

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Materiali carboniosi da riconversione termica di scarti  
dell'industria agroalimentare come elettrodi per  
accumulatori elettrochimici a ioni litio e sodio**



## **Relatori**

Prof. Claudio Gerbaldi

Dr.ssa Giuseppina Meligrana

## **Candidato**

Francesca Sciaraffia

Marzo 2018



# Indice

<b>Prefazione</b> .....	I
<b>1. Batterie: accumulatori elettrochimici di energia</b> .....	1
<i>1.1 Parametri caratteristici</i> .....	1
<i>1.2 Batterie al litio</i> .....	3
1.2.1 Principio di funzionamento di una batteria a ioni litio (Li-ione o LIB).....	4
1.2.2 Caratteristiche operative: pro e contro delle batterie a ioni litio.....	5
<i>1.3 Batterie a ioni sodio (Na-ione o NIB)</i> .....	6
1.3.1 Principio di funzionamento di una batteria a ioni sodio.....	7
<b>2. Componenti e materiali</b> .....	9
<i>2.1 Materiali di una batteria a ioni litio</i> .....	9
2.1.1 Materiali per il catodo .....	9
2.1.2 Materiali per l’anodo.....	13
2.1.3 Materiali per l’elettrolita .....	16
2.1.4 Separatori, binders e additivi.....	19
<i>2.2 Materiali per batterie a ioni sodio</i> .....	22
2.2.1 Materiali per il catodo .....	22
2.2.2 Materiali per l’anodo.....	25
2.2.3 Materiali per l’elettrolita .....	29
2.2.4 Separatori, binders e additivi.....	29
<b>3. Materiali e metodi</b> .....	31
<i>3.1 Carbonizzazione dei gusci di nocciola e preparazione degli elettrodi</i> .....	32
<i>3.2 Assemblaggio delle celle</i> .....	36
<i>3.3 Tecniche di caratterizzazione morfologico-strutturale</i> .....	38
3.3.1 XRD .....	38
3.3.2 Spettroscopia Raman.....	39
3.3.3 SEM.....	40
<i>3.4 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica</i> .....	41
3.4.1 Voltammetria ciclica .....	41
3.4.2 Ciclazione galvanostatica.....	41
<b>4. Analisi e discussione dei risultati</b> .....	43
<i>4.1 Caratterizzazione morfologico-strutturale</i> .....	43
4.1.1 Caratterizzazione XRD .....	43
4.1.2 Caratterizzazione Raman.....	44
4.1.3 Caratterizzazione SEM.....	47
<i>4.2 Caratterizzazione elettrochimica in celle al litio/sodio</i> .....	51

4.2.1 Voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica in cella al litio .....	51
4.2.2 Voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica in cella al sodio .....	65
<b>5. Valutazione del ciclo di vita dei materiali (LCA) .....</b>	<b>71</b>
<b>6. Conclusioni.....</b>	<b>75</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>79</b>
<b>Ringraziamenti .....</b>	<b>83</b>

## Prefazione

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

Oggi, il consumo di combustibile fossile è per il 30% dovuto al trasporto, il 90% del quale da veicoli a combustione interna; un importante contributo alla riduzione di tale consumo deriverebbe dalla sostituzione dei veicoli attuali con veicoli totalmente elettrici (EVs) o ibrido-elettrici (HEVs), nei quali un ruolo chiave viene svolto dai sistemi elettrochimici di accumulo, come le batterie a ioni litio. L'introduzione nel 1991 delle batterie a ioni litio è stata un'importantissima svolta dal punto di vista scientifico e industriale, dal momento che tra gli attuali accumulatori in commercio risultano essere le più promettenti, in virtù del basso rapporto peso/volume e dell'elevata densità d'energia, superiore di almeno 2,5 volte a quella di altri sistemi elettrochimici.

Attualmente, le batterie a ioni litio trovano impiego in numerosi settori tra cui l'elettronica di consumo ad esempio in cellulari, computer, tablets; e in ambito industriale, medico e domestico. Inoltre, rappresentano una tecnologia essenziale per l'integrazione delle fonti rinnovabili, le quali essendo intermittenti e di non facile gestione, necessitano di efficienti sistemi di accumulo, in grado di garantire numerosi cicli di carica-scarica, alte efficienze di conversione e scarsa degradazione fisica nel tempo.

Le risorse primarie dei precursori del litio presenti nella crosta terrestre, tuttavia, non sono inesauribili, anzi sono sempre meno abbondanti e localizzate in maniera non uniforme. Questo scenario ha convinto la ricerca scientifica a focalizzarsi su un elemento alternativo, il sodio, maggiormente disponibile in natura e simile al litio dal punto di vista chimico, riscoprendo le batterie a ioni sodio.

L'obiettivo della presente tesi di laurea è stato quello di ottenere materiali carboniosi a partire da prodotti di scarto dell'industria agroalimentare, quali i gusci di nocciola, allo scopo di sviluppare elettrodi per accumulatori elettrochimici a ioni litio e sodio. I gusci di nocciola sono stati trattati in condizioni sperimentali di temperatura e durata del processo differenti, al fine di

riscontrare differenze tra i vari campioni dal punto di vista morfologico-strutturale ed elettrochimico. La tesi è suddivisa in 6 capitoli; nel primo capitolo viene illustrato brevemente lo stato dell'arte degli accumulatori elettrochimici, in particolare il principio di funzionamento sia delle batterie a ioni litio, che di quelle a ioni sodio. Nel secondo capitolo sono descritte, per ogni tipologia di batteria, le proprietà dei principali componenti, ovvero gli elettrodi, l'elettrolita e separatori e quali sono i materiali di cui si compongono. Il terzo capitolo spiega le procedure sperimentali adottate per la realizzazione di materiali ed elettrodi e le tecniche di caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica impiegate, a livello teorico. Segue nel quarto capitolo, un'analisi approfondita dei risultati sperimentali ottenuti da questa caratterizzazione. Infine, nel quinto capitolo vengono presentate alcune considerazioni sul trattamento dei gusci di nocciola e, in particolare, sulla necessità di trovare delle metodologie di riutilizzo più efficienti e responsabili dal punto di vista economico ed ambientale.

L'attività sperimentale di questa tesi di laurea è stata svolta all'interno del gruppo di Materiali Applicati ed Elettrochimica (GAME Lab) del DISAT (Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia) presso il Politecnico di Torino.

## 1. Batterie: accumulatori elettrochimici di energia

Una batteria è un dispositivo costituito da diverse unità chiamate celle galvaniche connesse in serie o in parallelo (o in combinazione), in grado di convertire spontaneamente l'energia chimica, contenuta nei materiali attivi costituenti gli elettrodi, in energia elettrica. Ogni singola cella è costituita da 3 componenti principali: un elettrodo negativo (anodo) e un elettrodo positivo (catodo), separati da una membrana contenente una soluzione elettrolitica di un sale che permette il trasferimento degli ioni tra i due elettrodi. Alla base del funzionamento vi è una reazione di ossidoriduzione: quando la cella viene connessa ad un circuito esterno, si genera un flusso di elettroni che fluisce attraverso il circuito partendo dall'anodo (sede della reazione di ossidazione) al catodo (sede della reazione di riduzione); mentre nella soluzione elettrolitica ha luogo il flusso di anioni e cationi all'anodo e al catodo, rispettivamente. Inserendo tra i due elettrodi un voltmetro si misura una differenza di potenziale (d.d.p.) e, collegando un carico, la corrente comincia a circolare nel sistema originando la scarica della batteria. Al termine di questo processo, le reazioni raggiungono lo stato di equilibrio e la d.d.p. si azzerava [1].

Le batterie vengono suddivise in primarie (non ricaricabili) e secondarie (ricaricabili). Le prime sono dispositivi in cui ha luogo una reazione irreversibile, al termine della quale la batteria deve essere smaltita; sono molto diffuse in commercio in quanto economiche, pratiche e di piccole dimensioni, in aggiunta offrono un'elevata densità d'energia per moderate velocità di scarica e una bassissima auto-scarica [1].

Al contrario, alla base del funzionamento delle batterie secondarie vi è una reazione reversibile tra gli elettrodi che possono essere ricostituiti in fase di carica nella loro condizione originale, fornendo energia dall'esterno. Per tale ragione vengono denominate accumulatori e possono essere riutilizzate più volte. Sono caratterizzate da elevata densità d'energia e buone prestazioni a basse temperature. Per tali dispositivi è di fondamentale importanza limitare fenomeni di deterioramento dei componenti fisici durante i cicli di carica e scarica [1].

### *1.1 Parametri caratteristici*

Qualunque dispositivo elettrochimico viene caratterizzato dal punto di vista delle prestazioni da una serie di parametri operativi; segue una descrizione dei più significativi [1]:

- Il potenziale a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) è la differenza di potenziale misurata ai capi della batteria in assenza di corrente e viene ricavato dalla differenza di potenziale del catodo e dell'anodo. Viene espresso in Volt [V].
- La tensione di lavoro è la differenza di potenziale misurata a circuito chiuso, ovvero quando la batteria è in funzione [V].
- La capacità ( $Q$ ) è definita come la quantità di carica elettrica che la batteria è in grado di fornire una volta sottoposta a scarica totale, si esprime in Coulomb [C] o Ampère-ora [Ah], ( $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$ ) ed è il prodotto tra la corrente e il tempo; se si moltiplica per il  $V_{oc}$  si ottiene l'energia ( $E$ ), espressa in Watt-ora [Wh].
- La capacità specifica è la capacità per unità di massa [ $\text{Ah g}^{-1}$ ] o per unità di volume [ $\text{Ah dm}^{-3}$ ], si distingue dalla capacità specifica teorica ( $Q_t$ ), la quale esprime la quantità di carica massima fornita dalla batteria in virtù della specifica materia attiva che contiene.
- L'efficienza Coulombica percentuale ( $Y$ ) è il rapporto percentuale tra la capacità fornita in fase di scarica ( $Q_d$ ) e la capacità accumulata in fase di carica ( $Q_c$ ).
- La densità di energia è la quantità di energia immagazzinata per unità di massa, è un parametro significativo per quei dispositivi in cui il peso è un fattore di distinzione [ $\text{Wh g}^{-1}$ ].
- La potenza [ $P$ ] è il prodotto della corrente per la corrispondente tensione, si esprime in Watt; si distingue dalla potenza specifica (o densità di potenza) calcolata dalla potenza per unità di massa [ $\text{W g}^{-1}$ ]; viene utilizzata per confrontare le prestazioni di diversi sistemi.
- La C-Rate rappresenta la quantità di corrente da fornire per caricare completamente una batteria, o in alternativa la corrente fornita dal sistema durante una scarica completa; è espressa in multipli di C. 1C indica un ciclo di carica o scarica che dura un'ora, mentre C/2 e 2C indicano la quantità di carica fornita durante la scarica che avviene in 2 ore o mezz'ora rispettivamente, e così via.
- La service life (durata di servizio) indica il numero di cicli di carica o scarica che la batteria è in grado di garantire con una piena efficienza, prima che la sua capacità iniziale diminuisca fino ad un limite percentuale prestabilito (generalmente si pone come limite inferiore l'80% della capacità originale). Questo parametro dipende da diversi fattori, soprattutto le condizioni operative tra cui la velocità di carica o scarica.
- La shelf life (durata di immagazzinamento) corrisponde al periodo di tempo massimo che intercorre tra la produzione e l'effettivo impiego della batteria, entro il quale non si verifica degradazione dei componenti, che si tradurrebbe sostanzialmente in una perdita

di capacità. Avviene generalmente in seguito a trasformazioni chimiche indesiderate quali corrosione o dissoluzione dell'elettrolita.

- L'auto-scarica è la perdita di capacità che si verifica a causa di reazioni indesiderate a circuito aperto.

## 1.2 Batterie al litio

L'introduzione del litio ha costituito una vera e propria svolta nello sviluppo di dispositivi elettrochimici sempre più efficienti e leggeri. Le motivazioni che hanno portato al suo utilizzo come elettrodo si basano sul fatto che il litio è l'elemento più elettropositivo (potenziale elettrochimico  $E^{\circ}_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3.045 \text{ V vs SHE}$ ) e il più leggero tra tutti i metalli (massa atomica equivalente  $M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$ ), il che assicura un'elevatissima capacità specifica pari a  $3,86 \text{ Ah g}^{-1}$  [2].

Le prime batterie al litio furono sviluppate nel 1970 ed erano sostanzialmente costituite da un anodo a base litio e catodi quali ad esempio  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  o fluoruri misti di carbonio  $(\text{CF}_x)_n$ , garantivano buone prestazioni ma non erano ricaricabili. Nel 1976, Whittingham introdusse i cosiddetti elettrodi ad intercalazione in grado di accettare e rilasciare reversibilmente ioni litio grazie alla loro particolare struttura aperta. I materiali più adatti a svolgere tale scopo dovevano rispettare due condizioni: tali materiali dovevano assicurare un'evoluzione reversibile sia della struttura elettronica, ovvero bilanciare le cariche positive dopo l'inserzione degli ioni litio, sia del reticolo cristallino per svariate centinaia di cicli di carica/scarica. I candidati ideali risultarono essere composti di metalli di transizione come  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , o  $\text{MnO}_2$ , tuttavia la commercializzazione di questi dispositivi ricaricabili non fu un successo a causa dell'utilizzo del litio metallico all'anodo. Il litio metallico infatti è un materiale estremamente reattivo nei confronti dei componenti dell'elettrolita organico, con il quale interagisce formando uno strato di passivazione denominato SEI (Solid Electrolyte Interface), permeabile agli ioni. Nonostante la formazione del SEI sia fondamentale nel garantire una buona shelf life dell'anodo, è causa di una serie di effetti indesiderati tra cui la formazione incontrollata di dendriti sulla superficie dell'elettrodo. Le dendriti di litio crescono in lunghezza nel corso di ogni ciclo di carica e scarica, rimanendo confinate all'anodo se il SEI rimane intatto, ma l'eventuale formazione di difetti sulla superficie di questo strato passivante può far sì che le dendriti propaghino eccessivamente, riuscendo a penetrare il separatore fino a raggiungere il catodo e provocando in questo modo un corto circuito. In aggiunta, le reazioni tra anodo e elettrolita portano ad un significativo consumo di litio metallico con conseguente abbassamento della capacità e della durata di vita della batteria.

Nella condizione più sfavorevole, il fenomeno di passivazione di natura esotermica può portare ad un pericoloso sovrariscaldamento della cella fino alla fusione del litio, con conseguenze a volte “esplosive” [3].

Per migliorare la sicurezza delle batterie si giunse alla sostituzione dell’anodo di litio con un materiale che permettesse l’inserzione reversibile degli ioni di litio, esattamente come per il catodo. Questo concetto, in un primo momento dimostrato da D.W. Murphy *et al.* [4] e successivamente da B. Scrostati *et al.* [5], portò alla scoperta delle batterie a ioni litio o (“rocking chair”), dispositivi intrinsecamente più sicuri dei precedenti in quanto non era più possibile la formazione di dendriti (il litio risulta essere sempre nello stato di ione e non si riduce mai a metallo). Per compensare l’aumento del potenziale dell’anodo, fu necessario sostituire anche il materiale costituente il catodo, il più promettente era a base di litio e metalli di transizione,  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (con  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), il quale fu sviluppato dal team di ricerca del Prof. J.B. Goodenough [6]. Lo stesso materiale, dieci anni più tardi, fu utilizzato nella prima batteria a ioni litio finalmente commercializzata, così come la conosciamo oggi, da SONY.

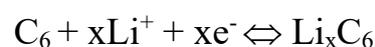
La prima batteria commercializzata nel 1991 era costituita da un catodo di  $\text{LiCoO}_2$ , un anodo di grafite ed un elettrolita liquido organico a base di carbonati, contenente un sale di litio disciolto in un solvente organico ed era caratterizzata da una densità di energia di circa 150-200  $\text{Wh kg}^{-1}$  ed una tensione di lavoro di 3.6 V.

La sostituzione del litio metallico con la grafite penalizzava l’energia specifica della cella per la più bassa capacità specifica della grafite ( $0,372 \text{ Ah g}^{-1}$ ) rispetto al litio, ciò nonostante, grazie all’elevato potenziale di cella, le batterie Litio-ione erano in grado di fornire un’energia specifica circa tripla rispetto all’energia fornita dalle batterie nichel/cadmio convenzionali.

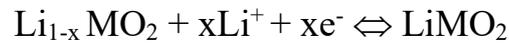
### 1.2.1 Principio di funzionamento di una batteria a ioni litio (Li-ione o LIB)

Come anticipato nel precedente paragrafo, entrambi gli elettrodi di una cella sono costituiti da materiali attivi in grado di intercalare e de-intercalare ioni litio in modo reversibile attraverso la loro struttura cristallina.

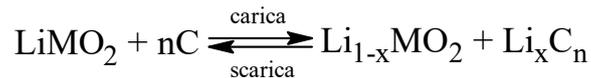
In fase di carica, ovvero quando si applica una tensione esterna, i cationi di litio migrano dall’elettrodo positivo e giungono a quello negativo dando luogo alla seguente reazione [1]:



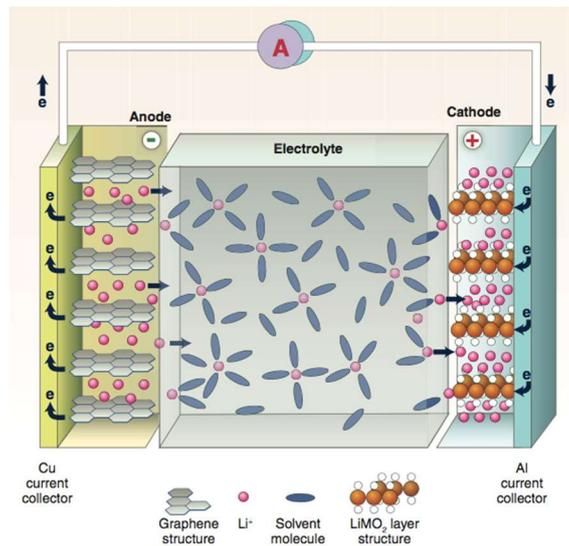
Al contrario, durante il processo di scarica, ovvero quando la cella è collegata ad un carico, i cationi seguono il percorso inverso, dall'elettrodo negativo a quello positivo, e qui avviene la reazione:



La reazione complessiva di una batteria Li-ione avente come catodo un ossido di litio e metallo di transizione (M),  $\text{LiMO}_2$ , e come anodo la grafite è:



Questo trasferimento reversibile di ioni viene denominato “rocking chair” o “swing”. Il principio di funzionamento di una batteria litio-ione è illustrato in Fig. 1.1.



**Figura 1.1:** Schema di funzionamento di una LIB [7].

### 1.2.2 Caratteristiche operative: pro e contro delle batterie a ioni litio

Sin dalla loro commercializzazione nel 1991, le LIB hanno conquistato il mercato mondiale, attestandosi tra i dispositivi ricaricabili a più alta efficienza. Ad oggi, tale tecnologia ha conquistato oltre la metà del mercato delle batterie ricaricabili, ma la ricerca scientifica in quest'ambito è ancora piuttosto attiva. Ricercatori e scienziati in tutto il mondo sono infatti sempre più interessati allo sviluppo di materiali che siano da una parte in grado di soddisfare le esigenze energetiche attuali e dall'altra sicuri per l'ambiente e per l'uomo, a basso costo e facili da riciclare/riconvertire.

L'enorme successo che le batterie Li-ione hanno avuto nel corso degli anni è dovuto principalmente ai seguenti fattori: in primo luogo l'elevata densità di energia (energia specifica compresa tra 150 e 200 Wh kg<sup>-1</sup>, a seconda del tipo di materiale attivo utilizzato) ben doppia rispetto alle batterie Ni-Cd, a seguire l'alto potenziale operativo pari a 3.6-3.8 V, la capacità di ricaricarsi velocemente (l'80-90% della capacità totale viene raggiunto in media in un'ora) e, infine, una service life di ben oltre 1000 cicli di carica e scarica. Non è trascurabile inoltre il fatto che queste batterie sono in grado di lavorare in ampi intervalli di temperatura (tra -20 e 60 °C) e che non soffrono dell'effetto memoria, a cui sono soggette invece le batterie Ni-Cd e, in misura minore, le Ni-MH. Tali batterie, infatti, se caricate più volte prima di scaricarsi completamente, "ricordano" la capacità energetica posseduta prima della ricarica, ovvero, se da cariche si utilizzano fino al 60% e si sottopongono nuovamente a ricarica, il 40% dell'energia somministrata non viene riconosciuta, risultando così inutilizzabile nei cicli successivi [8].

Vi sono tuttavia alcuni aspetti negativi da tenere in considerazione, per lo più legati alle condizioni operative e al costo. Le batterie Li-ione infatti non possono essere utilizzate al di sopra dei 65 °C ed a velocità di carica/scarica superiori a 2C, altrimenti vanno incontro a degradazione e perdita di capacità [9]; inoltre, risultano ancora relativamente costose (circa il 40% in più di una batteria Ni-Cd) [7]. Per quanto riguarda la materia prima, l'estrazione del litio infatti è un processo complesso e dispendioso in termini energetici e di approvvigionamento vero e proprio delle risorse che sono confinate principalmente in Sud America o in paesi economicamente e politicamente instabili; non solo, il prezzo iniziale deve tener conto anche del costo di smaltimento a fine vita e da questo punto di vista, ad oggi, esistono pochi programmi di riciclaggio seri delle batterie esauste.

### *1.3 Batterie a ioni sodio (Na-ione o NIB)*

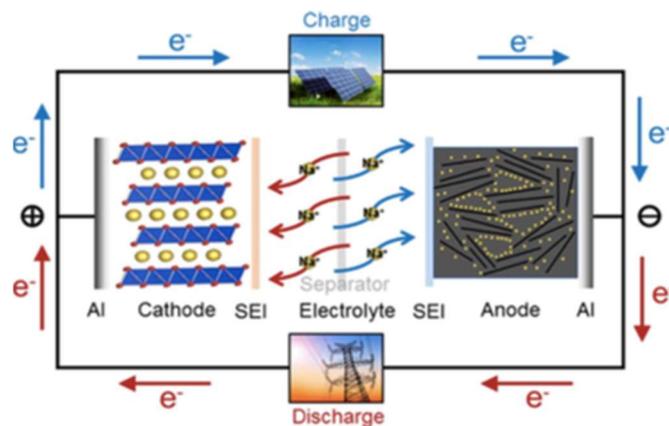
La storia del sodio come possibile elemento primario in accumulatori elettrochimici ha degli eventi in comune con quella del litio. La ricerca scientifica in tale tecnologia infatti è stata condotta parallelamente per entrambi gli elementi a partire dal 1970 fino al 1990, periodo in cui le LIB vennero a tutti gli effetti commercializzate, lasciando in questo modo inconcluso il possibile sviluppo relativo al sodio. Tuttavia, in particolare dal 2010 ad oggi, il sodio è stato oltremodo rivalutato non solo in virtù delle caratteristiche comuni al litio dal punto di vista chimico, ma soprattutto a causa della quasi totale mancanza di sostenibilità di una economia basata interamente su quest'ultimo.

Le risorse primarie dei precursori del litio, per lo più carbonati, presenti nella crosta terrestre non sono infatti inesauribili, al contrario sono sempre meno abbondanti e, in aggiunta, localizzate in maniera disuniforme ed in paesi “problematici”. Inoltre, se si trascura per un momento l’aspetto ambientale e ci si focalizza solo su quello puramente tecnologico, è facile intuire che la domanda di litio è destinata a crescere esponenzialmente su larga scala, rendendo il prezzo del litio ancor più elevato. Per tali ragioni, negli ultimi anni la ricerca scientifica si è nuovamente focalizzata sul sodio. Il sodio è infatti un elemento decisamente più abbondante in natura (il quarto tra tutti gli elementi); solo negli Stati Uniti si stima la presenza di 23 bilioni di tonnellate di carbonato di sodio, più che sufficienti a soddisfare le crescenti richieste [10].

Dal punto di vista puramente chimico, ci sono alcune sostanziali differenze tra i due elementi: il catione sodio ha un raggio atomico  $0.3 \text{ \AA}$  più grande del corrispettivo litio, ha un peso atomico pari a 3 volte quello del litio ( $23$  e  $6.9 \text{ g mol}^{-1}$ , rispettivamente) e, infine, un potenziale standard di riduzione più elevato, ovvero  $-2.71 \text{ V}$  rispetto a  $-3.02 \text{ V vs SHE}$  per il litio [11].

### 1.3.1 Principio di funzionamento di una batteria a ioni sodio

Il principio di funzionamento di una batteria NIB è pressoché identico a quello di una LIB: gli ioni di sodio migrano dall’elettrodo positivo, il catodo, a quello negativo, l’anodo, attraverso l’elettrolita ed il separatore durante la fase di carica e viceversa in fase di scarica, mentre gli elettroni si muovono attraverso il circuito esterno (Figura 1.2). Quello che distingue effettivamente una batteria NIB sono i materiali che costituiscono gli elettrodi e l’elettrolita, i quali verranno discussi in modo approfondito nei successivi paragrafi. A tal proposito, è opportuno ricordare che la ricerca scientifica in quest’ambito è piuttosto “giovane” rispetto a quella che riguarda il litio e che attualmente l’interesse è volto allo sviluppo di materiali sempre più performanti, sicuri, efficienti e a basso costo.



**Figura 1.2:** Schema di funzionamento di una NIB [10].



## 2. Componenti e materiali

Nel corso degli anni, la necessità di sviluppare dispositivi sempre più efficienti ha portato alla ricerca e allo sviluppo di nuovi materiali, soprattutto per quanto riguarda la realizzazione degli elettrodi, in grado di sopperire alle crescenti richieste di energia/potenza.

A tal proposito, il materiale di cui si compone un elettrodo deve soddisfare una serie di criteri: in primo luogo, deve permettere l'inserzione e la successiva de-inserzione del maggior numero possibile di ioni, sia nei siti non occupati dal reticolo sia in quelli interstiziali allo scopo di massimizzare la densità energetica della batteria (questo processo oltre ad essere reversibile, non deve provocare una distorsione considerevole del reticolo cristallino). In aggiunta, il materiale deve essere un eccellente conduttore elettrico e ionico, deve essere stabile chimicamente e strutturalmente (questo è conseguenza del tipo di reticolo cristallino) per elevate densità di corrente e ampi intervalli di potenziale. Comprensibilmente, non deve solubilizzarsi nell'elettrolita, con il quale non deve nemmeno dar luogo a reazioni secondarie degradative. Per concludere, è richiesto che abbia una buona performance sia a bassa che ad alta temperatura, una lunga shelf life e che la cinetica di intercalazione/de-intercalazione sia il più veloce possibile [1].

Esplicitate queste premesse, si fa qui di seguito una descrizione specifica dei materiali che costituiscono il catodo, l'anodo e infine l'elettrolita in dispositivi di accumulo dell'energia a ioni litio e a ioni sodio.

### 2.1 Materiali di una batteria a ioni litio

#### 2.1.1 Materiali per il catodo

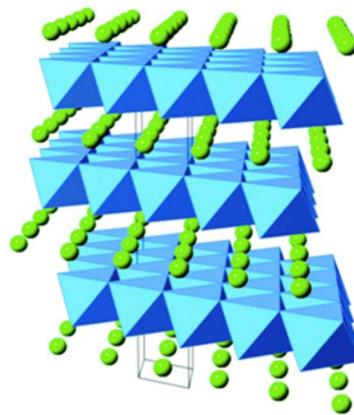
La composizione chimica e la struttura cristallina sono parametri fondamentali per la scelta del materiale che costituisce l'elettrodo positivo in modo da poter massimizzare la densità energetica, minimizzare l'area di contatto tra elettrodo e elettrolita e ridurre la resistenza all'intercalazione degli ioni. Il primo materiale ad essere stato sviluppato e utilizzato ampiamente ancora oggi è l'ossido di litio e cobalto ( $LiCoO_2$ ), di cui segue una breve descrizione.

