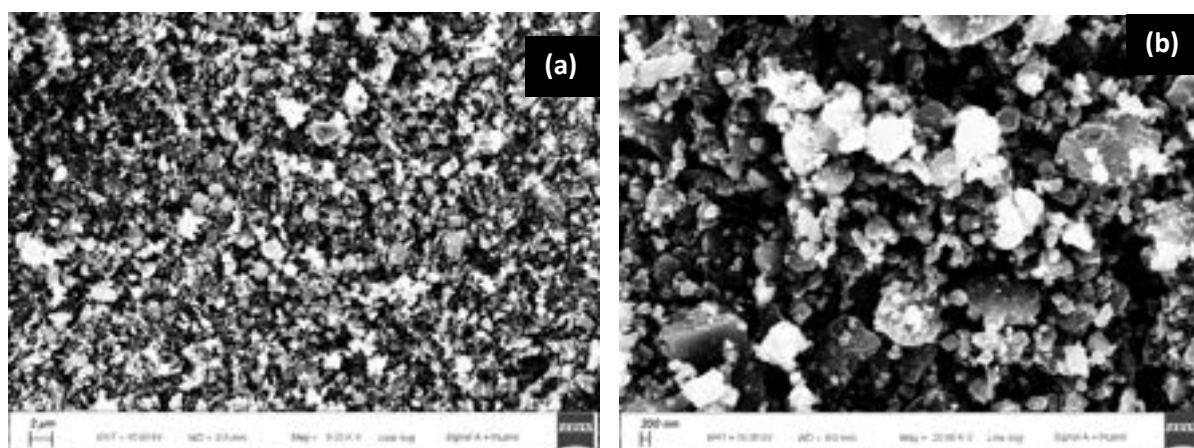


Figura 10. Micrografie SEM del materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di patata a 5000x (a) e 20000x (b).

#### 2.4.2 Preparazione degli elettrodi

Per il materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di patata (PPDHC), sono stati preparati due slurry con entrambi i binder, la cui composizione percentuale è riportata in Tabella 3.

	PVDF	Na-CMC
<b>PPDHC</b>	80%	80%
<b>SuperC65</b>	10%	10%
<b>Binder</b>	10%	10%

Tabella 3. Composizione degli elettrodi PPDHC.

#### 2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica

Le prestazioni elettrochimiche di entrambi gli elettrodi sono state inizialmente valutate tramite protocollo GCPL con 100 cicli a C/5 nell'intervallo di potenziale  $0.002 < E \text{ (V)} < 3.0$ . La corrente applicata per i cicli galvanostatici è stata calcolata sulla base del peso dell'elettrodo e della capacità teorica del materiale ( $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $1C = 300 \text{ mA g}^{-1}$ ). I risultati del comportamento elettrochimico durante i cicli per entrambi gli elettrodi sono riportati nella Figura 11, in cui è possibile osservare che le prestazioni elettrochimiche del materiale attivo non sono influenzate dal binder utilizzato. Infatti, gli elettrodi mostrano una capacità di

inserzione reversibile iniziale di 237 mAh g<sup>-1</sup> con il PVDF e di 238 mAh g<sup>-1</sup> con la CMC e, dopo i primi dieci cicli, i valori rimangono abbastanza costanti durante la ciclazione (circa 170 mAh g<sup>-1</sup> dopo 100 cicli), indicando una buona stabilità ciclica a lungo termine degli anodi di hard carbon preparati con entrambi i binder.

