



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione preliminare di hard carbon sostenibili per celle Na-ione

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



Report RdS/PTR2019/109

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DI HARD CARBON SOSTENIBILI PER CELLE NA-IONE

H. Darjazi, L. Sbrascini, A. Staffolani, R. Tossici, F. Nobili
DICEMBRE 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA45 - Materiali anodici per batterie sodio/litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Proisini ENEA

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

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Annalisa Aurora

Responsabile scientifico UNICAM: Prof. Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE	7
2.1.1 Sintesi dei materiali e preparazione degli elettrodi	7
2.1.2 Caratterizzazione dei materiali	7
2.1.3 Caratterizzazioni elettrochimiche	7
2.2 HARD CARBON DERIVANTI DA SCARTI DI MANGO (BUCCIA ESTERNA, BUCCIA DEL NOCCIOLO E NOCCIOLO INTERNO)	8
2.2.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale	8
2.2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	9
2.3 HARD CARBON DERIVANTI DA BUCCE DI CAROTA	11
2.3.1. Caratterizzazione strutturale e morfologica	11
2.3.2. Caratterizzazione elettrochimica	11
2.4 HARD CARBON DERIVANTI DA RASPI D'UVA.....	12
2.4.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale	12
2.4.2. Caratterizzazione elettrochimica	13
2.5 HARD CARBON DERIVANTI DA FOGLIE D'ULIVO.....	14
2.5.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale	14
2.5.2. Caratterizzazione elettrochimica	15
2.6 HARD CARBON DERIVANTI DA BUCCE DI ARANCIA.....	17
2.6.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica	17
2.6.2 Caratterizzazione elettrochimica	18
2.7 EFFETTO DELL'USO DI DIVERSI BINDER SU HARD CARBON DERIVANTI DA FONDI DI CAFFÈ.....	19
2.7.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica	20
2.7.2 Caratterizzazione elettrochimica	22
3 CONCLUSIONI.....	31
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	33
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33

Sommario

A partire dalla rivoluzione industriale iniziata nel XVIII secolo, in seguito alla progressiva industrializzazione ed urbanizzazione delle società agricole, l'economia si è basata su un modello lineare di produzione, utilizzo e scarto dei materiali prodotti. Recentemente, il mercato ha gradualmente iniziato ad operare secondo un'ottica di economia circolare, attraverso la quale è possibile rivalorizzare un prodotto tramite il suo riciclo o riutilizzo in un ciclo chiuso, in cui esso non venga ridotto a materiale di scarto ma convertito in nuove risorse. Per quanto concerne l'industria delle batterie ricaricabili, l'attuale standard in termini di materiali anodici per le batterie litio-ione (LIB) è la grafite. Tuttavia, la sua applicazione in batterie sodio-ione (NIB) è ostacolata dall'impossibilità di intercalare gli ioni di sodio. Nel tentativo di superare questa limitazione, la ricerca ha rivolto una cospicua attenzione all'implementazione di anodi a base di carbone amorfo della tipologia "hard carbon" (HC) come materiali anodici innovativi sia per batterie Li-ione che Na-ione, date le proprietà elettrochimiche simili a quelle della grafite e la possibilità di approcciarsi alla loro sintesi partendo da materie di scarto. Nel presente studio, hard carbon provenienti da diverse biomasse alimentari di scarto ampiamente disponibili sono sintetizzati attraverso attivazione chimica in ambiente acido e successiva pirolisi e caratterizzati a livello chimico-fisico ed elettrochimico attraverso la formulazione di elettrodi per semi-celle Na-ione. Le buone prestazioni elettrochimiche ottenute indicano che questi materiali carboniosi a basso costo possano essere implementati ed utilizzati come possibili materiali anodici in batterie Na-ione. Il surplus nella produzione dunque può essere trasformato in materiali per lo stoccaggio di energia pulita tramite batterie.

Nell'ottica di un approccio più sostenibile nella produzione di batterie, sono stati studiati in dettaglio gli effetti sulle prestazioni elettrochimiche in celle Na-ione e Li-ione derivanti dall'utilizzo di diversi binder per la preparazione degli anodi, nello specifico: carbossimetil cellulosa (CMC), alginato di sodio, acido poliacrilico (PAA) in sostituzione del polivinilidene fluoruro (PVdF). Le diverse prestazioni elettrochimiche in presenza di diversi binder sono state valutate utilizzando anodi contenenti come materiale attivo un hard carbon, derivante da una matrice di fondi di caffè (denominato CGHC), precedentemente sintetizzato e caratterizzato.

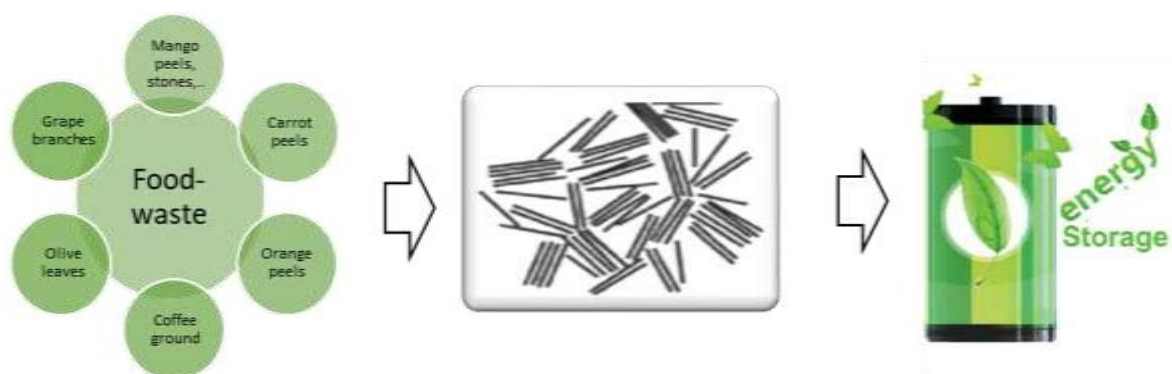
1 Introduzione

Le batterie Li-ione (LIB) sono i sistemi di accumulo energetico maggiormente sviluppati, oggi utilizzati nei dispositivi elettronici portatili (computer, sistemi di alimentazione, smartphone) e, più recentemente, anche nei veicoli elettrici e nei sistemi di accumulo stazionari [1]. Tuttavia, nonostante il rapido sviluppo di questa tecnologia sul mercato, l'uso del litio è limitato dalla scarsa abbondanza naturale dell'elemento [2]. La bassa disponibilità delle risorse, unita agli elevati costi di produzione, ha recentemente promosso lo sviluppo di dispositivi basati sulla tecnologia a ioni di Na -elemento certamente più disponibile in natura- caratterizzate da densità di energia inferiori e quindi potenzialmente attrattive per applicazioni stazionarie su larga scala [3].

La grafite è lo standard attuale per quanto riguarda il materiale anodico nelle LIB. Di contro, l'intercalazione di ioni sodio tra i piani di grafite risulta impossibile a causa del maggiore raggio ionico del metallo alcalino e della bassa stabilità termodinamica del processo, che risulta in prestazioni elettrochimiche non accettabili da parte della grafite come materiale anodico nelle NIB [4, 5].

Al fine di superare tali limitazioni, la ricerca si è focalizzata sullo studio di materiali hard carbon – carboni dalla struttura disordinata – come materiali anodici avanzati per NIB (e potenzialmente per LIB), grazie alle proprietà elettrochimiche simili alla grafite. Gli hard carbon (HC) sono composti da piani di grafene disposti secondo una struttura disordinata e porosa [6]. Gli hard carbon prodotti tramite pirolisi di polimeri, polisaccaridi e precursori provenienti da biomasse, sono considerati tra i più promettenti per via della loro alta capacità e rate capability [7]. Nonostante tali vantaggi, uno dei maggiori svantaggi riguardanti l'uso di hard carbon come anodi è la consistente capacità irreversibile dovuta alle reazioni che avvengono tra l'elettrolita e l'anodo e che portano alla formazione del SEI durante la prima inserzione; questa capacità irreversibile è minore, per gli hard carbon, nelle NIBs rispetto alle LIBs [8]. L'inserzione/estrazione degli ioni Na⁺ in questi carboni non avviene attraverso un meccanismo di intercalazione ma con un meccanismo definito "house of cards", in cui prima gli ioni Na⁺ vengono adsorbiti sui bordi e sulla superficie dei piani di grafene paralleli e successivamente vanno a riempire i pori della struttura carboniosa disordinata [9].

Il riciclo e riutilizzo di materie di scarto sono temi critici per quanto riguarda la sostenibilità ambientale [10]. Inoltre, la crescita della popolazione mondiale e l'avanzare del progresso tecnologico hanno portato a un aumento delle richieste di energia, che pone delle problematiche legate alla disponibilità di materie prime. È necessario dunque ricercare fonti alternative di materiali carboniosi, in modo da incrementare la sostenibilità ambientale delle tecnologie Li-ione e Na-ione.



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: buccia esterna, buccia del nocciolo e nocciolo interno del mango; bucce di carota; raspi d'uva; foglie di ulivo; bucce di arancia; fondi di caffè. I materiali sono stati studiati tramite diffrazione di raggi X (XRD), spettroscopia Raman e microscopia a scansione elettronica (SEM). La capacità di adsorbire sodio, l'immagazzinamento di carica e la vita ciclica degli hard carbon derivanti da biomassa alimentare di scarto sono stati valutati tramite voltammetria ciclica (CV) e cicli galvanostatici di

carica/scarica (GCPL); test di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) sono stati effettuati sugli hard carbon che hanno mostrato prestazioni superiori.

È stata inoltre condotta una ricerca approfondita sulle prestazioni elettrochimiche di elettrodi derivanti da fondi di caffè confrontando l'utilizzo di diversi binder quali CMC, Alginato di sodio, PAA in alternativa allo standard commerciale PVdF. I primi tre binder consentono la preparazione di slurry in acqua o etanolo, quindi con minor impatto ambientale rispetto al PVDF per il quale si rende necessario l'utilizzo del solvente N-metil pirrolidone. Oltre alle caratterizzazioni descritte sopra, su questi elettrodi sono stati effettuati anche test di spettroscopia di impedenza elettrochimica per verificarne i processi alle interfacce.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

2.1.1 Sintesi dei materiali e preparazione degli elettrodi

La sintesi dei vari campioni di hard carbon è stata effettuata tramite attivazione chimica in ambiente acido della biomassa alimentare di scarto e successiva pirolisi. La procedura adottata per la preparazione dei materiali carboniosi è descritta come di seguito.

La matrice di partenza è inizialmente stata essiccata a 80°C per tre giorni in stufa, al fine di rimuovere l'acqua presente nel materiale prima del trattamento acido. In seguito, i campioni disidratati sono stati macinati tramite mortaio e trattati con una soluzione di acido cloridrico (HCl) o acido ortofosforico (H₃PO₄) per tre giorni. La dispersione viscosa ottenuta è stata lavata più volte con acqua ultrapura, fino al raggiungimento di un pH prossimo a 7, ed essiccata a 80 °C per tutta la notte. Il materiale ottenuto è stato pirolizzato in una fornace tubulare a 970 °C per 6 ore in atmosfera inerte, con una rampa di temperatura di 10 °C/min, ottenendo così una polvere carboniosa. Infine, la polvere ottenuta è stata nuovamente macinata prima tramite mortaio e successivamente tramite un mulino a palle per 4 ore, in modo da ridurre le dimensioni finali delle particelle. Tutti gli elettrodi testati sono stati preparati miscelando materiale attivo (hard carbon), carbone conduttivo e binder in un rapporto percentuale di 80:10:10 rispettivamente, valutando gli effetti derivanti dall'impiego di diversi agenti leganti, in particolare carbosimetilcellulosa (CMC), alginato di sodio, acido poliacrilico (PAA) e polivinilidene fluoruro (PVdF). I solventi utilizzati per CMC, PAA, alginato di sodio e PVdF sono stati acqua, etanolo, acqua e NMP, rispettivamente. Gli slurry ottenuti sono stati stratificati su foglio di alluminio per le celle Na-ione e su foglio di rame per le celle Li-ione, attraverso un doctor blade per ottenere uno spessore uniforme. Dopo evaporazione del solvente, gli elettrodi sono stati tagliati e portati a secco a 120°C sotto vuoto per tutta la notte, in modo da eliminare eventuali residui di umidità dal materiale anodico. Le celle per i test elettrochimici sono state assemblate tramite glove-box sotto atmosfera di argon con un contenuto di ossigeno e umidità inferiori a 0.8 ppm, utilizzando delle celle Swagelock a tre elettrodi in polipropilene. Litio metallico e sodio metallico sono stati usati come contro-elettrodi e come riferimenti nelle celle Li-ione e Na-ione, rispettivamente. Un separatore di fibra di vetro (Whatman GF/A) è stato utilizzato in tutte le celle, e gli elettroliti utilizzati sono stati LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 v/v (Solvionic) per le celle Li-ione, NaClO₄ 1M in EC:PC 1:1 v/v o NaPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 v/v per le celle Na-ione. In seguito all'assemblaggio, le celle sono state sottoposte a test elettrochimici.

2.1.2 Caratterizzazione dei materiali

Le strutture ed il grado di cristallinità dei materiali sono state caratterizzate sia tramite spettroscopia vibrazionale Raman direttamente sulle polveri sintetizzate, utilizzando uno spettrometro iHR320 con una sorgente laser a 633 nm, sia tramite tecnica di diffrazione ai raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips equipaggiato con una sorgente Cu-K_α ($\lambda = 1.504 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano nel range $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. La morfologia delle particelle è stata caratterizzata tramite microscopio elettronico a scansione (SEM), utilizzando un microscopio Zeiss Sigma 300 - Field Emission SEM con colonna Gemini, equipaggiato con detector EDX Bruker QUANTAX.

2.1.3 Caratterizzazioni elettrochimiche

Tutti i test elettrochimici sono stati effettuati utilizzando una workstation VMP-3 multicanale con software di controllo EC-Lab (entrambi Bio-Logic). Le voltammetrie cicliche per tutti i materiali testati sono state effettuate ad una velocità di scansione di 0.05 mV s⁻¹, in un intervallo di potenziale compreso tra 0.02 V e 2.2 V, al fine di individuare i processi di litiazione o sodiazione nei vari hard carbon. Test galvanostatici di carica e scarica sono stati successivamente eseguiti applicando una corrente costante di 300 mA g⁻¹ nello stesso intervallo di potenziale, sia in celle Li-ione che Na-ione. Infine, test di rate capability sono stati effettuati ciclando la cella alle diverse velocità di 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C e 3C (tutti i valori di C-rate sono definiti rispetto a un rate 1C definito come 300 mA g⁻¹).

2.2 Hard carbon derivanti da scarti di mango (buccia esterna, buccia del nocciolo e nocciolo interno)

2.2.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale

Il mango è stato considerato come matrice per la sintesi di hard carbon in quanto si può ricavare biomassa di scarto da diversi suoi componenti, in particolare la buccia esterna (MPDHC), la buccia che riveste il nocciolo (MSPDHC) e il nocciolo stesso (MSDHC). Il materiale è stato trattato con una soluzione diluita di H_3PO_4 per 3 giorni e successivamente lavato con acqua ultrapura fino a raggiungere un valore di pH prossimo a 7.

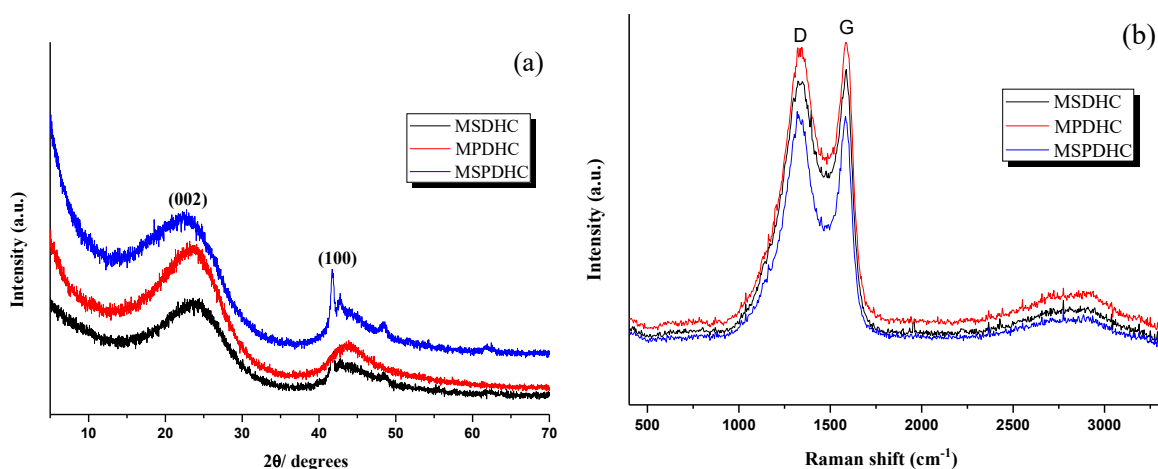


Figura 1. Caratterizzazione di MSDHC, MPDHC, e MSPDHC: (a) spettro XRD; (b) spettro Raman.

Per studiare la struttura degli hard carbon ottenuti, sono state effettuate analisi di diffrazione ai raggi X e di spettroscopia Raman. I risultati sono mostrati in Figura 1a e 1b. I picchi allargati delle tre polveri (MPDHC, MSPDHC e MSDHC) nello spettro XRD, rispettivamente a 24° e 43°, corrispondono alle riflessioni (002) e (100), caratteristiche di carboni a basso grado di grafittizzazione. Gli spettri Raman delle polveri mostrano le caratteristiche bande D e G, a 1346 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} , che confermano ulteriormente, tramite il rapporto tra le intensità (I_D/I_G) pari a circa 1, la natura amorfa dei carboni. È opportuno notare che le prestazioni elettrochimiche, specialmente nelle celle Na-ione, dipendono fortemente dalle dimensioni e dalla distribuzione delle particelle, nonché dalla loro morfologia. In Figura 2 sono mostrate le micrografie SEM di MSDHC (a-c), MPDHC (d-f) e MSPDHC (g-i) a diversi ingrandimenti (1Kx, 10Kx e 40Kx). MSDHC presenta dimensioni delle particelle più piccole e una distribuzione più omogenea. Una più piccola dimensione delle particelle generalmente comporta una più facile inserzione e deinserzione degli ioni Li^+ ed in particolare Na^+ .

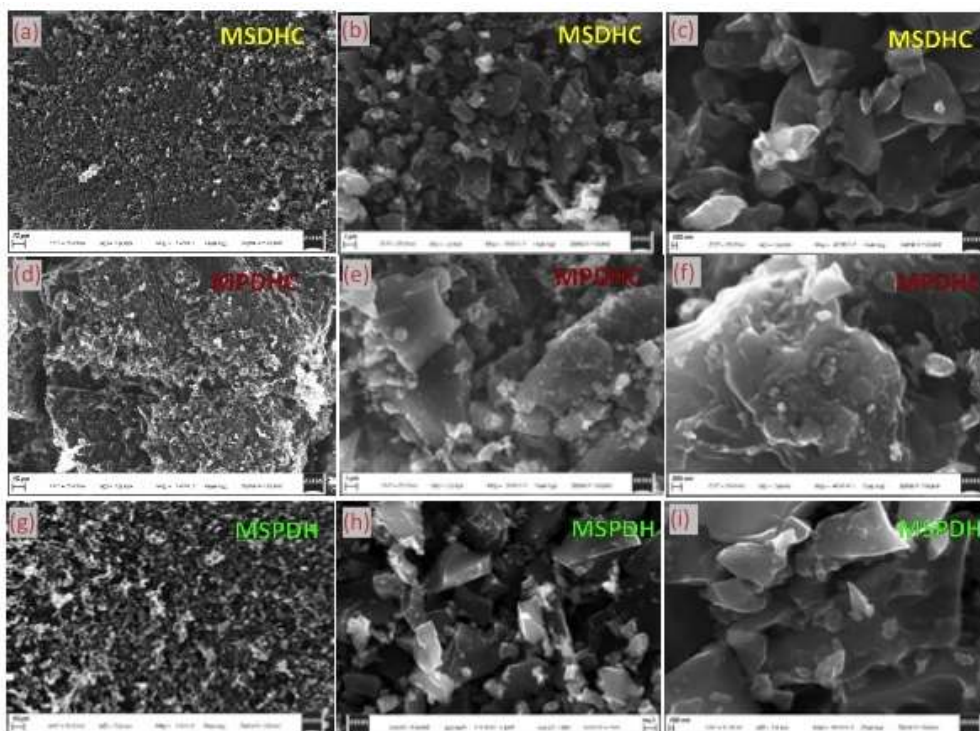


Figura 2. Micrografie SEM di MSDHC (a-c), MPDHC (d-f), e MSPDH (g-i) a diversi ingrandimenti (1Kx, 10Kx, 40Kx).

2.2.2. Caratterizzazione elettrochimica

Le prestazioni elettrochimiche di MSDHC, MSPDH e MPDHC sono state verificate in semicelle Na-ion ad una velocità di 1C, corrispondente ad una corrente specifica di 300 mA/g, entro un range di potenziale compreso tra 0.02 V e 3 V. Nella preparazione dell'elettrodo, il materiale attivo è stato miscelato con Super C65 e CMC secondo un rapporto in peso di 8:1:1 in una sospensione acquosa. NaPF₆ 1M in EC:DMC 1:1 è stato impiegato come elettrolita. La Figura 3 mostra le voltammetrie cicliche relative ai primi due cicli di carica e scarica per i tre hard carbon, effettuate con una velocità di scansione di 0.05 mV/s. Durante la prima scansione catodica, i picchi a circa 0.7 V corrispondono alla decomposizione irreversibile dell'elettrolita con conseguente formazione del SEI, che risulta in una perdita irreversibile di capacità al ciclo iniziale, come mostrato in Figura 4b-d. I due picchi redox presenti a circa 0.1 V possono essere ascritti allo stoccaggio degli ioni Na⁺ sulla superficie e sui bordi dei piani di carbonio. In Figura 4a sono mostrate le prestazioni di MSDHC, MSPDH e MPDHC a una velocità di 1C tra 0.02 V e 3 V. Come è possibile notare in Figura 4d, MPDHC mostra capacità di scarica di 45 mAh/g, con una perdita di capacità al primo ciclo di 34 mAh/g. La capacità di MPDHC tende poi a crescere fino a un valore di 53 mAh/g, per stabilizzarsi a circa 42 mAh/g al termine di 500 cicli (Figura 4a).

Le capacità iniziali in scarica per MSDHC e MSPDH sono rispettivamente 276 e 242 mAh/g, con una capacità reversibile iniziale di 152 mAh/g per MSDHC (ritenzione di capacità del 75% dopo 500 cicli), e di 86 mAh/g (Figura 4b,c) per MSPDH. Tra i tre carboni, il materiale MSDHC mostra dunque prestazioni elettrochimiche promettenti rispetto agli altri, con una capacità specifica e un'efficienza coulombica più alte rispetto agli altri due carboni, in buon accordo con quanto ipotizzato dalle caratterizzazioni strutturali e morfologiche.

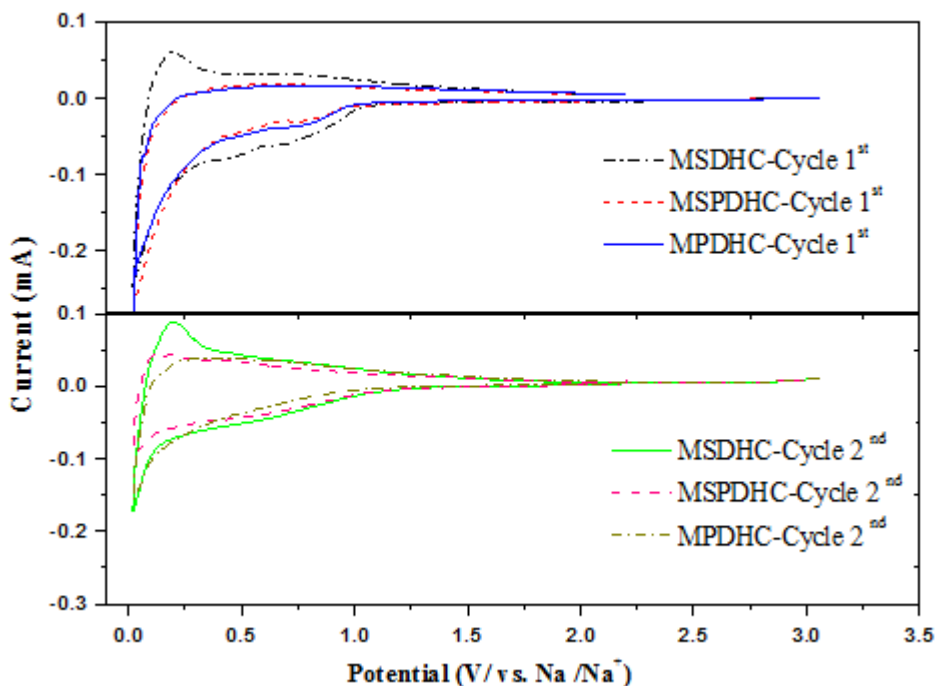


Figura 3. Voltammetria ciclica dei primi due cicli di MSDHC, MSPDHC e MPDHC in NIBs.

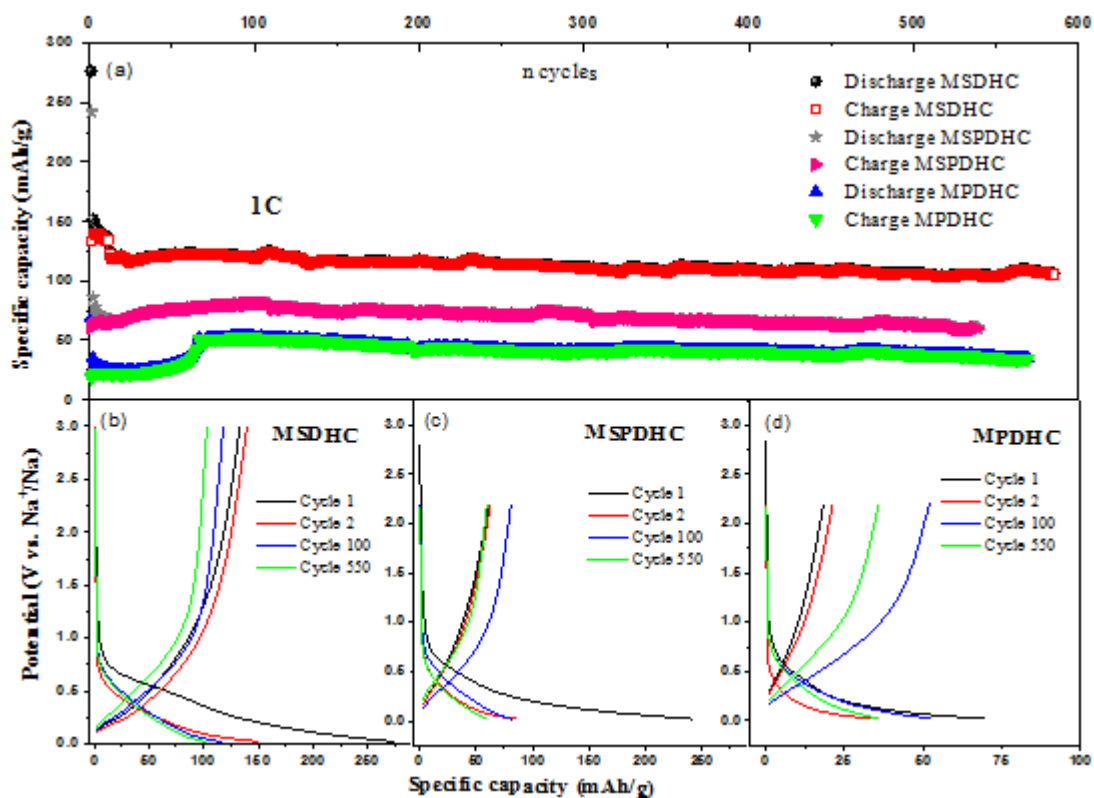


Figura 4. Cicli galvanostatici degli elettrodi di MSDHC, MSPDHC, e MPDHC ad una velocità di 1C in NIBs. (a). Profili di potenziale di MSDHC (b), MSPDHC (c), MPDHC (d).

