

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio e ottimizzazione di binder acquosi
per la produzione di elettrodi per celle
litio-ione di nuova generazione**



Relatore

dott. Daniele Versaci

Co-relatore

prof. Silvia Bodoardo

Candidato

Lorenzo Tamboia

Luglio 2024

Abstract

La rivoluzione tecnologica degli ultimi secoli è stata sostenuta dalla reazione di combustione, rendendo protagoniste dell'era industriale le fonti fossili come il petrolio, il carbone e il gas naturale. L'aumento di consapevolezza sui rischi ambientali quali il cambiamento climatico e l'aumento delle temperature globali provocati dall'emissione di gas serra come la CO₂, prodotta dal consumo intensivo delle risorse non rinnovabili, ha portato i vari Paesi a intraprendere una generale transizione verso la produzione di energia pulita. L'*Accordo di Parigi* del 2015, di conseguenza, prevede l'utilizzo di risorse energetiche rinnovabili come il sole e il vento così come trasporti a zero emissioni. Le batterie agli ioni di litio (LIB) si inseriscono perfettamente in questo contesto, in quanto versatili a seconda dell'applicazione finale. In base ai requisiti richiesti possono accumulare l'energia ottenuta da fonti intermittenti, o essere batterie che provvedono al funzionamento dei dispositivi portatili come cellulari, tablet e computer fino ad arrivare all'alimentazione dei veicoli elettrici (ibridi, plug-in o totalmente elettrici). Questa tecnologia, nonostante la rapida crescita a livello commerciale degli ultimi anni, presenta ancora alcune problematiche per quanto riguarda l'approvvigionamento di materiali critici, come il cobalto, e l'uso di sostanze tossiche e di elevato impatto ambientale per la produzione degli elettrodi, specialmente considerando che il mercato delle LIB è in rapida crescita. Il presente lavoro di tesi si concentra sul selezionare "binder", ovvero leganti non nocivi ed ecocompatibili, solubili in acqua, che hanno la funzione di mantenimento strutturale e miglioramento delle proprietà dell'elettrodo. Questi hanno il potenziale vantaggio di sostituire il binder attualmente commercialmente più utilizzato, il fluoruro di polivinilidene (PVdF), che viene generalmente impiegato in combinazione con solvente organico, il N-metil-2-pirrolidone (NMP), il quale risulta essere tossico e teratogeno. I diversi binder (alginato di sodio, gomma tragacanth, carbossimetilcellulosa di sodio e carrageenan) sono stati prodotti mantenendo fissi i parametri operativi per garantire la replicabilità e compiendo misure di pH e reologiche. Queste ultime sono necessarie per scartare a priori i binder con valori che non rientrano nei range adatti e che quindi possono dar luogo a incompatibilità con il materiale attivo o a incapacità di miscelazione e stesa sul collettore di corrente. La scelta del binder acquoso più adatto è stata effettuata studiando le caratteristiche elettrochimiche della sua combinazione con un composto di silicio/grafite come materiale attivo, che rappresenta la nuova generazione di materiali anodici, e con il carbon black come elemento conduttivo. Gli anodi sono stati inseriti all'interno di celle a due elettrodi in configurazione semi-cella di tipo coin-cell e in celle a tre elettrodi. Le celle sono state infine sottoposte a differenti tecniche di analisi elettrochimica (ciclazioni galvanostatiche, voltammetria ciclica, impedenze...). Il lavoro di tesi si è imperniato sull'ottimizzazione e conseguente mantenimento di parametri di miscelazione e produzione degli elettrodi, protocolli di ciclazione e tecniche di analisi, per permettere un confronto sistematico tra le varie repliche di celle. Infine, si è valutato un possibile utilizzo combinato di uno dei binder selezionati con l'acido poliacrilico litiato all'interno dello stesso elettrodo a diversi rapporti di percentuale in peso, mantenendo costante la percentuale in peso complessiva relativa al legante (3% in peso). Inoltre, utilizzando un modello predittivo di design of experiment si è ottimizzato, in base ai dati forniti, il rapporto della percentuale in peso della combinazione del binder selezionato e del LiPAA più performante.

Indice

Indice delle figure	III
Indice delle tabelle	IX
1. Introduzione	1
2. Batterie agli ioni di litio	3
2.1 Tecnologia Litio-ione: i componenti della cella	9
2.1.1 Anodo	9
2.1.2 Catodo	11
2.1.3 Elettrolita e separatore poroso	14
2.1.4 Binder	15
2.1.5 Ottimizzazione della manifattura degli elettrodi e riciclo	16
2.2 Obiettivo della Tesi	19
3. Materiali d'interesse	21
3.1 SiO _x /C	21
3.1.1 Struttura, preparazione e comportamento elettrochimico	22
3.1.2 Problematiche del meccanismo di litiazione/delitiazione	23
3.2 Binder solubili in acqua	24
3.2.1 Caratteristiche binder utilizzati	25
3.3 Elettrolita: LiPF ₆ 1M in EC:DEC (50:50 w/w) + 2% VC + 10% FEC	29
4. Metodi sperimentali	33
4.1 Definizione della percentuale ottimale di binder	33
4.1.1 Monitoraggio pH	34
4.1.2 Sintesi del LiPAA	34
4.1.3 Proprietà reologiche	35
4.2 Preparazione elettrodi	36
4.2.1 Composizione dello slurry	36
4.2.2 Miscelazione dello slurry	37
4.2.3 Stesa dell'anodo	38
4.2.4 Campionamento degli elettrodi	41
4.2.5 TGA e FESEM degli elettrodi	42
4.3 Assemblaggio delle celle	42
4.3.1 Celle a due elettrodi: coin cell	43
4.3.2 Celle a tre elettrodi: T-cell	44
4.4 Caratterizzazione elettrochimica	45
4.5 Design of experiment (DoE)	48
5. Risultati e discussioni	51
5.1 Binder acquosi	52
5.1.1 Caratterizzazione chimica	52
5.1.2 Caratterizzazione elettrochimica	55

5.2	Morfologia del SiO _x /C	58
5.3	Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle con elettrodi contenenti ALG, TG e CMC 2200	59
5.3.1	Preparazione degli slurries anodici	59
5.3.2	Analisi di voltammetria ciclica sugli elettrodi contenenti i differenti binder	66
5.3.3	Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti alginato	68
5.3.4	Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti tragacanth	74
5.3.5	Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti carbossimetilcellulosa	78
5.3.6	Analisi e confronto delle resistenze interne delle semi-celle tramite PEIS	81
5.3.7	Confronto tra elettrodi contenenti ALG, TG e CMC2200	84
5.4	Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle con elettrodi contenenti ALG, LiPAA, LiPAA+ALG (50:50), LiPAA+ALG (33:66) e LiPAA+ALG (66:33)	86
5.4.1	Preparazione degli slurries anodici	87
5.4.2	Analisi di voltammetria ciclica sugli elettrodi contenenti i differenti binder	95
5.4.3	Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti acido poliacrilico litiato	97
5.4.4	Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti la miscela 50:50	100
5.4.5	Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti la miscela 33:66	103
5.4.6	Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti la miscela 66:33	106
5.4.7	Analisi e confronto delle resistenze interne delle semi-celle tramite PEIS	109
5.4.8	Confronto tra elettrodi contenenti differenti rapporti di LiPAA e ALG	112
5.4.9	DoE per l'individuazione dell'optimum	113
6.	Conclusioni	124
7.	Appendice	126
7.1	Protocolli	126
7.2	Lista semi-celle	128
7.3	PEIS	129
7.4	Lista sigle	136
	Bibliografia	138
	Ringraziamenti	145

Indice delle figure

Figura 1-1: Caratteristiche specifiche delle differenti tipologie di batterie. Figura tratta da [4].	2
Figura 2-1: Illustrazione del principio di funzionamento di una cella agli ioni di litio. Figura tratta da [6].	4
Figura 2-2: Notazione corretta per i limiti di potenziale positivo e negativo per la stabilità dell'elettrolita e i livelli di energia HOMO e LUMO. Figura tratta da [7].	6
Figura 2-3: Potenziale vs. capacità di materiali per l'anodo e il catodo nelle LIBs. Figura tratta da [6].	7
Figura 2-4: Illustrazione schematica di KPIs (sinistra) e aspetti di sostenibilità (destra) delle LIBs. Figura tratta da [1].	8
Figura 2-5: Ciclo vita dei materiali e dei componenti delle LIBs. Figura tratta da [1].	9
Figura 2-6: Principali step produttivi di entrambi i tipi di materiali a base di grafite. Figura tratta da [1].	10
Figura 2-7: Struttura a strati della grafite con intercalazione di atomi di Li. Figura tratta da [12] con modifiche.	10
Figura 2-8: Densità energetica vs energia specifica di materiali catodici per le LIBs. Figura tratta da [1].	12
Figura 2-9: Struttura a strati (LiMO_2), a spinello (LiMn_2O_4) e a olivina (LiFePO_4). Figura tratta da [12] con modifiche.	12
Figura 2-10: Schema del processo di fabbricazione degli elettrodi con i vari step tra cui miscelazione dello slurry, applicazione sul collettore di corrente, essiccazione e recupero del solvente e relativi vantaggi dell'uso dell'acqua invece del NMP. Figura tratta da [25].	17
Figura 2-11: Schema del processo di riciclo delle LIBs, il LithoRec. Figura tratta da [1].	18
Figura 3-1: Illustrazione schematica dei materiali anodici a base di Si dalla prospettiva industriale (a sinistra) e di laboratorio (a destra). Figura tratta da [32].	22
Figura 3-2: (a) Curve di capacità di carica-scarica, (b) rate capability e (c) prestazioni a lunghe ciclazioni. Figura tratta da [35].	23
Figura 3-3: Abbattimento dei costi (A) e del consumo energetico (B) delle varie fasi del processo di produzione degli elettrodi dovuto all'utilizzo di binder acquosi. Figura tratta da [43].	25
Figura 3-4: L'arbusto Astragalus (a sinistra) e scaglie di tragacanth (a destra).	26
Figura 3-5: Struttura chimica degli acidi mannuronico (sinistra) e guluronico (destra) che compongono il sodio alginato. Figura tratta da [45] con modifiche.	27
Figura 3-6: Struttura del disaccaride dell'unità ripetente della carrageenan. Figura tratta da [46].	27
Figura 3-7: Sodium Carboxymethyl Cellulose. Figura tratta da [51].	28
Figura 3-8: Comparazione delle prestazioni di ciclazione tra anodo a base di Si con e senza VC nell'elettrolita. Figura tratta da [60].	30

Figura 3-9: Rappresentazione dei due additivi elettrolitici utilizzati nel presente lavoro di tesi. Figura tratta da [61] con modifiche.....	31
Figura 4-1: Aumento consequenziale della percentuale in peso del binder Tragacanth in soluzione acquosa.....	34
Figura 4-2: pHmetro utilizzato per le misurazioni con soluzioni di calibrazione (verde pH = 7, rossa pH = 4.01, blu pH = 10) e liquido per la conservazione (KCl 3M).....	34
Figura 4-3: Reometro MCR 302.....	36
Figura 4-4: Esempio di miscelazione dello slurry a 2200 rpm. Il miscelatore è un agitatore meccanico ad asta con display LED modello AM20-D di ARGOLab®. Utilizzato con elica che permette un flusso assiale con suzione verso l'alto e la comparsa localizzata di forze di taglio.	38
Figura 4-5: Strumento per l'applicazione dello slurry su supporto (modello AB4120 della TQC Sheen®) e doctor blade tarato.....	39
Figura 4-6: Stufa UTF55® Memmert.....	40
Figura 4-7: Stesa dopo l'essiccazione in forno e il campionamento della prima parte.	40
Figura 4-8: Insieme di apparecchiature per il trattamento di elettrodi e separatori costituita dal fornello programmabile Buchi® Glass Oven B-585 (davanti) e la pompa da vuoto modello Buchi® V-300 (dietro).....	41
Figura 4-9: GloveBox.....	43
Figura 4-10: Componenti che costituiscono una half-cell, nel presente lavoro di tesi si è aggiunto uno spacer da 0.5 mm di spessore anche tra il working electrode (elettrodo su cui focalizziamo il nostro studio) e il case positivo. Figura tratta da [71].	44
Figura 4-11: Esempio di cella a 3 elettrodi con i suoi componenti. Immagine tratta da [72].	45
Figura 4-12: Galvanostato multicanale BT-2000® della Arbin Instrument (a sinistra) e potenziostato multicanale VSP-3e® della Biologic (a destra).....	46
Figura 4-13: Circuiti equivalenti in relazione alle PEIS ottenute.	47
Figura 4-14: Esempio di protocollo di ciclazione galvanostatica eseguito su semicella SiOx/C con LiPAA vs. Li in un range di valori di potenziale tra 0.01 V e 1.5 V (curva arancione), a differenti C-rates.	48
Figura 5-1: Screening dei binder in becher da 5 mL, realizzati con ancoretta e miscelatore magnetico. Sono riportati l'ALG (in alto), il CG (in mezzo) e il TG (in basso) con le relative percentuali in peso del legante in soluzione acquosa.....	53
Figura 5-2: Grafici relativi al comportamento reologico di ALG, TG, CG e CMC2200.	55
Figura 5-3: Illustrazione della corrente rilevata in un range [-4,4] mA di ALG, TG e CMC2200 con (a), (c), e (e) rispettivamente. Nelle figure (b), (d) e (f) è stato realizzato un ingrandimento per un range [-0.02,0.02] mA di corrente dei binder corrispettivi per visualizzare i picchi.....	56
Figura 5-4: Confronto CV tra ALG, TG e CMC al secondo ciclo (a sinistra) e al quinto ciclo (a destra).....	57
Figura 5-5: Applicazione dello slurry costituito da CG al 4% in peso su foglio di rame.	57

Figura 5-6: Curva ottenuta dall'analisi termogravimetrica effettuata sul materiale attivo SiOx/C.....	58
Figura 5-7: Immagini ottenute al FESEM del SiOx/C con ingrandimento 5k (a sinistra) e 50k (a destra).....	59
Figura 5-8: Suddivisione di una stesa presa a titolo di esempio in inizio (I), metà (II) e fine (III).	61
Figura 5-9: Stesa (a) e campionamento (b) di SiOx/C+ALG.	62
Figura 5-10: Stesa (a) e campionamento (b) di SiOx/C+TG.	63
Figura 5-11: Stesa (a) e campionamento (b) di SiOx/C+CMC 2200.....	64
Figura 5-12: Distribuzione gaussiana relativa alle masse degli elettrodi della stesa di SiOx/C+ALG (a), SiOx/C+TG (b) e SiOx/C+CMC2200 (c).	65
Figura 5-13: Confronto di ingrandimento 2k al FESEM tra elettrodi di SiOx/C+ALG (a), SiOx/C+TG (b) e SiOx/C+CMC2200 (c) e 10k di SiOx/C+ALG (d), SiOx/C+TG (f) e SiOx/C+CMC2200 (g).	66
Figura 5-14: Voltammetria ciclica degli elettrodi contenenti ALG (a), TG (b) e CMC2200 (c) con correnti normalizzate.	68
Figura 5-15: Confronto CV tra elettrodi con ALG, TG e CMC2200 al secondo ciclo (a sinistra) e al quinto ciclo (a destra).	68
Figura 5-16: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semicelle con elettrodi contenenti ALG.....	70
Figura 5-17: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti ALG studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	72
Figura 5-18: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di ALG4, identificata come la più rappresentativa della classe.....	73
Figura 5-19: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semicelle con elettrodi contenenti TG.....	75
Figura 5-20: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti TG studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	77
Figura 5-21: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di TG4, identificata come la più rappresentativa della classe.....	78
Figura 5-22: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semicelle di SiOx/C+CMC 2200.	79
Figura 5-23: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti CMC2200 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	80
Figura 5-24: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di CMC4, identificata come la più rappresentativa della classe.....	81
Figura 5-25: Diagramma di Nyquist pre-ciclazione della risposta di impedenza elettrochimica (a), circuito equivalente descrittivo (b) e calcolo della parte reale delle impedenze (c).....	82

Figura 5-26: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle tre semi-celle realizzata al termine del 5° ciclo (a sinistra) con la parte reale dell'impedenza (a destra).	83
Figura 5-27: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle tre semi-celle realizzata al termine del 50° ciclo (a sinistra) con la parte reale dell'impedenza (a destra).	84
Figura 5-28: Circuito equivalente descrittivo per le PEIS realizzate sulle semi-celle al 5° e 50° ciclo.	84
Figura 5-29: Confronto tra le curve medie della capacità specifica di carica delle tre classi di binder (a) e relativi parametri elettrochimici (b), (c) e (d).	85
Figura 5-30: Grafici relativi al comportamento reologico di ALG, LiPAA e le miscele con il rapporto della percentuale in peso del 50:50, 33:66 e 66:33.....	86
Figura 5-31: Voltammetria ciclica eseguita su LiPAA.	87
Figura 5-32: Stesa (a) e campionamento (b) di SiOx/C+LiPAA.	89
Figura 5-33: Stesa (a) e campionamento (b) di SiOx/C+50:50.....	90
Figura 5-34: Stesa (a) e campionamento (b) di SiOx/C+33:66.....	91
Figura 5-35: Stesa (a) e campionamento (b) di SiOx/C+66:33.....	92
Figura 5-36: Distribuzione gaussiana delle masse degli elettrodi prelevati dalla stesa di SiOx/C+LiPAA (a), SiOx/C+50:50 (b), SiOx/C+33:66 (c) e SiOx/C+66:33 (d).	93
Figura 5-37: Immagini al FESEM con ingrandimento 2k di SiOx/C+LiPAA (a), SiOx/C+50:50 (b), SiOx/C+33:66 (c) e SiOx/C+66:33 (d) e 10k di SiOx/C+LiPAA (e), SiOx/C+50:50 (f), SiOx/C+33:66 (g) e SiOx/C+66:33 (h).	94
Figura 5-38: Voltammetria ciclica effettuata su elettrodi prelevati dalla stesa di SiOx/C+LiPAA (a) e le miscele SiOx/C+50:50 (b), SiOx/C+33:66 (c) e SiOx/C+66:33 (d). 96	
Figura 5-39: Confronto tra test di CV al 2° (sinistra) e 5° (destra) ciclo tra i binder analizzati.	96
Figura 5-40: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiOx/C+LiPAA.	98
Figura 5-41: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti LiPAA studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	99
Figura 5-42: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di LiPAA3, identificata come la più rappresentativa della classe.	100
Figura 5-43: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiOx/C+50:50.	101
Figura 5-44: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 50:50 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	102
Figura 5-45: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di 50:503, identificata come la più rappresentativa della classe.....	103
Figura 5-46: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiOx/C+33:66.	104

Figura 5-47: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 3 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 33:66 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	105
Figura 5-48: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di 33:662, identificata come la più rappresentativa della classe.	106
Figura 5-49: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiO _x /C+66:33.	107
Figura 5-50: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 3 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 66:33 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	108
Figura 5-51: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di 66:333, identificata come la più rappresentativa della classe.	109
Figura 5-52: Diagramma di Nyquist pre-ciclazione della risposta di impedenza elettrochimica (a) e calcolo della parte reale delle impedenze (b).	110
Figura 5-53: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle cinque semi-celle realizzata al termine del 5° ciclo (a) con la parte reale dell'impedenza (b).	111
Figura 5-54: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle cinque semi-celle realizzata al termine del 50° ciclo (a) con la parte reale dell'impedenza (b).	112
Figura 5-55: Confronto tra le curve medie della capacità specifica di carica delle 5 classi di binder (a) e relativi parametri elettrochimici (b), (c), (d) e (e).	113
Figura 5-56: FDS Graph.	118
Figura 5-57: Grafici 3D dei modelli per la capacità specifica del 25° ciclo (a) e 50° ciclo (b).	120
Figura 5-58: Scatterplots dei modelli per la capacità specifica di carica al 5° ciclo (a) e al 50° ciclo (b).	121
Figura 5-59: Grafici 3D del modello per la resistenza al trasferimento di carica di fine ciclazione.	122
Figura 5-60: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 3 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 66:33 e con un ML di 3.5 mg/cm ² studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).	123
Figura 5-61: Parametri elettrochimici riferiti alla media delle 3 semi-celle assemblate per il DoE.	123
Figura 7-1: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di ALG.	129
Figura 7-2: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di TG.	130
Figura 7-3: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di CMC2200.	131
Figura 7-4: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di LiPAA.	132

Figura 7-5: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di 50:50.	133
Figura 7-6: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di 33:66.	134
Figura 7-7: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di 66:33.	135

Indice delle tabelle

Tabella 1-1: Vantaggi e svantaggi delle varie tipologie di batterie agli ioni di litio. Tabella tratta da [3] con modifiche.	2
Tabella 4-1: Quantità dei materiali che costituiscono lo slurry. AM = SiO _x /C, CA = C45, PB = binder in soluzione acquosa al 4% in peso.	37
Tabella 5-1: Tabella dei parametri operativi relativi a ogni binder (ALG = alginato di sodio, CG = carrageenan, CMC 2200 = carbossimetilcellulosa di sodio, TG = gomma tragacanth).	54
Tabella 5-2: Composizione stese realizzate.	60
Tabella 5-3: Parametri operativi e masse dei componenti impiegati.	60
Tabella 5-4: Elenco delle masse degli elettrodi analizzati con le relative quantità di materiale attivo.	67
Tabella 5-5: Massa degli elettrodi con ALG assemblati nelle celle e relativi ML.	71
Tabella 5-6: Massa degli elettrodi con TG assemblati nelle celle e relativi ML.	76
Tabella 5-7: Massa degli elettrodi contenenti CMC2200 assemblati nelle celle e relativi ML.	80
Tabella 5-8: Composizione stese.	87
Tabella 5-9: Parametri operativi e masse dei componenti impiegati.	88
Tabella 5-10: Elettrodi utilizzati per la caratterizzazione elettrochimica di SiO _x /C+LiPAA, SiO _x /C+ 50:50, SiO _x /C+33:66, e SiO _x /C+66:33.	95
Tabella 5-11: Massa degli elettrodi contenenti LiPAA assemblati nelle celle e relativi ML.	99
Tabella 5-12: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 50:50 assemblati nelle celle e relativi ML.	102
Tabella 5-13: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 33:66 assemblati nelle celle e relativi ML.	104
Tabella 5-14: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 66:33 assemblati nelle celle e relativi ML.	107
Tabella 5-15: Diverse combinazioni equidistanti tra A:LiPAA e B:Alginato, con parametro di processo C:ML e risposte (1-6) ottenute sperimentalmente e inserite manualmente.	115
Tabella 5-16: Parametri di fitting del modello.	116
Tabella 5-17: Equazioni di fitting del modello.	117
Tabella 5-18: Criteri per l'optimum.	119
Tabella 5-19: Identificazione del rapporto ottimale.	119
Tabella 5-20: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 66:33 assemblati nelle celle.	122
Tabella 7-1: Protocollo CCCV non ottimizzato utilizzato per la caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle SiO _x /C vs. Li e concomitati prove di impedenza.	126
Tabella 7-2: Protocollo CCCV ottimizzato utilizzato per la caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle SiO _x /C vs. Li e concomitati prove di impedenza.	127
Tabella 7-3: Semicelle assemblate durante il lavoro di tesi.	128

1. Introduzione

In questi ultimi decenni è aumentata l'attenzione riguardo alle conseguenze ambientali dovute al consumo di fonti fossili non rinnovabili, come il petrolio, il gas naturale e il carbone. La principale causa dell'aumento delle temperature globali è attribuita all'anidride carbonica (CO₂), gas ad effetto serra presente nell'atmosfera terrestre, generata in gran parte dalla combustione degli idrocarburi per la produzione di energia e per il trasporto.

La comunità globale si è impegnata con l'*Accordo di Parigi* del 2015 a limitare l'aumento della temperatura media globale a non più di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali entro il 2050, con l'obiettivo aggiuntivo di limitare tale aumento a 1,5 °C. Le strategie messe in atto per raggiungere questi obiettivi includono la transizione verso fonti energetiche rinnovabili, l'adozione di pratiche di efficienza energetica, la conservazione delle foreste, lo sviluppo di tecnologie pulite e sostenibili, un adattamento ai cambiamenti climatici come una migliore gestione delle risorse idriche e la collaborazione a livello internazionale per coordinare gli sforzi. L'inclusione della società civile e delle imprese è fondamentale per promuovere azioni a livello locale e sostenere la realizzazione dei propositi dell'*Accordo*. L'Unione Europea ha successivamente proposto un piano ambizioso per affrontare la crisi climatica, il *Green Deal*, con il quale si concentra sul diventare il primo continente ad impatto ambientale zero entro il 2050. I provvedimenti messi in atto per tale obiettivo prevedono l'utilizzo di sistemi di stoccaggio energetico stazionari per l'accumulo di energia da fonti intermittenti come quelle rinnovabili e l'espansione del mercato dei veicoli alimentati a batteria (BEVs) [1].

In particolare, il settore dei trasporti è responsabile di circa un quarto delle emissioni globali di gas serra, dovuto al consumo dei combustibili fossili [2]. I veicoli elettrici (ibridi, plug-in o totalmente alimentati a batteria) rappresentano la principale alternativa tecnologica disponibile per ridurre l'inquinamento locale delle strade e delle città e sono storicamente presenti fin dal 1834, anno di costruzione del primo esemplare. In questo contesto, il ruolo chiave per la transizione verso una mobilità futura più sostenibile è rivestito dalle batterie ricaricabili. Le batterie per i veicoli elettrici si sono evolute nel tempo passando da quelle al piombo acido (prima generazione) commercializzate negli anni Settanta, alle batterie agli idruri di nickel-metallo (Ni-MH) (seconda generazione), aventi un'autonomia non superiore ai 200 km e, infine, alle batterie ricaricabili agli ioni di litio. Le prime due tecnologie non erano in grado di competere con i convenzionali motori a combustione interna (ICE) e riportavano limitazioni come bassa densità energetica, moderata potenza, basso voltaggio e alto costo. Inoltre, l'acido delle batterie di prima generazione è tossico e corrosivo e il nickel di quelle della seconda difficilmente estraibile e impattante [3]. La rivoluzione in questo campo è avvenuta nel 1991 con l'introduzione sul mercato delle batterie ricaricabili agli ioni di litio (LIBs) da parte della Sony, dominando immediatamente anche il settore dei dispositivi elettronici come cellulari, tablet e computer. Un confronto diretto dei principali vantaggi e svantaggi delle diverse tipologie di batterie è riportato in Tabella 1-1.

Tabella 1-1: Vantaggi e svantaggi delle varie tipologie di batterie agli ioni di litio. Tabella tratta da [3] con modifiche.

Battery type	Features	Environmental impact
Ni-MH (established)	Low voltage, moderate energy density, high power density Applications: portable, large-scale	Nickel not green (difficult extraction/unsustainable), toxic. Not rare but limited Recyclable
Lead-acid (established)	Poor energy density, moderate power rate, low cost Applications: large-scale, start-up power, stationary	High-temperature cyclability limited Lead is toxic but recycling is efficient to 95%
Lithium ion (established)	High energy density, power rate, cycle life, costly Applications: portable, possibly large-scale	Depletable elements (cobalt) in most applications; replacements manganese and iron are green (abundant and sustainable) Lithium chemistry relatively green (abundant but the chemistry needs to be improved) Recycling feasible but at an extra energy cost

Le batterie hanno un costo variabile e sono caratterizzate da diversi indicatori di performance chiave (KPIs) che consentono un confronto in base alla loro composizione chimica, come evidenziato in Figura 1-1. I KPIs variano a seconda dell'applicazione finale della batteria. Per esempio, i dispositivi elettronici richiedono la maggior quantità di energia possibile nella forma più compatta e quindi si opta per una batteria con un'alta densità di energia volumetrica. Invece, i sistemi di accumulo di energia stazionari devono garantire un basso costo di installazione e di esercizio quando sono impiegati per regolare la produzione intermittente di energia. I principali KPIs sono [1]:

- l'energia specifica (Wh/kg)
- la densità di energia (Wh/L)
- la potenza specifica (W/kg)
- la densità di potenza (W/L)
- la sicurezza
- la durata
- il tempo di ricarica

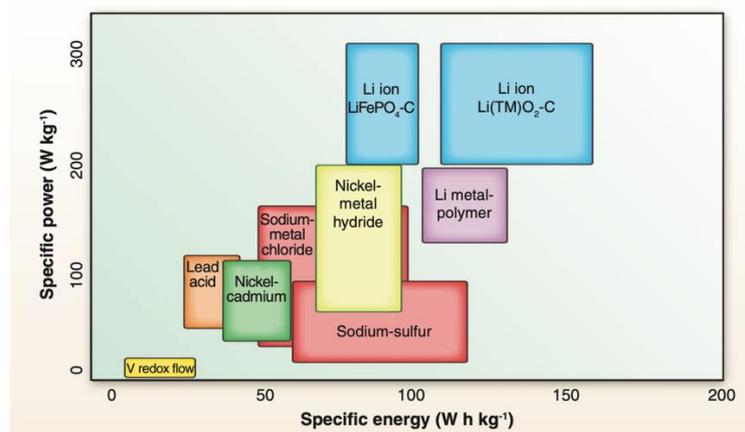


Figura 1-1: Caratteristiche specifiche delle differenti tipologie di batterie. Figura tratta da [4].

2. Batterie agli ioni di litio

Le batterie agli ioni di litio sono celle elettrochimiche secondarie, ovvero sistemi dove l'energia elettrica può essere trasformata in energia chimica o viceversa. Le celle sono composte da due elettrodi, l'anodo (elettrodo negativo) e il catodo (elettrodo positivo), immersi in un elettrolita e separati da una membrana polimerica, come riportato da [5]. L'assemblaggio di più celle elettrochimiche, in serie (voltage maggiore) e/o in parallelo (corrente maggiore) a seconda delle prestazioni richieste, forma una batteria che può essere classificata come primaria se non ricaricabile o secondaria se ricaricabile. Le batterie possono essere unite in moduli e più moduli possono essere integrati in un pacco batteria, al fine di ottenere potenziali adatti alle esigenze delle differenti applicazioni, come nel caso delle auto elettriche.

Il Li è un elemento particolarmente adatto per le batterie perché è leggero, altamente reattivo e ha una grande capacità di immagazzinare energia, e il suo ruolo è quello di vettore energetico sotto forma di ione (Li^+) che si sposta tra i due elettrodi. Durante questo processo, l'accumulo di ioni litio negli elettrodi avviene per 3 processi: alligazione (come, ad esempio, nel caso di silicio o stagno), conversione (come, ad esempio, per CuO e SnO_2) e, infine, intercalazione (per la grafite, LiCoO_2 e V_2O_5). La densità energetica di una batteria agli ioni di litio è spesso determinata dalla capacità di stoccaggio di Li^+ e dalla differenza di potenziale della cella. I fattori che determinano la capacità di stoccaggio degli ioni di litio attraverso l'intercalazione includono la capacità del materiale di ospitare gli ioni di litio e la reversibilità delle reazioni di intercalazione. La differenza di potenziale della cella rappresenta la forza motrice che determina lo spostamento degli elettroni attraverso il circuito esterno mentre la batteria viene utilizzata per alimentare un dispositivo.

Tipicamente, durante il processo di carica, la batteria viene collegata a un'alimentazione elettrica esterna che provoca una reazione di ossidazione al catodo. Questa induce gli elettroni del Li, che diventa Li^+ , a passare lungo un circuito esterno per raggiungere l'anodo. Contemporaneamente, anche gli ioni Li^+ migrano dal catodo all'anodo attraverso un circuito interno, costituito dall'elettrolita e dal separatore, per mantenere l'elettro-neutralità del sistema. Il separatore, infatti, consente solo il passaggio agli ioni litio solvatati e non agli elettroni. All'anodo avviene, infine, la riduzione del Litio. L'energia elettrica fornita dall'alimentazione esterna viene immagazzinata sotto forma di energia chimica nei materiali dell'anodo e del catodo che, terminato il processo di carica, possiedono differenti potenziali chimici. Nel processo di scarica, al contrario, gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo nel circuito esterno, generando lavoro elettrico, mentre gli ioni litio tornano al catodo seguendo a ritroso il percorso interno, come viene rappresentato in Figura 2-3.

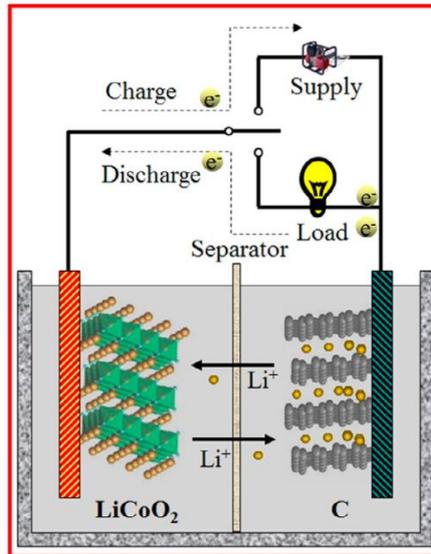


Figura 2-1: Illustrazione del principio di funzionamento di una cella agli ioni di litio. Figura tratta da [6].

Tra le caratteristiche fondamentali che descrivono il comportamento operativo di una batteria agli ioni di litio troviamo la capacità teorica per unità di massa (mAh/g), che può essere stimata in base ai materiali attivi utilizzati al catodo e all'anodo. La capacità, anche definita in (Ah), rappresenta la quantità massima di energia che una batteria può immagazzinare e fornire quando viene caricata e scaricata completamente ed è determinata dalle reazioni elettrochimiche sviluppate agli elettrodi, ovvero indica la quantità di carica elettrica che la batteria può rilasciare in un certo periodo di tempo. In sostanza, maggiore è la capacità, più elevata è l'autonomia della batteria, ovvero il tempo che può fornire energia prima di dover essere ricaricata.

Riportiamo a titolo di esempio una batteria con grafite come materiale attivo all'anodo e ossido di litio cobalto al catodo (LiCoO₂). Le reazioni che intercorrono agli elettrodi sono le seguenti [6]:

Anodo

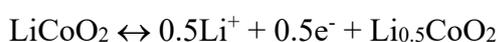


Il litio si intercala reversibilmente nella grafite e la capacità teorica specifica dell'anodo può essere calcolata come:

$$C_{\text{specific}} = \frac{xF}{nM} = \frac{1 * 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{6 * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (2.1)$$

dove "x" è il numero degli elettroni trasferiti nella reazione, "n" il numero di moli del componente elettricamente attivo scelto (grafite) e "M" il suo peso molecolare.