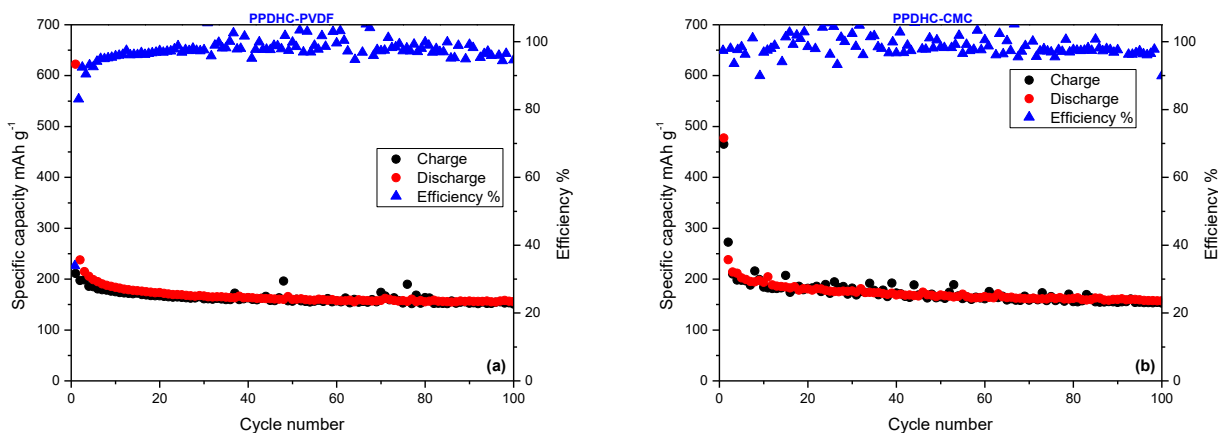


Figura 11. Prestazioni in carica/scarica a C/5 degli elettrodi PPDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

Il comportamento degli elettrodi è stato ulteriormente caratterizzato combinando il test della rate capability con quello della ritenzione della capacità (Figura 12), applicando lo stesso protocollo già descritto in precedenza.

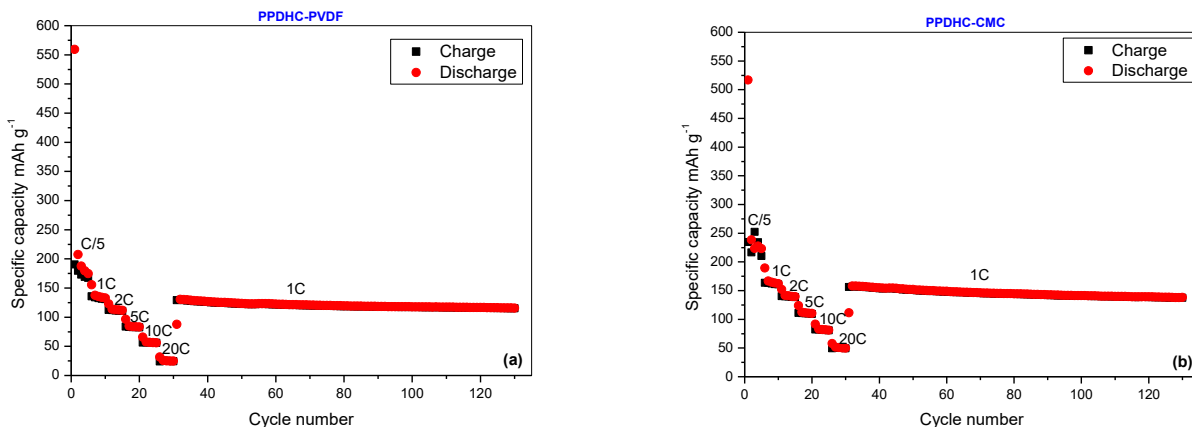


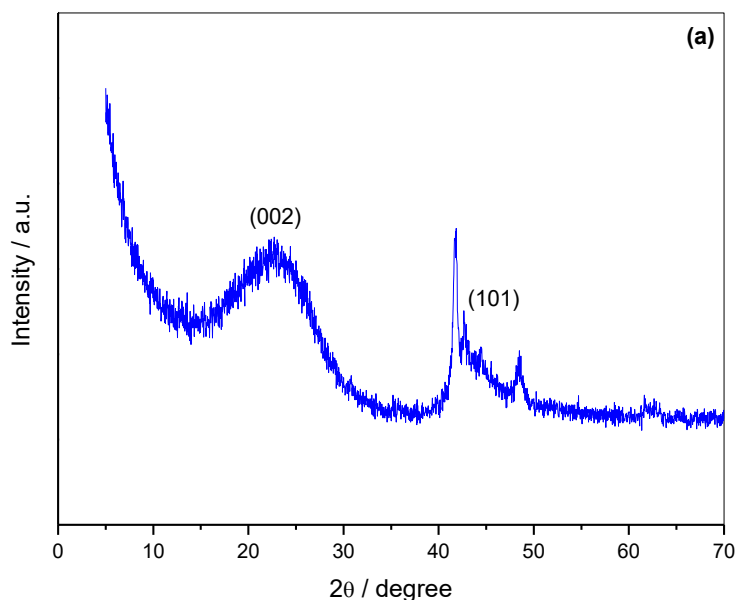
Figura 12. Test di rate capability per gli elettrodi PPDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