$LiCoO_2$  ha una struttura cristallina simile al  $NaFeO_2$ , esagonale e stratificata, in cui si alternano piani di  $CoO_2$  e di Li secondo una configurazione ABCABC (Figura 2.1). I piani O-Co-O sono caratterizzati dal forte legame tra ossigeno e cobalto che garantisce stabilità alla struttura,

mentre la buona conducibilità elettrica sul piano è data dalla ridotta distanza tra i cationi di cobalto. Al contrario, attraverso i piani, lungo l'asse  $c$ , la conducibilità è notevolmente più bassa di diversi ordini di grandezza, poiché  $c > a = b$ .

L'estrazione e l'intercalazione degli ioni di litio avviene tra un piano e l'altro ed è reversibile solo nel caso in cui non si operi ad un potenziale superiore a 4.2 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , superato il quale si verifica una transizione irreversibile del reticolo da esagonale a monoclinico, in quanto si supera il limite di solubilità del litio nella struttura pari a  $x = 0.55$  per  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  [12].

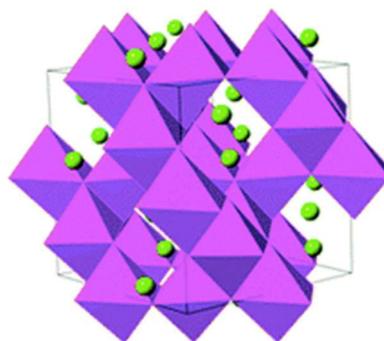
A parte ciò,  $\text{LiCoO}_2$  presenta buone proprietà elettrochimiche: una capacità specifica di 150 mAh  $\text{g}^{-1}$ , facilmente ottenibile per potenziali di lavoro compresi tra 3.5 e 4.2 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  e una durabilità superiore a 1000 cicli. Non manca, però, di alcuni svantaggi tra cui l'elevato costo, essendo il cobalto meno abbondante in natura rispetto ad altri metalli di transizione, la tossicità e, in ultimo, l'eventuale reazione tra l'ossigeno e l'elettrolita per fasi troppo de-litiate [1]. Inoltre, tende a degradarsi a temperature superiori ai 150 °C con rottura del legame Co-O e conseguente rilascio di gas che può creare notevoli problemi di sicurezza.



**Figura 2.1:** Struttura cristallina di  $\text{LiCoO}_2$ , ottaedri di cobalto e ossigeno in blu, ioni litio in verde [13].

Un'alternativa al  $\text{LiCoO}_2$  è costituita dal simile  $\text{LiMnO}_2$ . Identico dal punto di vista strutturale e con una capacità specifica di 200 mAh  $\text{g}^{-1}$ , non è tuttavia sufficientemente stabile durante la ciclazione per la sua tendenza a cambiare struttura divenendo uno spinello,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  [1].

Il manganito di litio (spinello)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ha un reticolo cristallino cubico, fatto di ottaedri di  $\text{MnO}_6$  e ioni litio nei siti tetraedrici, di cui segue schematizzazione in Fig. 2.2.



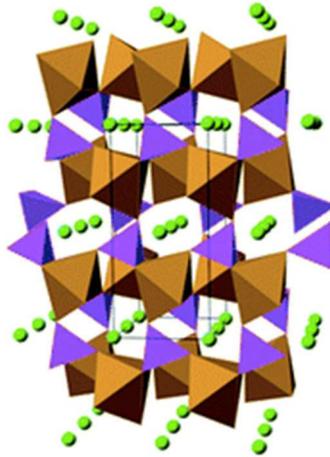
**Figura 2.2:** Struttura cristallina di  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , dove vengono rappresentati gli ottaedri di  $\text{MnO}_6$  in viola e gli ioni di litio in verde [13].

Tale materiale presenta un potenziale operativo fino a 4.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ed è definito “*green material*” per la sua non tossicità; ha inoltre un basso costo, essendo il manganese maggiormente abbondante in natura rispetto al cobalto o al nichel. Come il  $\text{LiCoO}_2$ , non è però sufficientemente stabile a seguito di ripetuti cicli di carica e scarica a temperature superiori a 50 °C. Le cause di questa instabilità sono diverse, fra queste: la reazione di disproporzione di  $\text{Mn}^{3+}$  ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ) con dissoluzione in ambiente acido di  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{LiPF}_6$ , usato come sale dell’elettrolita, in presenza di tracce di acqua rilascia HF che favorisce la dissoluzione sia del manganese che del dicatione), la reazione fra lo spinello delitiato (forte ossidante) e l’elettrolita, la distorsione Jahn-Teller e la riduzione di cristallinità [14]. Per moderare questi fenomeni si sono seguite diverse strategie, tra cui la sostituzione parziale di  $\text{Mn}^{4+}$  con ioni  $\text{Li}^+$  o con altri ioni (Ni, Cr, Co o Al), oppure la sostituzione parziale di  $\text{O}^{2-}$  con  $\text{F}^-$ , in alternativa, si è modificata la chimica superficiale del materiale per creare un effetto barriera [15].

Un’evoluzione del litio manganito spinello è il  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (con  $0 < x < 0.5$ ). Tale materiale in corrispondenza di  $x = 0.5$  presenta una capacità teorica di 146.7 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Al potenziale di 4.7-4.75 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , si ha l’ossidazione di  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{4+}$  e questo alto valore del potenziale porta ad una densità di energia specifica di 700 Wh  $\text{Kg}^{-1}$  di massa attiva, riferita a Li metallico [16].

Alla luce di questi risultati, la ricerca si è focalizzata verso questo materiale con eventuali modifiche della stechiometria e della chimica superficiale, arrivando a studiare la stechiometria  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , rispetto alla stechiometria  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Questo nuovo composto è in grado di raggiungere valori ancora più elevati di capacità a seguito di ripetuti cicli di carica e scarica. Inoltre, è stato evidenziato che nel caso di  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , a differenza del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , la presenza di  $\text{Mn}^{3+}$  non è causa di instabilità dell’elettrodo per distorsione Jahn-Teller del reticolo [16].

Attualmente, il litio ferro fosfato  $LiFePO_4$ , che appartiene alla classe delle fosfo-olivine di litio, è uno dei materiali maggiormente studiati e sviluppati a livello industriale. È caratterizzato da una struttura cristallina esagonale compatta leggermente distorta costituita da ottaedri di  $FeO_6$  e tetraedri di  $PO_4$  che condividono gli atomi di ossigeno ai vertici nel piano b-c, gli atomi di litio sono situati nei siti interstiziali ottaedrici e formano dei vettori di infinita lunghezza lungo l'asse c o in alternativa nel piano a-c (Figura 2.3).



**Figura 2.3:** Struttura cristallina di  $LiFePO_4$ , ottaedri di  $FeO_6$  in marrone e tetraedri di  $PO_4$  in viola, atomi di litio in verde [13].

Tale materiale ha un meccanismo di inserzione/de-inserzione degli ioni litio a due fasi, infatti durante la carica si trasforma da  $LiFePO_4$  a  $FePO_4$ , e viceversa in scarica. Per descrivere questo inusuale meccanismo sono stati sviluppati da parte di Andersson due modelli, denominati *radial* e *mosaic model*. Secondo il primo, l'estrazione del litio parte dalla superficie creando in tal modo un'interfaccia tra una fase delitiata  $FePO_4$  e una fase litiata  $LiFePO_4$ ; questa interfaccia propaga verso il cuore del cristallo, conseguentemente all'estrazione del litio, ma non completamente lasciando una parte interna del materiale ancora litiata. Durante il successivo ciclo di scarica, l'inserzione del litio non avviene in tutto il materiale in quanto la parte che era rimasta litiata dal ciclo precedente è passivata da uno strato di  $FePO_4$  quasi-amorfo. Diversamente secondo il *mosaic model*, l'estrazione del litio parte da differenti punti distribuiti nel materiale, fino al momento in cui fasi di  $FePO_4$  vengono in contatto (una certa quantità di  $LiFePO_4$  rimane "intrappolato" tra le fasi delitiate non riuscendo più a reagire) [1].

A parte questo particolare fenomeno, che si traduce in una perdita permanente di capacità al primo ciclo, questo materiale è molto stabile anche alle alte temperature, è ecocompatibile e poco costoso, in quanto si trova in natura sotto forma di minerale e i singoli elementi che lo compongono sono piuttosto abbondanti. Inoltre, il litio ferro fosfato, considerato il suo

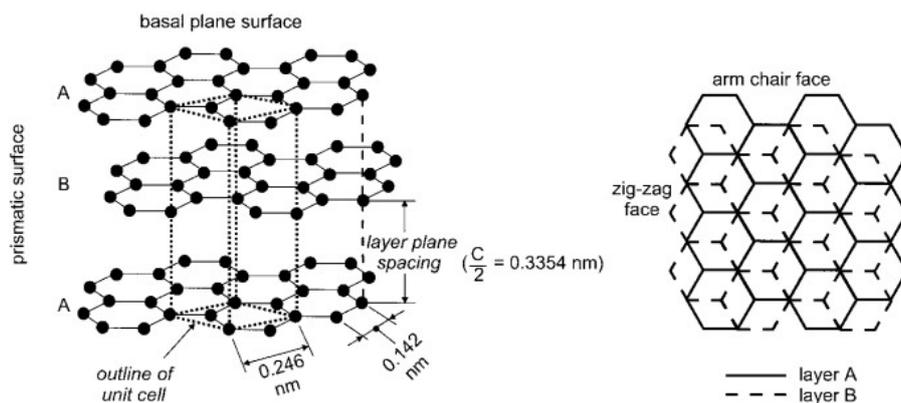
potenziale di inserzione/de-inserzione di litio, è un materiale catodico termodinamicamente stabile a contatto con gli elettroliti convenzionali usati nelle LIB (miscele di carbonati organici) e proprio per questo motivo, è il materiale catodico ideale per l'utilizzo in batterie LIB per applicazioni nel campo del trasporto elettrico [12]. Una limitazione all'utilizzo di questo materiale è la bassa conducibilità elettrica ( $1 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente); sintetizzarlo sotto forma di nanoparticelle che vengono poi rivestite con un layer carbonioso sembra essere la soluzione più promettente a questo problema.

Allo scopo di aumentare notevolmente la capacità specifica, sono stati recentemente studiati composti in grado di intercalare più di uno ione di litio contemporaneamente come gli Li-rich  $\text{LiMO}_2$  (con  $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$ ); tali materiali sono in grado di assicurare una capacità specifica variabile tra 140-350 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Il più conosciuto è il  $\text{LiNiMnCoO}_2$  (o LiNMC), proposto per sostituire il tradizionale  $\text{LiCoO}_2$ , in virtù della migliore stabilità anche ad alte temperature e della maggiore capacità specifica reversibile, compresa tra 160-200 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Il problema principale di questo materiale è l'occupazione parte degli ioni di nichel dei siti destinati agli ioni di litio, essendo il raggio ionico del Ni (0.69 Å) prossimo a quello del Li (0.76 Å); tale fenomeno, infatti, è noto per peggiorare le prestazioni elettrochimiche del materiale [17].

### 2.1.2 Materiali per l'anodo

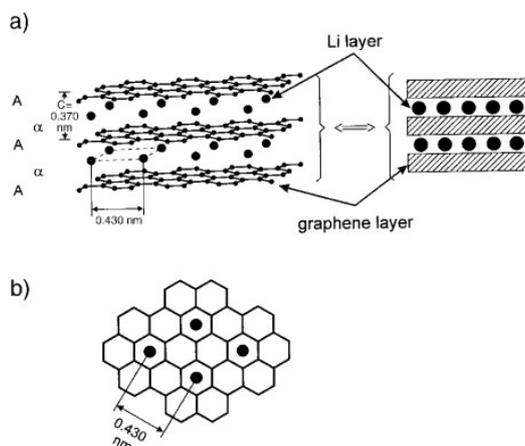
Il primo materiale ad essere impiegato come anodo nelle batterie ricaricabili al litio è stato proprio il litio metallico, in quanto risultava essere il materiale con la più alta capacità specifica. È stato tuttavia accantonato, come specificato all'inizio nel paragrafo 1.3, data la sua pericolosa tendenza alla formazione di dendriti. Ad oggi, sembra essere stato rivalutato come possibile materiale anodico per batterie con elettroliti polimerici, ma per quanto riguarda le batterie con elettroliti liquidi, il materiale maggiormente utilizzato è la grafite [1].

La *grafite* possiede, infatti, proprietà uniche in termini di capacità specifica, conducibilità ionica ed elettronica, durata di cicli e basso potenziale operativo (compreso tra 0.2 e 0.01 V vs  $\text{Li/Li}^+$ ). La sua struttura cristallina è un reticolo esagonale caratterizzato da piani di grafene posti l'uno sull'altro, lungo l'asse c, secondo una sequenza ABAB (Figura 2.4) [18].



**Figura 2.4:** Reticolo cristallino della grafite a sinistra, vista dall'alto dei piani esagonali a destra [18].

L'anisotropia della grafite si riflette nel suo comportamento elettrochimico: l'inserzione degli ioni litio avviene principalmente tra i piani di grafene (entro i piani basali può avvenire solo se sono presenti dei difetti), questo processo causa un leggero distanziamento dei piani di circa 0,3706 nm (corrispondente ad un'espansione del 10%), e conseguentemente un cambiamento di impilamento dei piani da ABAB ad AAAA. In Fig. 2.5b è illustrato il posizionamento degli ioni litio nel piano di grafene, essi sono disposti in modo tale da non occupare siti immediatamente vicini [18].



**Figura 2.5:** Schematizzazione dei piani di grafene a seguito dell'inserzione degli ioni litio (a), vista dall'alto dei piani basali e disposizione degli ioni litio sul piano (b) [18].

La grafite è in grado di intercalare reversibilmente uno ione  $\text{Li}^+$  ogni 6 atomi di C, ciò equivale ad una capacità specifica teorica di  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ . Dal punto di vista operativo invece, la capacità della grafite varia tra  $280\text{-}330 \text{ mAh g}^{-1}$ , poiché vi è perdita irreversibile di capacità intorno al 10% al primo ciclo, conseguente alla formazione dello strato di SEI (*Solid Electrolyte Interface*), ovvero il film di passivazione che si deposita sulla superficie dell'elettrodo. Come discusso in precedenza, il SEI è il risultato di reazioni di decomposizione e di riduzione

dell'elettrolita e la sua deposizione può essere considerata come un fenomeno secondario alla prima fase di riduzione della grafite. Sebbene possa sembrare un effetto negativo, la formazione di questo film è essenziale per proteggere l'elettrodo da eventuali inserzioni di  $\text{Li}^+$  solvatato che causerebbero notevoli deformazioni delle distanze interpiano nella grafite con conseguente sfaldamento del materiale elettrodico. Dal punto di vista della conducibilità, il SEI rimane un conduttore ionico infatti permette l'inserzione/de-inserzione reversibile degli ioni litio; inoltre, è un isolante elettrico e questo fa sì che non avvengano fenomeni ulteriori di riduzione dell'elettrolita, quando il SEI raggiunge uno spessore limite (questo limite è pari alla distanza massima oltre la quale gli elettroni non riescono più a passare per effetto tunnel dalla grafite all'elettrolita). In conclusione, si può dire che questo film è estremamente importante per l'operatività, la service e shelf life e la sicurezza della cella [1].

In generale i materiali a base di carbonio possono essere classificati in 2 gruppi: *soft carbons* ovvero grafitici, e *hard carbons*, non grafitici o *glass-like*. La differenza sostanziale tra le due categorie è il grado di ordine cristallino, i primi infatti sono costituiti principalmente da cristalliti di grafite orientati secondo la stessa direzione, mentre i secondi sono per lo più amorfi, o poco grafitizzati.

Gli *hard carbons* sembrano avere caratteristiche dal punto di vista elettrochimico promettenti, se trattati in particolare a temperatura di circa 1000 °C. La capacità di tali materiali è notevolmente superiore rispetto a quella della grafite tradizionale, e si aggira intorno a 500-700 mAh  $\text{g}^{-1}$ , a seconda del tipo di microstruttura. Tale incremento è stato giustificato attraverso diversi modelli che, nella maggior parte dei casi, prevedono l'inserzione degli ioni litio non solo tra piani di grafite (se presente), ma anche in micro-cavità o porosità del materiale [1].

Negli ultimi anni, molte ricerche sono state volte a sviluppare materiali alternativi alla grafite in grado di garantire maggiore densità di energia e potenza. Le leghe di litio,  $\text{Li}_y\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Si}, \text{etc.}$ ) possiedono capacità dell'ordine di 900-4000 mAh  $\text{g}^{-1}$ , tuttavia ne perdono irreversibilmente una grande parte già dai primi cicli di carica/scarica a causa della notevole variazione di volume, superiore al 300%, in seguito all'inserzione del litio nella struttura. Questa espansione non è certamente un punto a favore per quanto riguarda la sicurezza, infatti può portare alla formazione di cricche e, nel peggiore dei casi, a polverizzazione del materiale attivo con progressiva perdita di contatto interparticellare. Per ovviare a tale problema si è proposto di ridurre le dimensioni delle particelle, ma ad oggi non sono ancora stati ottenuti miglioramenti sufficienti a permetterne l'utilizzo pratico [1].

Come possibile alternativa alla grafite, infine, sono stati studiati materiali a base di ossido di titanio, in particolare il biossido di titanio  $TiO_2$  [19] e il titanato di litio  $Li_4Ti_5O_{12}$  [20]. Il  $TiO_2$  ha una capacità specifica di  $335 \text{ mAh g}^{-1}$  e un potenziale operativo compreso tra  $1.5\text{-}1.8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ; è economico, sicuro e non tossico. La fase più stabile termodinamicamente è il rutilo, il quale è in grado di accomodare meno di  $0.1 \text{ Li}$  per unità di  $TiO_2$ ; la diffusione del litio infatti è permessa unicamente lungo l'asse  $c$  e questo fa sì che il litio non riesca a raggiungere i siti ottaedrici del reticolo termodinamicamente più favorevoli. Al contrario, l'anatasio avendo un reticolo tetragonale a corpo centrato, è in grado di accomodare fino a  $0.5 \text{ Li}$  per unità di  $TiO_2$  nei siti interstiziali ottaedrici. Nonostante tale materiale sia significativamente più economico del corrispettivo spinello  $Li_4Ti_5O_{12}$ , la sua attività elettrochimica è influenzata negativamente dalla bassa conducibilità elettronica. Al fine di migliorare la conducibilità è stato recentemente sviluppato un materiale nanostrutturato a base di  $TiO_2$  e grafene, mediante un processo che sfrutta tensioattivi anionici per stabilizzare il grafene in soluzione acquosa e permettere la crescita in situ di nanocristalli di  $TiO_2$ . Tale materiale, inoltre possiede una capacità specifica di  $110 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $30\text{C}$ , più che raddoppiata rispetto al  $TiO_2$  puro [21]. La realizzazione di nanotubi di  $TiO_2$  è un'altra soluzione molto studiata che permette di ottenere alte correnti di carica e scarica, nonché una durata di vita di svariate migliaia di cicli [22].

Per confronto, il titanato di litio  $Li_4Ti_5O_{12}$  ha una capacità specifica teorica di  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  e un potenziale operativo di  $1.55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ . In seguito all'inserzione del litio la sua struttura cristallina cambia da quella tipica di uno spinello a una struttura denominata "rock-salt" ( $Li_7Ti_5O_{12}$ ), entrambe cubiche ma con una leggera differenza di volume, inferiore allo  $0.1\%$ . Diversamente dalle leghe di litio, il titanato di litio dunque non si espande in seguito a litiazione ed è per questo definito un materiale a *zero-strain*. In conclusione, presenta buona ciclabilità, nessuna perdita di capacità in seguito a reazioni con l'elettrolita ed elevato potenziale operativo, il che lo rende un materiale più sicuro rispetto alla grafite e particolarmente adatto per applicazioni che richiedono un alto numero di cicli [20].

### 2.1.3 Materiali per l'elettrolita

Anodo e catodo sono indubbiamente elementi chiave per il funzionamento di una batteria, ma un compito altrettanto importante viene svolto dall'elettrolita, ovvero il mezzo attraverso il quale si ha il trasferimento di carica ionica.

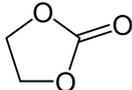
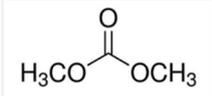
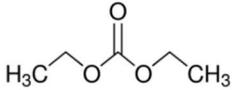
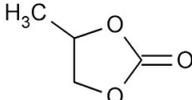
Ne esistono di diverse tipologie e, a seconda del loro stato fisico, vengono distinti in elettroliti *liquidi*, elettroliti *gel* ed elettroliti *polimerici*. Indipendentemente dalla tipologia di

appartenenza, il compito di un elettrolita è quello di facilitare la formazione del SEI, proteggendo il catodo dalla dissoluzione e da condizioni di sovraccarica, e di essere stabile per numerosi cicli di carica e scarica. Esso, inoltre, deve avere proprietà fisiche adeguate come una elevata conducibilità ionica ( $> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) ed una bassa viscosità, deve possedere un'ampia finestra elettrochimica (ovvero non si deve verificare degradazione ai potenziali di lavoro degli elettrodi), e deve essere inerte nei confronti dei materiali che compongono gli elettrodi. Si descrivono di seguito i principali elettroliti, sia liquidi che polimerici [1].

Le batterie Li-ione attualmente sul mercato utilizzano elettroliti liquidi basati su miscele di soluzioni di carbonati organici quali etilencarbonato (EC), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC), etc., in cui viene disciolto un sale di litio. EC oltre ad avere un'elevata costante dielettrica, è in grado di formare uno strato passivante (SEI) sulla superficie della grafite spesso e stabile, ma essendo allo stato solido a temperatura ambiente, deve essere necessariamente disciolto in un altro solvente, motivo per il quale si utilizza il DMC o il DEC. Il sale presente nelle batterie commerciali è l'esafuorofosfato di litio,  $\text{LiPF}_6$ , che presenta una buona conducibilità ( $>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ), bassa tossicità ed è solubile in diversi solventi organici. Tuttavia, è poco stabile termicamente, infatti anche a temperatura ambiente tende a decomporsi in  $\text{LiF}$  e  $\text{PF}_5$ ; il  $\text{PF}_5$  è un forte acido di Lewis, tende a reagire con l'anello di EC portando alla sua apertura e in presenza di umidità produce HF. Per ovviare a questo inconveniente, si sono studiati altri tipi di sali, in grado di lavorare da soli o come additivo allo scopo di migliorare le prestazioni. In particolare, il litio bis(ossalato) borato  $\text{LiBOB}$ , che migliora la stabilità dell'elettrolita ad alta temperatura e riduce la perdita di capacità, ma possiede una minore conducibilità rispetto a  $\text{LiPF}_6$ , oppure una sua versione migliorata il litiodifluorobis(ossalato) borato  $\text{LiDFOB}$ , il quale mostra una più alta solubilità e minore viscosità. Un'altra strategia è quella di sostituire uno o più atomi di fluoro del sale  $\text{LiPF}_6$  con dei gruppi alchilici perfluorati, i quali per richiamo elettronico stabilizzano il legame P-F; grazie all'ingombro sterico dei gruppi alchilici perfluorati si ha un effetto di schermatura degli atomi di P, conseguentemente si ha la protezione del sale dall'idrolisi. Questo genere di sali non dà luogo a decomposizioni in prodotti tossici e esplosivi e presentano migliore stabilità nei confronti di impurità, in aggiunta le condizioni di sintesi sono meno esigenti rispetto a  $\text{LiPF}_6$  [23].

In tabella 2.1, vengono illustrate le formule chimiche e le proprietà degli elettroliti liquidi precedentemente discussi.

**Tabella 2.1:** Solventi organici maggiormente utilizzati nelle LIBs e relative caratteristiche [1].

<i>Solvente</i>	<i>Struttura chimica</i>	<i>T. di ebollizione [°C]</i>	<i>T. di Fusione [°C]</i>	<i>Costante dielettrica a 25 °C</i>
EC		248	39-40	89.6
DMC		91	4.2	3.12
DEC		127	-42.1	2.82
PC		241.5	-49	64.4

In conclusione, vengono descritti brevemente gli elettroliti polimerici, i quali tuttavia non saranno utilizzati in questo lavoro di tesi, che si possono suddividere in tre principali tipologie [1]:

- Gli elettroliti polimerici solidi o SPEs (*Solid Polymer Electrolytes*) sono membrane completamente prive di solventi organici in cui il polimero svolge la duplice funzione di solvente e matrice di supporto (es. polietilenoossido PEO, polipropilenoossido PPO).
- Gli elettroliti gel polimerici o GPEs (*Gel Polymer Electrolytes*) si ottengono incorporando una soluzione elettrolitica liquida che contiene opportuni solventi altobollenti e/o plasticizzanti ed un sale disciolto in una matrice polimerica. La particolarità di questi sistemi è quella di essere quasi solidi ma con una mobilità ionica tipica dei sistemi allo stato liquido (es. EC, DMC, DEC per la fase liquida e un composto a base di polivinilidenefluoruro PVDF più il 5-25% di esafluoropropilene HFP per la matrice polimerica [24]).
- Gli elettroliti compositi sono membrane polimeriche all'interno delle quali vengono inclusi additivi di vario tipo (nella maggior parte dei casi ceramici) per migliorarne le proprietà meccaniche e la conducibilità ionica. Gli additivi ceramici vengono distinti in attivi e passivi sulla base del loro comportamento nei confronti degli ioni di litio, in particolare i materiali attivi (es.  $\text{Li}_2\text{N}$  e  $\text{LiAlO}_3$ ) partecipano al trasporto degli ioni durante

le fasi di intercalazione/ de-intercalazione, al contrario, i materiali passivi (es.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) sono inerti.

#### 2.1.4 Separatori, binders e additivi

Il separatore è una sottile membrana porosa che fisicamente separa l'anodo dal catodo; la sua funzione infatti è quella di impedire il contatto tra gli elettrodi per prevenire un cortocircuito e permettere il trasporto libero degli ioni isolando il flusso elettronico [25]. Un buon separatore deve rispettare una serie di requisiti, ovvero: deve essere chimicamente ed elettrochimicamente stabile verso l'elettrolita e i materiali elettrodici, deve possedere una resistenza meccanica sufficiente a sopportare le elevate sollecitazioni che si hanno durante l'assemblaggio della batteria; inoltre, deve avere una porosità sufficiente ad assorbire l'elettrolita liquido per conseguire alte conduttività ioniche. Per quanto riguarda la sicurezza, il separatore deve essere in grado di chiudere i propri pori quando nella batteria si hanno dei surriscaldamenti, per esempio durante un cortocircuito allo scopo di prevenire il brusco incremento termico che si ha quando questo avviene (questo fenomeno è noto come *shutdown*). Si descrivono di seguito le principali proprietà di un buon separatore.