Catodo



Il numero pratico di elettroni trasferiti in questa reazione è 0.5. Secondo la (2.2), possiamo calcolare la capacità in modo analogo:

$$C_{specific} = \frac{xF}{nM} = \frac{0.5 * 96485 \frac{C}{mol}}{1 * 98 \frac{g}{mol}} = 137 \frac{mAh}{g}$$

In generale, per una batteria di questo tipo:

Reazione completa



Considerando la reazione elettrochimica totale e le cariche trasferite si può stimare il potenziale di cella teorica (ΔE) secondo la (2.1), con “n” il numero di elettroni coinvolti nella reazione, “ ΔG ” l’energia libera di Gibbs e “F” la costante di Faraday (96485 C/mol) [6].

$$\Delta E = - \frac{\Delta G}{nF} \tag{2.2}$$

Oltre alla capacità specifica, le variabili utilizzate per caratterizzare le condizioni operative delle batterie agli ioni di litio sono principalmente:

- *Voltaggio nominale*: è la tensione tra gli elettrodi della batteria durante il funzionamento.
- *Voltaggio di cut-off*: indica il valore massimo e minimo di potenziale ammissibile.
- *Durabilità*: il numero di cicli di carica e scarica che una batteria può completare prima di non soddisfare più determinati standard di prestazione.
- *Energia e potenza specifiche*: rispettivamente in (Wh/kg) e (W/kg). Sono in funzione della chimica della batteria e la sua configurazione. Per la potenza si intende la massima disponibile durante l’utilizzo. Entrambe sono modulate al fine di soddisfare i requisiti necessari all’applicazione.
- *Efficienza coulombica (CE)*: è una misura della percentuale di carica rimossa durante la scarica che può essere effettivamente ripristinata durante la ricarica. Un’efficienza coulombica del 100% indica che tutta la carica rimossa durante la scarica può essere ripristinata durante la ricarica, mentre quando è inferiore indica perdite durante il ciclo carica/scarica. La CE rappresenta quanto una batteria può immagazzinare e rilasciare efficacemente energia senza dispersioni durante il processo di carica e scarica. Nel presente lavoro di tesi, avendo come focus l’anodo, è definita come capacità di carica divisa per la capacità di scarica, moltiplicata per 100, per ogni ciclo.

Da specificare che, nella pratica del calcolo della capacità, bisogna tenere in considerazione oltre ai materiali attivi che compongono gli elettrodi anche gli altri componenti essenziali come i binder, i materiali conduttivi, i separatori, gli elettroliti, ecc... .

Un altro parametro fondamentale, oltre la capacità specifica, è il potenziale della cella. Per definizione, la differenza tra i valori dei potenziali chimici dell’anodo (μ_A) e del catodo (μ_C) è il potenziale a circuito aperto V_{oc} della cella:

$$V_{oc} = \frac{\mu(A) - \mu(C)}{e} \leq \frac{E_g}{e} \quad (2.3)$$

dove con “e” si indica la carica elettronica.

Il voltaggio di lavoro (V_{oc}) della cella, definito dalla (2.3), è però limitato dalla finestra elettrochimica dell'elettrolita, la quale, come mostrato in Figura 2-4, è determinata dal salto tra l'energia dell'orbitale molecolare non occupato più basso (LUMO) e dell'orbitale molecolare occupato più alto (HOMO) dell'elettrolita. L'anodo è l'elettrodo riducente (si ossida e cede elettroni) mentre il catodo è l'ossidante (si riduce e acquista elettroni). Come precedentemente descritto, i due elettrodi hanno valori di potenziali chimici diversi (anche chiamati energie di Fermi) in quanto sono conduttori di elettroni. Un anodo con un μ_A sopra il LUMO riduce l'elettrolita a meno che uno strato di passivazione non impedisca il trasferimento di elettroni dall'anodo al LUMO dell'elettrolita; viceversa, se un catodo ha un potenziale chimico μ_C sotto l'HOMO ossida l'elettrolita a meno che non si crei uno strato di passivazione che impedisca il passaggio di elettroni dall'HOMO dell'elettrolita al catodo. Pertanto, la stabilità termodinamica richiede di posizionare i potenziali elettrochimici degli elettrodi (μ_A e μ_C) entro la finestra dell'elettrolita (E_g), vincolando quindi il V_{oc} , definito E_{cell} in Figura 2-4. Lo studio [7] ha però dimostrato che è errato eguagliare la differenza di energia tra HOMO e LUMO dell'elettrolita con la finestra di stabilità elettrochimica perché i due livelli sono concetti derivati dalla teoria approssimata della struttura elettronica e non indicano direttamente le specie coinvolte nelle reazioni redox. Al contrario, i potenziali redox degli elettrodi sono direttamente correlati alla differenza di energia libera di Gibbs tra reagenti e prodotti. Questo lavoro propone quindi di evitare l'uso dei termini HOMO e LUMO quando si parla di stabilità elettrochimica degli elettroliti, consigliando invece di parlare di potenziale di riduzione dell'elettrolita ai potenziali negativi e del potenziale di ossidazione del solvente ai potenziali positivi. Inoltre, è importante sottolineare che a livello sperimentale lo strato passivante all'interfaccia solido/elettrolita (SEI) conferisce una stabilità cinetica a un V_{oc} più ampio, come descritto da [8].

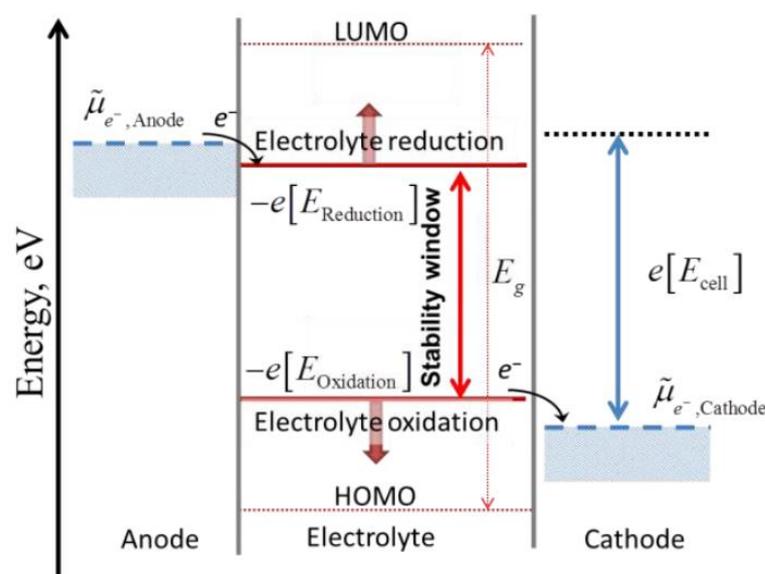


Figura 2-2: Notazione corretta per i limiti di potenziale positivo e negativo per la stabilità dell'elettrolita e i livelli di energia HOMO e LUMO. Figura tratta da [7].

Per un ottimale funzionamento della cella litio-ione risulta quindi fondamentale la formazione di uno strato SEI stabile. Il SEI è un sottile layer di materiale che si forma sulla superficie dell'anodo durante i cicli di forming (iniziali) della cella. È composto dai prodotti delle reazioni di ossidoriduzione tra l'elettrolita e l'elettrodo e, a scapito di una iniziale degradazione da parte dell'elettrolita, si forma una barriera che protegge l'anodo e l'elettrolita da possibili ulteriori reazioni indesiderate e mantiene la stabilità dell'interfaccia, preservando le prestazioni e la durata della batteria nel tempo. L'efficacia del SEI è influenzata dal tipo di elettrolita impiegato, in particolare dal sale di litio utilizzato e dai solventi utilizzati, oltre che da variabili come i parametri elettrochimici e la temperatura impiegati durante il processo di forming [9].

In Figura 2-5 è riportata una lista dei materiali comunemente impiegati, con i potenziali riferiti alla coppia Li/Li^+ e con le relative capacità specifiche.

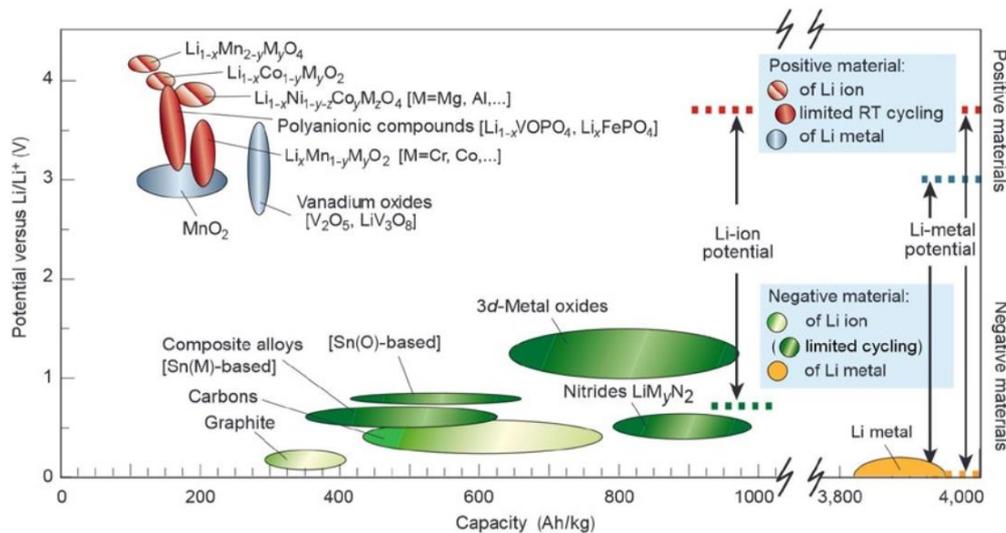


Figura 2-3: Potenziale vs. capacità di materiali per l'anodo e il catodo nelle LIBs. Figura tratta da [6].

In conclusione, le batterie litio-ione (LIBs) sono la tecnologia attualmente più utilizzata per l'accumulo di energia e sono soggette a un continuo sviluppo al fine di aumentare i contenuti energetici e la stabilità elettrochimica, e diminuire i costi. I settori in cui sono attualmente impiegate spaziano dall'elettronica di consumo, all'industria dei trasporti e alla rete elettrica. Il successo delle LIBs è evidente dal tasso annuo di crescita composto (CAGR) del 24% registrato tra il 2008 e il 2018 come riportato da [1]. Inoltre, la domanda globale di queste batterie raddoppia approssimativamente ogni 5 anni. Si stima che nel 2025 la produzione mondiale di batterie agli ioni di litio raggiungerà circa i 220 GWh, mentre nel 2030 è prevista di 390 GWh [2].

Le LIBs rappresentano il miglior compromesso delle batterie ricaricabili perché soddisfano pienamente i vari indicatori di performance chiave e un'elevata versatilità a seconda del tipo di utilizzo. Per quanto i KPIs siano rilevanti durante l'utilizzo, rappresentano comunque solo una parte dell'intero ciclo vita della batteria. Ad esempio, considerando la Figura 2-1,

si può notare come le prestazioni, negli ultimi anni, abbiano pesato maggiormente rispetto all'impronta ecologica delle LIBs.

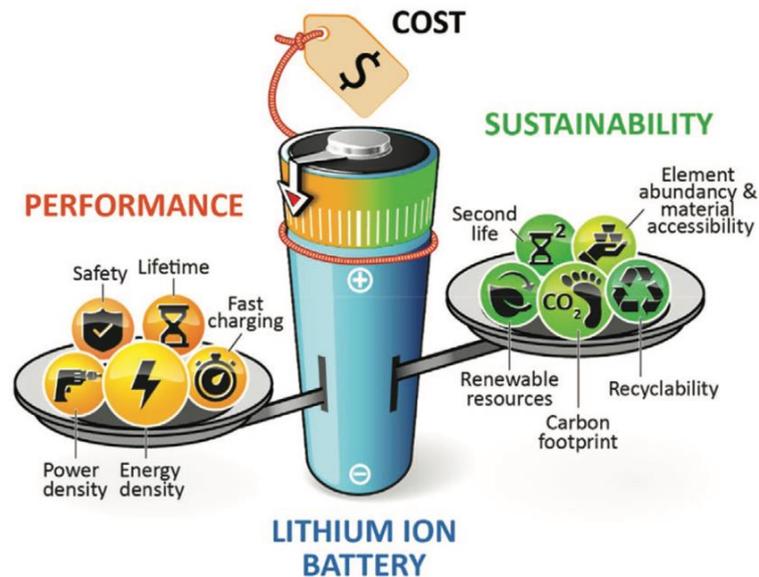


Figura 2-4: Illustrazione schematica di KPIs (sinistra) e aspetti di sostenibilità (destra) delle LIBs. Figura tratta da [1].

Per ottenere una comprensione completa dell'impatto ambientale delle batterie litio-ione è necessario considerare vari fattori dell'intero ciclo vita del prodotto, riportati in Figura 2-2. Questi includono l'estrazione e la produzione delle materie prime necessarie per la loro fabbricazione, il processo industriale di produzione delle celle e il loro assemblaggio in batterie, nonché la distribuzione e l'energia richiesta per la ricarica. Proseguendo nello studio, è importante considerare anche la gestione delle batterie al termine della loro vita utile. Questo può includere la possibilità di dare loro una seconda vita attraverso il riciclo o il riutilizzo dei suoi costituenti, oltre al loro corretto smaltimento che può comportare rischi ambientali se non affrontato in modo appropriato.

Ad oggi, una delle principali sfide riguardanti le LIBs è la disponibilità delle materie prime "critiche", come ad esempio il cobalto. Come già evidenziato da [10], la maggior parte del cobalto (50%) proviene dall'industria del nichel, il 35% dall'industria del rame, il 9% è derivato dai metalli del gruppo del platino e da altri settori, con solo il restante 6% proveniente dalla produzione primaria di cobalto. Questa dipendenza dal nichel come sottoprodotto rende l'approvvigionamento di cobalto sensibile alle variazioni della domanda di Ni sul mercato. Inoltre, va considerato che il 50% della produzione mondiale di cobalto proviene dalla Repubblica Democratica del Congo, un paese noto per le tensioni politiche e dove le attività di estrazione dei minerali sono spesso associate allo sfruttamento minorile e a gravi problemi di inquinamento ambientale [1].

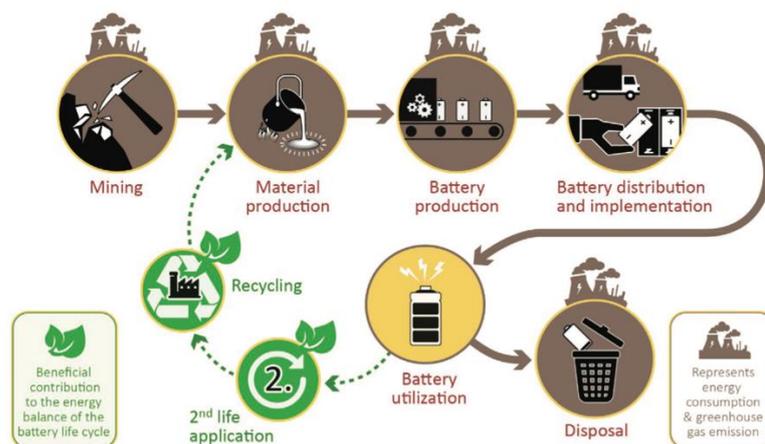


Figura 2-5: Ciclo vita dei materiali e dei componenti delle LIBs. Figura tratta da [1].

In secondo luogo, la fabbricazione delle batterie agli ioni di litio richiede una considerevole quantità di energia, principalmente per provvedere alle alte temperature delle fornaci industriali necessarie alla sintesi dei materiali attivi, e anche per alimentare elettricamente l'assemblaggio delle celle. Si stima che per ogni 1 Wh di capacità accumulata, vengano consumati circa 328 Wh di energia e si emettano 110 grammi di CO₂ equivalente [11].

Questo rende necessario uno studio approfondito non solo nel campo dell'estrazione delle materie prime, nel processo di sintesi e riciclo dei materiali attivi, ma anche una continua ottimizzazione del processo produttivo delle batterie.

2.1 Tecnologia Litio-ione: i componenti della cella

2.1.1 Anodo

I materiali carboniosi, in particolare la grafite, rappresentano i principali materiali anodici utilizzati nelle LIBs. Hanno tipicamente un'elevata conducibilità elettronica e un potenziale operativo basso (vicino al potenziale del Li metallico). Questo è vantaggioso per l'efficienza energetica e garantisce un alto voltaggio nominale di cella, frutto dell'unione con materiali catodici a più elevato potenziale.

Tra i materiali anodici più impiegati troviamo la grafite, un materiale carbonioso, con una capacità specifica relativamente alta (372 mAh/g), distinta in grafite artificiale o sintetica (SG) e grafite naturale (NG). E' presente una netta differenza di costo tra la SG (12-13 \$/kg) e la NG (4-8 \$/kg), come riportato da [1], dovuta alla produzione intensiva di quella sintetica in termini energetici e all'abbondanza di giacimenti di quella naturale, specialmente in Cina. La grafite sintetica, inoltre, può essere ulteriormente suddivisa in primaria e secondaria. Il secondo tipo è un sottoprodotto della produzione di elettrodi per l'industria dell'acciaio o dell'alluminio e la qualità varia a seconda del lotto di produzione (contenuto di ceneri, densità, dimensioni dei cristalli...). Al contrario, la grafite sintetica primaria è preparata per applicazioni specifiche e offre proprietà ben definite e di alta qualità. In Figura 2-6 viene raffigurato il processo di produzione per entrambi i materiali grafitici.

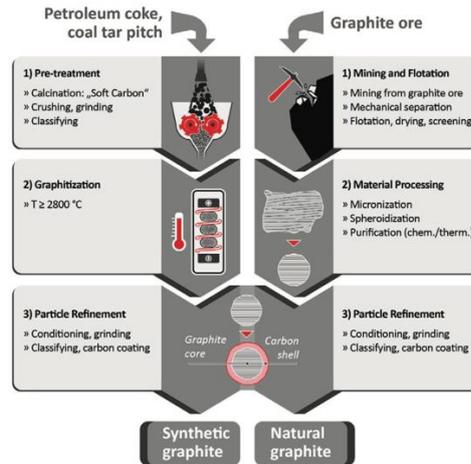


Figura 2-6: Principali step produttivi di entrambi i tipi di materiali a base di grafite. Figura tratta da [1].

La grafite, sia sintetica che naturale, ha una struttura a layer e nello spazio tra gli strati avviene il processo di intercalazione/deintercalazione degli ioni Li^+ durante i cicli di carica/scarica della batteria (Figura 2-7). Ogni sei atomi di carbonio si intercala un atomo di Li formando LiC_6 . Nonostante il potenziale redox della grafite sia superiore al più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO) degli elettroliti organici tipicamente impiegati, la creazione di uno strato di interfaccia elettrolitica solida (SEI) stabile sulla superficie della grafite garantisce la stabilità essenziale per il suo funzionamento prolungato nel tempo [12].

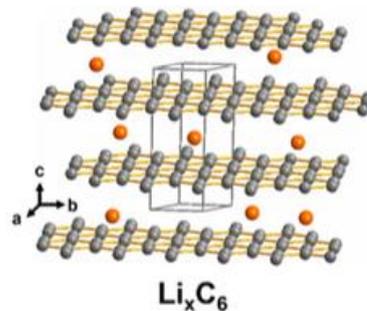


Figura 2-7: Struttura a strati della grafite con intercalazione di atomi di Li. Figura tratta da [12] con modifiche.

Tuttavia, la lenta diffusione del Li attraverso il SEI può portare alla formazione di dendriti di litio sulla superficie della grafite e cortocircuiti interni, causando gravi rischi per la sicurezza, specialmente in condizioni di carica veloce e a basse temperature.

Tra i materiali anodici alternativi alla grafite, lo spinello $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (litio titanato, LTO) presenta una reazione di inserzione degli ioni litio che avviene al di sotto del LUMO dell'elettrolita, quindi all'interno della finestra di stabilità di quest'ultimo. La reazione di inserzione che contraddistingue questo materiale si differenzia dal processo di intercalazione della grafite perché non richiede l'inserimento degli ioni negli spazi interplanari e di una struttura a strati. Gli ioni vengono inseriti direttamente in siti specifici della struttura cristallina del materiale. Inoltre, la variazione di volume di LTO è trascurabile

(<1%) e offre una lunga durata di ciclazioni. Purtroppo, con una tensione operativa pari a 1.5 V vs Li/Li⁺ e una capacità limitata di circa 160 mAh/g, si riduce drasticamente la densità energetica della cella. L'LTO trova applicazione nell'accumulo di energia dalla rete [12].

Altri materiali anodici sono i composti di conversione M_aO_b (con M = Co, Fe, Ni, Mn, Cu, ecc...), ampiamente studiati in letteratura da [13], caratterizzati da un'elevata capacità specifica dovuta alla reazione di conversione per cui un singolo ione può trasferire più di un elettrone durante il processo. Durante la reazione elettrochimica, questi ossidi vengono convertiti in uno stato metallico insieme al componente Li₂O durante la prima litiazione e ritornano reversibilmente al loro stato iniziale dopo la delitiazione. Per i sistemi di conversione, il potenziale di reazione è normalmente compreso tra 0,5 e 1,0 V. Sebbene offrano potenziali di litiazione sicuri e capacità elevate (per il MnO₂, per esempio, può arrivare a 1000 mAh/g), presentano svantaggi come una scarsa cinetica di reazione e un'ampia espansione volumica del materiale che limitano il loro impiego per le applicazioni ad alta corrente in termini di prestazioni elettrochimiche e stabilità nel tempo [14].

Infine, la strategia più promettente per aumentare la densità energetica dei materiali anodici consiste nell'aggiungere il silicio (Si), con una capacità specifica teorica di 4200 mAh/g, al materiale composto da grafite. Il silicio può essere nella sua forma pura o parzialmente ossidato (SiOx), per evitare una violenta reazione con l'O₂ quando viene a contatto con l'aria e sottoforma di micro/nano particelle. Il potenziale del Si rispetto al Li varia durante il processo di litiazione e delitiazione in una batteria. Durante la litiazione, il potenziale del Si rispetto al Li diminuisce mentre il silicio si lega agli ioni litio per formare leghe di silicio-litio (Li_xSi). In genere, questo potenziale oscilla tra 0,4 V e 0,01 V, raggiungendo quest'ultimo valore quando il Si è completamente litiato, rispetto al Li/Li⁺.

La combinazione tra SiOx e grafite costituisce il materiale attivo anodico impiegato in questo lavoro di tesi e le sue proprietà sono approfondite più in dettaglio nel paragrafo 3.1. Tuttavia, l'aggiunta di Si comporta varie sfide che limitano la vita utile delle celle LIBs, tra cui le notevoli variazioni di volume, le perdite di contatto, il degrado meccanico dell'elettrodo e l'instabilità dello strato interfacciale elettrolitico solido (SEI), unitamente alla perdita di litio attivo durante i processi di litiazione e delitiazione, che avvengono per alligazione e dealligazione. Questo materiale a base di SiOx-grafite è ampiamente riportato in letteratura ma attualmente trova impiego solo in alcune batterie commerciali, come Panasonic, con una quantità di SiOx limitata a circa l'8% in peso [1]. Recentemente, è aumentato l'interesse nella ricerca per ottenere il silicio da biomasse o sottoprodotti industriali e di poterne aumentare la percentuale in peso (>10%) utilizzabile nelle LIB, pur mantenendo una durata ciclica adeguata. Tra le strategie proposte, le più promettenti includono lo sviluppo di miscele avanzate silicio/grafite con elevata densità di compattazione e bassa area superficiale specifica, un miglioramento nella formulazione degli elettrodi (nuove tipologie di binder) e dell'elettrolita per favorire la formazione di un SEI più stabile.

2.1.2 Catodo

I materiali che attualmente costituiscono il catodo sono principalmente ossidi metallici con la generica formula LiMO₂, dove M può essere nichel, manganese, cobalto o alluminio. Tuttavia, oltre agli ossidi sono ampiamente utilizzati anche materiali polianionici, come il LiFePO₄ (LFP). In generale, i materiali catodici presentano buona capacità specifica (140-210 mAh/g), energia specifica (450-750 Wh/Kg) e potenziale di ossidoriduzione > 3.5 V vs Li/Li⁺ [15]. Il processo di litiazione/delitiazione per la maggior parte dei materiali catodici

si basa sul meccanismo di inserzione, in cui gli ioni di litio vengono inseriti e rimossi da piani o tunnel nella struttura ospite [14]. In Figura 2-8 sono rappresentati i principali ossidi metallici con la valutazione della loro sostenibilità e maturità tecnologica.

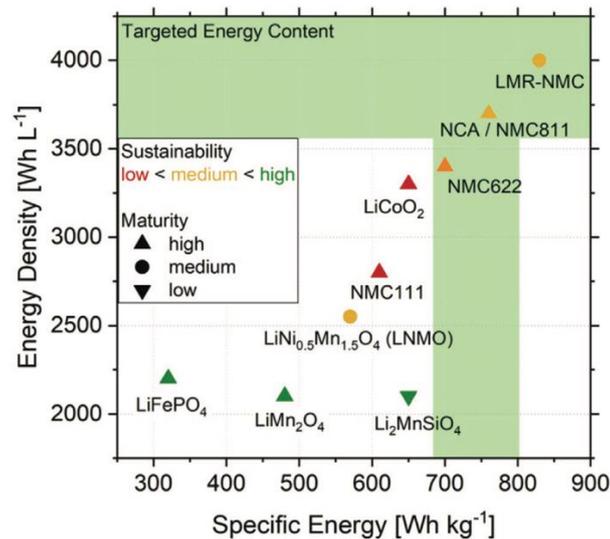


Figura 2-8: Densità energetica vs energia specifica di materiali catodici per le LIBs. Figura tratta da [1].

I materiali catodici possono essere classificati in base alla loro struttura: in *layer* con la formula LiMO_2 , come precedentemente descritto, a spinello con LiM_2O_4 (con $M = \text{Mn}, \text{Ni}$ e Co) e in forma olivina come LiMPO_4 (con $M = \text{Fe}, \text{Mn}$), come raffigurato in Figura 2-9 [12].

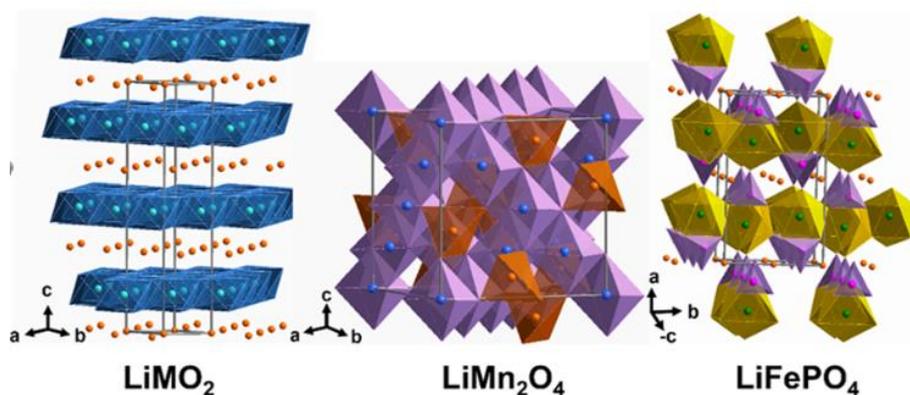


Figura 2-9: Struttura a strati (LiMO_2), a spinello (LiMn_2O_4) e a olivina (LiFePO_4). Figura tratta da [12] con modifiche.

Tipicamente ossidi con una struttura a layer (LiMO_2) offrono una capacità specifica più alta ($\geq 180 \text{ mAh/g}$) ma, al contempo, presentano maggiore instabilità chimica e strutturale durante il processo di ciclazione, in funzione della composizione chimica e allo stato di carica. L'instabilità strutturale si verifica a causa della migrazione degli ioni dei metalli di

transizione dai siti ottaedrici dello strato dei metalli verso i siti dello strato di litio attraverso un sito ottaedrico vicino, come descritto da [16]. In genere la stabilità e la conducibilità sono influenzate dal metallo di transizione scelto tra manganese, cobalto e nichel. Il manganese (Mn) offre una stabilità chimica notevole, mentre il cobalto (Co) è caratterizzato da una forte stabilità strutturale ma soffre di instabilità chimica quando viene estratto più del 50% del litio (> 50% dello stato di carica). Il nichel, infine, si colloca in una posizione intermedia.

Il materiale catodico è strettamente collegato alle materie prime che lo compongono, come il Li, Co e Ni. Ad esempio, Co e Ni sono classificati come cancerogeni, mutageni e tossici per la riproduzione. Inoltre, il cobalto tra i fattori determinanti del costo dei materiali catodici, con fluttuazioni di prezzo pronunciate [17], e problematiche di carattere ambientale e geopolitico. Nonostante tali criticità, il litio cobalto ossido (LCO-LiCoO₂), resta tra i materiali catodici ampiamente utilizzati, in particolare nell'industria dei dispositivi elettronici portatili, grazie all'elevata capacità specifica e ciclabilità.

Ad oggi materiali catodici basati su ossidi misti, contenenti Co, Ni, Mn e altri elementi, commercialmente noti come l'ossido di litio-nichel-manganese-cobalto (NMC) e ossido di litio-nichel-cobalto-alluminio (NCA) vengono preferiti grazie ad un migliore bilanciamento delle loro proprietà elettrochimiche.

Per quanto riguarda i materiali catodici con struttura a spinello, grazie alla loro tipica struttura tridimensionale e la elevata diffusione degli ioni di litio, mostrano una buona capacità specifica anche ad elevati C-rates e una stabilità strutturale notevole senza subire trasformazioni di fase. Tuttavia, i materiali catodici a spinello, come ad esempio LiMn₂O₄ presentano una capacità specifica pratica inferiore a 120 mAh/g e una parziale dissoluzione del manganese a causa di una dismutazione degli ioni Mn³⁺, che si convertono in Mn⁴⁺ e Mn²⁺. Questa reazione è innescata da tracce di protoni, generati dalla reazione del sale di litio LiPF₆ nell'elettrolita, con eventuali impurezze d'acqua presenti nel sistema.

Tra i materiali catodici a spinello, il LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO), risulta essere uno dei materiali più interessanti e studiato. Infatti, questo materiale, oltre ad essere completamente privo di cobalto, ha una capacità specifica teorica di 147 mAh/g e opera a potenziali elevati (> 4.7 V vs Li/Li⁺). Pur presentando maggiore stabilità strutturale rispetto LiMn₂O₄ questo materiale è parzialmente soggetto alla dissoluzione degli ioni di manganese. Tuttavia, l'ostacolo principale alla sua applicazione in celle litio-ione è dovuto alla degradazione dell'elettrolita che tipicamente avviene a cause del potenziale elevato a cui opera LNMO.

La terza tipologia di materiali catodici riguarda i composti olivinici, come ad esempio il litio ferro fosfato, oppure il litio manganese ferro fosfato. Il litio ferro fosfato (LiFePO₄, LFP) offre una buona stabilità termica e in termini di sicurezza perché i gruppi PO₄, essendo legati da legami forti come quello covalente, sono meno soggetti a fenomeni degradativi durante il funzionamento della batteria. Tipicamente, il meccanismo reversibile di de-/litiatura coinvolge la transizione tra diverse fasi cristalline, ad esempio tra LiFePO₄ e FePO₄. LFP è un materiale caratterizzato da un'elevata capacità di scarica a correnti elevate, permettendo un'erogazione efficiente di corrente e rendendolo adatto per applicazioni che richiedono alte prestazioni dinamiche. Possiede, però, una capacità limitata (< 160 mAh/g), una tensione operativa inferiore ad altri materiali catodici (~ 3.4 V) e una scarsa conducibilità di elettroni e di ioni litio. Quest'ultima può essere affrontata riducendo le dimensioni delle particelle a livello nanometrico e rivestendo il materiale con carbonio conduttivo al fine di migliorare la conducibilità elettronica, anche se queste strategie possono ulteriormente diminuire la già bassa densità energetica volumetrica del catodo [18], [19]. Un altro approccio per migliorare le prestazioni dei catodi costituiti dal gruppo fosfato

è la combinazione di diversi metalli di transizione, come ad esempio la parziale sostituzione del Fe con il Mn, il $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (LFMP). Questo materiale opera a una tensione media più alta rispetto al LFP e ha una maggiore conducibilità elettronica [20].

2.1.3 Elettrolita e separatore poroso

L'elettrolita svolge un ruolo cruciale nelle LIBs, facilitando il trasferimento degli ioni Li^+ tra gli elettrodi. Durante il funzionamento della batteria, l'elettrolita è a contatto diretto con un anodo riducente, un catodo ossidante e il separatore polimerico e deve garantire il trasporto degli ioni litio su un'ampia gamma di temperature. L'elettrolita deve quindi soddisfare diversi requisiti, tra cui un'elevata conducibilità ionica e bassa conducibilità elettronica, un'estesa finestra elettrochimica ed elevata stabilità termica e chimica.

Tipicamente, come riportato da [1], la soluzione elettrolitica più utilizzata nelle batterie attualmente in commercio si basa su una combinazione di solventi a base di carbonati e sali di litio, come il LiPF_6 . I solventi a base di carbonati, che includono sia carbonati lineari sia ciclici (per esempio il carbonato di etilene, EC), si sono dimostrati affidabili per garantire una buona solubilità del sale di litio e la formazione di un SEI stabile. Altri esempi sono il carbonato di dimetile (DMC), il carbonato di etile metile (EMC) o il carbonato di dietile (DEC), i quali si possono miscelare al fine di ottenere soluzioni ottimali in termini di conducibilità ionica e viscosità. Le limitazioni principali di questi elettroliti riguardano la sicurezza e la riciclabilità: nonostante siano ampiamente disponibili e possano essere ottenuti da fonti rinnovabili come alcoli e urea, gli elettroliti a base di carbonati sono volatili e infiammabili, con una ridotta stabilità termica.

Molti studi hanno dimostrato che l'aggiunta di additivi, come ad esempio additivi fluorurati, migliorino la stabilità del SEI e di conseguenza le prestazioni della batteria. Tra gli additivi maggiormente impiegati troviamo il carbonato di vinilene o il carbonato di fluoroetilene, entrambi utilizzati in questo studio.

Un'altra direzione di ricerca riguarda gli elettroliti privi di EC che consentono di operare con materiali catodici ad alta tensione. Sebbene l'etilencarbonato sia importante per la formazione dello strato di interfaccia solido, gli additivi fluorurati come il carbonato di fluoroetilene mostrano promesse in elettroliti senza EC in termini di prestazioni cicliche ed efficienza energetica [21]. Tuttavia, anche questi ultimi hanno un impatto ambientale maggiore rispetto a quelli a base di EC e continuano a presentare una conducibilità ionica inferiore.

In alternativa alle soluzioni di sale in miscele di solventi organici, i liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs) sono caratterizzati da una bassa volatilità (bassa pressione di vapore) e una maggiore sicurezza. Con una stabilità termica elevata e una finestra di stabilità elettrochimica fino a 6 V, alcuni RTIL possono essere usati per applicazioni ad alta tensione, migliorando la sicurezza delle batterie. Tipicamente i RTILs sono composti da cationi di ammonio quaternario come imidazolio, piridinio, pirrolidinio, piperidinio o derivati dall'ammonio, combinati con una varietà di controanioni sia organici che inorganici. La loro conducibilità ionica è però inferiore rispetto agli elettroliti a base di carbonati che si traduce in una minore capacità di scarica ad alti C-rates.

Infine, gli elettroliti polimerici solidi (SPEs) sono tra le principali alternative ai comuni elettroliti liquidi, come riportato da [22] e [23]. In questi sistemi in cui l'elettrolita è privo di liquido, il polimero deve soddisfare tre requisiti:

- deve avere un'elevata conducibilità ionica a temperatura ambiente, ottenibile attraverso l'uso di polimeri con una bassa temperatura di transizione vetrosa o un ampio intervallo amorfo.
- deve consentire un passaggio efficiente di ioni litio attraverso la sua struttura.
- deve avere proprietà sufficienti di dissoluzione e dissociazione nei confronti del sale di litio, implicando la presenza di gruppi funzionali polari.