Dai risultati ottenuti, è possibile notare che l'elettrodo con la CMC mostra capacità più elevate ad ogni C-rate rispetto a quello con il PVDF, con valori di 90 mAh g<sup>-1</sup> e di 57 mAh g<sup>-1</sup> durante il primo ciclo in scarica a 10C e 20C, rispettivamente. Per entrambi gli elettrodi, l'elevata stabilità osservata nel precedente test viene confermata durante gli ultimi 100 cicli a 1C, in cui si ha una ritenzione di capacità all'ultimo ciclo dell'88% con il PVDF e dell'87% con la CMC. Rispetto agli hard carbon precedenti, derivati da bucce di mela (APDHC) e di banana (BPDHC) i risultati sono decisamente migliori (dell'ordine dei 200 mAh g<sup>-1</sup> di capacità a C/5 vs. 125-150 mAh g<sup>-1</sup> ottenuti nelle migliori condizioni, e migliori rate capability e ritenzione di capacità), suggerendo che una ottimizzazione delle tecniche di sintesi e di preparazione degli elettrodi può portare ad avvicinare ulteriormente il benchmark di 250-300 mAh g<sup>-1</sup>.

## 2.5 Anodi a base di hard carbon derivati da pannocchie di mais

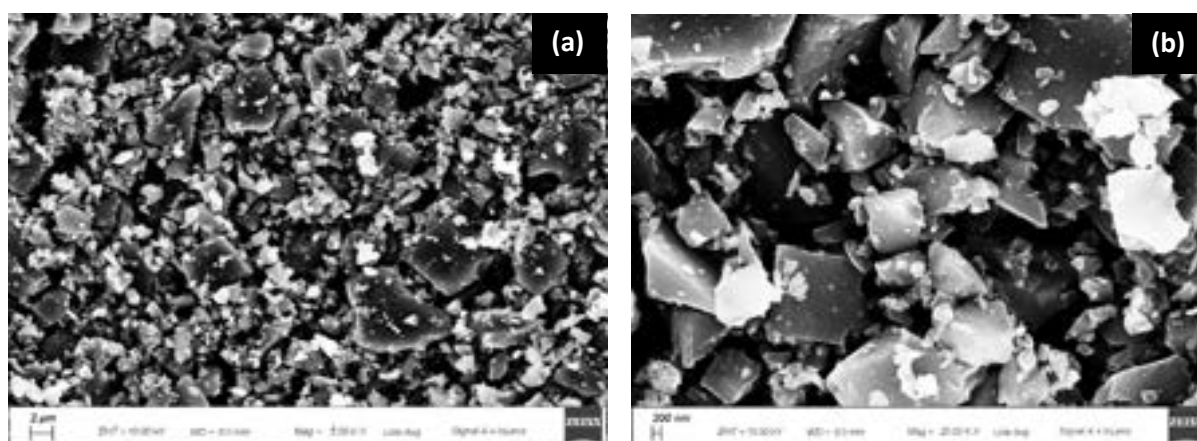
### 2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

Il materiale hard carbon sintetizzato dalle pannocchie di mais come descritto nel paragrafo 2.1.1 è stato caratterizzato con la tecnica XRD per valutarne la struttura. Il diffrattogramma XRD mostra i classici picchi allargati da materiale amorfo, con aggiunta di alcuni picchi cristallini derivanti da impurezze e/o residui di sintesi non identificati.



**Figura 13. Caratterizzazione XRD del materiale hard carbon ottenuto dalle bucce di patata.**

Dalla caratterizzazione morfologica tramite SEM (Figura 14), è possibile osservare che il materiale è molto disomogeneo e contiene particelle piuttosto grandi. Nonostante sia stato macinato sia manualmente che attraverso il ball-milling, non è stato possibile ottenere un materiale attivo finemente polverizzato.



**Figura 14. Micrografie SEM di hard carbon ottenuto da pannocchie di mais a 5000x (a) e 20000x (b).**

### 2.5.2 Preparazione degli elettrodi

Per il materiale hard carbon ottenuto dalle pannocchie di mais (CCDHC), sono stati preparati due slurry, uno con il PVdF e uno con la CMC, come descritto nel paragrafo 2.1.3. Le due formulazioni sono riportate in Tabella 4.