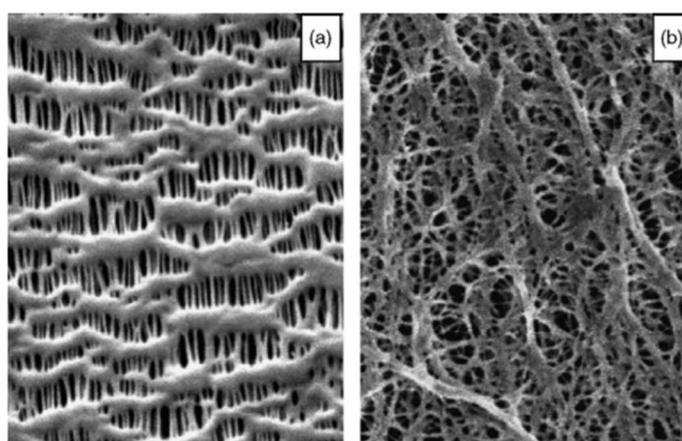
Lo spessore ideale deve tenere conto sia delle performance che della resistenza meccanica che si vogliono ottenere. Chiaramente più spesso è un separatore, maggiore sarà la resistenza meccanica e inferiori saranno le prestazioni in termini di densità d'energia. Al contrario, scegliere un separatore molto sottile significherebbe avere una membrana estremamente fragile. Un buon compromesso tra le due proprietà è uno spessore compreso tra 20-25  $\mu\text{m}$ .

Il separatore deve essere inerte rispetto alle condizioni di riduzione e ossidazione che si creano all'interno della batteria quando è totalmente carica, dunque non deve degradarsi e deve essere sufficientemente resistente meccanicamente per non deformarsi o rompersi. Infine, è necessario che il separatore sia stabile termicamente, anche quando è sottoposto a temperature più elevate di quelle di lavoro della batteria, infatti non devono verificarsi fenomeni di contrazione (ad esempio, quando prima dell'assemblaggio di una cella la membrana viene essiccata sotto vuoto a temperature comprese fra gli 80-100 °C). In generale, il requisito per un separatore è che non abbia una contrazione superiore al 5% dopo l'esposizione per 60 minuti ad una temperatura di 90 °C [25].

I separatori attualmente utilizzati possono essere suddivisi in 3 principali categorie, in base alle loro caratteristiche fisiche e chimiche: (1) membrane polimeriche microporose, (2) materiali *nonwoven* e (3) membrane composite inorganiche. Tra tutte, le prime sono quelle più

largamente utilizzate per elettroliti liquidi sulla base delle migliori performance, sicurezza e costo.

Le membrane polimeriche microporose sono costituite da materiali semicristallini a base di poliolefine, fra cui polietilene (PE), polipropilene (PP) e loro miscele, posti a strati sovrapposti (bi- e tri-layer). La maggior parte delle membrane poliolefiniche utilizzate hanno uno spessore minore di 50  $\mu\text{m}$  e un diametro medio dei pori pari a 1  $\mu\text{m}$ . Attualmente lo spessore utilizzato è intorno ai 30-40  $\mu\text{m}$ , ma l'idea sarebbe quella di arrivare ai 10  $\mu\text{m}$  per cercare di aumentare la densità d'energia del dispositivo, mantenendo al contempo una sufficiente resistenza meccanica. I processi di fabbricazione di queste membrane sono distinti in processi a secco o processi a umido; la differenza sostanziale tra i due metodi è la microstruttura finale, nel primo costituita da pori per lo più di forma allungata e allineati, mentre nel secondo da pori interconnessi di forma sferica o al più ellittica (Figura 2.6) [25].



**Figura 2.6:** Micrografia al SEM di una membrana ottenuta mediante un processo a secco (a) e ad umido (b) [25].

Per completezza si riportano infine alcuni separatori commerciali maggiormente utilizzati e le loro proprietà fisico-chimiche (Tabella 2.2).

**Tabella 2.2:** Principali separatori in commercio e loro proprietà [26].

	Entek	Exxon	Celgard	Celgard	Degussa
<b>Prodotto</b>	Teklon	Tonen	2400	2325	Separion
<b>Spessore (mm)</b>	25	25	25	25	25
<b>mono/multi strato</b>	monolayer	monolayer	monolayer	trilayer	trilayer
<b>Composizione</b>	PE	PE	PP	PP-PE-PP	ceramica- PET- ceramica
<b>Porosità (%)</b>	38	36	40	41	>40
<b>T<sub>f</sub>(°C)</b>	135	135	165	134-166	220

Alla luce di quanto esposto finora si può affermare che il separatore non è semplicemente l'elemento che separa gli elettrodi fisicamente, ma entra a tutti gli effetti tra i componenti fondamentali di una batteria; per cui può essere attestato che gli elementi principali di una batteria Li-ione sono 4: anodo, catodo, elettrolita e separatore.

Il binder (o legante) è una sostanza di natura organica utilizzata nella preparazione degli elettrodi, la sua funzione è infatti quella di tenere insieme le particelle di materia attiva sul collettore di corrente. Tra le caratteristiche che un buon binder deve avere vi sono un'elevata stabilità chimica ed elettrochimica nei confronti dei materiali che costituiscono gli elettrodi e l'elettrolita, e la capacità di accomodare considerevoli variazioni dimensionali in seguito all'inserzione/de-inserzione degli ioni di litio nell'elettrodo, o a sbalzi in temperatura. In aggiunta, dal punto di vista della densità di energia ottenibile è desiderabile avere quanto meno binder possibile al pari delle stesse proprietà leganti. Infine, il ruolo del binder diviene sempre più importante al diminuire della dimensione delle particelle di materia attiva [1].

In questa tesi sperimentale verranno utilizzati due binder diversi: uno è il polivinilidene fluoruro PVdF e l'altro la carbossimetilcellulosa, CMC. Il PVdF è largamente utilizzato come binder in entrambi gli elettrodi di batterie commerciali, in virtù dell'elevata stabilità elettrochimica e della capacità dimostrata nel tenere assieme le particelle di materia attiva, tuttavia è estremamente costoso, non semplice da riciclare, e richiede, durante il processo di realizzazione degli elettrodi, di utilizzare come solvente il N-metil-2-pirrolidone, NMP, il quale è noto essere tossico nei confronti dell'ambiente e dell'uomo. Per tali ragioni, si è cercato di sostituire il PVdF con la CMC, sicuramente meno costosa, ed eco-friendly, poiché utilizzabile in sistemi a base acqua. La CMC viene sintetizzata a partire dalla cellulosa naturale mediante l'inserzione di gruppi carbossimetilici anionici legati ad un catione, tipicamente sodio; dal punto di vista del comportamento meccanico è un polimero abbastanza rigido, con un basso allungamento a rottura, dunque non è sicuramente un binder con comportamento elastomerico [27].

Nonostante l'intrinseca fragilità, la CMC sembra essere una valida alternativa al PVdF, anche se il suo impiego come legante è ancora ad oggi oggetto di studio.

Si menzionano per completezza gli ultimi elementi che prendono parte alla preparazione degli elettrodi, ovvero gli additivi che hanno la funzione di aumentare la conducibilità elettronica. Il loro utilizzo è infatti indispensabile, soprattutto se si considerano alcuni dei materiali che possono costituire il catodo, ovvero ossidi come  $\text{LiFePO}_4$ . Tra i più utilizzati vi è il carbon black, data l'elevata conducibilità e il basso costo, ma non si escludono materiali alternativi; in

entrambi i casi, il compito dell'additivo è quello di disporsi sulla superficie delle particelle di materia attiva in modo uniforme allo scopo di massimizzare la densità di corrente e ridurre al minimo eventuali stress locali dovuti al trasporto elettrico [1].

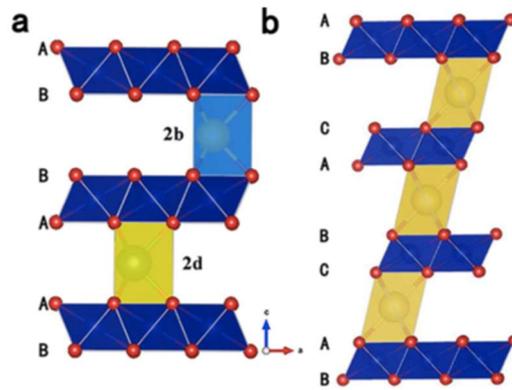
## 2.2 Materiali per batterie a ioni sodio

### 2.2.1 Materiali per il catodo

I materiali adatti a costituire il catodo di una NIB sono principalmente composti in cui lo ione sodio può intercalare attraverso specifici siti interstiziali presenti nel reticolo cristallino. Sono classificabili in 3 principali categorie: ossidi, composti polianionici e materiali denominati NASICON (Na Super Ionic Conductor).

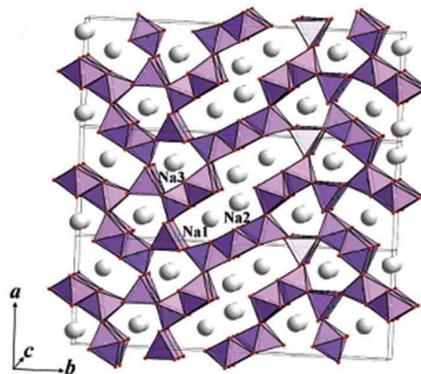
Per quanto riguarda gli ossidi ve ne sono di due tipologie: ossidi di metalli di transizione e ossidi denominati a "tunnel", per via della loro particolare struttura cristallina. I primi hanno formula chimica generale  $AMO_2$ , in cui A è il catione di riferimento, in questo caso il sodio, e M è il metallo di transizione specifico, ad esempio Co, Mn, Ni o loro eventuali combinazioni; il reticolo cristallino non è lo stesso per tutti, infatti si distingue a seconda della sequenza di impilamento dei piani in cui vi sono gli ottaedri  $MO_6$ . Se la sequenza è di tipo ABCABC, l'ossido in questione viene classificato O3, se è ABBA viene classificato P2 ed infine se è ABCCA è di tipo P3; in tali reticoli lo ione sodio si dispone tra un piano e l'altro ma con una coordinazione differente: P sta per prismatico e O sta per ottaedrico (Figura 2.7) [28]. Verranno descritti in dettaglio gli ossidi più conosciuti, ma è opportuno specificare che in bibliografia ne esistono innumerevoli composizioni.

Il primo ossido è il  $NaMnO_2$ . Esso si presenta in due fasi differenti a seconda della temperatura: la fase  $\alpha$ , a più bassa temperatura, con un reticolo di tipo O3 e la fase  $\beta$ , a più alta temperatura, con un reticolo di tipo O2. La fase  $\alpha$  presenta proprietà elettrochimiche più interessanti in quanto è in grado di intercalare ciclicamente fino a 0.8 Na per unità ed ha una capacità specifica teorica di 200 mAh  $g^{-1}$ . La corrispondente versione a base cobalto,  $Na_xCoO_2$ , ha un reticolo differente a seconda della quantità di sodio presente, infatti può essere di tipo O3, P2 o P3, anche se il  $Na_{0.66}CoO_2$  di tipo P2 è il più semplice da sintetizzare (purtroppo non è stato trovato un riferimento sulla capacità di questo materiale). Si ricorda, infine, il  $Na_{0.85}Li_{0.17}Ni_{0.21}Mn_{0.64}O_2$ , che ha una capacità specifica teorica di 112 mAh  $g^{-1}$  e può intercalare fino a 0.42 Na per unità formula [29].



**Figura 2.7:** Struttura cristallina di un ossido di tipo P2 (a) e O3 (b) [10].

La seconda tipologia di ossidi è quella con struttura detta “a tunnel”. Il capostipite di tali materiali è il  $Na_{0.44}MnO_2$ , sintetizzato per la prima volta da Sauvage *et al.* [11] mediante una procedura allo stato solido. La struttura cristallina è ortorombica, ma la sua particolarità è quella di possedere degli ampi tunnel a forma di “S” in cui il sodio può intercalare in modo reversibile (Figura 2.8). Questa proprietà lo rende stabile per un elevato numero di cicli (oltre 500) e gli permette di sviluppare una capacità specifica teorica di  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ . Recentemente, è stata studiata una versione nanostrutturata di tale materiale, ovvero sottoforma di nanowires; la capacità specifica è inferiore ( $128 \text{ mAh g}^{-1}$ ), ma il fatto di avere un elevato aspect ratio, combinato alla possibilità di utilizzarne una quantità minima di  $2 \text{ mg cm}^{-2}$  ha migliorato notevolmente la capacity retention (77% dopo 1000 cicli a 0.5 C) [11].



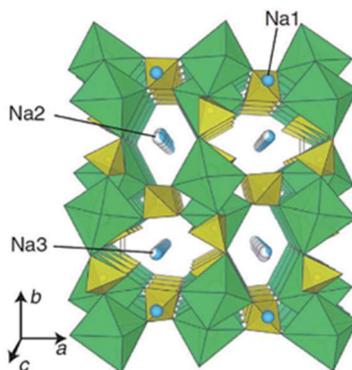
**Figura 2.8:** Struttura cristallina di  $Na_{0.44}MnO_2$  [30].

Un’ulteriore categoria di materiali catodici è costituita dai composti polianionici, di cui fanno parte i fosfati e loro derivati (fluorofosfati) e i solfati (e fluorosolfati). Tra i fosfati il più conosciuto è il  $NaFePO_4$ , simile al corrispettivo  $LiFePO_4$ , a differenza del quale cristallizza secondo una struttura tipo maricite e non tipo olivina, termodinamicamente più favorevole ma elettrochimicamente inattiva a causa dell’assenza di canali per la diffusione degli ioni sodio. Una struttura tipo olivina può essere ottenuta mediante un processo elettrochimico, ovvero

tramite l'inserzione del sodio nei siti interstiziali di  $\text{FePO}_4$ , il quale a sua volta può essere ottenuto dalla delitiazione di  $\text{LiFePO}_4$ . Questo materiale presenta un potenziale operativo abbastanza elevato, 2.8 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , il che costituisce un vantaggio dal punto di vista della densità di energia ottenibile e una capacità specifica teorica di  $120 \text{ mAh g}^{-1}$  [29].

I più interessanti fluorofosfati di vanadio sono due:  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  e  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  presenta due plateau sul profilo di potenziale rispettivamente a 3 e 3.7 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , il che indica una trasformazione di tipo strutturale durante l'estrazione del sodio; lo stesso avviene per il  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  rispettivamente a 3.6 e 4 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , quest'ultimo possiede una capacità specifica teorica di  $120 \text{ mAh g}^{-1}$ . Il fluorosolfato più noto è il  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ , la sua struttura cristallina è simile a quella del minerale naturale tavorite ( $\text{LiFePO}_4\text{OH}$ ) ed è costituita da un framework di  $\text{FeSO}_4\text{F}$  e di atomi di sodio disposti in tunnel lungo la direzione [110]. I primi studi riguardanti questo materiale sono iniziati in quanto la struttura cristallina ricorda quella del già noto  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ , ma a differenza di quest'ultimo le performance elettrochimiche non sono ottimali, dal momento che la quantità di sodio che viene rimosso reversibilmente non supera il 10%. Questo risultato conferma ulteriormente l'impossibilità di trasferire le già note conoscenze nell'ambito del litio direttamente in quello del sodio, affermando quindi la necessità per il mondo scientifico di condurre nuovi studi e ricerche approfondite a riguardo [29].

Contrariamente ai fluorosolfati, lo studio dei solfati è abbastanza recente; l'ultimo ad essere stato scoperto è il  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ . La sua struttura cristallina è costituita da ottaedri di  $\text{FeO}_6$ , tetraedri di  $\text{SO}_4$  e atomi di sodio disposti in linea lungo l'asse c (Figura 2.9); dal punto di vista elettrochimico offre una capacità specifica reversibile di  $102 \text{ mAh g}^{-1}$ , circa l'85% del valore teorico, un potenziale operativo di 3.8 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  e una piccola variazione di volume (1.6 %) in seguito a de-sodiazione [28].



**Figura 2.9:** Struttura cristallina di  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ : ottaedri di  $\text{FeO}_6$  in verde, tetraedri di  $\text{SO}_4$  in giallo e ioni di sodio in azzurro [30].

L'ultima categoria di materiali è rappresentata dai NASICON. La formula chimica generale è  $Na_xM_2(PO_4)_3$ , dove M sta per un metallo di transizione (es. V, Fe, Nb, Ti); la particolarità di questi composti è che originariamente vennero studiati da Hong e Goodenough come possibili elettroliti solidi grazie all'elevata conduttività ionica e struttura cristallina aperta e, solo successivamente, come materiali per gli elettrodi. Tra tutte le possibili varianti, il composto che ha riscosso più interesse nel tempo è il  $Na_3V_2(PO_4)_3$ , sintetizzato per la prima volta da Delmas *et al.* ed in seguito studiato per le sue proprietà di immagazzinamento del sodio nel 2002 da Yamaki *et al.* La capacità specifica teorica è pari a  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ , mentre il profilo di potenziale presenta due plateau rispettivamente a 1.6 e 3.4 V vs  $Na^+/Na$ , d'altra parte la conducibilità elettrica è scarsa e questo è il motivo per il quale è difficile raggiungere il valore teorico anche a densità di corrente non elevate; due possibili soluzioni a questo problema sembrano essere la nanostrutturazione e/o il ricoprimento con uno strato di carbonio conduttivo. Nonostante le buone performance, non è possibile trascurare la tossicità del vanadio, per tale ragione la comunità scientifica sta provando a sostituirlo con Fe, Ni, Mn o altri elementi più abbondanti in natura, anche se con scarsi risultati al momento [28].

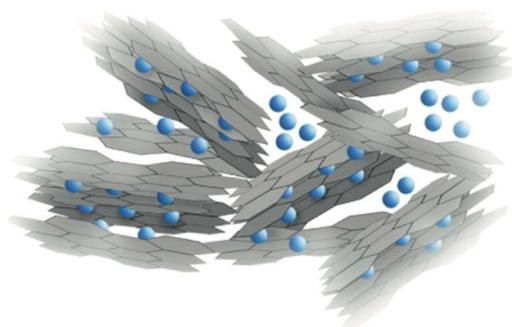
### 2.2.2 Materiali per l'anodo

La scelta di un materiale adatto a costituire l'anodo di una NIB è un aspetto decisamente problematico. Molte delle soluzioni adottate per il litio non sono applicabili con il sodio, tanto meno è ragionevole optare per il sodio metallico, essendo quest'ultimo fortemente reattivo e incapace di formare uno strato di passivazione uniforme con molti dei solventi organici che costituiscono l'elettrolita. Nemmeno la grafite, il materiale più impiegato nelle LIB, può essere utilizzata, in quanto non è in grado di intercalare il sodio reversibilmente tra i piani di grafene, visto il raggio ionico superiore a quello del litio.

Una soluzione ragionevole a questo inconveniente sembrerebbe essere quella di scegliere una grafite che riporti una maggiore distanza tra i piani di grafene e, quindi, in grado di accomodare più facilmente gli ioni di sodio. Wang *et al.*, furono i primi a percorrere questa strada: sfruttarono il metodo di Hammer per la sintesi della grafite a partire da grafene ossido e apportando alcune opportune modifiche (omisero volontariamente la fase di sonicazione che serviva ad esfoliare il grafenossido in sospensione), riuscirono a sintetizzare una grafite "espansa". Dal punto di vista elettrochimico, questo nuovo materiale fornisce una capacità di  $248 \text{ mAh g}^{-1}$  e una cycle life pari a 2000 cicli. Un ulteriore tentativo in questo ambito fu fatto da Adelhelm *et al.*, i quali preferirono partire da una grafite tradizionale per sfruttare la co-intercalazione delle molecole di solvente. In particolare, utilizzando come solvente il diglima,

riuscirono ad ottenere una capacità pari a 100 mAh g<sup>-1</sup> stabile per quasi 1000 cicli e una efficienza Coulombica del 90% al primo ciclo, un valore tra i più alti finora riportati. Quindi si può dedurre che, sebbene nelle batterie Li-ione la co-intercalazione di solvente nella grafite costituisca un problema importante, in quelle Na-ione questo non sussiste, al contrario sembra offrire possibili sviluppi futuri per l'impiego della grafite [31].

Esattamente come per il litio, un'alternativa alla grafite è costituita dai cosiddetti *soft carbons* e *hard carbons*. Per *soft carbons* si intendono materiali in grado di grafittizzare se trattati al di sopra dei 2000 °C, mentre con *hard carbons* si definiscono carboni al più amorfi incapaci di grafittizzare anche al di sopra di 2000 °C. Per quanto detto finora è evidente che tra i due sono gli *hard carbons* ad offrire migliori prestazioni con il sodio grazie alla loro struttura completamente amorfa. Il meccanismo di inserzione del sodio in questi materiali è particolarmente interessante ed è stato denominato modello "house of cards": è infatti distinguibile in due fasi visibili anche dal profilo di potenziale che riporta rispettivamente una "sloping region" e un plateau. La prima è compresa tra 1 e 0.2 V vs Na<sup>+</sup>/Na e corrisponde all'inserzione del sodio tra i piani di grafene del materiale turbostratico, mentre il plateau intorno a 0.1 V definisce l'occupazione da parte degli atomi di sodio dei nanopori presenti nel materiale. Questa nanoporosità è specifica degli *hard carbon*, ed è situata interstizialmente tra i nanodomini definiti dai piani di grafene, come illustrato in Fig. 2.10 [31].



**Figura 2.10:** Modello "house of cards" [31].

La presenza di questi nanopori è emblematica, in quanto non è completamente chiaro se sia dovuta al materiale di partenza (solitamente un *hard carbon* si ottiene da un processo di pirolisi), oppure se possa essere incrementata successivamente mediante reazioni di attivazione. In ogni caso, avere un numero elevato di nanopori dovrebbe teoricamente apportare benefici alla capacità specifica, in quanto significherebbe avere più siti per l'inserzione del sodio. Tuttavia, è stato dimostrato che la capacità specifica di un *hard carbon* è inversamente

proporzionale all'area superficiale specifica, dunque incrementare eccessivamente la porosità del materiale non è funzionale all'ottenimento di performance migliori.

Komaba *et al.* hanno valutato le prestazioni di questa tipologia di materiali in vari elettroliti, dai loro esperimenti viene riportata una capacità specifica teorica di 240 mAh g<sup>-1</sup> e un'efficienza Coulombica del 78%, utilizzando come elettrolita 1 M NaClO<sub>4</sub> in EC:DEC (1:1 %w/w), operando ad un potenziale compreso tra 0-2 V vs Na<sup>+</sup>/Na. Mentre di recente è stato esaminato il comportamento di un hard carbon rapportato ad un catodo di NaNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> e sebbene vi sia stata una parziale decomposizione dell'elettrolita, una cella così costituita ha dimostrato una buona stabilità ciclica [31].

Per completezza, è opportuno menzionare alcuni risultati sperimentali ottenuti utilizzando materiali carboniosi nanostrutturati; la ricerca in questo campo è piuttosto giovane se comparata a quella del litio, tuttavia non manca di alcuni risultati interessanti. Si cita a titolo esemplificativo il lavoro di Hung *et al.*, che ha ottenuto un carbone nanoporoso a partire da un materiale di scarto, la buccia di pomelo; questo materiale presentava un'area superficiale di 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e una capacità di 314 mAh g<sup>-1</sup> per una densità di corrente di 50 mA g<sup>-1</sup> e di 72 mAh g<sup>-1</sup> per una densità di corrente elevata di 5 A g<sup>-1</sup>. Maier *et al.* hanno invece studiato il comportamento di nanosfere cave, ottenendo una capacità di 223 mAh g<sup>-1</sup> per una densità di corrente di 50 mA g<sup>-1</sup> e di 50 mAh g<sup>-1</sup> per una densità di corrente di 10 A g<sup>-1</sup>. Gli autori hanno attribuito queste ottime performance per alti regimi di corrente, alla capacità del sodio di diffondere velocemente attraverso le pareti sottili delle nanosfere e al buon contatto tra le sfere ed il collettore di corrente, visibile da immagini realizzate al TEM. Infine, per quanto riguarda strutture ad una dimensione, sono stati studiati sia nanotubi che nanofibre: secondo una ricerca di Kawasaki *et al.*, i nanotubi single-wall (open-ended e closed ended) hanno dimostrato una capacità di 100 mAh g<sup>-1</sup> per una densità di corrente di 25 mA g<sup>-1</sup>, mentre le nanofibre, sintetizzate a partire da nanocellulosa da Bommier *et al.* hanno dimostrato una capacità di 180 mAh g<sup>-1</sup> ad una densità di corrente di 200 mA g<sup>-1</sup>, insieme ad una stabilità notevole di oltre 600 cicli [31].

Si conclude questo paragrafo sui materiali carboniosi, descrivendo quali sono gli elementi a favore e non, di ciascuno di essi. Gli *hard carbons* vengono definiti “scalable and affordable” dal punto di vista della commercializzazione, questo significa che sono relativamente economici e la loro produzione potrebbe essere estesa su larga scala, in più offrono una buona efficienza Coulombica, il che è ottimale se si considera di adoperarli in una cella completa; tuttavia, hanno un potenziale operativo basso e questo può risultare un problema, a causa

dell'eventuale plating di sodio metallico in fase di carica, specialmente per alti regimi di corrente. D'altra parte vi sono i carboni nanostrutturati che funzionano abbastanza bene anche ad elevate densità di corrente, ma hanno un calo netto dell'efficienza Coulombica dopo i primi cicli, dovuto principalmente alla formazione di un SEI abbastanza spesso per via di una maggiore area superficiale specifica [31].

Oltre ai carboni, non vi sono molti altri materiali che sono stati studiati come anodi, infatti le due principali tipologie sono gli ossidi e le leghe di sodio. Tra gli ossidi vi è il  $NaTi_2(PO_4)_3$ , il quale fa parte dei NASICON (menzionati in precedenza tra i materiali per il catodo) ed è in grado di apportare una capacità di  $120 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $123 \text{ mAh g}^{-1}$ , rispettivamente in elettroliti non acquosi e acquosi (il potenziale operativo è situato in prossimità del limite inferiore della finestra di stabilità di elettroliti acquosi a base  $Na_2SO_4$ ). Un ulteriore ossido è il  $Na_2Ti_3O_7$ , riportato in letteratura di recente e noto per avere il più basso potenziale operativo tra i composti ad intercalazione del sodio, precisamente  $0.3 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$ . Sfortunatamente, le performance elettrochimiche di questo composto non sono tra le migliori, infatti è in grado di raggiungere una capacità di  $178 \text{ mAh g}^{-1}$  solo a regimi di corrente bassi, come C/25. In aggiunta, per il corretto funzionamento dell'elettrodo è necessario un quantitativo di carbon black (nerofumo) pari al 30% in peso e ciò oltre ad incidere sulla densità d'energia ottenibile, è responsabile della perdita di capacità che si verifica a partire dal primo ciclo, la capacità irreversibile è infatti dello stesso ordine di grandezza di quella reversibile ottenuta nei cicli successivi. Per migliorare le prestazioni, si è cercato di ridurre le dimensioni delle particelle di materia attiva, attraverso una sintesi idrotermale o tramite ball-milling, riuscendo ad ottenere nel primo caso una dimensione delle particelle pari a 8 nm ed una capacità di  $110 \text{ mAh g}^{-1}$  a 4C, mentre nel secondo caso particelle più grandi, 100 nm, ed una capacità inferiore pari a  $75 \text{ mAh g}^{-1}$  a 5C [28]. L'ultimo composto facente parte di questa tipologia è il  $TiO_2$ , studiato diversamente dagli altri sottoforma di nanotubi. La caratteristica interessante di questo materiale è che il diametro dei nanotubi ne influenza le proprietà elettrochimiche: in nanotubi "stretti", aventi un diametro inferiore ai 45 nm e uno spessore di parete di 10 nm, non si verifica l'inserzione del sodio, mentre in nanotubi più grandi, con un diametro maggiore di 80 nm e spessore di parete maggiore di 15 nm, si verifica. Sottoponendo, infatti, quest'ultimi ad una ciclazione galvanostatica a C/3 si raggiunge una capacità specifica iniziale di  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  al primo ciclo, per poi attestarsi a  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  al quindicesimo ciclo. Questo differente comportamento è conseguente alla capacità dei nanotubi più grandi di contenere un maggiore quantitativo di elettrolita e, dunque, di ioni di sodio [29].