Tuttavia, sebbene questi sistemi offrano una maggiore stabilità chimica e, di conseguenza, una maggiore sicurezza, il principale svantaggio di tali elettroliti risiede nella loro bassa conducibilità ionica, che generalmente varia tra 10^{-8} e 10^{-4} S/cm, raggiungendo il valore massimo solo a temperature di circa 80-100°C.

Insieme all'elettrolita, un altro componente essenziale per la corretta operatività delle celle litio-ione è il separatore. La funzione principale del separatore è prevenire il contatto diretto tra il catodo e l'anodo, evitando corto circuiti, ma contemporaneamente garantendo la migrazione degli ioni di litio. I separatori devono essere stabili chimicamente, inerti e meccanicamente robusti. Attualmente, i materiali polimerici microporosi sono i più utilizzati nelle batterie agli ioni di litio garantendo elevata la conducibilità ionica, buona resistenza meccanica, alta permeabilità dell'elettrolita e un basso costo. Oggigiorno vengono ampiamente impiegati separatori a multistrato, come ad esempio il separatore microporoso PP/PE/PP, composto da polietilene (PE) e polipropilene (PP), in grado di rallentare il *thermal runaway* della batteria in caso di surriscaldamento, grazie alla presenza del PE che superata una temperatura soglia (~ 130 °C), fonde inibendo il proseguimento della reazione elettrochimica come descritto da [6].

2.1.4 Binder

I binder, o leganti, fanno parte dei materiali non elettricamente attivi (insieme agli additivi conduttori e ai collettori di corrente), ovvero che non contribuiscono alla capacità di immagazzinamento dell'energia, ma hanno il ruolo di garantire la coesione tra i diversi materiali costituenti l'elettrodo. Per tali ragioni, i binder devono essere stabili elettrochimicamente e termicamente, non ostacolare la mobilità degli ioni e degli elettroni e non dissolversi nell'elettrolita liquido. I leganti possono essere solubilizzati in solventi organici o acquosi e devono permettere di ottenere una viscosità adeguata dello slurry dell'elettrodo. Pur essendo presenti in piccole quantità, i binder influiscono sulle prestazioni elettrochimiche e sui costi di produzione degli elettrodi anodici e catodici.

Il binder attualmente maggiormente utilizzato nei catodi ad alta energia è il polivinilidenfluoruro (PVdF) solubilizzato in N-metil-2-pirrolidone (NMP), un solvente organico tossico e volatile, con una percentuale in peso rispetto al totale dello slurry catodico compresa tra l'1% e il 5%. Tuttavia, lo studio e l'implementazione di leganti e solventi meno impattanti e più ecosostenibili è uno degli aspetti più importanti e al contempo una delle maggiori sfide nell'intero processo di produzione della batterie e ioni di litio.

Gli anodi a base di silicio delineano un'area di ricerca prominente per i binder, perché il silicio subisce grandi variazioni di volume durante il ciclo carica-scarica. Per esempio, i binder come sodio-carbossimetilcellulosa (CMC) hanno dimostrato di aumentare la durata del ciclo degli anodi al silicio, migliorandone la stabilità. Questi leganti possono agire da modificatori di superficie, facilitare la formazione di uno strato passivante stabile e migliorare il contatto tra gli agenti conduttivi e le particelle di silicio. Altri polimeri naturali

sono rappresentati dall'acido poliacrilico litiato che può contribuire alla formazione di una struttura porosa all'interno dell'elettrodo, riducendo l'espansione del silicio e da polisaccaridi in soluzione acquosa come l'alginato di sodio, la gomma adragante (o tragacanth gum, in inglese), la carragenina (carrageenan), il chitosano e, appunto, la CMC. L'impiego di questi binder mostra, quindi, potenzialità nel preservare l'integrità strutturale degli elettrodi a base di silicio, come viene riportato in letteratura da [24] e come sarà dimostrato in seguito in questa tesi mediante l'ausilio di dati sperimentali.

Infatti, oltre al minor impatto ambientale, l'utilizzo di binder acquosi comporta una significativa riduzione del consumo energetico e dei costi di produzione delle batterie. Una semplice comparazione dei costi con il PVdF e NMP indica la convenienza del processo degli elettrodi a base acquosa, come riportato in letteratura [25]. NMP ha un prezzo che varia tra 1 e 3 dollari al chilogrammo, a differenza dell'acqua che costa circa 0.015 dollari al litro. Al contempo, il PVdF presenta un prezzo che si aggira tra gli 8 e i 10 dollari al chilogrammo. Al contrario, i leganti acquosi più comuni, come il carbossimetilcellulosa (CMC), hanno un costo significativamente inferiore, situandosi tra i 2 e i 5 dollari al chilogrammo. Persino l'alginato, che è considerato relativamente costoso, ha un prezzo di circa 8 dollari al chilogrammo, rimanendo quindi nella parte inferiore della gamma di costi rispetto al PVdF. Questo aspetto importante è avvalorato da recenti studi [26] basati sul ciclo vita di batterie litio-ione (life cycle assesment, LCA) composte da NMC come catodo e grafite come anodo. L'analisi dell'LCA mostra una riduzione del 43% nel consumo specifico di energia durante la produzione degli elettrodi utilizzando un processo acquoso rispetto ai metodi tradizionali basati su NMP, sottolineando così il significativo potenziale di questo approccio produttivo. Infine, attuando miglioramenti tecnologici nei processi di produzione delle LIBs, come l'eliminazione di sostanze tossiche e costose come l'NMP, l'aumento dello spessore degli elettrodi e la riduzione dei tempi di formazione del SEI anodico, è possibile ridurre notevolmente i costi di produzione. Come riportato in letteratura, il risparmio sul costo totale del pacco batterie può arrivare fino al 26.4% [27], grazie soprattutto all'impiego di processi acquosi durante la fase di produzione degli elettrodi.

Attualmente buona parte del processo di produzione degli anodi a base di grafite, si basa su un processo a base acquosa, impiegando binder sintetici come Na-CMC e SBR. Tuttavia, l'impiego di questi processi è ancora limitato nel processo di manifattura degli elettrodi di altri materiali, in particolare nel processo di produzione degli elettrodi catodici.

2.1.5 Ottimizzazione della manifattura degli elettrodi e riciclo

Il processo di produzione degli elettrodi, prima dell'assemblaggio della cella, è suddiviso in quattro fasi principali: la miscelazione dello "slurry", o pasta, degli elettrodi, l'applicazione dello slurry sul collettore di corrente (alluminio per il catodo e rame per l'anodo), l'essiccazione e la calandratura.

Nella fase di preparazione dello slurry, vengono mescolati diversi componenti degli elettrodi, come il legante polimerico, l'additivo conduttivo e il materiale attivo, utilizzando differenti strategie di miscelazione per ottenere una dispersione omogenea. La preparazione della miscela influenza il comportamento reologico e quindi le prestazioni della batteria. La lavorazione della stesa (così definita l'applicazione dello slurry sul collettore) coinvolge l'evaporazione del solvente e la calandratura per ottenere un film aderente e flessibile. La calandratura riduce la porosità e aumenta la densità dell'elettrodo. Il costo di fabbricazione degli elettrodi rappresenta circa il 33% del costo totale della batteria e varia a seconda dei

materiali attivi e degli altri componenti utilizzati. Per migliorare le prestazioni della batteria, gli elettrodi devono avere alta adesione al collettore di corrente, bassa porosità, bassa tortuosità e bassa impedenza [28]. È cruciale concentrarsi su materiali sostenibili e ottimizzazione dei processi nella produzione di batterie, data la crescente domanda di materiali. La manifattura degli elettrodi riveste un ruolo fondamentale in questo contesto, poiché i materiali riciclati possono essere riutilizzati per ridurre l'impatto ambientale complessivo delle batterie.

L'adozione di un processo di produzione degli elettrodi a base acquosa, come introdotto nel precedente paragrafo, porta a notevoli benefici ambientali e a una diminuzione del consumo energetico e dei costi, ma comporta sfide associate all'insorgere di reazioni indesiderate (prevalentemente per i materiali catodici), oppure la formazione di crepe a causa di forze capillari elevate dovute alla presenza di H₂O durante il processo di essiccazione. Tuttavia, l'adozione di un processo acquoso per la produzione degli elettrodi consente di ottimizzare sia dal punto di vista ecologico che economico la fase di essiccazione, riducendo notevolmente i tempi necessari, come evidenziato da [31]. Effettivamente, durante la preparazione in laboratorio degli elettrodi processati con acqua, è evidente che il processo di essiccazione è significativamente più veloce rispetto a quelli trattati con NMP. Secondo quanto riportato in letteratura, una simulazione recente condotta da [27] ha dimostrato che i costi per kWh sono presumibilmente simili per entrambi i sistemi, considerando esclusivamente la fase di essiccazione. Tuttavia, per migliorare l'efficienza energetica e ridurre i costi nella produzione degli elettrodi utilizzando un metodo a base d'acqua, è fondamentale evitare il recupero del solvente NMP attraverso processi come condensazione o distillazione, al fine di prevenire il suo rilascio nell'ambiente. Questa riduzione dei costi potrebbe rappresentare fino alla metà dei costi attuali di produzione degli elettrodi e dei relativi investimenti per l'impianto. In Figura 2-10 sono elencati i vantaggi economici e di processo derivati dalla sostituzione del legante PVdF/NMP con i binder a base acquosa.

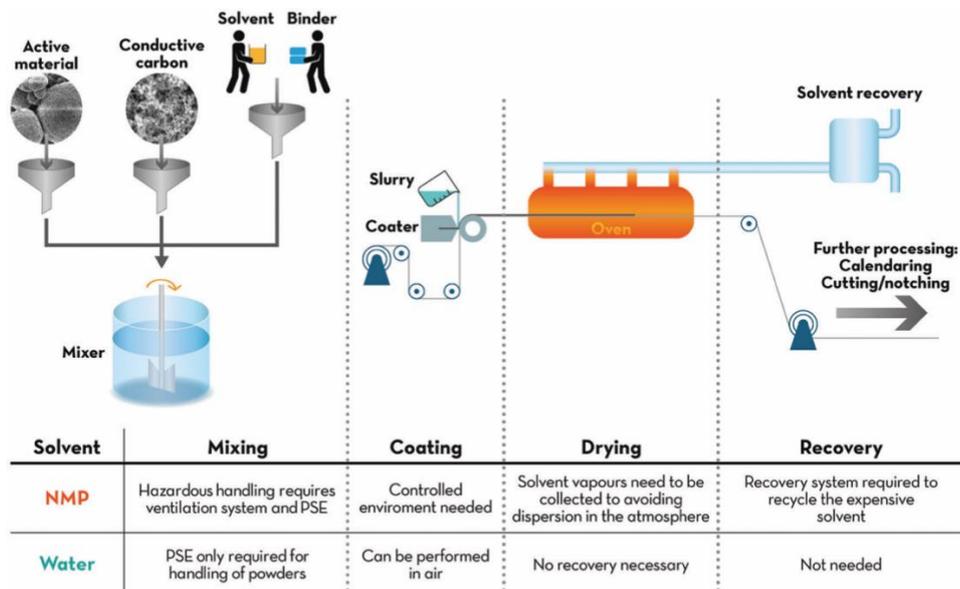


Figura 2-10: Schema del processo di fabbricazione degli elettrodi con i vari step tra cui miscelazione dello slurry, applicazione sul collettore di corrente, essiccazione e recupero del solvente e relativi vantaggi dell'uso dell'acqua invece del NMP. Figura tratta da [25].

Un processo più ecosostenibile nella produzione degli elettrodi, con l'impiego di materiali meno impattanti a livello ambientale e dal costo ridotto, potrebbero anche incidere positivamente sul processo di riciclo delle batterie e dei loro componenti. Alla fine della vita di una batteria, che attualmente, ad esempio, è definita per le auto elettriche (EV) quando la sua capacità scende al di sotto dell'80% della capacità iniziale, deve essere riciclata per il recupero dei materiali e chiuderne il ciclo di vita. La domanda mondiale e la capacità di produzione delle LIBs stanno crescendo rapidamente, portando a un aumento della necessità di materie prime come cobalto, litio e nichel. Di conseguenza, è fondamentale riciclare un numero sempre maggiore di batterie esauste per motivi non solo ecologici ma anche economici e politici. Le normative sul riciclo variano per i diversi Paesi del mondo e l'Italia, in accordo con la direttiva sulle batterie 2066/66/CE dell'Unione Europea, deve garantire che almeno il 45% delle batterie sia raccolto per il riciclo e che il processo di riciclaggio abbia un'efficienza minima del 50% in peso [1]. Attualmente, la tecnica pirometallurgica-idrometallurgica costituisce il più importante processo di riciclaggio per le LIBs e prevede il riscaldamento delle batterie esauste in una fornace verticale a temperature fino a 1450 °C, generando due frazioni: una scoria e una lega che contiene metalli di transizione preziosi come Co, Cu e Ni. Tuttavia, questo processo comporta la perdita irreversibile di componenti importanti delle celle, quali gli anodi in grafite e gli elettroliti liquidi. Sono stati sviluppati altri processi di riciclaggio, come quello meccanico-idrometallurgico, che mira al recupero del litio, ma non è considerato vantaggioso economicamente su larga scala. In un mondo ideale, il riciclo diretto dei materiali attivi della batteria sarebbe la scelta ecologica migliore, evitando la fase di decomposizione e sintesi dei nuovi materiali. Tuttavia, la separazione dei materiali attivi presenta sfide significative. Uno schema del processo di riciclaggio delle batterie impiegato in Germania, il LithoRec, è rappresentato in Figura 2-11.

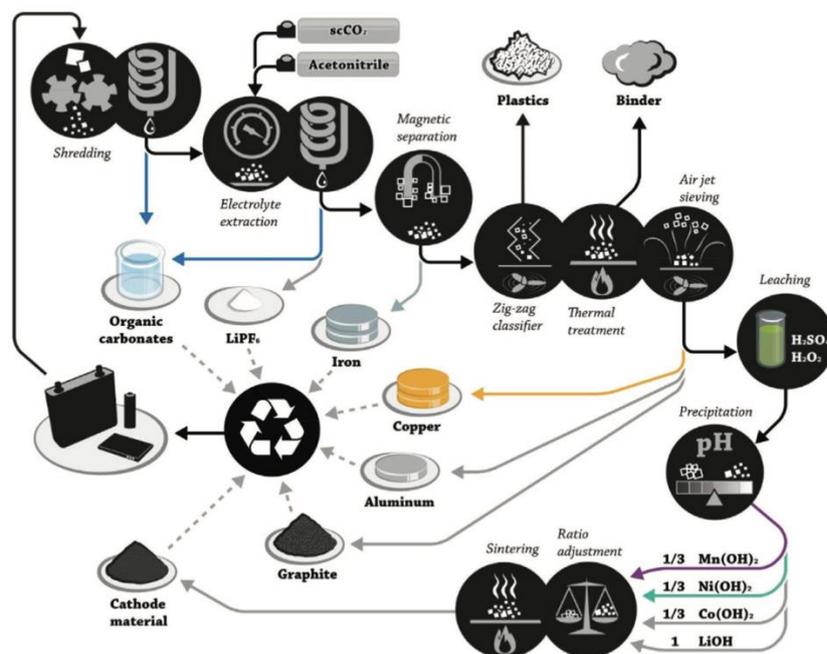


Figura 2-11: Schema del processo di riciclo delle LIBs, il LithoRec. Figura tratta da [1].

2.2 Obiettivo della Tesi

L'introduzione sul mercato delle batterie agli ioni di litio ha portato una rivoluzione nel settore, offrendo una soluzione ecologica per il trasporto e l'immagazzinamento di energia rispetto all'utilizzo intensivo dei combustibili fossili. Tuttavia, ci possono ancora essere margini di miglioramento per quanto riguarda la sostenibilità, principalmente nel processo di produzione delle batterie, come descritto nel paragrafo 2.1.5.

Nei capitoli precedenti sono state delineate le sfide che ancora caratterizzano il mondo delle batterie e sui fattori che maggiormente contribuiscono al loro impatto ecologico. Questi includono la dipendenza da materie prime "critiche" come il cobalto, il nichel e il litio stesso, insieme alle problematiche legate alle modalità di estrazione di tali materiali. Inoltre, le batterie richiedono l'utilizzo di sostanze potenzialmente tossiche e dannose sia per la salute umana sia per l'ambiente. Tra le sostanze attualmente più critiche, ancora ampiamente impiegate nel processo di produzione, va menzionata la combinazione del binder PVdF con il solvente organico NMP, che non solo presenta implicazioni ecologiche significative, ma anche un notevole impatto economico sul processo.

Il presente lavoro di Tesi si focalizza, quindi, sulla sostituzione del binder polivinilidenfluoruro solubilizzato in N-metil-2-pirrolidone con leganti solubili in acqua, prevalentemente polisaccaridi, che sono ecologicamente più sostenibili. Lo studio iniziale ha riguardato la selezione dei binder da utilizzare negli elettrodi in funzione delle proprietà reologiche e del pH della soluzione ottenuta. I leganti presi in considerazione sono stati: alginato di sodio (Na-Alg), carrageenan (CG), gomma tragacanth (TG), sodio-carbossimetilcellulosa (Na-CMC). Successivamente, lo studio si è focalizzato sul processo di manifattura dell'elettrodo anodico SiO_x/grafite, esaminando e comparando il comportamento elettrochimico degli elettrodi contenenti una percentuale esigua di legante, intorno al 3% in peso. Infine, il polisaccaride più promettente è stato impiegato e studiato in combinazione con l'acido poliacrilico litiato (Li-PAA), al fine di studiare l'effetto sinergico dei due componenti e individuare il rapporto ottimale tra di essi.

3. Materiali d'interesse

Le sezioni precedenti hanno dato una panoramica sulle batterie agli ioni di litio, focalizzandosi sui materiali commercialmente in uso o in fase di ricerca e sulle sfide da affrontare. Questo capitolo approfondisce i materiali utilizzati nel lavoro di tesi, investigando in che modo l'unione di binder acquosi e materiali anodici possa migliorare le prestazioni delle batterie, sperimentando soluzioni innovative e rispettose per l'ambiente.

3.1 SiO_x/C

Il materiale attivo anodico utilizzato è composto da silicio parzialmente ossidato (SiO_x, $x < 2$) con una percentuale in peso tra l'1.5% e il 3.1% in combinazione con la grafite (96.9% - 98.5%), che ad oggi rappresenta la nuova generazione dei materiali anodici per le LIBs. La composizione precisa del materiale attivo utilizzato è stata determinata tramite la tecnica di analisi termogravimetrica (TGA, Thermogravimetric analysis), come descritto in dettaglio nella sezione "Risultati e Discussioni". Il SiO_x è stato prodotto mediante processo PVD (Deposizione Fisica da Vapore), come dichiarato dal fornitore MTI Corporation®[29], dove le nanoparticelle di silicio sono parzialmente ossidate al fine di prevenire l'ossidazione completa del materiale a contatto con l'aria. Con questa tecnica il silicio (Si) viene vaporizzato e depositato su un substrato solido in presenza di ossigeno (O₂) o un gas contenente ossigeno. Durante il processo di deposizione, gli atomi di silicio reagiscono con gli atomi di ossigeno per formare lo strato sottile di ossido di silicio (SiO_x) sulla superficie del substrato. Il materiale attivo elettrochimicamente è il silicio in forma pura, tuttavia anche lo strato di SiO_x contribuisce alla capacità di stoccaggio del litio [30]. Infine, la polvere di SiO_x è miscelata con della grafite al fine di ottenere una tap density (misura della massa per unità di volume di un materiale dopo che è stato compattato mediante processo di tapping) pari a ~ 1.15 g/cm³ e una capacità specifica dichiarata di 420 - 470 mAh/g corrispondente a un C-rate di 0.2 C. La capacità di tale materiale risulta quindi essere superiore rispetto a quello della grafite pura (~ 372 mAh/g), ma, al contempo, inferiore rispetto al Si puro (~ 3580 mAh/g). Tuttavia, la combinazione di questi due materiali presenta un vantaggio significativo, ovvero che oltre a offrire una capacità maggiore rispetto alla grafite (materiale anodico di riferimento nelle attuali LIB), diminuisce notevolmente le problematiche legate alla considerevole variazione del volume del silicio durante il processo di alligazione/dealligazione del litio, garantendo migliore stabilità durante il processo di ciclazione.

Il dibattito sull'impiego di SiO_x rispetto al silicio puro è ampiamente trattato nella letteratura scientifica, con numerosi studi che esaminano i benefici e le sfide degli anodi basati su SiO_x nelle batterie al litio, come indicato da [31]. In particolare, il cambiamento di volume subito dal SiO_x durante il processo di litiazione/delitiazione è di circa 160% contro il 280% del Si puro. Questa minore variazione volumica riduce il rischio di perdita di capacità dovuto al distacco tra le particelle del materiale attivo, dagli additivi conduttivi e dal collettore di corrente. Inoltre, l'utilizzo di nanoparticelle di SiO_x permette di ottenere una maggiore area superficiale e una variazione di volume ancora più contenuta. La formazione di Li₂O e silicati di litio dopo il primo ciclo di forming impediscono, in aggiunta, il contatto diretto tra i nanocristalli di silicio e l'elettrolita, riducendo così la crescita del SEI nei cicli successivi. Per questo motivo, le prestazioni cicliche degli anodi a base di SiO_x sono

considerate superiori a quelle degli anodi a base di Si puro. In Figura 3-1 viene riportata l'attuale situazione sugli avanzamenti della ricerca dei materiali anodici a base di Si.

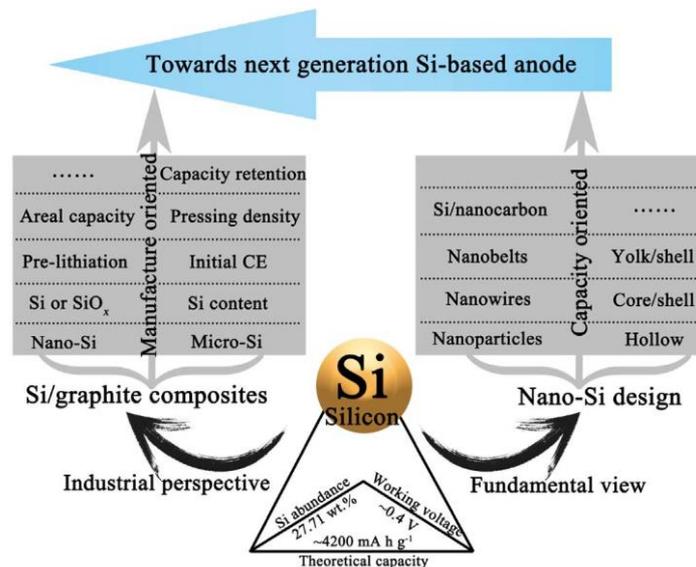


Figura 3-1: Illustrazione schematica dei materiali anodici a base di Si dalla prospettiva industriale (a sinistra) e di laboratorio (a destra). Figura tratta da [32].

La combinazione di ossidi di silicio SiO_x e grafite in compositi SiO_x/C è motivata dalla notevole conduttività elettronica del carbonio, che costituisce un miglioramento significativo rispetto a quella del SiO_x preso singolarmente. Inoltre, il carbonio è facile da ottenere con una varietà di tecniche e precursori e consente la formazione di uno strato stabile di interfaccia solido-elettrolita (SEI). Nonostante questi vantaggi, è importante bilanciare la quantità di carbonio per evitare una diminuzione della capacità complessiva del composito.

Infine, gli elettrodi a base di silicio hanno prestazioni scadenti se utilizzati in combinazione con i tradizionali leganti di PVdF, pertanto sono stati studiati e valutati binder alternativi, tra cui l'alginato, che, invece, ottimizza la ciclazione grazie alle sue deboli interazioni con l'elettrolita, alla facilitazione dell'accesso del litio alla superficie del Si e alla promozione della formazione di uno strato SEI stabile e flessibile, come riportato da [31]. Sono stati valutati altri tipi di leganti per gli elettrodi di SiO_x, come la carbossimetilcellulosa di sodio e il PAA, con risultati incoraggianti sulla reversibilità del processo elettrochimico e sull'efficienza coulombica. Il presente lavoro di tesi si concentrerà sull'analisi della combinazione di binder a base acquosa e del loro impatto sulle proprietà elettrochimiche dell'elettrodo a base di SiO_x/grafite.

3.1.1 Struttura, preparazione e comportamento elettrochimico

In letteratura si discutono diversi modelli strutturali proposti per gli anodi a base di SiO_x, un materiale amorfo [33]:

- Il modello random-bonding (RB): la struttura del SiO_x consiste in una distribuzione casuale continua formata da legami Si-Si e Si-O che attraversano l'intera rete strutturale.

- Il modello random-mixture (RM): il SiOx è generalmente un materiale bifase composto da regioni di silicio amorfo e silicio ossidato cristallino, con dimensioni delle particelle di entrambe le frazioni inferiore a 1 nm.
- Il modello di miscela di cluster dell'interfaccia (ICM): il SiOx è composto da cluster di SiO₂ e cluster di silicio, insieme a sottili interfacce di subossidi (in termini di contenuto locale di ossigeno), formando una struttura simile a una matrice. Questo modello è più coerente con le prestazioni elettrochimiche riportate del SiOx nel chiarire il meccanismo di reazione elettrochimica con il litio.
- Il lavoro [34] ha rivelato la distribuzione non uniforme del silicio e ossigeno a livello atomico, confermando un modello eterostrutturale di cluster di silicio che si mescolano con SiO₂ amorfo. Le due regioni sono collegate da varie regioni interfacciali di subossidi con coordinazione generalmente tetraedrica.

Tuttavia, a causa delle limitazioni intrinseche delle tecniche di caratterizzazione strutturale attualmente disponibili, fornire un'immagine completa della struttura atomica effettiva del SiOx rimane una sfida.

A titolo di esempio è stato riportato uno studio di letteratura al fine di identificare i miglioramenti delle proprietà elettrochimiche degli anodi preparati con SiOx/C [35].

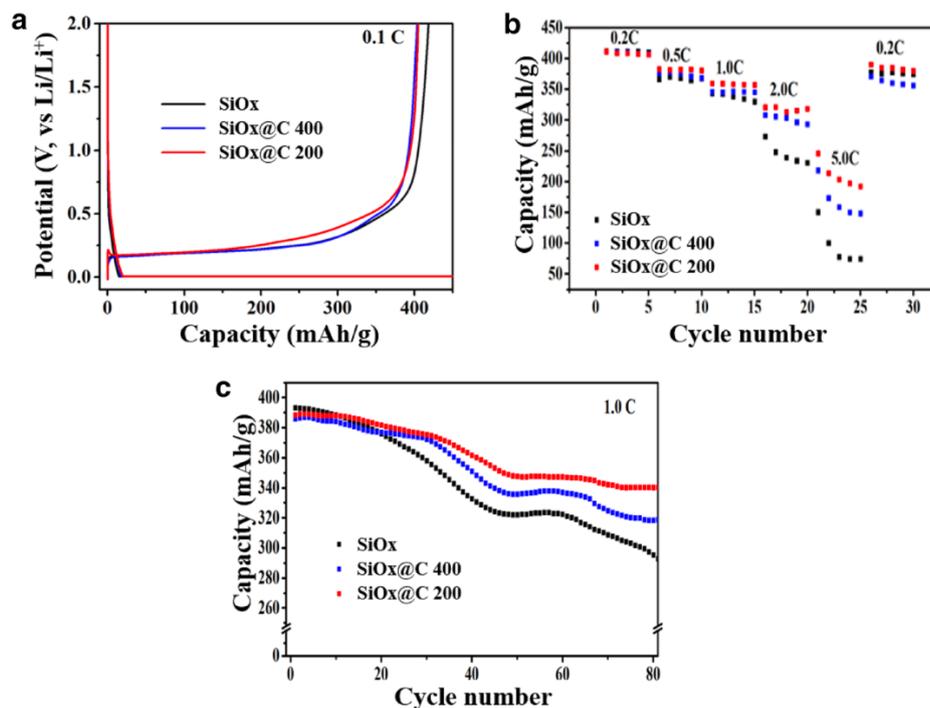


Figura 3-2: (a) Curve di capacità di carica-scarica, (b) rate capability e (c) prestazioni a lunghe ciclazioni. Figura tratta da [35].

3.1.2 Problematiche del meccanismo di litiazione/delitiazione

Gli studi presenti in letteratura sul processo di litiazione del SiOx hanno rivelato che la reattività del materiale dipende dalla sua stechiometria e cristallinità.

Mentre il SiO₂ cristallino non reagisce con il litio, il SiO₂ nanostrutturato e il SiO amorfo possono reagire elettrochimicamente con il litio per formare silicati di litio e Li₂O. Tuttavia,

il meccanismo di litiazione/delitiazione del SiOx non è ancora completamente chiaro, ma si presume che durante la prima litiazione del materiale si formino inizialmente silicio, silicati di litio e Li₂O, seguiti dalla ulteriore litiazione del Si per formare una lega Li_xSi [36], [37] e [38].

È importante sottolineare che nei cicli successivi al primo, il SiOx non risulta completamente delitiato, ma parte del litio rimane nella struttura. Inoltre, la presenza di ossigeno nel SiOx influisce sulla stabilità delle fasi di litiazione e delitiazione, con i silicati di litio che possono formarsi come fasi irreversibili in base alla quantità di ossigeno presente nel materiale [39].

D'altra parte, è stato dimostrato che i silicati di litio e il Li₂O, sebbene inattivi elettrochimicamente, offrono importanti vantaggi, come il controllo del cambiamento di volume e il miglioramento della diffusione di Li⁺ nell'elettrodo, contribuendo così a migliorare la stabilità ciclica e le prestazioni a vari C-rates del materiale.

Il forte legame tra le particelle di SiOx e l'agente conduttivo, sia tra di loro che con il collettore di corrente, è cruciale per evitare la perdita di contatto elettrico. Tuttavia, garantire un'adesione sufficiente per mantenere l'integrità dell'elettrodo durante i grandi cambiamenti di volume nei cicli di carica e scarica è difficile a causa delle deboli forze di Van der Waals tra il SiOx e i leganti comunemente usati come PVDF.

Per tali ragioni sono stati studiati diversi tipi di leganti negli elettrodi basati su SiOx, che possono essere suddivisi in due categorie in base alla loro funzione principale: migliorare l'adesione tramite legami idrogeno e formare una rete tridimensionale reticolata.

I leganti come sodio-carbossimetilcellulosa (CMC) e l'alginato di sodio (Alg), che contengono gruppi polari sulle loro catene molecolari, sono in grado di formare legami idrogeno con le particelle di SiOx. Questo processo non solo assicura un'adesione più robusta rispetto al PVDF, ma offre anche la capacità di auto-riparazione attraverso i legami idrogeno. Questi leganti di origine biologica conferiscono agli elettrodi una maggiore tolleranza allo stress meccanico causato dai cambiamenti di volume delle particelle di SiOx durante i cicli di carica e scarica. Per quanto riguarda la formazione di una rete tridimensionale reticolata, l'acido poliacrilico (PAA) è in grado di creare una struttura che può adattarsi ai grandi cambiamenti di volume del SiOx. Tuttavia, il PAA tende ad autopolimerizzarsi, il che può ridurre l'efficacia del legante nel tempo. Per ovviare a questo problema, sono stati sviluppati leganti come il PRPAA, che offre una maggiore stabilità ciclica e una migliore capacità di mantenere le prestazioni dopo numerosi cicli di carica e scarica [33] e il LiPAA, utilizzato anche nel nostro lavoro, che risulta essere in grado di compensare l'espansione di volume del silicio, migliorare la forza di legame tra i materiali dell'anodo e il collettore di corrente e mantenere una forte stabilità cristallina dell'anodo, incrementando così le proprietà cicliche delle batterie al litio con SiOx/C come materiale attivo [40].

3.2 Binder solubili in acqua

Come precedentemente affermato, la transizione dalla manifattura degli elettrodi con solventi organici come il NMP a quella a base acquosa offre diversi vantaggi [25]:

- Minore impatto ambientale: passare dal NMP a binder in soluzione acquosa riduce le emissioni di CO₂ ed elimina i rischi per la salute associati ai prodotti chimici pericolosi. Le normative USA e UE limitano l'uso di NMP a causa dei suoi effetti dannosi [41], [42].

- Costi di produzione: i leganti a base acquosa sono alternative più economiche, contribuendo a una potenziale riduzione dei costi durante il processo di produzione degli elettrodi, e quindi delle batterie stesse (Figura 3-3).
- Processo di essiccazione: gli elettrodi a base acquosa si essiccano più rapidamente rispetto a quelli con NMP, riducendo tempi e costi di produzione. Sebbene a livello economico l'operazione di asciugatura sia paragonabile tra i due tipi di binder, il principale vantaggio è la possibilità di eliminare la necessità di recuperare il solvente, contribuendo a diminuire il costo complessivo.

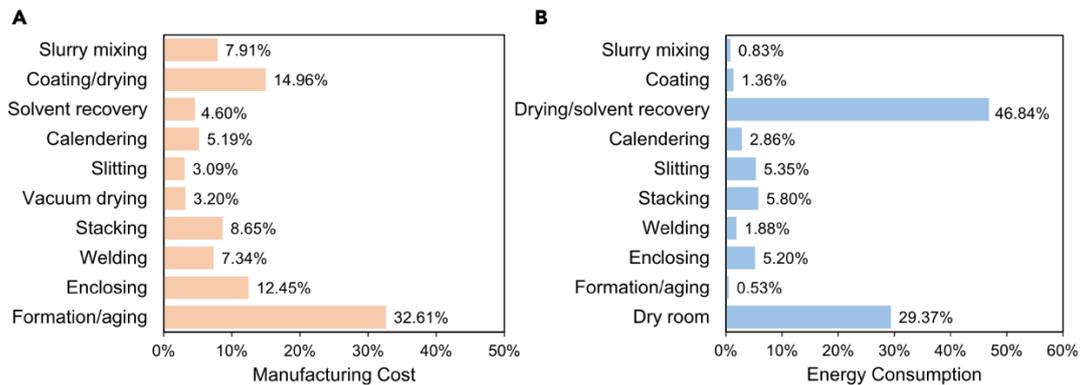


Figura 3-3: Abbattimento dei costi (A) e del consumo energetico (B) delle varie fasi del processo di produzione degli elettrodi dovuto all'utilizzo di binder acquosi. Figura tratta da [43].

Inoltre, è di fondamentale importanza assicurare un forte legame tra materiale attivo, agente conduttivo e collettore di corrente, al fine di evitare la perdita di contatto elettrico. Tuttavia, fornire un'adesione sufficiente per mantenere l'integrità strutturale dell'elettrodo durante i grandi cambiamenti di volume durante la ciclazione è difficile a causa delle deboli forze di Van der Waals tra SiOx e i leganti di polivinilidene fluoro (PVDF) comunemente utilizzati. Come evidenziato nella sezione 3.1.2, i binder a base acquosa hanno dimostrato maggiore efficacia nel formare legami idrogeno con le particelle di SiOx attraverso i gruppi polari presenti sulle loro catene molecolari, creando così una rete tridimensionale che può adattarsi ai significativi cambiamenti di volume del silicio.