	PVDF	Na-CMC
CCDHC	80%	80%
SuperC65	10%	10%
Binder	10%	10%

Tabella 4. Composizione degli elettrodi CCDHC.

### 2.5.3 Caratterizzazione elettrochimica

Entrambi gli elettrodi sono stati inizialmente testati tramite protocollo GCPL con 100 cicli a C/5 nell'intervallo di potenziale  $0.002 < E \text{ (V)} < 3.0$ . La corrente applicata per i cicli galvanostatici è stata calcolata sulla base del peso dell'elettrodo e della capacità teorica del materiale ( $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $1C = 300 \text{ mA g}^{-1}$ ). L'elettrodo CCDHC con il PVDF (Figura 15a) presenta una capacità di inserzione reversibile iniziale di  $107 \text{ mAh g}^{-1}$  che tende a diminuire durante la ciclazione fino ad arrivare a  $83 \text{ mAh g}^{-1}$  all'ultimo ciclo mentre l'elettrodo CCDHC con la CMC (Figura 15b) mostra migliori prestazioni elettrochimiche in termini di capacità. Infatti, in questo caso, la capacità di scarica reversibile iniziale è di  $167 \text{ mAh g}^{-1}$  e i valori rimangono al di sopra di  $120 \text{ mAh g}^{-1}$  per tutta la durata dell'esperimento.

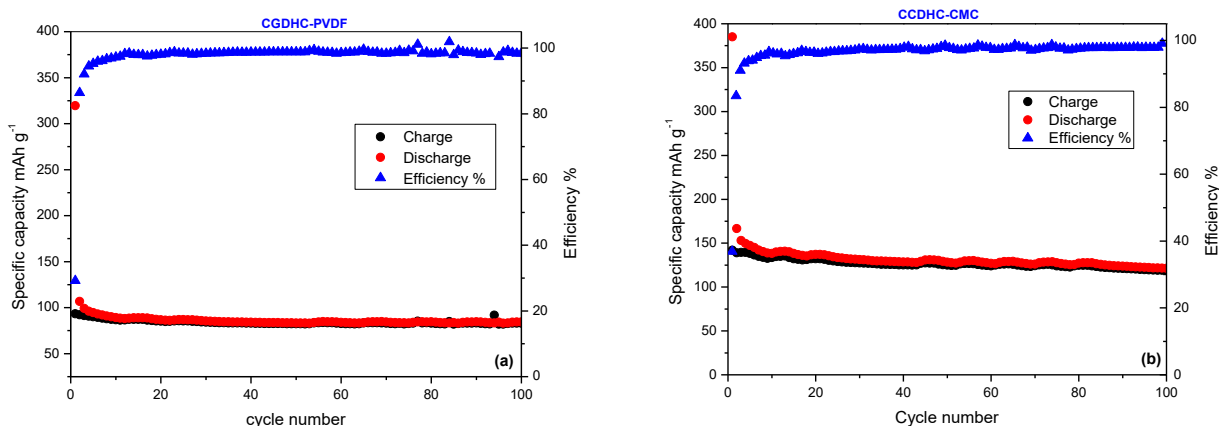
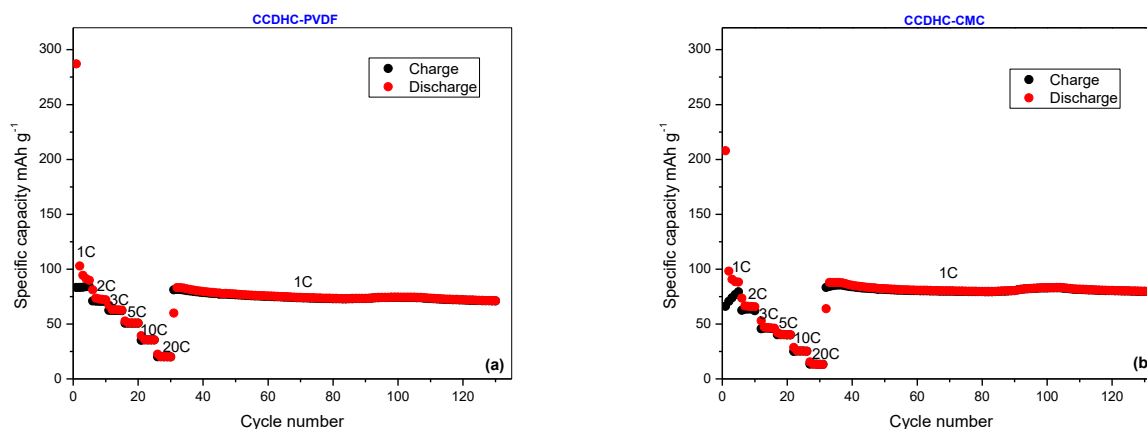