Si conclude il paragrafo sui materiali per l'anodo, menzionando le leghe di sodio. Come per il litio, il principale problema di questi materiali è la notevole variazione di volume, nella maggior parte dei casi superiore al 200%, che si verifica a seguito dell'inserzione degli ioni. Ad oggi, il candidato più promettente di questa categoria è rappresentato dalle leghe di stagno e sodio, le quali hanno dimostrato una capacità di  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  ed una buona stabilità per oltre 20 cicli, ma con un'espansione volumica del 420% [31].

### 2.2.3 Materiali per l'elettrolita

In quest'ultimo paragrafo si menzionano a titolo informativo quali sono gli elettroliti più conosciuti per batterie sodio-ione.

Essi sono classificabili in elettroliti *liquidi* (non acquosi ed acquosi), *liquidi ionici* ed elettroliti *solidi polimerici*. Gli elettroliti liquidi non acquosi sono costituiti da un solvente organico per lo più a base di carbonati, come EC, PC, DMC, DEC o loro miscele (similmente al litio) e da un sale di sodio: tra i più noti vi sono  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$  e  $\text{NaTFSI}$ , mentre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  viene impiegato in elettroliti liquidi acquosi. Diversamente, i liquidi ionici consistono di un sale organico ( $\text{R}^+\text{X}^-$ ) e di una certa frazione dello stesso sodiata ( $\text{Na}^+\text{X}^-$ ). Infine per quanto riguarda gli elettroliti solidi, questi ultimi sono gli stessi di quelli impiegati in batterie Li-ione (si distinguono da essi unicamente per il sale disciolto all'interno che risulta, chiaramente, a base sodio e non litio) [32].

### 2.2.4 Separatori, binders e additivi

Per quanto riguarda i separatori, i binders e gli additivi utilizzati in batterie Na-ione, non risulta necessario molto altro da aggiungere rispetto a quanto specificato nei precedenti paragrafi, infatti questi elementi sono pressoché gli stessi di quelli impiegati in batterie Li-ione.



### 3. Materiali e metodi

L'attività sperimentale relativa a questa tesi di laurea è stata svolta all'interno dei laboratori del "Group for Applied Materials and Electrochemistry (Game Lab)" del DISAT (Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia) presso il Politecnico di Torino.

La prima parte del lavoro è stata dedicata alla preparazione dei materiali carboniosi da utilizzare come anodi in celle litio-ione e sodio-ione. Tali materiali sono stati ottenuti a partire da gusci di nocciola opportunamente pirolizzati in atmosfera inerte ( $N_2$ ). Al fine di determinare l'effetto di parametri come temperatura di pirolisi e durata del trattamento termico sulla struttura dei materiali e, di conseguenza, sulle loro prestazioni elettrochimiche, sono state scelte 4 condizioni di pirolisi, con ottenimento di diversi materiali anodici su cui sono state eseguite indagini morfologico-strutturali ed elettrochimiche. Per valutare al meglio le prestazioni elettrochimiche dei materiali ottenuti, è stato necessario ottimizzare la formulazione degli elettrodi, ovvero indagare quale fosse la miscela ottimale tra binder, carbon black e materia attiva. Una volta trovata la composizione migliore per la miscela, sono stati preparati gli elettrodi secondo una metodologia che verrà descritta in dettaglio nel paragrafo 3.1, quindi, sono state assemblate delle celle al litio e al sodio su scala da laboratorio, allo scopo di testare le proprietà elettrochimiche dei differenti materiali in termini di potenziale di lavoro, capacità specifica e durabilità tramite voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica a temperatura ambiente e vari regimi di corrente.

Su tutti i materiali preparati, è stata condotta la caratterizzazione morfologica-strutturale mediante diverse tecniche di analisi. Innanzitutto, i campioni sono stati analizzati mediante XRD (diffrazione di raggi X), per valutare la presenza di eventuali fasi cristalline grafite e loro relativa tipologia, poiché, come ben noto dalla letteratura, le caratteristiche strutturali dei materiali carboniosi hanno un forte impatto sulle sue prestazioni elettrochimiche. In aggiunta a tale caratterizzazione, i campioni sono stati sottoposti a spettroscopia Raman, al fine di ottenere un'ulteriore conferma relativamente alla presenza di domini grafite e loro relative caratteristiche. La morfologia dei campioni è stata indagata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), in particolare sono state condotte analisi sulla sezione trasversale del guscio di nocciola e sui materiali ottenuti in seguito a pirolisi e macinazione.

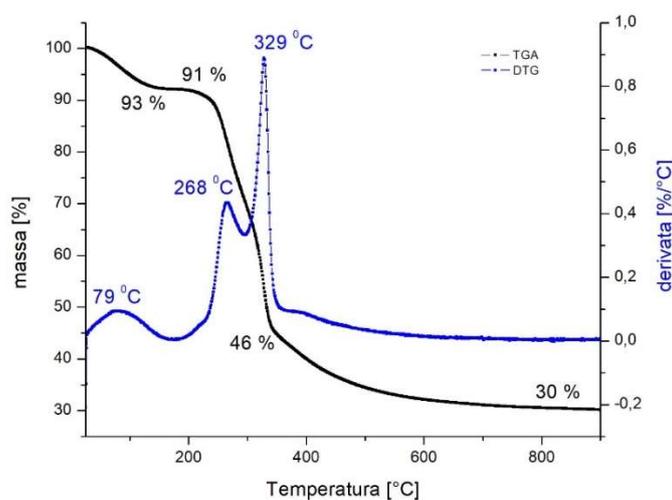
Infine, per evidenziare l'effetto dei test elettrochimici sui materiali, sono state eseguite delle analisi XRD anche sugli elettrodi prima e dopo il loro utilizzo in cella (analisi post cycling). È

opportuno specificare che tali analisi sono state eseguite unicamente sugli elettrodi utilizzati in celle al litio e non su quelli in celle al sodio.

### 3.1 Carbonizzazione dei gusci di nocciola e preparazione degli elettrodi

I gusci di nocciola sono stati sottoposti tal quali a differenti processi di pirolisi: il primo campione (da qui in avanti denominato HC-800) ha subito un processo di pirolisi a 810 °C per un'ora in flusso di N<sub>2</sub>, il secondo (denominato HC-800L) ha subito un trattamento analogo, ma che è stato protratto per 7 ore, infine, il terzo (denominato HC-2200) ha subito inizialmente una pirolisi a 810 °C per un'ora, in seguito la temperatura è stata portata a 2200 °C per altre 7 ore, il tutto sempre in atmosfera inerte di N<sub>2</sub>. Tutti i processi di carbonizzazione sono stati seguiti da macinazione dei campioni e la polvere così ottenuta è stata setacciata, in modo da ottenere una distribuzione controllata ed omogenea della dimensione dei grani di materia attiva.

Durante il trattamento di pirolisi, un'elevata percentuale di materia (composti oleosi, componenti volatili, etc.) viene persa attraverso i fumi. A dimostrazione di ciò, vengono riportate in Fig. 3.1 le curve di analisi termogravimetrica TGA e relativa derivata DTG relative al processo di carbonizzazione dei gusci di nocciola, il quale è stato condotto in un'atmosfera di Argon, ad un intervallo di temperatura compreso tra 25-900 °C e ad una velocità di 5 °C/min. Dal seguente grafico si nota come nell'intervallo compreso tra 79 e 268 °C vi sia una iniziale perdita di massa (curva nera), dovuta principalmente all'eliminazione dell'umidità contenuta nei gusci e dei composti volatili più leggeri. La carbonizzazione vera e propria del materiale, infatti, avviene a partire da 300 °C e raggiunge il suo picco a 329 °C, come riportato dalla curva DTG di colore blu. Al termine del trattamento, ad una temperatura di 900 °C, è presente un residuo carbonioso pari al 30% della massa iniziale.



**Figura 3.1:** Curve TGA e DTG relative al processo di carbonizzazione dei gusci di nocciola.

Al fine di recuperare le frazioni di materia che vengono perse durante il processo di carbonizzazione, nella parte finale del lavoro di tesi si è proceduto con una *Chemical Vapor Deposition* (CVD) dei gas di pirolisi. Attraverso questo trattamento, si dimostra come possa essere recuperata una frazione equivalente a circa 70% dei gas di pirolisi, che altrimenti andrebbero persi, per realizzare delle nanostrutture, simili a nanotubi, tramite la loro condensazione sulla superficie del materiale carbonizzato.

La carbonizzazione è stata condotta in un forno (dotato di un termostato in grado di misurare in tempo reale la temperatura) all'interno del quale è stato inserito un cilindro cavo in acciaio dove sono stati posti i portacampioni contenenti i gusci di nocciola. Questo cilindro è stato collegato agli estremi tramite due tubi i quali consentono da una parte l'ingresso dell'azoto e dall'altra l'uscita dei gas di pirolisi. Una volta impostata la temperatura di trattamento, lo strumento impiega circa 40 minuti per riscaldarsi da temperatura ambiente al valore scelto, quindi questo periodo di tempo si aggiunge alla durata complessiva del processo. Terminata la carbonizzazione, il cilindro è stato rimosso dal forno, mentre i gusci di nocciola al suo interno sono stati rovesciati in un mixer e macinati per il tempo necessario a raggiungere una granulometria sufficientemente fine. La polvere, poi, è stata setacciata al fine di ottenere dei campioni con una dimensione inferiore ai 250  $\mu\text{m}$ . In Fig. 3.2 è riportata una schematizzazione del sistema in cui si è effettuata la carbonizzazione.

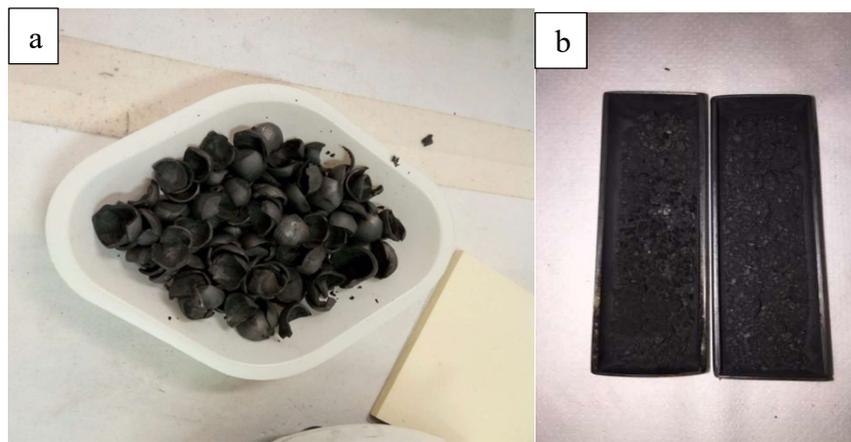


**Figura 3.2:** Schema del forno di carbonizzazione.

Per quanto riguarda il trattamento CVD, esso si differenzia da una carbonizzazione “semplice” come quella appena descritta, non solo per l'apparato strumentale utilizzato ma anche per la preparazione dei campioni. Prima della carbonizzazione infatti, i gusci di nocciola sono stati macinati e miscelati con etanolo (200 ml per circa 50 g di gusci, *Honeywell*) e ferrocene al 98% (0.5 mg, *Aldrich*), che funge da catalizzatore. La miscela così ottenuta è stata fatta riposare fino al giorno successivo, durante il quale è stato fatto evaporare l'etanolo in eccesso, allo scopo di ottenere una sorta di impasto che infine è stato sottoposto a carbonizzazione. Il campione

(denominato HC-800CVD) è stato trattato per 1 ora in un'atmosfera di azoto a 810 °C, ad una pressione costante dei gas in uscita di 1.5 bar, al fine di carbonizzare il materiale e, al contempo, di consentire ai gas prodotti di reagire e depositarsi sulla superficie del materiale stesso sotto forma di nanostrutture.

Le immagini sotto riportate sono relative ai gusci di nocciola carbonizzati (Figura 3.3a), alla polvere ottenuta per successiva macinazione (Figura 3.3b), e all'impasto (HC-800CVD) prima del trattamento CVD (Figura 3.4).



**Figura 3.3a:** Gusci di nocciola dopo la carbonizzazione; **3.3b:** Gusci di nocciola macinati (HC-800) dopo la carbonizzazione.



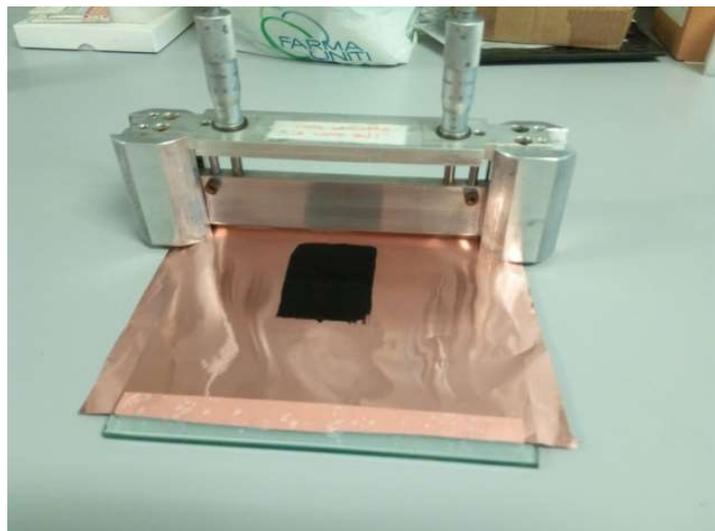
**Figura 3.4:** Impasto (campione HC-800CVD) prima del trattamento CVD.

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

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

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

Una volta ottenuta la giusta consistenza, è seguita la realizzazione delle stese, da cui si sono ricavati i dischetti da utilizzare in cella come elettrodi di lavoro: gli impasti sono stati colati su un foglio di rame che ha il ruolo di collettore di corrente. Per ottenere una stesa di spessore uniforme, è stato utilizzato uno strumento denominato “*doctor blade*”, il quale è dotato di una lama la cui distanza dal piano di lavoro può essere regolata tramite due viti micrometriche, in modo che la stesa abbia lo spessore desiderato. Si è scelto uno spessore ottimale di 300  $\mu\text{m}$  per tutti i campioni. In Fig. 3.5 è riportata l'immagine di una delle stese e del *doctor blade*. Le stese così ottenute, sono state poi riposte sotto cappa a temperatura ambiente per 24 h, in modo da far evaporare completamente il solvente.



**Figura 3.5:** Stesa sul collettore di rame.

Gli elettrodi sono stati, quindi, ricavati dalle stese utilizzando una fustella con diametro 1 cm e area 0.785  $\text{cm}^2$ . I dischi così ottenuti sono stati trattati sotto vuoto (pressione residua  $<10^{-2}$  bar) a 120  $^{\circ}\text{C}$  tramite un sistema di evaporazione a vuoto (BUCHI modello B-585, Figura 3.6) per almeno 12 ore.

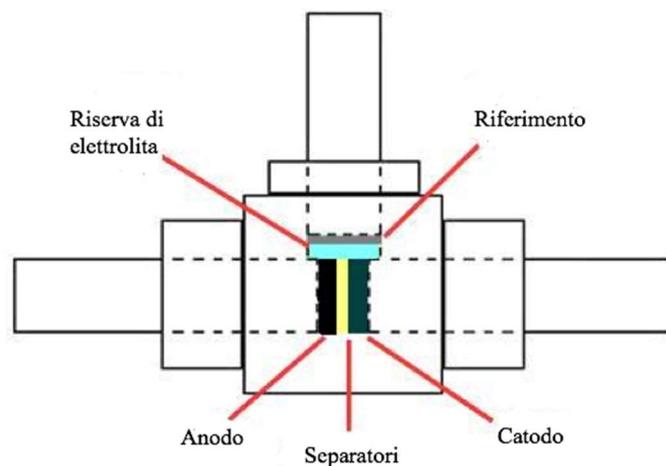


**Figura 3.6:** Sistema di evaporazione sottovuoto del tipo *BUCHI modello B-585* [33].

### *3.2 Assemblaggio delle celle*

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

Per testare i materiali si sono utilizzate delle celle con configurazione a T (Figura 3.7): hanno un corpo in polietilene a forma di "T" con un interno cavo e aperto in corrispondenza delle tre estremità, in queste fessure vengono inseriti tre cilindri d'acciaio, due di essi posti l'uno di fronte all'altro fungono da supporto al catodo e all'anodo (i quali vengono distanziati tramite un separatore in fibra di vetro), mentre il terzo, disposto in alto viene utilizzato come elettrodo di riferimento (serve a misurare la variazione di potenziale nel tempo durante una voltammetria ciclica). La cella è infine completamente sigillata da tra dadi con ogiva per impedire la fuoriuscita dell'elettrolita e l'ingresso di aria durante le misure elettrochimiche.



**Figura 3.7:** Schema di una cella a “T”.

Dopo aver pesato l'elettrodo (da cui verrà sottratto in seguito il peso del collettore in rame), il primo passaggio è inserire un cilindro in acciaio da uno dei due lati della cella e porre l'elettrodo perfettamente a contatto (il lato in rame deve essere a contatto con la base del cilindro). In seguito, dalla parte opposta della cella si inseriscono due separatori in fibra di vetro, del tipo *Whatman GF/A*, i quali vengono imbevuti di elettrolita. L'elettrolita scelto è una soluzione 1M di  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC 1:1 w/w con 1% di VC (additivo). Il penultimo passaggio è inserire il secondo cilindro, che fungerà da supporto per il catodo, ovvero un dischetto di litio metallico. Il dischetto di litio metallico (*Chemical Foote Corporation*) viene prelevato da una lamina sottile. Essendo questa molto malleabile, basta porre il cilindro in acciaio su di essa applicando una lieve pressione per far aderire il litio; è necessario rimuovere poi eventuali porzioni di metallo in eccesso rimaste sulla superficie del cilindro. Dopo aver inserito il secondo cilindro dalla parte opposta rispetto al primo, assicurandosi di aver applicato sufficiente pressione per far aderire perfettamente i due elettrodi e il separatore, dall'ultimo foro della cella in alto si inserisce la riserva di elettrolita e, infine, il terzo cilindro. Nel caso di una misura di voltammetria ciclica, il litio metallico deve essere disposto anche su quest'ultimo cilindro come riferimento, mentre nel caso di una ciclazione galvanostatica, ciò non è necessario. A questo punto, la cella completamente chiusa viene sigillata ermeticamente tramite del *PARAFILM*®.

Nel caso di una cella al sodio la procedura è simile alla precedente, ma si utilizzano materiali diversi. L'elettrolita scelto è una soluzione 1 M di NaFSI in EC:DEC 1:1 w/w (*Solvionic*) ed il sodio metallico utilizzato si presenta sotto forma di blocchetti. Per ottenere un dischetto di sodio (da far aderire alla base del cilindro come catodo) sono necessarie una serie di operazioni aggiuntive rispetto al litio: il blocchetto di sodio (conservato sotto cherosene per prevenirne il contatto con l'atmosfera) viene prima sezionato tramite un coltello, rimuovendo la superficie

eventualmente ossidata; successivamente ne viene prelevata una lamina di spessore pari a 2 mm circa, da cui vengono rimossi tutti i bordi, anch'essi ossidati. A questo punto la lamina viene assottigliata e appiattita, in modo tale da poter prelevare un dischetto per quanto più possibile uniforme nello spessore. La lamina viene quindi fustellata ed il dischetto così ottenuto viene fatto aderire al cilindro in acciaio mediante l'applicazione di una lieve pressione. Dopo aver rimosso tutte le porzioni di sodio in eccesso sul cilindro, quest'ultimo è pronto per essere inserito nella cella. Le operazioni successive sono le medesime descritte per la cella al litio.

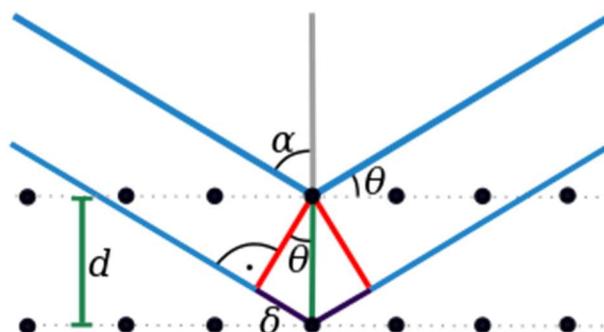
### 3.3 Tecniche di caratterizzazione morfologico-strutturale

Nel seguente paragrafo verranno descritte brevemente le tecniche utilizzate per caratterizzare tutti i campioni dal punto di vista morfologico-strutturale: diffrazione di raggi X (XRD), spettroscopia Raman, microscopia elettronica a scansione (SEM).

#### 3.3.1 XRD

La diffrazione di raggi X è una tecnica analitica non distruttiva utilizzata per l'identificazione e la caratterizzazione qualitativa e quantitativa di fasi cristalline. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche in grado di dare origine a fenomeni di diffrazione, avendo una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica.

Il principio di funzionamento di un diffrattometro a raggi X è basato sulla legge di Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ , in cui  $d$  è la distanza tra due piani di diffrazione del cristallo, la variabile  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del raggio X incidente,  $n$  è un numero intero e  $\theta$  è l'angolo che il fascio uscente forma con il piano cristallino). Secondo questa legge, la condizione di interferenza costruttiva e, quindi, di diffrazione, si ripete ogni volta che la distanza percorsa dal raggio tra un piano cristallino e uno adiacente è pari ad un numero intero ( $n$ ) di volte la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) del raggio X incidente (Figura 3.8).



**Figura 3.8:** Legge di Bragg: schema di un'interferenza costruttiva di un fascio di raggi X diffratto da due piani cristallini posti a distanza  $d$  l'uno dall'altro [34].

Riportando in grafico l'intensità dei picchi di diffrazione in funzione della posizione angolare  $2\theta$  si ottiene un diffrattogramma caratteristico del campione esaminato. Da questo diffrattogramma si ricavano le fasi cristalline presenti (ogni fase cristallina è associata ad una determinata serie di picchi di diffrazione, che ne permette il riconoscimento mediante il confronto con schede di riferimento standard), la concentrazione delle fasi (altezza dei picchi), il contenuto amorfo (area sottesa al background), la dimensione dei cristalliti e il grado di cristallinità della sostanza (ampiezza a metà altezza dei picchi, più il picco è stretto maggiori sono le dimensioni dei cristalliti che diffrangono in fase) [1]. Per quest'analisi si è utilizzato un diffrattometro *X'Pert MPD DY 1165* con sorgente del raggio Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA). Ogni spettro è stato confrontato con uno spettro standard presente nel database dello strumento (*X'Pert Data Analysis, JCPDS-ICDD*).

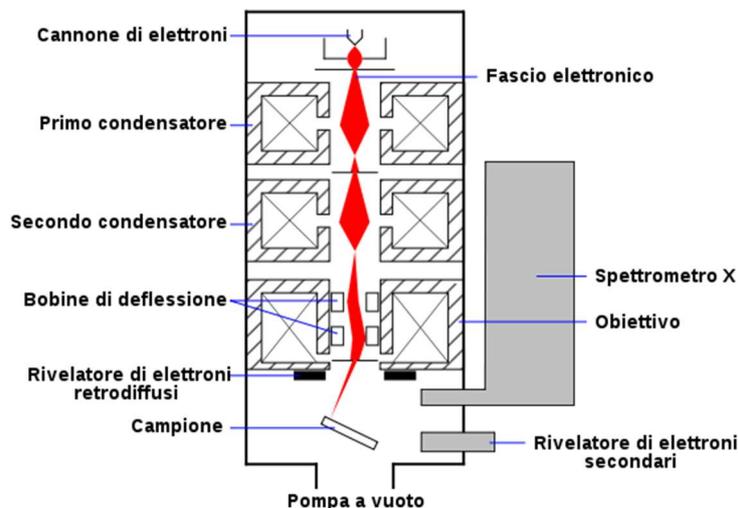
### 3.3.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman si basa sull'effetto Raman, ovvero sulla diffusione (scattering) anelastica di fotoni da parte di molecole. È una tecnica analitica non distruttiva in grado di fornire informazioni sulla composizione molecolare, sui legami chimici, sulla fase e sulla struttura cristallina dei campioni presi in esame. Gli spettri Raman vengono ottenuti irradiando il campione da analizzare con una potente radiazione elettromagnetica monocromatica proveniente da una sorgente laser di radiazione visibile o infrarossa. Durante l'irradiazione, lo spettro della radiazione diffusa viene misurato ad un certo angolo (di solito  $90^\circ$ ) con un opportuno spettrometro. La radiazione diffusa è di tre tipi: Stokes, anti-Stokes e Rayleigh. Quest'ultima proviene da un processo di diffusione elastico, infatti ha la stessa frequenza della radiazione incidente, poichè non vi è stato uno scambio di energia con il sistema. Diversamente, le componenti Stokes con frequenza minore e le componenti anti-Stokes, con frequenza maggiore rispetto alla radiazione incidente, hanno entrambe origine da processi di diffusione anelastici. Nella spettroscopia Raman non vi sono tuttavia, frequenze assolute, ma differenze di frequenza (Raman shift) rispetto alla frequenza assoluta della radiazione incidente, perciò un tipico spettro Raman riporta l'intensità dei picchi in funzione del Raman Shift [35].

La spettroscopia Raman fornisce informazioni sulle caratteristiche superficiali di un materiale, le informazioni, infatti, provengono da uno strato spesso alcuni  $\mu\text{m}$  a partire dalla superficie del campione. Lo strumento utilizzato è uno spettrometro *Renishaw InVia* avente un laser verde (514.5 nm a 5 mW) ed un obiettivo 50x.

### 3.3.3 SEM

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di analisi superficiale non distruttiva. L'apparato sperimentale è costituito principalmente da una colonna elettronica nella quale viene generato il fascio elettronico primario (per emissione termoionica da un filamento di Tungsteno o di esaboruro di Lantano, o per emissione di campo), da una camera in vuoto dove il fascio elettronico interagisce con il campione, da diversi rivelatori in grado di acquisire i segnali prodotti dall'interazione tra il fascio elettronico ed il campione e, infine, da un display in cui vengono visualizzate le immagini (Figura 3.9).



**Figura 3.9:** Apparato di un microscopio elettronico a scansione (SEM) [36].

Dall'interazione tra il fascio elettronico primario e il campione vengono generati: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi X.

Gli elettroni secondari sono quelli emessi dagli atomi del campione e hanno un'energia generalmente inferiore a 50 eV. Provengono da regioni distanti da 3 a 10 nm dalla superficie del campione, dunque forniscono informazioni principalmente legate alla morfologia superficiale. Gli elettroni retrodiffusi hanno energia maggiore di 50 eV e derivano dalle interazioni del fascio primario con i nuclei atomici del campione, dai quali vengono diffusi ad angoli prossimi a 180°. Essi danno indicazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche  $\mu\text{m}$ ), alla topografia e alla struttura cristallina del campione. I raggi X, infine, possono essere registrati e differenziati sulla base della lunghezza d'onda (WDS) o dell'energia (EDS). L'intensità di queste radiazioni è proporzionale alla concentrazione dell'elemento presente nel campione in esame, perciò tramite uno di questi due rivelatori è possibile ottenere una mappatura del campione in termini di quantità e distribuzione di tutti gli elementi [37].

Nel caso di analisi di campioni isolanti, è necessario prima procedere con una metallizzazione per evitare che il campione accumuli un'eccessiva quantità di carica elettrica, responsabile della scarsa qualità e contrasto delle immagini risultanti. In questo lavoro sperimentale, non è stato necessario metallizzare tutti i campioni, ad eccezione del campione HC-800CVD e del guscio di nocciola tal quale, la cui analisi è stata preceduta da una metallizzazione degli stessi con cromo per aumentarne la conducibilità elettronica. Le analisi dei campioni HC-800, HC-800L, HC-2200 e del guscio sono state condotte utilizzando un *Phenom modello XL*, mentre il campione HC-800CVD è stato indagato tramite un FESEM modello *ZEISS Supra 40 Field Emission*.