3.2.1 Caratteristiche binder utilizzati

Nel presente lavoro di tesi si sono studiati diversi tipi di binder acquosi, tra cui la gomma tragacanth (adragante in italiano, Figura 3-4), che è un tipo di gomma esudata originaria dell'Asia sud-occidentale, ottenuta da diverse specie di arbusti conosciuti col nome di Astragalus. Viene raccolta facendo incisioni nella radice e nel fusto delle piante e viene classificato in diverse qualità di nastri e scaglie prima di essere esportato. La sua forma a nastro è considerata di migliore qualità rispetto alla forma a scaglie. I principali produttori sono l'Iran e la Turchia e trova applicazione in diverse industrie come addensante, emulsionante e stabilizzante grazie alle sue proprietà di aumentare la viscosità e la stabilità in vari prodotti alimentari e farmaceutici. Il tragacanth è leggermente acido, con un pH compreso tra 5-6, e si presenta sotto forma di sali di calcio, magnesio e sodio. Ha un peso molecolare elevato (~ 840000 Da) e forma soluzioni altamente viscosi quando disperso in acqua, fino ad arrivare a 3500 cP con una concentrazione di 10 g/kg [44]. Le sue molecole

sono composte principalmente da due componenti: il tragacanthin (solubile in acqua) che costituisce il 40% in peso del totale della gomma e il bassorin (insolubile in acqua). Quando viene disperso in acqua, il tragacanthin si dissolve per formare un idrosol, mentre il bassorin si gonfia in acqua per formare un gel a causa della sua natura insolubile. Il tragacanthin è composto da una catena principale di galattosio e arabinosio che formano un arabinogalattano, con unità di arabinosio attaccate alla catena principale tramite legami specifici. Il bassorin è un componente pectico contenente unità di acido galatturonico collegate in modo specifico, con catene laterali principalmente terminate da galattosio o fucosio. Le differenze strutturali tra tragacanthin e bassorin influenzano le loro caratteristiche reologiche. Infine, il tragacanthin ha la capacità di ridurre la tensione superficiale dell'acqua già a basse concentrazioni, trovando impiego come tensioattivo.



Figura 3-4: L'arbusto Astragalus (a sinistra) e scaglie di tragacanth (a destra).

L'alginato di sodio (Figura 3-5) è un polisaccaride naturale estratto dalle alghe brune, noto per la sua elevata resistenza e rigidità, ossia per il suo alto modulo elastico e ha un peso molecolare di circa 200000 Da. Questa caratteristica gli consente di mantenere la sua forma e integrità anche quando sottoposto a sollecitazioni meccaniche esterne. L'alginato di sodio è un binder ampiamente studiato in letteratura in combinazione con anodi di silicio. L'alginato contiene gruppi carbossilici in ciascuna delle unità monomeriche del polimero e questo conferisce una maggiore capacità di legarsi alle particelle di silicio. L'estrazione del polisaccaride dalle alghe avviene tramite riscaldamento in una soluzione di soda calda, che porta alla dissoluzione del componente di alginato. Gli alginati sono polimeri formati da acido β -D-mannuronico (M) e acido α -L-guluronico (G) legati insieme con un legame glicosidico 1 \rightarrow 4. La proporzione di questi blocchi monomeriche può variare, ma un valore tipico in ambito commerciale è intorno a 1. È stato dimostrato che gli alginati sono più rigidi rispetto ai leganti comunemente utilizzati nelle batterie agli ioni di litio, come il polivinilidene difluoruro (PVDF). Questa maggiore rigidità permane anche in presenza di solventi elettrolitici. Inoltre, l'alginato presenta una bassa rigonfiabilità, limitando l'accesso dell'elettrolita all'interfaccia tra legante e SiOx/C [45]. La minore rigonfiabilità garantisce

una minore espansione volumica dell'elettrodo, migliorandone quindi le proprietà meccaniche.

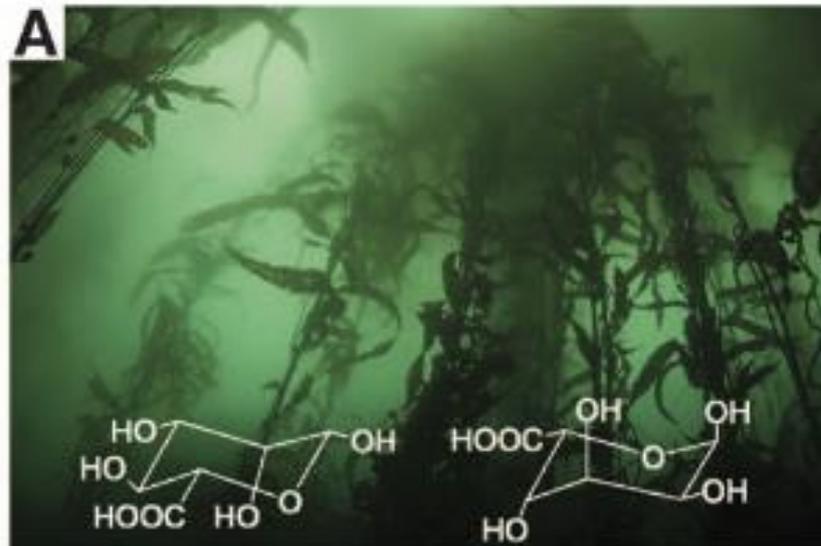


Figura 3-5: Struttura chimica degli acidi mannuronico (sinistra) e guluronico (destra) che compongono il sodio alginato. Figura tratta da [45] con modifiche.

Un terzo binder utilizzato in questo lavoro di tesi è stato la carragenina (carrageenan), rappresentato da una famiglia di polisaccaridi che si trovano nelle alghe rosse e che vengono utilizzati in applicazioni alimentari, farmaceutiche e industriali. Le alghe vengono sottoposte a un processo di estrazione in condizioni alcaline per estrarre la carrageenan a temperature elevate per diverse ore. L'estratto viene quindi filtrato e concentrato fino a ottenere una concentrazione desiderata di carragenina, solitamente intorno al 3%. Successivamente, la carragenina viene precipitata mediante l'aggiunta di solventi come il 2-propanolo. Dopo la precipitazione, viene essiccata e macinata per ottenere una polvere fine. La carrageenan non è un singolo biopolimero ma, come riportato in letteratura, è una miscela di galattani solubili in acqua, lineari e solfati. Esistono diversi tipi di carragenina che si differenziano per il numero e la posizione dei gruppi solfato (ι -, κ - e λ -). In particolare, le carragenine ι - e κ - formano gel e sono composte da unità di disaccaridi ripetitive, con β -D-galattopiranosio legato al carbonio 3 e 3,6-anidrogalattopiranosio legato al carbonio 4. La κ -carragenina ha un gruppo solfato per diade ripetitiva, mentre la ι -carragenina ne ha uno aggiuntivo [46]. Le strutture molecolari di entrambe le carragenine sono riportate in Figura 3-6.

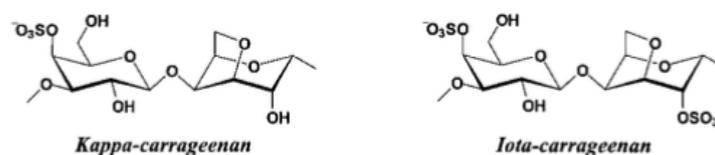


Figura 3-6: Struttura del disaccaride dell'unità ripetente della carrageenan. Figura tratta da [46].

Secondo la letteratura scientifica, è emerso che nonostante la sua rigidità e limitata capacità di allungamento, la carbossimetilcellulosa (CMC) si rivela essere un efficace legante per garantire la stabilità della reazione Li-Si nelle batterie. Questo binder è ora ampiamente adottato nei processi di produzione degli elettrodi anodici, particolarmente quelli basati sulla grafite. La CMC è una derivazione polimerica lineare della cellulosa che può presentare vari gradi di sostituzione (DS) dei gruppi -OH con gruppi carbossimilici -CH₂COO⁻, con DS massimo 3, poiché ogni unità monomerica ha tre gruppi idrossilici. Come sale sodico (Na-CMC), i gruppi sostituenti si dissociano in acqua formando gruppi anionici che conferiscono alla CMC la sua solubilità in acqua, a differenza della cellulosa insolubile. Alcuni studi suggeriscono che l'efficienza della CMC possa essere attribuita alla sua conformazione estesa in soluzione, che facilita la formazione di un network efficace [47]. Nella sua applicazione con materiali a base di silicio viene generalmente riportato un forte legame covalente simile a un estere Si-CH₃COO-R, che si forma dalla reazione dei gruppi carbossilici con i gruppi -OH presenti sulla superficie dello strato di SiO₂ che avvolge le particelle di silicio [48]. Studi rivelano che l'aggiunta di SBR (gomma stirene-butadiene) migliora l'elasticità dell'elettrodo, perché la CMC è estremamente fragile. Poiché il binder in combinazione con SBR mostra una maggiore resistenza adesiva e un maggiore allungamento alla rottura, può aderire meglio alle particelle di SiO_x e al collettore di corrente per resistere a un maggiore livello di stress durante l'espansione di volume del silicio [49]. Infatti, il binder CMC e SBR ha un impatto favorevole sulla durata della ciclazione degli elettrodi di silicio, dovuto all'aumento di resistenza del film applicato al collettore [50].

La CMC utilizzata per il presente lavoro di tesi è la 2200 fornita dalla Daicel, con un DS tra 0.8-1. Presenta una viscosità di 1500-2500 mPa s (1% in peso in soluzione acquosa) e un pH compreso fra 6.0 e 8.5 [51]. La struttura dell'unità ripetitiva è riportata in Figura 3-7.

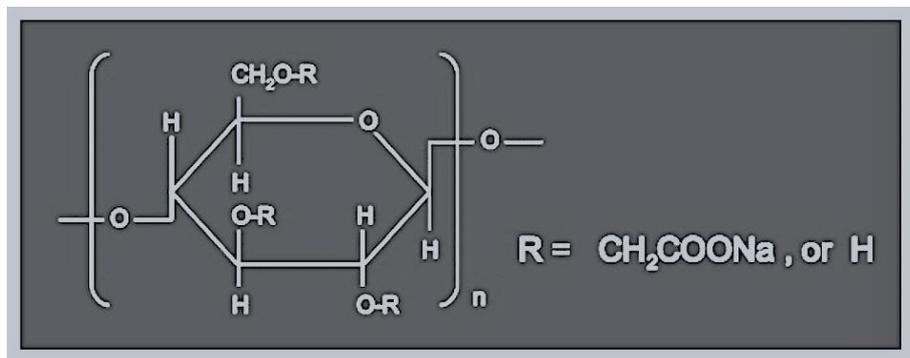


Figura 3-7: Sodium Carboxymethyl Cellulose. Figura tratta da [51].

Il PAA (acido poliacrilico) è un polimero lineare ottenuto tramite l'omopolimerizzazione dell'acido acrilico [52]. Ha lo stesso scheletro del polietilene, ma ogni unità monomerica ha un gruppo laterale carbossilico che lo rende solubile in acqua. Come la CMC, anche il PAA si dissocia in acqua per formare gruppi funzionali anionici carbossilati. Risulta più flessibile della CMC e con un elevato modulo elastico a causa dei legami idrogeno intermolecolari tra i gruppi laterali. Anche il PAA in soluzione acquosa assume una conformazione allungata dovuta alle interazioni elettrostatiche repulsive tra i gruppi laterali carbossilici ionizzati. Il PAA possiede una forza di adesione sul collettore di corrente in rame di circa 10 volte superiore rispetto a quello con CMC [53]. Purtroppo, come

evidenziato in letteratura [54], l'acido poliacrilico (PAA) mostra una fragilità significativa a causa della sua struttura rigida, il che limita la sua capacità di deformarsi plasticamente.

In questo lavoro è stato utilizzato un PAA sostituito con Li, preparato aggiungendo LiOH alla soluzione acquosa di PAA. È stata effettuata questa scelta perché, come descritto in uno studio, gli elettrodi Si-grafite con legante PAA mostrano un contenuto d'acqua significativamente maggiore rispetto a quelli con legante LiPAA. Questo può essere attribuito alla minore decomposizione del LiPAA, che riduce il contenuto complessivo d'acqua [55]. Inoltre, la presenza aggiuntiva di Li^+ nel binder contribuisce ad aumentare la conduttività ionica della cella.

Il grado di sostituzione del litio è stato pari a 1 e il peso molecolare del PAA utilizzato è di 250000 Da. Rispetto al PAA puro, i binder PAA-xLi, con x il corrispondente grado di sostituzione del Li, migliorano significativamente le prestazioni cicliche degli elettrodi SiOx/C [56].

3.3 Elettrolita: LiPF_6 1M in EC:DEC (50:50 w/w) + 2% VC + 10% FEC

In aggiunta ai componenti dell'elettrodo, un elemento importante per il corretto funzionamento di una cella è l'elettrolita, il cui compito è quello di trasferire gli ioni Li tra l'elettrodo positivo e quello negativo. Deve quindi soddisfare diversi requisiti, tra cui un'alta conducibilità ionica e una bassa conducibilità elettronica, un'ampia finestra elettrochimica e un'elevata stabilità termica e chimica.

L'elettrolita preso maggiormente come riferimento utilizzato nelle batterie agli ioni di litio è una soluzione di 1M (1 mole di soluto per litro di soluzione) di LiPF_6 in una miscela 50:50 in peso di carbonato di etilene (EC) e carbonato di dietile (DEC). L'EC lega gli ioni Li^+ più saldamente rispetto a DEC, come riportato in letteratura da [57]. Nonostante l'alto punto di fusione di circa 36°C , l'EC è stato utilizzato come co-solvente per migliorare la conducibilità ionica. Tuttavia, sebbene sia efficace, l'uso dell'EC ha incontrato ostacoli legati alla sua temperatura di fusione, che hanno limitato le sue applicazioni a temperature più basse [58].

Il LiPF_6 è stato selezionato come il sale più efficace per soddisfare le esigenze delle LIBs nonostante presenti diverse limitazioni come la sua sensibilità alla temperatura e all'umidità. La scelta è stata determinata da una combinazione di proprietà bilanciate che questo sale offre piuttosto che da una singola proprietà eccezionale. Ad esempio, sebbene il LiPF_6 abbia una conducibilità inferiore rispetto al LiAsF_6 , e una stabilità termica e chimica relativamente più bassa, nessun'altro sale è riuscito a soddisfare contemporaneamente tutte le complesse esigenze delle batterie agli ioni di litio (oltre a quelle già citate troviamo bassa resistenza interna, lunga durata e sicurezza) [58].

Questo elettrolita, come affermato nel paragrafo 2.1.3, offre una buona stabilità su un'ampia gamma di potenziali. Spesso vengono aggiunti additivi per migliorare ulteriormente la stabilità e la formazione di una buona interfaccia tra elettrodo ed elettrolita (SEI). La formazione del SEI è importante per isolare l'elettrodo e l'elettrolita e prevenire la decomposizione di quest'ultimo durante il ciclo di carica e scarica delle celle.

Di solito, un elettrolita che consiste semplicemente in un sale disciolto in una miscela di solventi non è sufficiente per raggiungere i livelli di stabilità elettrochimica richiesti, soprattutto per la nuova generazione di elettrodi anodici a base di Si/grafite. Per questo

motivo viene combinato con additivi come il carbonato di vinilidene (VC), utilizzato per stabilizzare e migliorare lo strato solido/elettrolita interfacciale (SEI) della grafite, e il fluoroetilencarbonato (FEC) per lo strato SEI del silicio.

Il VC (Figura 3-10) è stato oggetto di numerose indagini associate agli elettrodi di grafite. Tuttavia, solo pochi articoli riportano l'effetto del VC sui composti di silicio, dove viene riportato un miglioramento delle prestazioni elettrochimiche, inclusa la durata ciclica e la stabilità termica dell'anodo. Quando viene introdotto nell'elettrolita, il VC subisce una polimerizzazione indotta elettrochimicamente, che porta alla formazione di pol(VC) sulla superficie dell'elettrodo al silicio, rendendola più compatta e flessibile [59]. Nel nostro lavoro di tesi si è aggiunto all'elettrolita una percentuale in peso pari al 2% di VC.

A titolo di esempio riportiamo i risultati ottenuti da uno studio in letteratura riguardo al miglioramento delle prestazioni elettrochimiche dovuto all'aggiunta di VC come additivo elettrolitico per gli anodi silicio/grafite [60]. In particolare, la capacità specifica è rimasta stabile anche dopo 500 cicli come mostrato in Figura 3-8, mantenendo un'efficienza coulombica elevata.

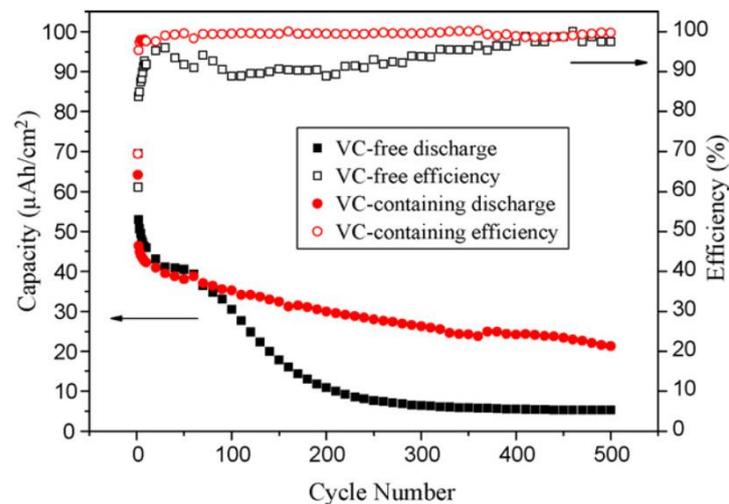


Figura 3-8: Comparazione delle prestazioni di ciclazione tra anodo a base di Si con e senza VC nell'elettrolita. Figura tratta da [60].

Questo miglioramento è attribuito alle proprietà dello strato di SEI formatosi nei primi cicli che, contenente VC, ha mostrato una morfologia liscia e uniforme, con un'elevata resistenza agli scambi ionici grazie alla sua impermeabilità al solvente. Invece, nell'elettrolita privo di VC, si nota tipicamente un aumento del SEI a causa dell'ispessimento dello strato e dell'elevato contenuto di LiF, prodotto generato dalla reazione tra il fluoruro presente nell'elettrolita e il litio presente nell'anodo, causandone una degradazione delle prestazioni cicliche e di efficienza coulombica.

In questo studio, è stato adottato il FEC (Figura 3-9) come additivo elettrolitico per l'anodo al silicio, basandoci sulla sua comprovata efficacia e sull'ampia documentazione presente in letteratura. Nel presente lavoro di tesi è stata utilizzata una concentrazione dell'10% in peso di FEC nell'elettrolita. Questa scelta è stata motivata dal fatto che anche una percentuale relativamente bassa di FEC ha dimostrato di migliorare in modo significativo le prestazioni elettrochimiche dell'anodo al silicio. Come riportato da [61], per esempio, il

FEC ha promosso la ritenzione della capacità di scarica e l'efficienza coulombica dei campioni analizzati.

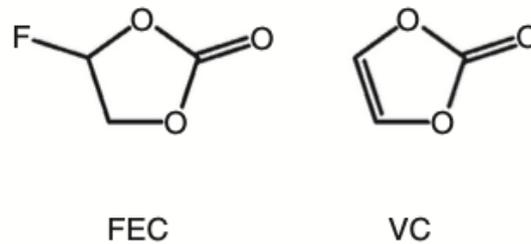


Figura 3-9: Rappresentazione dei due additivi elettrolitici utilizzati nel presente lavoro di tesi. Figura tratta da [61] con modifiche.

In sintesi, l'aggiunta di atomi di fluoro alle molecole è una pratica comune per modificare le proprietà degli elettroliti, tra cui solventi, sali e additivi. Questa fluorurazione riduce le energie HOMO e LUMO, agevolando l'iniezione di elettroni grazie all'effetto di ritiro elettronico del fluoro. Nonostante una minore energia LUMO possa sembrare un inconveniente, favorisce effettivamente la formazione di uno strato SEI più denso e meccanicamente stabile sulla superficie dell'anodo, migliorando le prestazioni cicliche degli elettrodi. Lo strato SEI derivato dal FEC protegge l'elettrodo al silicio dalla decomposizione e dalla riduzione degli elettroliti, migliorando ulteriormente le prestazioni cicliche. Tuttavia, l'aggiunta di FEC può causare la formazione di gas nocivi a temperature elevate e una rapida diminuzione della sua presenza durante i cicli di carica-scarica, potenzialmente portando a un fallimento prematuro delle performance della cella [59].

4. Metodi sperimentali

Le fasi fondamentali per la produzione di batterie agli ioni di litio sono la miscelazione dei costituenti dello slurry dell'anodo e la successiva fabbricazione degli elettrodi. In questo progetto di tesi si sono inizialmente ottimizzati determinati parametri che caratterizzano le due fasi del processo per poi mantenerli costanti, rendendo possibile una replicabilità e un confronto diretto tra i diversi tipi di celle assemblate.

Il primo studio ha riguardato l'identificazione della percentuale in peso dei binder nella soluzione acquosa determinata da specifiche proprietà reologiche e il relativo monitoraggio del pH. In seguito, i binder così selezionati sono stati implementati nella formulazione dello slurry, in combinazione con il materiale attivo e l'additivo carbonioso. Successivamente, gli elettrodi così prodotti sono stati impiegati nell'assemblaggio delle celle corrispondenti e sono stati caratterizzati elettrochimicamente.

4.1 Definizione della percentuale ottimale di binder

La prima fase dello studio ha riguardato la preparazione delle soluzioni a base acquosa di differenti leganti. L'identificazione della corretta percentuale in peso del binder è stata fatta tenendo conto della effettiva solubilità in acqua dei polisaccaridi impiegati, mentre la viscosità è stata valutata tramite analisi reologiche. Questo lavoro è necessario perché lo slurry deve possedere proprietà reologiche adatte per poter essere depositato sul collettore di corrente.

In Figura 4-1 viene mostrata la successione delle diverse percentuali in peso analizzate, partendo dal 1% in peso fino ad un massimo del 5%. Per l'analisi è stata utilizzata acqua bidistillata MilliQ.

L'esperimento è stato eseguito aggiungendo il quantitativo di binder (in peso) desiderato, ovvero necessario per il raggiungimento della percentuale richiesta. La miscelazione è stata effettuata per mezzo di un miscelatore a elica, impostando e controllando la velocità di rotazione (espressa in rpm), selezionata in base alla solubilità del binder utilizzato e mantenuta costante per 30 minuti. I parametri operativi adottati per i vari binder presi in esame sono riportati in Tabella 5-1.

Come è possibile notare dalla Figura 4-1, la soluzione presenta una colorazione e una viscosità minore per percentuali più basse di legante (1 - 2 %), che diventa man mano più opaca e viscosa all'aumentare della quantità di binder solubilizzato. In particolare, la soluzione contenente il 5% in peso ha mostrato un comportamento altamente viscoso e non idoneo per essere impiegato nella formulazione dello slurry; pertanto, si è optato per una soluzione contenente il 4% in peso di legante (corrispondente a 0.8 g di binder in polvere per ogni 19.2 mL di H₂O).

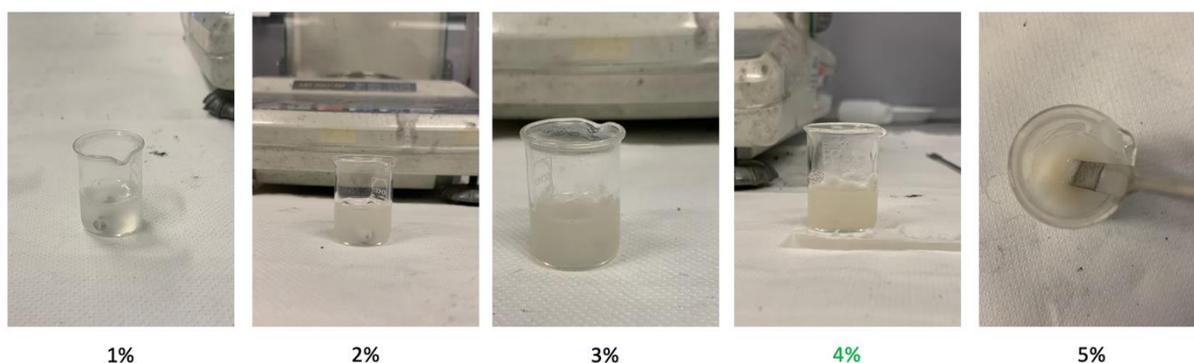


Figura 4-1: Aumento consequenziale della percentuale in peso del binder Tragacanth in soluzione acquosa.

4.1.1 Monitoraggio pH

Il valore di pH ideale per le batterie agli ioni di litio con anodi a base di silicio/grafite varia a seconda dei materiali impiegati. In generale, il processo di miscelazione dello slurry deve avvenire in un range di pH ottimale compreso tra 3 e 5 [62]. In questo contesto, è stato monitorato il pH dei vari binder utilizzati per studiarne l'influenza sul materiale attivo, sulla dispersione e sulla stabilità chimica una volta mescolati nello slurry, confermando risultati coerenti con quelli riportati nella letteratura scientifica. Le misurazioni sono state condotte utilizzando un pHmetro (modello in Figura 4-2), con il supporto delle cartine tornasole per la contro-verifica.



Figura 4-2: pHmetro utilizzato per le misurazioni con soluzioni di calibrazione (verde pH = 7, rossa pH = 4.01, blu pH = 10) e liquido per la conservazione (KCl 3M).

4.1.2 Sintesi del LiPAA

Per quanto riguarda la produzione del LiPAA si è seguito un processo diverso rispetto alla sintesi delle soluzioni acquose degli altri binder. È stato mantenuto lo stesso volume complessivo (per cui su 20 mL di soluzione il 4% in peso è rappresentato da 0.8 g di

LiPAA), tuttavia l'acido poliacrilico è stato soggetto a un processo di litiazione. Questa scelta è stata compiuta per migliorare le proprietà elettrochimiche di quest'ultimo, aumentandone la capacità di conduzione ionica, l'assorbimento dell'elettrolita e la compatibilità con gli elettrodi [63].

Come materiale di partenza è stato utilizzato il PAA 250.000 Da, tale scelta è stata fatta in accordo a quanto riportato da [64] secondo cui tale valore di peso molecolare garantisce il miglior compromesso tra proprietà reologiche e prestazioni elettrochimiche. In particolare, l'utilizzo del LiPAA con un peso molecolare di 250.000 Da ha dimostrato di migliorare la coesione dello slurry con il collettore e di ridurre la formazione di crepe causate dai cambiamenti di volume del silicio. Di conseguenza, gli elettrodi hanno mostrato una migliore performance elettrochimica in termini di capacità.

Per la litiazione si è utilizzato l'idrossido di litio monoidrato ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), sottoforma di polvere fine con peso molecolare di 41.96 g/mol, che si lega al PAA ($\text{PM} = 73.1$ g/mol) con coefficiente stechiometrico 1:1. Perciò le quantità utilizzate sono state di 0.01 mol di PAA (in soluzione acquosa al 35% wt) e altrettante moli di $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ che convertite in massa equivalgono a 0.7307 g di PAA e 0.4196 g di $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Essendo il PAA in soluzione acquosa al 35% wt, la quantità massica aggiunta della soluzione di PAA è stata di 2.0877 g (contenenti 1.3570 mL di acqua). Infine, l'acqua aggiunta alla miscela di soluzione di PAA e idrossido di litio monoidrato è stata di 17.4927 mL.

4.1.3 Proprietà reologiche

Il comportamento reologico degli slurry e di conseguenza anche dei binder in soluzione acquosa è un ulteriore fattore chiave per migliorare le prestazioni elettrochimiche delle celle e per il passaggio dalla scala di laboratorio a quella industriale. Lo studio [65] dimostra come la conoscenza della reologia estensionale delle formulazioni degli slurry sia essenziale per ottenere rivestimenti omogenei, dallo spessore controllato e ben riproducibili, nella produzione di elettrodi per batterie. Inoltre, la reologia può contribuire a comprendere le proprietà della sospensione e a ottimizzare il processo di deposizione diminuendo tempi e costi. Infine, si è esaminato l'influenza dei gruppi funzionali e della viscosità dei polimeri sulle prestazioni complessive dell'anodo [66].

L'esperimento reologico è consistito nella variazione graduale della frequenza di deformazione applicata al materiale mentre si misurano le sue proprietà reologiche. In sostanza, questa analisi consente di valutare come il campione risponde a diverse velocità di deformazione e di comprendere meglio le sue proprietà viscoelastiche, come la viscosità e l'elasticità, in funzione della frequenza applicata. Il test è stato condotto in un regime viscoelastico lineare del binder in esame perché fornisca informazioni sulla capacità del materiale di ritornare alla sua forma originale dopo essere stato sottoposto a deformazione (comportamento elastico) e sulla sua resistenza al flusso sotto l'effetto di uno sforzo costante (comportamento viscoso). Infatti, la determinazione di questa regione è cruciale per garantire che le misurazioni reologiche siano accurate e significative per la comprensione del comportamento del materiale.

I diversi tipi di binder elencati nel paragrafo 3.2.1 sono stati sottoposti ad analisi reologica tramite reometro MCR 302 (Figura 4-3). I parametri operativi adottati includono una temperatura di esercizio di 25°C (temperatura ambiente), con i piattini tra cui è stato posizionato il campione distanti 0.2 mm e con un diametro di 25 mm ciascuno. Il range di shear rate impostato per studiare le performance viscoelastiche dei campioni è stato di $[10^2 - 10^3]$ Hz.



Figura 4-3: Reometro MCR 302.

4.2 Preparazione elettrodi

Nei paragrafi successivi verranno quindi esposte le metodologie nella fabbricazione degli elettrodi in scala di laboratorio.

4.2.1 Composizione dello slurry

Nella composizione dello slurry è stata adottata la stessa formulazione per ogni tipologia di binder investigato. Più precisamente, la formulazione impiegata è 95% di materiale attivo (AM), 2% di agente conduttivo (CA) e 3% di binder polimerico (PB) per una frazione solida ottimizzata e fissata al 45% rispetto al peso totale (la “solid fraction”, definita come rapporto tra il contenuto solido e liquido presente nell’elettrodo).

Il materiale attivo è rappresentato dal SiO_x/C e, come descritto nel paragrafo 3.1, è coinvolto elettrochimicamente nella reazione di alligazione e dealligazione degli ioni litio; inoltre, è questo materiale che fornisce alcune proprietà fondamentali della batteria come la capacità specifica.

L’agente conduttivo è responsabile del miglioramento della conduttività elettronica dell’elettrodo, per permettere un trasferimento più veloce agli elettroni scambiati. In questo lavoro di tesi è stato impiegato il carbon black C-ENERGY C45, una polvere fine nera molto leggera con un’area superficiale di $45 \text{ m}^2/\text{g}$ e una dimensione delle particelle media dell’ordine dei 200 nm [67].

Come riportato in precedenza, il binder polimerico ha il compito di assicurare una solida adesione dei componenti dell’elettrodo al collettore di corrente in rame, garantendo allo stesso tempo di compensare le notevoli variazioni di volume del materiale attivo durante il processo di carica-scarica. Tipicamente il binder è un materiale non conduttivo elettricamente e non partecipa alle reazioni redox

Le quantità dei componenti sono state ottimizzate nel corso del lavoro di tesi fino a raggiungere i valori riportati in Tabella 4-1.

Tabella 4-1: Quantità dei materiali che costituiscono lo slurry. AM = SiO_x/C, CA = C45, PB = binder in soluzione acquosa al 4% in peso.

Massa solido [mg]	Percentuale solido [%]	Rapporto	AM [mg]	CA [mg]	PB [mg]	H ₂ O [μL]
4663	45.0	95:2:3	4430	93.3	3497	2341

L'obiettivo di questo studio preliminare è di garantire un mass loading in un range rilevante e prossimo ai valori adottati industrialmente. Ciò ha consentito di ottimizzare la percentuale di solido da utilizzare, diminuendo contemporaneamente il più possibile la quantità di solvente acquoso. L'analisi è stata condotta partendo da valori pari al 50% di frazione solida iniziale nello slurry, con il completamento a 100 costituito da acqua Milli-Q. La proporzione ideale per ottenere uno slurry con viscosità ottimale, senza grumi e con una buona adesione alla superficie del collettore di corrente è stata determinata essere del 45% di materiale solido e del 55% di liquido, quest'ultimo comprendente anche la frazione acquosa presente nei binder.

4.2.2 Miscelazione dello slurry

Dopo aver determinato le quantità dei diversi materiali che costituiscono l'elettrodo, questi sono stati miscelati per mezzo di un miscelatore ad elica (Figura 4-4). La soluzione di binder al 4% precedentemente preparata è stata posta in un becher e successivamente sono state aggiunte le polveri di MA e CA con l'aggiunta di una definita quantità di H₂O Milli-Q per l'ottenimento della percentuale di solido desiderata. La temperatura di esercizio del miscelatore è stata impostata a 25 °C (RT), e la velocità di rotazione finale è stata mantenuta a circa 1000 rpm. La scelta della velocità è stata dettata dalla necessità di evitare la degradazione dei diversi binder e la formazione di agglomerati e/o grumi durante la fase di miscelazione delle polveri.



Figura 4-4: Esempio di miscelazione dello slurry a 2200 rpm. Il miscelatore è un agitatore meccanico ad asta con display LED modello AM20-D di ARGOLab®. Utilizzato con elica che permette un flusso assiale con suzione verso l'alto e la comparsa localizzata di forze di taglio.

La fase di miscelazione è cruciale per il controllo e la determinazione delle proprietà reologiche dello slurry, come la viscosità e la dispersione delle polveri nel sistema, e ha rappresentato il primo aspetto critico riscontrato nella preparazione degli elettrodi. Infatti, quando la frazione solida ha raggiunto il 50%, è stata riscontrata la formazione di agglomerati di particelle solide a causa della bassa concentrazione di solvente liquido. Al contrario, con una frazione solida del 40%, lo slurry è risultato eccessivamente liquido, comportando una cattiva adesione una volta applicato al collettore durante la fase di deposizione. Entrambe queste condizioni non sono ottimali, quindi si è trovato un compromesso fissando la frazione solida al 45%, come indicato nel paragrafo 4.2.1. In tal modo si è ottenuto un grado adeguato di viscosità e omogeneizzazione dei componenti. Inoltre, l'ordine stesso di aggiunta dei componenti può influenzare le caratteristiche dello slurry finale, con conseguenze sulle prestazioni della cella. Di seguito viene riportata la sequenza delle aggiunte e le relative velocità di agitazione impiegate in questo:

1. miscelazione preliminare di binder in soluzione acquosa con H₂O Milli-Q a 350 rpm
2. aggiunta di C45 aumentando la velocità a 800 rpm
3. aggiunta di SiO_x/C a 1000 rpm e miscelazione per 3 h

4.2.3 Stesa dell'anodo

Dopo aver miscelato e raggiunto la viscosità desiderata, lo slurry è stato depositato sul collettore di corrente. Quest'ultimo è costituito da un foglio di rame con uno spessore di 6 μm . Il rame è stato tagliato alle dimensioni appropriate e fissato al dispositivo per la produzione di film su supporto (modello AB4120 della TQC Sheen®). Prima della deposizione la superficie del collettore di corrente è stata pulita con acqua Milli-Q, e tamponata con carta per rimuovere eventuali pieghe indesiderate che potrebbero causare crepe nel foglio. Lo slurry è stato steso tramite tecnica doctor blade, impostando uno

spessore di deposizione pari a 100 μm a una velocità pari a 10 mm/s. La scelta dello spessore iniziale di 100 μm è finalizzata all'ottenimento di valori di ML entro il range definito. Gli strumenti descritti sono riportati in Figura 4-5.