Figura 15. Prestazioni in carica/scarica a C/5 degli elettrodi CCDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

Gli elettrodi sono stati inoltre analizzati con il test della rate capability, applicando diverse velocità di corrente (C-rate: 1C, 2C, 3C, 5C, 10C e 20C) e poi riportando gli elettrodi alle condizioni iniziali con 100 cicli a 1C. I risultati, riportati in Figura 16, mostrano che, a correnti più elevate, le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi sono molto simili. Infatti, l'elettrodo con il PVDF esibisce una capacità reversibile iniziale di  $103 \text{ mAh g}^{-1}$  che raggiunge valori di  $53 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $39 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $23 \text{ mAh g}^{-1}$  durante il primo ciclo a 5C, 10C e 20C, che corrisponde rispettivamente al 51%, 38% e 22% della capacità reversibile iniziale mentre, con la CMC, il materiale attivo presenta una capacità di inserzione reversibile iniziale di  $98 \text{ mAh g}^{-1}$  che arriva a  $42 \text{ mAh g}^{-1}$  a 5C,  $29 \text{ mAh g}^{-1}$  a 10C e  $16 \text{ mAh g}^{-1}$  a 20C. Tuttavia, per entrambi gli elettrodi, le capacità di carica e scarica vengono recuperate quando le celle vengono riportate alle condizioni iniziali e i valori rimangono piuttosto costanti fino alla fine dell'esperimento, indicando un'elevata stabilità ciclica con entrambi i binder, ma prestazioni sicuramente migliori utilizzando binder CMC. Pur essendo molto stabili, anche in questo caso, come per gli anodi APDHC e BPDHC, le prestazioni non sono comunque in linea con quelle attese per anodi commerciali ( $250\text{-}300 \text{ mAh g}^{-1}$ ) né con quelle riscontrate utilizzando l'hard carbon PPDHC.

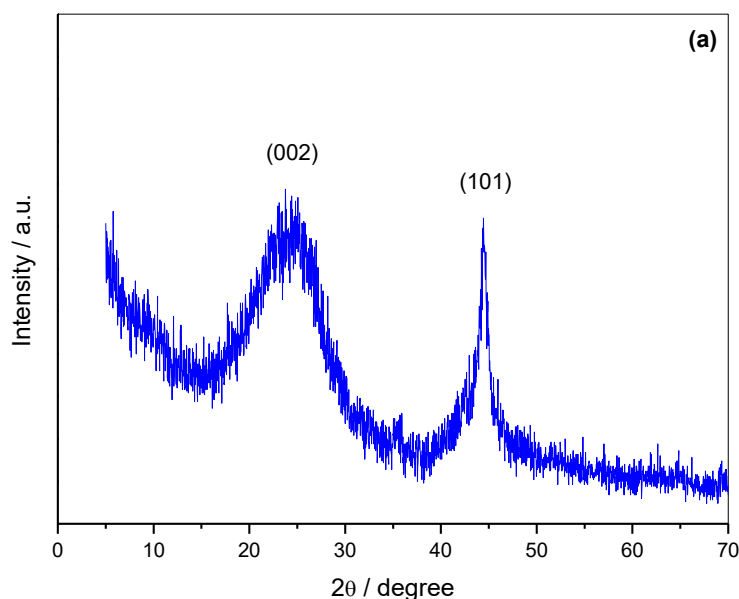


**Figura 16. Test di rate capability per gli elettrodi CCDHC con (a) PVDF e (b) CMC.**

## 2.6 Anodi a base di hard carbon derivati da fondi di caffè

### 2.6.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La polvere sintetizzata a partire da fondi di caffè come descritto nel paragrafo 2.1.1 è stata preliminarmente sottoposta a caratterizzazione strutturale tramite XRD (Figura 17). La presenza dei due picchi allargati di diffrazione a 25° e 44° nello spettro conferma la natura hard carbon del materiale sintetizzato.