2.3 Hard carbon derivanti da bucce di carota

2.3.1. Caratterizzazione strutturale e morfologica

Un hard carbon derivante da bucce di carota (CPDHC) è stato sintetizzato secondo una metodologia analoga a quella descritta nella sezione 2.2.1. La Figura 5a mostra il pattern XRD caratteristico degli hard carbon; inoltre, la spettroscopia Raman permette di osservare le bande D e G, dal cui rapporto ($I_D/I_G = 0.9654$) è possibile avere conferma del basso grado di grafittizzazione del carbone (Figura 5b). In Figura 6 sono infine riportate le micrografie SEM di CPDHC a diversi ingrandimenti, da cui è possibile osservare una morfologia a blocchi con presenza di frammenti più fini.

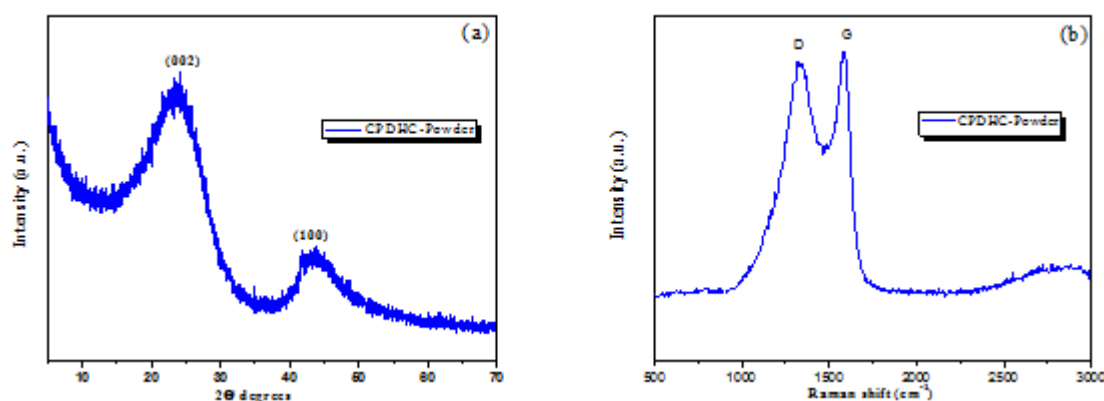


Figura 5. Caratterizzazione di CPDHC: (a) spettro XRD; (b) spettro Raman.

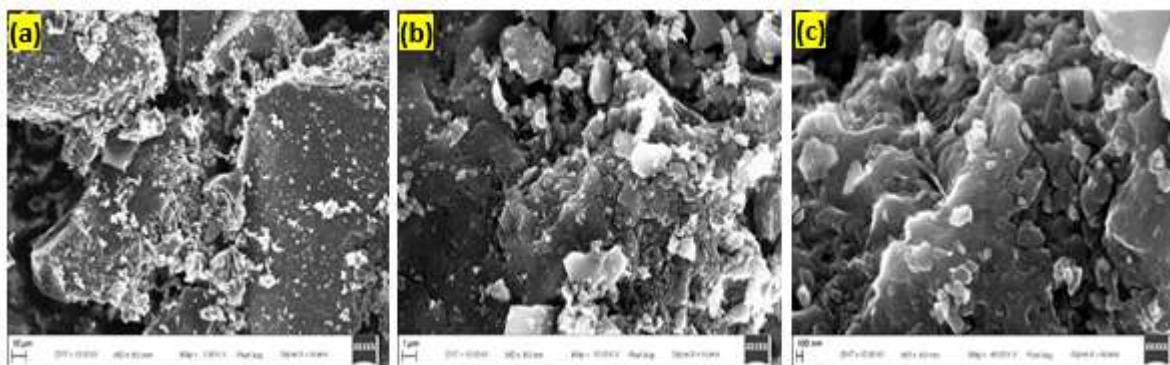


Figura 6. Micrografie SEM di CPDHC (a-c) a diversi ingrandimenti (1Kx, 10Kx, e 40Kx)

2.3.2. Caratterizzazione elettrochimica

Lo slurry per la preparazione degli elettrodi è stato ottenuto miscelando la polvere di CPDHC con Super C65 e PAA in rapporto in massa di 8:1:1, usando etanolo come solvente. Le prestazioni elettrochimiche sono state caratterizzate tramite voltammetria ciclica e cicli galvanostatici di carica/scarica (Figura 7). Una soluzione di NaPF_6 1M in EC:DMC 1:1 è stata impiegata come elettrolita. In Figura 7a è riportata la voltammetria ciclica dei primi 5 cicli del materiale CPDHC, effettuata ad una velocità di scansione di 0.05 mV/s in un intervallo di potenziale compreso tra 0.02 V e 3 V; i due picchi presenti in riduzione durante il primo ciclo possono essere attribuiti rispettivamente alla reazione dell'elettrolita con i gruppi funzionali e alla decomposizione dello stesso con formazione del SEI. In Figura 7b sono mostrate le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi tramite cicli galvanostatici di carica/scarica,

applicando una corrente specifica di 300 mA/g (1C). L'elettrodo di CPDHC presenta una bassa capacità reversibile iniziale di 70.34 mAh/g, con una ritenzione di capacità del 60% dopo 1000 cicli.

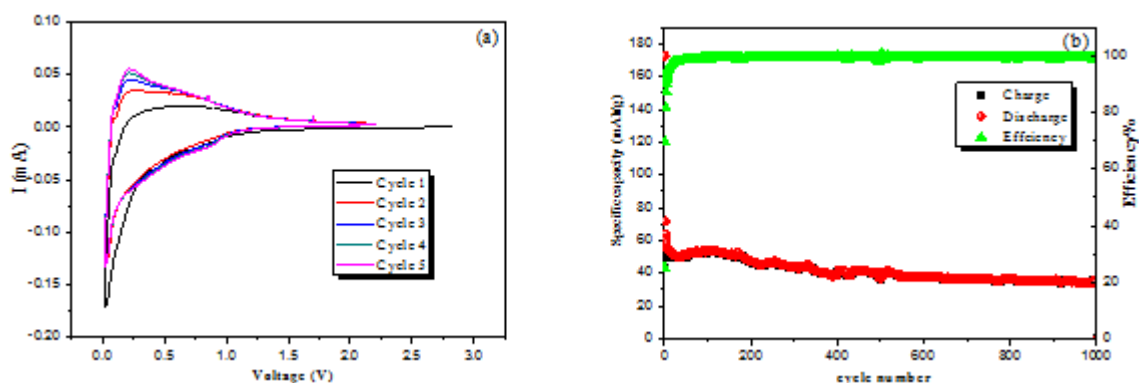


Figura 7. Caratterizzazione elettrochimica di CPDHC in semicelle Na-ione: a) Voltammetria ciclica; b) Cicli galvanostatici di carica-scarica.

2.4 Hard carbon derivanti da raspi d'uva

2.4.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale

Un hard carbon derivante da raspi d'uva (GBDHC) è stato sintetizzato tramite il medesimo processo mostrato nella sezione 2.1.1. La polvere ottenuta è stata caratterizzata tramite diffrazione ai raggi X e spettroscopia Raman, i cui risultati sono mostrati in Figura 8a,b. Analogamente ai campioni sintetizzati in precedenza, dai dati ottenuti per GBDHC è facilmente intuibile la presenza di una struttura prevalentemente amorfa del carbone, corrispondente ad un basso grado di ordine.



In Figura 9 sono mostrate le micrografie SEM della polvere a diversi ingrandimenti, da cui è possibile osservare una distribuzione delle dimensioni poco omogenea.

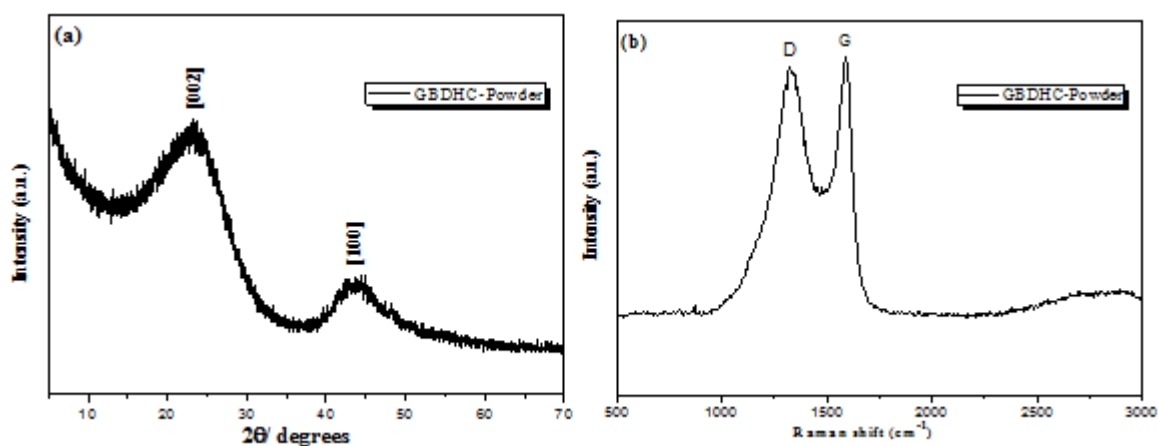


Figura 8. Caratterizzazione di GBDHC: (a) spettro XRD; (b) spettro Raman.

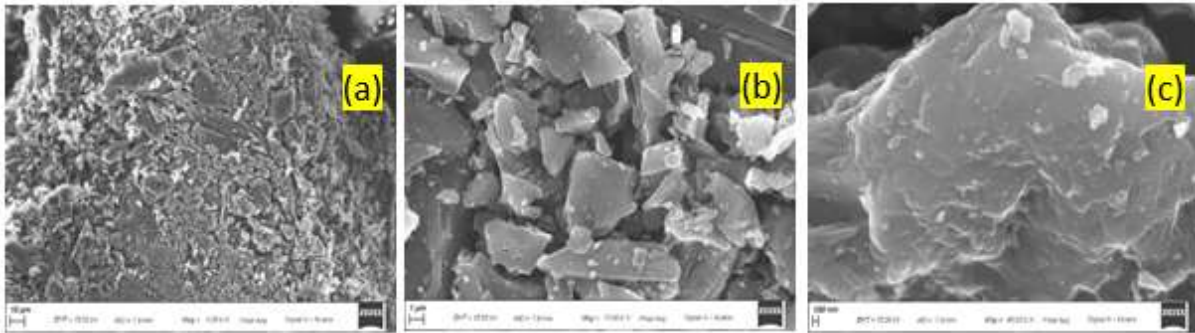


Figura 9. Micrografie SEM di GBDHC (a-c) a diversi ingrandimenti (1Kx, 10Kx, e 40Kx).

2.4.2. Caratterizzazione elettrochimica

Lo slurry per GBDHC è stato ottenuto miscelando la polvere di materiale attivo, Super C65 e alginato di sodio in sospensione acquosa, con un rapporto in massa di 8:1:1. In Figura 10 sono mostrate le prestazioni elettrochimiche di un elettrodo testato in semicelle Na-ione. Durante lo scan catodico della voltammetria è possibile osservare un picco grande e intenso, la cui parte irreversibile è correlata alla decomposizione dell'elettrolita e alla formazione del SEI, mentre quella reversibile è attribuita all'inserzione degli ioni Na^+ . Durante lo scan anodico, è presente il picco corrispondente alla desodiazione. La Figura 10b mostra i profili di potenziale di GBDHC ad una corrente specifica applicata di 300 mA/g (1C) in un intervallo di potenziale tra 0.02 V e 3 V, da cui è possibile osservare un'alta capacità iniziale ma anche una perdita di capacità consistente, che risulta in valori più bassi a partire dal ciclo successivo. In Figura 10c si può osservare che GBDHC mostra una capacità di scarica iniziale di 219 mAh/g, che si stabilizza a circa 54 mAh/g nei cicli successivi. L'elettrodo presenta una bassa capacità reversibile ma un'eccellente ritenzione di capacità a valori molto prossimi a 100% dopo 1000 cicli. Infine, in Figura 10d sono mostrati i risultati del comportamento elettrochimico del materiale a diverse correnti specifiche applicate; i test sono stati effettuati a valori di corrente crescenti, corrispondenti a C/10, C/5, C/2, 1C, 2C e nuovamente 1C.

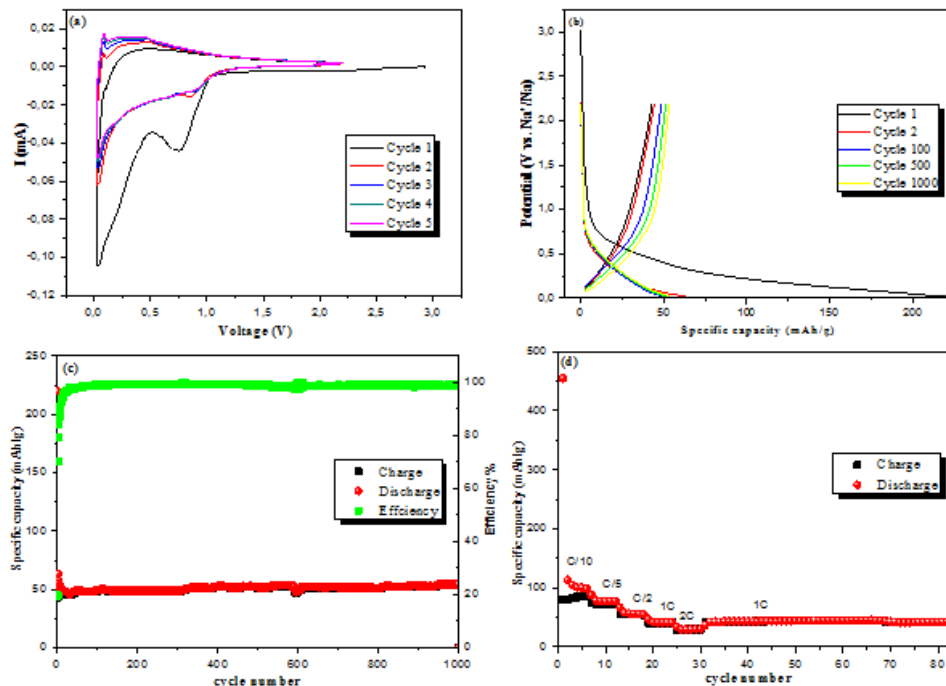


Figura 10. Caratterizzazione elettrochimica di GBDHC in semicelle Na-ione: a) Voltammetria ciclica; b) Profili di potenziale; c) Cicli galvanostatici di carica-scarica; d) Rate capability.

2.5 Hard carbon derivanti da foglie d'ulivo

2.5.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale

La preparazione di un hard carbon derivante da foglie d'ulivo (OLDHC) è stata effettuata seguendo il metodo di sintesi descritto in sezione 2.1.1, ma utilizzando HCl per l'attivazione e la mineralizzazione. La polvere ottenuta è stata caratterizzata tramite diffrazione di raggi X e spettroscopia Raman, i cui risultati sono mostrati in Figura 11. Anche in questo caso, i segnali ottenuti sono quelli caratteristici di materiali carboniosi amorfi, e indicativi di una struttura disordinata con un basso grado di grafittizzazione.

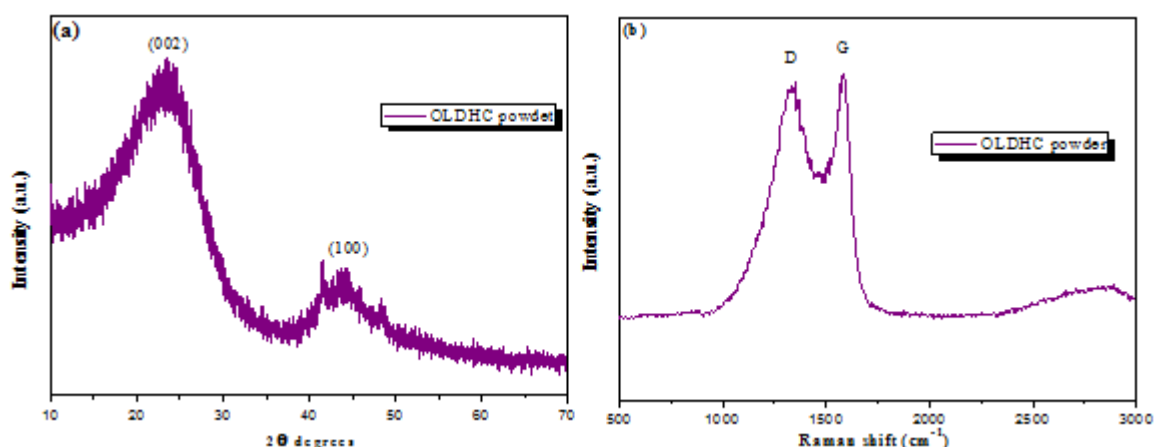


Figura 11. Caratterizzazione di OLDHC: (a) spettro XRD; (b) spettro Raman.

In Figura 12a,b sono mostrate le micrografie SEM di OLDHC rispettivamente prima e dopo un trattamento di macinazione tramite ball-milling, il cui scopo è stato quello di ridurre le dimensioni delle particelle e favorire una dispersione più omogenea che potesse tradursi in un miglioramento dei processi di sodiazione/de-sodiazione. Gli elettrodi di OLDHC sono stati preparati utilizzando materiale attivo, Super C65 e CMC in rapporto 8:1:1, in una dispersione acquosa. La Figura 12c mostra un'immagine SEM della superficie di un elettrodo OLDHC che impiega la CMC come binder. Le particelle dell'elettrodo appaiono intatte e ben compatte, e non mostrano segni di agglomerazione significativi. La maggior elasticità e flessibilità della CMC dovrebbero inoltre garantire una miglior adesione e ridurre lo stress subito dall'elettrodo durante la ciclazione.

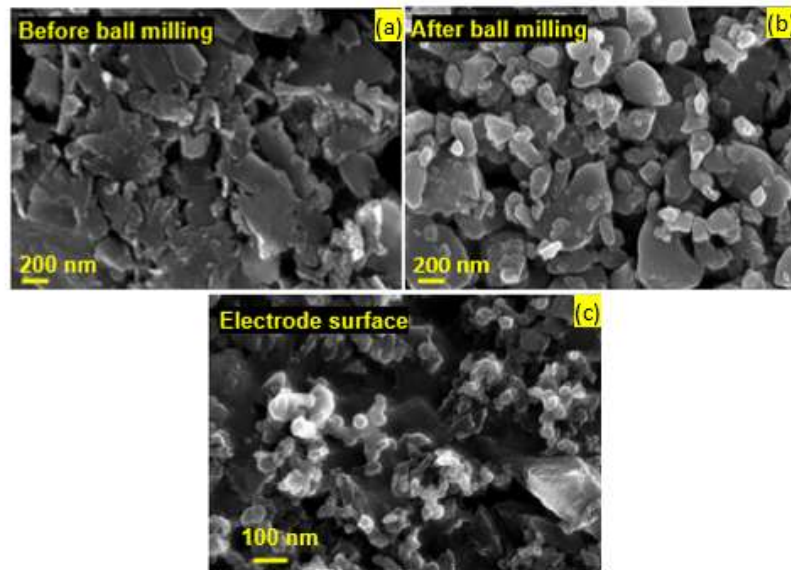


Figura 12. Micrografie SEM di OLDHC prima (a) e dopo ball milling (b); Micrografie SEM della superficie di un elettrodo di OLDHC (c).

2.5.2. Caratterizzazione elettrochimica

Gli elettrodi a base di OLDHC sono stati preparati usando la CMC come binder secondo un rapporto in peso di 8:1:1 (materiale attivo : Super C65 : CMC). In Figura 13(a-c) sono mostrate le prestazioni elettrochimiche tramite protocollo GCPL ad una corrente specifica applicata di 300 mA/g (1C) in un intervallo di potenziale compreso tra 0.02 V e 3 V, la voltammetria ciclica effettuata nello stesso intervallo, e i profili di potenziale di OLDHC. L'elettrolita utilizzato per le analisi è una soluzione di NaPF₆ 1M in EC:DMC 1:1. Durante la riduzione al primo ciclo nella voltammetria è possibile osservare dei segnali che scompaiono nei cicli successivi, ascrivibili a reazioni irreversibili che causano una perdita di capacità al ciclo iniziale (Figura 13b). I profili di potenziale in Figura 13c mostrano i processi di carica/scarica dei cicli 1, 2, 10, 20, 50, 100, con i plateau corrispondenti all'inserzione del sodio nel materiale. La capacità specifica nella prima scarica è di 502 mAh/g, con una capacità alla carica seguente di 228 mAh/g, che si stabilizza intorno a 220 mAh/g a partire dal ciclo successivo, con una ritenzione di capacità pari all'86% dopo 100 cicli (Figura 13a).

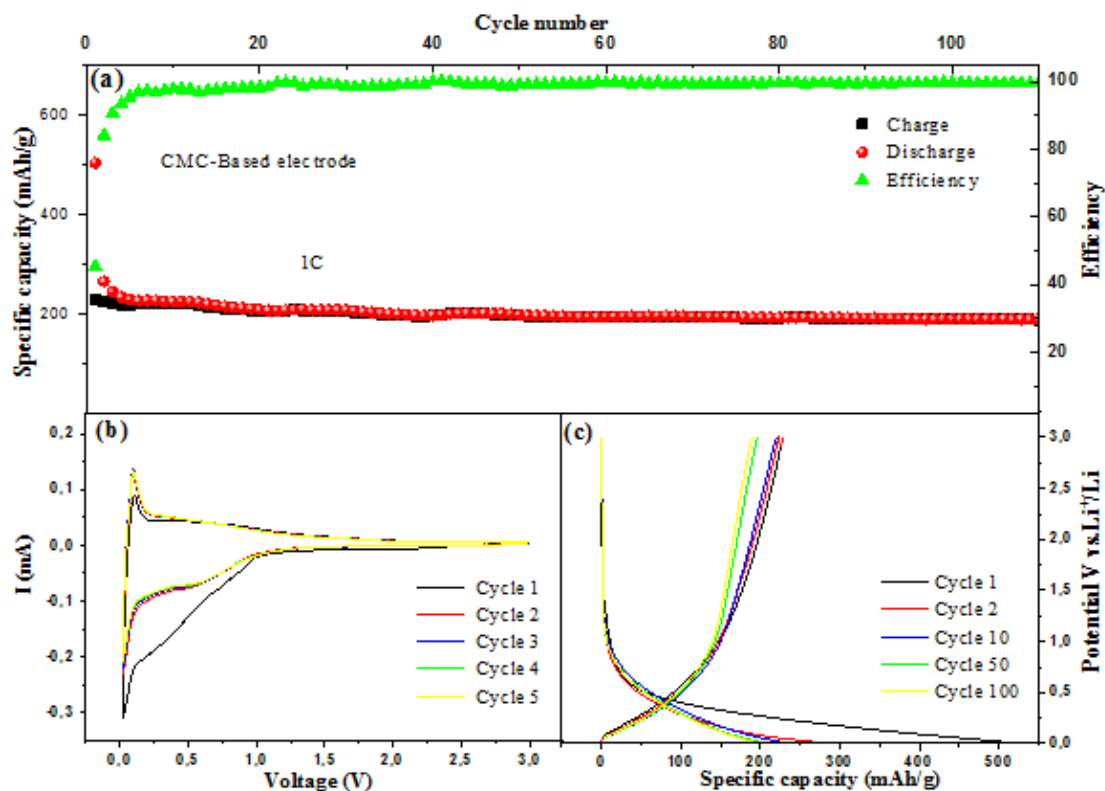


Figura 13. Caratterizzazione elettrochimica di OLDHC in semicelle Na-ione: a) Cicli galvanostatici di carica-scarica; b) Voltammetria ciclica; c) Profili di potenziale.

Questo anodo mostra capacità relativamente elevate e ottima stabilità alla ciclazione. Pertanto, è stata effettuata una caratterizzazione preliminare del comportamento interfaciale mediante spettroscopia di impedenza (Figura 14a, b).

I Nyquist plot ottenuti sono stati analizzati attraverso il software Boukamp, utilizzando un circuito equivalente $R_{el}(R_{SEI}C_{SEI})(R_{ct}C_{dl})W$, dove R_{el} , R_{SEI} e R_{ct} sono le resistenze associate rispettivamente all'elettrolita, allo strato di passivazione e al processo di trasferimento di carica, mentre C_{SEI} e C_{dl} sono le capacità associate allo strato di passivazione e al doppio strato elettrico; infine W rappresenta l'impedenza diffusiva Warburg.

I campioni presentano un lieve incremento nella resistenza al trasferimento di carica durante i cicli, che suggerisce un riarrangiamento dell'interfaccia. Il valore della resistenza associata allo strato di passivazione subisce delle oscillazioni, suggerendo una certa instabilità del SEI.

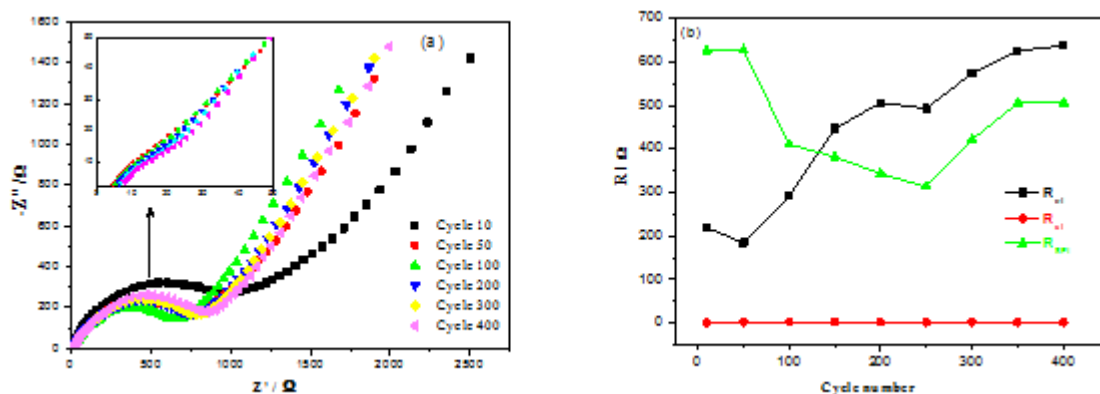


Figura 14. a) Nyquist plot di OLDHC in semicelle Na-ione; b) Valori di resistenza vs. Numero di cicli.

2.6 Hard carbon derivanti da bucce di arancia

2.6.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La sintesi di un hard carbon a partire da bucce di arancia (OPDHC) è stata effettuata analogamente alle precedenti (sezione 2.1.1), verificando però l'influenza dell'attivazione prima del trattamento termico; nello specifico, la polvere del precursore ottenuta è stata divisa in tre parti, una delle quali non ha subito attivazione (OPDHC-1), mentre le altre hanno subito rispettivamente attivazione acida (OPDHC-2, trattamento con HCl 3M per 1 giorno) e attivazione alcalina (OPDHC-3, trattamento con KOH 7% v/v per 1 giorno), e sono state lavate fino a pH neutro. L'annealing termico è stato eseguito ad una temperatura di 900°C per 6h con una rampa di 10°C/min, in atmosfera inerte (Ar). Successivamente, la struttura di ciascun hard carbon ottenuto è stata caratterizzata tramite diffrazione di raggi X e spettroscopia Raman.