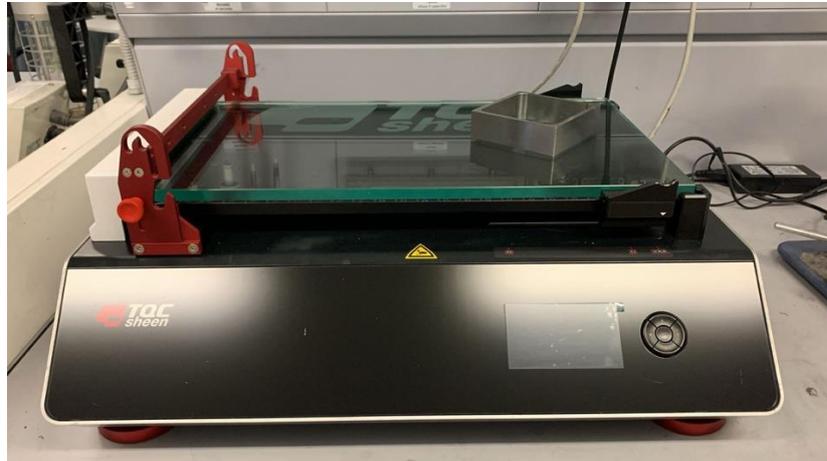


Figura 4-5: Strumento per l'applicazione dello slurry su supporto (modello AB4120 della TQC Sheen[®]) e doctor blade tarato.

La quantità di materiale utilizzato, definita nel paragrafo 4.2.1, ha permesso di realizzare due stese per ogni slurry investigato. Durante la prima applicazione sul collettore, lo slurry ha presentato una consistenza più liquida, con una parziale deposizione della frazione solida sul fondo del becher dopo la miscelazione. Mentre, durante la seconda applicazione, la consistenza è risultata meno liquida. Per assicurare una maggiore uniformità nei risultati, è stata introdotta un'ulteriore miscelazione di pochi minuti dello slurry. Al termine della seconda applicazione, le due stese sono state adagiate e fissate su di un supporto metallico e inserite in stufa raffigurata in Figura 4-6 a 50 °C per 1 h con lo scopo di far evaporare rapidamente il solvente acquoso.



Figura 4-6: Stufa UTF55® Memmert.

Il processo di essiccazione dello slurry depositato è un elemento chiave nella produzione degli elettrodi poiché influenza significativamente la morfologia finale dell'elettrodo e di conseguenza anche le prestazioni finali delle celle [68]. Infatti, la migrazione del legante durante il processo di essiccazione e la conseguente disomogeneità della distribuzione del legante in alcune regioni dell'elettrodo possono portare a delaminazione del materiale attivo dal collettore di corrente. Lo studio [69] dimostra come un processo di essiccazione più lento conduca a profili di concentrazione di binder nell'elettrodo omogenei e mentre processi eccessivamente rapidi portano all'accumulo di legante vicino alla superficie dell'elettrodo e alla sua relativa diminuzione vicino al collettore di corrente [69]. Per questo motivo la temperatura operativa media della stufa è stata di 50 °C per una durata di almeno 1 h. In figura 4-7 è raffigurato un esempio di stesa dello slurry sul rame dopo la fase di essiccazione e taglio degli elettrodi.

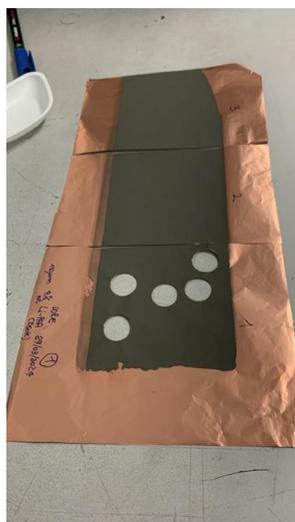


Figura 4-7: Stesa dopo l'essiccazione in forno e il campionamento della prima parte.

4.2.4 Campionamento degli elettrodi

In seguito al processo di essiccazione, le stese sono state tagliate tramite l'utilizzo di un die cutter da banco in dischi da 15 mm di diametro. Le due stese ottenute per ogni miscelazione effettuata sono state divise in tre zone ciascuna: un'area iniziale (1), centrale (2) e finale (3) (Figura 4-8). Per ognuna di queste aree sono stati prelevati 5 elettrodi, per un totale di 15 elettrodi da 15 mm di diametro per stesa. Il numero di elettrodi prelevati è stato tale da garantire una distribuzione gaussiana relativa alla massa dei dischetti e l'ottenimento di un valore medio in peso adeguato, al netto di errori sperimentali, misurato tramite bilancia analitica. Gli elettrodi da 15 mm sono stati utilizzati per il successivo assemblaggio delle celle a ioni di litio (coin-cell, cioè celle a due elettrodi). Inoltre, sono stati tagliati dischetti da 10 mm di diametro per la produzione di celle a tre elettrodi (T-cell), in numero variabile da 6 a 7 campioni. Infine, sono stati calcolati i valori di mass loading di tutti gli elettrodi tagliati (ottenendone il valore medio di ogni stesa) e lo spessore medio per stesa basato su tre campionamenti di ogni zona precedentemente descritta, eseguiti mediante spessimetro (Mitutoyo Corp.[®] modello absolute).

Gli elettrodi così ottenuti sono stati sottoposti ad un'ulteriore fase di essiccazione in vuoto per rimuovere l'umidità residua all'interno degli elettrodi. Per questo step, i campioni sono stati riposti in bustine di alluminio e inseriti in un forno a vuoto Buchi[®] Glass Oven B-585 (Figura 4-8). Nel presente lavoro di tesi il programma scelto per la seconda fase di essiccazione degli elettrodi è stato: 120 °C per una durata di 4 h.

Successivamente alla fase di essiccazione in vuoto gli elettrodi sono stati trasferiti in una camera a guanti, posta in atmosfera inerte di argon, per l'assemblaggio delle celle.



Figura 4-8: Insieme di apparecchiature per il trattamento di elettrodi e separatori costituita dal fornello programmabile Buchi[®] Glass Oven B-585 (davanti) e la pompa da vuoto modello Buchi[®] V-300 (dietro).

Il diametro dell'elettrodo incide sul mass loading (ML, mg/cm²), che rappresenta la quantità di materiale attivo presente per unità di superficie. In questo progetto, il fine è stato quindi di definire un intervallo di valori ottimale per rendere gli anodi a base di SiO_x/C adatti all'impiego commerciale, oltre che nell'ambito di laboratorio. A tale scopo, si è fissato un range di 2,5 – 4 mg/cm², come riportato in letteratura [70]. Per effettuare il calcolo del ML, definito dalla (4.1), è necessario considerare la tara e l'area superficiale del collettore di corrente, le quali dipendono dal diametro dell'elettrodo utilizzato.

$$ML = \frac{\text{frazione massica AM} * (\text{massa lorda elettrodo} - \text{tara elettrodo}) [\text{mg}]}{\text{area elettrodo} [\text{cm}^2]} \quad (4.1)$$

In questo studio la frazione massica di materiale attivo è pari a 0.95 e il calcolo del ML è stato eseguito su un determinato numero di elettrodi estratti da ciascuna stesa, al fine di ottenere una valutazione affidabile.

4.2.5 TGA e FESEM degli elettrodi

Sugli elettrodi realizzati esclusivamente con materiale attivo SiO_x/C è condotta un'analisi termogravimetrica (TGA) per determinare con precisione la composizione del materiale utilizzato. L'analisi termogravimetrica (modello TG209F3 Tarsus prodotto da Netsch® leading thermal analysis) è una tecnica utilizzata per studiare i cambiamenti di peso di un materiale in funzione della temperatura. Durante il processo, il campione viene riscaldato gradualmente mentre viene monitorato il suo peso. Le variazioni di peso possono fornire informazioni su processi come la decomposizione termica, l'ossidazione, la perdita di umidità o solvente, e altre trasformazioni chimiche o fisiche del materiale analizzato. Il procedimento di analisi TGA utilizzato nell'ambito del progetto di tesi si basa sull'ossidazione di una quantità precisa di materiale attivo tramite un aumento progressivo della temperatura, in un range compreso tra 25-1000 °C.

Infine, tutti gli elettrodi vengono sottoposti ad un'analisi mediante microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FESEM) per individuare eventuali microcrepe e verificare l'assenza di delaminazioni dei materiali costituenti l'elettrodo dal collettore di corrente. Questa analisi si esegue per valutare in dettaglio le differenze microscopiche tra i vari binder e materiali attivi utilizzati, nonché per comprendere come queste componenti influenzano la struttura complessiva degli elettrodi. L'obiettivo è ottenere una visione approfondita della qualità e dell'integrità dei diversi elettrodi realizzati. Il FESEM utilizza un fascio di elettroni emesso da un campo elettrico intenso per ottenere immagini ad alta risoluzione delle superfici dei campioni. Gli elettroni interagiscono con il campione, generando segnali rilevati per formare l'immagine.

4.3 Assemblaggio delle celle

L'assemblaggio delle celle è la fase consecutiva alla preparazione degli elettrodi e consente di montare celle elettrochimiche sigillate non interagenti con l'esterno, soprattutto con aria e umidità. Questo step è necessario per testare il comportamento elettrochimico degli elettrodi assemblati e deve avvenire in ambiente controllato (temperatura, valori controllati di ossigeno e umidità), come introdotto nel paragrafo precedente, perché la presenza di tali sostanze può compromettere il funzionamento delle celle prodotte.

Per questo proposito è stata utilizzata come ambiente in atmosfera modificata una GloveBox modello UNILab plus che utilizza Argon come gas inerte (Figura 4-9). Il passaggio di strumenti, elettrodi e celle assemblate dall'esterno all'interno e viceversa avviene tramite una precamera, dove si compiono cicli di vuoto per rimuovere eventuali tracce di acqua o ossigeno ancora presenti. È essenziale mantenere le concentrazioni di H₂O e O₂

estremamente basse poiché il litio metallico e gli elettroliti impiegati nelle celle sono altamente sensibili e reattivi a tali sostanze.



Figura 4-9: GloveBox.

Sono state realizzate due tipi di celle: le celle a due elettrodi, le coin-cell 2032, così denominate dalla forma che le caratterizza (il diametro è pari a 20 mm e lo spessore di circa 3.2 mm) e le celle a tre elettrodi, comunemente denominate T-cell.

4.3.1 Celle a due elettrodi: coin cell

Le celle a due elettrodi assemblate in questo studio sono della tipologia half cell (semicella), ovvero è stato montato l'elettrodo preparato nella modalità descritta nel paragrafo 4.2 unito al litio metallico utilizzato come controelettrodo. Questa tipologia di cella permette di focalizzare l'analisi elettrochimica unicamente sull'elettrodo di interesse. In una cella full-cell (cella completa), gli elettrodi SiOx/C fungono da anodi, poiché sono accoppiati con un catodo costituito, per esempio, da uno dei materiali attivi elencati nel paragrafo 2.1.2, a potenziale maggiore. Le coin-cells sono state assemblate mantenendo fisso il procedimento per assicurarne la replicabilità su un certo numero di prove, inserendo un elemento alla volta a partire dal case negativo (Figura 4-10): una molla seguita da uno spacer da 0.5 mm di spessore, un dischetto di Li metallico, un separatore Whatman® da 18 mm di diametro e 0.65 mm di spessore imbevuto nell'elettrolita LiPF₆ EC:DEC 1M + (10% wt FEC e 2% wt VC) in una quantità di 200 μL, l'elettrodo di lavoro con il lato con materiale attivo a contatto con il separatore, un ulteriore spacer spesso 0.5 mm e, in conclusione, il case positivo. La scelta dell'utilizzo di due spacer da 0.5 mm di spessore ciascuno è stata necessaria per garantire un'occupazione del volume interno e una conseguente pressione adeguata.

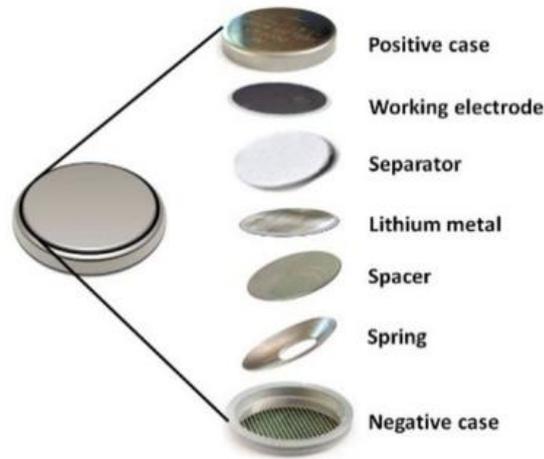


Figura 4-10: Componenti che costituiscono una half-cell, nel presente lavoro di tesi si è aggiunto uno spacer da 0.5 mm di spessore anche tra il working electrode (elettrodo su cui focalizziamo il nostro studio) e il case positivo. Figura tratta da [71].

Successivamente, le coin-cells montate sono state portate fuori dalla GloveBox e sigillate tramite un crimper manuale (Hohsen Corp.[®] CR2032). Il potenziale a circuito aperto delle celle è stato monitorato tramite un multimetro per verificare il corretto assemblaggio e l'assenza di cortocircuito.

4.3.2 Celle a tre elettrodi: T-cell

Sempre in GloveBox, oltre al montaggio delle coin-cells, sono state assemblate anche le celle a tre elettrodi T-cells, (Figura 4-11). La struttura delle T-cells è composta da un corpo centrale in PP con tre aperture, tre cilindri di acciaio, oltre a guarnizioni e ai tappi di chiusura (uno per ogni elettrodo). I cilindri di metallo sono utilizzati per garantire la stabilità strutturale e per la connessione elettrica al potenziostato, mentre i tappi e le guarnizioni assicurano la chiusura e l'isolamento della cella. I tre elettrodi della cella consistono in un elettrodo di lavoro da 10 mm di diametro, di cui si vogliono analizzare le proprietà elettrochimiche, e due dischetti di litio metallico anch'essi da 10 mm, che fungono rispettivamente da contro elettrodo e elettrodi di riferimento.

Per l'assemblaggio, si è inserito uno dei due cilindri d'acciaio più lungo nel corpo a forma di T, posizionando sopra di essa l'elettrodo con materiale attivo e due separatori Whatman[®] di diametro 10 mm e spessore 0.26 mm. I dischetti di litio sono stati tagliati con un cutter e fissati alle altre due barrette di metallo. Successivamente, si sono aggiunti 150 μL di elettrolita sui due separatori e si è chiuso il corpo centrale della cella applicando il secondo cilindro di metallo con litio più lungo in posizione opposta a quello dell'elettrodo di lavoro, fissandolo con guarnizione e tappo. Infine, si è inserito un altro separatore dello stesso tipo nell'ingresso rimanente, imbevuto con 50 μL di elettrolita e si è infilato l'ultimo cilindro con litio, ottenendo così la caratteristica forma a T.

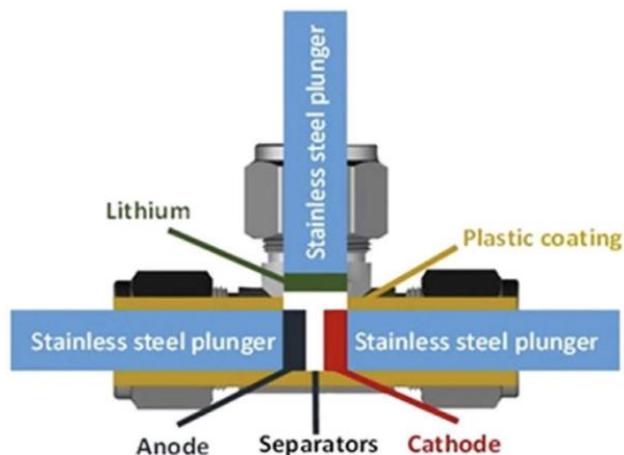


Figura 4-11: Esempio di cella a 3 elettrodi con i suoi componenti. Immagine tratta da [72].

Le T-cells, una volta assemblate, sono state ulteriormente avvolte nel Parafilm[®] della Benis Company all'altezza delle giunzioni tra i tappi con il corpo centrale e con i cilindri di metallo per evitare la permeazione di ossigeno.

4.4 Caratterizzazione elettrochimica

Le celle sono essere state sottoposte a test e analisi elettrochimiche. Le prove elettrochimiche sono state effettuate mediante l'utilizzo di un galvanostato multicanale BT-2000[®] della Arbin Instrument e il potenziostato VSP-3 e[®] della Biologic (visualizzabili in Figura 4-12), strumenti fondamentali per la caratterizzazione elettrochimica, che rappresenta l'ultimo step consecutivo alle fasi descritte nei paragrafi 4.2 e 4.3. Il galvanostato è stato impiegato per testare un definito numero di coin-cells per ogni tipo di binder esplorato, adatto a effettuare ciclazioni galvanostatiche, mentre il potenziostato è stato utilizzato per effettuare impedenze elettrochimiche su celle a due elettrodi e prove di voltammetria ciclica su celle a tre elettrodi.



Figura 4-12: Galvanostato multicanale BT-2000[®] della Arbin Instrument (a sinistra) e potenziostato multicanale VSP-3e[®] della Biologic (a destra).

In dettaglio, la prova di impedenza (PEIS, acronimo di Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) effettuata tramite potenziostato si è svolta sottoponendo le coin cell vs. Li (semicelle) a una scansione completa di frequenza che permette, tramite l'ausilio di opportuni programmi di analisi dati (Zview[®]), di valutare la componente resistiva e induttiva della cella. Questo metodo aiuta a determinare la resistenza della cella alla diffusione degli ioni di litio attraverso l'elettrolita e l'interfaccia SEI e, quindi, la resistenza al trasferimento di carica. Gli studi di impedenza implicano l'applicazione di un segnale sinusoidale di piccola ampiezza al sistema in esame e la misurazione della risposta, solitamente corrente o tensione. L'impedenza del sistema è una quantità complessa con un'ampiezza e uno sfasamento che dipendono dalla frequenza del segnale. Pertanto, variando la frequenza del segnale applicato, si può calcolare l'impedenza del sistema in funzione della frequenza. Nel nostro lavoro è stato utilizzato un intervallo di frequenza da 0.5 MHz a 50 mHz. Questa impedenza può essere rappresentata in coordinate cartesiane (parte reale e immaginaria) o polari (ampiezza e sfasamento). Il grafico della parte reale dell'impedenza rispetto alla parte immaginaria fornisce un cosiddetto diagramma di Nyquist, in cui è possibile effettuare alcune interpretazioni qualitative in base alla forma della curva. In questo lavoro di tesi, nella sezione "Risultati e discussioni", sono stati messi a confronto questo tipo di grafici ottenuti dalle varie celle.

Nel presente studio, la PEIS è stata realizzata per ogni coin-cell prima delle 5 ciclagioni galvanostatiche del processo di formazione (cicli iniziali che contribuiscono alla formazione del SEI), dopo di esse e al termine della ciclagione. Infatti, sono stati sviluppati due tipi di circuiti equivalenti in relazione al grafico di Nyquist ottenuto, come illustrato in Figura 4-13: in Fig.4-13a per le PEIS condotte sulle celle pre-ciclagione e in Fig.4-13b per quelle eseguite dopo i 5 cicli di forming e al termine del test di ciclagione. Il sistema è stato descritto come la combinazione di diversi fenomeni fisici che si verificano all'interno della cella. Innanzitutto, vi è una resistenza iniziale che si oppone al trasporto degli ioni, la quale è determinata dalla soluzione elettrolitica stessa. Successivamente, si riscontra una seconda resistenza legata al trasferimento di cariche, influenzata dall'interferenza con l'anodo e, di conseguenza, con il SEI. Questa resistenza è descritta tramite un circuito RC, composto da

una resistenza e un condensatore collegati in parallelo. Infine, vi è un ulteriore contributo che riguarda la diffusione dei reagenti e dei prodotti verso e dall'elettrodo. Questo contributo è rappresentato da una linea di Warburg che illustra il comportamento di diffusione nel sistema e descritto da un ultimo circuito RC. Esclusivamente per i circuiti equivalenti che descrivono le PEIS dopo il forming e al termine della ciclazione, descritti da Fig.4-13b, è stato aggiunto un ulteriore circuito RC (composto da R3 e CPE2). Questo circuito aggiuntivo rappresenta le resistenze dovute ai cambiamenti nella struttura interna dell'elettrodo. In particolare, R1 corrisponde alla resistenza al trasporto di carica in soluzione (R_{sol}) ed R2 alla resistenza alla polarizzazione e al trasferimento di carica all'interfaccia (R_{ct}).

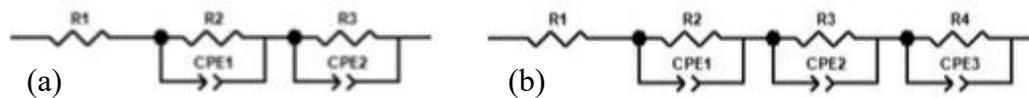


Figura 4-13: Circuiti equivalenti in relazione alle PEIS ottenute.

Le prove di voltammetria ciclica (CV) condotte sempre per mezzo del potenziostato sono state eseguite su celle a tre elettrodi attraverso una scansione del valore di potenziale di cella (da valori tra 0.01 V e 2 V) e valutando la corrente generata. Questa analisi consente di esplorare le reazioni di ossidoriduzione che avvengono nella cella, offrendo dettagli sulla loro reversibilità e cinetica. Inoltre, permette di identificare i potenziali ai quali avvengono queste reazioni, evidenziati dai picchi di corrente. Nel presente lavoro, gli esami di CV sono stati eseguiti sia sugli elettrodi con diametro di 10 mm che su dischi dello stesso diametro costituiti esclusivamente dal collettore di corrente e dal binder selezionato. Questo è stato fatto per assicurarsi che il binder non sia soggetto a reazioni elettrochimiche indesiderate.

Infine, le ciclazioni galvanostatiche, realizzate con galvanostato, sono test svolti su celle a due elettrodi, in tali esperimenti viene applicata una corrente costante (galvanostatica) tra il polo positivo e il polo negativo per scaricare e caricare ciclicamente la batteria all'interno di un range di potenziale predefinito, in funzione dei materiali impiegati. Più precisamente, vengono effettuati dei cicli di carica e scarica a diverse correnti, definite C-rates, che rappresentano l'attuazione di specifici protocolli (quelli utilizzati in questa tesi sono riportati in Appendice 7.1): il C-rate identifica l'intensità di corrente con la quale si carica o scarica una batteria in relazione alla sua corrente nominale, denominata 1C. Quest'ultima rappresenta la corrente che scarica del tutto una cella in 1 h ed è calcolabile mediante la (4.2).

$$I_{1C} [mAh] = massa\ attiva [g] * capacità\ teorica \left[\frac{mAh}{g} \right] \quad (4.2)$$

L'intensità di corrente 1C è funzione della quantità di materiale attivo presente nell'elettrodo analizzato e dalla capacità specifica teorica del materiale anodico SiOx/C che risulta pari a 450 mAh/g. Perciò, il C-rate è il rapporto tra la corrente applicata e la corrente 1C (4.3):

$$C - rate = \frac{I_{app}}{I_{1C}} \quad (4.3)$$

Oltre a fornire una valutazione della magnitudo della corrente applicata alla cella, il C-rate offre anche un'indicazione del tempo necessario per caricare o scaricare una batteria con una corrente specifica. Ad esempio, per caricare una cella con un C-rate di C/5, occorreranno 5 ore. Al contrario, se la stessa cella fosse caricata con un C-rate di 2C, ci vorrebbero soltanto mezz'ora in linea teorica.

Ogni ciclo è svolto in un range di tensione determinato e pari a 0.01 V e 1.5 V e termina quando il potenziale torna al valore di inizio ciclo. La durata del test è funzione del numero di cicli e dal C-rate delle correnti fornite alla cella e, quindi, dal protocollo scelto. Nella fase di scarica, la tensione della cella diminuisce da 1.5 V a 0.01 V indotta da una corrente costante a un preciso C-rate. Raggiunto il potenziale di 0.01 V la corrente viene invertita e il potenziale della cella torna ad aumentare fino a 1.5 V per concludere il ciclo. Un esempio di grafico tensione/corrente è riportato in Figura 4-14, in cui è possibile visualizzare i vari cicli di carica e scarica che avvengono sotto l'input di correnti a diversi C-rates: più il C-rate è elevato e minore è il tempo impiegato dalla cella a completare un ciclo. In ascissa è riportato il tempo del test mentre in ordinata i valori di potenziale (a destra) e corrente (a sinistra) di cella registrati. Questa analisi ha permesso di calcolare la capacità immagazzinata e rilasciata dalla cella durante i vari cicli e al variare della corrente di carica/scarica (C-rates), consentendo così di comprendere meglio le prestazioni della cella stessa.

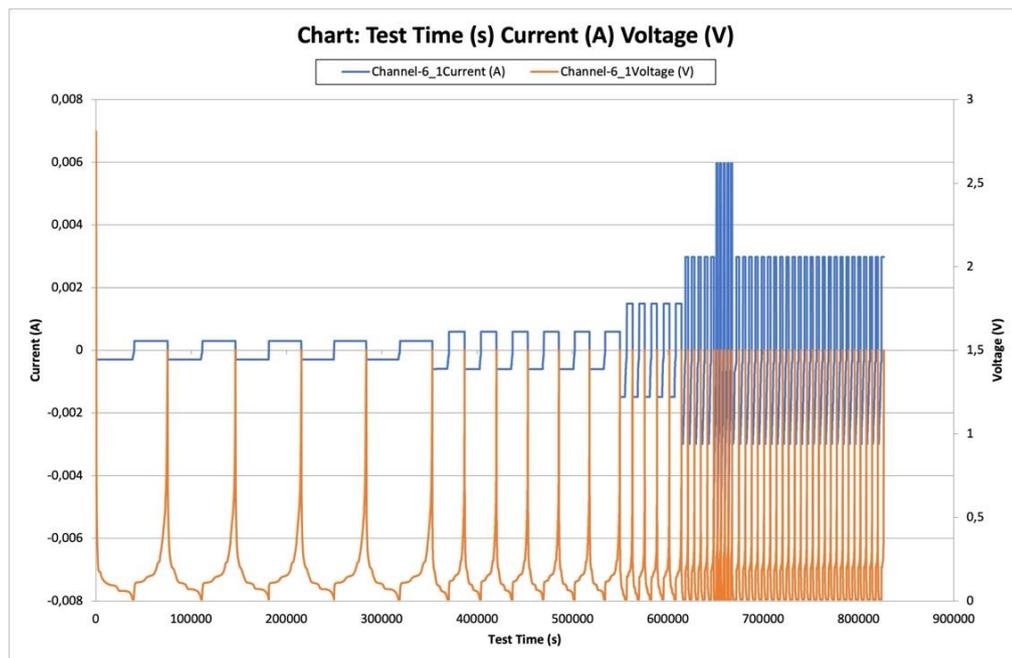


Figura 4-14: Esempio di protocollo di ciclazione galvanostatica eseguito su semicella SiOx/C con LiPAA vs. Li in un range di valori di potenziale tra 0.01 V e 1.5 V (curva arancione), a differenti C-rates.

4.5 Design of experiment (DoE)

La combinazione del legante identificato come il più performante tra ALG, TG e CG con LiPAA è stata effettuata a diverse proporzioni in peso, tra cui 50:50, 33:66 e 66:33 (dove il primo valore rappresenta la % in peso di LiPAA, mentre il secondo valore quella di polisaccaride). Questo approccio ha permesso di ottenere una serie di dati sperimentali

equamente distribuiti per l'utilizzo in un modello matematico predittivo, che - oltre a consentire la descrizione e la quantificazione delle performance dei due leganti della miscela considerati singolarmente - permette di identificare la giusta proporzione tra i due binder per ottenere le migliori prestazioni elettrochimiche di cella, in un contesto di ottimizzazione per le batterie agli ioni di litio.

Infatti, come descritto in letteratura [72], tradizionalmente la sperimentazione per migliorare le LIBs avviene tramite prove ed errori o studi rivolti all'ottimizzazione di un fattore alla volta, One Factor At a Time (OFAT). Recentemente, l'integrazione di esperimenti e modellizzazione ha ridotto il numero di prove necessarie. Uno degli approcci possibili, utile tanto in ambito sperimentale quanto in quello industriale, è il cosiddetto Design of Experiments (DoE). Il DoE è una branca della statistica che si occupa della pianificazione, raccolta e analisi dei dati sperimentali per garantire conclusioni ingegneristiche valide e oggettive. Esso mira a comprendere l'effetto delle variabili indipendenti, anche dette fattori, che possono essere controllabili come, ad esempio, le quantità in peso di una miscela o la pressione all'interno di un reattore - o meno, sulle variabili cosiddette dipendenti o risposte, parametri di cui si voglia ottimizzare il valore facendolo ad esempio rientrare in un range prefissato. I concetti fondamentali del DoE includono randomizzazione, blocchi, replicazione, approccio fattoriale e analisi della varianza.

Le principali aree di applicazione del DoE in ingegneria includono studi comparativi, screening, modellazione, ottimizzazione, design robusto e formulazione.

Il processo di DoE segue una serie di passi metodici:

1. Definizione del problema e degli obiettivi dello studio sperimentale.
2. Scelta delle risposte, dei fattori e dei loro livelli adeguati.
3. Selezione di un disegno sperimentale che comprende il numero di fattori, livelli, repliche, blocchi e randomizzazione, oltre alla considerazione di un modello empirico.
4. Esecuzione degli esperimenti secondo il disegno sperimentale.
5. Raccolta e analisi dei dati utilizzando metodi statistici, come l'analisi della varianza (ANOVA) e metodi grafici (es. diagrammi di Pareto, istogrammi, plot di probabilità normali o semi-normali e plot delle medie).
6. Utilizzo dei risultati statistici per arrivare a conclusioni oggettive.

Il Design of Experiments (DoE) è utile per ottenere dati rilevanti minimizzando costi e tempi, e ha trovato applicazione in molti settori industriali. Ciò nonostante, è ancora poco utilizzato nel campo delle LIBs. Uno dei motivi principali di questo scarso utilizzo è la complessità dei processi e dei fenomeni chimico/fisici in cui si struttura la manifattura delle LIBs, che può condurre alla creazione di design particolarmente voluminosi ed articolati. Tra i fattori che caratterizzano una LIB e che possono essere utilizzati in un DoE troviamo la densità energetica, la formulazione, la sintesi dei materiali attivi, l'invecchiamento della batteria, la produzione di elettrodi e celle, la ricarica ecc...

5. Risultati e discussioni

L'utilizzo di binder acquosi ha sensibilmente influito sulla produzione e la conseguente applicazione di anodi compositi a base di SiO_x nelle attuali LIBs. Infatti, l'impiego di leganti alternativi a base acquosa comporta la formazione di legami più forti tra SiO_x e binder rispetto al tradizionale PVdF grazie alla presenza di gruppi idrossilici e carbossilici. Tale innovazione non solo ha migliorato le proprietà reologiche dello slurry, facilitando un possibile ampliamento su scala industriale, ma ha anche potenziato le performance elettrochimiche delle celle in analisi. Inoltre, l'adozione di binder acquosi ha comportato un significativo abbattimento delle tempistiche e dei costi di produzione, soprattutto nella fase di essiccazione. Un ulteriore vantaggio è derivato dall'eliminazione del bisogno di recuperare il solvente organico NMP, utilizzato in combinazione con il PVdF, che ha contribuito a migliorare la sostenibilità ambientale del processo.

Tuttavia, l'efficacia di questi binder come componente dell'elettrodo dipende dalla loro capacità di non subire reazioni indesiderate di ossidoriduzione quando esposti a stimoli esterni, come differenze di potenziale o correnti imposte. Quindi, nella prima fase del presente lavoro di tesi, sono stati analizzati i singoli binder (alginato di sodio = ALG, carrageenan = CG, carbosimetilcellulosa di sodio = CMC2200 e tragacanth = TG) per verificare la loro possibile implementazione nelle LIBs attraverso: l'identificazione della loro percentuale in peso in soluzione acquosa mediante screening di aggiunte successive e valutazione visiva del corretto comportamento viscoso, il monitoraggio del pH, la misurazione strumentale delle proprietà reologiche dei leganti ottenuti e, infine, la loro caratterizzazione elettrochimica mediante applicazione sul collettore di corrente e assemblaggio delle T-cell per valutare eventuali reazioni indesiderate. I dati relativi a questo studio sono presentati nel paragrafo 5.1.

In seguito, sono stati miscelati gli slurry aventi le percentuali in peso dei materiali costituenti definite e una solid fraction fissata, che, attraverso i vari step di produzione, hanno portato alla realizzazione degli elettrodi. Gli elettrodi ottenuti sono stati campionati e i relativi pesi sono stati inseriti in una distribuzione gaussiana per l'identificazione di un valore medio e sono state effettuate misure di spessore sulle stese.

Successivamente, gli elettrodi ottenuti e ottimizzati sono stati impiegati nelle celle e queste sono state analizzate mediante PEIS, prove di voltammetria ciclica e test di ciclazione galvanostatica (ottimizzando il protocollo di ciclazione, qui denominato con la sigla CCCV), i cui risultati saranno riportati e discussi nei capitoli seguenti. La CMC 2200 è stata impiegata come binder di riferimento, in quanto ampiamente studiata in letteratura e già adottata a livello industriale. Pertanto l'effetto dei diversi binder è stato valutato e comparato nel processo di preparazione dell'elettrodo e nel processo operativo delle celle LIB.

Il binder acquoso che si è dimostrato più efficace nella prima fase di screening e caratterizzazione è stato miscelato con un altro legante molto conosciuto e studiato dalla comunità scientifica, l'acido poliacrilico (LiPAA) in diverse percentuali in peso (50:50, 33:66, 66:33, con il primo valore corrispondente alla percentuale in peso del LiPAA e il secondo a quella del binder selezionato). Il LiPAA è stato analizzato come gli altri binder, quindi con prove di CV, monitoraggio di pH e proprietà reologiche. In questo caso, i due componenti della miscela sono stati studiati singolarmente rappresentando i confini delle proprietà reologiche e delle prestazioni elettrochimiche entro i quali si esplicano quelli delle

miscela. L'obiettivo finale di questa fase dello studio è stato trovare il miglior rapporto tra i due componenti che si traduce in migliori prestazioni sia a livello di preparazione dell'elettrodo sia in termini di performance elettrochimiche. Il motivo della combinazione di due o più binder risiede nella possibilità di poter combinare sinergicamente le proprietà dei due differenti materiali e, di conseguenza, migliorare le proprietà dell'elettrodo.