**Figura 17. Caratterizzazione XRD del materiale hard carbon ottenuto dai fondi di caffè.**

Il materiale è stato ulteriormente caratterizzato tramite SEM e dalle micrografie ottenute a 5000 e 20000 ingrandimenti (Figura 18) è possibile osservare che le particelle del campione hanno dimensioni nanometriche ma tendono a formare alcuni agglomerati più grandi.

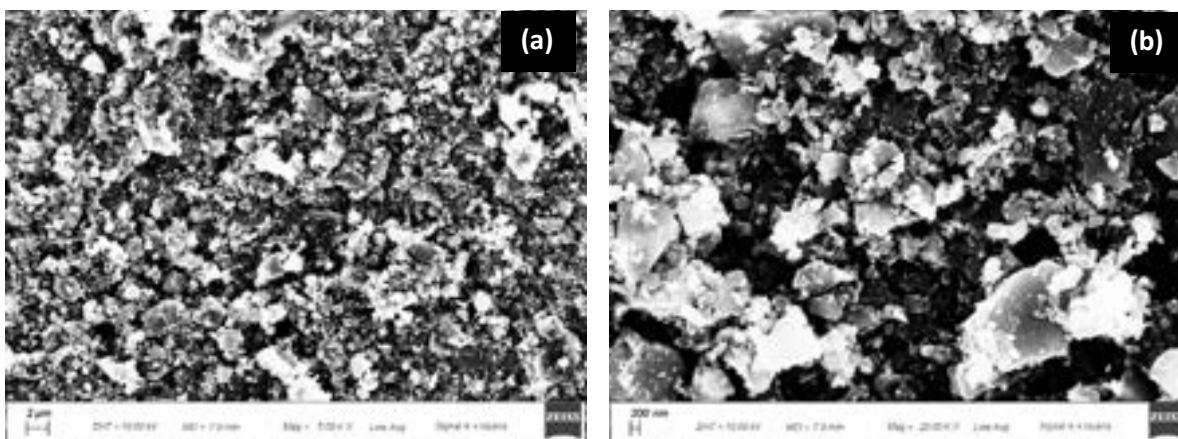


Figura 18. Micrografie SEM del materiale hard carbon ottenuto dai fondi di caffè a 5000x (a) e 20000x (b).

### 2.6.2 Preparazione degli elettrodi

Dal materiale hard carbon ottenuto dai fondi di caffè (CGDHC), sono stati preparati elettrodi utilizzando sia il PVDF che la CMC come binder, la cui composizione percentuale è mostrata in Tabella 5.

	PVDF	Na-CMC
<b>CGDHC</b>	80%	80%
<b>SuperC65</b>	10%	10%
<b>Binder</b>	10%	10%

Tabella 5. Composizione degli elettrodi CGDHC.

### 2.6.3 Caratterizzazione elettrochimica

Gli elettrodi sono stati testati tramite protocollo GCPL nelle stesse condizioni, sia attraverso 100 cicli a C/5 sia con il test di rate capability, applicando rate crescenti di 1C, 2C, 3C, 5C, 10C e 20C, seguito da 100 cicli a 1C. I cicli di carica e scarica sono stati effettuati nell'intervallo di potenziale  $0.002 < E \text{ (V)} < 3.0$ . La corrente applicata per i cicli galvanostatici è stata calcolata sulla base del peso dell'elettrodo e della capacità teorica del materiale ( $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $1C = 300 \text{ mA g}^{-1}$ ). Entrambi i test mostrano che l'elettrodo CGDHC con la CMC mostra migliori prestazioni elettrochimiche sia rispetto a quello con il PVDF sia rispetto al comportamento elettrochimico degli altri materiali testati. Infatti, i valori di capacità reversibile a C/5 (dell'ordine dei  $200 \text{ mAhg}^{-1}$ , con capacità residua di circa  $170 \text{ mAh g}^{-1}$  dopo 100 cicli) sono in linea con quelli ottenuti con l'anodo a base di PPDHC e CMC, ma con migliori efficienza coulombica e stabilità. Inoltre, dal test della rate capability (Figura 20), si può notare che, quando vengono applicate correnti più elevate, i valori della capacità per tale elettrodo sono di  $130 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $109 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $79 \text{ mAh g}^{-1}$  durante il primo ciclo a 5C, 10C e 20C, rispettivamente, con una capacità residua dell'ordine dei  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  per i 100 cicli successivi a 1C (nelle stesse condizioni, la capacità residua per l'elettrodo PPDHC-CMC, che fornisce prestazioni paragonabili a C/5, è invece dell'ordine dei  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Questi risultati evidenziano come anche gli hard carbon derivati da fondi di caffè siano promettenti per lo sviluppo di materiali anodici per cella Na-ione a basso costo e ridotto impatto ambientale, con prestazioni vicine agli standard di riferimento.