In Figura 15a sono riportati gli spettri XRD di OPDHC-1, OPDHC-2 e OPDHC-3: mentre il campione OPDHC-1 (nessuna attivazione) e OPDHC-3 (attivazione basica) mostrano i segnali caratteristici dei carboni amorfi, il campione OPDHC-2 (attivazione acida) presenta due fasi, una più cristallina e l'altra amorfa; la fase cristallina può essere ascritta alla presenza di residui inorganici come idrossido fosfato di ferro e manganese.

La Figura 15b mostra gli spettri Raman dei tre hard carbon, mentre in Tabella 1 sono elencate le posizioni delle bande D e G caratteristiche e i valori del rapporto I_D/I_G per ciascuno di essi.

Tabella 1. Rapporti I_D/I_G e posizione delle bande D e G nei campioni di OPDHC.

Sample Name	Position of D peak cm^{-1}	Position of G peak cm^{-1}	I_D/I_G
OPDHC-1	1337.13	1580.52	1.004488
OPDHC-2	1329.40	1573.03	1.055015
OPDHC-3	1333.27	1584.27	0.981397

I valori di I_D/I_G sono prossimi a 1 in tutti i campioni, con OPDHC-1 e OPDHC-2 aventi un rapporto leggermente superiore, che indica dunque la presenza di un maggior numero di difetti nella struttura. OPDHC-3 possiede il valore più basso e sembra essere quello meno amorfo. Globalmente, la posizione delle bande D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), e i valori dei rapporti I_D/I_G , suggeriscono comunque una struttura disordinata e un basso grado di grafitizzazione per tutti i carboni.

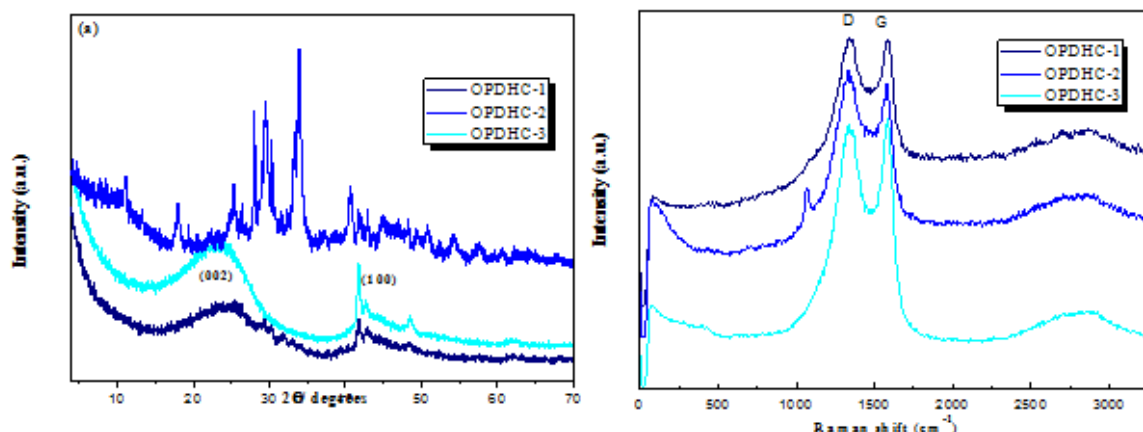


Figura 15. Caratterizzazione di OPDHC: a) Spettri XRD; b) Spettri Raman.

2.6.2 Caratterizzazione elettrochimica

Come per il materiale precedente, tutti gli hard carbon OPDHC ottenuti sono stati caratterizzati tramite voltammetria ciclica e testati elettrochimicamente con cicli galvanostatici di carica/scarica in semicelle Na-ione, impiegando sia PVdF che CMC come binder. L'intervallo di potenziale analizzato è compreso tra 0.02 V e 3 V, e l'elettrolita usato è una soluzione di NaClO₄ 1M in EC:PC 1:1. In Figura 16a sono comparate le performance dei tre elettrodi a base di CMC ad una corrente specifica applicata di 300 mA/g (1C), mentre in Figura 16b-d sono riportate le relative voltammetrie cicliche. Le stesse analisi, ma effettuate su elettrodi a base di PVdF, sono riportate in Figura 17.

È possibile notare che gli elettrodi OPDHC-3 hanno prestazioni migliori rispetto a OPDHC-1 e OPDHC-2, utilizzando sia il PVdF che la CMC come binder, ma comunque non accettabili per applicazioni pratiche alla corrente utilizzata (1C). L'elettrodo a base di PVdF mostra prestazioni elettrochimiche leggermente superiori rispetto a quello a base di CMC, con una capacità specifica che si stabilizza a circa 100 mAh/g e una buona efficienza coulombica dopo 600 cicli. Perdite di capacità considerevoli possono essere osservate durante i primi 50 cicli di OPDHC-3 con entrambi i binder, dunque è possibile ipotizzare una inserzione degli ioni Na⁺ non completamente reversibile nella struttura.

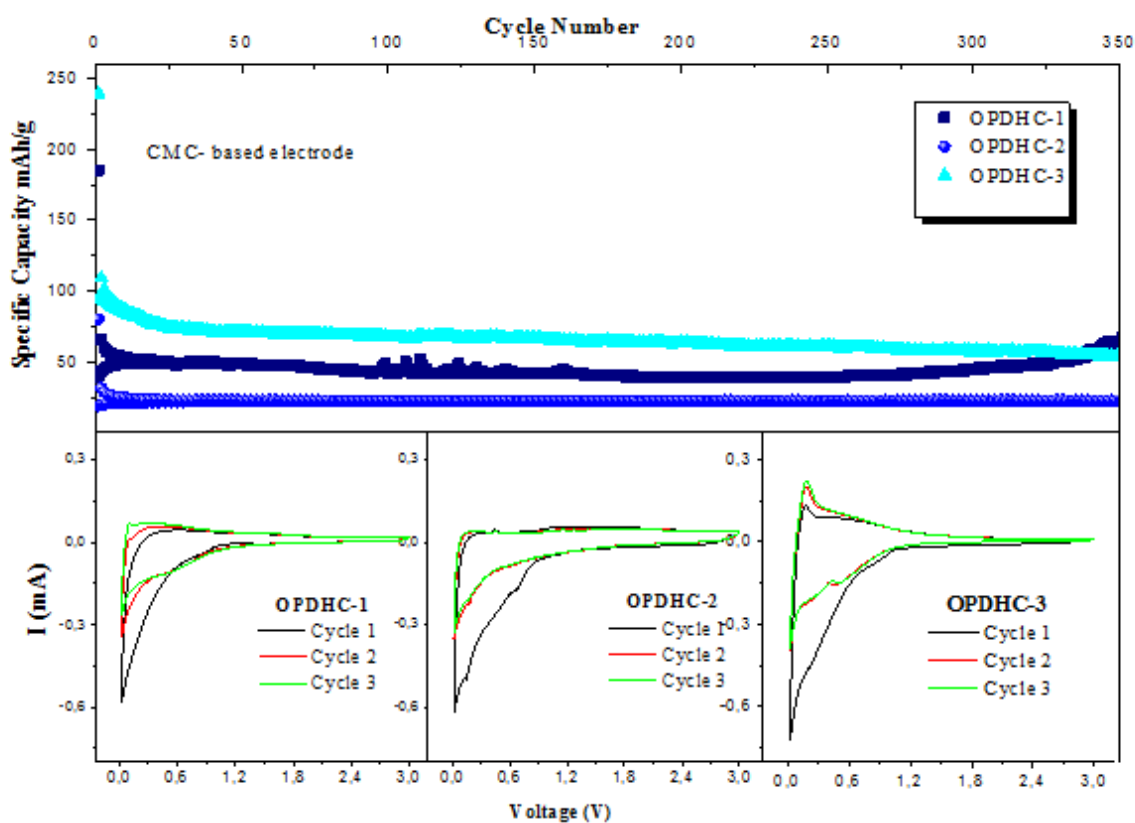


Figura 16. Caratterizzazione elettrochimica di OPDHC: a base di CMC in semicelle Na-ione: a) Cicli galvanostatici di carica/scarica; b), c), d) Voltammetrie cicliche.

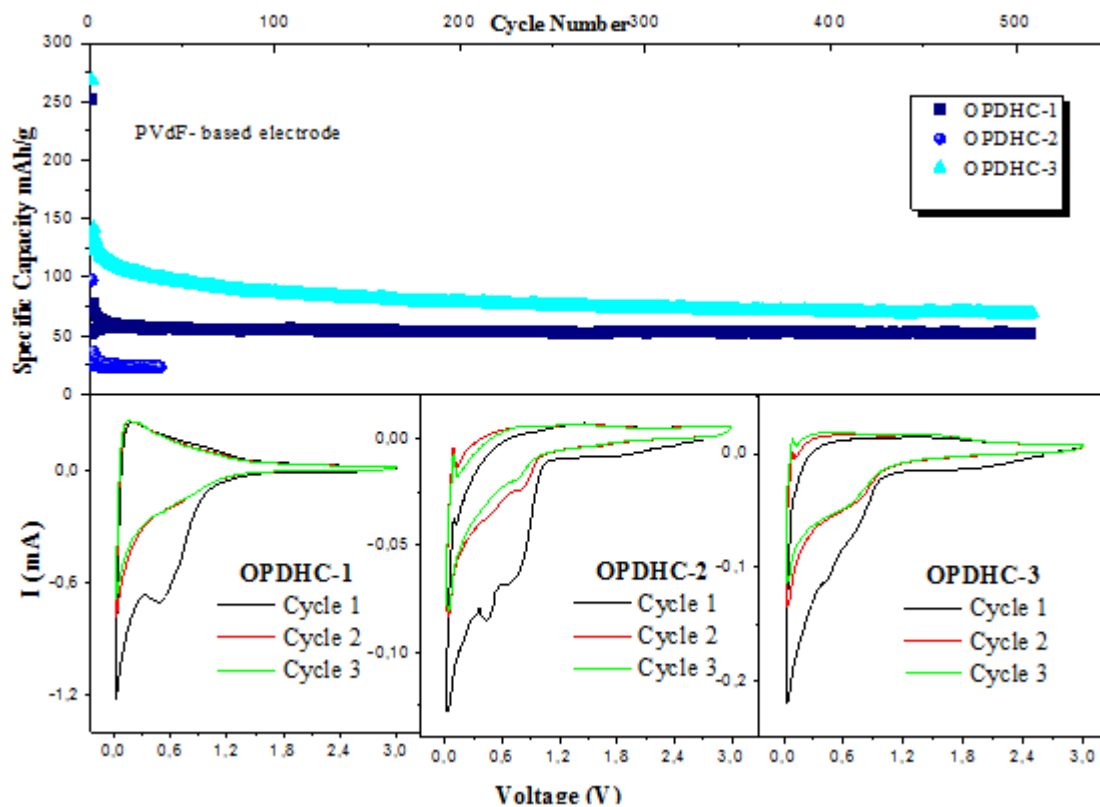


Figura 17. Caratterizzazione elettrochimica di OPDHC: a base di PVdF in semicelle Na-ione: a) Cicli galvanostatici di carica/scarica; b), c), d) Voltammetrie cicliche.

2.7 Effetto dell'uso di diversi binder su hard carbon derivanti da fondi di caffè.

Scarti alimentari come i fondi di caffè possono essere idealmente impiegati come fonti di carbone per preparare elettrodi a base di hard carbon, per via della loro sostanziale disponibilità in tutto il mondo; essi presentano pertanto un potenziale di mercato piuttosto alto come materia prima per la fabbricazione di anodi per batterie Li-ione e Na-ione.

Per questo motivo, nel presente rapporto tecnico è stato approfondito lo studio del comportamento di anodi a base di hard carbon derivante da fondi di caffè (CGDHC), dando una particolare rilevanza alla correlazione che sussiste tra l'impiego di diversi binder, le proprietà meccaniche e le proprietà elettrochimiche del materiale, non solo in semicelle Na-ione ma anche Li-ione. Un buon binder deve possedere un'elevata forza di adesione e non deve ostacolare il contatto elettrico tra materiale attivo, agente conduttivo e collettore di corrente [12, 14]. Tra i materiali polimerici da impiegare come binder, il PVdF rappresenta lo stato dell'arte delle batterie attualmente in commercio, per via delle buone proprietà leganti e stabilità elettrochimica [11]. Tuttavia, il PVdF richiede l'uso di N-metil-2-pirrolidone (NMP), un solvente organico costoso, tossico e infiammabile [11].

La ricerca si è dunque indirizzata verso lo studio di binder alternativi che possano essere più sostenibili sia dal punto di vista ambientale che economico, tra cui la CMC, l'alginato di sodio e il PAA. Questi binder sono solubili in acqua e possono essere più facilmente smaltiti alla fine della vita ciclica della batteria, limitandone l'impatto ambientale [15].

La ricerca descritta in questa sezione del presente rapporto è dunque volta allo studio delle prestazioni elettrochimiche di anodi a base di CGDHC con binder carbossimetilcellulosa (CGDHC-CMC), alginato di sodio (CGDHC-Alg), PAA (CGDHC-PAA) e PVdF (CGDHC-PVDF), sia in semicelle Li-ione che Na-ione. Il

materiale hard carbon CGDHC è stato sintetizzato attraverso attivazione acida dei fondi di caffè tramite HCl. La procedura adottata è la stessa descritta per i materiali precedenti (sezione 2.1.1). Diversi elettrodi sono stati preparati mescolando materiale attivo, SuperC65 e binder rispettivamente in rapporto 8:1:1 in massa, stratificando tramite Doctor Blade su collettore di alluminio nel caso di celle Na-ione, e di rame nel caso di celle Li-ione. Gli elettroliti impiegati sono una soluzione di LiPF_6 1M in EC:DMC 1:1 e una soluzione di NaClO_4 1M in EC:PC 1:1.

2.7.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

In Figura 18a è riportato lo spettro XRD della polvere sintetizzata e pirolizzata a 970°C per 6h in atmosfera inerte (Ar). I segnali corrispondenti alle riflessioni 002 ($2\theta = 23^\circ$) e 100 ($2\theta = 43^\circ$) sono caratteristici dei materiali carboniosi e l'allargamento dei picchi è indicativo del basso grado di grafittizzazione; il diffrattogramma è privo di ulteriori segnali e pertanto suggerisce che non siano presenti impurezze residue. Un'ulteriore conferma del carattere amorfo del carbone è stata ottenuta dalla spettroscopia Raman effettuata sulla polvere (Figura 18b), tramite cui è calcolabile un valore per il rapporto I_D/I_G prossimo a 1, comparabile con tutti gli hard carbon sintetizzati nel presente rapporto tecnico.

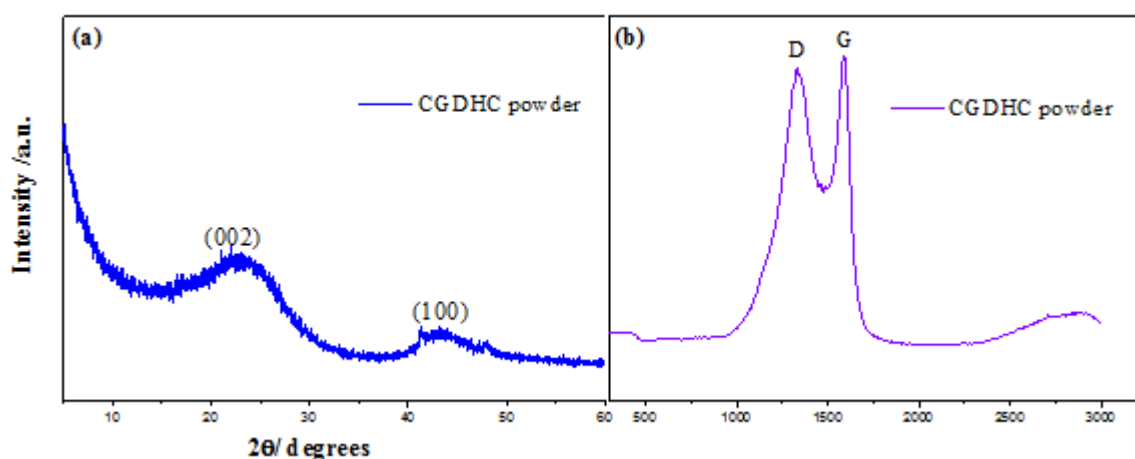


Figura 18. Caratterizzazione di CGDHC: a) Spettro XRD; b) Spettro Raman su polvere.

In Figura 19 sono mostrate le micrografie SEM effettuate sulla polvere di CGDHC a diversi ingrandimenti, da cui si può osservare una morfologia a blocchi del carbone insieme a frammenti più fini.

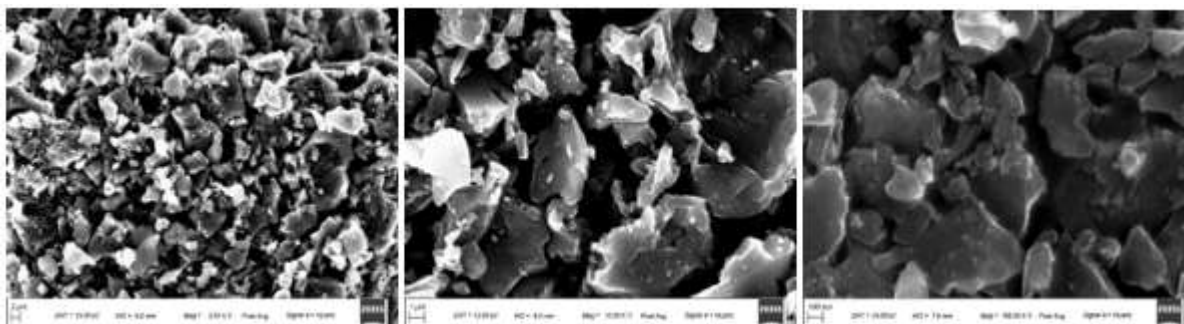


Figura 19. Micrografie SEM della polvere CGDHC a diversi ingrandimenti.

In Figura 20 sono riportate micrografie SEM, a diversi ingrandimenti, effettuate sulla superficie degli elettrodi preparati con i diversi binder per semicelle Li-ione. È possibile osservare che l'elettrodo a

base di CMC presenta una superficie più intatta e omogenea, nonché una migliore distribuzione delle particelle, mentre gli altri elettrodi mostrano una maggiore aggregazione delle particelle in cluster. In particolare, l'elettrodo a base di PVdF presenta micro-irregolarità superficiali che non garantiscono un contatto ottimale tra le particelle di binder e quelle di materiale attivo e conduttivo; inoltre, una superficie irregolare presenta un maggior numero di siti per la formazione del SEI o per reazioni secondarie, che a loro volta portano ad un maggior consumo irreversibile di litio.

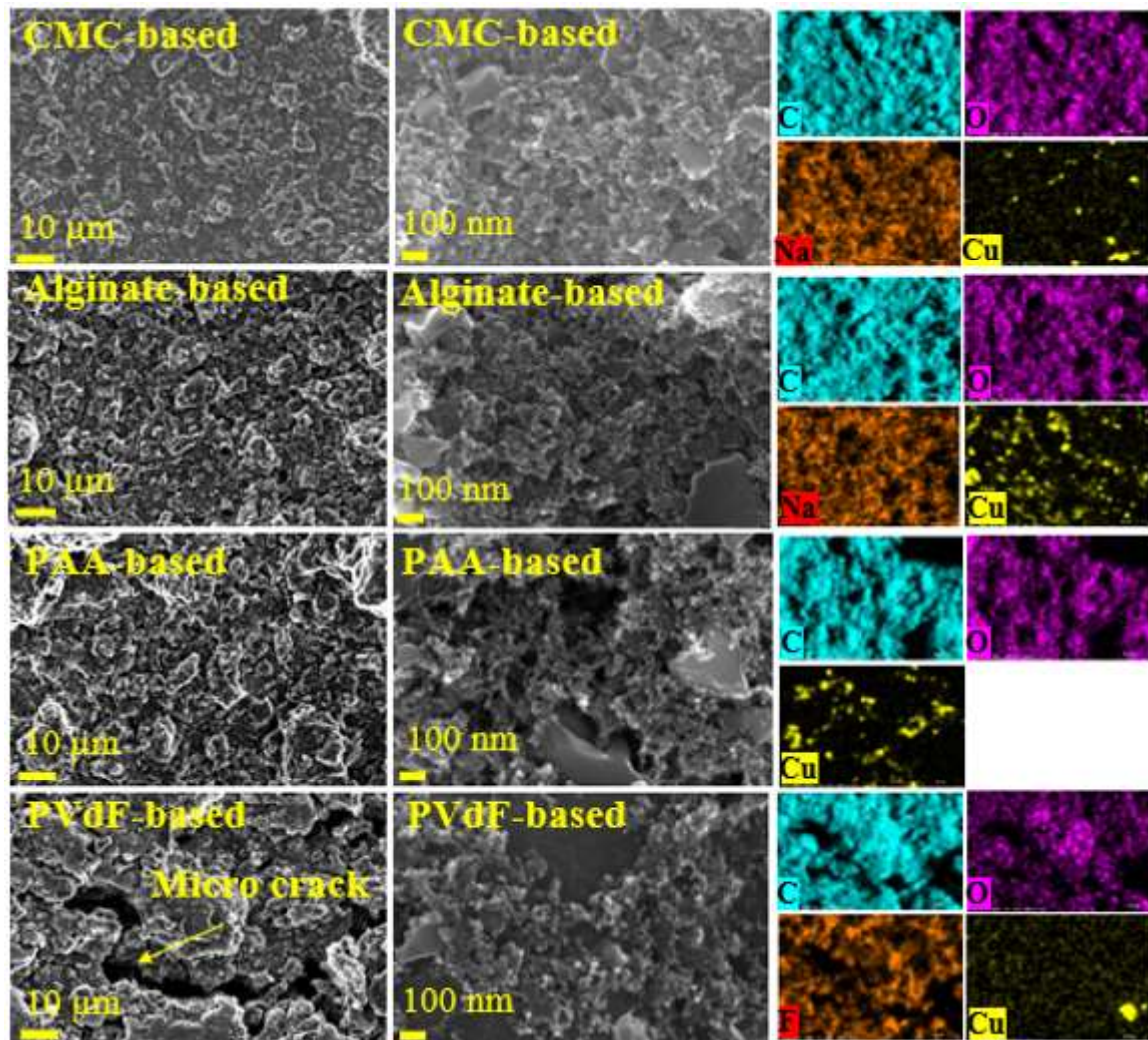


Figura 20. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti e analisi elementare EPMA sugli elettrodi di CGDHC per semicelle Li-ione preparati impiegando i diversi binder.

Le stesse caratterizzazioni, effettuate su elettrodi per semicelle Na-ione (Figura 21) confermano la presenza di irregolarità superficiali quando viene utilizzato il PVdF come binder. La scelta di un binder appropriato è particolarmente cruciale nelle NIB, poiché una distribuzione non omogenea delle particelle sulla superficie dell'elettrodo potrebbe essere deleteria per le prestazioni durante i cicli di carica/scarica, nonché per la capacità di limitare le espansioni di volume; la presenza di solchi e irregolarità negli elettrodi a base di PVdF può dunque risultare svantaggiosa, in termini di prestazioni elettrochimiche, rispetto alla maggiore omogeneità garantita dagli altri binder.

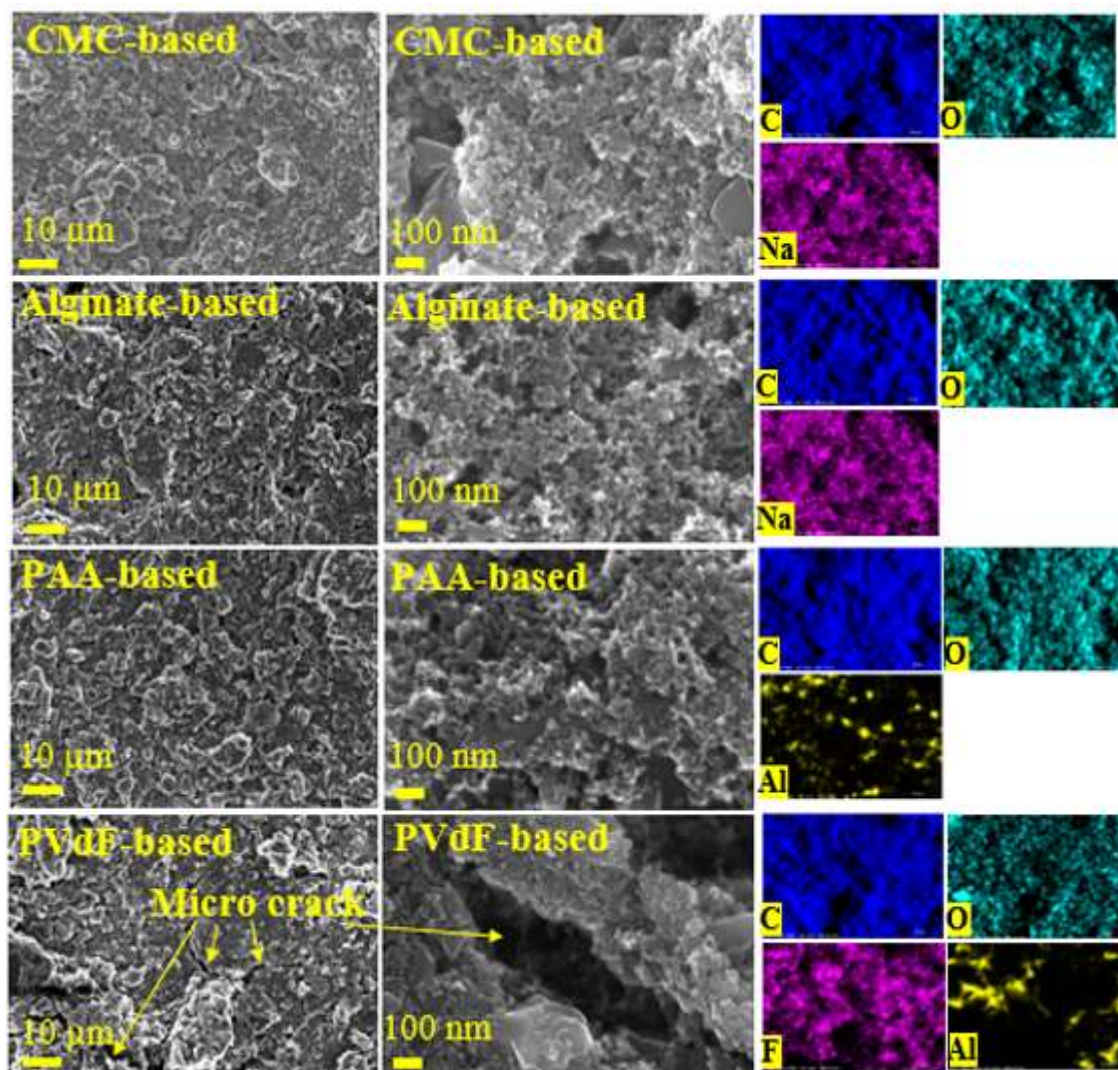


Figura 21. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti e analisi elementare EPMA sugli elettrodi di CGDHC per semicelle Na-ione preparati impiegando i diversi binder.