5.1 Binder acquosi

La prima parte di questo studio si è concentrata sull'ottimizzazione della soluzione di binder, ovvero sulla ricerca della percentuale ottimale in peso del legante presente in soluzione, come descritto nel paragrafo 4.1. I risultati di questa prima fase di screening hanno condotto all'identificazione di una percentuale in peso di binder del 4% come la più vantaggiosa, giudicata in base alle caratteristiche viscoelastiche osservate. I binder presi in considerazione in questa indagine includono l'alginato di sodio (ALG), il tragacanth (TG) e la carrageenan (CG).

5.1.1 Caratterizzazione chimica

In Figura 5-1 sono riportate le diverse soluzioni di binder realizzate con l'aggiunta e l'incremento graduale di binder, passando da una percentuale dal valore di 1% fino al 5%. Dalle figure sequenziali si evince che tra i tre binder considerati, ALG è risultato visivamente più liquido, dalla colorazione gialla-trasparente, permettendo di raggiungere una percentuale di binder del 5% in peso. In contrasto, l'incremento della percentuale di CG ha causato la formazione di grumi nella soluzione, rendendo il binder poco adatto per la realizzazione di slurry omogenei.

La maggiore viscosità osservata per la soluzione di CG è dovuta alla presenza di particelle solide causate dall'incompleta solubilizzazione del polisaccaride in acqua. Infatti, per una completa solubilizzazione di CG sarebbe necessario un ambiente basico. Tuttavia, questa condizione va evitata poiché un pH troppo alto potrebbe risultare incompatibile con altri componenti dello slurry, come il materiale attivo o il collettore di corrente.

Per quanto riguarda il TG, è stato osservato che tale materiale mostra caratteristiche intermedie, con una colorazione opaca. La soluzione di TG, con una percentuale del 3%, si è rivelata ancora troppo liquida, mentre al 5% è risultata troppo viscosa.

Il tempo di miscelazione è stato fissato a 30 minuti, considerato adeguato per ottenere la completa solubilizzazione del binder in soluzione. La velocità di rotazione, invece, è stata variata in base alla facilità di solubilizzazione del binder, tenendo conto della stabilità di ciascun materiale.

In conclusione, poiché l'approccio metodologico di questo studio si è basato sul mantenere costanti alcuni parametri operativi, come la percentuale di binder nella soluzione di partenza, è stata individuata una percentuale in peso del 4% per tutti i 3 materiali presi in esame.

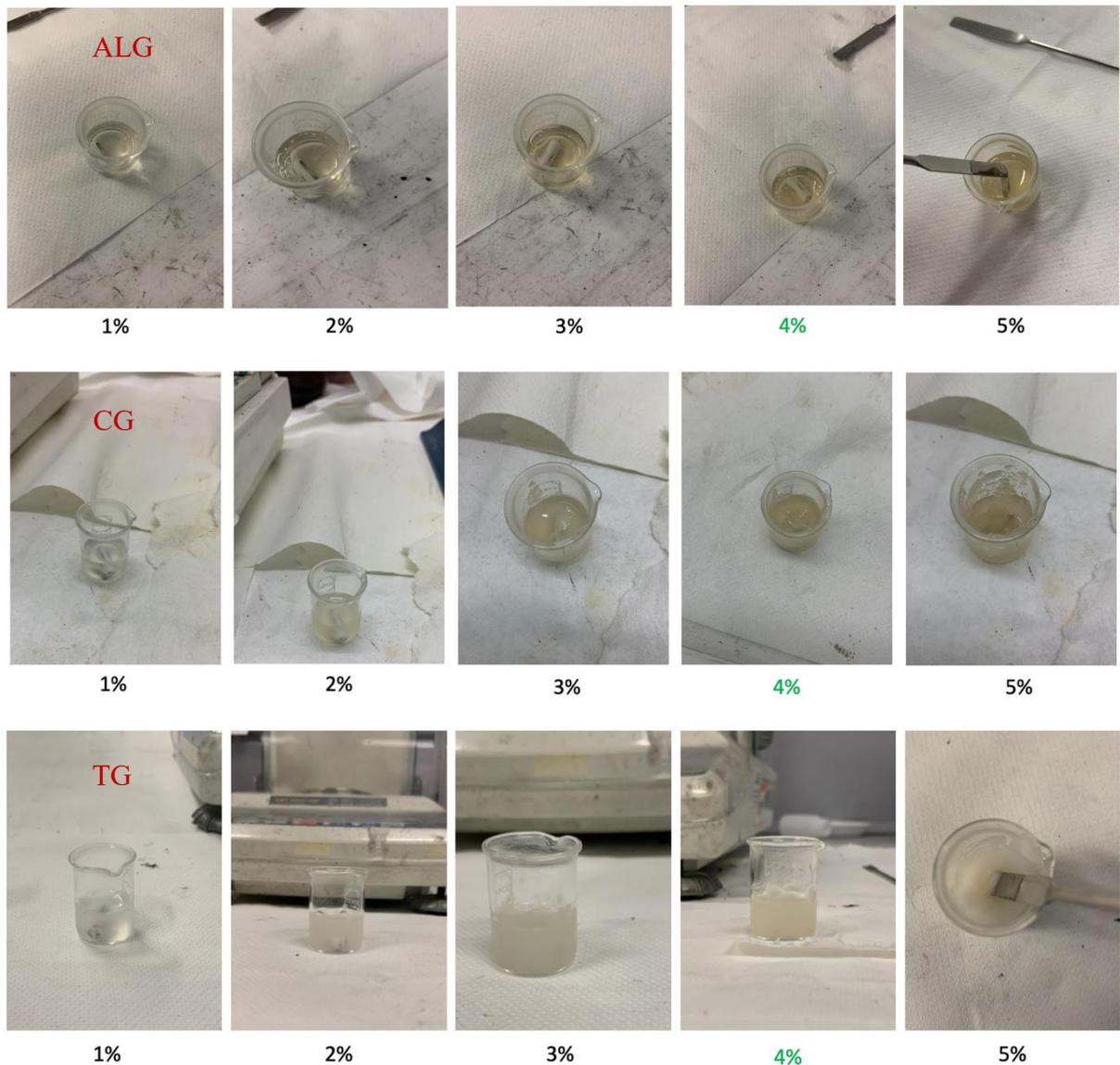


Figura 5-1: Screening dei binder in becher da 5 mL, realizzati con ancorotta e miscelatore magnetico. Sono riportati l'ALG (in alto), il CG (in mezzo) e il TG (in basso) con le relative percentuali in peso del legante in soluzione acquosa.

Definita la percentuale ottimale di binder, le soluzioni al 4% in peso sono state sottoposte ad un monitoraggio del pH. Per il monitoraggio del pH 0.8 g di binder puro sono stati solubilizzati in 19.2 mL di H₂O Milli-Q. Allo studio è stata aggiunta la soluzione di CMC (2200), sempre al 4% in peso, utilizzata come riferimento. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 5-1.

Tabella 5-1: Tabella dei parametri operativi relativi a ogni binder (ALG = alginato di sodio, CG = carrageenan, CMC 2200 = carbossimetilcellulosa di sodio, TG = gomma tragacanth).

BINDER	ALG	CG	CMC 2200	TG
Peso molecolare (kDa)	200	300-500	1700	600-800
V (mL)	20	20	50	20
% wt.	4	4	4	4
T (°C)	25	25	50	25
rpm	1000	2200	600	800-1000
t (min.)	30	30	30	30
pH (pHmetro)	7,44	6,33	7,32	5,49
Range pH (cartina tornasole)	7,5	7	7	5,5-6

I valori di pH rientrano tutti in un range prossimo alla neutralità, con una deviazione più marcata del TG verso soluzioni più acide. Come riportato in letteratura [73], è proprio con un pH leggermente superiore al 5 che il TG mostra la massima stabilità e le migliori proprietà viscosive.

Infine, le proprietà reologiche dei binder acquosi sono state studiate in dettaglio, inizialmente attraverso osservazioni visive e successivamente tramite l'utilizzo di un reometro, introdotto nel paragrafo 4.1.3.

Per l'analisi reologica, le soluzioni al 4% in peso dei diversi leganti sono state preparate pochi giorni prima della prova, per evitare la loro possibile degradazione nel tempo, e sono state miscelate nuovamente poco prima della misurazione. Le analisi sono state realizzate a temperatura ambiente (RT) pari a 25°C.

I risultati dei comportamenti fluidodinamici esibiti dai leganti sono riportati in Figura 5-2, dove vengono rappresentati un grafico doppio logaritmico (Fig. 5-2a) con la viscosità sull'asse delle ordinate e lo shear rate su quello delle ascisse e un grafico shear stress vs. shear rate (Fig. 5-2b). Inoltre, nei due rispetti grafici, sono illustrati i range di shear rate necessari per i vari passaggi della produzione degli elettrodi, tra cui la miscelazione dello slurry, l'applicazione sul collettore di corrente e il periodo di essiccazione, come evidenziato in [74] e [75].

Dai risultati è apparso evidente che tutti i leganti analizzati si sono comportati come fluidi pseudoplastici (shear thinning), in cui la viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione di taglio, a causa del districamento delle catene polimeriche.

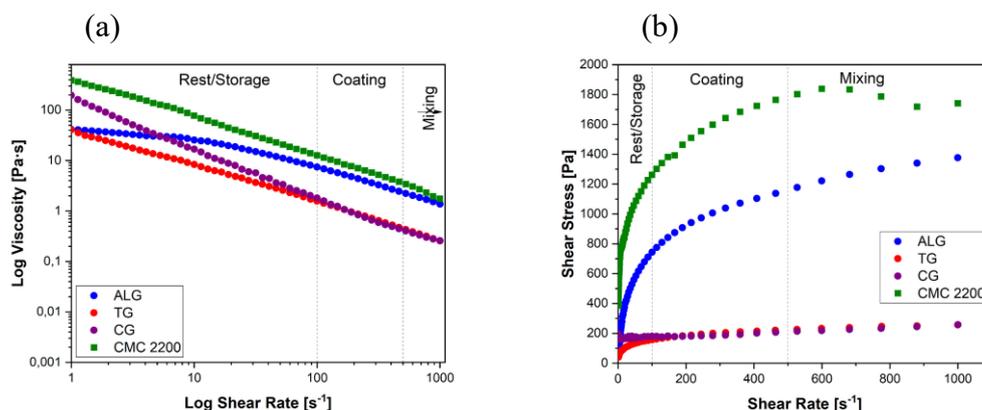
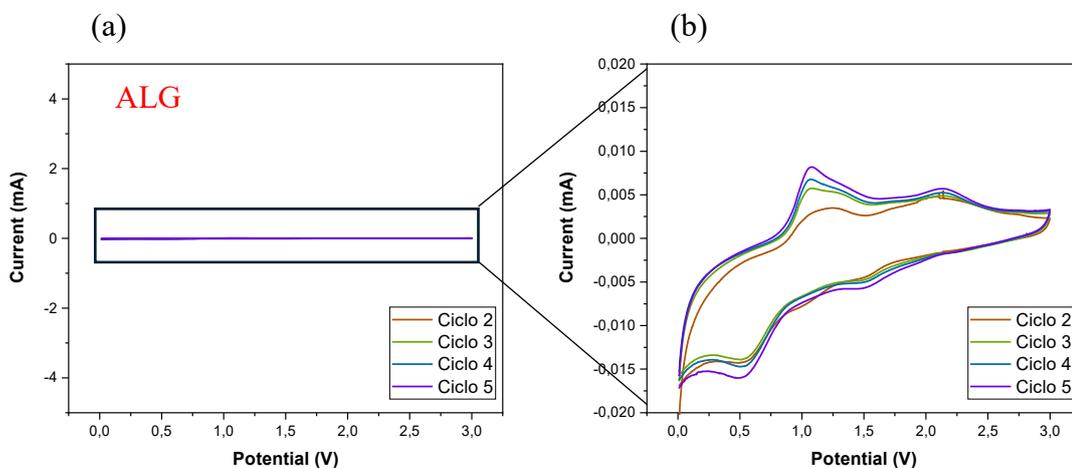


Figura 5-2: Grafici relativi al comportamento reologico di ALG, TG, CG e CMC2200.

5.1.2 Caratterizzazione elettrochimica

L'ultima analisi effettuata esclusivamente sui leganti è stata la voltammetria ciclica (CV), utilizzata per identificare un'eventuale reattività dei leganti nel range di potenziale di cella. A questo scopo, sono state preparate le soluzioni di binder e applicate direttamente al collettore di corrente senza essere mescolate con gli altri componenti dello slurry. La velocità di applicazione della soluzione di binder e lo spessore sono stati mantenuti costanti e identici a quelli utilizzati per lo slurry. Successivamente, lo strato di sola soluzione di binder su rame è stato sottoposto a essiccazione in forno. Sono stati prelevati dalla stessa elettrodi con un diametro di 10 mm e montati in celle a tre elettrodi. La prova di CV è essenziale per misurare l'intensità di corrente tramite la scansione temporale del potenziale. Il protocollo adottato è caratterizzato da un voltaggio iniziale pari a quello della cella a tre elettrodi assemblata, seguito da una diminuzione costante di 0.1 mV/s fino a raggiungere 0.01V. Successivamente, è stata effettuata un'inversione con lo stesso incremento lineare del voltaggio fino a 3V. La scansione temporale 0.01V-3V e, viceversa, 3V-0.01V è stata ripetuta per cinque cicli consecutivi. L'obiettivo è stato quello di verificare un contributo, in termini di corrente, irrisorio per tutti i binder presi in esame, come illustrato in Figura 5-3, dimostrando così la totale inattività elettrochimica dei leganti nell'intervallo di potenziale investigato.



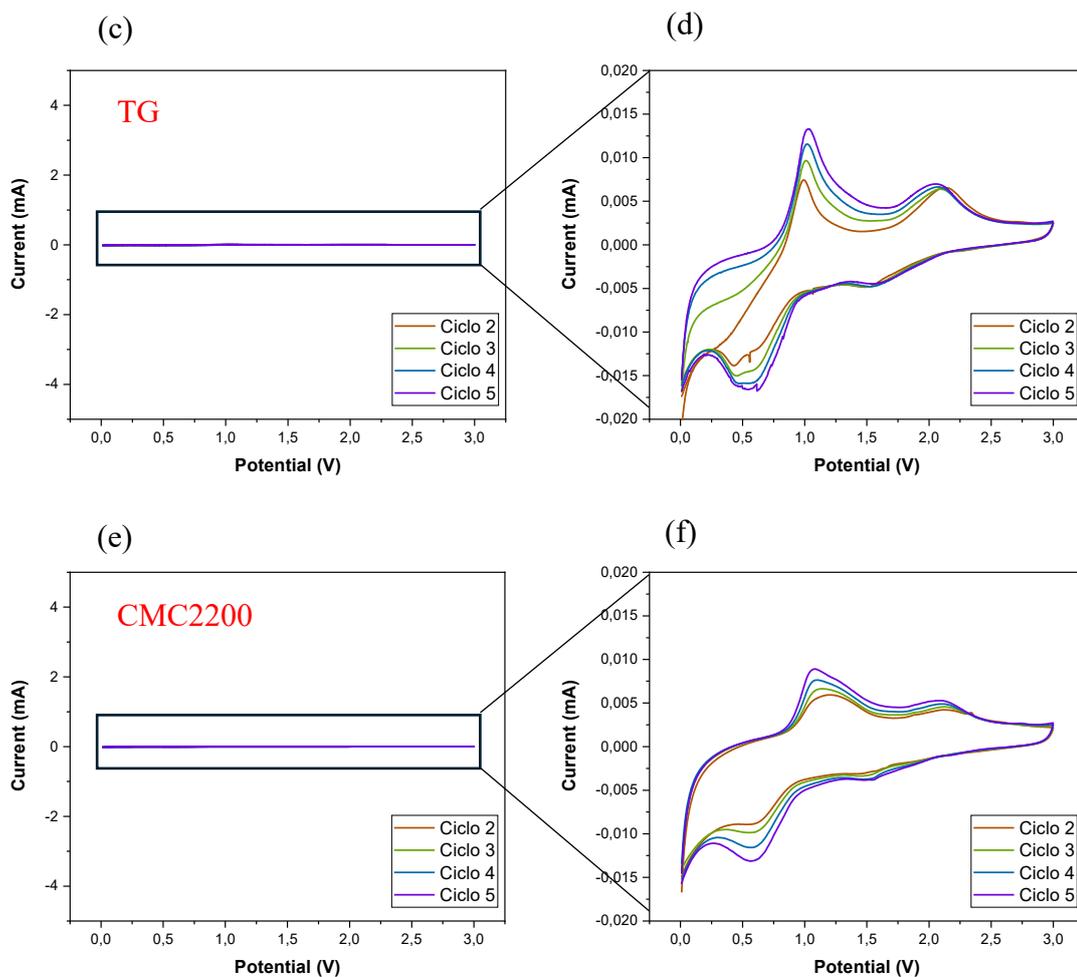


Figura 5-3: Illustrazione della corrente rilevata in un range [-4,4] mA di ALG, TG e CMC2200 con (a), (c), e (e) rispettivamente. Nelle figure (b), (d) e (f) è stato realizzato un ingrandimento per un range [-0.02,0.02] mA di corrente dei binder corrispettivi per visualizzare i picchi.

Nella figura sottostante (Figura 5-4), sono stati confrontati i profili di corrente dei diversi binder considerati rilevati al secondo e quinto ciclo. Si nota che le correnti misurate sono dell'ordine di 10^{-2} mA, quindi pressochè prossime a una corrente nulla, confermando la stabilità dei 3 binder.

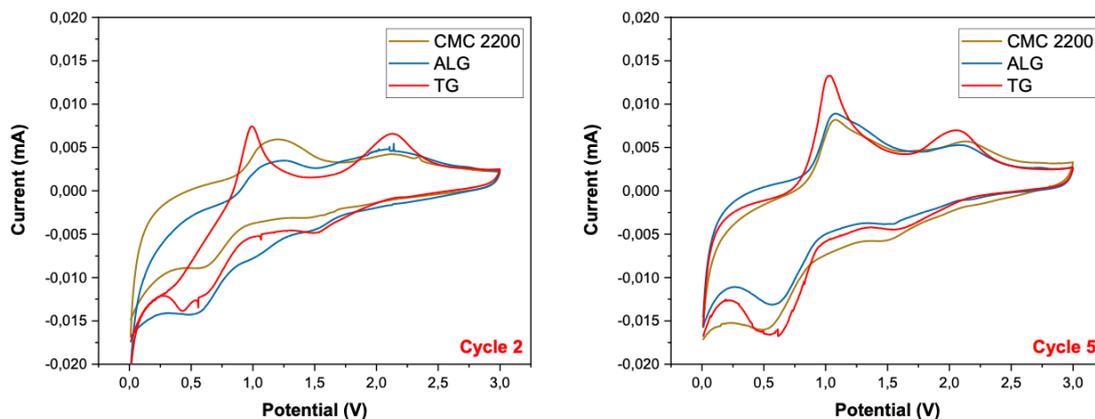


Figura 5-4: Confronto CV tra ALG, TG e CMC al secondo ciclo (a sinistra) e al quinto ciclo (a destra).

Per quanto riguarda il CG, la realizzazione della cella a tre elettrodi per la caratterizzazione elettrochimica si è rivelata impraticabile. Dopo il processo di essiccazione del film, il binder non ha aderito al collettore e si è staccato dal collettore. La difficoltà di applicazione riscontrata è stata in parte causata dall'elevata presenza di grumi, dovuta all'incompleta solubilizzazione del CG, e quindi probabilmente da una minore presenza di possibili legami idrogeno rispetto a una configurazione molecolare più espansa. Per questo motivo, si è scartato il CG come possibile binder acquoso utilizzabile nel presente lavoro di tesi, restringendo il campo al TG e all'ALG, utilizzando la CM come riferimento. In Figura 5-5 è mostrato un esempio di stesa con CG, che risulta del tutto insoddisfacente.



Figura 5-5: Applicazione dello slurry costituito da CG al 4% in peso su foglio di rame.

5.2 Morfologia del SiO_x/C

Nel contesto del lavoro di tesi, si è deciso di investigare l'esatta composizione del materiale attivo utilizzato prima di procedere con la caratterizzazione degli elettrodi, i quali sono stati realizzati combinando AM, AC, i binder scelti e una specifica quantità di acqua. La composizione in peso del materiale attivo SiO_x/C è stata misurata tramite analisi termogravimetrica. L'analisi ha permesso di quantificare la massa residua di materiale, attribuibile esclusivamente da SiO_x (unico composto residuo), di cui è stata calcolata la percentuale in peso rispetto alla quantità di materiale totale presente all'inizio dell'analisi. La curva ottenuta è mostrata in Figura 5-6.

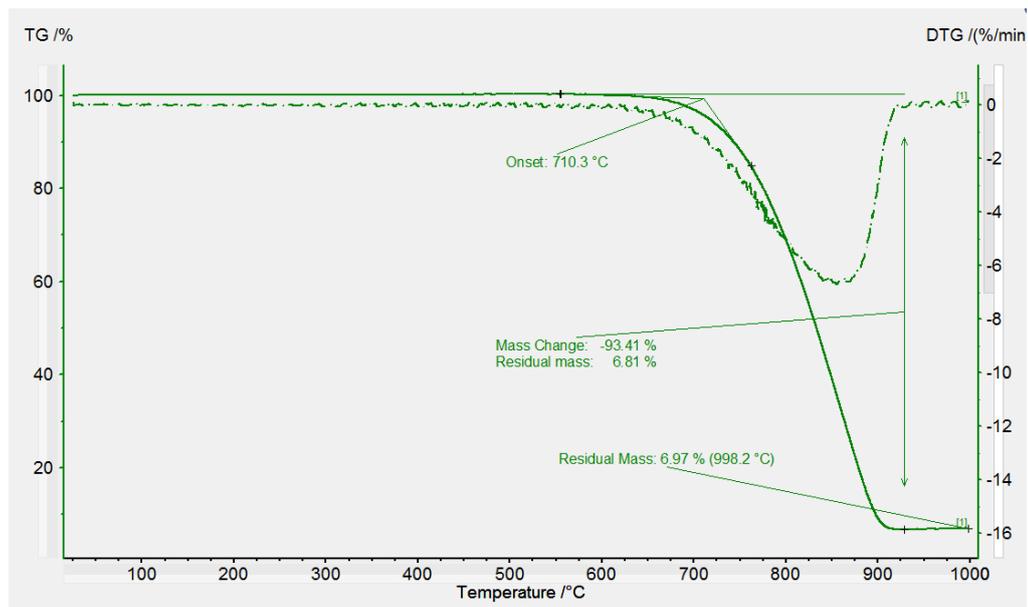


Figura 5-6: Curva ottenuta dall'analisi termogravimetrica effettuata sul materiale attivo SiO_x/C.

Come si evince dal grafico, il residuo è pari a 6.97% di SiO_x e, quindi, abbastanza diverso rispetto al range [1.5,3.1] % teorizzato. Una possibile spiegazione è giustificata dall'impossibilità di individuare l'effettiva capacità specifica del SiO_x (presunta essere di 450 mAh/g).

Allo stesso tempo il materiale attivo preso in esame è stato caratterizzato dal punto di vista morfologico, per mezzo di analisi di microscopia elettronica.

In Figura 5-7 sono state realizzate due immagini del materiale attivo ad alta risoluzione ottenute al FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), uno strumento fondamentale per l'analisi e la caratterizzazione di materiali su scala nanometrica. Lo scopo è consistito nello studiare la microstruttura del materiale SiO_x/C, individuando con chiarezza le particelle di grafite (Figura 5-7, ingrandimento 50k a destra) e i rispettivi piani tra i quali avviene il meccanismo di intercalazione/deintercalazione degli ioni litio. A maggiori ingrandimenti è stato possibile individuare anche delle particelle nanometriche attribuibili a SiO_x.

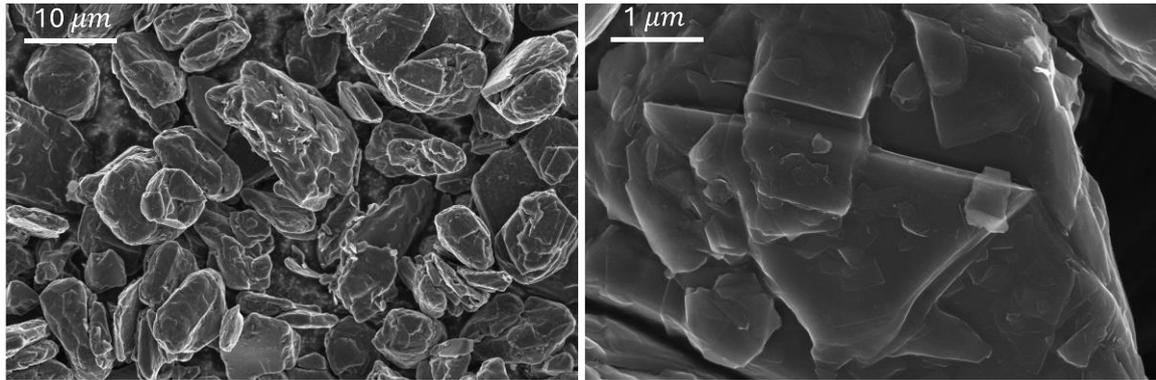


Figura 5-7: Immagini ottenute al FESEM del SiOx/C con ingrandimento 5k (a sinistra) e 50k (a destra).

5.3 Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle con elettrodi contenenti ALG, TG e CMC 2200

Una volta concluso lo studio sullo screening dei binder e la loro caratterizzazione elettrochimica, e scartato il CG in seguito al suo inadeguato comportamento reologico, si è proceduto con la realizzazione degli slurries composti da materiale attivo (AM), dall'agente conduttivo (CA), dal binder preso in esame e da una definita quantità d'acqua ultra pura Milli-Q per ottenere una solid fraction pari al 45%. L'obiettivo di questa seconda fase dello studio ha come obiettivo l'analisi del comportamento dei tre binder nello slurry anodico, la comprensione della loro compatibilità con gli altri componenti dell'elettrodo e il loro effetto sulle prestazioni della cella. La compatibilità dell'unione del binder studiato e gli altri componenti dello slurry è stata esplorata attraverso una caratterizzazione morfologica sugli elettrodi essiccati per investigare anche l'adesione dei materiali al collettore di corrente. Il comportamento elettrochimico è stato valutato per mezzo di analisi di CV e di ciclazioni galvanostatiche (CCCV), queste ultime effettuate su 5 coin-cells per ogni tipologia di stesa preparata.

5.3.1 Preparazione degli slurries anodici

La prima fase del processo di produzione degli elettrodi è, come introdotto nel capitolo 4, la miscelazione dello slurry e l'applicazione sul foglio di rame per la realizzazione degli elettrodi. In Tabella 5-2 sono state riportate le composizioni degli slurries analizzati in cui sono stati mantenuti fissi i parametri operativi presentati in Tabella 5-3. L'unico parametro variato è stato la velocità di miscelazione dello slurry poiché il TG si è degradato a velocità superiori di rotazione. In generale, per i leganti con peso molecolare più alto, la velocità è stata ridotta. Infine, ogni stesa è stata campionata misurando lo spessore medio e gli elettrodi prodotti sono stati pesati e analizzati.

Tabella 5-2: Composizione stese realizzate.

Data Stese	Rapporto	AM	CA	PB
01/12/2023	95:2:3	SiO _x /C	C45	ALG
18/12/2023	95:2:3	SiO _x /C	C45	TG
15/02/2024	95:2:3	SiO _x /C	C45	CMC 2200

Tabella 5-3: Parametri operativi e masse dei componenti impiegati.

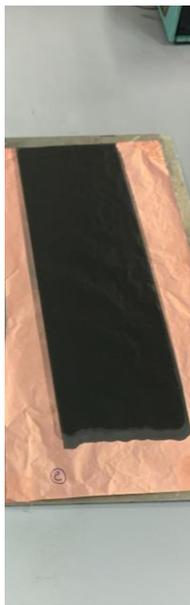
PARAMETRI OPERATIVI	Massa solido totale [mg]	SF	Massa AM [mg]	Massa CA [mg]	Massa PB (4% wt) [mg]	Volume H₂O aggiunto [μL]	Velocità di miscelazione [rpm]	Tempo [hr]	Spessore [μm]
SiO_x/C+ALG	4663	45%	4430	93,3	3497,3	2341	2200	3	100
SiO_x/C+TG	4663	45%	4430	93,3	3497,3	2341	630	3	100
SiO_x/C+CMC 2200	4663	45%	4430	93,3	3497,3	2341	870	3	100

L'applicazione dello slurry sul collettore è stata eseguita con successo in tutti e tre i casi. Dopo la fabbricazione delle stese, sono stati misurati gli spessori e prelevati gli elettrodi da 10 mm e 15 mm di diametro. La suddivisione della stesa nelle tre parti campionate è riportata in Figura 5-8. Questi elettrodi, oltre a essere destinati all'assemblaggio delle celle a due e tre elettrodi, sono stati utilizzati per il calcolo del ML medio attraverso un'analisi della distribuzione gaussiana. Le tare per il calcolo del ML sono state di 9.525 mg per il dischetto di rame da 15 mm di diametro e 4.2 mg per quello da 10. La caratterizzazione delle stese ottenute è raffigurata in Figura 5-(9-10-11). Come è possibile notare dalle immagini, i valori di ML per gli elettrodi contenenti ALG e CMC2200 sono molto simili tra loro, mentre quelli con TG risultano sensibilmente più bassi. La differenza di mass loading riscontrata per elettrodi contenenti il TG è probabilmente legata alla natura del binder e dalla presenza delle due componenti, una solubile e una insolubile, che possono influire sulla miscelazione e di conseguenza sulla distribuzione del materiale attivo.



Figura 5-8: Suddivisione di una stesa presa a titolo di esempio in inizio (I), metà (II) e fine (III).

(a)



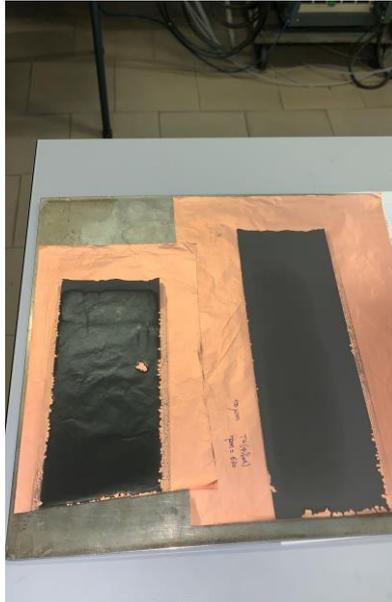
(b)

SPESSORE [mm]	SiO _x /C+ALG	
	1	2
inizio (I)	0,055	0,053
	0,057	0,051
	0,055	0,051
metà (II)	0,063	0,052
	0,052	0,055
	0,063	0,054
fine (III)	0,054	0,056
	0,061	0,056
	0,061	0,055
spessore medio stesa	0,058	0,054
spessore medio	0,056	
MASSA ϕ = 10 mm [mg]	SiO _x /C+ALG	
1	8,1	
2	7,2	
3	7,2	
4	8,3	
5	7,4	
6	-	
massa media	7,64	
ML range	[3,63 – 4,96]	

MASSA ϕ = 15 mm [mg]	SiO _x /C+ALG	
	1	2
inizio (I)	16,8 16,3	16,2 15,8
	16,6 15,1	16,0 16,0
	15,4	16,5
metà (II) + fine (III)	16,7 17,2 15,9	
	17,8 16,4 16,2	
	18,1 16,3 16,2	
	17,1 17,6 16,2	
	17,6 16,7 16,8	
	16,6 16,6 17,4	
	17,2 16,8	
massa media	16,6	
ML medio [mg/cm ²]	3,8	
ML range [mg/cm ²]	[2,99 – 4,61]	

Figura 5-9: Stesa (a) e campionamento (b) di SiO_x/C+ALG.

(a)

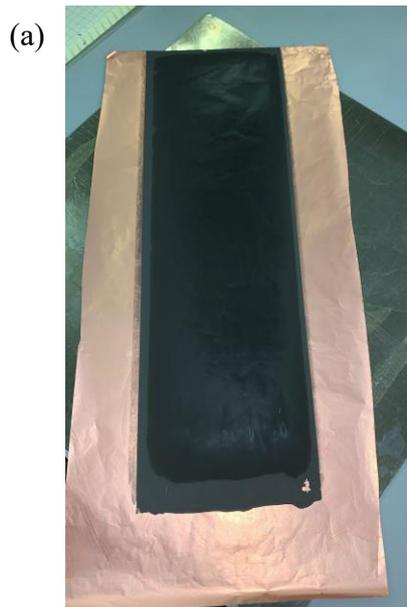


(b)

SPESSORE [mm]	SiO _x /C+TG	
	1	2
inizio (I)	0,052	0,053
	0,052	0,051
	0,054	0,053
metà (II)	0,050	0,052
	0,051	0,052
	0,052	0,052
fine (III)	0,051	0,051
	0,052	0,052
	0,053	0,054
spessore medio stesa	0,052	0,052
spessore medio	0,052	
MASSA ϕ = 10 mm [mg]	SiO _x /C+TG	
1	6,7	
2	6,7	
3	6,8	
4	6,7	
5	6,7	
6	-	
massa media	6,72	
ML range	[3,03 - 3,15]	

MASSA ϕ = 15 mm [mg]	SiO _x /C+TG	
	1	2
inizio (I)	16,1 13,9	14,5 14,8
	13,4 16,0	15,5 15,5
	16,1	15,8
metà (II) + fine (III)	15,8 15,3 15,7	
	15,4 15,9 15,9	
	15,6 15,8 15,4	
	15,8 16,5 15,8	
	15,8 16,4 15,7	
	16,0 16,3 15,6	
massa media	15,6	
ML medio [mg/cm ²]	3,27	
ML range [mg/cm ²]	[2,08 - 3,75]	

Figura 5-10: Stesa (a) e campionamento (b) di SiO_x/C+TG.



(b)

SPESSORE [mm]	SiO _x /C+CMC 2200	
	1	2
inizio (I)	0,053	0,051
	0,053	0,060
	0,056	0,057
metà (II)	0,052	0,055
	0,053	0,056
	0,054	0,057
fine (III)	0,052	0,055
	0,054	0,056
	0,055	0,055
spessore medio stesa	0,054	0,056
spessore medio	0,055	
MASSA ϕ = 10 mm [mg]	SiO _x /C+CMC 2200	
1	7,2	
2	7,8	
3	7,3	
4	7,2	
5	7,6	
6	-	
massa media	7,42	
ML range	[3,63 – 4,36]	

MASSA ϕ = 15 mm [mg]	SiO _x /C+CMC 2200	
	1	2
inizio (I)	16,9 16,5	16,5 14,8
	16,1 16,6	16,5 16,4
	16,6	17,3
metà (II) + fine (III)	16,7 17,0 16,6	
	16,4 17,0 16,2	
	16,7 17,3 16,5	
	16,7 17,1 16,8	
	16,8 17,1 16,8	
	16,6 17,1 16,9	
massa media	16,6	
ML medio [mg/cm ²]	3,8	
ML range [mg/cm ²]	[3,53 – 4,18]	

Figura 5-11: Stesa (a) e campionamento (b) di SiO_x/C+CMC 2200.