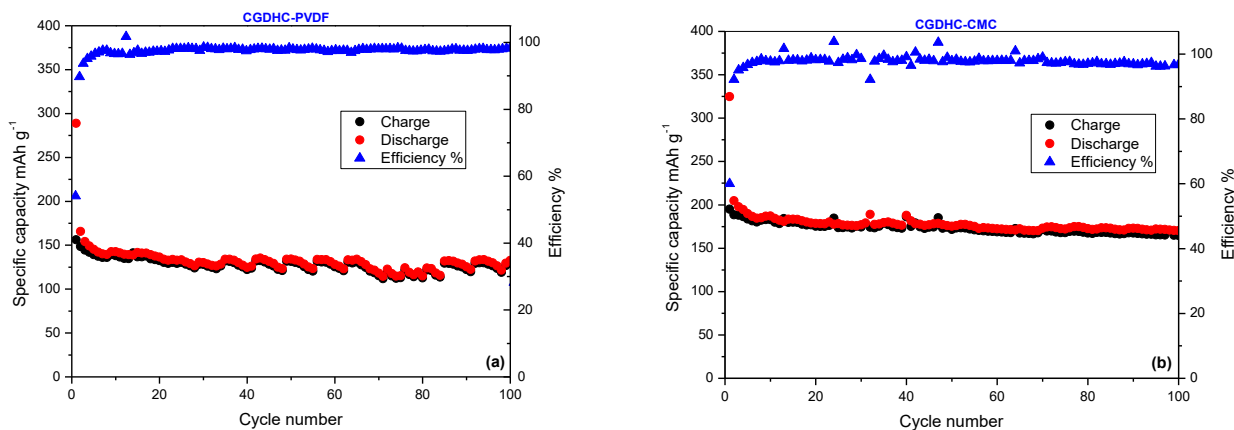


Figura 19. Prestazioni in carica/scarica a C/5 degli elettrodi CGDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

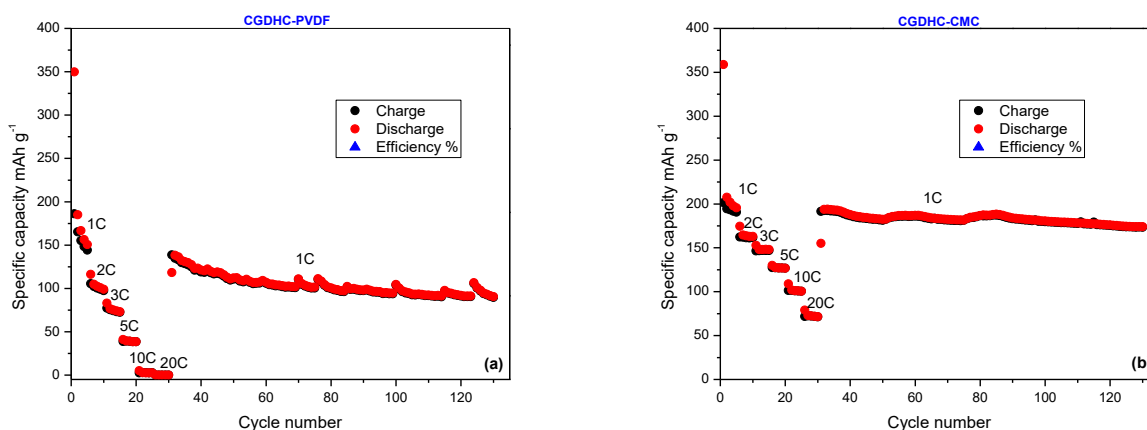


Figura 20. Test di rate capability per gli elettrodi CGDHC con (a) PVDF e (b) CMC.