2.7.2 Caratterizzazione elettrochimica

Al fine di studiare i processi di accumulo reversibile degli ioni Li^+ e Na^+ , una voltammetria ciclica (CV) è stata effettuata su ciascun elettrodo (CGDHC-CMC, CGDHC-Alg, CGDHC-PAA e CGDHC-PVdF) ad una velocità di scansione di 0.05 mV/s, in un intervallo di potenziale compreso tra 0.02 V e 2.2 V. Nello stesso intervallo di potenziale, sono stati eseguiti cicli galvanostatici di carica/scarica in semicelle Li-ione e Na-ione. Infine, con lo scopo di studiare in dettaglio la cinetica dei processi interfacciali per ciascun elettrodo, sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

In Figura 22a,b sono riportate le CV relative ai primi due cicli di carica/scarica in semicelle Li-ione per ciascun binder. Nella scansione catodica durante il primo ciclo, è possibile osservare i segnali relativi alle reazioni dell'elettrolita con i gruppi funzionali sulla superficie del carbone (0.75 V) e alla sua decomposizione nella formazione del SEI (picco allargato a bassi potenziali); tali processi non sono presenti al secondo ciclo, pertanto contribuiscono a una perdita irreversibile di capacità al primo ciclo. Il picco in riduzione centrato a 0.03 V, presente in entrambi i cicli, è ascrivibile all'adsorbimento e intercalazione degli ioni Li^+ nei pori e tra i piani grafenici. Nelle scansioni anodiche, le voltammetrie di tutti i campioni mostrano la presenza di un picco a circa 0.1 V, ascrivibile al processo di estrazione degli ioni Li^+ dalla matrice carboniosa.

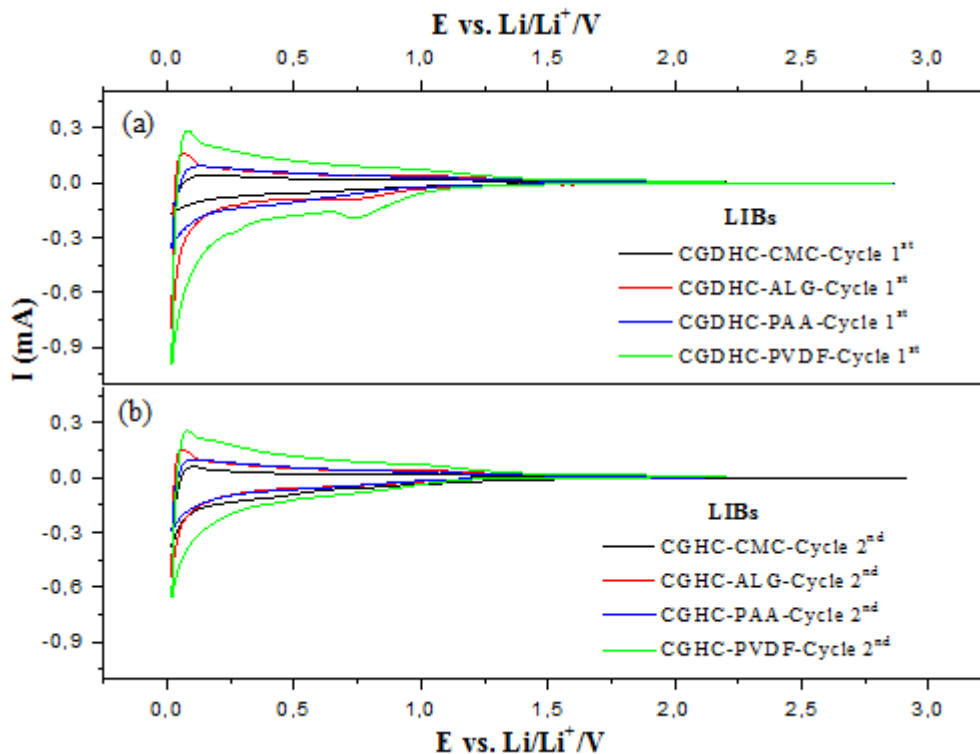


Figura 22. Voltammetrie cicliche di CGDHC con i diversi binder in semicelle Li-ione: a) Primo ciclo di carica/scarica; b) Secondo ciclo di carica/scarica.

Le Figure 23 e 24 riportano i profili di potenziale dei primi due cicli di carica/scarica e l'analisi GCPL effettuata entro l'intervallo $0.02 \text{ V} < E < 2.2 \text{ V}$ a diverse correnti specifiche applicate. Dai profili di potenziale (Figura 23a, b), sono evidenti le capacità irreversibili dovute alla decomposizione dell'elettrolita e alla formazione del SEI durante il primo ciclo; i plateau corrispondenti alla formazione dello strato di passivazione e ai processi di sodiazione/desodiazione sono in buon accordo con i segnali derivanti dalla voltammetria ciclica. In Figura 24a sono mostrate le prestazioni elettrochimiche dei vari elettrodi ad una corrente specifica applicata di 60 mA/g (0.2C), effettuate per 100 cicli. Le capacità in scarica ottenute al secondo ciclo sono 422 mAh/g per CGDHC-CMC, 360 mAh/g per CGDHC-ALG e 350 mAh/g per CGDHC-PAA e CGDHC-PVdF. Le prestazioni superiori dell'elettrodo a base di CMC sono attribuibili alle migliori proprietà meccaniche del binder e alla distribuzione delle particelle più omogenea [15]. Gli elettrodi a base di alginato di sodio e PAA hanno mostrato prestazioni inferiori rispetto alla CMC, ma comunque più alte rispetto al PVdF, indice delle prestazioni elettrochimiche inferiori di quest'ultimo dovute prevalentemente alla cinetica di evaporazione del solvente durante la preparazione degli elettrodi [15], alla esfoliazione delle particelle [12], al minor contatto elettrico [16] e alla bassa flessibilità del polimero [12, 17]. La ritenzione di capacità dei vari elettrodi è stata valutata applicando una corrente specifica di 600 mA/g (2C) per 600 cicli allo stesso intervallo di potenziale (Figura 24b). Anche in questo caso, gli elettrodi a base di PVdF hanno mostrato una capacità inferiore e una minor ritenzione di capacità rispetto a tutti gli altri elettrodi. In particolare, l'elettrodo CGDHC-PAA ha mostrato una ritenzione di capacità superiore, probabilmente attribuibile a una conformazione del polimero più appropriata all'interno del composito e alla formazione di un SEI stabile in un numero di cicli inferiore, che sfavorisce l'agglomerazione del polimero [15, 18]. Inoltre, grazie ai gruppi carbossilici non salificati, il PAA può formare legami idrogeno più forti con i gruppi funzionali residui sulla superficie del carbone, garantendo una maggior compattezza [12].

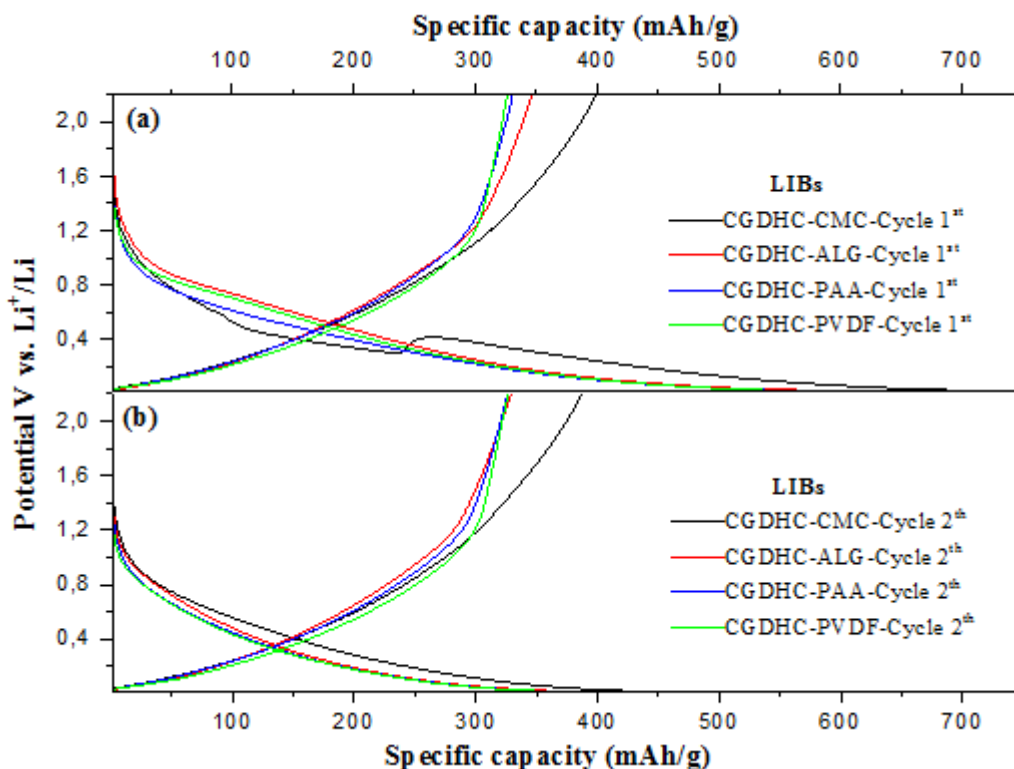


Figura 23. Profili di potenziale di CGDHC con i diversi binder in semicelle Li-ione: a) Primo ciclo di carica/scarica; b) Secondo ciclo di carica/scarica.

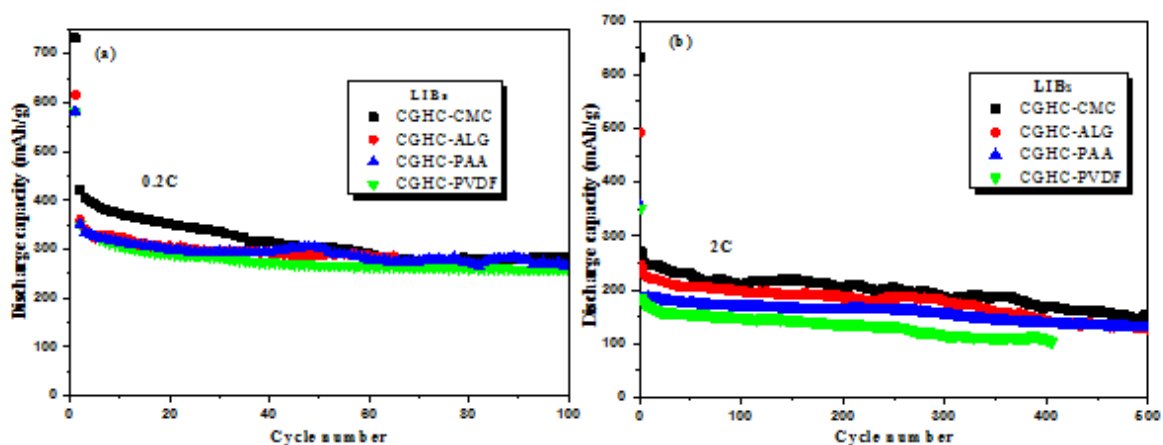


Figura 24. Cicli galvanostatici di carica/scarica di CGDHC con i diversi binder in semicelle Li-ione: a) Corrente specifica applicata di 0.2C (60 mA/g); b) Corrente specifica applicata di 2C (600 mA/g).

In Figura 25 sono riportati i Nyquist plot ottenuti da misure EIS. I diagrammi sono stati analizzati attraverso il software Boukamp, utilizzando un circuito equivalente $R_{el}(R_{SEI}C_{SEI})(R_{ct}C_{dl})W$, dove R_{el} , R_{SEI} e R_{ct} sono le resistenze associate rispettivamente all'elettrolita, allo strato di passivazione e al processo di trasferimento di carica, mentre C_{SEI} e C_{dl} sono le capacità associate allo strato di passivazione e al doppio strato elettrico; infine W rappresenta l'impedenza diffusiva Warburg.

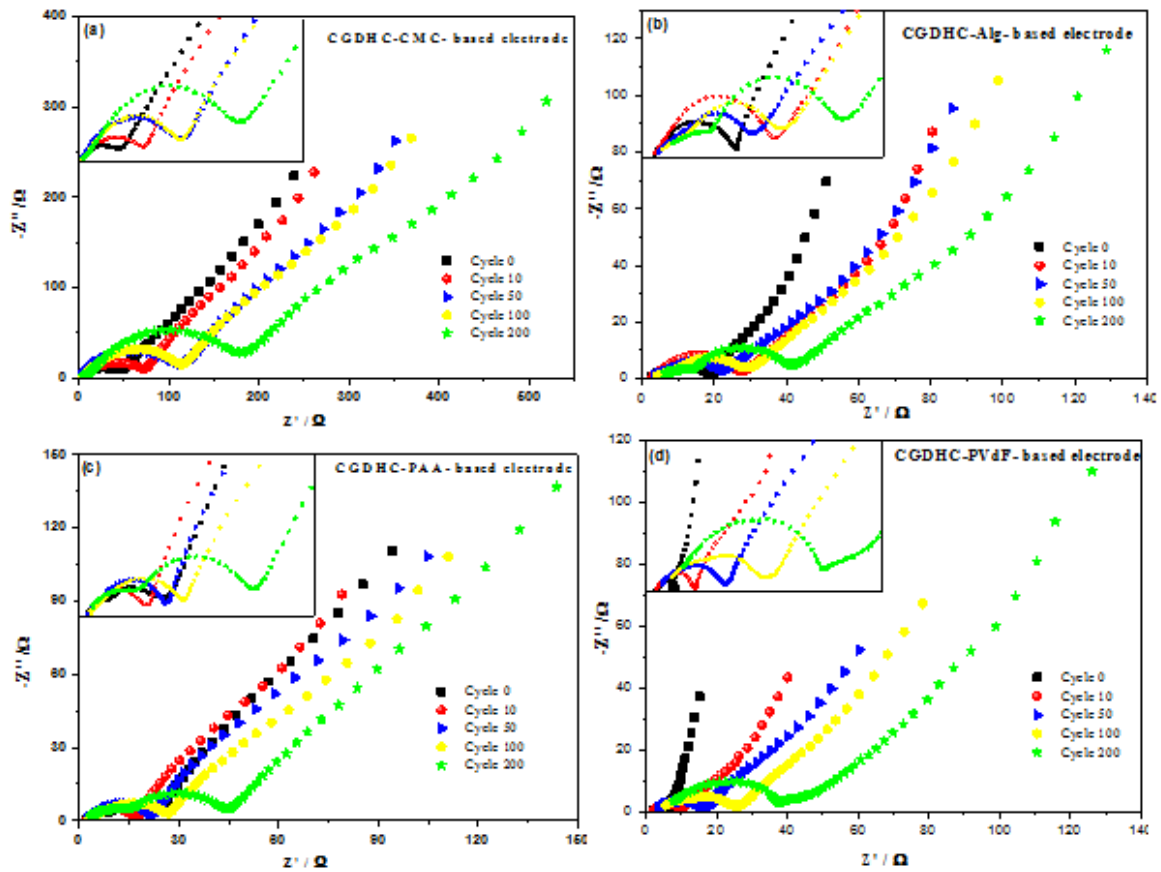


Figura 25. Nyquist plot di CGDHC con diversi binder in semicelle Li-ione.

In Figura 26 sono inoltre riportati gli andamenti dei valori calcolati per le resistenze del trasferimento di carica, dello strato di passivazione e della soluzione elettrolitica all'aumentare del numero di cicli.

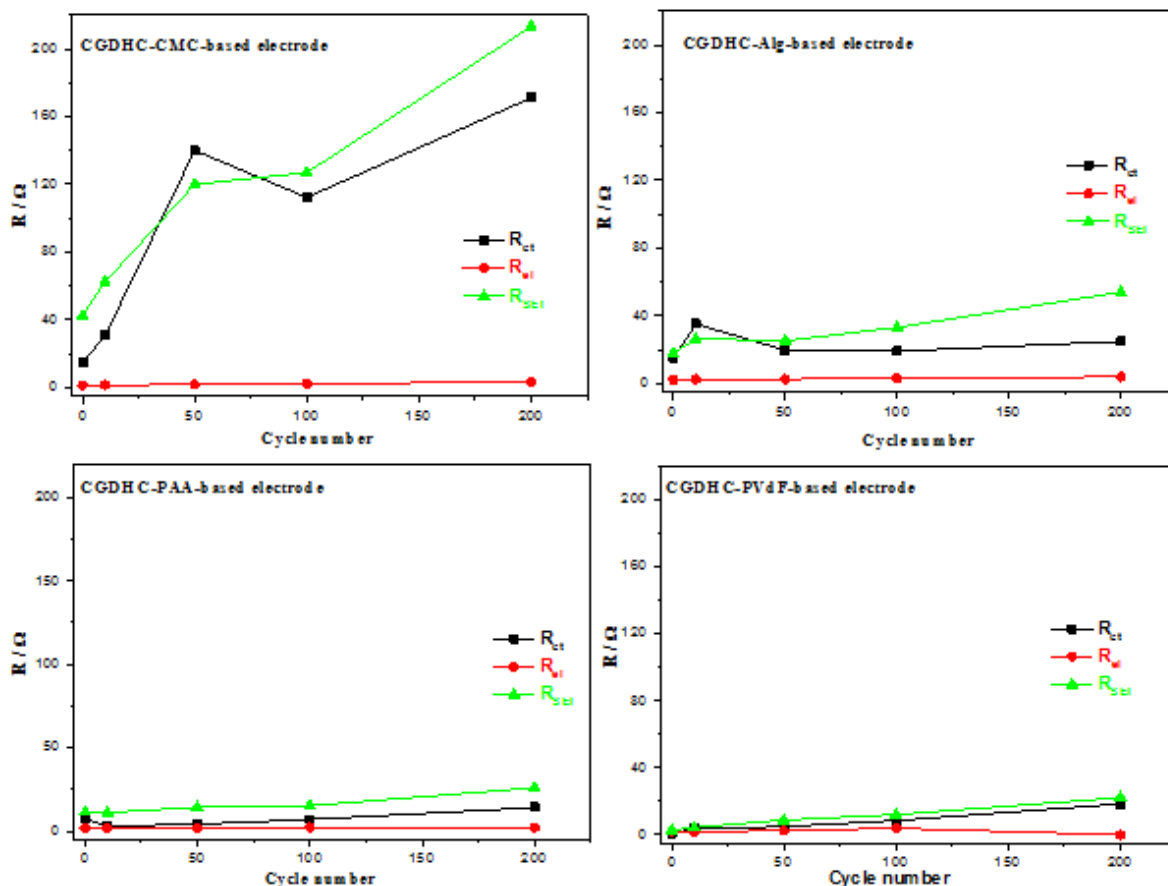


Figura 26. Valori di resistenza contro numero di cicli per CGDHC con diversi binder in semicelle Li-ione.

È possibile notare che i valori di resistenza al trasferimento di carica e dello strato di passivazione tendono ad aumentare gradualmente durante i cicli di carica/scarica, probabilmente a causa della polverizzazione graduale dell'elettrodo, che causa una perdita di contatto tra le particelle di materiale attivo, agente conduttivo e collettore di corrente.

Per quanto riguarda le NIB, esse hanno mostrato un funzionamento simile a quello delle LIB; tuttavia, differenze in termini di prestazioni e stabilità possono essere causate dal raggio ionico del sodio maggiore rispetto a quello del litio, che causa un'espansione di volume durante i cicli di carica/scarica più pronunciata [19]. La scelta di un binder appropriato diventa dunque cruciale al fine di ottenere un'adesione ottimale e facilitare la formazione di un SEI stabile che resista alle variazioni di volume [13].

Di seguito sono mostrate le voltammetrie cicliche al primo e al secondo ciclo per le semicelle Na-ione (Figura 27a, b), effettuate alle stesse condizioni descritte per le semicelle Li-ione.

Durante la prima scansione catodica, il segnale osservato a circa 1 V – non presente al ciclo successivo – corrisponde alle reazioni irreversibili dell'elettrolita con conseguente formazione del SEI. I due segnali parzialmente sovrapposti a circa 0.03 V corrispondono invece allo stoccaggio degli ioni Na^+ da parte della matrice carboniosa; il rilascio è osservabile, durante la scansione anodica, a circa 0.1 V.

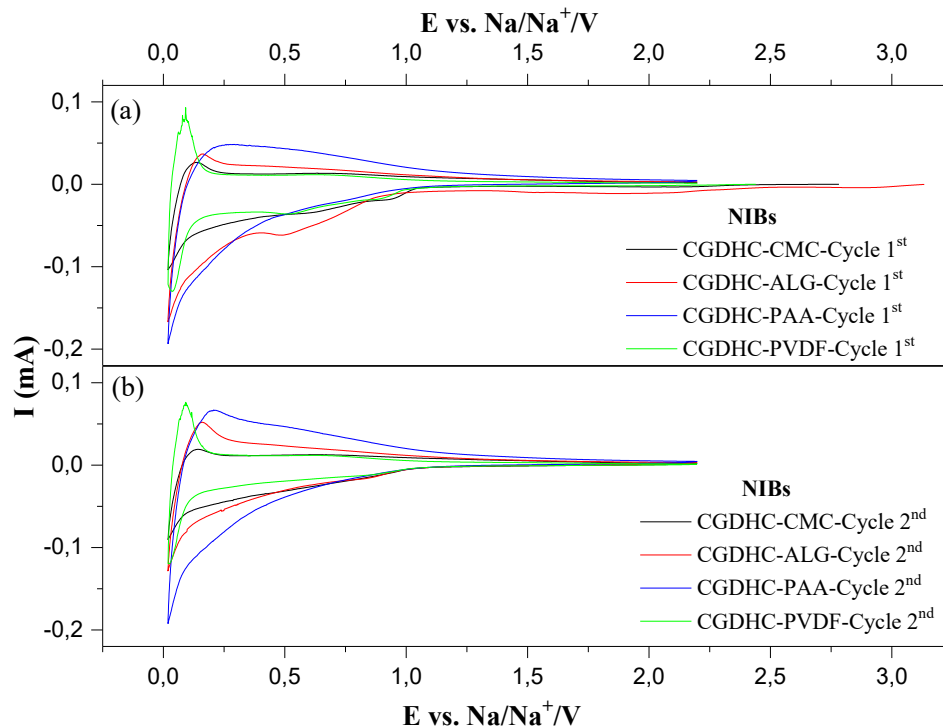


Figura 27. Voltammetrie cicliche di CGDHC con i diversi binder in semicelle Na-ione: a) Primo ciclo di carica/scarica; b) Secondo ciclo di carica/scarica.

Come per le celle Li-ione, sono stati poi effettuati cicli galvanostatici di carica/scarica nell'intervallo $0.02 < E < 2.2$ V a rate 0.2 C (calcolato come 60 mA/g).

In Figura 28a,b sono mostrati i profili di potenziale relativi ai primi due cicli per ciascun elettrodo, dai quali sono evidenti le capacità irreversibili durante la prima scarica, dovuti alla decomposizione dell'elettrolita e alla formazione del SEI, nonché all'inserzione non totalmente reversibile degli ioni Na^+ in specifici siti derivanti dalla struttura disordinata del carbone [13]. Al secondo ciclo, gli elettrodi CGDHC-Alg e CGDHC-PAA mostrano valori di capacità specifica superiori rispetto a CGDHC-CMC e CGDHC-PVDF.

Dalla Figura 29, è possibile osservare che in particolare l'elettrodo CGDHC-Alg presenta prestazioni migliori, con una capacità di scarica media di 174 mAh/g e un'ottima stabilità nell'arco dei 100 cicli effettuati. Le capacità di scarica medie per CGDHC-PAA, CGDHC-CMC e CGDHC-PVdF sono rispettivamente 148 mAh/g, 119 mAh/g e 88 mAh/g nei 100 cicli effettuati; l'elettrodo a base di PAA mostra capacità prossime a quelle dell'elettrodo a base di alginato di sodio e una buona stabilità elettrochimica, ed entrambi presentano un'efficienza coulombica più alta. Le prestazioni superiori dei due elettrodi rispetto a CGDHC-CMC e CGDHC-PVdF sono probabilmente correlate non solo alla capacità dei due binder di mantenere una maggiore integrità strutturale degli elettrodi durante i processi di sodiazione/desodiazione, ma anche al loro contributo nella formazione di un SEI più stabile [13].

Le prestazioni inferiori per l'elettrodo CGDHC-PVdF sono in parte attribuibili alla graduale decomposizione del binder con formazione di NaF durante la sodiazione, che causa una perdita di contatto tra materiale attivo e collettore, risultando in una perdita di capacità [21].

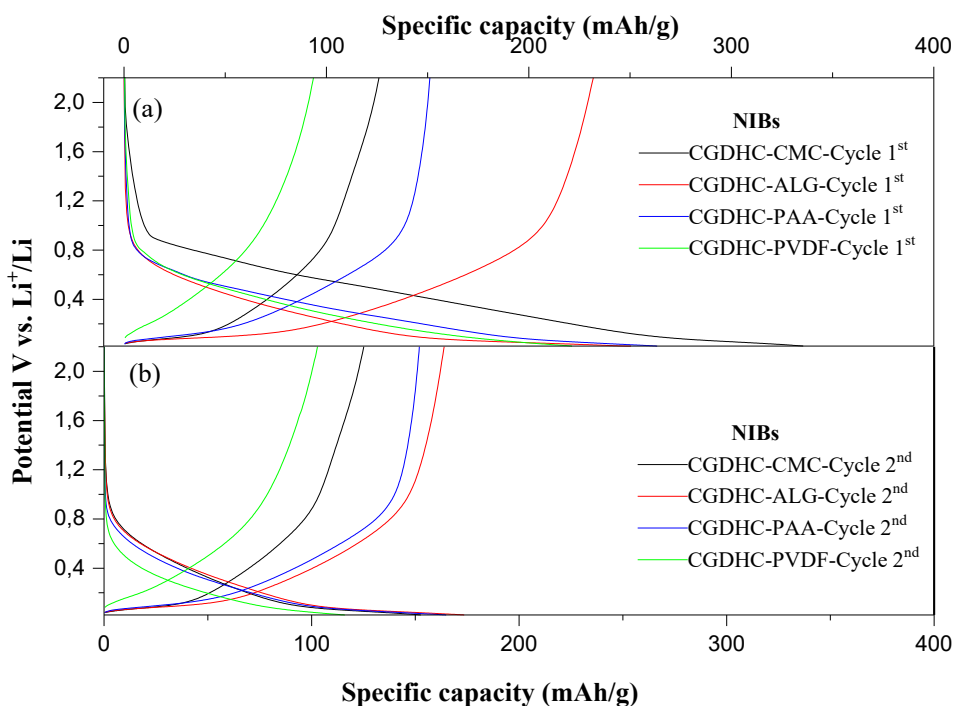


Figura 28. Profili di potenziale di CGDHC con diversi binder in semicelle Na-ione: a) Primo ciclo di carica/scarica; b) Secondo ciclo di carica/scarica.

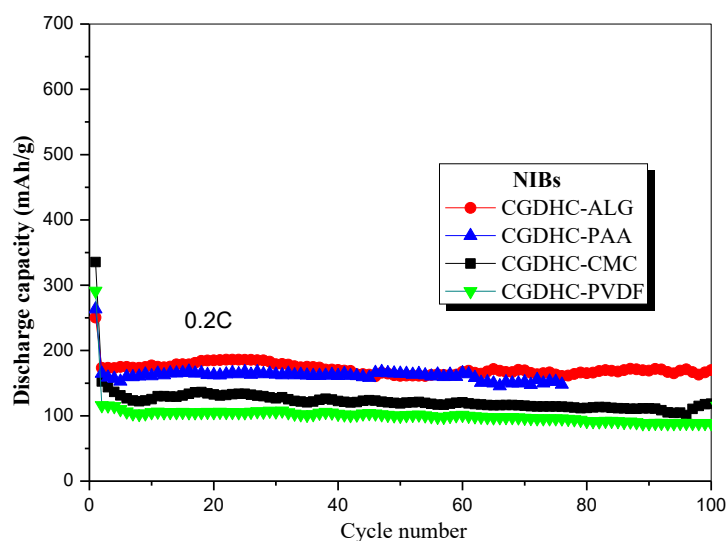


Figura 29. Cicli galvanostatici di carica/scarica di CGDHC con i diversi binder in semicelle Li-ione, a una corrente specifica applicata di 0.2C (60 mA/g).

In Figura 30 sono riportati i Nyquist plot ottenuti da misure EIS. I diagrammi sono stati analizzati attraverso il software Boukamp, utilizzando un circuito equivalente $R_{el}(R_{SEI}C_{SEI})(R_{ct}C_{dl})W$, analogamente alle analisi EIS effettuate su semicelle Li-ione.