### *3.4 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica*

Nel seguente paragrafo verranno descritte le due tecniche utilizzate per caratterizzare tutti i campioni dal punto di vista elettrochimico, ovvero la voltammetria ciclica e la ciclazione galvanostatica. Per queste misure è stato usato un potenziostato/galvanostato multicanale *ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000*.

#### 3.4.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica che consente di imporre un potenziale variabile linearmente nel tempo tra l'elettrodo di lavoro (quello in esame) e l'elettrodo di riferimento, mentre viene registrata la corrente tra l'elettrodo di lavoro ed il contro-elettrodo. Il grafico risultante è denominato voltammogramma e riporta la corrente misurata in funzione dell'intervallo di potenziale scansionato, per un certo numero di cicli.

Questo metodo di caratterizzazione fornisce diverse informazioni qualitative: il grado di reversibilità del processo, i valori di potenziale a cui avvengono le reazioni elettrochimiche di ossidazione e riduzione (ricavabile dalla posizione dei picchi anodici e catodici), la velocità di reazione corrispondente all'area sottesa dai picchi e, infine, il potenziale d'equilibrio del processo, che viene calcolato dalla media del valore dei due picchi [1].

#### 3.4.2 Ciclazione galvanostatica

La ciclazione galvanostatica (CG) è una misura che consiste nell'applicare alla cella una corrente costante al fine di monitorare l'andamento del potenziale nel tempo. Il grafico risultante riporta la variazione di potenziale ed il tempo, rispettivamente sulle ordinate e sulle ascisse, e consente di ricavare informazioni qualitative e quantitative sui processi elettrochimici che avvengono durante cicli consecutivi di carica e scarica.

Mediante un'analisi approfondita del grafico si ha un'indicazione del potenziale di riduzione/ossidazione, della reversibilità dei processi elettrochimici e, soprattutto, del meccanismo di inserzione degli ioni di litio nel materiale attivo: se la curva riporta un plateau, questo è indice della formazione di un composto stechiometrico (come avviene nel caso della grafite), in caso contrario di una soluzione solida.

È possibile inoltre ricavare la capacità specifica di carica o scarica del materiale per diversi regimi di corrente (C-rate) conoscendo la quantità di materia attiva presente nell'elettrodo<sup>1</sup>; l'efficienza Coulombica (ovvero il rapporto percentuale tra la capacità specifica ottenuta nel corso della scarica e della successiva carica) ed infine la service life, ossia il numero di cicli di carica o scarica che la cella è in grado di garantire prima che la sua capacità iniziale diminuisca fino ad un limite percentuale prefissato, generalmente si pone come limite inferiore l'80% della capacità iniziale [1].

---

<sup>1</sup> Per ricavare la quantità di materia attiva basta sottrarre al peso dell'elettrodo il peso medio del collettore di rame (in realtà sarebbe più corretto riferirsi alla percentuale di materia attiva, tuttavia essendo quest'ultima presente in misura maggiore rispetto al binder e al carbon black, si è considerata una percentuale del 100% di materia attiva)

## 4. Analisi e discussione dei risultati

### 4.1 Caratterizzazione morfologico-strutturale

La caratterizzazione XRD è stata effettuata su tutti i campioni tal quali e sugli elettrodi recuperati dalle celle al litio al termine delle misure di ciclazione galvanostatica descritte nel paragrafo 4.2.1 ad eccezione del campione HC-800CVD. In seguito, essi sono stati indagati mediante microscopia SEM e spettroscopia Raman.

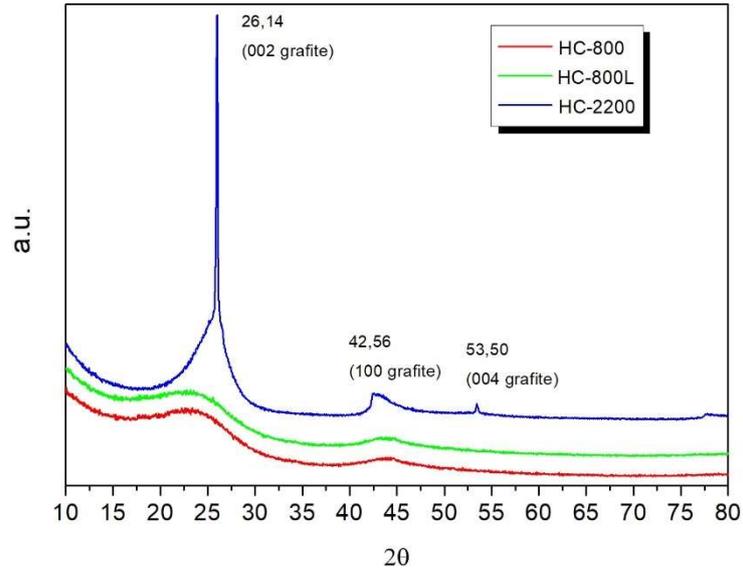
#### 4.1.1 Caratterizzazione XRD

In Fig. 4.1 sono riportati i diffrattogrammi di tutti i campioni prodotti. Si può osservare che i campioni HC-800 e HC-800L mostrano la presenza di una fase amorfa (banda allargata fra  $15^\circ$  e  $32^\circ$ ), mentre l'unico picco ascrivibile alla fase grafite è a  $42,56^\circ$  e corrisponde al riflesso del piano (100).

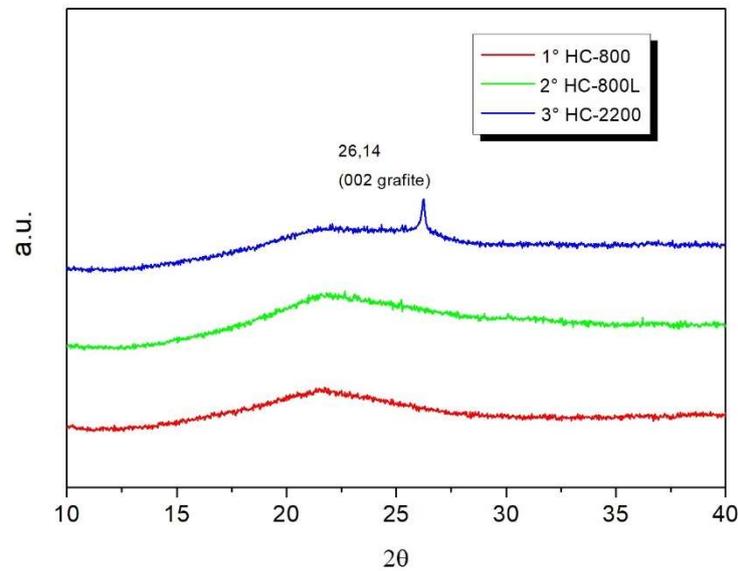
Osservando la curva relativa al campione HC-2200 (curva blu nella Figura 4.1), si può osservare la presenza di tre picchi di cristallinità: il primo, piuttosto intenso, a circa  $26,14^\circ$  ascrivibile alla faccia (002) della grafite, il secondo e il terzo a  $42,56^\circ$  e  $53,50^\circ$  rispettivamente assegnati alle facce (100) e (004) della grafite (No. JCPDS 00-001-0640).

Come ci si poteva aspettare, la pirolisi a basse temperature origina un carbone amorfo mentre l'incremento della temperatura porta alla formazione di una fase carboniosa più ordinata con formazione di zone cristalline (grafite).

Al fine di valutare l'eventuale effetto che l'utilizzo ha sulla struttura del materiale, sono state eseguite misure XRD anche sugli elettrodi "post-cycling" (ovvero dopo il loro utilizzo in cella per un elevato numero di ciclazioni galvanostatiche). Come si evince dalla Fig. 4.2, la curva di diffrazione dei campioni post-cycling non presenta significative differenze rispetto ai campioni tal quali, il che indica chiaramente la robustezza del materiale che mantiene intatta la propria struttura a seguito di ripetuti cicli di carica e scarica a corrente costante.



**Figura 4.1:** Curve XRD dei campioni dopo la carbonizzazione.



**Figura 4.2:** Curve XRD degli elettrodi dopo la ciclazione galvanostatica.

#### 4.1.2 Caratterizzazione Raman

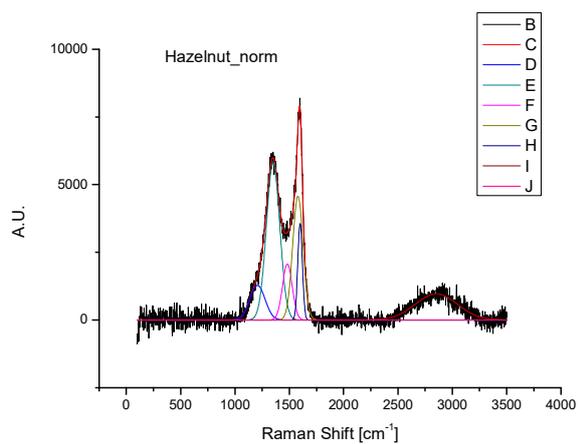
La spettroscopia Raman è stata utilizzata per confermare ulteriormente la presenza o meno di grafite e la sua relativa qualità, dunque si è scelto di sottoporre a questa caratterizzazione i campioni HC-800, HC-800L e HC-2200.

In Fig. 4.3a e 4.3b sono riportati gli spettri relativi al campione HC-800 registrati su due punti diversi della superficie, mentre in Fig. 4.4a e 4.4b sono riportati gli spettri del campione HC-800L, comprensivi di tutte le componenti dei picchi; infine, in Fig. 4.5 lo spettro del campione HC-2200. Per ogni grafico vi è, in aggiunta, una tabella che descrive le caratteristiche dei picchi.

Osservando gli spettri del campione HC-800 e HC-800L si evince a prima vista una forte somiglianza, il che è indice di una microstruttura molto simile, come risultato dagli spettri di diffrazione. In questo genere di test solitamente vengono analizzati i picchi denominati D e G, in quanto essi sono caratteristici di un carbone a struttura disordinata e amorfa e di un carbone grafiteo, rispettivamente. Per valutare il grado di cristallinità, viene calcolato il rapporto tra le singole intensità (ID/IG), se questo rapporto è maggiore di 1, il campione possiede una struttura per lo più amorfa, in caso contrario può essere considerato cristallino (è opportuno specificare che la misura viene generalmente effettuata su più punti del campione, in quanto è possibile che vi sia un certo grado di disomogeneità tra diverse zone del materiale).

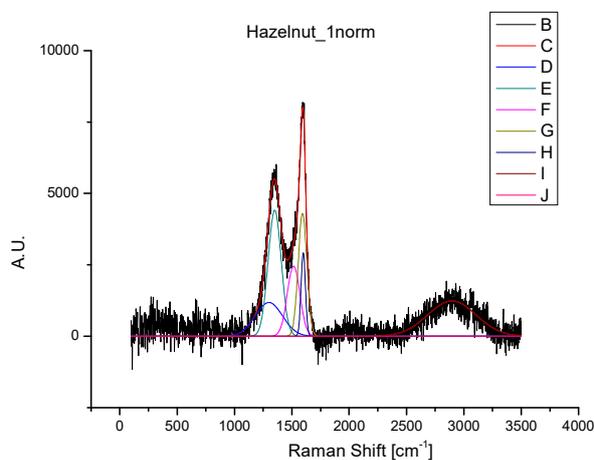
Il rapporto ID/IG del campione HC-800 non differisce significativamente da quello del campione HC-800L, eccetto per un leggero decremento, ed è maggiore di 1. Due componenti gaussiane fittano il picco D del campione HC-800, mentre per il picco G ve ne sono tre; il campione HC-800L necessita, invece, di al massimo tre componenti per il picco D e di due per il picco G. Complessivamente le inter-componenti nella regione D e G sono difficilmente distinguibili, con picchi abbastanza ampi. La regione 2D non è simile a quella osservata per campioni grafitei, vi sono infatti più componenti di minima intensità e elevata ampiezza. Il campione HC-2200, al contrario, dimostra una microstruttura sicuramente più grafitea, vista la marcata presenza nello spettro del picco G, e al contempo l'assenza di inter-componenti in questa regione. D'altra parte è ragionevole specificare che la stessa microstruttura appare ricca di difetti data l'elevata intensità del picco D. La regione 2D è simile a quella osservata per campioni grafitei, i picchi infatti sono situati nelle corrette posizioni e le loro componenti sono intense e ben distinguibili.

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



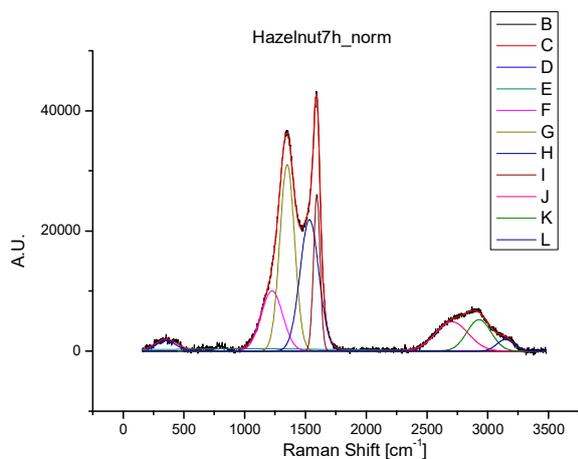
AREA	CENTRO	AMPIEZZA	ID/IG
<b>2.221E+05</b>	1206.580	69.084	1.151 D
<b>8.916E+05</b>	1350.515	61.149	D
<b>2.323E+05</b>	1481.938	44.868	G
<b>5.480E+05</b>	1578.839	47.827	G
<b>1.870E+05</b>	1599.058	20.913	G
<b>4.664E+05</b>	2852.812	193.377	
<b>1.075E-06</b>	2911.699	246.907	

**Figura 4.3a:** Spettro Raman del campione HC-800 e tabella di riferimento.



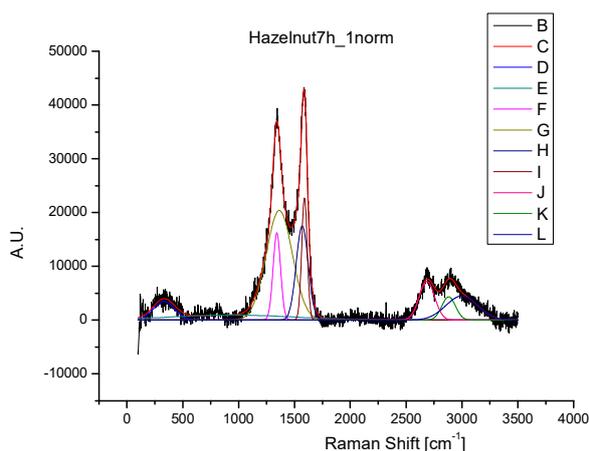
AREA	CENTRO	AMPIEZZA	ID/IG
<b>3.505E+05</b>	1299.981	118.320	1.114 D
<b>6.323E+05</b>	1350.281	57.143	D
<b>3.379E+05</b>	1515.181	54.904	G
<b>4.044E+05</b>	1593.196	37.534	G
<b>1.398E+05</b>	1599.607	19.079	G
<b>6.498E+05</b>	2895.422	209.939	
<b>8.685E-08</b>	5997.242	567.727	

**Figura 4.3b:** Spettro Raman del campione HC-800 e tabella di riferimento.



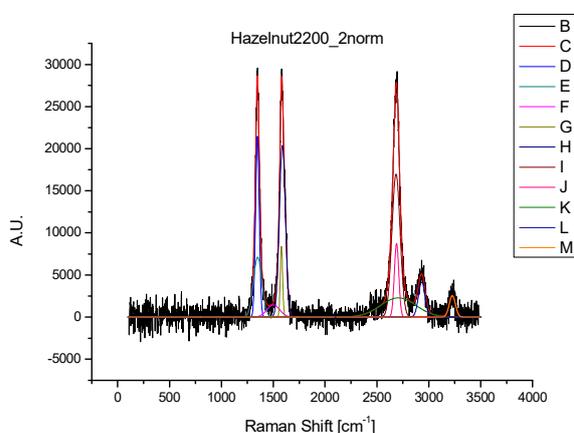
AREA	CENTRO	AMPIEZZA	ID/IG
<b>3.550E+05</b>	353.140	82.417	1.154
<b>7.646E+05</b>	1025.749	812.605	
<b>2.197E+06</b>	1225.658	87.360	D
<b>4.695E+06</b>	1350.316	60.307	D
<b>4.226E+06</b>	1533.123	76.996	G
<b>1.747E+06</b>	1594.199	26.741	G
<b>1.638E+06</b>	2705.754	134.224	2D
<b>1.297E+06</b>	2928.628	98.913	D+G
<b>3.384E+05</b>	3145.668	70.145	2G

**Figura 4.4a:** Spettro Raman del campione HC-800L e tabella di riferimento.



AREA	CENTRO	AMPIEZZA	ID/IG
<b>8.208E+05</b>	332.196	94.562	1.966
<b>1.315E+06</b>	942.327	556.949	D
<b>1.372E+06</b>	1342.026	33.713	D
<b>5.981E+06</b>	1364.055	117.039	D
<b>2.339E+06</b>	1569.300	53.248	G
<b>1.400E+06</b>	1589.491	24.630	G
<b>1.240E+06</b>	2686.401	68.965	2D
<b>6.632E+05</b>	2880.482	61.075	D+G
<b>1.609E+06</b>	2998.480	143.063	2G

**Figura 4.4b:** Spettro Raman del campione HC-800L e tabella di riferimento.



AREA	CENTRO	AMPIEZZA	ID/IG
<b>1.492E+05</b>	350.702	138.877	0.840
<b>1.112E+05</b>	1192.239	238.426	
<b>9.244E+05</b>	1212.107	61.228	D
<b>2.075E+06</b>	1337.734	56.192	D
<b>2.245E+06</b>	1516.717	92.828	G
<b>1.325E+06</b>	1592.215	24.238	G
<b>1.337E+06</b>	2687.301	145.265	2D
<b>1.102E+06</b>	2924.923	101.526	D+G
<b>4.523E+05</b>	3156.847	75.730	2G

**Figura 4.5:** Spettro Raman del campione HC-2200 e tabella di riferimento.

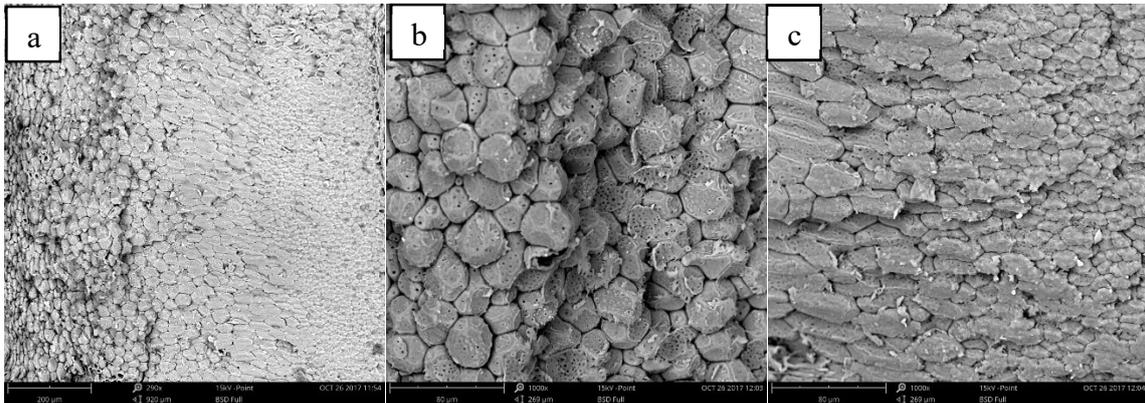
#### 4.1.3 Caratterizzazione SEM

Al fine di analizzare la morfologia sia dei gusci di nocciola tal quali, sia dei campioni ottenuti attraverso il processo di pirolisi a diverse temperature, sono state condotte analisi di microscopia elettronica a scansione (SEM). Nel caso del guscio, è stata analizzata la sezione trasversale, in modo da ottenere immagini che mostrassero i diversi strati che costituiscono il guscio stesso.

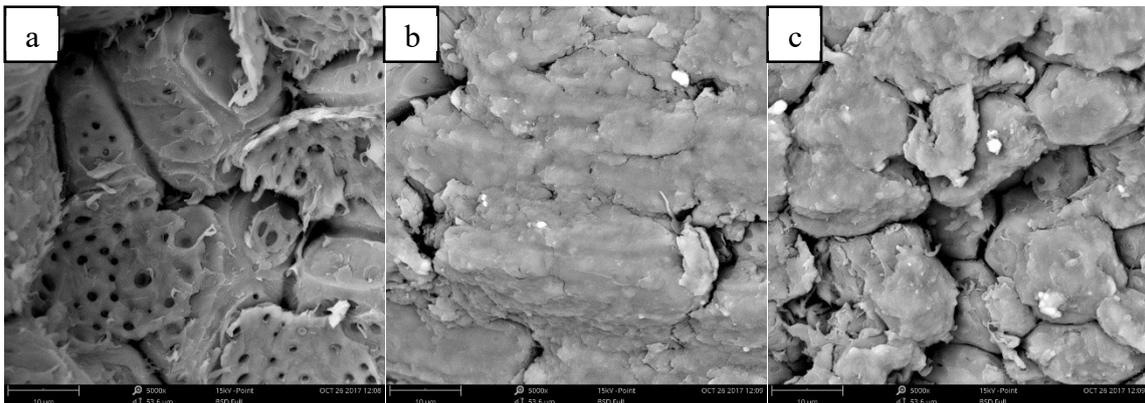
Il guscio di nocciola presenta una morfologia compatta e stratificata, in cui sono distinguibili tre differenti strati (Figura 4.6a): lo strato più esterno (Figura 4.6b) è costituito da grani equiassiali aventi un diametro medio di 20  $\mu\text{m}$ , nello strato intermedio (Figura 4.6c) vi sono grani allungati disposti parallelamente gli uni rispetto agli altri, i quali hanno una lunghezza di 40  $\mu\text{m}$  ed una larghezza di 20  $\mu\text{m}$ ; infine, nello strato più interno vi sono nuovamente grani di forma sferica di diametro pari a 10  $\mu\text{m}$  (Figura 4.7c). Si osserva la presenza di microvuoti in

superficie solo nei grani dello strato più esterno (Figura 4.7a), diversamente dai grani degli altri due strati che appaiono decisamente più densi (Figura 4.7b, 4.7c)

Tramite una piccola frattura nello strato più esterno è stato possibile inoltre visualizzare la natura interna del guscio (Figura 4.8), lungo la sezione longitudinale, che sembra essere costituita da più strati fibrosi simili che tendono a formare una struttura vescicolare [38].



**Figura 4.6a:** Morfologia della sezione trasversale del guscio di nocciola; **4.6b:** Morfologia dello strato più esterno del guscio; **4.6c:** Morfologia dello strato intermedio e interno del guscio.

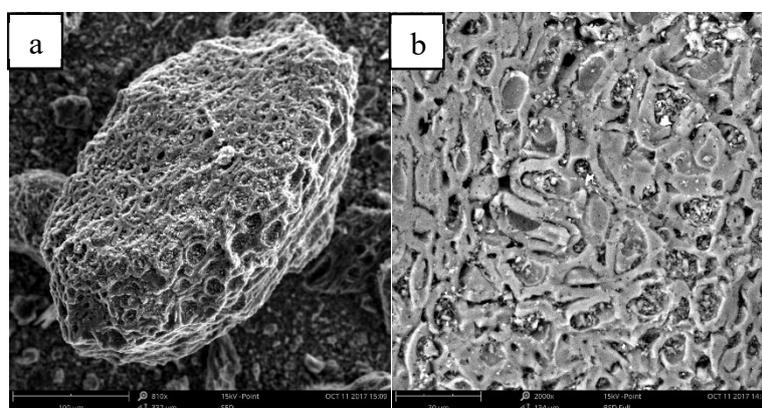


**Figura 4.7a:** Microvuoti sui grani dello strato più esterno del guscio; **4.7b:** Grani più compatti e allungati presenti nello strato intermedio; **4.7c:** Grani equiaxiali presenti nello strato interno.

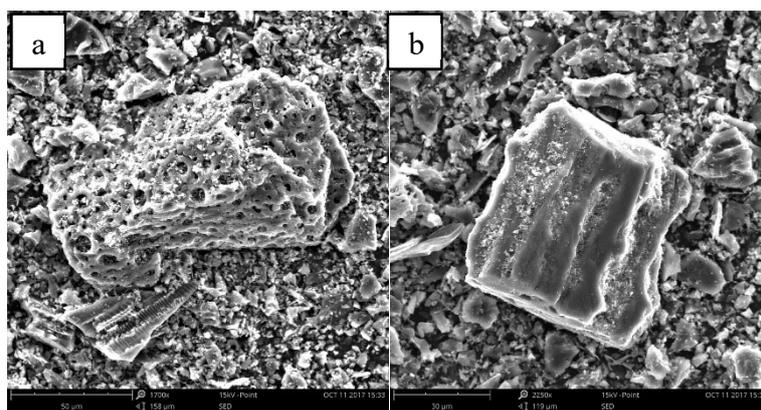


**Figura 4.8:** Frattura interna lungo la sezione longitudinale del guscio: struttura vescicolare.

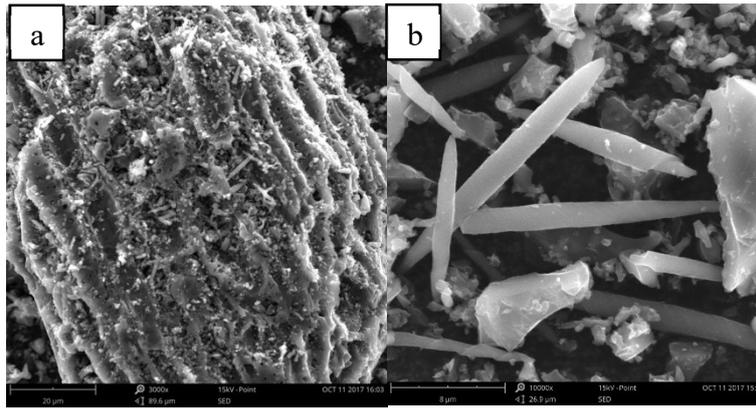
La morfologia del campione HC-800 è caratterizzata da un insieme di cavità di forma sferica o al più ellittica interconnesse tra loro, disposte in modo uniforme su tutta la superficie e di diametro pari a  $10\ \mu\text{m}$  (Figura 4.9b). La morfologia del campione HC-800L appare molto simile a quella campione HC-800, sono infatti presenti porosità di forma sferica sulla superficie della polvere (Figura 4.10a), insieme ad aggregati apparentemente più densi, riconducibili alla porzione più interna del guscio (Figura 4.10b). Il campione HC-2200 presenta particelle di forma irregolare (Figura 4.11a) e microfibre appuntite, dalle estremità avvolte su sé stesse, le quali sono distribuite in modo uniforme in tutte le zone analizzate (Figura 4.11b). Queste microfibre hanno una lunghezza massima di  $30\ \mu\text{m}$  e un diametro medio di  $3\ \mu\text{m}$ . Esse possono essere il risultato dei depositi di carbonio pirolitico, risultanti dal cracking degli idrocarburi.