### 3 Conclusioni

I risultati ottenuti mostrano che le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi testati, in alcuni casi, dipendono dal binder utilizzato e, nella maggior parte dei casi, i risultati migliori sono ottenuti utilizzando CMC come binder, rendendo quindi possibile la sostituzione del PVDF a favore di un binder più economico e meno impattante verso l'ambiente. Gli elettrodi che hanno mostrato le migliori performances sono stati gli anodi a base di hard carbon derivati da bucce di patate (PPDHC) e fondi di caffè (CGDHC) in quanto presentano capacità dell'ordine 200 mAh g<sup>-1</sup> ad una velocità di corrente di C/5. Nonostante le capacità non raggiungano le capacità dei migliori hard carbon presi come riferimento per anodi per cella Na-ione, tali valori sono simili a quelli riportati in letteratura per materiali sintetizzati con un analogo metodo di sintesi e ciclati nelle stesse condizioni [9]. Le migliori prestazioni elettrochimiche di questi due materiali potrebbero essere attribuite alla distribuzione più uniforme e dimensioni più piccole delle particelle, come confermato dal SEM, che possono facilitare i processi di accumulo superficiale e interstiziale degli ioni sodio. Tuttavia, a correnti più elevate, solo gli elettrodi a base di hard carbon derivati da fondi di caffè (GCDHC) con binder CMC mostrano una buona rate capability. Per tutti gli altri elettrodi i risultati sono invece inferiori. I risultati presentati in questo rapporto sono dunque promettenti nell'ottica di ulteriori studi rivolti a ottenere capacità specifiche più elevate e minori capacità irreversibili iniziali mediante le seguenti strategie: (i) utilizzo di ulteriori precursori di biomassa; (ii) ottimizzazione della procedura di sintesi; (iii) caratterizzazione (ai fini dell'ottimizzazione) della struttura degli hard carbon, della morfologia degli elettrodi e

dell'interfaccia elettrodo/elettrolita, anche durante la ciclazione; (iv) caratterizzazione e ottimizzazione delle cinetiche interfacciali.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Sawicki, L.L. Shaw, Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 53129–53154. doi:10.1039/c5ra08321d.
- [2] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 3432–3448. doi:10.1002/anie.201410376.
- [3] H. Kang, Y. Liu, K. Cao, Y. Zhao, L. Jiao, Y. Wang, H. Yuan, Update on anode materials for Na-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 17899–17913. doi:10.1039/c5ta03181h.
- [4] D.A. Stevens, J.R. Dahn, High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1271. doi:10.1149/1.1393348.
- [5] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859–3867. doi:10.1002/adfm.201100854.
- [6] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3529–3614. doi:10.1039/C6CS00776G.
- [7] C. Bommier, T.W. Surta, M. Dolgos, X. Ji, New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon, *Nano Lett.* 15 (2015) 5888–5892. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01969.
- [8] J. Górká, C. Vix-Guterl, C. Matei Ghimbeu, Recent Progress in Design of Biomass-Derived Hard Carbons for Sodium Ion Batteries, *C.* 2 (2016) 24. doi:10.3390/c2040024.
- [9] L. Wu, D. Buchholz, C. Vaalma, G.A. Giffin, S. Passerini, Apple-Biowaste-Derived Hard Carbon as a Powerful Anode Material for Na-Ion Batteries, *ChemElectroChem.* 3 (2016) 292–298. doi:10.1002/celec.201500437.
- [10] C. Han, D. Yang, Y. Yang, B. Jiang, Y. He, M. Wang, A.Y. Song, Y.B. He, B. Li, Z. Lin, Hollow titanium dioxide spheres as anode material for lithium ion battery with largely improved rate stability and cycle performance by suppressing the formation of solid electrolyte interface layer, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 13340–13349. doi:10.1039/c5ta02070k.
- [11] C. Marino, J. Cabanero, M. Povia, C. Villevieille, Biowaste Lignin-Based Carbonaceous Materials as Anodes for Na-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1400–A1408. doi:10.1149/2.0681807jes.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

NIB: Batterie Na-ione

SEM: Microscopia elettronica a scansione

XRD: Diffrazione di raggi X

EC: Etilene Carbonato

DMC: Dimetil Carbonato

PC: Propilene Carbonato

PVdF: Poli(vinilidene fluoruro)

Na-CMC: sale sodico della carbossimetilcellulosa

APDHC: hard carbon derivati da bucce di mela

BPDHC: hard carbon derivati da bucce di banana

PPDHC: hard carbon derivati da bucce di patata

CCDHC: hard carbon derivati da mais

CGDHC: hard carbon derivati da fondi di caffè

ICL: perdita di capacità irreversibile