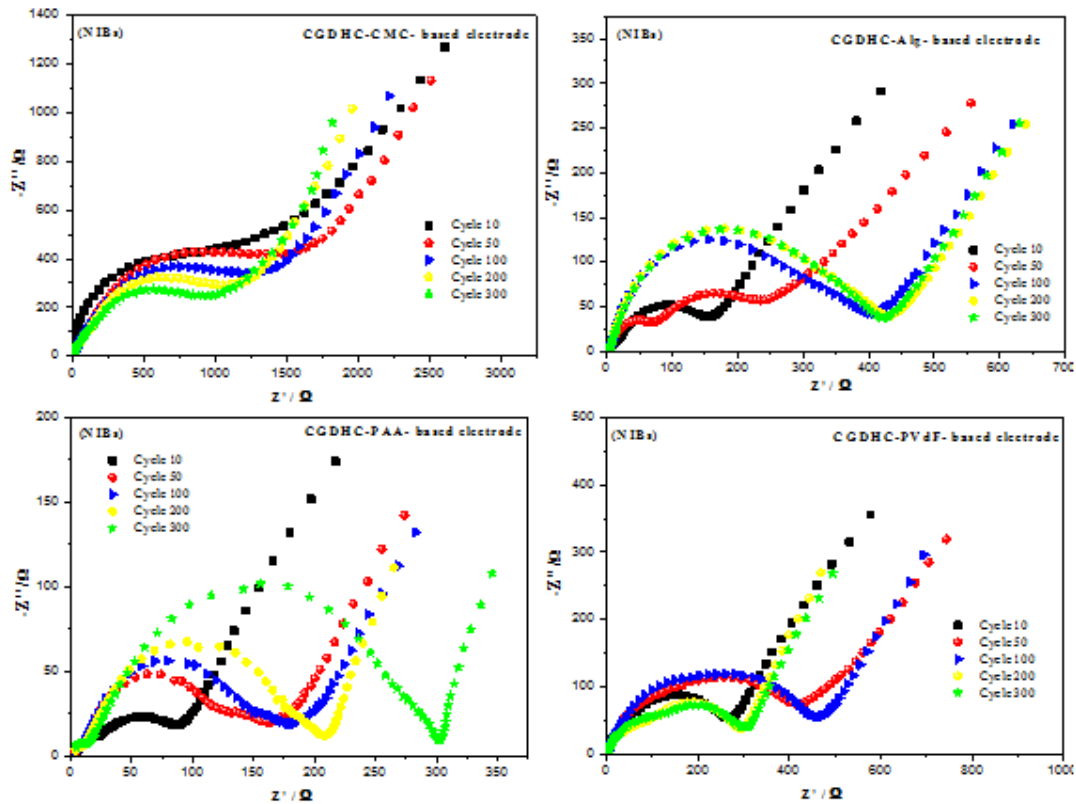


Figura 30. Nyquist plot di CGDHC con diversi binder in semicelle Na-ione.

In Figura 31 sono inoltre riportati gli andamenti dei valori calcolati per le resistenze del trasferimento di carica, dello strato di passivazione e della soluzione elettrolitica all'aumentare del numero di cicli.

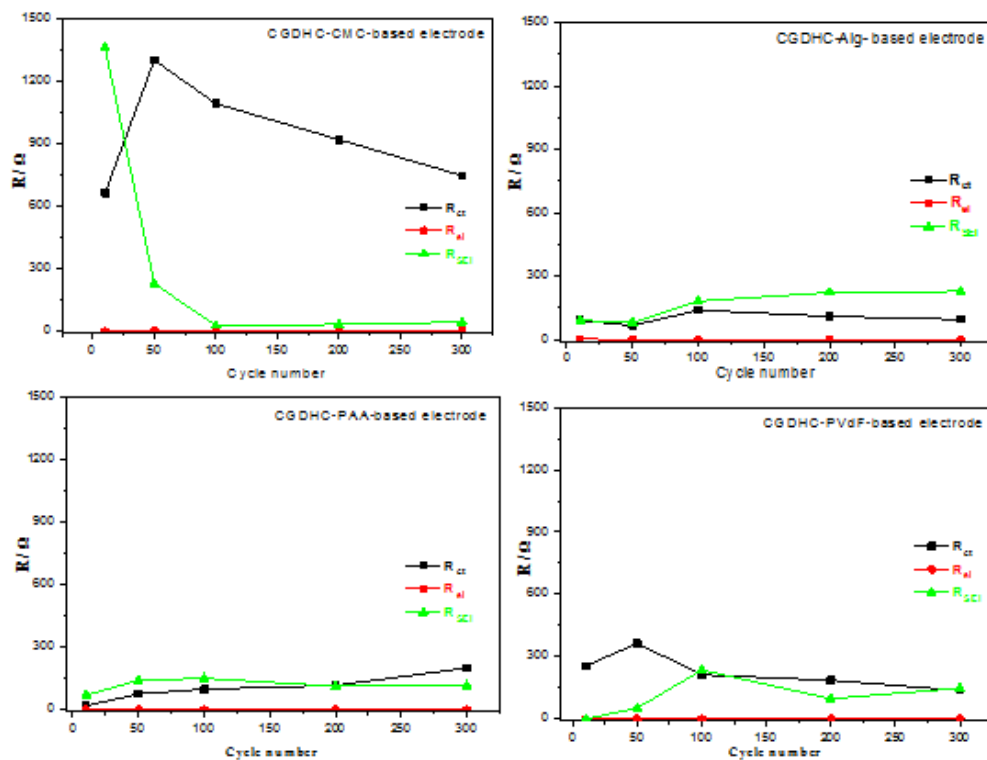


Figura 31. Valori di resistenza contro numero di cicli per CGDHC con diversi binder in semicelle Na-ione.

È possibile notare che i valori di resistenza al trasferimento di carica e dello strato di passivazione hanno un andamento quasi costante all'aumentare dei cicli di carica/scarica negli elettrodi CGDHC-Alg, CGDHC-PAA e CGDHC-PVdF, quest'ultimo con valori più oscillanti. Nell'elettrodo a base di CMC, la resistenza al trasferimento di carica aumenta nei primi 50 cicli per poi diminuire gradualmente nei restanti cicli, seppure rimanendo a valori relativamente alti; la resistenza dello strato di passivazione diminuisce invece gradualmente fino a valori molto bassi, indice di una progressiva stabilizzazione del SEI.

3 Conclusioni

Recentemente, la tecnologia Na-ione ha attirato un'attenzione significativa per applicazioni stazionarie. L'impossibilità di usare la grafite come materiale anodico per le NIB ha progressivamente spinto la ricerca verso lo sviluppo di possibili materiali elettrodi alternativi. Al contempo, le recenti problematiche ambientali hanno portato alla necessità di ricercare nuovi modi di riciclare e riutilizzare materiali in maniera sostenibile. Sotto questo punto di vista, la sintesi e lo sviluppo di hard carbon come materiali anodici a partire da biomassa alimentare di scarto si coniugano in maniera ottimale con tali necessità.

Diversi hard carbon sono stati sintetizzati tramite attivazione e successiva pirolisi di scarti alimentari quali buccia esterna, buccia del nocciolo e nocciolo interno del mango; bucce di carota; raspi d'uva; foglie di ulivo; bucce di arancia; fondi di caffè. I risultati ottenuti dai vari carboni testati in semicelle Na-ione sono brevemente riassunti in Tabella 2. Tra tutti gli hard carbon, OLDHC ha mostrato prestazioni promettenti con un'elevata capacità iniziale in scarica di 265 mAh/g e una capacità specifica media di 220 mAh/g, ad una corrente applicata di 300 mA/g (1C) in semicelle Na-ione.

Globalmente, la maggior parte degli elettrodi testati ha mostrato una buona capacità di stoccaggio degli ioni Na⁺ nella struttura porosa dell'hard carbon. Tuttavia, ulteriori studi sono necessari ai fini dell'ottimizzazione per applicazioni pratiche in sistemi di accumulo energetico. Pertanto, le future ricerche saranno volte allo studio dei fenomeni interfacciali e del loro impatto sulla vita ciclica della cella, al fine di ottimizzare ed incrementare le prestazioni elettrochimiche di tali anodi.

Tabella 2: Confronto delle prestazioni elettrochimiche degli anodi preparati a partire dai diversi hard carbon in semicelle Na-ione.

Materiale attivo	Binder	Capacità al 1° ciclo (reversibile + irreversibile)	Capacità reversibile al 2° ciclo	Ritenzione di capacità / numero di cicli
MSDHC	CMC	276.17 mAh/g	151.58 mAh/g	75.6% / 500
MSPDHC	CMC	241.97 mAh/g	85.76 mAh/g	89.7% / 500
MPDHC	CMC	69.32 mAh/g	35.16 mAh/g	100 % / 500
CPDHC	PAA	169.62 mAh/g	70.37 mAh/g	60 % / 1000
GBDHC	Alginate	219.72 mAh/g	63.20 mAh/g	100 % / 1000
OLDHC	CMC	502.79 mAh/g	265.37 mAh/g	86% / 100
OPDHC-1	CMC	185.09 mAh/g	65.75 mAh/g	70% / 200
	PVdF	252.40 mAh/g	77.76 mAh/g	81% / 300
OPDHC-2	CMC	80.12 mAh/g	31.73 mAh/g	85% / 200
	PVdF	97.83 mAh/g	36.98 mAh/g	-
OPDHC-3	CMC	239.27 mAh/g	109.11 mAh/g	67% / 200
	PVdF	268.61 mAh/g	142.55 mAh/g	60% / 300

Nell'ultima sezione del presente rapporto tecnico, sono mostrati in dettaglio gli effetti causati dall'utilizzo di diversi binder, in semicelle Li-ione e Na-ione, sulle prestazioni di carboni ottenuti da fondi di caffè. I risultati ottenuti mettono in luce il considerevole impatto che l'agente legante ha sulle proprietà elettrochimiche degli elettrodi. Le Tabelle 3 e 4 sono riassuntive delle prestazioni dei vari elettrodi preparati con diversi binder, rispettivamente in semicelle Li-ione e Na-ione, ciclati ad un C-

rate di 0.2C (60 mA/g). Dai risultati ottenuti, è possibile affermare che l'utilizzo dell'alginato di sodio come binder nelle NIB mostra prestazioni promettenti e una eccellente ritenzione di capacità del 98% dopo 100 cicli. Per le LIB, risultati migliori sono invece stati ottenuti utilizzando la CMC come binder.

Tabella 3: Confronto delle prestazioni elettrochimiche di CGDHC con diversi binder in semicelle Li-ione.

Materiale attivo-binder	Capacità al 1° ciclo (reversibile + irreversibile)	Capacità reversibile al 2° ciclo	Ritenzione di capacità / numero di cicli
CGDHC-CMC	732.44 mAh/g	421.87 mAh/g	72.6% / 100
CGDHC-Alg	616.07 mAh/g	360.19 mAh/g	80% / 100
CGDHC-PAA	581.29 mAh/g	350.37 mAh/g	82% / 100
CGDHC-PVdF	582.62 mAh/g	350.17 mAh/g	79% / 100

Tabella 4: Confronto delle prestazioni elettrochimiche di CGDHC con diversi binder in semicelle Na-ione.

Materiale attivo-binder	Capacità al 1° ciclo (reversibile + irreversibile)	Capacità reversibile al 2° ciclo	Ritenzione di capacità / numero di cicli
CGDHC-CMC	335.52 mAh/g	152.62 mAh/g	90% / 100
CGDHC-Alg	210.44 mAh/g	173.51 mAh/g	98% / 100
CGDHC-PAA	263.38 mAh/g	164.84 mAh/g	96% / 76
CGDHC-PVdF	221.33 mAh/g	115.97 mAh/g	78% / 100

In conclusione, la produzione di materiali anodici a basso costo e a basso impatto ambientale per batterie Na-ione e Li-ione a partire da scarti alimentari, insieme all'uso di binder acquosi, porterebbe ad un considerevole impatto positivo nella sostenibilità globale delle batterie.

Pertanto, future ricerche saranno rivolte allo sviluppo di un processo di sintesi e attivazione facilmente trasferibile a livello industriale, cercando al contempo di mantenere prestazioni elettrochimiche elevate, nonché allo studio e all'ottimizzazione delle interfacce, le quali giocano un ruolo fondamentale per la durabilità delle celle.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, *18*, (2015), 252-264.
- [2] N. Wang, Q. Liu, B. Sun, J. Gu, B. Yu, W. Zhang, D. Zhang, *Sci. Rep.*, (2018), 1-8.
- [3] J. Xiang, W. Lv, C. Mu, J. Zhao, B. Wang, *J. Alloys Compd.*, *701*, (2017), 870-874.
- [4] K. Wang, Y. Jin, S. Sun, Y. Huang, J. Luo, Q. Zhang, Y. Qiu, C. Fang, J. Han, *ACS Omega*, *2*, (2017), 1687-1695.
- [5] L. Wu, D. Buchholz, C. Vaalma, G. A. Giffin, S. Passerini, *ChemElectroChem*, *3*, (2016), 292-298
- [6] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, *Mater. Today*, *23*, (2019), 87-104.
- [7] D. Saurel, B. Orayech, B. Xiao, D. Carriao, X. Li, T. Rojo, *Adv. Energy Mater.*, *8*, (2018), 1703268.
- [8] V. Velez, G. Ramos-Sánchez, B. Lopez, L. Lartundo-Rojas, I. González, L. Sierra, *Carbon*, *147*, (2019), 214-226.
- [9] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Chem. Soc. Rev.* *46* (2017) 3529-3614.
- [10] R. Dachowski, P. Kostrzewa, *Procedia Eng.*, *161*, (2016), 754-758.
- [11] J. Xu, S. L. Chou, Q. f. Gu, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources*, *225*, (2013) 172-178.
- [12] Z. Zhang, T. Zeng, Y. Lai, M. Jia, J. Li, *J. Power Sources*, *247*, (2014) 1-8.
- [13] Q. Fan, W. Zhang, J. Duan, K. Hong, L. Xue, Y. Huang, *Electrochim. Acta*, *174*, (2015), 970-977.
- [14] M. Yoo, C. W. Frank, S. Mori, S. Yamaguchi, *Polym.*, *44*, (2003), 4197-4204.
- [15] S. L. Chou, Y. Pan, J.Z. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries, *Annu. Rep. R. Soc. Chem. Sect. C. Phys. Chem.*, (2014).
- [16] H. Y. Wang, T. Umeno, K. Mizuma and M. Yoshio, *J. Power Sources*, *2008*, *175*, 886.
- [17] A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghbi, *J. Power Sources* *163*, (2007) 1047-1052.
- [18] S. Komaba, K. Okushi, T. Ozeki, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, T. Saito and H. Groult, *Electrochem. Solid-State Lett.*, *2009*, *12*, A107.
- [19] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi, S. Passerini, *Energy Environ. Sci*, *11*, (2018), 3096-3127.
- [20] J. Feng, L. Wang, D. Li, P. Lu, F. Hou, J. Liang, *Prog. Nat. Sci.*, *28*, (2018), 205-211.
- [21] M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, T. Ishikawa, K. Kubota, M. Fukunishi, S. Shibahara, J. Y. Son, Y. T. Cui, H. Oji and S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, *44*, (2014), 66-69.

5 Abbreviazioni ed acronimi

- Alg – Alginato di Sodio
- CMC – Carbossimetil Cellulosa
- CGDHC – Coffee Ground-Derived Hard Carbon
- CPDHC – Carrot Peels-Derived Hard Carbon
- CV – Voltammetria Ciclica (Cyclic Voltammetry)
- DMC – Dimetil Carbonato
- EC – Etilen Carbonato
- EIS – Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
- GBDHC – Grape Branches-Derived Hard Carbon
- GCPL – Cicli Galvanostatici con Limitazione di Potenziale (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)
- HC – Hard Carbon
- LIB – Batteria Litio-ione (Lithium-ion Battery)
- MPDHC – Mango Peels-Derived Hard Carbon
- MSDHC – Mango Stone-Derived Hard Carbon
- MSPDHC – Mango Stone Peels-Derived Hard Carbon
- NIB – Batteria Sodio-ione (Sodium-ion Battery)

NMP – N-Metil-2-Pirrolidone

OLDHC – Olive Leaves-Derived Hard Carbon

OPDHC – Orange Peels-Derived Hard Carbon

PAA – Acido Poliacrilico

PC – Propilen Carbonato

PVdF – Poliviniliden Fluoruro

XRD – Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction)

SEI – Solid Electrolyte Interphase

SEM – Microscopio Elettronico a Scansione (Scanning Electron Microscope)



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione preliminare di materiali anodici compositi a base di Sn e ossidi di metalli di transizione per celle Li-ione

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



SINTESI E CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DI MATERIALI ANODICI COMPOSITI A BASE DI SN E OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE PER CELLE LI-IONE

A. Staffolani, L. Sbrascini, H. Darjazi, R. Tossici, F. Nobili
DICEMBRE 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA45 – Materiali anodici per batterie sodio/litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

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

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Annalisa Aurora

Responsabile scientifico UNICAM: Prof. Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE	6
2.1.1 Sintesi dei materiali attivi	6
2.1.2 Preparazione degli elettrodi	7
2.1.3 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche.....	7
2.2 TiO ₂ (ANATASIO) COME MATRICE INORGANICA PER ELETTRODI A BASE DI SnO ₂ : SnO ₂ @TiO ₂	8
2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	8
2.2.2 Caratterizzazione termogravimetrica.....	9
2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica.....	9
2.3 CARONE AMORFO COME MATRICE CONDUTTIVA PER ELETTRODI A BASE DI SnO ₂ : SnO ₂ @C.....	12
2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	12
2.3.2 Caratterizzazione termogravimetrica.....	13
2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica.....	13
2.4 EFFETTO DELLA MORFOLOGIA E CARBON COATING PER ELETTRODI A BASE DI SnO ₂ : CC@SnO ₂ _NR	16
2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	16
2.4.2 Caratterizzazione termogravimetrica.....	17
2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica.....	18
2.5 ELETTRODI A BASE DI ZnMn ₂ O ₄ NANOPARTICELLARE	21
2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica.....	21
2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	23
2.6 CONSIDERAZIONI FINALI.....	26
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	28

SOMMARIO

I più diffusi materiali ad alligazione come silicio e stagno sono i candidati migliori per rimpiazzare la grafite come materiale attivo negli anodi delle batterie litio-ione. Le loro alte capacità sono spesso accompagnate da instabilità strutturali e meccaniche dovute alla grande variazione di volume durante il processo di litiazione. Questo aumento di volume influisce sulla vita ciclica della cella in quanto danneggia lo strato di passivazione anodico (SEI – Solid Electrolyte Interphase) aumentando la capacità irreversibile, portando anche all'isolamento elettrico del materiale attivo e alla polverizzazione dell'elettrodo. Nel lavoro di ricerca presentato in questo rapporto è stato valutato l'utilizzo di matrici a base di ossidi inorganici e carboniose che hanno lo scopo di limitare l'aumento di volume dello stagno durante i processi di alligazione. Inoltre, è stato valutato l'effetto della morfologia e del carbon coating. Diossido di titanio (TiO_2) e carbone amorfo derivante da saccarosio sono stati utilizzati per il loro costo ridotto rispetto a matrici carboniose complesse, quali ad esempio il grafene, ma anche per la facilità di sintesi dei rispettivi compositi. I compositi sintetizzati sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale, morfologico ed elettrochimico. In tutti i casi essi hanno dimostrato risultati migliori rispetto al silicio o allo stagno puro che tendono ad avere vite cicliche limitate a pochissimi cicli di carica/scarica, confermando l'utilità di queste matrici e della morfologia nel migliorare le prestazioni e la stabilità dei materiali ad alligazione. Così facendo, sono stati ottenuti valori di capacità stabili superiori a 800 mAh g^{-1} .

1 Introduzione

Grazie all'introduzione nel mercato da parte di Sony [1] e la massiccia diffusione di dispositivi elettronici, le batterie Li-ione sono diventate il principale sistema di accumulo di energia elettrochimico [2], [3]. In aggiunta, con il crescente sviluppo ed utilizzo di veicoli elettrici ibridi e veicoli elettrici, alle batterie è richiesta una maggiore autonomia che può essere raggiunta solamente attraverso l'uso di nuovi materiali elettrodici con una maggiore capacità specifica o con un potenziale di lavoro più alto (e.g. materiali catodici con potenziale redox fino a 5 V vs Li⁺/Li) [4]. I materiali carboniosi rappresentano tuttora lo standard industriale per i materiali anodici, in particolare la grafite è ampiamente utilizzata per via delle sue prestazioni e del basso costo [5], [6]. Tuttavia, la sua introduzione nella lista dei "critical raw materials" dell'Unione Europea ha intensificato un processo di sostituzione di questo materiale anodico, comunque già iniziato negli ultimi dieci anni ai fini del miglioramento delle prestazioni. La ricerca di questi nuovi materiali ha portato allo studio di elementi come silicio (Si), stagno (Sn) e antimonio (Sb) che reagiscono con il litio attraverso un meccanismo di alligazione totalmente differente da quello dei materiali ad inserzione come la grafite [7], [8]. Il silicio, lo stagno e i suoi ossidi (SnO_x 0 < x < 2) sono certamente tra i materiali anodici più studiati grazie alla loro elevata capacità specifica di 3749 mAhg⁻¹ per il Si [9], 783 mAhg⁻¹ per Sn e 1494 mAhg⁻¹ per SnO₂ [10], e al potenziale di lavoro relativamente basso (E < 0.4 V vs Li⁺/Li). Tuttavia, l'enorme variazione di volume (300 % per silicio e 200 % e stagno) durante i processi di carica e scarica limita la loro implementazione in batterie per applicazioni pratiche. Poiché questa espansione di volume porta alla polverizzazione dell'elettrodo, all'isolamento elettrico del materiale attivo e a un rapido calo delle prestazioni elettrochimiche, diverse strategie sono state studiate ed applicate. L'utilizzo di morfologie in grado di accomodare l'espansione di volume del materiale attivo [11]–[14], la sostituzione del tradizionale binder (Polivinilidenfluoruro - PVdF) con binder green caratterizzati da gruppi carbossilici [15] solubili in acqua o etanolo, l'implementazione di additivi nell'elettrolita (e.g. Vinilen Carbonato – VC) [16] e l'utilizzo di matrici di contenimento [17]–[20], sono i metodi più comuni per migliorare la stabilità alla ciclazione dei materiali ad alligazione e in particolare del silicio.

In questo rapporto tecnico saranno mostrati i risultati ottenuti dall'utilizzo combinato delle precedenti strategie utilizzando SnO₂ in compositi con matrici quali diossido di titanio (TiO₂) e carbone amorfo che potrebbero sostituire matrici complesse e costose come il grafene. Inoltre, è stato valutato l'effetto della morfologia e del carbon coating per elettrodi a base di SnO₂. In particolare, sono mostrate la sintesi e la caratterizzazione elettrochimica di SnO₂ disperso in una matrice di TiO₂ (SnO₂@TiO₂), SnO₂ disperso in una matrice carboniosa amorfa (SnO₂@C), nanorods a base di SnO₂ con e senza carbon coating (CC@SnO₂_NR e SnO₂_NR rispettivamente) e infine elettrodi a base di ZnMn₂O₄.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Tecniche sperimentali utilizzate

2.1.1 Sintesi dei materiali attivi

SnO₂@TiO₂.

SnO₂ nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm) è stato disperso in isopropanolo mediante ultrasuoni e tramite l'aggiunta di Triton X-100 [21]. Dopo 2h di agitazione magnetica, sono stati aggiunti 0.59 ml di isopropossido di titanio insieme a 0.5 ml di acqua ultrapura e 0.3 ml di NH₄OH (30%). Per favorire l'idrolisi dell'isopropossido di titanio, la temperatura è stata alzata ad 80 °C per 1h, poi abbassata a 70 °C in modo da far evaporare tutto l'isopropanolo. La polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in una fornace tubolare a 600 °C per 4h (velocità di riscaldamento = 5 °C min⁻¹) sotto flusso costante di Argon (1 ml min⁻¹) [22].

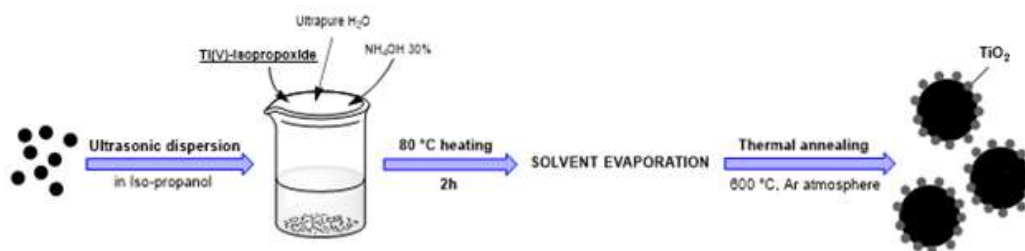


Figura 1. Sintesi del composito SnO₂@TiO₂

SnO₂@C.

È stata preparata una soluzione di saccarosio (Sigma Aldrich) in 100 ml di etanolo. Successivamente, SnO₂ nanoparticellare (Sigma Aldrich, < 100 nm) è stato disperso in isopropanolo mediante ultrasuoni per 1h. Infine la temperatura è stata alzata a 70°C per far evaporare il solvente e la polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in fornace tubolare a 600°C per 4h (velocità di riscaldamento = 5°C min⁻¹) sotto flusso costante di Argon (1 ml min⁻¹).

CC@SnO₂ NR.

STEP-1. In questo caso, la sintesi è stata effettuata tramite la precipitazione di SnC₂O₄ in glicole etilenico (EG). È stata preparata una soluzione di acido ossalico in EG e scaldata fino a raggiungere 140 °C. Contemporaneamente è stata preparata una soluzione di SnCl₂·2H₂O e aggiunta con l'aiuto di un imbuto gocciolatore alla soluzione precedente. Dopo 3h la soluzione è stata filtrata con sistema di filtrazione millipore (0.1 μm GTTP). La polvere ottenuta è stata poi sottoposta a trattamento termico in una fornace tubolare a 400°C (velocità di riscaldamento = 1°C min⁻¹) sotto flusso costante di aria (1 ml min⁻¹).

STEP-2. Per realizzare il carbon coating, parte della polvere ottenuta è stata dispersa in una soluzione di glucosio (Sigma Aldrich) in H₂O : EtOH nella proporzione 45 : 55 per 15 min. Successivamente la soluzione è stata trasferita in un reattore idrotermale con vessel in PTFE e camicia di acciaio. Infine, è stata lasciata reagire a 180°C per 12h in modo da ottenere la formazione di uno strato omogeneo di polisaccaride. Il residuo ottenuto è stato filtrato tramite sistema di filtrazione Millipore (0.1 μm GTTP) e sottoposto a trattamento termico a 550°C (velocità di riscaldamento = 0.7°C min⁻¹) sotto flusso costante di Argon (1 ml min⁻¹).

ZnMn₂O₄

Sono state preparate contemporaneamente una soluzione denominata A costituita da esadecilamina (capping agent) ed NH₄OH concentrato, ed una soluzione B costituita da Zn(NO₃)₂·6H₂O e Mn(CH₃COO)₂·4H₂O in rapporto molare 1:1. Successivamente la soluzione A è stata aggiunta alla soluzione B tramite un imbuto gocciolatore e portata a 80°C per 6h. Infine, la dispersione è stata portata a secco e la polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in fornace tubolare a 350 °C per 2 h e 550 °C per 2 h (velocità di riscaldamento = 5°C min⁻¹) sotto flusso costante di aria (1 ml min⁻¹).