**Figura 4.9a:** Morfologia del campione HC-800; **4.9b:** Microcavità sulla superficie dei granuli.

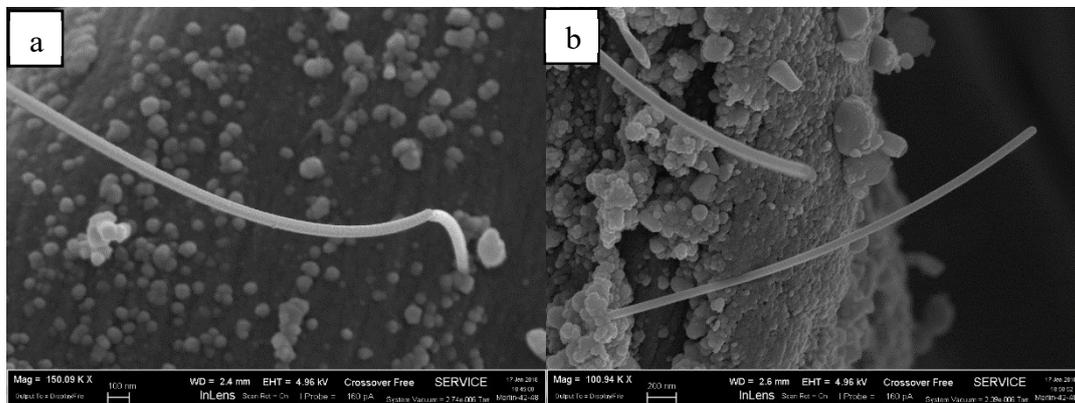


**Figura 4.10a:** Morfologia del campione HC-800L; **4.10b:** Aggregati più densi provenienti dalla porzione più interna del guscio.



**Figura 4.11a:** Morfologia del campione HC-2200; **4.11b:** Microfibre appuntite risultanti dal cracking degli idrocarburi.

La superficie del campione HC-800CVD (Figura 4.12a, 4.12b) si contraddistingue da quella dei campioni precedenti. È caratterizzata, infatti, da strutture nanometriche, simili a nanofibre, aventi una lunghezza media di poco superiore a  $1\ \mu\text{m}$  e diametro pari a  $50\ \text{nm}$  circa. Queste nanofibre si ricordano essere il risultato della condensazione dei gas di pirolisi sulla superficie del materiale, in particolare sulle particelle di ferro (catalizzatore) che hanno aderito ad essa. La distribuzione di queste nanofibre tuttavia non è uniforme, dal momento che esse ricoprono solo per una piccola percentuale la superficie del campione.



**Figura 4.12a:** Morfologia del campione HC-800CVD; **4.12b:** Particolare delle nanofibre cresciute alla superficie.

## 4.2 Caratterizzazione elettrochimica in celle al litio/sodio

In questo capitolo verranno discussi i risultati sperimentali delle misure di voltammetria ciclica e di ciclazione galvanostatica delle celle al litio e al sodio, che sono state assemblate e testate secondo la procedura descritta nel precedente capitolo (3.2).

### 4.2.1 Voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica in cella al litio

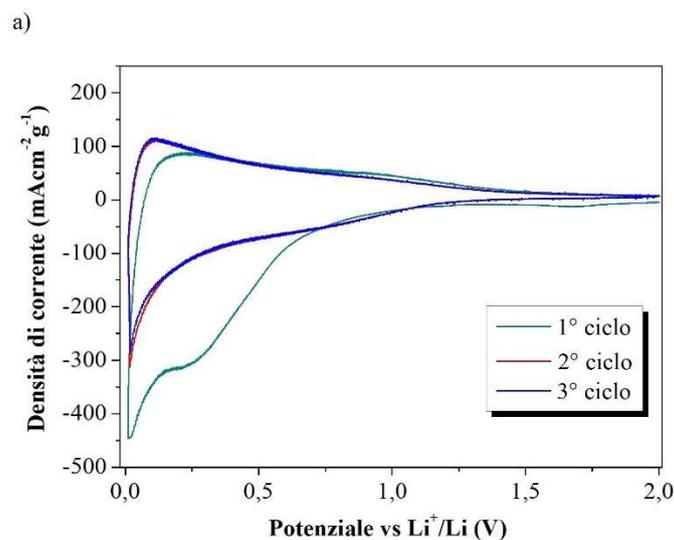
Per i campioni HC-800, HC-800L e HC-2200, sono state effettuate misure voltammetriche e ciclazioni galvanostatiche utilizzando due diverse formulazioni per gli elettrodi (come riportato nel paragrafo 3.1), mentre per il campione HC-800CVD è stata utilizzata unicamente la formulazione che utilizza NaCMC come binder.

La voltammetria ciclica è stata condotta in un intervallo di potenziale compreso tra 0.01 e 2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ad una velocità di scansione di  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  per tre cicli; la ciclazione galvanostatica in un intervallo compreso tra 0.02 e 2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  a diversi regimi di corrente (C/20, C/10, C/5, C/2 e 1C) per 80 cicli complessivamente. Sono state effettuate in aggiunta delle prove ad elevato numero di cicli per testare le prestazioni dei campioni HC-800, HC-2200 e HC-800CVD, le quali verranno commentate approfonditamente alla fine di questo paragrafo.

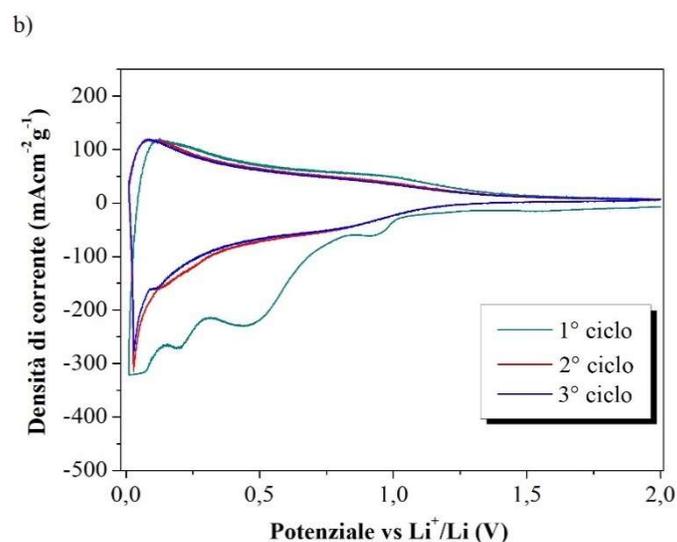
#### Campione HC-800

In Fig. 4.13a e 4.13b sono riportate le voltammetrie cicliche del campione HC-800, rispettivamente secondo la formulazione con NaCMC e PVdF. In entrambi i grafici si osservano diversi picchi catodici irreversibili durante il primo ciclo, intorno a 0.4-0.9 V, questi picchi di riduzione sono stati attribuiti alla decomposizione dell'elettrolita e alla conseguente formazione dello strato di SEI (*Solid Electrolyte Interface*), ovvero il film di passivazione che si deposita sulla superficie dell'elettrodo e lo protegge nei cicli successivi. I due cicli successivi mostrano una stabilizzazione del materiale e del SEI appena formatosi, infatti i picchi in questione non sono più presenti. Per ogni grafico, sono inoltre evidenti altri due picchi: un picco catodico (picco di riduzione) centrato in corrispondenza di 0.015 V e un picco anodico (picco di ossidazione) centrato a 0.2 V, questi picchi si ripetono nel corso di tutti i cicli, dal momento che sono caratteristici rispettivamente dell'inserzione degli ioni di litio nella struttura carboniosa e della loro successiva de-inserzione [39] [40]. Stesso dicasi per il processo reversibile centrato intorno a 0.9 V. A parte il primo ciclo, non sembrano esserci significative differenze tra l'elettrodo preparato con NaCMC e quello preparato con PVdF. Le misure di voltammetria ciclica confermano i dati della caratterizzazione strutturale, in quanto i profili tipicamente capacitivi e la posizione relativa dei picchi poco risolti (in particolare la coppia

centrata intorno a 0.9 V) sono caratteristici di un materiale carbonioso con caratteristiche predominanti di amorficità e bassa componente grafitica.



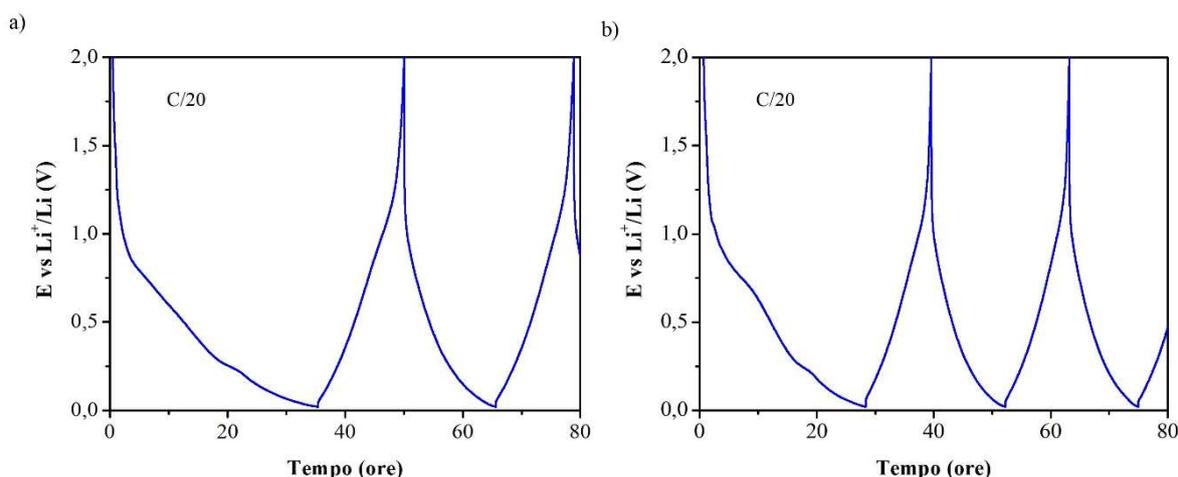
**Figura 4.13a:** CV del campione HC-800 preparato con NaCMC come binder.



**Figura 4.13b:** CV del campione HC-800 preparato con PVdF come binder.

In Fig. 4.14a e 4.14b sono illustrati i profili galvanostatici delle celle assemblate con gli elettrodi preparati rispettivamente con NaCMC e PVdF come binders. I profili raffigurati sono stati registrati ad un regime di corrente basso di C/20 (con  $1C = 372 \text{ mAh g}^{-1}$ , pari alla capacità specifica teorica della grafite), per favorire la formazione del SEI e la stabilizzazione del materiale attivo. Dai profili riportati in figura si nota l'assenza di un plateau a valori di potenziale inferiori a 0.2 V, tipico dell'inserzione degli ioni di litio in una struttura ordinata a base grafite e della formazione di un composto stechiometrico [41]; ciò costituisce un'ulteriore

conferma di una microstruttura amorfa, così come è risultato dalla diffrattometria a raggi X. In entrambi i grafici, il primo ciclo presenta una spalla intorno a 0.7-1 V, che scompare nei cicli successivi, la quale è chiaramente da attribuire alla formazione del SEI, nonché ad altre reazioni di passivazione secondarie [39]. Infine, si nota una diminuzione della durata tra il primo ciclo di carica e quello di scarica (capacità irreversibile), questo indica che una frazione di ioni litio rimane intrappolata irreversibilmente nei pori del materiale, oppure dà origine alla formazione del SEI. È importante ricordare che per un corretto funzionamento di una batteria a ioni litio o sodio, tale capacità irreversibile dev'essere il più possibile limitata.

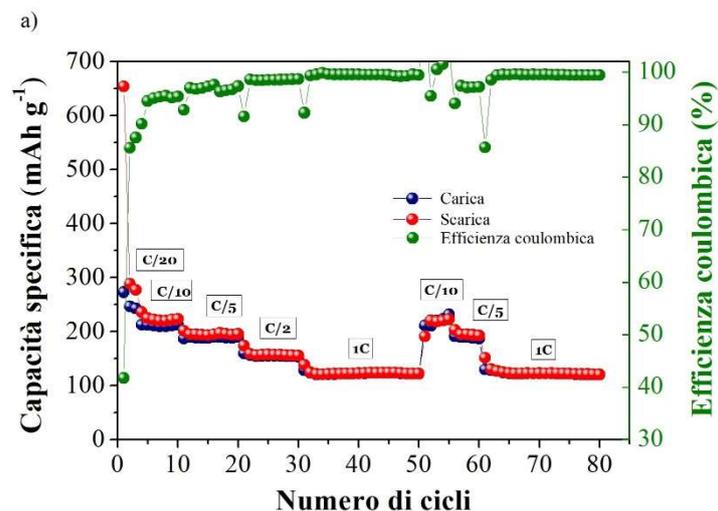


**Figura 4.14a:** Profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-800 preparato con NaCMC come binder; **4.14b:** Profili galvanostatici del campione HC-800 preparato con PVdF come binder.

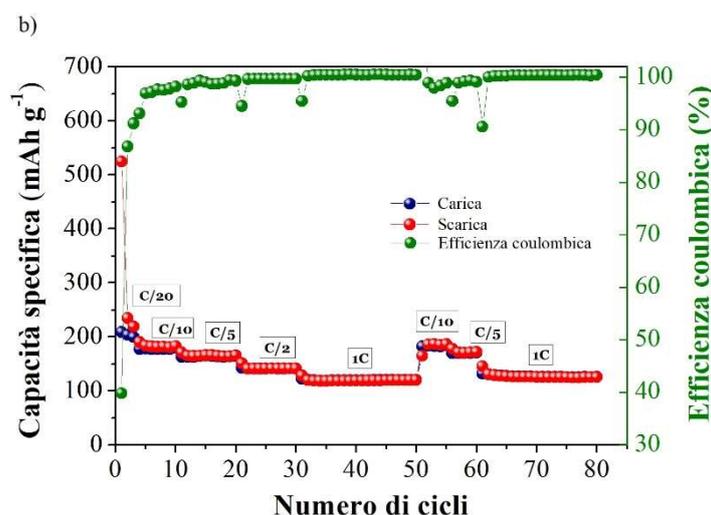
In Fig. 4.15a e 4.15b è riportata la capacità specifica del materiale in funzione del numero di cicli a diversi regimi di corrente, per gli elettrodi ottenuti utilizzando le due diverse formulazioni (a-NaCMC e b-PVdF); l'asse delle ordinate di destra riporta l'efficienza Coulombica percentuale corrispondente ad ogni ciclo. Tutte le celle sono state testate per 80 cicli sulla base del seguente protocollo operativo: tre cicli ad un regime di C/20, sette a C/10, dieci a C/5, dieci a C/2, venti a 1C, per poi ritornare a correnti più basse (per capire se il materiale conserva la capacità iniziale) quindi ulteriori cinque cicli a C/10 e cinque a C/5, mentre gli ultimi venti cicli sono stati condotti infine nuovamente a corrente elevata di 1C. Lo scopo di questa misura è sia quello di valutare la capacità del materiale, che quello di determinarne la stabilità nel tempo, all'aumentare del numero di cicli e in condizioni operative differenti.

Il materiale perde circa il 40% della sua capacità iniziale, durante il primo ciclo, conseguentemente alla formazione del SEI. Questo valore è relativamente elevato e,

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



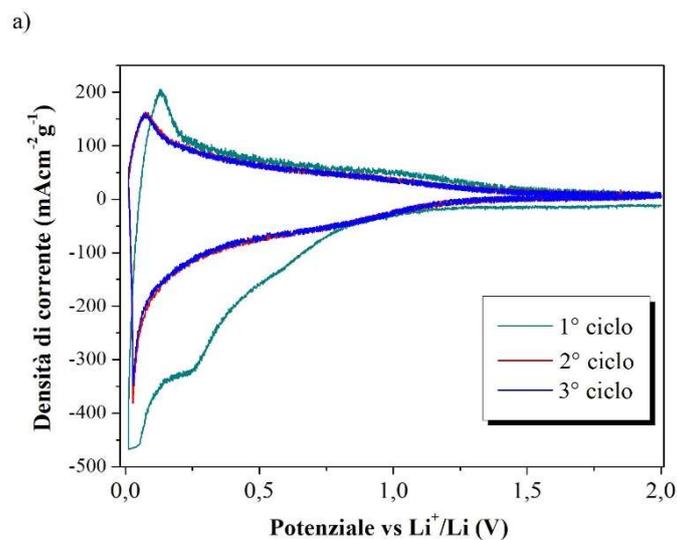
**Figura 4.15a:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800 preparato con NaCMC, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.



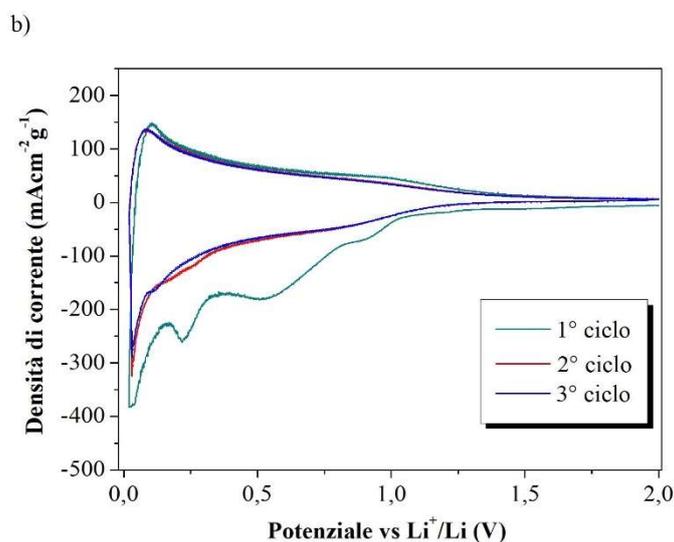
**Figura 4.15b:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800 preparato con PVdF, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

#### Campione HC-800L

Le misure di voltammetria ciclica relative agli elettrodi preparati con il campione HC-800L utilizzando NaCMC e PVdF come binder (Figura 4.16a e 4.16b) non riportano significative differenze rispetto alle corrispondenti curve ottenute per il campione HC-800 (vedasi Figura 4.13a e 4.13b). Anche in questo caso, si osserva la presenza di più picchi catodici tra 0.4 e 0.6 V, attribuibili alla formazione del SEI durante il primo ciclo e a reazioni di passivazione secondarie; si notano poi chiaramente i picchi caratteristici dell'inserzione degli ioni di litio e della loro de-inserzione dalla matrice carboniosa, rispettivamente a 0.015 V in catodica e a 0.2 V in anodica [39]. Il secondo e il terzo ciclo si sovrappongono, questo dimostra un'ottima stabilità del materiale, nonché una microstruttura pressoché identica a quella del campione HC-800, come già evidenziato dalla caratterizzazione morfologico strutturale. Si conferma dunque che aumentare il tempo di pirolisi non porta a modifiche consistenti delle caratteristiche strutturali del materiale.

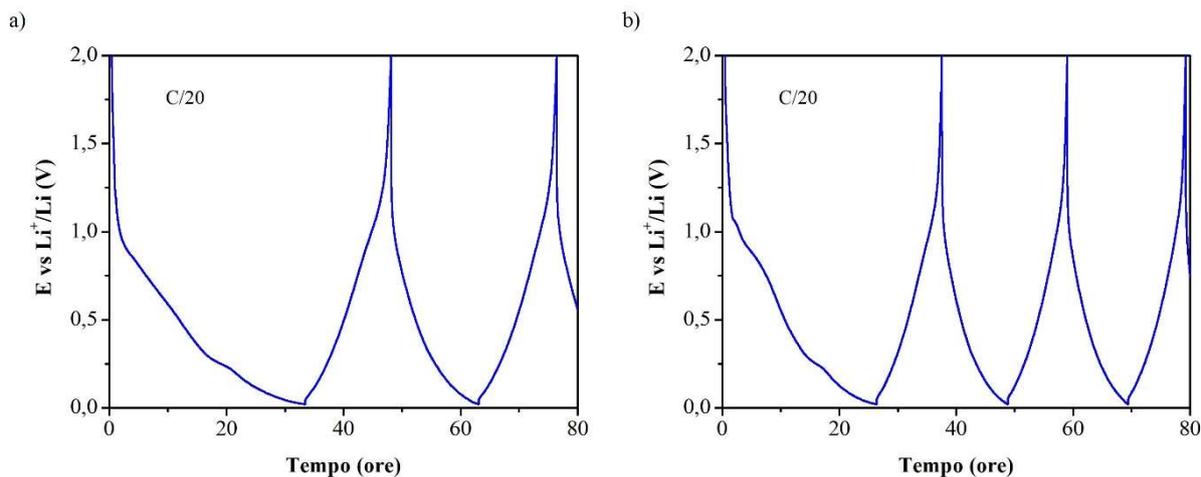


**Figura 4.16a:** CV del campione HC-800L preparato con NaCMC come binder.



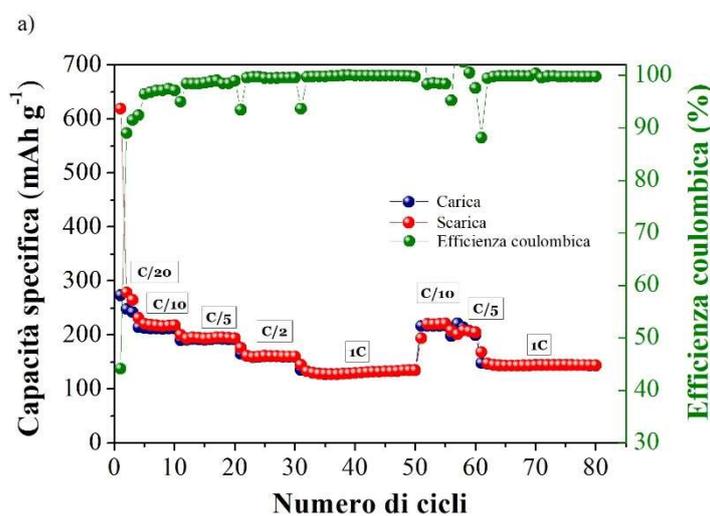
**Figura 4.16b:** CV del campione HC-800L preparato con PVdF come binder.

In Fig. 4.17a e 4.17b sono riportati i profili galvanostatici (variazione del potenziale rispetto al tempo) delle celle assemblate con gli elettrodi preparati rispettivamente con NaCMC e PVdF come binder. Come per il campione HC-800, le curve dimostrano un profilo continuo, senza un plateau evidente, e un cambio di pendenza intorno a 0.9-1 V. Questo risultato è assolutamente in linea con le caratteristiche del materiale attivo a matrice principalmente amorfa [41].

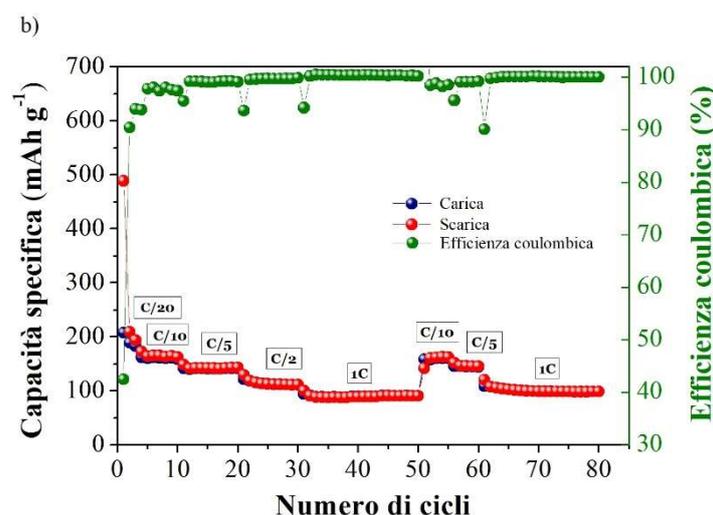


**Figura 4.17a:** Profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-800L preparato con NaCMC come binder; **4.17b:** Profili galvanostatici del campione HC-800L preparato con PVdF come binder.

Le prestazioni in termini di capacità specifica per numero di cicli del campione HC-800L sono riportate in Fig. 4.18a e 4.18b. Da un confronto con il campione precedente (vedasi Figura 4.15a e 4.15b) non emergono differenze rilevanti, eccetto un leggero aumento di capacità specifica di circa 10-20 mAh g<sup>-1</sup> a seconda del ciclo analizzato. Questo dato non stupisce in quanto dal punto di vista morfologico-strutturale i campioni risultano essere pressoché identici e la sola differenza tra i due materiali è la durata del trattamento termico (1 h per il primo e 7 h per il secondo).



**Figura 4.18a:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800L preparato con NaCMC come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

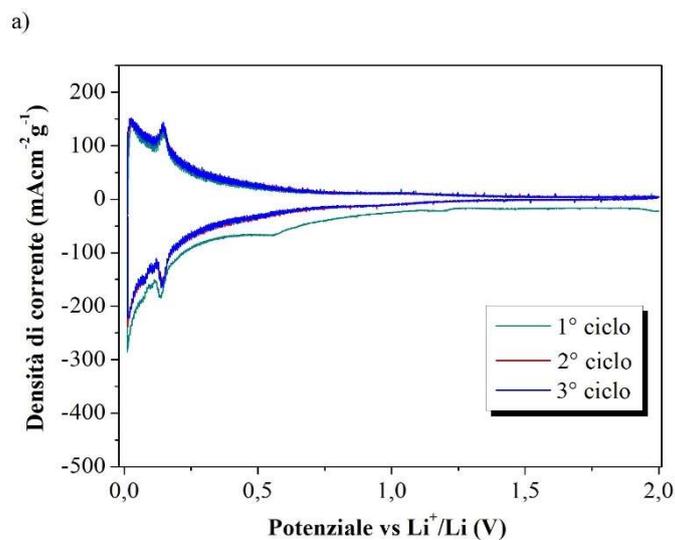


**Figura 4.18b:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800L preparato con PVdF come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

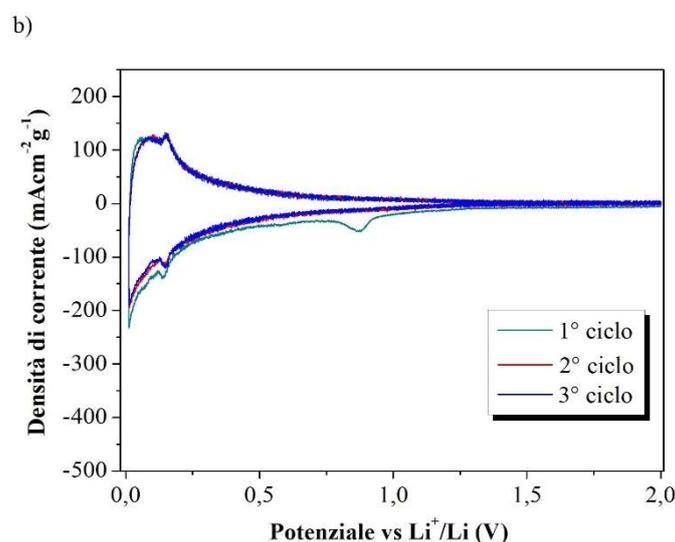
#### Campione HC-2200

La misura di voltammetria ciclica del campione HC-2200 rivela un profilo differente rispetto ai campioni carbonizzati a temperatura inferiore. Nel grafico relativo all'elettrodo preparato con NaCMC (Figura 4.19a) possiamo osservare nell'ordine: i) il picco catodico presente solo al primo ciclo, relativo alla formazione del SEI, in corrispondenza di 0.6 V, ii) i picchi caratteristici dell'inserzione e de-inserzione degli ioni litio attraverso la struttura del materiale attivo, rispettivamente a 0.015 V e a 0.1 V, iii) infine, un'altra coppia di picchi (uno catodico e uno anodico) centrata a circa 0.2 V corrispondente all'inserzione e de-inserzione degli ioni del metallo alcalino, questa volta nei/dai domini grafite del materiale. Similmente, nel grafico in Fig. 4.19b, relativo alla formulazione con PVdF, sono visibili: i) un picco catodico irreversibile a 0.9 V caratteristico anch'esso dell'avvenuta formazione del SEI, ii) una coppia di picchi (uno catodico e uno anodico) centrata intorno a 0.2 V relativa all'inserzione e de-inserzione degli ioni litio nelle/dalle porzioni grafite, e, infine, iii) 2 picchi a 0.015 V e a 0.1 V, come per il campione preparato con NaCMC.