Per ogni tipologia di binder utilizzato sono state ottenute due stese dovute ai consistenti volumi impiegati. Una tendenza osservata durante questa fase del lavoro è stata il minor spessore, e di conseguenza un ML ridotto, della prima stesa rispetto alla seconda in tutti e tre i casi. La prima stesa, effettuata subito dopo la miscelazione, è risultata più ricca di acqua che ha occupato un volume considerevole. In seguito al processo di essiccazione l'acqua in eccesso è evaporata lasciando uno strato più sottile di materiale attivo. Invece, la seconda stesa è risultata mediamente più densa e, di conseguenza, più spessa e con un maggiore ML. Il medesimo fenomeno è stato riscontrato tra l'inizio della stesa (zona I), più ricca d'acqua, con la metà (II) e la fine dell'applicazione (III).

In conclusione, da un punto di vista qualitativo, la stesa SiOx/C+ALG si è avvicinata maggiormente alle proprietà fisiche di quella contenente CMC2200 rispetto a quella con TG. Infatti, tramite anche l'osservazione delle distribuzioni gaussiane ottenute dalle masse degli elettrodi prelevati (Figura 5-12), è possibile notare come la massa media degli elettrodi contenenti ALG sia prossima a quella degli elettrodi con CMC2200, mentre per quelli con TG è risultata minore.

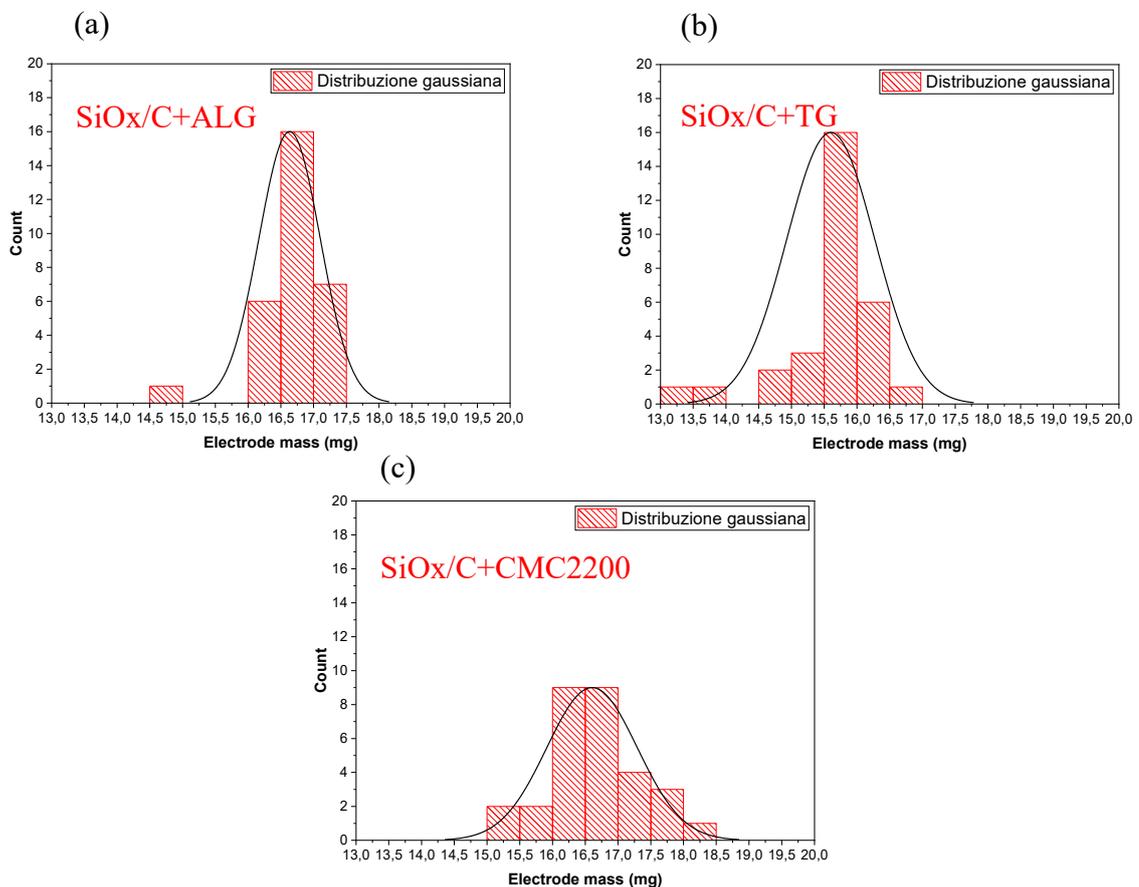


Figura 5-12: Distribuzione gaussiana relativa alle masse degli elettrodi della stesa di SiOx/C+ALG (a), SiOx/C+TG (b) e SiOx/C+CMC2200 (c).

A completamento dell'analisi degli elettrodi ottenuti sono state riportate le micrografie FESEM effettuate su un elettrodo per ciascuna categoria di stesa in Figura 5-13. Lo scopo è stato accertare che non si verificasse una delaminazione dei componenti anodici dal collettore. Oltre all'osservazione dei layer di grafite e dei grani di carbon black

(rappresentati in agglomerati bianchi in figura), non sono state notate differenze significative tra i vari elettrodi, poiché le stese sono risultate uniformi. Macroscopicamente, l'elettrodo contenente TG ha dimostrato una maggiore propensione al distacco.

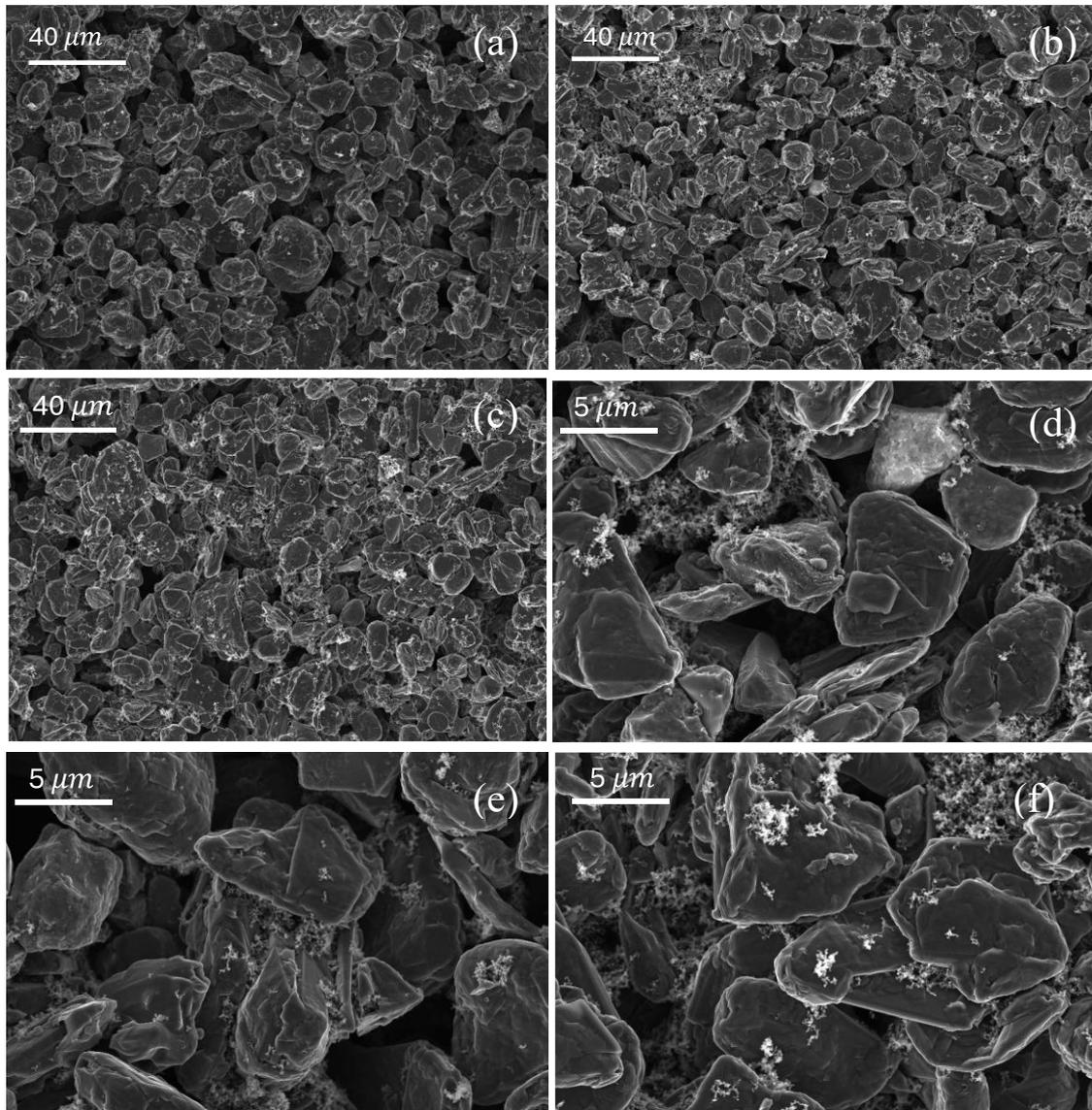


Figura 5-13: Confronto di ingrandimento 2k al FESEM tra elettrodi di SiOx/C+ALG (a), SiOx/C+TG (b) e SiOx/C+CMC2200 (c) e 10k di SiOx/C+ALG (d), SiOx/C+TG (f) e SiOx/C+CMC2200 (g).

5.3.2 Analisi di voltammetria ciclica sugli elettrodi contenenti i differenti binder

Gli elettrodi dal diametro di 10 mm sono stati prelevati e assemblati in celle a tre elettrodi (T-cell) per la caratterizzazione elettrochimica mediante voltammetria ciclica delle stese ottenute. Durante questa prova, il potenziale è stato fatto variare ciclicamente nel range 0.01V – 2V a una velocità costante di 0.1 mV/s. La corrente risultante è stata normalizzata sulla quantità del materiale attivo (MA) dell'elettrodo specifico utilizzato nella cella (calcolata mediante la (5.1)) per rendere più affidabile il confronto. L'analisi dei picchi di

corrente (forma, altezza e valore di potenziale in cui si generano) ha fornito importanti informazioni sui potenziali redox e la reversibilità delle reazioni. Le masse degli elettrodi utilizzati sono riportate in Tabella 5-4.

$$MA = 0.95 * (MASSA_{\phi=10mm}(i) - 4.2) \quad (5.1)$$

Il valore 4.2 mg in (5.1) corrisponde alla tara dell'elettrodo da 10 mm di diametro in rame.

Tabella 5-4: Elenco delle masse degli elettrodi analizzati con le relative quantità di materiale attivo.

	SiOx/C+ALG	SiOx/C+TG	SiOx/C+CMC2200
MASSA $\phi = 10 \text{ mm}$ [mg]	7,1	6,6	7,2
MA [mg]	2,76	2,28	2,85

A differenza delle CV ottenute per il solo binder su collettore, è stato plottato in questo caso anche il primo ciclo per una maggiore comprensione del comportamento elettrochimico iniziale del materiale (le reazioni di intercalazione/deintercalazione e la formazione del SEI).

In riferimento alla Figura 5-14, si è notato un picco di riduzione durante la scansione catodica (da alti valori di potenziale a bassi valori) già dal primo ciclo, più stretto e marcato per Fig. 5-14a, attorno a 0.17 V. Per Fig. 5-14b e Fig. 5-14c il picco si è ristretto maggiormente dal secondo ciclo in poi. Il picco di ossidazione anodico durante il processo di carica più pronunciato è localizzato nei tre casi tra 0.22 V e 0.28 V per il secondo ciclo, mentre è presente un ulteriore picco, che registra una corrente minore, a 0.5 V. Il primo si restringe verso il valore di 0.23 V al quinto ciclo ed entrambi sono attribuibili alla delitiazione della lega Li-SiOx (Fig. 5-15). Per quanto riguarda l'elettrodo contenente ALG i picchi mostrano un'area sottesa stretta e pronunciata, mentre gli elettrodi contenenti TG e CMC2200 hanno registrato picchi anodici ampi, con presenza di una spalla, e valori di corrente inferiori. In conclusione, l'elettrodo contenente CMC2200 ha richiesto un numero maggiore di cicli per raggiungere gli stessi valori di corrente rilevati per quello con TG. Questo potrebbe essere dovuto alla minore porosità dell'elettrodo contenente CMC2200, che comporta un tempo di permeazione dell'elettrolita nell'elettrodo maggiore, limitando l'interfacciamento tra materiale attivo ed elettrolita. Per gli elettrodi contenenti ALG, la coincidenza dei picchi di ossidazione anodici sovrapposti ha indicato la formazione di un SEI stabile e di un processo reversibile tra la reazione di riduzione e ossidazione. Per gli elettrodi contenenti TG e CMC2200, sono stati necessari più cicli per la formazione e la stabilizzazione dello strato SEI. In particolare, per l'elettrodo contenente CMC2200, durante il primo ciclo il picco di riduzione catodico è spostato verso sinistra, probabilmente a causa di una maggiore resistenza interna. Con il progredire dei cicli, i picchi sono diventati più definiti e la loro intensità è aumentata, mentre la resistenza interna è diminuita. Il sistema si è, quindi, stabilizza con il progredire dei cicli.

In generale, i picchi riscontrati sono stati simili rispetto a quelli trovati in letteratura in cui si è utilizzato il medesimo materiale attivo [76].

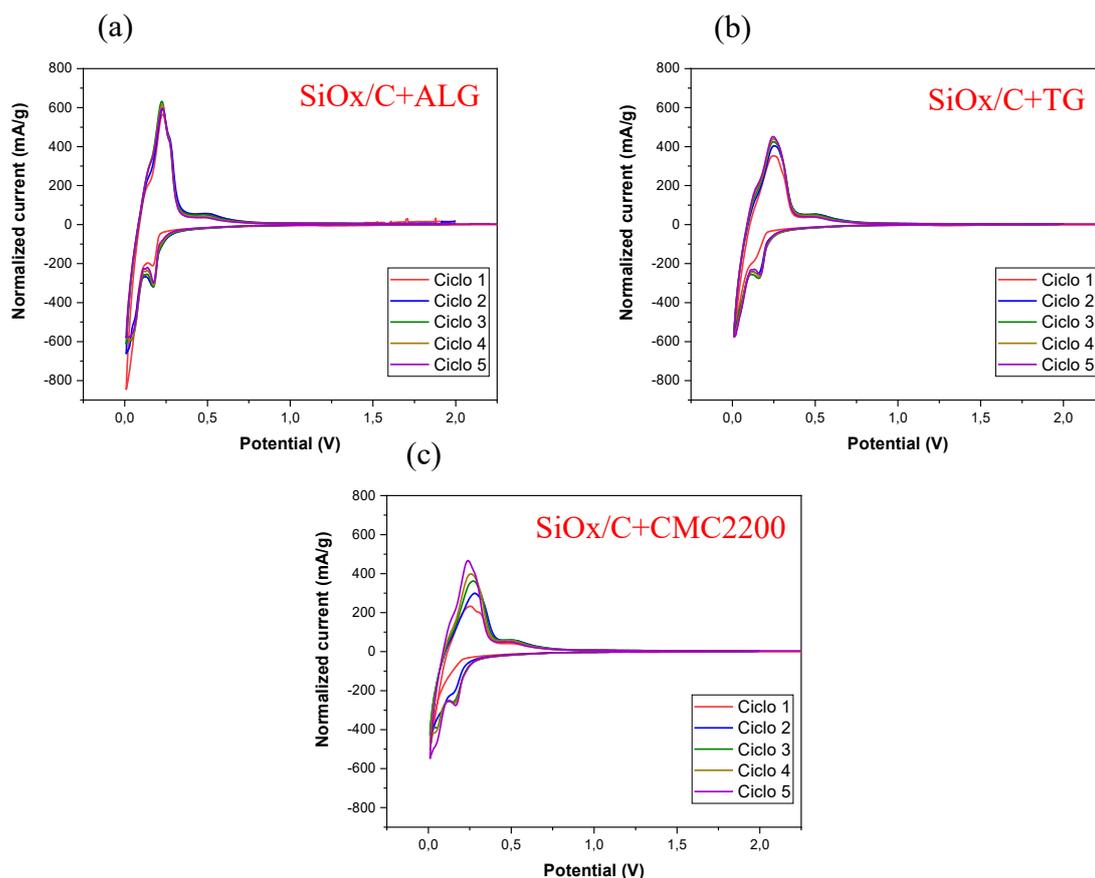


Figura 5-14: Voltammtria ciclica degli elettrodi contenenti ALG (a), TG (b) e CMC2200 (c) con correnti normalizzate.

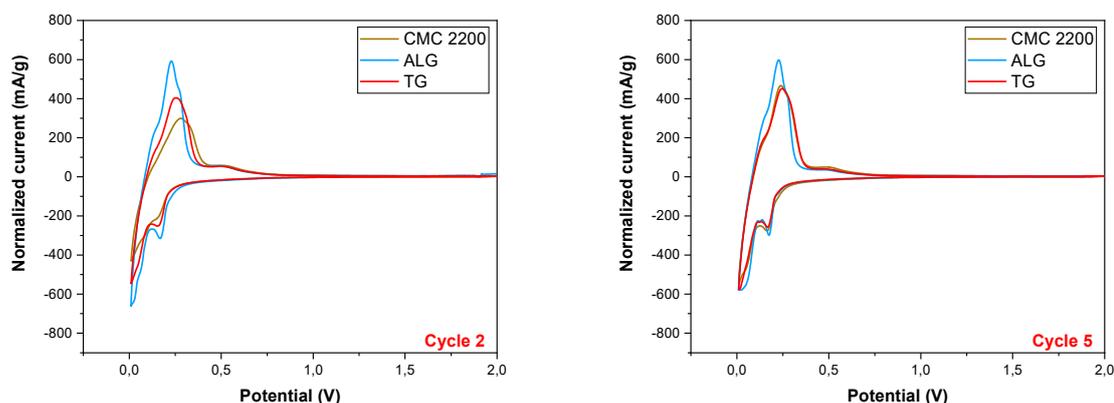


Figura 5-15: Confronto CV tra elettrodi con ALG, TG e CMC2200 al secondo ciclo (a sinistra) e al quinto ciclo (a destra).

5.3.3 Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti alginato

Il protocollo utilizzato per le ciclazioni delle semi-celle assemblate è stato ottimizzato, riducendo il numero di cicli totale da 125 a 50. Questa modifica ha consentito di concentrarsi maggiormente sui primi cicli di forming, di primario interesse, e di dimezzare

i tempi di test. Infatti, i primi 5 cicli a C/10 sono cruciali perché determinano la formazione dello strato SEI sulla superficie dell'anodo e stabiliscono la capacità di carica-scarica iniziale.

I protocolli (definiti CCCV, con CC = corrente costante e CV = voltaggio costante) sono riportati in Appendice 7.1.

Per ciascuna tipologia di elettrodi, contenenti i tre differenti binder (ALG, TG e CMC2200), sono state montate cinque semi-celle al fine di consentire una valutazione affidabile dei risultati ottenuti. Tra queste cinque semi-celle, è stata identificata quella con il comportamento elettrochimico più rappresentativo della sua classe, confrontando le ciclazioni galvanostatiche risultanti con la media delle varie prove. Infine, sono stati riportati i grafici relativi alla cella selezionata tra cui le curve di carica-scarica dei cicli di forming e dei cicli più significativi (a differenti C-rate). Inoltre, sono state presentate le prove di impedenza eseguite prima e dopo il forming, nonché al termine dell'intera ciclazione, per valutare il cambiamento delle resistenze interne in seguito alla modifica dell'elettrodo.

Sono stati riportati, per iniziare, i grafici relativi alle ciclazioni galvanostatiche (CCCV) delle cinque semicelle prodotte dalla stesa di SiO_x/C+ALG denominate ALG1, ALG2, ALG3, ALG4 e ALG5 in Figura 5-16. In tutte le figure, una linea tratteggiata indica la fine del ciclo di formazione, permettendo di identificare immediatamente i primi cinque cicli. È durante questi cicli iniziali che le celle hanno mostrato le maggiori differenze, dovute a diversi fattori, tra cui: la capacità di ciascun elettrodo di formare lo strato SEI, la distribuzione dell'elettrolita nella cella al momento della chiusura e relativa pressione di serraggio, l'allineamento dei componenti interni, la distribuzione uniforme del materiale sull'elettrodo durante il processo di stesa e il mass loading. Un'ulteriore valutazione concerne la riduzione pronunciata delle capacità specifiche di carica e scarica nel caso di ALG3 e ALG5 tra il 20° e 25° ciclo, effettuati ad un valore di rate capability pari a 2C. Infatti, al 25° ciclo, la capacità di ALG3 e ALG5 si è ridotta rispettivamente del 40% e del 30% rispetto alla capacità iniziale. Tuttavia, nei cicli successivi, realizzati a 1C, queste due celle hanno recuperato valori di capacità più elevati, mentre le restanti celle hanno mantenuto prestazioni elettrochimiche soddisfacenti. Un comportamento simile indica che, pur variando le correnti imposte alle semicelle, non si sono verificate reazioni irreversibili in grado di alterare o danneggiare la struttura chimica del materiale attivo.

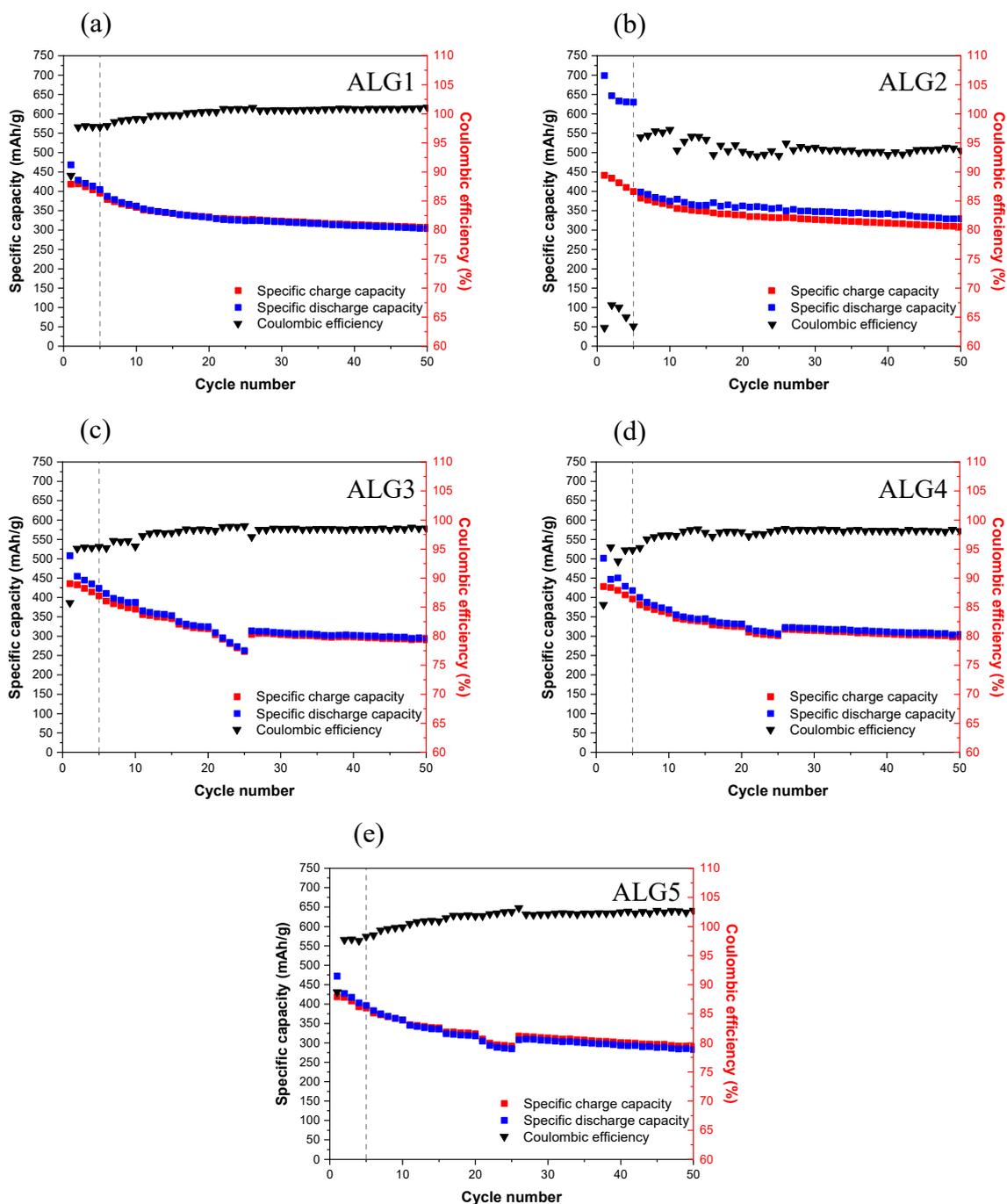


Figura 5-16: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semicelle con elettrodi contenenti ALG.

Nella Tabella 5-5 sono riportati i valori di massa e ML degli elettrodi analizzati. Durante la selezione degli elettrodi, si è cercato di scegliere quelli con masse il più possibile simili tra loro per garantire un confronto più accurato. Infatti, i ML ottenuti sono prossimi al valore medio della stesa di $\text{SiO}_x/\text{C}+\text{ALG}$ pari a 3.8 mg/cm^2 .

Tabella 5-5: Massa degli elettrodi con ALG assemblati nelle celle e relativi ML.

	ALG1	ALG2	ALG3	ALG4	ALG5
MASSA ELETTRODO $\phi = 15\text{ mm}$ [mg]	16,4	16,8	16,8	16,4	16,7
ML [mg/cm²]	3,7	3,91	3,91	3,7	3,86

In seguito, per indagare il confronto tra le 5 celle assemblate, sono stati riportati i grafici effettuati sia sui 25 cicli, investigando la variazione delle capacità specifiche di carica delle celle dovuta al C-rate, sia sull'intera ciclazione (Figura 5-17). Inoltre, è stata studiata la media della capacità di carica e della efficienza coulombica (CE) di ogni ciclo per le celle analizzate per permettere l'individuazione della semi-cella più promettente. Le prestazioni della cella ALG4 sono risultate essere le più conformi alla curva media, motivo per cui è stata selezionata per l'analisi dei profili di carica e scarica. L'errore applicato alla media per la CE è più significativo nei primi 5 cicli di formazione, a causa di celle come l'ALG2, che hanno presentato valori iniziali di CE molto bassi. Al contrario, l'errore relativo alla capacità è più pronunciato tra il 20° e il 25° ciclo, precisamente al C-rate di 2C, il più elevato in termini di corrente, dove, come precedentemente affermato, alcune celle hanno subito una sostanziale perdita di capacità.

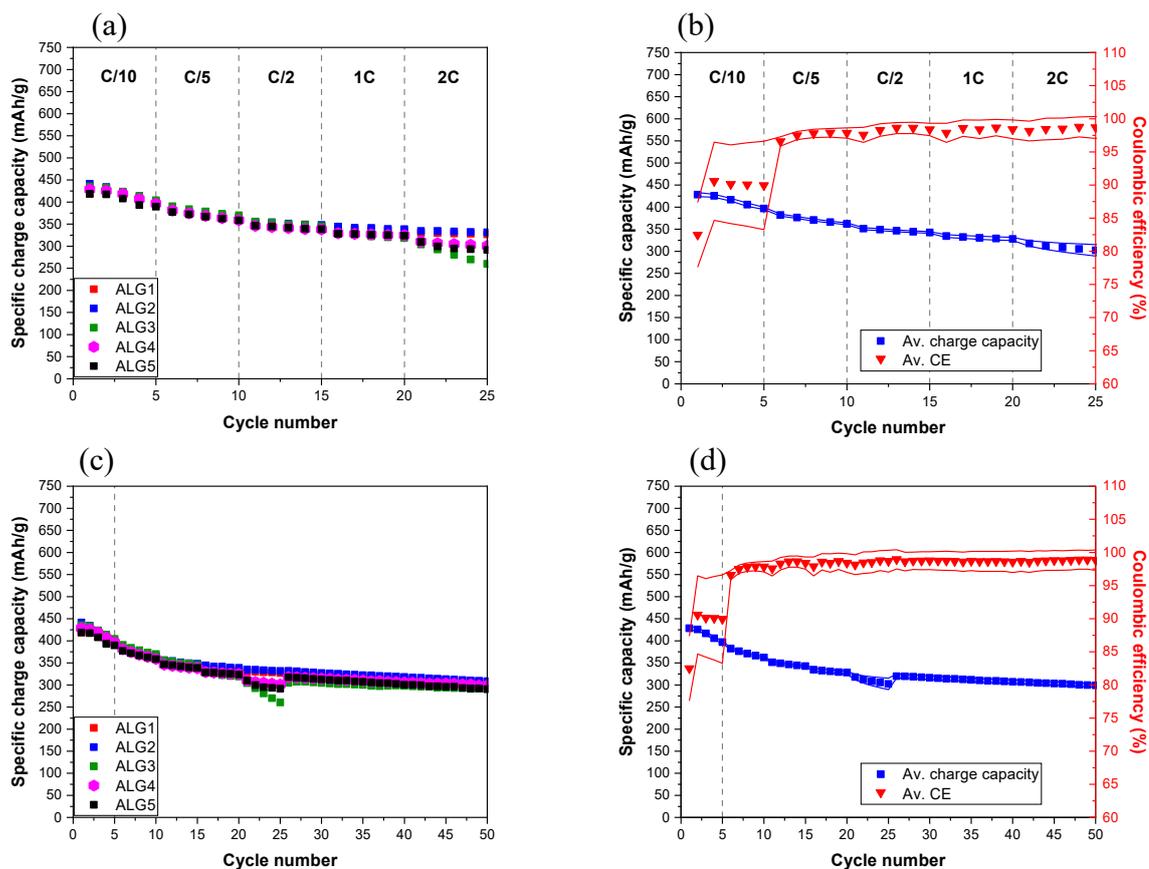


Figura 5-17: Confronto tra ciclagioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti ALG studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

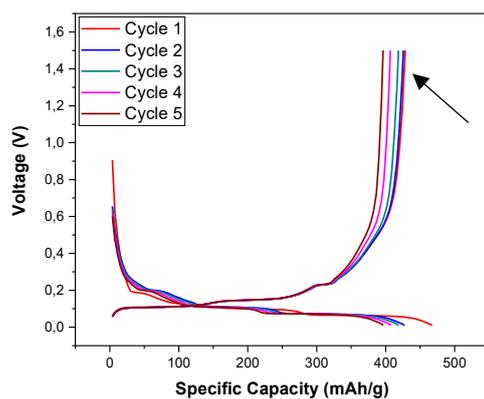
Quindi, sono state analizzate le curve relative alla capacità di carica e di scarica della cella scelta come riferimento per la stessa contenente ALG, l'ALG4, sia per i primi 5 cicli di forming sia per i cicli corrispondenti alla variazione di C-rate (10, 15, 20, 25-esimo). La reazione di ossidoriduzione dovuta all'iniziale intercalazione degli ioni litio nel materiale attivo SiOx/C avviene a un potenziale intorno a 0.2V nella prima curva di scarica (Fig. 5-18b). Questo plateau si è manifestato a un potenziale minore rispetto alle curve dei cicli successivi, a causa della penetrazione dell'elettrolita nell'elettrodo, che porta a una resistenza più alta e a un leggero spostamento delle reazioni verso potenziali inferiori. In questa fase, le particelle cristalline di Si si trasformano gradualmente nella fase amorfa Li_xSi con vari cambiamenti strutturali improvvisi, a causa della presenza della grafite, come evidenziato dalla presenza di più plateaux di tensione [77]. Durante i cicli successivi, la struttura già modificata dell'elettrodo ha influenzato meno l'intercalazione e deintercalazione degli ioni litio, risultando in curve meno pronunciate e a potenziali leggermente superiori rispetto al primo ciclo. La reazione è risultata reversibile poiché un plateau è stato osservato allo stesso potenziale anche nelle curve di carica (indicate dalla freccia in Fig. 5-18b), corrispondente alla delitiazione, sebbene leggermente spostato a valori più alti a causa delle condizioni reali. Oltre a questi livelli visibili in carica e scarica, sono stati osservati altri due piani per ciascuna fase, meno pronunciati e più ampi, che si sono verificati a valori di potenziale inferiori (tra 0.1V e 0.2V). In conclusione, sia la grafite che il silicio contribuiscono alla reazione, ciascuno con i propri distinti processi di

litiazione, risultando in differenti plateaux nelle curve di carica-scarica. Infatti, la grafite è attiva principalmente al di sotto di 0.25 V rispetto al Li/Li⁺, mentre il Si è attivo nell'intervallo 0 - 1 V [78]. In Fig. 5-18c, è stato notato un decremento delle prestazioni, simile a quanto mostrato nei grafici precedenti, con una capacità specifica di carica finale pari a circa 300 mAh/g. Inoltre, l'aumento del C-rate e del numero di cicli causa un ampliamento della distanza tra le curve di carica e scarica. L'aumento della polarizzazione che si verifica a rate capabilities più elevate è dovuto all'incremento della resistività dei materiali e dell'elettrodo. La rate capability indica l'abilità di un sistema di mantenere la sua capacità specifica aumentando la corrente. Per quanto riguarda ALG4, aumentando il C-rate, la capacità complessiva è diminuita (Fig. 5-18a), e si è osservato un distanziamento tra le curve di carica e scarica. Questo fenomeno indica che le reazioni di litiazione o delitiazione si spostano verso potenziali più bassi o più alti, a seconda che si tratti della fase catodica o anodica. Ad un incremento di corrente, si è notato un aumento della differenza tra i potenziali di carica e scarica, il che ha indicato una maggiore resistenza interna dovuta ad un incremento della polarizzazione nel sistema. La capacity retention indica l'abilità del sistema di mantenere la capacità specifica nel tempo, a parità di C-rate. Dopo soli 50 cicli non si è osservato un aumento della resistenza, confermando così la stabilità della cella.

(a)

ALG4	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	415,14	-	92,66
C/5	369,38	88,98	96,77
C/2	341,49	82,26	97,99
1C	326,86	78,73	97,81
2C	305,13	73,5	97,77
1C * 50 cycle	307,95	74,18	98,24

(b)



(c)

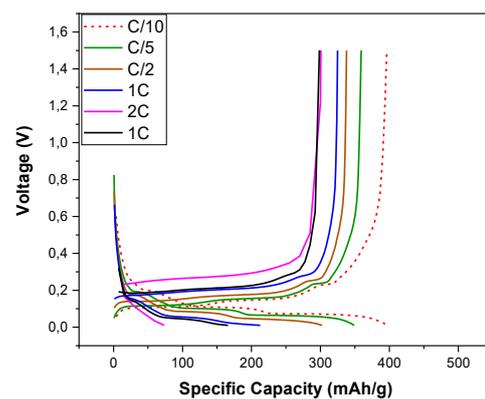


Figura 5-18: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di ALG4, identificata come la più rappresentativa della classe.