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 α ($\lambda = 1.504 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano nel range $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. La morfologia dei materiali utilizzati è stata caratterizzata 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

Gli elettrodi per celle Li-ione sono stati realizzati utilizzando acido poliacrilico (PAA – M_w 450000) come binder e Super C65 (Imerys) come agente conduttivo. In particolare, gli slurries sono stati preparati disperdendo i rispettivi materiali attivi ($\text{SnO}_2@TiO_2$ / $\text{SnO}_2@C$ / $CC@SnO_2_NR/ZnMn_2O_4$), il carbone conduttivo (Super C65) e il binder in etanolo in un rapporto di 70:20:10 (materiale attivo: agente conduttivo: binder). Ogni miscela è stata lasciata in agitazione per circa 12h e poi stratificata su foglio di Cu metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm . Gli strati ottenuti sono stati lasciati ad asciugare a $T = 70^\circ\text{C}$ per circa 2h.

2.1.4 Caratterizzazioni elettrochimiche

Gli elettrodi sono stati assemblati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelok (diametro 9 mm), utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante e Li metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento e fibra di vetro Whatman GF-A come separatore. È stata usata come elettrolita una soluzione 1M di LiPF_6 in Etilen Carbonato: Dimetil Carbonato (EC:DMC) 1:1 v/v + 2% di Vinilen Carbonato (VC) come additivo. Tutte le operazioni di assemblaggio delle celle sono state eseguite in atmosfera inerte (Ar) tramite l'uso di un glove box. I processi redox sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica (CV). Le prestazioni in carica/scarica sono state valutate mediante cicli galvanostatici con limitazione di potenziale (GCPL, 1000 mA g^{-1} se non diversamente specificato, con recupero potenziostatico alla fine della scarica fino a $I < 100 \text{ mA g}^{-1}$) e Rate capability (RC) mediante cicli a diversi valori di corrente crescente, seguiti da cicli nelle condizioni iniziali di corrente. Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate su workstation VMP-3 con software di controllo EC-Lab (entrambi Bio-Logic).

2.2 TiO_2 (Anatasio) come matrice inorganica per elettrodi a base di SnO_2 : $SnO_2@TiO_2$

2.2.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La Figura 2 mostra la caratterizzazione XRD di $SnO_2@TiO_2$. La maggior parte dei picchi nel diffrattogramma sperimentale sono perfettamente in accordo con il diffrattogramma di riferimento di SnO_2 cassiterite (JCPDS 41-1445). I picchi relativi al TiO_2 anatasio sono poco visibili in quanto allargati a causa della morfologia nanometrica del materiale.

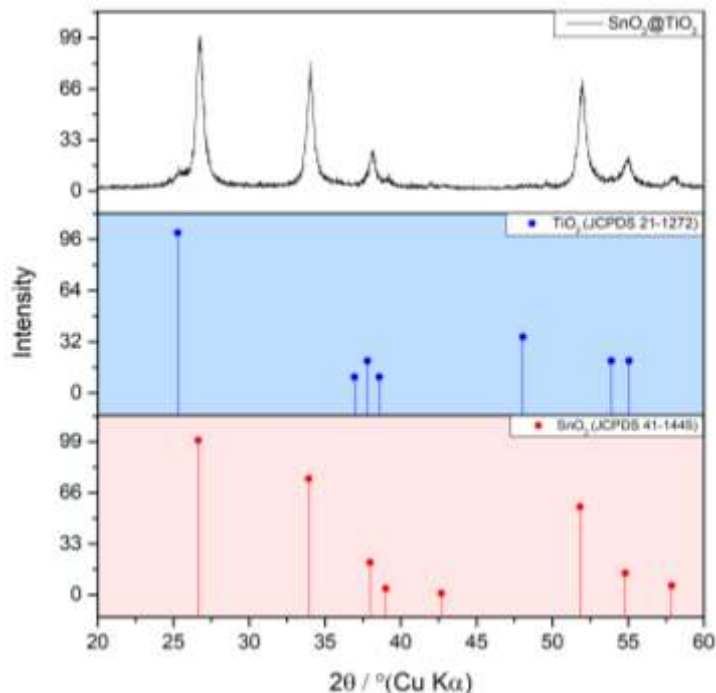


Figura 2. Diffrattogramma del composto $SnO_2@TiO_2$ (pannello superiore) e riferimenti TiO_2 anatasio (pannello blu) e SnO_2 cassiterite (pannello rosso).

Il risultato ottenuto dalla caratterizzazione strutturale è stato confermato anche dalla caratterizzazione morfologica SEM (Figura 3). Osservando le immagini A) e C) si può notare come le nanoparticelle commerciali di SnO_2 non abbiano subito alcuna modifica morfologica durante la sintesi.

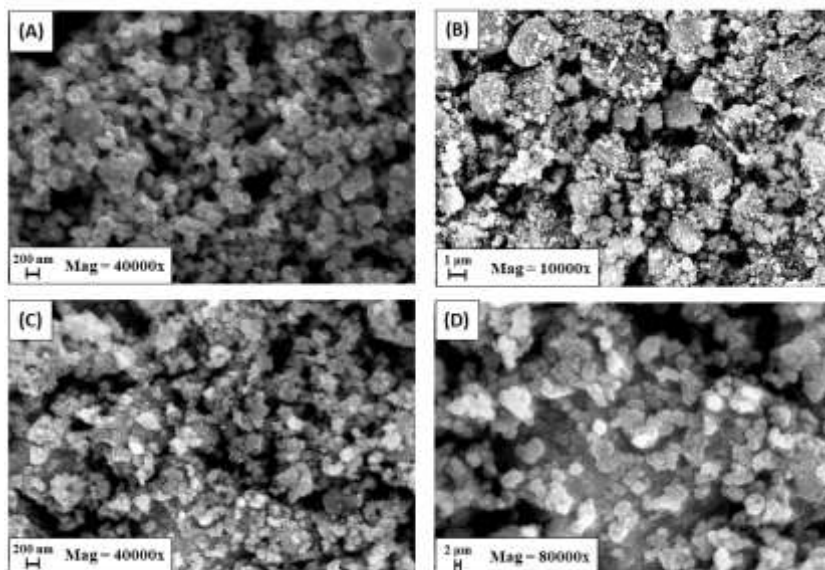


Figura 3. A) SnO_2 Sigma-Aldrich a 40kX, B) $SnO_2@TiO_2$ a 10kX, C) $SnO_2@TiO_2$ a 40kX e D) $SnO_2@TiO_2$ a 80kX

2.2.2 Caratterizzazione termogravimetrica

Per valutare la presenza di carbonio amorfo all'interno del campione è stata effettuata un'analisi termogravimetrica (Figura 4), in un range di temperatura $50 < T < 800^{\circ}\text{C}$ in presenza di O_2 come carrier gas. Come si può osservare a circa 400°C si ha una perdita di peso del 12.44 % dovuta alla decomposizione del carbonio amorfo formatosi dalla decomposizione del Triton X-100 in atmosfera ossidativa.

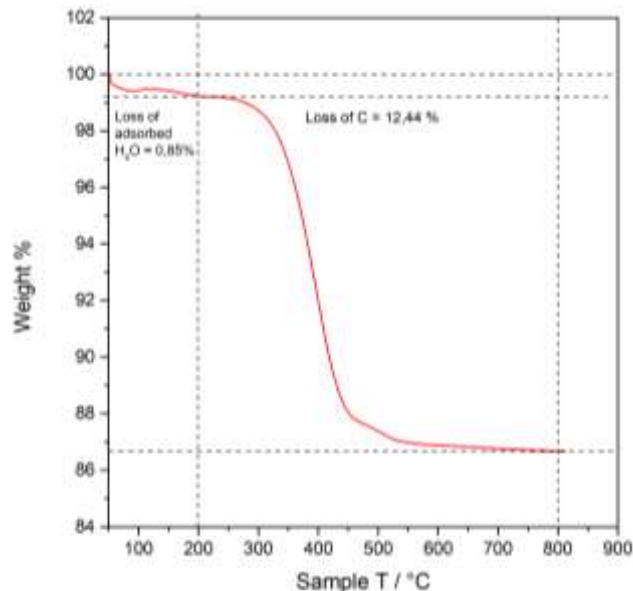


Figura 4. Analisi termogravimetrica di $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$, $50 < T < 800^{\circ}\text{C}$ in presenza di O_2 e velocità di riscaldamento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composito è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 5) in range di potenziale tra $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li , con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s^{-1} .

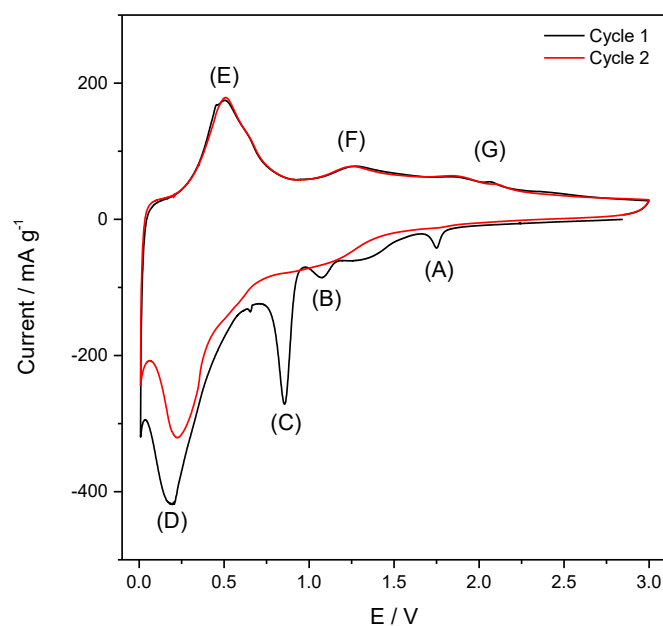
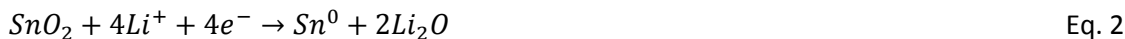


Figura 5. Voltammetria ciclica $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ effettuata a 0.1 mV s^{-1} , $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li

Il picco (A) corrisponde all’inserzione di litio all’interno della struttura cristallina del TiO_2 [23] secondo l’Eq. 1.



Il picco (B) corrisponde alla riduzione dell’additivo VC [16]. Il picco (C) presente solamente nel primo ciclo corrisponde alla reazione quasi irreversibile di conversione di SnO_2 [10]:



Il picco (D) corrisponde al processo reversibile di alligazione [10], descritto dall’Eq.3:



Durante l’ossidazione si osservano: il picco (E) dovuto alla reazione di de-alligazione e i picchi allargati (F) e (G) dovuti ad una parziale ossidazione di Sn^0 .

La capacità in carica/scarica è stata valutata tramite cicli galvanostatici con una corrente specifica di 1000 mA g^{-1} e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 100 mA g^{-1} (Figura 6).

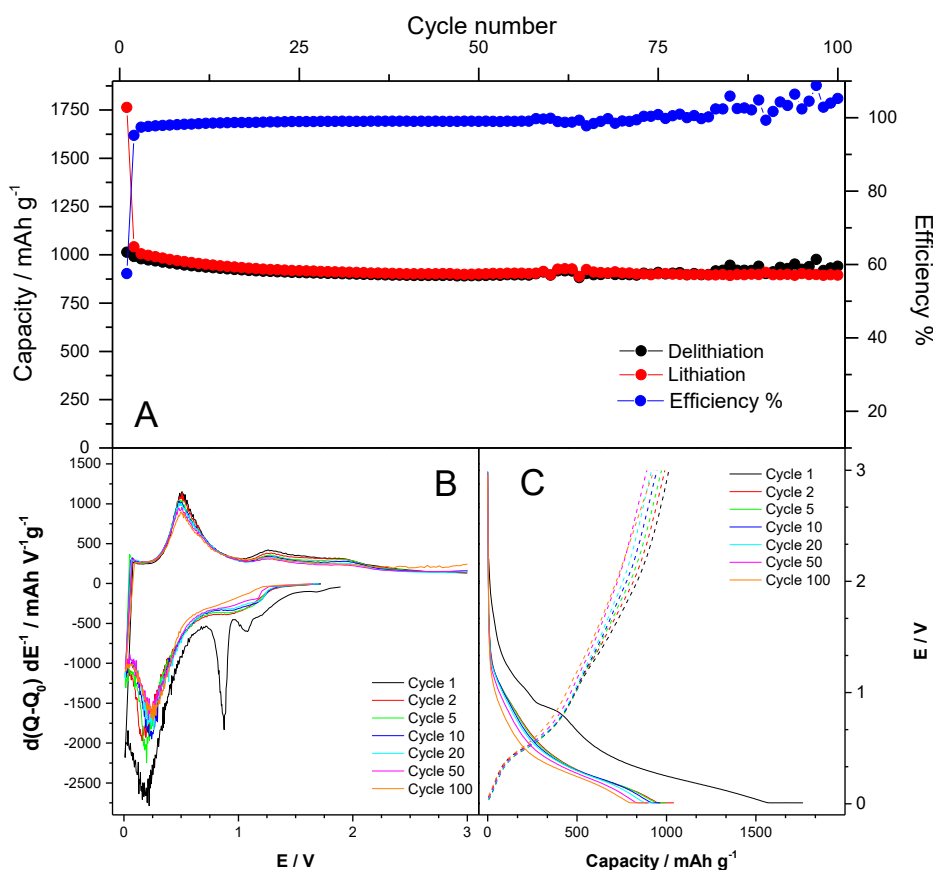


Figura 6. A) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell’elettrodo a base di $SnO_2@TiO_2$ ($I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$), B) profili differenziali dQ/dE vs E, C) profili galvanostatici E vs Q.

Nella prima litiazione/delitiazione, si ha una capacità specifica rispettivamente di 1763 mAh g^{-1} e 1013 mAh g^{-1} , con un’efficienza coulombica di 57.5% dovuta principalmente alla formazione del SEI, riduzione del VC e conversione quasi irreversibile di SnO_2 . Dopo una leggera diminuzione della capacità nei primi 10 cicli, la cella si stabilizza dando una capacità specifica media in 10 cicli $Q_{100} = 908 \text{ mAh g}^{-1}$ e un’efficienza vicina al 100%. I profili differenziali ricalcano perfettamente i risultati ottenuti con la voltammetria ciclica, evidenziando il processo irreversibile della conversione di SnO_2 . Osservando i profili galvanostatici E vs Q, nella prima litiazione si ha un plateau a 0.88 V dovuto alla riduzione di SnO_2 e un ampio tratto pendente da

0.6 V fino al raggiungere 0.1 V dovuta alla reazione di alligazione. Durante la delitiazione non si hanno dei plateau definiti, bensì due tratti pendenti a 0.40 V e a 1.2 V dovute alle reazioni di de-alligazione e parziale ossidazione del materiale attivo. Dalla seconda litiazione in poi il plateau a 0.88 V non è più visibile ed è sostituito da una gobba che ha inizio a circa 1.0 V.

Per valutare le prestazioni del composito ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 7). Nel range di correnti specifiche applicate, il composito mostra un'eccellente tolleranza e stabilità confermando l'effetto stabilizzante dovuto alla matrice di TiO₂, infatti: (i) la presenza del TiO₂ superficiale può stabilizzare l'interfaccia ed evitare l'aggregazione tra i grani di Sn; (ii) può contenere l'espansione volumica del materiale attivo; (iii) può fungere da riserva di Li locale per l'alligazione, favorendo la cinetica dei processi. In tabella 1 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 1. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di SnO₂@TiO₂ alle differenti correnti applicate

Current rate / mA g ⁻¹	Average specific capacity / mAh g ⁻¹	Average efficiency / %
100	1131	96.8
200	974	97.7
500	858	99.2
1000	786	99.0
2000	707	99.8
100	939	99.9

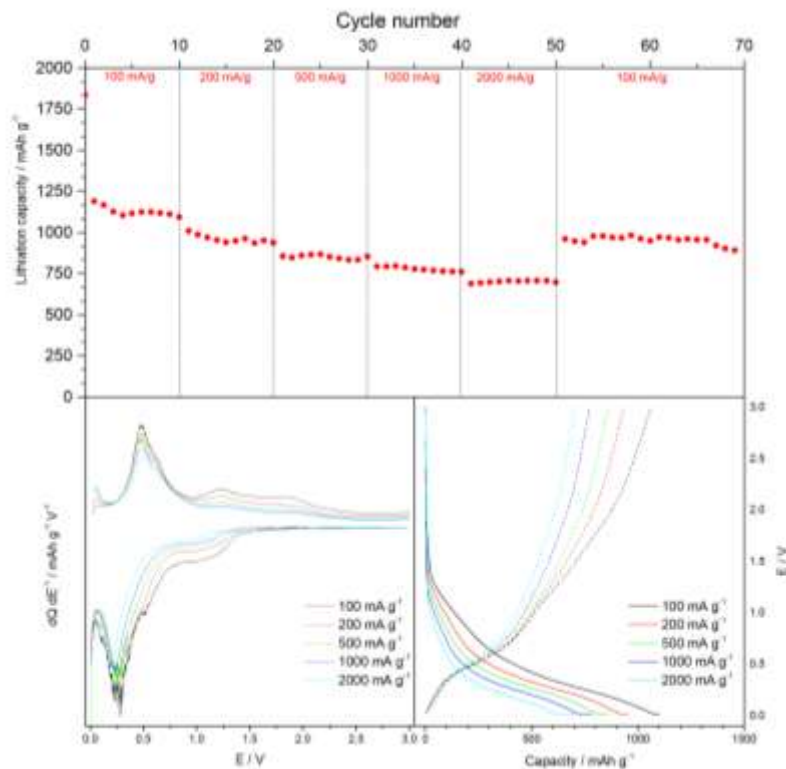


Figura 7. Rate capability di SnO₂@TiO₂ a I = 100 mA g⁻¹, I = 200 mA g⁻¹, I = 500 mA g⁻¹, I = 1000 mA g⁻¹, I = 2000 mA g⁻¹ ed infine I = 100 mA g⁻¹. In basso a sx profili differenziale dQ/dE vs E; in basso a dx profili galvanostatici E vs Q.

2.3 Carbone amaro come matrice conduttiva per elettrodi a base di SnO₂: SnO₂@C

2.3.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

La Figura 8 mostra la caratterizzazione XRD di SnO₂@C. Tutti i picchi nel diffrattogramma sperimentale sono perfettamente in accordo con il diffrattogramma di riferimento di SnO₂ cassiterite (JCPDS 41-1445). Nessun picco allargato dovuto al carbone amaro è visibile dall'analisi.

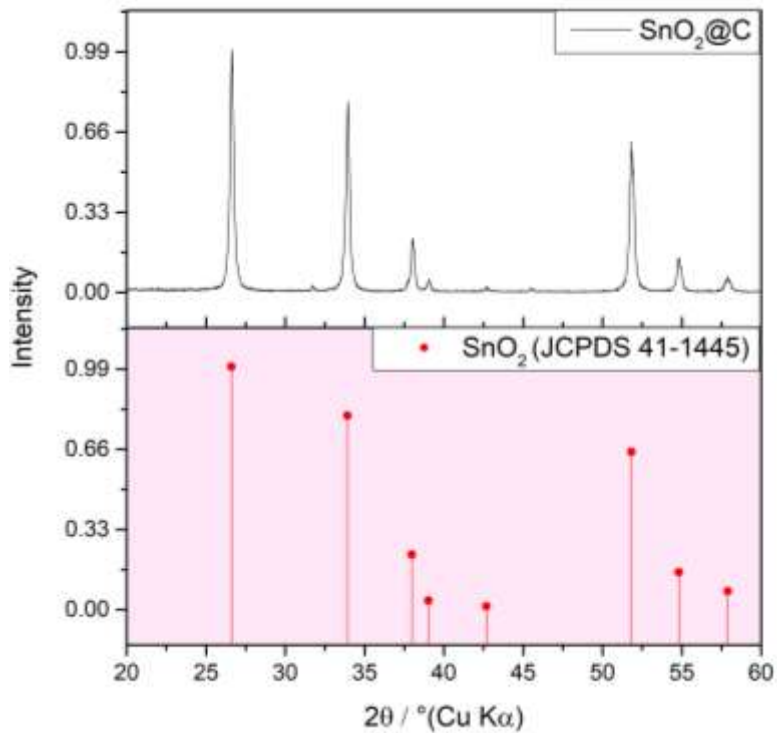


Figura 8. Diffrattogramma SnO₂@C e riferimento JCPDS 41-1445

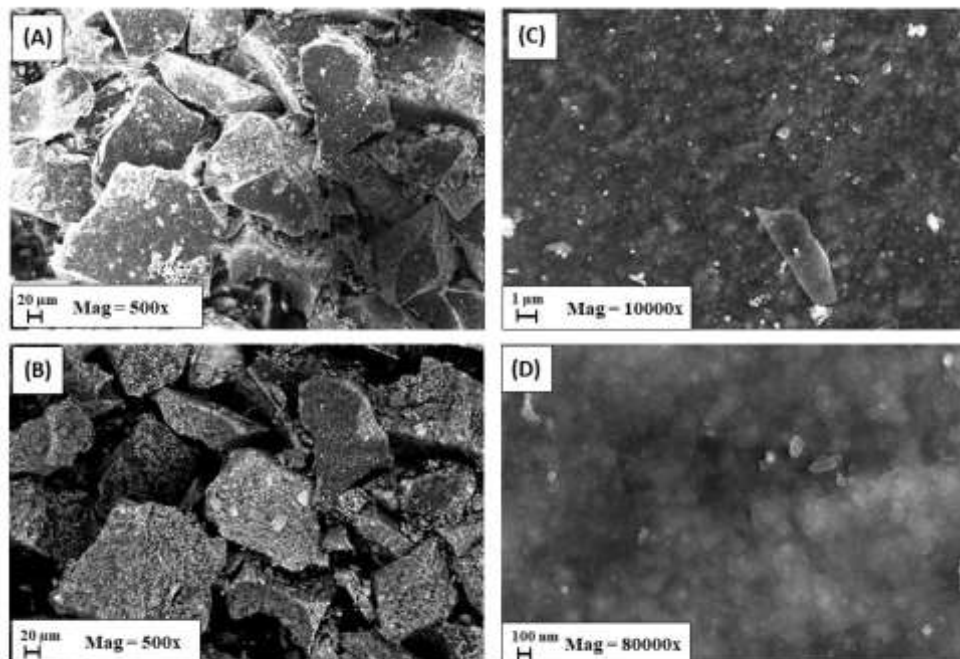


Figura 9. A) SnO₂@C SE a 500X, B) SnO₂@C BSE a 500X, C) SnO₂@C a 10kX e D) SnO₂@C a 80kX

Confrontando le micrografie (A) e (B) di Figura 9, effettuate utilizzando come segnale rispettivamente gli elettroni secondari e retrodiffusi, si può osservare la natura porosa della matrice di carbone amorfo. Ad ingrandimenti maggior è possibile notare che le nanoparticelle di SnO₂ non hanno subito alcuna modifica morfologica durante la sintesi.

2.3.2 Caratterizzazione termogravimetrica

Per valutare la presenza di carbonio amorfo all'interno del campione è stata effettuata un'analisi termogravimetrica (Figura 10), in un range di temperatura $50 < T < 800$ °C, in presenza di O₂ come carrier gas.

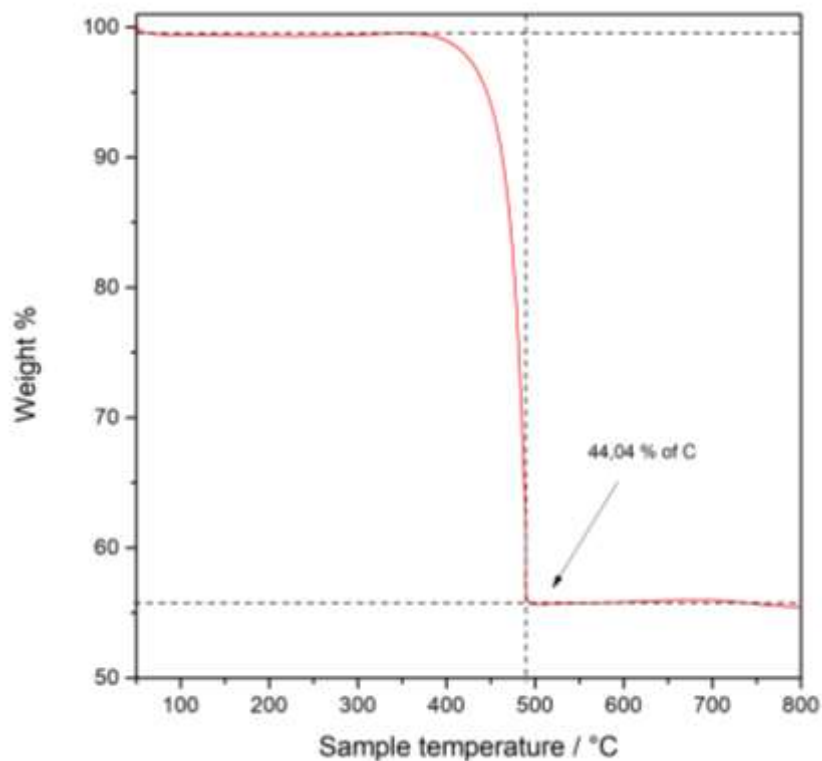


Figura 10. Analisi termogravimetrica di SnO₂@C, $50 < T < 800$ °C in presenza di O₂ e velocità di riscaldamento = 10°C/min

Come si può osservare si ha una perdita di peso piuttosto netta a 450 °C dovuta alla decomposizione del carbonio amorfo poroso. L'analisi ha fornito come risultato una quantità di carbonio pari al 44.04 % che è in accordo con la procedura di sintesi.

2.3.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composito è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 11) in range di potenziale tra $0.01 < E < 3$ V vs Li⁺/Li, con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s⁻¹.

Il picco (A) corrisponde alla riduzione di SnO₂ a Sn⁰ rappresentata dall'Eq. 2 mentre il picco (B) corrisponde alla reazione reversibile di alligazione rappresentata dall'Eq. 3. A differenza del precedente composito i picchi sono allargati a causa della contemporanea intercalazione degli ioni litio nella matrice di carbone amorfo. Inoltre, nessun picco dovuto alla formazione del SEI è visibile nella curva di riduzione. Osservando la curva anodica si ha il picco (B') dovuto alla reazione di dealligazione ed i picchi (A') e (A'') dovuti ad una parziale ossidazione di Sn⁰.

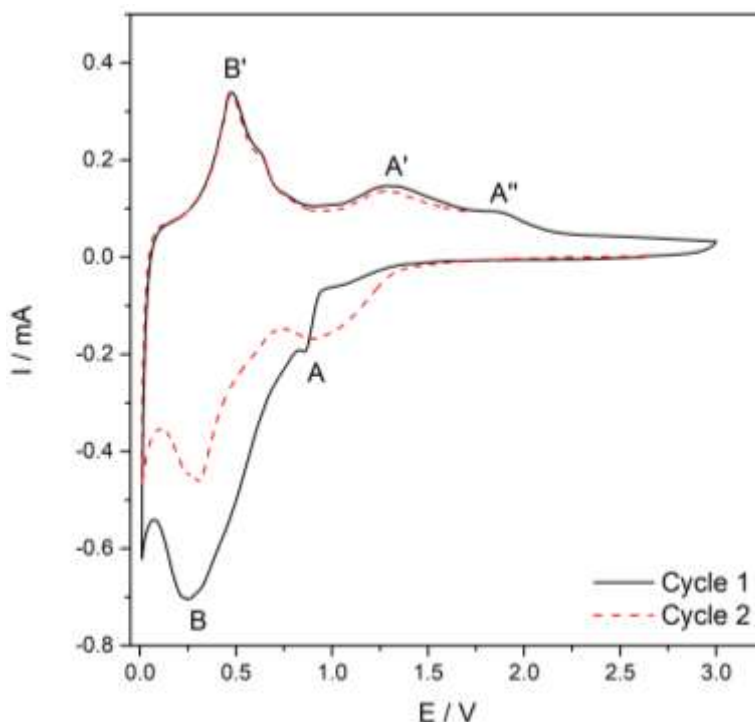


Figura 11. Voltammetria ciclica SnO₂@C effettuata a 0.1 mV s⁻¹, 0.01 < E < 3 V vs Li⁺/Li

Le prestazioni elettrochimiche in carica/scarica sono state valutate tramite cicli galvanostatici applicando una corrente specifica di 500 mA g⁻¹ all'interno di un intervallo di potenziale 0.01 < E < 3 V vs Li⁺/Li (Figura 12) e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 50 mA g⁻¹.