Questo campione, come confermato dall'analisi degli spettri XRD, non possiede una struttura completamente amorfa, ma possiede una buona componente grafite a causa del trattamento di pirolisi che è stato condotto ad una temperatura significativamente più alta (2200 °C) rispetto ai campioni fin qui analizzati.

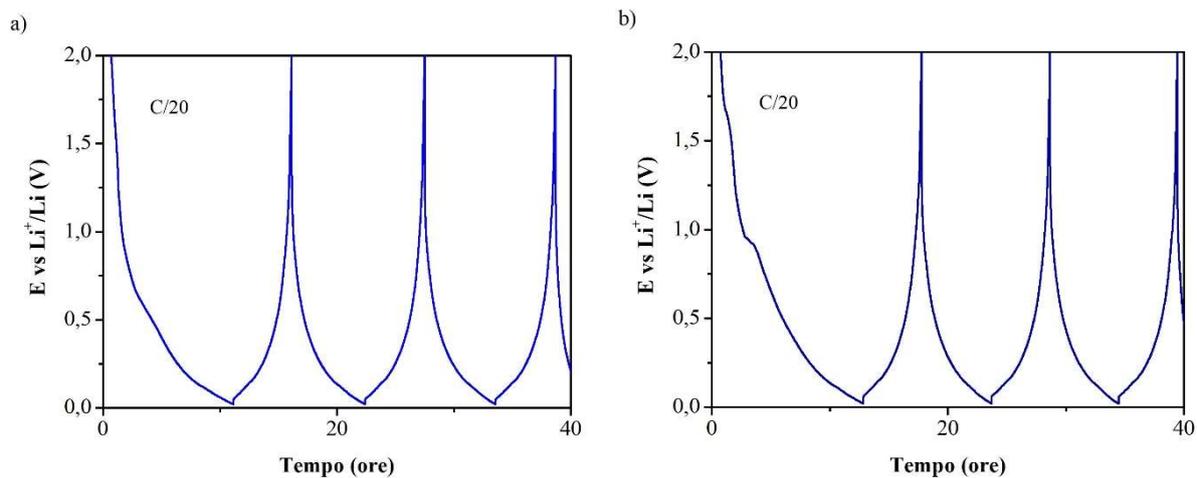


**Figura 4.19a:** CV del campione HC-2200 preparato con NaCMC come binder.



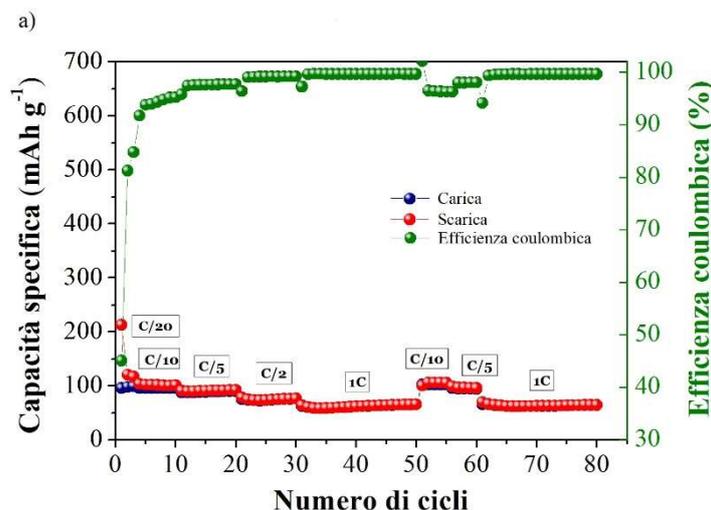
**Figura 4.19b:** CV del campione HC-2200 preparato con PVdF come binder.

I profili galvanostatici sono riportati in Fig. 4.20a e 4.20b: diversamente da come ci si aspetterebbe non è presente un chiaro plateau a potenziali inferiori a 0.2 V, caratteristico dell'inserzione degli ioni litio in una materiale grafiteo perfettamente regolare; comunque, i profili risultino in qualche modo simili a quelli dei precedenti campioni, risulta chiara l'assenza di fenomeni elettrochimici a potenziali superiori a 0.5 V e l'aspetto pseudocapacitivo caratteristico dei materiali amorfi a struttura turbostratica è completamente assente. I risultati elettrochimici confermano il maggior carattere grafiteo del campione pirolizzato ad altissime temperature.

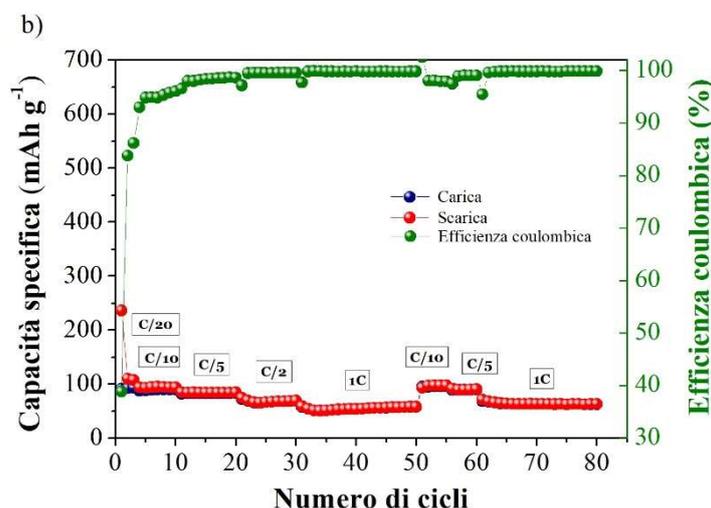


**Figura 4.20a:** Profili galvanostatici del campione HC-2200 (potenziale rispetto al tempo) preparato con NaCMC come binder; **4.20b:** Profili galvanostatici del campione HC-2200 preparato con PVdF come binder.

Per concludere la caratterizzazione elettrochimica relativa al campione HC-2200, si riportano i valori di capacità specifica corrispondente ottenuti a temperatura ambiente a vari regimi di corrente per 80 cicli consecutivi di carica e scarica (Figura 4.21a e 4.21b). Da un confronto con i campioni precedenti, si nota che la capacità specifica risulta dimezzata già a partire dal primo ciclo, seppur ad un regime di corrente estremamente basso, per poi diminuire ulteriormente a correnti più alte fino ad un valore minimo a 1C di  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $50 \text{ mAh g}^{-1}$ , per la formulazione con NaCMC e PVdF rispettivamente. Questo ci permette di concludere che, nelle condizioni di preparazione adottate nel corso di questo lavoro di tesi, ovvero senza trattamento dei gusci di nocciola prima della carbonizzazione, il materiale pirolizzato ad elevatissime temperature non mostra prestazioni apprezzabili, soprattutto in termini di capacità specifica operativa a bassi regimi di corrente attestandosi a valori decisamente inferiori rispetto ai campioni pirolizzati a temperature relativamente basse. Considerando anche il dispendio in termini energetici per raggiungere le elevatissime temperature, i risultati ottenuti al momento sconsigliano l'utilizzo di altissime temperature per la preparazione di materiali elettrodi a partire dalla riconversione di scarti del tipo gusci di nocciole.



**Figura 4.21a:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-2200 preparato con NaCMC come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

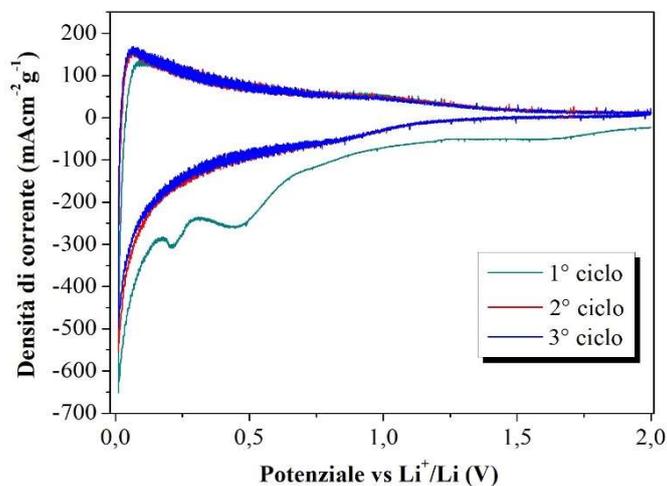


**Figura 4.21b:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-2200 preparato con PVdF come binder, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

#### Campione HC-800CVD

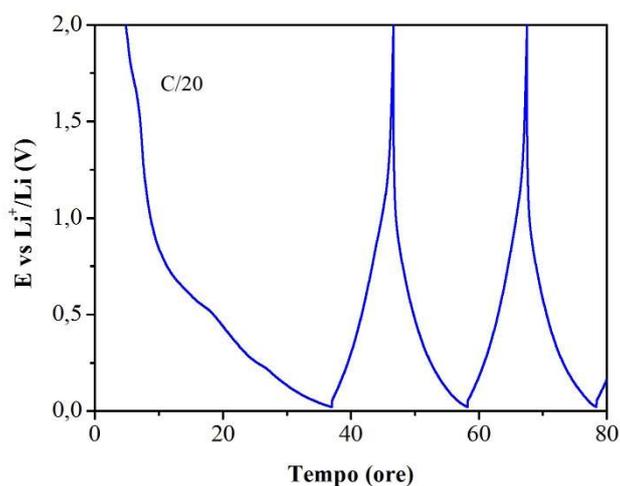
La voltammetria ciclica del campione HC-800CVD (Figura 4.22) riporta un profilo simile a quello del campione HC-800 (Figura 4.13a): nel corso del primo verso potenziali catodici, si osserva la presenza di due picchi irreversibili a 0.2 e 0.5 V, attribuibili alla formazione del SEI durante il primo ciclo e a processi irreversibili legati al materiale attivo e/o ad impurezze in esso ancora presenti a seguito del trattamento termico; similmente sono presenti i picchi caratteristici dell'inserzione degli ioni di litio e della loro de-inserzione dal materiale attivo, rispettivamente a 0.015 V e a 0.1 V, nonché la coppia di picchi centrata intorno a 0.9 V assegnabile all'inserzione/de-inserzione degli ioni litio nella struttura turbostratica del materiale carbonioso del tipo "hard". I cicli conseguenti al primo sono perfettamente sovrapponibili, questo risultato

evidenza un'ottima stabilità elettrochimica del materiale nei confronti delle reazioni chimiche che stanno avvenendo.

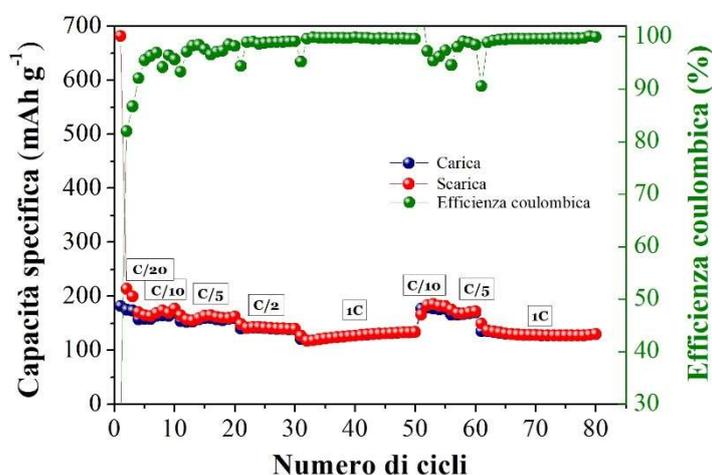


**Figura 4.22:** CV del campione HC-800CVD.

Per concludere la caratterizzazione elettrochimica relativa al campione HC-800CVD si riportano i valori di capacità specifica corrispondente ad ogni ciclo. Dal grafico corrispondente (Figura 4.24) si osserva che il materiale perde il 30% della capacità specifica tra il primo ciclo di carica e di scarica, in seguito alla formazione del SEI, tuttavia conserva un'ottima stabilità nei cicli successivi. La capacità specifica iniziale non è molto elevata, tuttavia non diminuisce in modo sostanziale variando la corrente, e raggiunge un valore minimo di  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  in corrispondenza di un regime pari a 1C; inoltre, la capacità tende a aumentare leggermente ciclo dopo ciclo a 1C indicando che nuove porzioni di materiale tendono a diventare accessibili con il progredire della misura. Il fatto che il materiale risponda molto bene all'aumentare della corrente e che la capacità specifica complessiva a 1C sia superiore a quella dimostrata dal corrispondente materiale semplicemente pirolizzato a  $810 \text{ }^\circ\text{C}$  sta ad indicare che il trattamento CVD apporta benefici in termini di conducibilità elettronica e che le nuove nanostrutture cresciute sul materiale carbonioso partecipano al processo elettrochimico contribuendo ad aumentare la capacità specifica complessiva del materiale risultante.



**Figura 4.23:** Profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-800CVD.

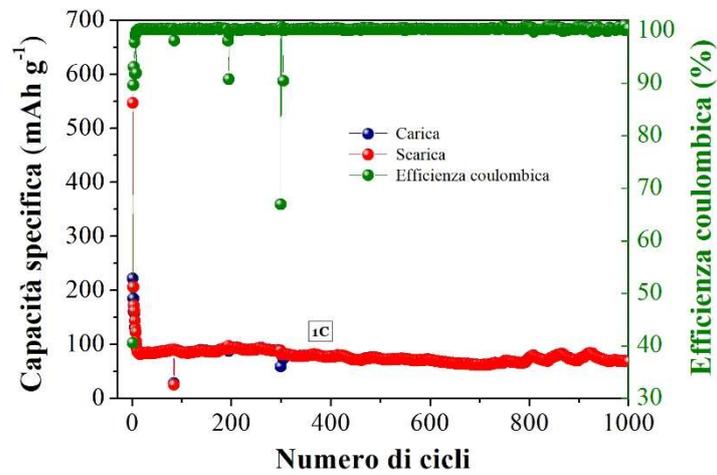


**Figura 4.24:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800CVD, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

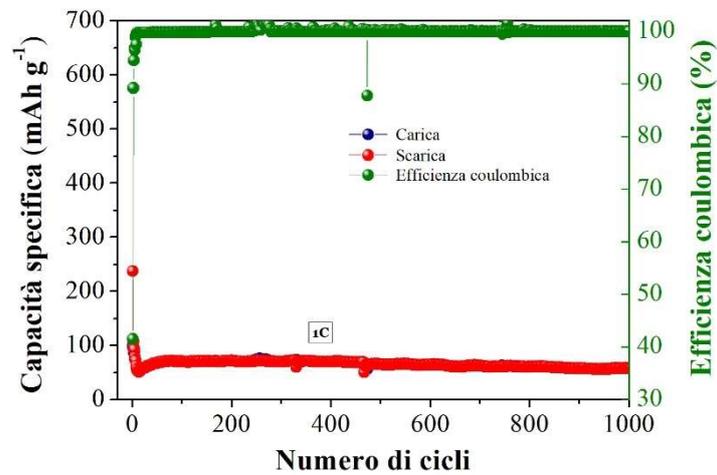
#### Test ad elevato numero di cicli

Per definire ulteriormente le prestazioni dei materiali in termini di durabilità, i campioni HC-800, HC-2200 e HC-800CVD sono stati sottoposti a test di ciclazione per un numero molto elevato di cicli, secondo il seguente protocollo operativo: 1 ciclo a C/20, 1 a C/10, 2 a C/5, 3 a C/2 ed i restanti cicli a 1C per un totale di 1000 cicli. I risultati di questa misura sono riportati in Fig. 4.25, 4.26 e 4.27 rispettivamente per i campioni HC-800, HC-2200 e HC-800CVD (tutti gli elettrodi sono stati preparati utilizzando la formulazione che prevede NaCMC come binder). Tutti i campioni analizzati dimostrano un'eccellente stabilità, dal momento che la capacità specifica viene mantenuta pressoché costante fino al termine della misura. Anche in questo caso, la capacità specifica del campione HC-800CVD è la più alta tra quelle riscontrate, a conferma del fatto che le nanostrutture cresciute sul materiale carbonioso, attraverso il

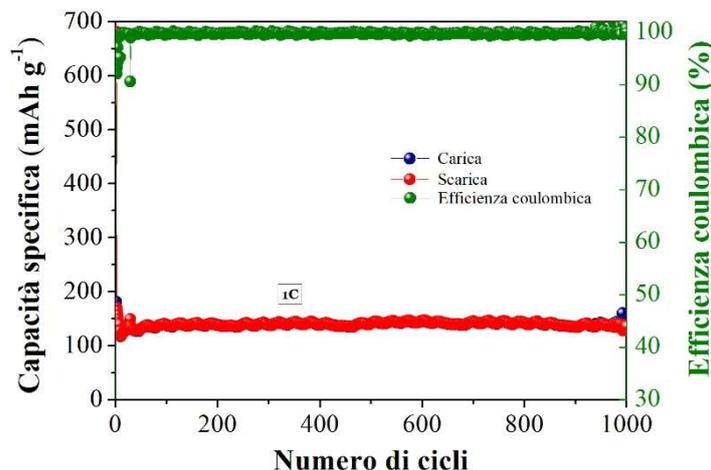
trattamento CVD, partecipano attivamente al processo elettrochimico per un numero considerevole di cicli.



**Figura 4.25:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800, ottenuta a temperatura ambiente per 1000 cicli.



**Figura 4.26:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-2200, ottenuta a temperatura ambiente per 1000 cicli.



**Figura 4.27:** Misura di ciclazione galvanostatica del campione HC-800CVD, ottenuta a temperatura ambiente per 1000 cicli.

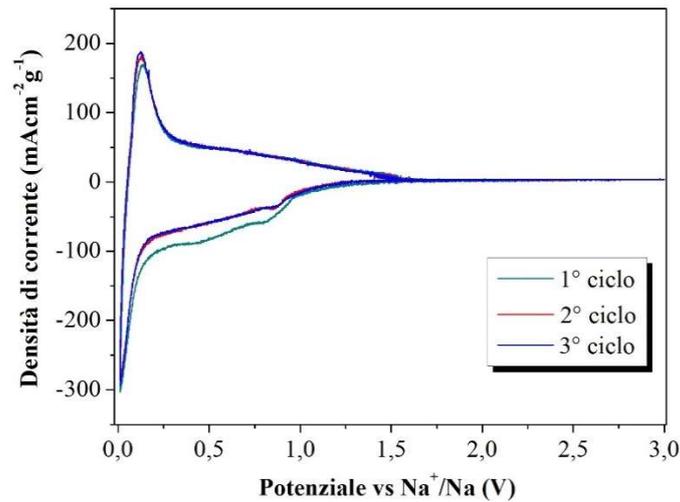
#### 4.2.2 Voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica in cella al sodio

Per dimostrare ulteriormente le potenzialità dei materiali sviluppati nel corso di questa tesi, alcuni di essi sono stati testati in celle al sodio che, come specificato nella sezione introduttiva del presente manoscritto, necessitano di elettrodi affidabili e a basso costo per poter essere sviluppate a livello industriale ed entrare sul mercato dello stoccaggio di massa da rinnovabili. Le celle al sodio di cui si discuterà nel seguente paragrafo sono state assemblate utilizzando unicamente il campione HC-800 ed il campione HC-2200, dal momento che essi presentano le maggiori differenze sia in termini di trattamento termico che di morfologia, nonché di prestazioni elettrochimiche in celle al litio. Inoltre, si è scelto di analizzare esclusivamente gli anodi realizzati secondo la prima formulazione (quella con NaCMC), poiché tra le due è quella con prestazioni leggermente superiori in termini di capacità specifica.

##### Campione HC-800

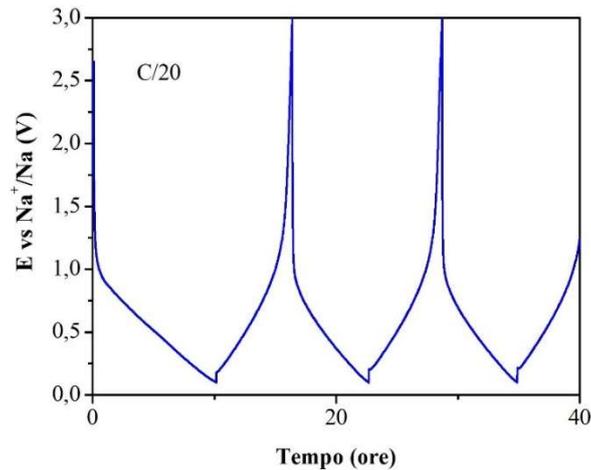
La voltammetria ciclica è stata condotta in un intervallo di potenziale compreso tra 0.01 e 3 V vs Na<sup>+</sup>/Na ad una velocità di 0.1 mV s<sup>-1</sup> per 3 cicli. Analizzando in modo dettagliato il grafico (Figura 4.28), si osserva la presenza di 5 picchi: al primo ciclo notiamo un picco di riduzione irreversibile tra 0.25-0.9 V che scompare nei cicli successivi, esso è attribuibile alla decomposizione dell'elettrolita e alla conseguente formazione del SEI; si può notare come la formazione del SEI sia molto meno intensa e pronunciata rispetto a quanto visto in cella al litio. Si evince poi una coppia reversibile di picchi (picco catodico a 0.01 V e corrispondente picco anodico a 0.2 V) relativa all'inserzione e alla de-inserzione degli ioni di sodio nella/dalla struttura del materiale attivo. Infine, si può visualizzare un'altra coppia di picchi, di cui quello

catodico centrato a 0.9 V e quello anodico meno evidente compreso tra 0.6 e 0.9 V; tale coppia di picchi è attribuibile all'inserzione/de-inserzione degli ioni sodio all'interno della componente grafenica della struttura turbostratica del materiale carbonioso ottenuto a basse temperature di pirolisi [42]. La CV dimostra un'ottima stabilità del materiale nei confronti dei processi elettrochimici che stanno avvenendo dal momento che tutti i picchi a parte il primo sono perfettamente sovrapposti.



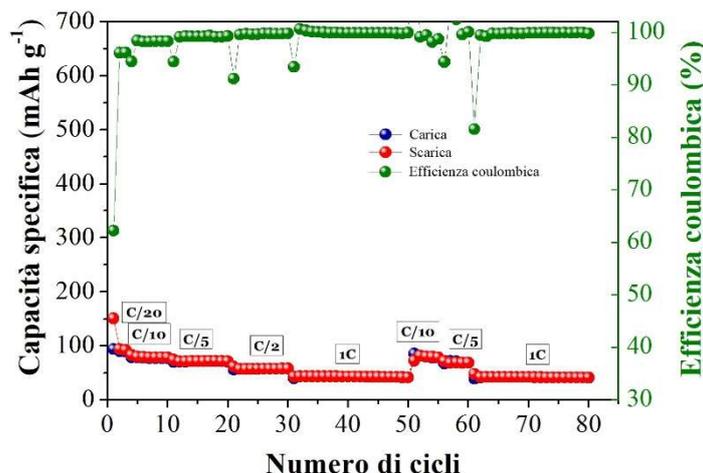
**Figura 4.28:** CV del campione HC-800 in cella al sodio.

In Fig. 4.29 è riportato il profilo galvanostatico del materiale HC-800 in cella al sodio, ottenuto a temperatura ambiente nell'intervallo di potenziale compreso tra 0.1 e 3 V ad un regime di corrente pari a  $C/20$  ( $1C = 300 \text{ mAh g}^{-1}$ ). I profili rappresentati possiedono tutti un andamento costante, in aggiunta non è presente un plateau nell'intervallo di potenziale considerato. Ogni ciclo presenta un cambiamento di pendenza a partire da 1 V, caratteristico dell'inserzione reversibile degli ioni sodio nella struttura turbostratica con domini grafenici del materiale carbonioso.



**Figura 4.29:** Profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-800 in cella al sodio.

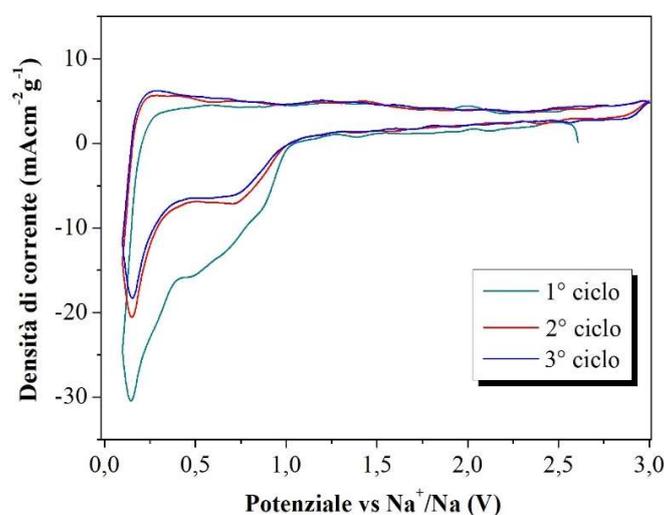
Per concludere la caratterizzazione elettrochimica relativa al campione HC-800, si riportano i valori di capacità specifica e di efficienza Coulombica corrispondente ad ogni ciclo (Figura 4.30). Nel grafico sono illustrati complessivamente 80 cicli, eseguiti a diversi regimi di corrente secondo lo stesso ordine delle celle al litio al fine di ottenere risultati comparabili. Da un confronto con i risultati precedenti relativi allo stesso campione testato in cella al litio, si evince una significativa diminuzione di capacità specifica sia a bassi regimi di corrente, che a regimi di corrente progressivamente più severi; inoltre il materiale perde parte della capacità originale a causa della formazione del SEI, seppur in misura minore rispetto che in cella al litio. Sebbene le prestazioni elettrochimiche non siano al livello di quelle manifestate con il litio, il materiale dimostra comunque un'ottima stabilità nei confronti dei processi elettrochimici, infatti l'efficienza Coulombica raggiunge valori prossimi al 99% per la maggior parte dei cicli. Un'ulteriore caratteristica positiva da evidenziare è l'attitudine del materiale a garantire la stessa capacità specifica in corrispondenza di correnti equivalenti, infatti è possibile notare che al termine dei cicli a 1C, non solo viene completamente recuperata la capacità posseduta precedentemente a C/10, ma si denota in aggiunta un leggero aumento e ciò indica un'ottima stabilità del materiale. I risultati ottenuti in cella al sodio sono assolutamente interessanti e dimostrano la possibilità di utilizzare questi materiali a matrice carboniosa, ottenuti da riconversione di scarti, in sistemi di accumulo dell'energia efficienti e a basso costo.



**Figura 4.30:** Misura di ciclazione galvanostatica in cella al sodio del campione HC-800, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

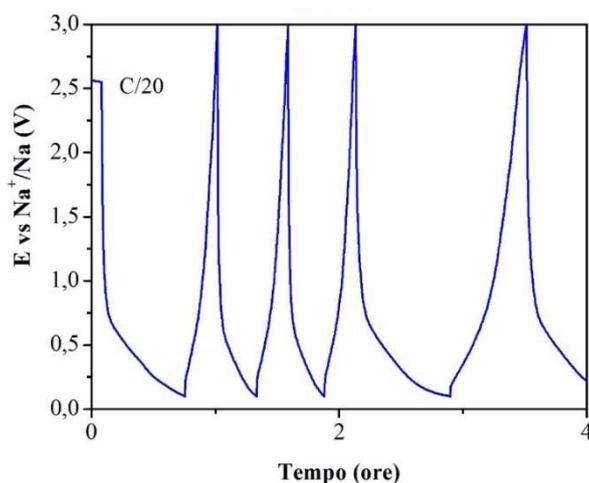
#### Campione HC-2200

La voltammetria ciclica in cella al sodio relativa al campione HC-2200, riportata in Fig. 4.31, si distingue in maniera significativa rispetto a quella del campione precedente. Osservando il grafico non solo si denota una drastica diminuzione della densità di corrente raggiunta (per visualizzare al meglio il grafico è stata modificata la scala dell'asse y), ma anche una variazione rilevante tra il primo ciclo ed i cicli successivi. Complessivamente è presente un picco di riduzione irreversibile tra 0.5-1 V, il quale è stato attribuito alla formazione del SEI e due picchi in corrispondenza di 0.1 V, uno catodico e uno anodico, caratteristici dell'inserzione dello ione sodio per lo più in difetti cristallografici del materiale attivo [43]. Dal seguente grafico si evince che il materiale non supporta l'inserzione reversibile del sodio all'interno dei domini grafittici.