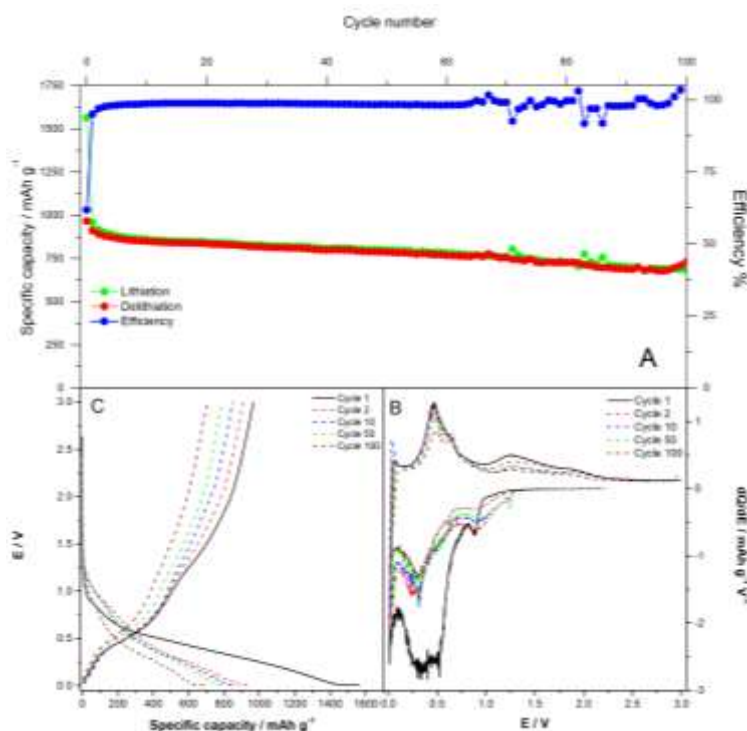


Figura 12. A) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell'elettrodo a base di SnO₂@C (I = 500 mA g⁻¹), B) profili differenziali dQ/dE vs E, C) profili galvanostatici e vs Q.

Nella prima litiazione/delitiazione, si ottengono capacità specifiche rispettivamente di 1562 mA h g⁻¹ e 966 mA h g⁻¹, con un'efficienza coulombica di 61% dovuta principalmente alla formazione del SEI, riduzione del VC e conversione quasi irreversibile di SnO₂. Dopo una leggera diminuzione nei primi 10 cicli, la cella

sembra stabilizzarsi rilasciando una capacità media in 100 cicli $Q_{100} = 800 \text{ mAh g}^{-1}$ ed un'efficienza vicino al 100 %.

Osservando i profili galvanostatici E vs Q, nella prima litiazione non si ha un plateau ben definito, bensì una pendenza fino al raggiungere il cut-off di 0.01 V. Durante la delitiazione si hanno due pendenze a 0.40 V e a 1.2 V dovute alle reazioni di de-alligazione e parziale ossidazione del materiale attivo. I profili differenziali dQ/dE^{-1} vs E sono in accordo con i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica.

Per valutare le prestazioni del composito ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 13).

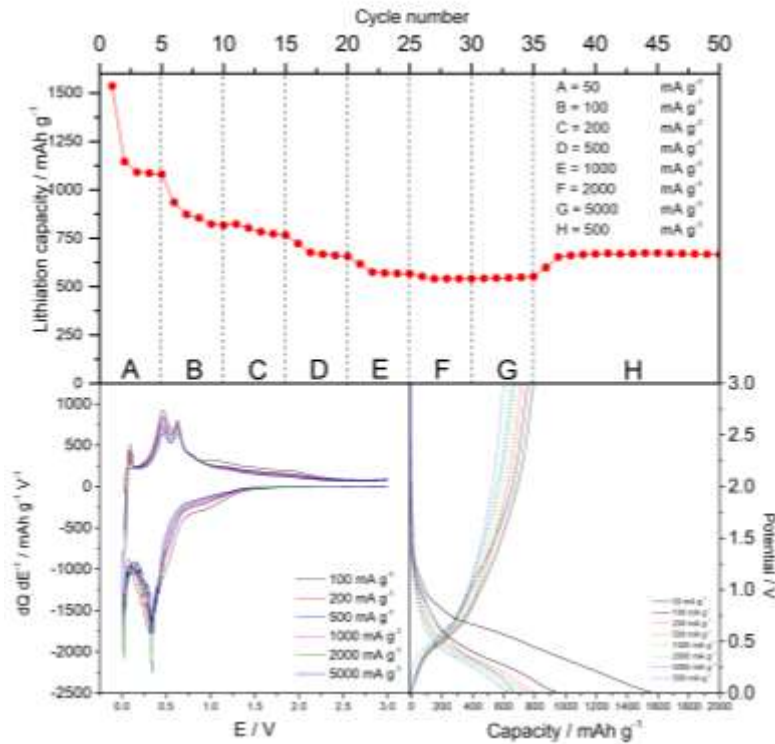


Figura 13. Rate capability di $\text{SnO}_2@\text{C}$ a $I = 50 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 100 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 2000 \text{ mA g}^{-1}$, $I = 5000 \text{ mA g}^{-1}$ ed infine $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$. In basso a sinistra profili differenziale dQ/dE vs E; in basso a destra profili galvanostatici E vs Q.

Nel range di correnti specifiche applicate, il composito mostra un'eccellente tolleranza e stabilità confermando l'effetto stabilizzante dovuto alla matrice di carbone amorfo, infatti: (i) la presenza del carbone superficiale può stabilizzare l'interfaccia ed evitare l'aggregazione tra i grani di Sn; (ii) può contenere l'espansione volumica del materiale attivo; (iii) aumenta la conducibilità elettronica del composito; (iv) la sua natura porosa può migliorare la diffusione degli ioni litio all'interno del materiale composito. In Tabella 2 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 2. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di SnO₂@C alle differenti correnti applicate

Corrente specifica / mA g ⁻¹	Capacità media / mAh g ⁻¹	Efficienza media / %
50	1187	77.5
100	860	86.6
200	789	97.9
500	676	99.0
1000	579	99.5
2000	542	99.7
5000	539	99.8
500	663	99.9

2.4 Effetto della morfologia e carbon coating per elettrodi a base di SnO₂: CC@SnO₂_NR

2.4.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

In Figura 14 sono riportate le micrografie del campione senza (A-C) e con il coating di carbone (D-F). Il materiale si presenta sotto forma di micro/nano aste di varie dimensioni (diametro medio ≈1μm). Confrontando il mapping elementare senza (C) e con il coating di carbone amorfo (F), si può osservare la presenza di nanoparticelle di carbonio disposte sulla superficie del materiale attivo.

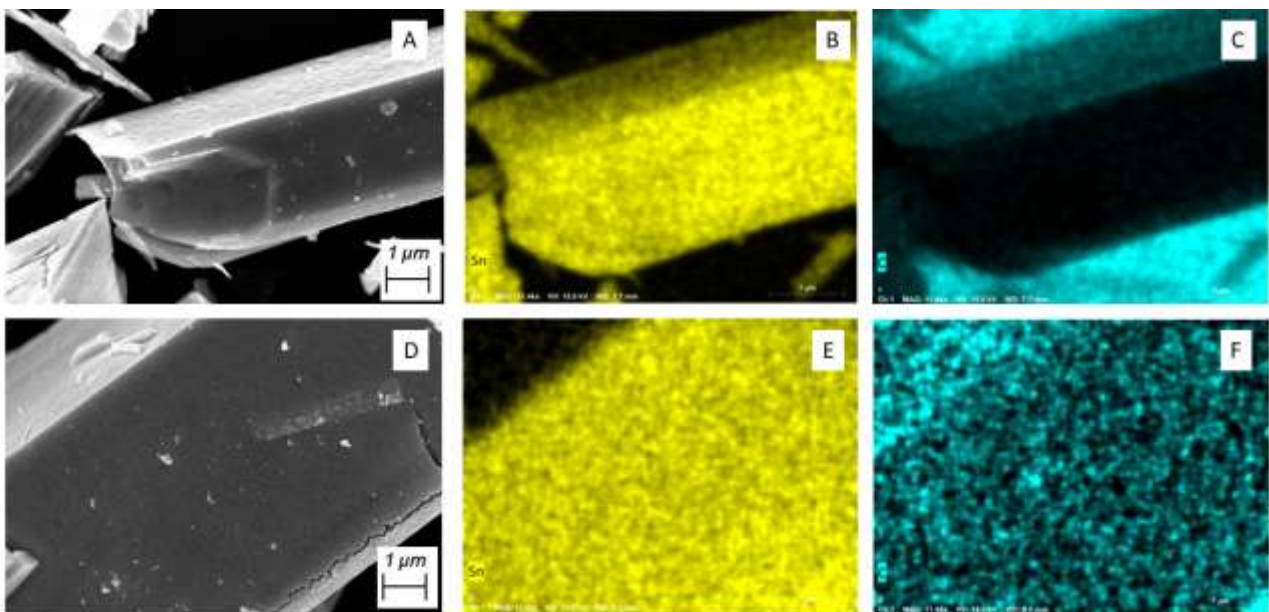


Figura 14. A) SnO₂_NR a 12kX, B) Sn microanalisi SnO₂_NR a 12kX, C) C microanalisi SnO₂_NR a 12kX, D) CC@SnO₂_NR a 12kX, E) Sn microanalisi CCSnO₂_NR a 12kX, F) C microanalisi CCSnO₂_NR a 12kX

La Figura 15 mostra la caratterizzazione XRD di CC@SnO₂_NR. Tutti i picchi nel diffrattogramma sperimentale sono perfettamente in accordo con il diffrattogramma di riferimento di SnO₂ cassiterite (JCPDS 41-1445). Lievi impurezze di SnO sono state rilevate facendo riferimento alla fase cristallina Romarchite (JCPDS 06-0395), probabilmente dovuto ad una incompleta ossidazione termica del precursore.

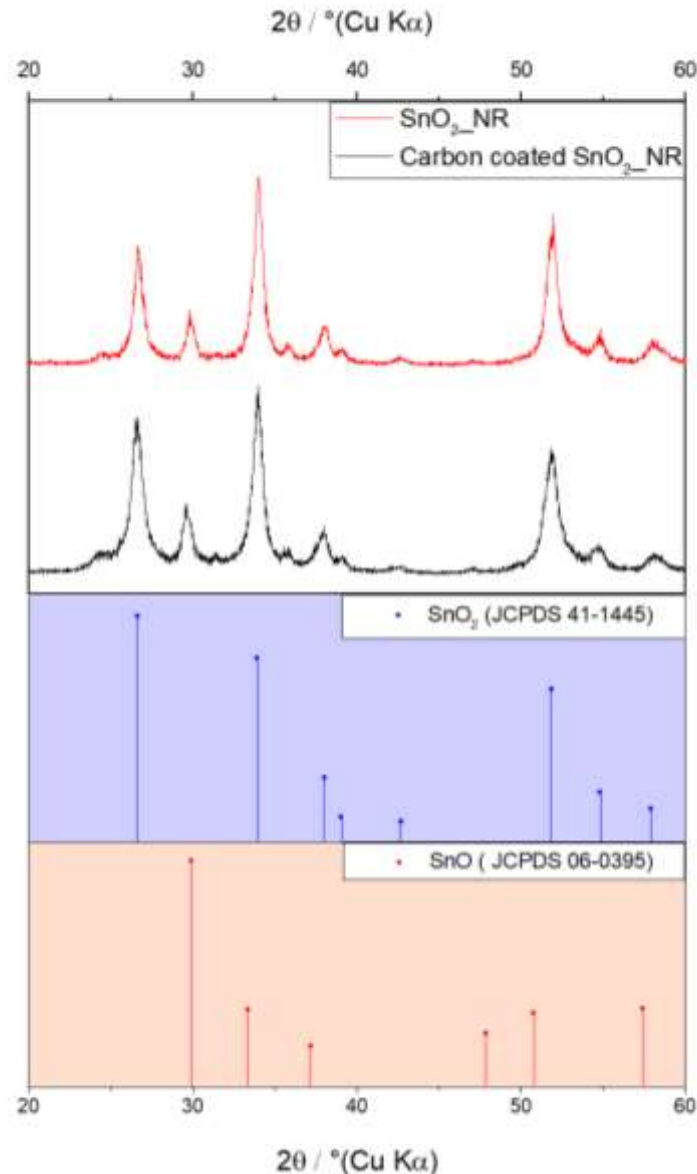


Figura 15. Diffrattogramma SnO₂_NR, CC@SnO₂_NR, e riferiment1 JCPDS 41-1445 / JCPDS 06-0395

2.4.2 Caratterizzazione termogravimetrica

Per valutare la presenza di carbonio amorfo all'interno del campione è stata effettuata un'analisi termogravimetrica (Figura 16), in un range di temperatura $50 < T < 800$ °C in presenza di O₂ come carrier gas.

Come si può osservare si ha una perdita di peso a circa 150 °C dovuta alla decomposizione del coating di carbonio che persiste fino a 550 °C. L'analisi ha fornito come risultato una quantità di carbonio pari al 2.4 %. A $T > 600$ °C si ha un leggero aumento del peso probabilmente dovuto all'ossidazione da Sn^{II} a Sn^{IV} presente come impurezza.

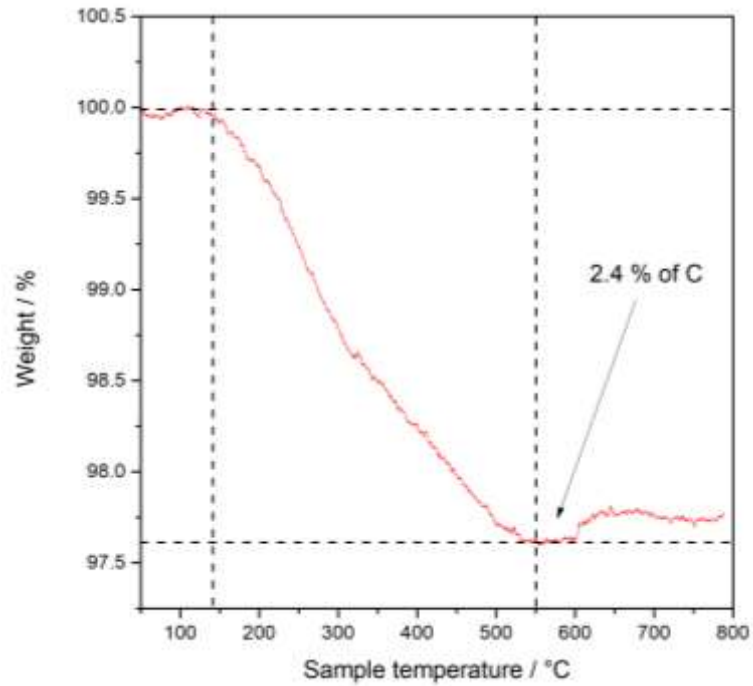


Figura 16. Analisi termogravimetrica di SnO₂@C, 50 < T < 800 °C in presenza di O₂ e velocità di riscaldamento = 10°C/min

2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica del composito è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 17) in range di potenziale tra 0.01 < E < 3 V vs Li⁺/Li, con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s⁻¹.

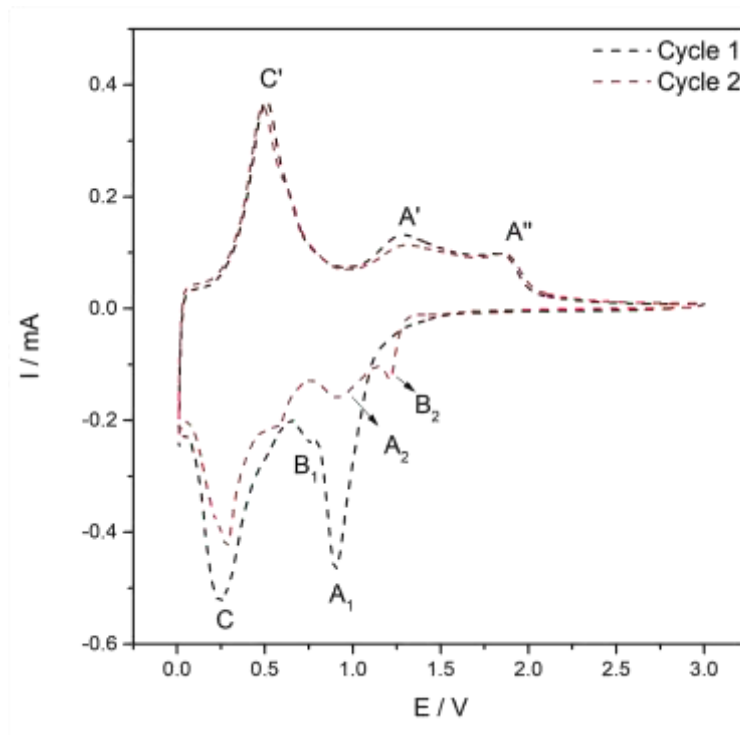
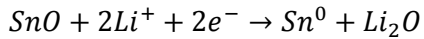


Figura 17. Voltammetria ciclica CC@SnO₂_NR effettuata a 0.1 mV s⁻¹, 0.01 < E < 3 V vs Li⁺/Li

Il picco A₁ corrisponde alla riduzione di SnO₂ a Sn⁰ rappresentata dall'Eq. 2 mentre il picco B₁ corrisponde alla riduzione di SnO a Sn⁰ [24] rappresentata dall'Eq. 4:



Eq. 4

Infine, il picco C rappresenta la reazione di alligazione di Sn^0 rappresentata dall'Eq. 3.

Osservando la curva anodica si ha il picco C') dovuto alla reazione di dealligazione ed i picchi A') e A'') dovuti ad una parziale ossidazione di Sn^0 . Nel secondo ciclo il potenziale della riduzione di SnO B₂ si sposta a 1.3 V mentre quello relativo alla riduzione di SnO_2 si sposta a 0.9 V.

Le prestazioni in carica/scarica sono state valutate tramite cicli galvanostatici con limitazione di potenziale, applicando una corrente specifica di 1000 mA g^{-1} all'interno dell'intervallo di potenziale $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li con protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 100 mA g^{-1} . In Figura 18 sono riportate le prestazioni del campione senza e con il coating di carbone amorfo.

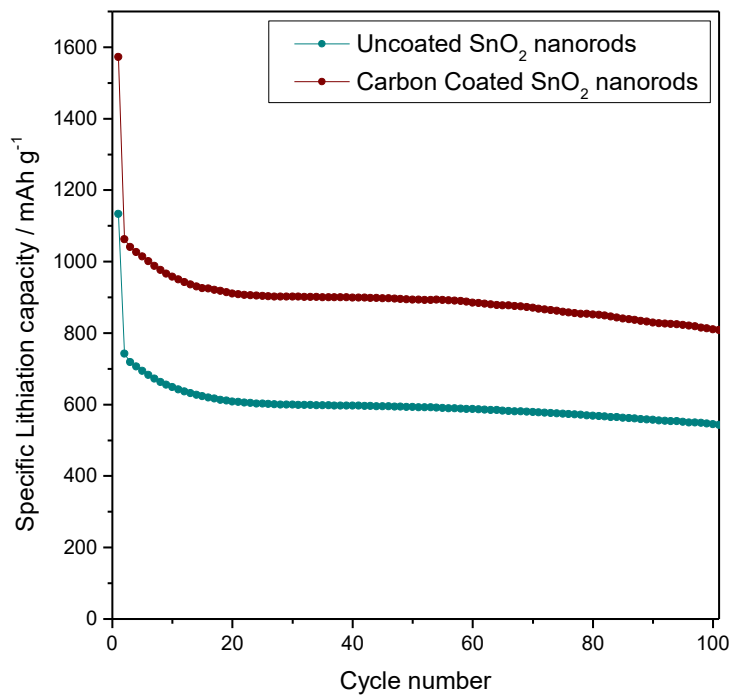


Figura 18. Capacità specifica in litiazione degli elettrodi a base di $\text{SnO}_2\text{-NR}$ e $\text{CC@SnO}_2\text{-NR}$ ($I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$)

In entrambi i casi, il comportamento dei materiali si stabilizza dopo i primi 20 cicli. L'elettrodo a base di $\text{SnO}_2\text{-NR}$ mostra capacità specifiche in litiazione/delitiazione di 1133 e 715 mAh g^{-1} rispettivamente, con un'efficienza coulombica del 63 %. Per l'elettrodo a base di $\text{CC@SnO}_2\text{-NR}$ si hanno capacità specifiche in litiazione/delitiazione di 1572 e 1032 mAh g^{-1} rispettivamente, con una efficienza coulombica del 65 %. Le capacità specifiche medie in 100 cicli per gli elettrodi a base di $\text{SnO}_2\text{-NR}$ e $\text{CC@SnO}_2\text{-NR}$ sono 600 e 896 mAh g^{-1} rispettivamente.

In Figura 19 sono riportati i profili galvanostatici E vs Q e i profili differenziali dQ/dE vs E dell'elettrodo a base di $\text{CC@SnO}_2\text{-NR}$. Osservando i profili galvanostatici, durante la prima litiazione si ha un plateau a circa 1.0 V dovuto alla reazione di riduzione di SnO_2 ed una pendenza a circa 0.5 V dovuta alla reazione di alligazione. Durante la fase di delitiazione si hanno due pendenze a 0.4 V e 1.2 V dovute alla reazione di dealligazione e parziale ossidazione di Sn^0 rispettivamente. Dalla seconda litiazione, il plateau a 1.0 V (riduzione dell'ossido) non è più rilevabile e sostituito da una pendenza. I profili differenziali rimarkano i risultati ottenuti tramite la voltammetria ciclica. Con l'avanzare dei cicli il picco iniziale C e C' si scindono in ulteriori picchi dovuti alle diverse fasi Li_xSn .

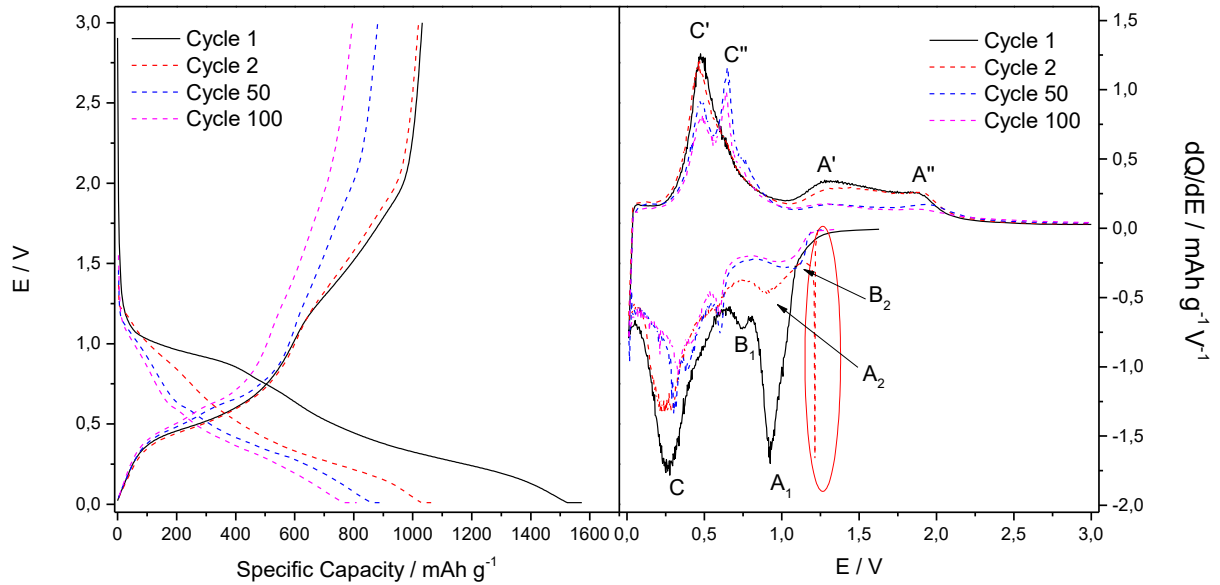


Figura 19. A sinistra i profili galvanostatici E vs Q dell'elettrodo a base di CC@SnO₂_NR, a destra i profili differenziali dQ/dE vs E.

Per valutare le prestazioni del composito ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 20).

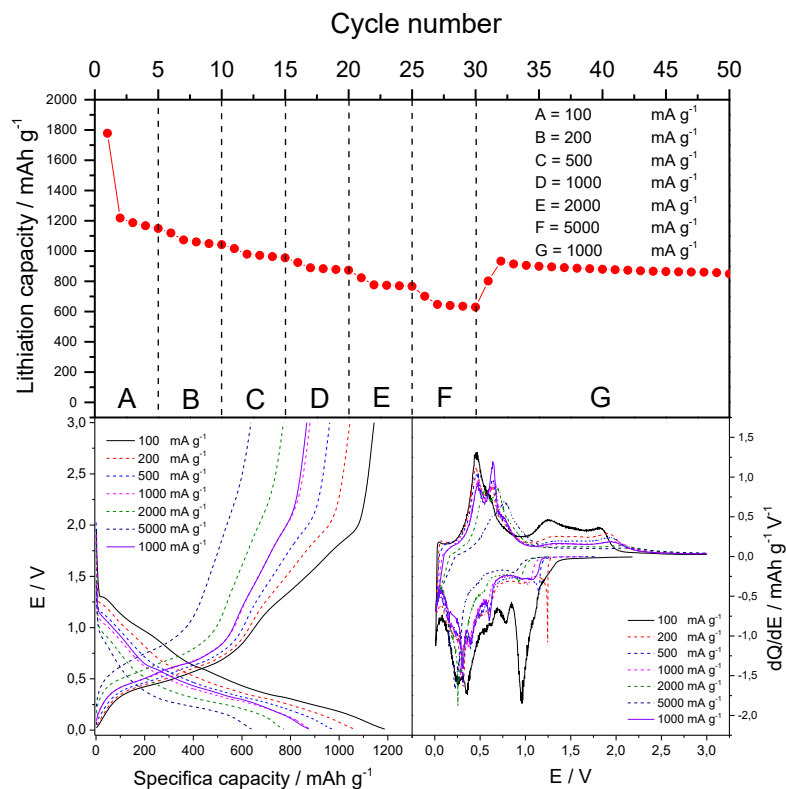


Figura 20. Rate capability di CC@SnO₂_NR a I = 100 mA g⁻¹, I = 200 mA g⁻¹, I = 500 mA g⁻¹, I = 1000 mA g⁻¹, I = 2000 mA g⁻¹, I = 5000 mA g⁻¹ ed infine I = 1000 mA g⁻¹. In basso a destra profili differenziale dQ/dE vs E; in basso a sinistra profili galvanostatici E vs Q.

Nel range di correnti specifiche applicate il composito mostra una buona stabilità e tolleranza agli stress. In particolar modo, nei cicli finali a 1000 A g⁻¹ si ha una capacità di circa 880 mAh g⁻¹ dimostrando un'ottima ritenzione di capacità. La morfologia e il carbon coating giocano un ruolo importante, infatti la particolare

morfologia: (i) fa sì che ci siano spazi liberi per accomodare l'espansione volumica del materiale attivo, (ii) può migliorare i cammini per la diffusione degli ioni litio; (iii) il carbon coating incrementa la conducibilità elettronica del materiale portando le prestazioni in carica/scarica a valori prossimi a 1000 mAh g⁻¹.

In tabella 3 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 3. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di CC@SnO₂_NR alle differenti correnti applicate

Corrente specifica / mA g ⁻¹	Capacità media / mAh g ⁻¹	Efficienza media / %
100	1180	96.0
200	1069	98.5
500	977	99.0
1000	889	99.7
2000	782	99.6
5000	650	99.5
1000	898	99.9

2.5 Elettrodi a base di ZnMn₂O₄ nanometrico

2.5.1 Caratterizzazione strutturale e morfologica

In Figura 21 sono riportate le micrografie del campione sintetizzato. Il materiale si presenta sotto forma di agglomerati costituiti da nanoparticelle con una dimensione media di circa ≈ 50 nm. Osservando i risultati della microanalisi in Figura 22 e 23, si può notare che lo zinco ed il manganese sono in rapporto 1:2. È inoltre presente una percentuale di carbonio dovuta al portacampione.

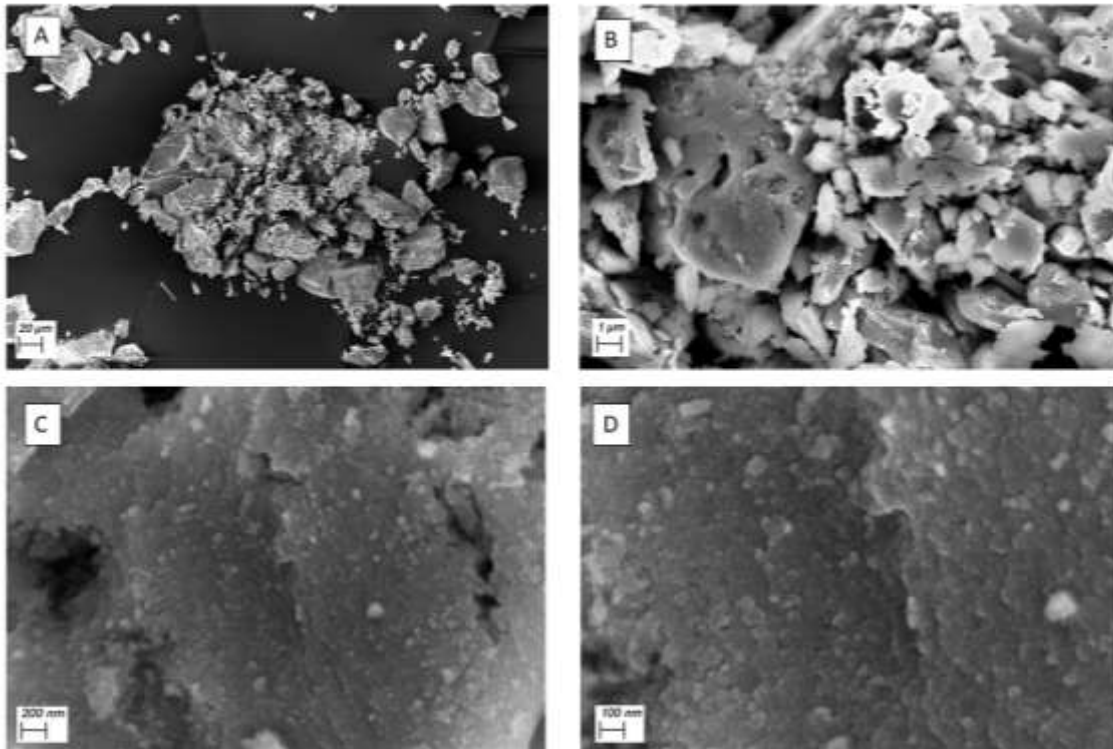


Figura 21. A) ZnMn₂O₄ a 500 X, B) ZnMn₂O₄ a 10 kX, C) ZnMn₂O₄ a 50 kX, D) ZnMn₂O₄ a 100 kX

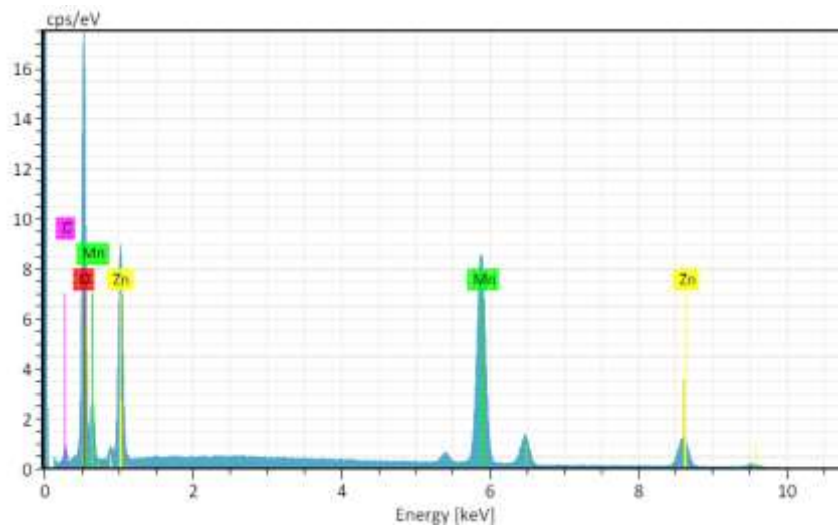


Figura 22. Microanalisi effettuata sul campione di ZnMn₂O₄

Grazie alla diffrazione a raggi X è stato possibile confermare la buona riuscita della sintesi; infatti tutti i picchi di diffrazione sperimentali coincidono con la fase cristallina hetaerolite dello ZnMn₂O₄ (JCPDS 24-1133).

Tabella 4. Risultato microanalisi effettuata sul campione di ZnMn₂O₄

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	3736	2.62	2.92	8.26	0.46	17.50
Oxygen	8	87607	20.39	22.72	48.28	2.34	11.47
Manganese	25	121159	43.57	48.55	30.04	1.29	2.96
Zinc	30	19039	23.17	25.81	13.42	0.81	3.51
		Sum	89.74	100.00	100.00		

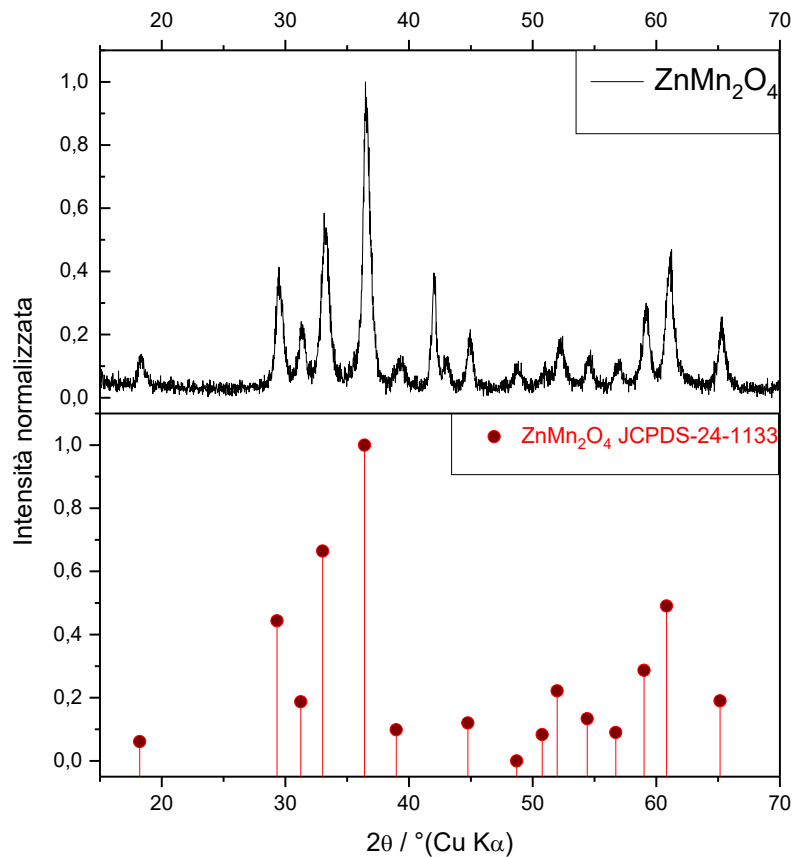
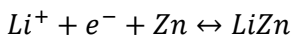


Figura 23. Diffattogramma sperimentale di ZnMn₂O₄ (pannello superiore) e riferimento JCPDS 24-1133 (pannello inferiore)

2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica

L'attività elettrochimica è stata testata mediante voltammetria ciclica (Figura 24) in range di potenziale tra $0.01 < E < 3$ V vs Li⁺/Li, con una velocità di scansione pari a 0.1 mV s^{-1} . Osservando la prima scansione catodica si ha un picco allargato a 1.20 V (A) attribuito alla riduzione irreversibile del Mn^{III} a Mn^{II}, [25], un picco ben definito a 0.37 V (B₁) che può essere attribuito alla riduzione di Mn^{II} e Zn^{II} a Mn⁰ e Zn⁰ rispettivamente; infine un picco a <0.20 V (C) dovuto alla reazione di alligazione riportata in Eq. 5:



Eq. 5

Nella scansione anodica si hanno due picchi allargati a 1.16 V (B') e 1.60 V (B'') dovuti all'ossidazione di Mn⁰ e Zn⁰ a Mn^{II} e Zn^{II} rispettivamente[26]. Dal secondo ciclo si ha un picco meno intenso e più allargato a 0.5 V (B₂) dovuto alla riduzione di MnO e ZnO.

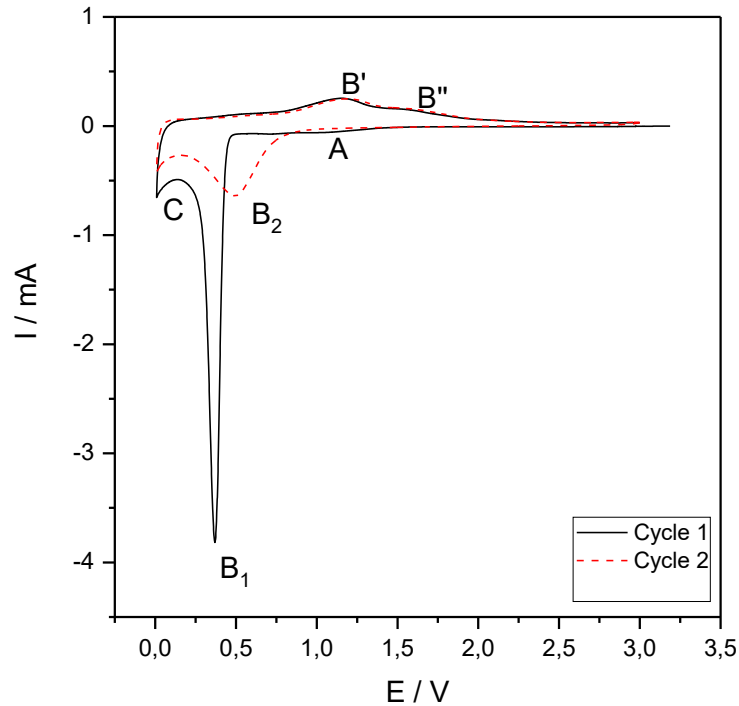


Figura 24. Voltammetria ciclica $ZnMn_2O_4$ effettuata a 0.1 mV s^{-1} , $0.01 < E < 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li

La capacità in carica/scarica è stata valutata tramite cicli galvanostatici con una corrente specifica di 1000 mA g^{-1} e protocollo CC-CV fino a raggiungere una corrente specifica di 100 mA g^{-1} (Figura 25).

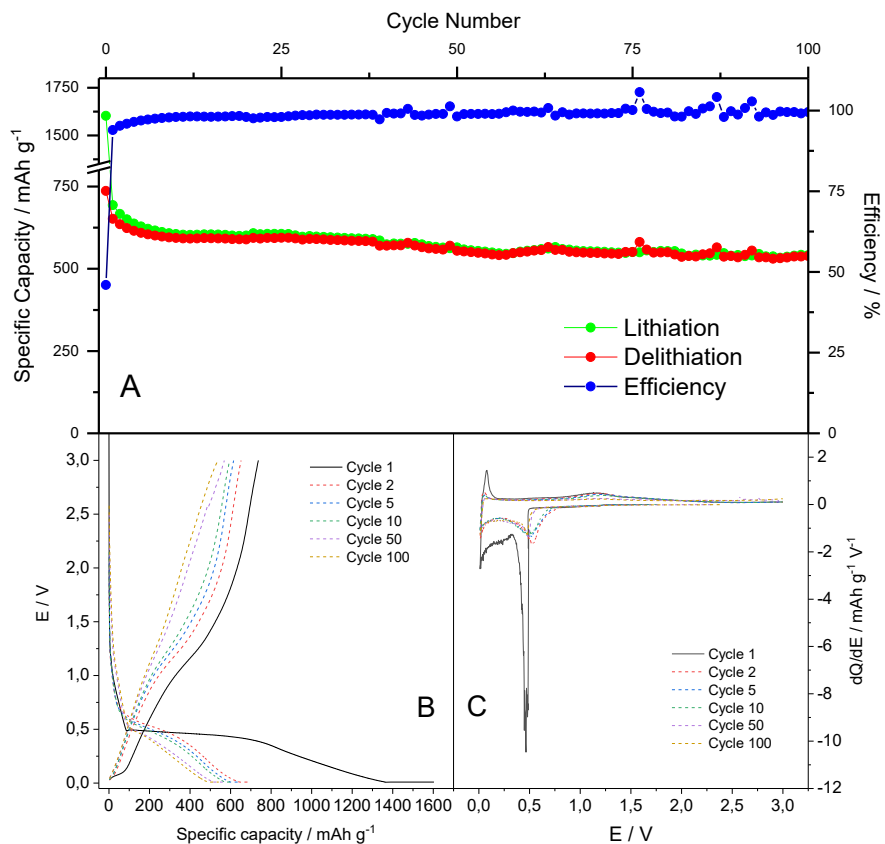


Figura 25. A) Capacità specifica in litiazione/delitiazione dell'elettrodo a base di $ZnMn_2O_4$ ($I = 1000 \text{ mA g}^{-1}$), B) profili galvanostatici e vs Q, C) profili differenziali dQ/dE vs E

Nella prima litiazione/delitiazione, si hanno capacità specifiche rispettivamente di 1603 mAh g⁻¹ e 737 mAh g⁻¹, con un'efficienza coulombica di 46% dovuta principalmente alla formazione del SEI, riduzione del VC e riduzione irreversibile da Mn^{III} a Mn^{II}. Dopo una leggera diminuzione della capacità nei primi 10 cicli, la cella non si stabilizza completamente dando una capacità specifica media in 100 cicli Q₁₀₀ = 585 mAh g⁻¹ e un'efficienza vicina al 100%.

Osservando i profili galvanostatici nel pannello B), durante la prima litiazione si ha un tratto pendente a un potenziale < 1.0 V dovuto alla riduzione del Mn^{III} a Mn^{II} e successivamente un plateau a 0.5 V dovuto alla riduzione di Mn^{II} e Zn^{II} a Mn⁰ e Zn⁰ rispettivamente. Infine, a potenziali < 0.5 V si ha un tratto pendente dovuto alla reazione di alligazione descritta dall'Eq. 5. Durante la prima delitiazione si hanno due tratti pendenti a E > 0.10 V e E > 1.0 V dovuti alle reazioni di dealligazione e ossidazione di Mn⁰ e Zn⁰ a Mn^{II} e Zn^{II} rispettivamente. Dalla seconda litiazione scompare il plateau a 0.5 V e si ha solamente un tratto pendente fino al raggiungimento del lower cut-off voltage. I profili differenziali riportati nel pannello C) rimarcano i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica.

Per valutare le prestazioni del materiale attivo ZnMn₂O₄ ad alte correnti specifiche è stato applicato un protocollo di rate capability (Figura 26).

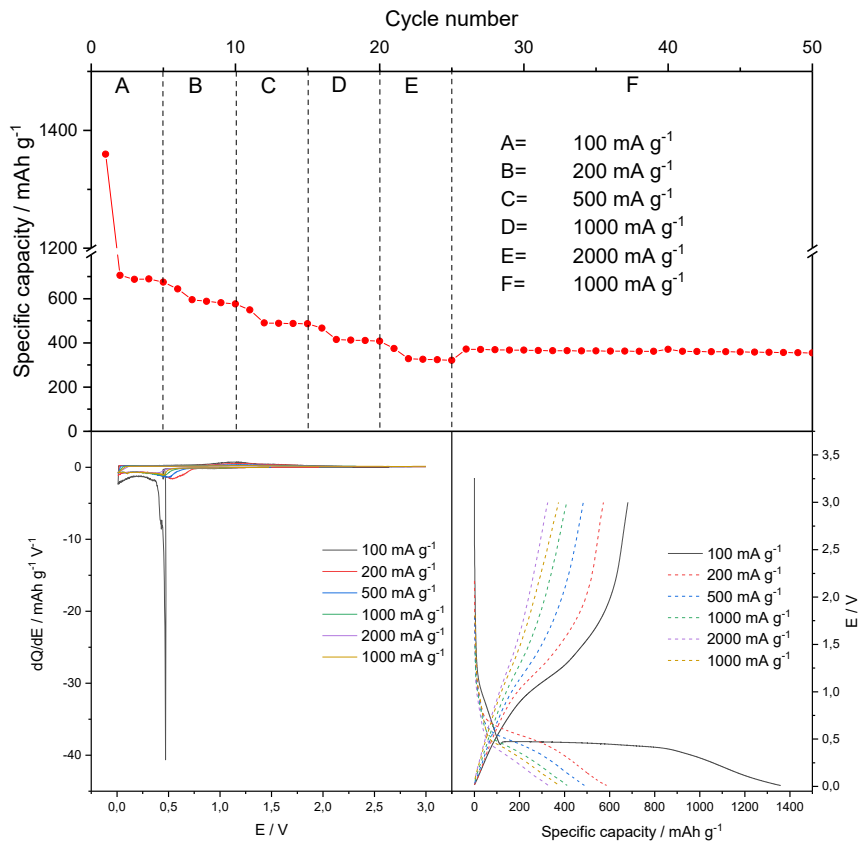


Figura 26. Rate capability di ZnMn₂O₄ a I = 100 mA g⁻¹, I = 200 mA g⁻¹, I = 500 mA g⁻¹, I = 1000 mA g⁻¹, I = 2000 mA g⁻¹ ed infine I = 100 mA g⁻¹. In basso a sx profili differenziali dQ/dE vs E; in basso a dx profili galvanostatici E vs Q.

Nel range di correnti specifiche applicate il materiale mostra modeste capacità specifiche e una buona stabilità ciclica. Nei cicli finali a 1000 A g⁻¹ si ha una capacità di circa 400 mAh g⁻¹, valore che si trova al di sotto delle performance dimostrate durante i cicli galvanostatici di carica/scarica. Probabilmente ciò è dovuto alla morfologia del materiale, in quanto si presenta sotto forma di aggregati nanoparticellari che possono portare scarsa diffusione degli ioni litio e mancato contatto elettrico con il collettore di corrente e l'additivo conduttivo.

In Tabella 5 sono riportati i valori di efficienza media e capacità specifica media in fase di litiazione in base alla corrente applicata.

Tabella 5. Capacità specifica media durante la litiazione ed efficienza coulombica di $ZnMn_2O_4$ alle differenti correnti applicate

Corrente specifica / mA g ⁻¹	Capacità media / mAh g ⁻¹	Efficienza media / %
100	823	95.0
200	597	96.2
500	501	99.0
1000	423	99.3
2000	324	99.4
1000	365	99.5

2.6 Considerazioni finali

Le prestazioni dei materiali anodici sintetizzati sono riassunte in tabella 6.

Tabella 6. Prestazioni ottenute dai diversi materiali sintetizzati. Q_i = capacità specifica al primo ciclo; ICL = perdita di capacità irreversibile; Q_{100} = capacità media dei primi 100 cicli; Q_{imax} = capacità specifica al valore massimo di corrente applicata durante i test di rate capability; Q_{ret100} = ritenzione di capacità dopo 100 cicli (tutti i valori si riferiscono alla fase di litiazione).

Materiale	Q_i / mAh g ⁻¹	ICL / mAh g ⁻¹	Q_{100} / mAh g ⁻¹	Q_{imax} / mAh g ⁻¹	Q_{ret100} / %
SnO₂@TiO₂	1763	750	908	707	89.6
SnO₂@C	1562	596	800	539	82.8
CC@SnO₂_NR	1572	540	896	650	86.8
ZnMn₂O₄	1603	866	585	324	79.37

Come si può osservare, tutti i materiali presentano una elevata capacità irreversibile al primo ciclo, in particolar modo gli elettrodi a base di $ZnMn_2O_4$ a causa della riduzione irreversibile del Mn^{III} a Mn^{II} . In tutti i casi si hanno capacità specifiche superiori allo stato dell'arte (grafite, $Q = 372$ mAh g⁻¹). Gli elettrodi a base di SnO₂@TiO₂ e CC@SnO₂_NR hanno mostrato le più alte capacità specifiche ≈ 900 mAh g⁻¹ e un'eccellente ritenzione di capacità dopo 100 cicli di carica/scarica.

3 Conclusioni

In questo rapporto sono stati applicati alcuni approcci per limitare l'espansione di volume dei materiali ad alligazione, al fine di migliorare le prestazioni e la stabilità di anodi a conversione/alligazione quali quelli a base di stagno ossido e zinco manganese ossido. L'utilizzo di materiali attivi di dimensioni nanometriche, l'uso di matrici di contenimento (TiO_2 e carbone amorfo), l'aggiunta di additivi nell'elettrolita (VC), insieme all'utilizzo di un binder green come l'acido poliacrilico (PAA), hanno permesso di ottenere risultati molto promettenti. In particolare, l'utilizzo di anatasio come matrice per elettrodi a base di SnO_2 ha permesso di ottenere risultati notevoli nell'ottica di un utilizzo pratico. L'utilizzo di una matrice carboniosa conduttiva ha garantito una limitata polarizzazione dell'elettrodo ad alte correnti specifiche. Inoltre, l'impiego di una morfologia in grado di accomodare l'espansione di volume del materiale attivo ha reso le prestazioni elettrochimiche notevolmente più stabili. Analoghi risultati sono stati ottenuti con ZnMn_2O_4 nanometrico. Il problema, comune a tutti i materiali analizzati, della elevata capacità irreversibile al primo ciclo pone l'attenzione sulla necessità di sviluppare metodologie efficaci di pre-litiazione degli anodi.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2419–2430, May 2010.
- [2] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad, and X. Fu, "Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals," *Joule*, vol. 1, no. 2, pp. 229–243, Oct. 2017.
- [3] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, and M. Bertau, "Lithium market research – global supply, future demand and price development," *Energy Storage Mater.*, vol. 6, pp. 171–179, Jan. 2017.
- [4] W. Feng and M. Figliozzi, "An economic and technological analysis of the key factors affecting the competitiveness of electric commercial vehicles: A case study from the USA market," *Transp. Res. Part C Emerg. Technol.*, vol. 26, pp. 135–145, Jan. 2013.
- [5] Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, "Carbon anode materials for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 114, no. 2, pp. 228–236, Mar. 2003.
- [6] G. Hua-Jun, X.-H. Li, X.-M. Zhang, H.-Q. Wang, Z.-X. Wang, and W.-J. Peng, "Diffusion coefficient of lithium in artificial graphite, mesocarbon microbeads, and disordered carbon," 2007.
- [7] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3243, Aug. 2011.
- [8] W.-J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, Jan. 2011.
- [9] A. Franco Gonzalez, N.-H. Yang, and R.-S. Liu, "Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 50, pp. 27775–27787, Dec. 2017.
- [10] R. Hu *et al.*, "Dramatically enhanced reversibility of Li_2O in SnO_2 -based electrodes: the effect of nanostructure on high initial reversible capacity \dagger ," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, p. 595, 2016.
- [11] X. Y. Liu, Y. L. Han, Q. Li, and D. Pan, " SnO_2 Nanoparticles for Lithium-Ion Batteries Prepared by Sol-Gel Method," *Key Eng. Mater.*, vol. 727, pp. 718–725, Jan. 2017.
- [12] M.-S. Park, G.-X. Wang, Y.-M. Kang, D. Wexler, S.-X. Dou, and H.-K. Liu, "Preparation and Electrochemical Properties of SnO_2 Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 46, no. 5, pp. 750–753, Jan. 2007.
- [13] Z. W. Chen *et al.*, "Exploring the microstructural and electrical properties of SnO_2 nanorods prepared by a widely applicable route," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 15, pp. 4632–4637, Sep. 2009.

- [14] J. S. Chen and X. W. D. Lou, "SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries," *Small*, vol. 9, no. 11, pp. 1877–1893, Jun. 2013.
- [15] A. Magasinski *et al.*, "Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3004–3010, Nov. 2010.
- [16] C. C. Nguyen and B. L. Lucht, "Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, pp. A1933–A1938, Sep. 2014.
- [17] X. W. Lou, J. S. Chen, P. Chen, and L. A. Archer, "One-Pot Synthesis of Carbon-Coated SnO₂ Nanocolloids with Improved Reversible Lithium Storage Properties," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2868–2874, Jul. 2009.
- [18] H. Kim *et al.*, "SnO₂/graphene composite with high lithium storage capability for lithium rechargeable batteries," *Nano Res.*, vol. 3, no. 11, pp. 813–821, Nov. 2010.
- [19] Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, and J. Li, "In Situ Growth of Mesoporous SnO₂ on Multiwalled Carbon Nanotubes: A Novel Composite with Porous-Tube Structure as Anode for Lithium Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 2772–2778, Oct. 2007.
- [20] W.-S. Kim, Y. Hwa, H.-C. Kim, J.-H. Choi, H.-J. Sohn, and S.-H. Hong, "SnO₂@Co₃O₄ Hollow Nanospheres for a Li-ion Battery Anode with Extraordinary Performance SnO₂@Co₃O₄ Hollow Nanospheres for a Li-ion Battery Anode with Extraordinary Performance," *Nano Res., Just Accept. Manuscr.*, 2014.
- [21] N. A. Al-Omair, S. M. Reda, and F. M. Al-Hajri, "Triton Facilitated Spherical TiO₂ Nanoparticles and Their Advantage in a Dye-Sensitized Solar Cell," *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 4, pp. 29–32, 2014.
- [22] A. S. Bakri *et al.*, "Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties," vol. 1788, p. 30030, 2017.
- [23] M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Mehrens, and R. Marassi, "High performance, environmentally friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9665–9671, Nov. 2011.
- [24] J. H. Shin and J. Y. Song, "Electrochemical properties of Sn-decorated SnO nanobranches as an anode of Li-ion battery," *Nano Converg.*, vol. 3, no. 1, p. 9, Dec. 2016.
- [25] T. Zhang *et al.*, "Convenient and high-yielding strategy for preparing nano-ZnMn₂O₄ as anode material in lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 198, pp. 84–90, Apr. 2016.
- [26] B. Fan *et al.*, "Hierarchical Porous ZnMn₂O₄ Microspheres as a High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 37–45, Sep. 2016.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DMC - Dimetilcarbonato

EC - Etilencarbonato

EG - Glicole etilenico

ICL - Irreversible capacity loss / perdita di capacità irreversibile

PAA - Acido poliacrilico

PTFE - Politetrafluoroetilene

PVdF - Polivinilidenefluoruro

Q_i - Capacità specifica iniziale in litiazione

Q_{100} - Capacità specifica al 100esimo ciclo

Q_{\max} - Capacità specifica alla massima corrente applicata

$Q_{\text{ret}100}$ - Ritenzione di capacità specifica al 100esimo ciclo, espressa in %

SEI - Solid Electrolyte Interphase

SEM - Scanning Electron Microscope / Microscopio a Scansione Elettronica

VC - Vinilene carbonato

XRD - X-Ray Diffraction / Diffrazione a raggi X