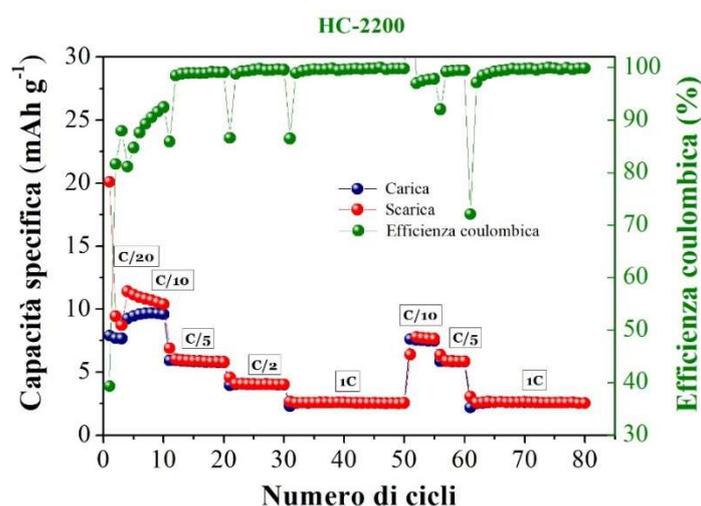


**Figura 4.31:** CV del campione HC-800 in cella al sodio.

La ciclazione galvanostatica è stata effettuata in maniera analoga al primo campione, per 80 cicli utilizzando diverse correnti (Figura 4.32 e 4.33). È opportuno specificare che dal momento che i seguenti risultati sperimentali sono molto diversi dai precedenti, è stata modificata la scala dei grafici relativa al tempo e alla capacità specifica, la quale è infatti pari ad 1/10 di quella riportata per HC-800. Tale risultato non deve tuttavia stupire vista la microstruttura parzialmente grafittica di questo campione, che è noto essere inefficace alla ciclazione reversibile del sodio.



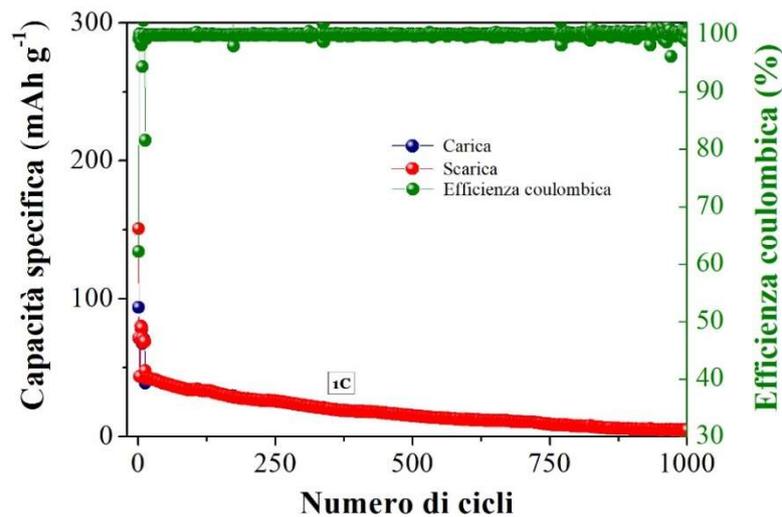
**Figura 4.32:** Profili galvanostatici (potenziale rispetto al tempo) del campione HC-2200 in cella al sodio.



**Figura 4.33:** Misura di ciclazione galvanostatica in cella al sodio del campione HC-2200, ottenuta a temperatura ambiente e vari regimi di corrente (da C/20 a 1C) per 80 cicli.

### Test ad elevato numero di cicli

Le prestazioni di HC-800 in termini di service life sono state valutate anche in celle al sodio, sottoponendo il materiale ad una ciclazione galvanostatica della durata di 1000 cicli a diversi regimi di corrente (Figura 4.34), analogamente ai test effettuati in cella al litio (Figura 4.25). Dai risultati riportati si osserva la completa caduta della capacità specifica al ciclo 1000. Chiaramente, questo non è un risultato ottimale, ma occorre tener conto che lo ione sodio ha un volume notevolmente superiore allo ione litio e questo chiaramente porta ad una più rapida degradazione del materiale con il progredire dei cicli, soprattutto ad elevati regimi di correnti. Ciò comunque non va ad inficiare le buone caratteristiche del materiale attivo nei confronti dell'inserzione degli ioni sodio, materiale le cui promettenti caratteristiche rimangono valide soprattutto a seguito di una opportuna ottimizzazione della struttura che vada a migliorarne la stabilità.



**Figura 4.34:** Misura di ciclazione galvanostatica in cella al sodio del campione HC-800, ottenuta a temperatura ambiente per 1000 cicli.

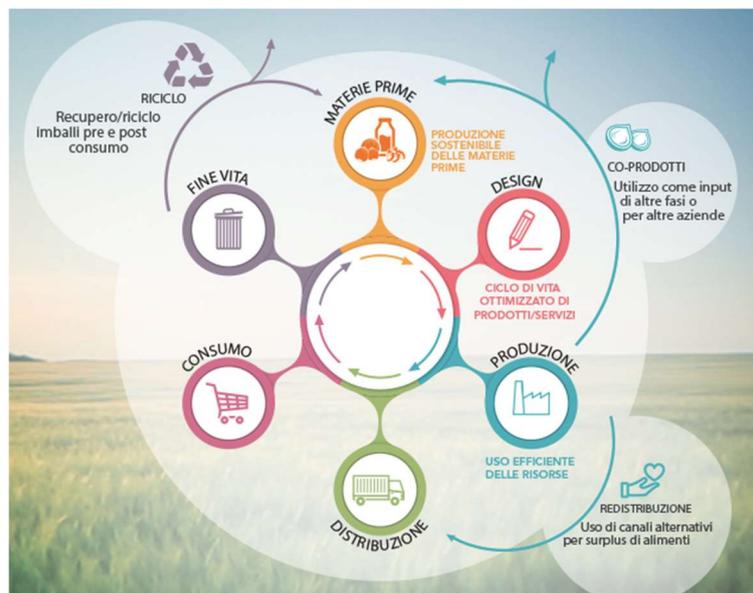
## 5. Valutazione del ciclo di vita dei materiali (LCA)

Nell'industria agroalimentare i gusci di nocciola rientrano in una categoria di materiali denominata "biomassa", ovvero un insieme di sostanze destinate alla produzione di energia, attraverso processi di tipo termochimico o biochimico. Generalmente, la biomassa può avere natura residuale o non residuale, nel primo caso è costituita da scarti di lavorazione, mentre nel secondo caso deriva da apposite colture. Indipendentemente dalla tipologia di appartenenza, l'interesse nei confronti di questa risorsa è aumentato considerevolmente nel tempo, dal momento che costituisce una fonte di energia estremamente versatile dalla quale è possibile ricavare energia termica, elettrica e combustibili [44].

Questa versatilità non costituisce l'unico punto a favore, la biomassa è infatti una fonte ampiamente disponibile, ma soprattutto rinnovabile. Per sua natura è una risorsa distribuita su quasi tutto il pianeta, in quanto, da una parte è disponibile come residuo da attività agricole o industriali, dall'altra può essere prodotta localmente su terreni dedicati. Il suo contributo al mercato energetico, tuttavia, è il risultato di un'efficiente valorizzazione della propria componente energetica, nonché di un capace studio del territorio, del mercato dei combustibili alternativi alla biomassa e delle esigenze energetiche locali [45]. Un attento sfruttamento di questa risorsa potrebbe apportare una serie di benefici dal punto di vista ambientale; in particolare, si potrebbe ridurre la dipendenza dai combustibili fossili, diversificando le fonti di approvvigionamento energetico, e risolvendo le problematiche ambientali legate allo smaltimento di tali residui in discarica.

In definitiva, benché alcune tipologie di biomassa siano in grado di apportare realmente numerosi benefici dal punto di vista energetico e ambientale, l'effettivo impiego dei gusci di nocciola come eco-combustibile è un argomento per alcuni aspetti controverso. Ad oggi, infatti, questo prodotto di scarto viene utilizzato perlopiù in impianti per la co-generazione di calore situati nella zona di produzione, mentre raramente viene sfruttato per il riscaldamento domestico o pubblico. Dal punto di vista economico, infatti, è un prodotto conveniente, ha un costo inferiore rispetto al pellet tradizionale (costituito da scarti di lavorazione del legno), tuttavia è difficilmente reperibile se non durante specifici periodi dell'anno, essendo a produzione stagionale. Inoltre, il potere calorifero dei gusci di nocciola è sensibilmente più basso rispetto a quello di un pellet di buona qualità ( $5000 \text{ Kcal kg}^{-1}$  contro  $4200 \text{ Kcal kg}^{-1}$  [46]). Date queste premesse, è evidente che l'impiego dei gusci di nocciola esclusivamente

come fonte di combustibile, non sembra rappresentare la soluzione migliore se non a livello di sfruttamento in situ di questa risorsa.



**Figura 5.1:** Modello di economia circolare proposto da Ferrero [47].

Trovare una metodologia efficiente di riutilizzo degli scarti di produzione dell'industria agroalimentare costituisce ad oggi un elemento chiave per la realizzazione della cosiddetta "economia circolare", ovvero un modello di economia progettata per auto-rigenerarsi, e sostituire il classico modello di consumo lineare (Figura 5.1). Già diverse aziende, tra cui l'importante gruppo piemontese Ferrero supportano quest'idea di economia circolare, tramite diversi progetti volti al miglioramento della gestione delle principali risorse utilizzate, nello specifico materie prime alimentari, materiali di imballaggio e energia [47]. Nel 2013, l'azienda ha infatti lanciato il progetto FER-Way (Ferrero Environmental Responsibility Way), il quale si occupa di promuovere, a livello europeo, quattro diversi aspetti tra cui: la gestione efficiente delle risorse, l'abbattimento delle emissioni, la riduzione dei rifiuti prodotti e la tutela dell'ecosistema naturale. Un ulteriore progetto che ha riscosso un significativo interesse è il progetto ECOPAPER, coordinato anch'esso dalla Ferrero, in collaborazione con l'azienda finnico-svedese Stora-Enso e l'azienda tedesca Papiertechnische Stiftung, cofinanziato al 50% dal programma UE Ecoinnovation [48]. Tale progetto valuta la possibilità di sostituire parzialmente le fibre di cellulosa utilizzate nella produzione di cartone da imballaggio, con materiali di scarto dell'industria dolciaria, quali i gusci di nocciola e le fave di cacao. Gli studi hanno dimostrato che il macinato di nocciola si presta molto bene a sostituire la cellulosa vergine, specialmente nello strato intermedio del cartone, in quanto garantisce al materiale uno spessore maggiore, che ne aumenta la rigidità da piegatura (fattore essenziale nel packaging).

In definitiva, secondo alcuni esperti, l'adozione di questo progetto porterebbe a riutilizzare il 50% dei rifiuti dolciari per produrre fino ad un milione e mezzo di carta, ogni anno [49].

È dunque evidente che, in uno scenario futuro sempre più orientato verso un'economia sostenibile, nel rispetto dell'ambiente e delle materie prime, i risultati ottenuti in questa tesi costituiscono la possibilità di ritrovare in un prodotto considerato di scarto, un valore aggiunto in un ambito di ricerca molto attuale, come quello delle batterie, dispositivi ai quali si “chiede” di rivoluzionare il futuro del nostro pianeta contribuendo in maniera preponderante alla svolta “green” in termini tecnologici ed ambientali.



## 6. Conclusioni

Le batterie a ioni litio occupano una posizione privilegiata tra gli accumulatori elettrochimici ad oggi più diffusi e utilizzati nel mercato dell'elettronica di consumo e dell'autotrasporto elettrico, grazie all'elevata densità d'energia e capacità specifica, la lunga service life (superiore a 1000 cicli di carica e scarica) e, in ultimo, la struttura compatta e leggera. I sistemi attualmente commercializzati sono costituiti, nella maggior parte dei casi, da un anodo a base di grafite, un composto dalle proprietà uniche in termini di capacità, ciclabilità e potenziale operativo. La grafite infatti, grazie alla particolare struttura a strati è in grado di intercalare e de-intercalare facilmente gli ioni litio tra i piani di grafene, ed è un materiale ampiamente disponibile in natura e a basso costo. I problemi principali della grafite sono rappresentati da una bassa diffusività degli ioni nella struttura che ne limita l'impiego ad alte correnti, e il suo basso potenziale operativo che è di soli 10 mV superiore rispetto a quello di deposizione del litio metallico, il che può portare, soprattutto durante cicli rapidi di carica/scarica, alla formazione di dendriti di litio in grado di collegare tra loro anodo e catodo e, dunque, di provocare un cortocircuito interno alla cella [41]. Inoltre, per quanto riguarda le batterie a ioni sodio, la grafite non costituisce una soluzione adottabile in quanto non è in grado di intercalare reversibilmente gli ioni sodio che possiedono un raggio ionico superiore rispetto a quello del litio [31].

Proprio in quest'ottica si colloca la presente tesi di laurea, che si propone come obiettivo quello di preparare materiali carboniosi attraverso la riconversione termica di scarti dell'industria agroalimentare, nello specifico gusci di nocciola, da utilizzare come materia attiva in sostituzione alla grafite in elettrodi per accumulatori elettrochimici a ioni litio e sodio. Lo studio sperimentale si è focalizzato sulla preparazione dei materiali carboniosi a partire dai gusci grezzi, senza alcun pretrattamento, utilizzando differenti procedure di pirolisi, e sulla loro successiva caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica, allo scopo di valutare l'influenza di parametri di processo come la temperatura e la durata del trattamento sulle proprietà e prestazioni del materiale.

Sono state adottate due differenti temperature per il processo di carbonizzazione, ovvero 810 °C e 2200 °C, lo stesso dicasi per la durata del trattamento termico, compreso tra 1 e 8 ore. L'analisi morfologico-strutturale, condotta attraverso l'utilizzo di tecniche quali XRD, Raman e SEM non ha messo in luce differenze significative tra il campione trattato a 810 °C per un'ora e quello trattato alla stessa temperatura per un tempo più prolungato, infatti sia la diffrazione

a raggi X, che la spettroscopia Raman, hanno confermato la presenza di una struttura prevalentemente amorfa del tipo “hard carbon”. Al contrario, come ci si poteva aspettare, l’incremento della temperatura di pirolisi da 810 a 2200 °C ha inciso sulla struttura del materiale, infatti sia l’analisi XRD che quella Raman hanno evidenziato l’aumento della fase grafite, pur rimanendo abbondanti i domini di tipo amorfo e la presenza di difetti e disomogeneità. Tramite le analisi al SEM, si è visualizzata la morfologia superficiale dei diversi campioni, che risulta caratterizzata per la maggior parte da un insieme di cavità interconnesse di forma sferica o al più ellittica e da microfibre. Una morfologia differente viene presentata dal campione che ha subito il trattamento CVD, infatti per questo campione sono state riscontrate delle strutture nanometriche, simili a nanofibre, a conferma dell’effettiva riuscita del trattamento, il cui intento era proprio quello di far condensare sulla superficie i gas prodotti dalla pirolisi.

Le misure di voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica hanno dimostrato significative differenze tra i vari materiali, soprattutto tra il campione trattato a 810 °C e quello trattato a più alta temperatura, sia in termini di meccanismo di inserzione del litio e del sodio nella struttura, che dal punto di vista delle prestazioni elettrochimiche. Nel primo campione, con microstruttura prevalentemente amorfa, gli ioni litio vengono accumulati esclusivamente nelle cavità del materiale attraverso un processo di tipo prevalentemente pseudocapacitivo, diversamente dal campione a prevalenza grafite, in cui si osserva l’intercalazione degli ioni principalmente tra i piani di grafene. Differente è il comportamento nei confronti dello ione sodio; il campione trattato a 810 °C dimostra, infatti, un ulteriore meccanismo di inserzione degli ioni sodio all’interno della componente grafenica della struttura turbostratica, mentre il campione grafite, come ci si aspettava, non supporta affatto l’inserzione del sodio tra i piani di grafene.

L’analisi delle prove sperimentali effettuate su scala di laboratorio ha mostrato che le prestazioni elettrochimiche del materiale attivo in termini di capacità specifica migliorano al diminuire della temperatura di carbonizzazione, nonché a seguito di un ulteriore trattamento CVD. La motivazione di questo comportamento è da ricercare nella microstruttura che risulta essere completamente amorfa e nettamente differente da quella ottenuta tramite il trattamento ad elevata temperatura, di carattere perlopiù grafite. Questo risultato ci ha permesso dunque di sconsigliare l’utilizzo di elevate temperature per la preparazione di materiale elettrodi nelle condizioni di laboratorio adottate, ovvero in assenza di un trattamento dei gusci di nocciola precedente alla carbonizzazione. Diversamente, la scelta di effettuare un trattamento CVD, in contemporanea alla pirolisi, apporta significativi benefici non solo in termini di conducibilità

elettronica e di capacità specifica del materiale, ma consente anche di recuperare una frazione importante di materia (composti oleosi, composti volatili, etc.) che altrimenti verrebbe persa attraverso i fumi.

Sebbene le prestazioni raggiunte dai campioni studiati non siano pari a quelle della grafite o di altri hard carbon riportati ad oggi in letteratura [50], risulta evidente come questo lavoro di tesi costituisca un punto di partenza importante verso lo sviluppo di nuovi materiali attivi a partire dalla rivalorizzazione di scarti, materiali attivi che, garantendo elevate prestazioni, a basso costo e bassissimo impatto ambientale, risultano fondamentali in uno scenario futuro sempre più orientato verso un'economia sostenibile, nel rispetto dell'ambiente e delle materie prime.



## Bibliografia

- [1] Gerbaldi C., 2003, Mesoporous materials and nanostructured  $\text{LiFePO}_4$  as cathodes for secondary Li-ion batteries: synthesis and characterization, *Ph. D. tesi*, Politecnico di Torino.
- [2] Tarascon J.M. e Armand M., 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414**, 359-367.
- [3] Whittingham M.S., 1976, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, **192**, 1126-1127.
- [4] Murphy D.W. e Carides J.N., 1979, Low voltage behavior of lithium/metal dichalcogenide topochemical cells, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 349-351.
- [5] Scrosati B., 1995, Challenge of portable power, *Nature*, **373**, 557-558.
- [6] Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P. J. e Goodenough J.B., 1980,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783-789.
- [7] Dunn B., Kamath H. e Tarascon J.M., 2011, Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices, *Science*, **334**, 928-935.
- [8] Yamaki J., 2009, Secondary batteries-lithium rechargeable systems, *Encyclopedia of electrochemical power sources*, 183-191.
- [9] Liu J., 2013, Addressing the Grand Challenges in Energy Storage, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 924-928.
- [10] Li Y., Lu Y., Zhao C., Hu Y., Titirici M., Li H., Huang X. e Chen L., 2017, Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage, *Energy Storage Mater.*, **7**, 130-151.
- [11] Slater M. D., Kim D., Lee E. e Johnson C.S., 2013, Sodium-ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 947-958.
- [12] Ellis B.L., Kyu T.L. e Nazar L.F., 2010, Positive Electrode Materials for Li-ion and Li-Batteries, *Chem. Mater.*, **22**, 691-714.
- [13] Tang Y., Zhang Y., Li W., Ma B. e Chen X., 2015, Rational materials design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 5926-5940.
- [14] Xia Y., Zhou Y., e Yoshio M., 1997, Capacity Fading on Cycling of 4 V Li /  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593-2600.
- [15] Scrosati B. e Garche J., 2010, Lithium Batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, **195**, 2419-2430.
- [16] Patoux S., Daniel L., Bourbon C., Lignier H., Pagano C., Le Cras F., Jouanneau S. e Martinet S., 2009, High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application, *J. Power Sources*, **189**, pp. 344-352.
- [17] Julien C.M., Mauger A., Zaghbi K. e Groult H., 2014, Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Inorganics*, **2**, 132-154.
- [18] Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E. e Novak P., 1998, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, **10**, 725-763.
- [19] Deng D., Kim M.G., Lee Y.L. e Cho J., 2009, Green energy storage materials: Nanostructured  $\text{TiO}_2$  and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 818-837.
- [20] Ohzuku T., Ueda A. e Yamamoto N., 1995, Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431-1435.

- [21] Whang D., Choi D., Li J., Yang Z., Nie Z., Kou R., Hu D., Wang C., Saraf L.V., Zhang J., Aksay I.A. e Liu J., 2009, Self-Assembled TiO<sub>2</sub>–Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion, *ACS Nano*, **3**, 907–914.
- [22] Lambert A., Garino N., Sacco A., Bianco S., Chiodoni A. e Gerbaldi C., 2015, As-grown vertically aligned amorphous TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as high-rate Li-based micro-battery anodes with improved long-term performance, *Electrochim. Acta*, **151**, 222-229.
- [23] Meutzner F. e De Vivanco M., 2014, Electrolytes - Technology review, *Electrochem. Storage Mater.*, **1597**, 185-195.
- [24] Quartarone E. e Mustarelli P., 2011, Electrolytes for solid state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 2525-2540.
- [25] Zhang S.S., 2007, A review on the separators of liquid electrolytes Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **164**, 351-354.
- [26] Orendorff. C.J., 2012, The role of separators in lithium-ion cell safety, *Electroche. Soc. Interface*, **21**, 61-65.
- [27] Qiu L., Shao Z., Wang D., Wang F., Wang W. e Wang J., 2014, Novel polymer Li-ion binder carboxymethyl cellulose derivative enhanced electrochemical performance for Li-ion batteries, *Carbohydr. Polym.*, **112**, 532-538.
- [28] Kundu D., Telaie E., Duffort V. e Nazar F.L., 2015, The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3431-3448,.
- [29] Ellis B.L. e Nazar L.F., 2012, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater.*, **16**, 168-177.
- [30] Whang Jang-Y., Myung Seung-T. e Sun Yang-K., 2017, Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3529-3614.
- [31] Bommier C. e Ji X., 2015, Recent Development on Anodes for Na-ion Batteries, *Isr. J. Chem.*, **55**, 486-507.
- [32] Vignarooban K., Kushagra R., Elango A., Badami P., Mellander B.E., Xu X., Tucker T.G., Nam C. e Kannan A.M., 2016, Current trend and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 2829-2846.
- [33] <https://www.buchi.com/it-it/products/laboratory-evaporation/fornetto-b-585-drying>, gennaio 2018.
- [34] [https://it.wikipedia.org/wiki/Legge\\_di\\_Bragg](https://it.wikipedia.org/wiki/Legge_di_Bragg), febbraio 2018.
- [35] Shrader B., 1995, Infrared and Raman spectroscopy-method and applications, *Weinheim VCH*.
- [36] [https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_elettronico](https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_elettronico), febbraio 2018.
- [37] Amelickx S., Dyck D.van, Landuyt J.van e Tendeloo G.van, 1997, Handbook of Microscopy-Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry, *VCH*.
- [38] Blasi C.D., Branca C., Galgano A. e Gallo B., 2015, Role of Pretreatments in the Thermal Runaway of Hazelnut Shell Pyrolysis, *Energy Fuels*, **29**, 2514-2526.
- [39] Agarkara S., Yadav P., Fernandes R., Kothari D., Suryanwanshi A. e Ogale S., 2016, Minute-made activated porous carbon from agro-waste for Li-ion battery anode using a low power microwave oven, *Electrochim. Acta*, **212**, 535–544.
- [40] Zheng F., Liu D., Xia G., Yang Y., Liu T., Wu M. e Chen Q., 2017, Biomass waste inspired nitrogen-doped porous carbon materials as high-performance anode for lithium ion batteries, *J. Alloys and Compd.*, **693**, 1197-1204.
- [41] Etacheri V. e Hong C.N., 2015, Upcycling of Packing-Peanuts into Carbon Microsheet Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 11191–11198.

- [42] Wahid M., Gawli Y., Puthusseri D., Kumar A., Shelke M.V. e Ogale S., 2017, Nutty Carbon: Morphology Replicating Hard Carbon from Walnut Shell for Na Ion Battery Anode, *ACS Omega*, **2**, 3601–3609.
- [43] Hong Kun-L., Qie L., Zeng R., Yi Zi-G., Zhang W., Wang D., Yin W., Wu C., Fan Qing-J., Zhang Wu-X. e Huang Yun-H., 2014, Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 12733–12738.
- [44] <http://www.provincia.torino.gov.it/ambiente/file-storage/download/energia/pdf/biomassa.pdf>, febbraio 2018.
- [45] <http://www.amgacalore.it/FILE/News/capitolo%204.pdf>, febbraio 2018
- [46] <http://www.eco-combustibili.it/index.php/prodotti/gusci-di-nocciole>, febbraio 2018.
- [47] <https://www.ferrerocrs.com/il-pianeta/impronta-ecologica/impatto-ambientale>, febbraio 2018.
- [48] [http://www.ansa.it/piemonte/notizie/europa/2014/01/31/Progetto-Ue-in-Piemonte-usa-scarti-dolci-per-eco-imballaggi\\_b4e15381-94ed-11e3-9836-00505695d1bc.html](http://www.ansa.it/piemonte/notizie/europa/2014/01/31/Progetto-Ue-in-Piemonte-usa-scarti-dolci-per-eco-imballaggi_b4e15381-94ed-11e3-9836-00505695d1bc.html), febbraio 2018.
- [49] [http://www.pdc.minambiente.it/tcpdf/examples/pdf\\_progetto.php?nid=1337&lang=it](http://www.pdc.minambiente.it/tcpdf/examples/pdf_progetto.php?nid=1337&lang=it), febbraio 2018.
- [50] Tang W., Zhang Y., Zhong Y., Shen T., Wang X., Xia X. e Tu J., 2017, Natural biomass-derived carbons for electrochemical energy storage, *Mater. Res. Bull.*, **88**, 234-241.



## **Ringraziamenti**

Giunti alla conclusione di questo lavoro di tesi, è doveroso per me ringraziare alcune persone. Ringrazio innanzitutto i miei relatori, ovvero il Prof. Claudio Gerbaldi e la Dr.ssa Giuseppina Meligrana, i quali mi hanno guidato costantemente nel corso del lavoro sperimentale e di redazione della presente tesi. Ringrazio inoltre, il Dr. Pravin Jagdale che mi ha accompagnato sapientemente in alcuni passaggi chiave di questo lavoro e tutti i ricercatori del gruppo Game LaB, con i quali ho lavorato all'interno dei laboratori di ricerca.

Vorrei poi esprimere un immenso grazie a Luca, che ormai da più di quattro anni mi stimola quotidianamente e mi dà la forza necessaria a non arrendermi di fronte alle difficoltà che ho incontrato durante questo percorso. In ultimo, ma non per importanza, ringrazio la mia famiglia che da sempre mi sostiene nel modo migliore possibile, nonostante la distanza geografica che ci separa e i miei suoceri che, come una famiglia adottiva, si prendono cura di me giorno per giorno.