5.3.4 Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti tragacanth

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato successivamente sull'analisi degli elettrodi realizzati impiegando TG, operata con lo stesso procedimento descritto nel paragrafo 5.3.3. In Figura 5-19 sono state elencate le ciclazioni ottenute per TG1, TG2, TG3, TG4 e TG5. Come accaduto per le celle con elettrodi contenenti ALG, anche in questo caso la maggiore perdita di capacità specifica di carica avviene durante la rate capability di 2C (i 5 cicli che intercorrono tra il 20° e il 25°). Infatti, escludendo le semi-celle TG1 e TG2, si è verificata una riduzione pari a circa il 33% rispetto alle corrispettive capacità iniziali per tutte le celle rimanenti (TG3, TG4 e TG5). Anche per questi elettrodi, si sono riscontrati valori di CE molto ridotti, come registrato dalla semi-cella TG3 (Fig. 5-19c). Infatti, pur essendo risultata in linea con la curva della media (Figura 5-20), è stata scartata a causa dei risultati anomali di capacità specifica di scarica ottenuti nei cicli di forming.

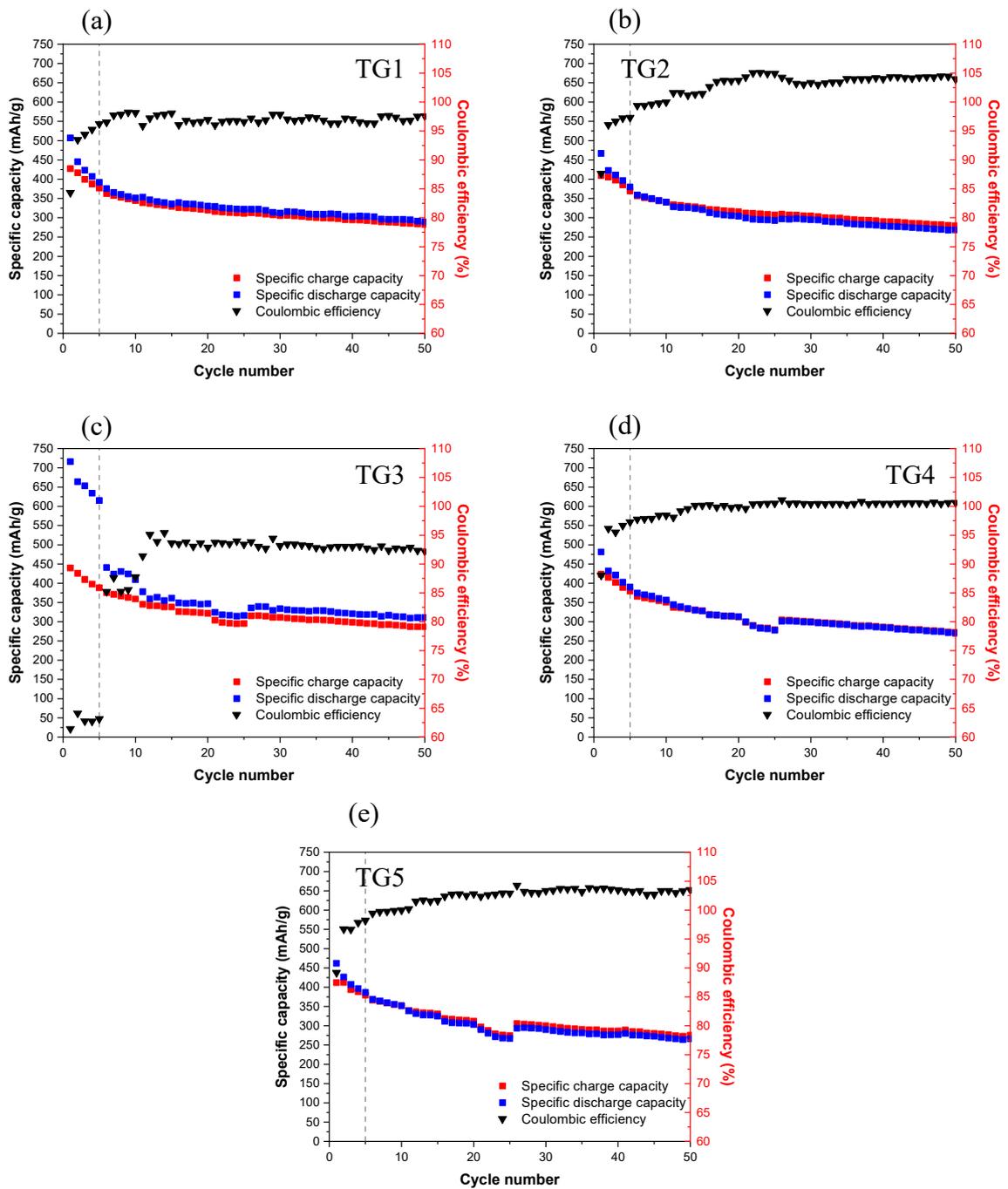


Figura 5-19: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semicelle con elettrodi contenenti TG.

Le masse degli elettrodi montati in cella sono state raccolte in Tabella 5-6, in cui i valori di ML associati sono in linea con il valore di ML medio della stesa ottenuta (3.27 mg/cm²), risultando inferiori rispetto a quelli di SiOx/C+ALG.

Tabella 5-6: Massa degli elettrodi con TG assemblati nelle celle e relativi ML.

	TG1	TG2	TG3	TG4	TG5
MASSA ELETTRODO $\phi = 15 \text{ mm}$ [mg]	16	15,7	15,8	16	16
ML [mg/cm²]	3,48	3,32	3,37	3,48	3,48

Il confronto delle semi-celle con il binder TG ha evidenziato un intervallo d'errore sulla media, soprattutto tra il 20° e il 25° ciclo, inferiore rispetto a quello delle semi-celle con elettrodi contenenti ALG. Pertanto, tutte le celle hanno mostrato un comportamento prestazionale piuttosto uniforme. Analogamente alla situazione precedente, come si evince dalla Figura 5-20, l'intervallo d'errore relativo al valore medio della CE è più ampio durante i cicli di forming, poiché in questa fase le celle tendono a mostrare prestazioni elettrochimiche individuali più distinte. Questo è dovuto a una moltitudine di fattori, tra cui la variabilità nel processo di assemblaggio di ciascuna cella. Di conseguenza, le due semicelle che maggiormente si sono avvicinate ai valori medi sono state TG3 e TG4, ed è stata selezionata quest'ultima come la più rappresentativa in seguito ai problemi riscontrati con TG3 precedentemente introdotti.

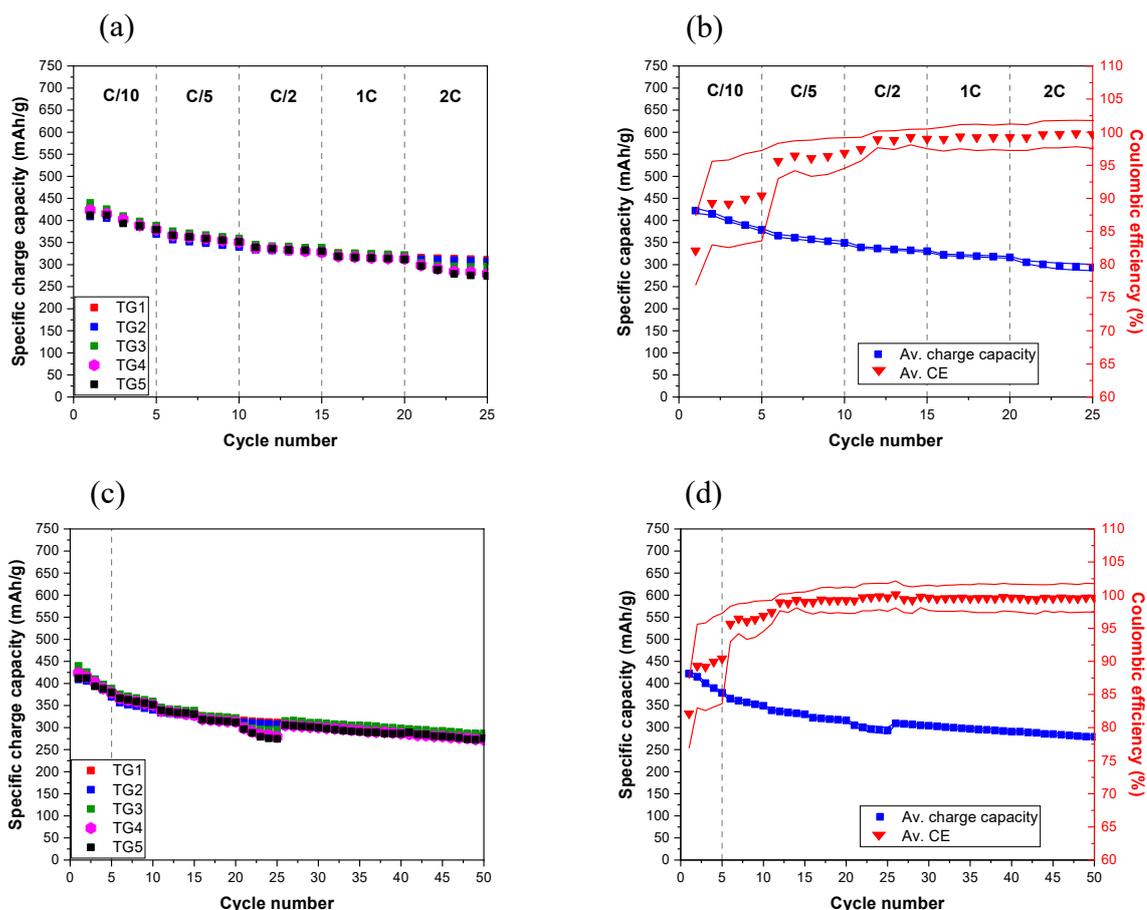


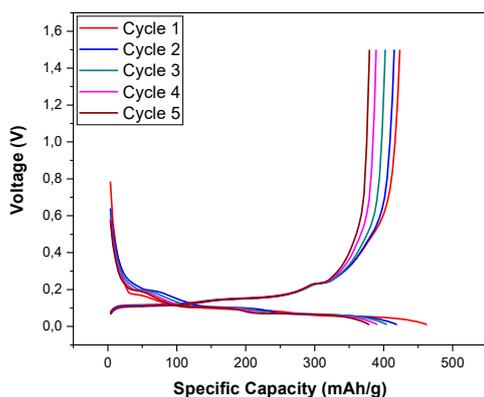
Figura 5-20: Confronto tra ciclagioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti TG studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

Le prestazioni elettrochimiche di TG4 sono state riassunte nei grafici mostrati in Figura 5-21a, includendo: la capacità specifica di carica mediata sui 5 cicli a ciascun C-rate (eccetto per l'ultimo valore, mediato su 25 cicli), la capacity retention, che rappresenta il rapporto tra il valore medio di capacità a un determinato C-rate con quello relativo al forming, e la CE, ossia il rapporto tra capacità di carica e scarica. Dalle curve presentate in Fig. 5-21b e Fig. 5-21c si è notata una riduzione della capacità, per ogni C-rate, più marcata rispetto alla semicella ALG4, portando a prestazioni elettrochimiche inferiori. Come già descritto per l'ALG4, sono stati sempre ben osservabili, in Fig. 5-21b, il plateau corrispondente alla reazione di intercalazione degli ioni litio a 0.2 V nella curva di scarica, in cui avviene la riduzione del materiale attivo, e intorno a 0.3 V nella curva di carica, corrispondente alla deintercalazione del Li^+ e alla conseguente ossidazione del materiale attivo, e dei due plateaux a potenziali inferiori, dovuti alla presenza sia del Si che della grafite. Tuttavia, questi ultimi sono visibili esclusivamente nella Fig. 5-21b, mentre per C-rate più elevati diventano meno distinguibili a causa della maggiore resistenza interna.

(a)

TG4	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	401,89	-	94,72
C/5	358,46	89,19	98,06
C/2	333,08	82,88	99,42
1C	315,53	78,51	99,98
2C	287,17	71,45	100,22
1C * 50 cycle	288,79	71,86	100,53

(b)



(c)

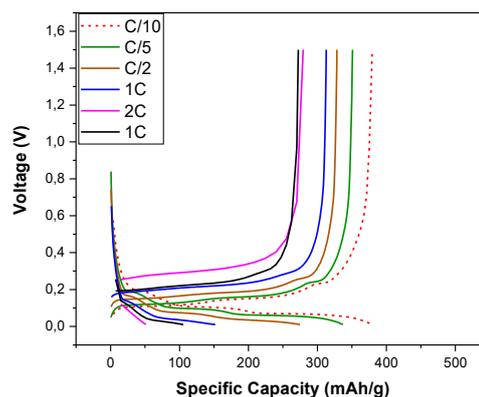


Figura 5-21: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di TG4, identificata come la più rappresentativa della classe.

5.3.5 Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti carbossimetilcellulosa

L'ultima stesa analizzata in questo primo studio è stata quella realizzata con il binder CMC2200, scelto come riferimento per le proprietà elettrochimiche rispetto agli altri due, grazie alla sua ampia documentazione in letteratura e alle prestazioni soddisfacenti. Sono state ottenute curve molto vicine tra loro (Figura 5-22), con valori di capacità considerevoli anche a elevati numero di cicli. La peggior ciclazione galvanostatica è stata osservata per la semicella CMC3, che a valori di C-rate di 2C ha subito una riduzione della capacità del 52% rispetto al secondo ciclo di formazione, poiché anche il ciclo iniziale ha registrato un valore molto basso (~223 mAh/g).

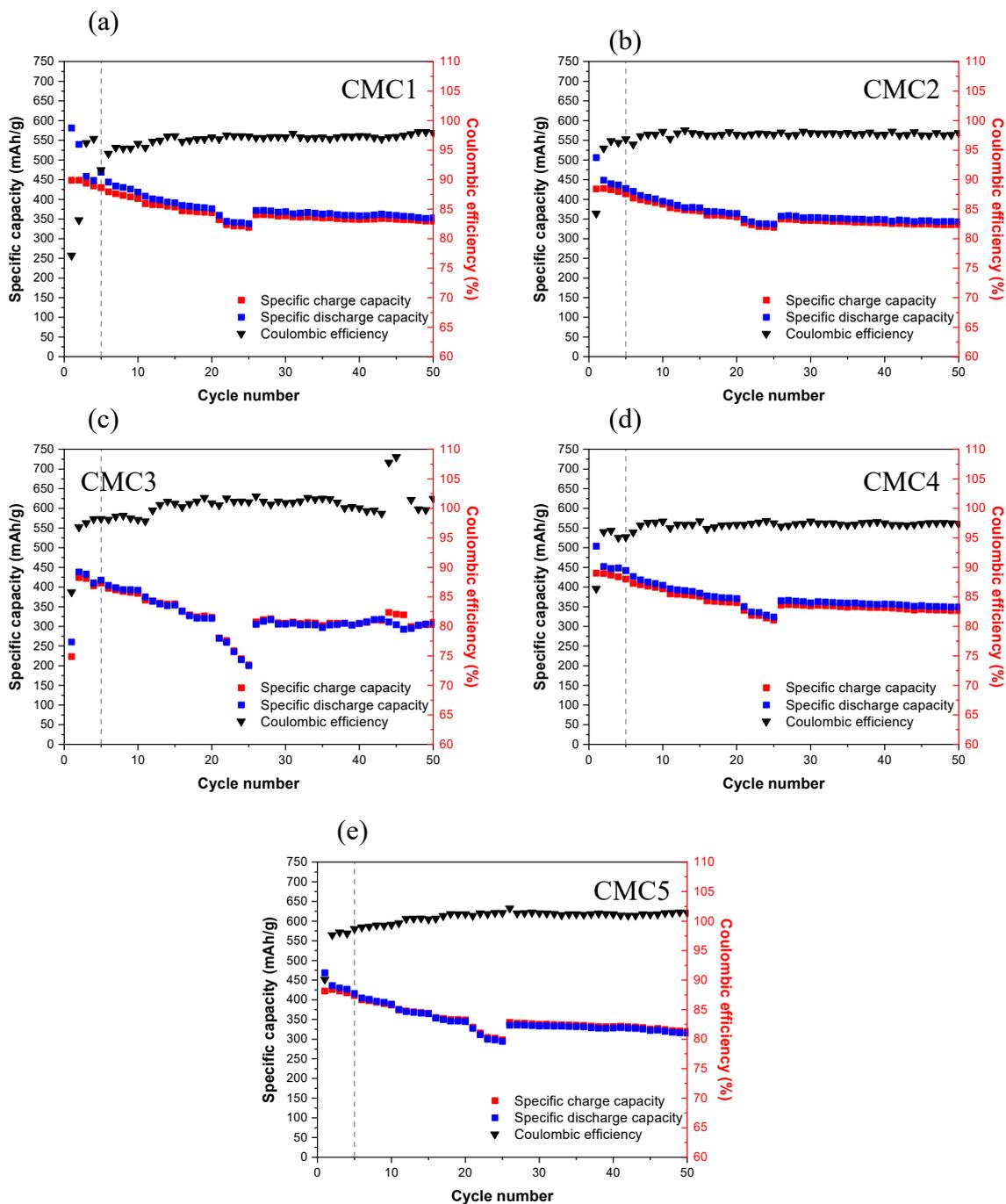


Figura 5-22: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semicelle di SiO_x/C+CMC 2200.

In Tabella 5-7 sono state riportate le informazioni relative agli elettrodi prelevati dalla stesa di CMC2200 (con un ML medio di 3,8 mg/cm²) utilizzati per il montaggio delle coin-cells.

Tabella 5-7: Massa degli elettrodi contenenti CMC2200 assemblati nelle celle e relativi ML.

	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4	CMC5
MASSA Elettrodo $\phi = 15 \text{ mm}$ [mg]	16,4	16,6	16,6	16,7	16,6
ML [mg/cm ²]	3,7	3,8	3,8	3,86	3,8

Dalla Figura 5-23 si è individuata come cella più significativa la CMC4. L'intervallo degli errori associati alla CE e alla capacità media sono risultati molto limitati. Questo risultato indica che le 5 celle hanno mostrato un comportamento di ciclazione molto simile tra loro, con prestazioni quasi uniformi.

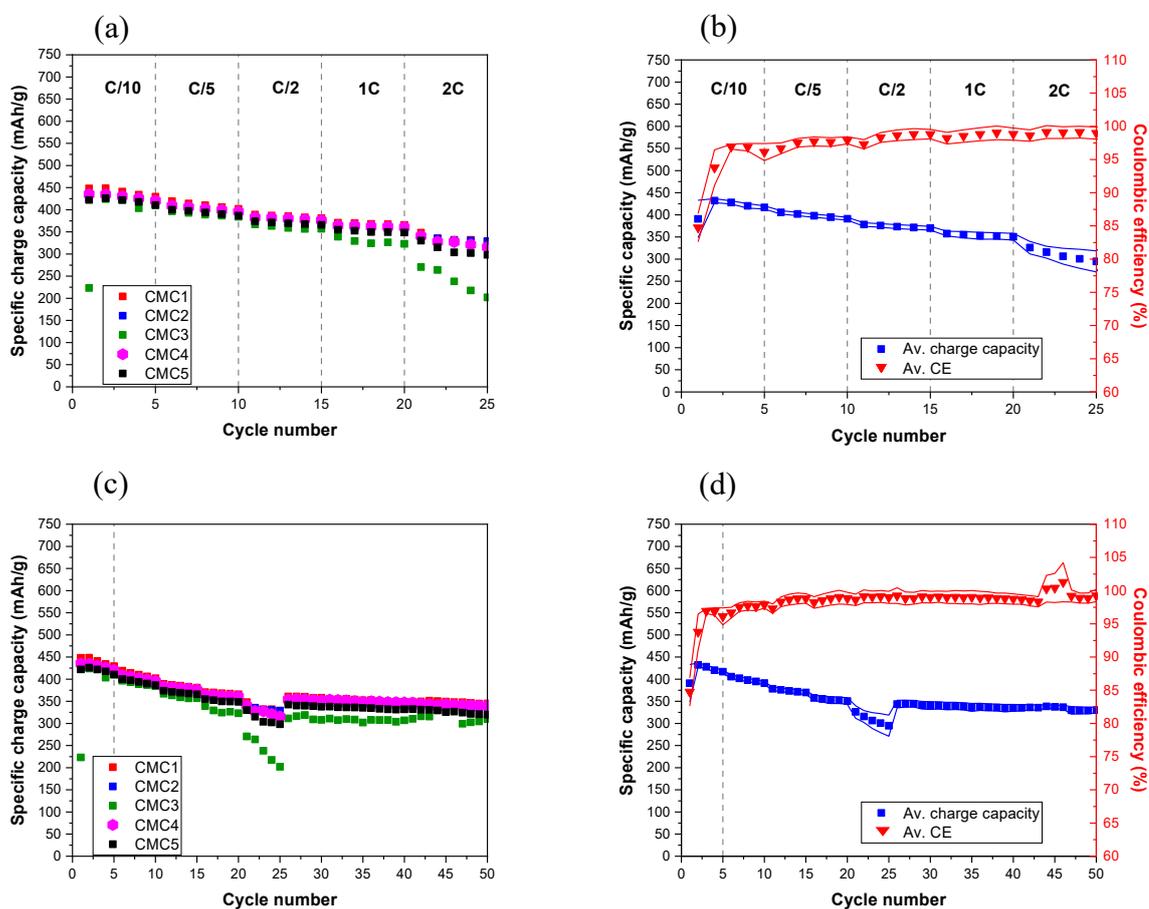


Figura 5-23: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti CMC2200 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

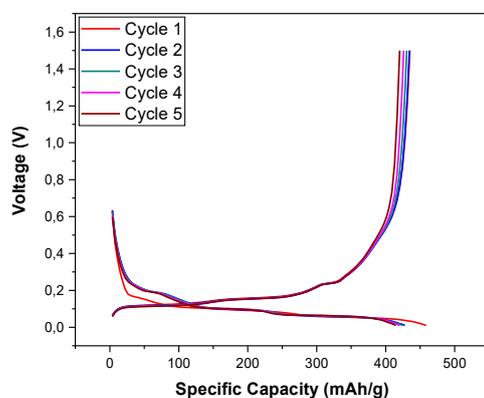
Nelle curve carica-scarica di Fig. 5-24b sono stati riscontrati i plateaux già introdotti nei paragrafi precedenti. Il primo plateau del primo ciclo durante il processo di scarica è più evidente e a un potenziale inferiore. In Fig. 5-24c, con il passare dei cicli e l'aumento del

C-rate, è rimasto visibile solo il primo plateau (durante la scarica) o l'ultimo (durante la carica), a seconda del processo considerato. Infine, i valori di capacità specifica di carica registrati dalla classe di elettrodi contenenti CMC2200 e, in particolare, dalla semicella considerata (CMC4), sono risultati maggiori rispetto agli elettrodi contenenti gli altri binder. Anche la buona ripresa dopo i cicli effettuati a 2C, con un valore di carica finale superiore a quello del 25° ciclo, è stata indicativa di un elettrodo robusto, capace di gestire efficacemente le significative variazioni di volume verificatesi. Va comunque ricordato che la CMC impiegata in questo studio è un binder commerciale già ampiamente utilizzato nella produzione di elettrodi e ottimizzato per questi processi. La maggiore capacità specifica di carica iniziale degli elettrodi con CMC potrebbe essere attribuibile alla minore presenza di gruppi funzionali carbossilici in questo legante, che potrebbe aver permesso un rivestimento meno completo delle particelle Si, agevolando così l'accesso di un numero maggiore di particelle di silicio alla reazione elettrochimica con il litio [77].

(a)

CMC4	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	429,29	-	93,77
C/5	402,56	93,77	97,2
C/2	379,86	88,49	97,25
1C	362,5	84,44	96,99
2C	326,67	76,1	97,54
1C * 50 cycle	347,78	81,01	97,4

(b)



(c)

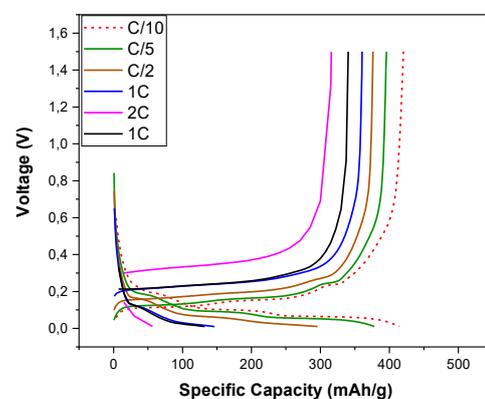


Figura 5-24: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di CMC4, identificata come la più rappresentativa della classe.

5.3.6 Analisi e confronto delle resistenze interne delle semi-celle tramite PEIS

Su tutte le celle assemblate sono state condotte prove di impedenza elettrochimica per comprendere l'evoluzione dei fenomeni di resistenza interna della cella, descritti nel paragrafo 4.4, sia prima che dopo i cicli di forming, nonché al termine dell'intera ciclazione galvanostatica. Al fine del confronto sono state riportate i diagrammi di Nyquist associati

alle PEIS effettuate sulle semi-celle individuate come più rappresentative, riportando in Appendice 7.3 quelle relative alle altre coin-cells realizzate.

I diagrammi di Nyquist ottenuti dalle celle selezionate per ogni stesa realizzata con i vari binder (ALG4, TG4 e CMC4) sono stati sovrapposti in Figura 5-25a e descritti dal circuito equivalente (Fig. 5-25b), in cui R1 corrisponde alla resistenza dell'elettrolita (R_{el}) e R2 alla resistenza al trasferimento di carica attraverso i materiali che costituiscono l'elettrodo (R_{ct}). Infine, la combinazione in parallelo di R3 e CPE2 rappresentano la resistenza alla diffusione degli ioni di litio nell'elettrodo, corrispondente alla retta di Warburg. Questa simulazione è concorde con quanto riscontrato in letteratura per anodi caratterizzati dallo stesso materiale attivo SiOx/C [79]. I parametri simulati dal circuito equivalente, per mezzo del software ZView[®], sono stati elencati in Figura 5-25c. Dall'analisi effettuata, emerge che le resistenze delle tre semi-celle relative all'elettrolita sono pressoché identiche. Tuttavia, per quanto riguarda la resistenza al trasferimento di carica, la cella TG4 ha mostrato una maggiore opposizione, descrivendo un semicerchio di raggio più ampio rispetto alle altre due. Va tenuto in considerazione che, poiché le reazioni di ossidoriduzione non si sono ancora verificate, questa misurazione non è di grande rilevanza. Inoltre, l'analisi PEIS è molto sensibile e dipende da molti fattori, fra i quali l'allineamento degli elettrodi, la permeazione dell'elettrolita ecc..., questo rende i risultati soggetti ad un maggior grado di errore.

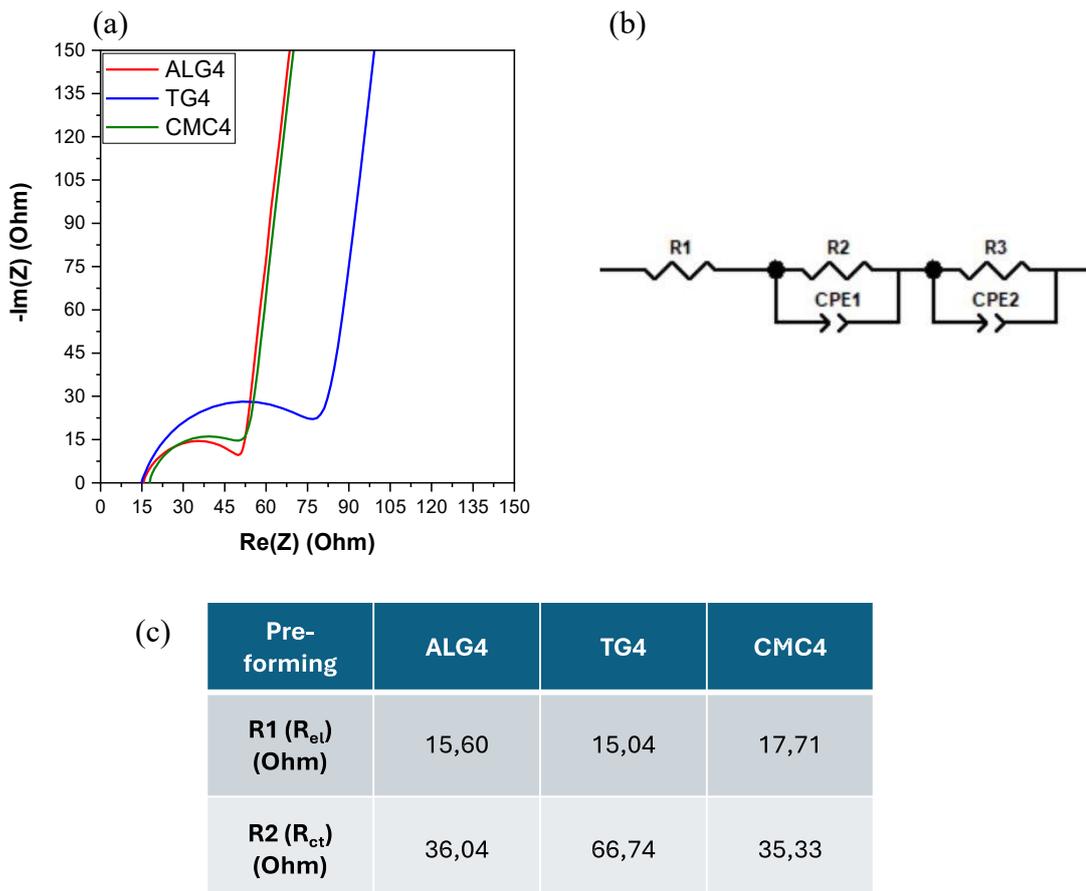
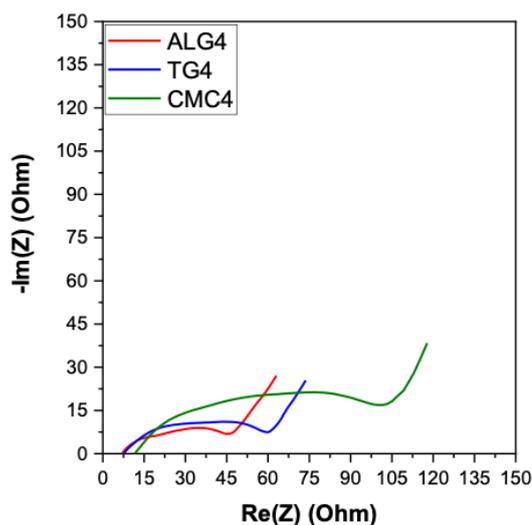


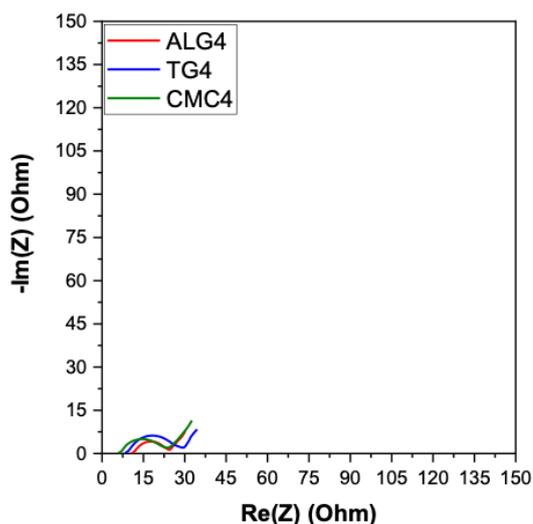
Figura 5-25: Diagramma di Nyquist pre-ciclazione della risposta di impedenza elettrochimica (a), circuito equivalente descrittivo (b) e calcolo della parte reale delle impedenze (c).

Infine, sono state condotte ulteriori due misurazioni di impedenza per valutare l'evoluzione del sistema e le relative resistenze interne delle celle dopo i cicli di formazione dello strato SEI all'interfaccia dell'elettrodo (i primi 5) (Figura 5-26) e al termine della ciclazione completa (50 cicli totali, Figura 5-27). Entrambe le misurazioni sono state analizzate utilizzando il circuito elettrico equivalente illustrato in Figura 5-28. Queste prove di impedenza sono state effettuate per approfondire il meccanismo di degrado delle celle esaminate, integrando le informazioni ottenute dal profilo di tensione durante i cicli di carica-scarica già descritti. Durante queste misurazioni, sono stati osservati due semicerchi successivi alla resistenza dell'elettrolita e prima della diffusione degli ioni nell'elettrodo, rappresentati da due circuiti RC nel circuito equivalente (R2 e CPE1, R3 e CPE2). Pertanto, nel diagramma di Nyquist relativo all'analisi post-forming e di fine ciclazione, rispetto a quella eseguita precedentemente per il pre-forming, è stato visibile un ulteriore semicerchio (rappresentato nel circuito equivalente come R2 o R_{sl}) attribuito alle caratteristiche interfacciali dell'interfaccia solido-elettrolita (SEI). Questo strato si forma a seguito della decomposizione dell'elettrolita liquido vicino alla superficie dell'anodo e influenza principalmente le proprietà elettrochimiche tra cui la stabilità di ciclazione dell'elettrodo anodico, come riscontrato in letteratura [80]. La scomparsa di questo semicerchio in Figura 5-27, o la sua elevata riduzione, è stata possibile grazie alla progressiva stabilizzazione del SEI. Successivamente si è osservato un semicerchio corrispondente alla resistenza al trasferimento di carica delle reazioni di ossidoriduzione dell'elettrodo, che è apparso a frequenze medie, rappresentato da R3 o R_{ct} nel circuito elettrico equivalente. Dai test effettuati, è emerso che l'elettrodo contenente CMC ha mostrato valori più elevati di resistenza sia nello strato SEI che nel trasferimento di carica. A fine ciclazione, le resistenze interne delle tre celle esaminate sono risultate simili. La riduzione significativa dei diametri dei semicerchi rispetto al fine forming ha indicato una minore resistenza al trasferimento di carica e, quindi, all'intercalazione degli ioni e può essere attribuito alla maggiore conducibilità elettronica causata dal litio intrappolato negli elettrodi esaminati [81].



Post-forming	ALG4	TG4	CMC4
R1 (R _{el}) (Ohm)	6,95	7,55	11,32
R2 (R _{sl}) (Ohm)	22,25	10,21	28,47
R3 (R _{ct}) (Ohm)	17,21	41,27	45,71

Figura 5-26: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle tre semi-celle realizzata al termine del 5° ciclo (a sinistra) con la parte reale dell'impedenza (a destra).



Fine ciclazione	ALG4	TG4	CMC4
R1 (R_{el}) (Ohm)	10,93	8,04	6,03
R2 (R_{sl}) (Ohm)	0,73	3,90	0,61
R3 (R_{ct}) (Ohm)	11,98	11,92	14,41

Figura 5-27: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle tre semi-celle realizzata al termine del 50° ciclo (a sinistra) con la parte reale dell'impedenza (a destra).

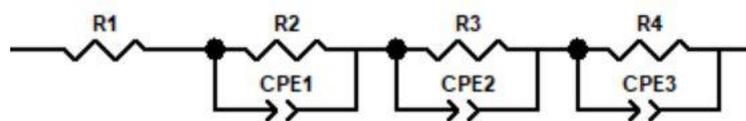


Figura 5-28: Circuito equivalente descrittivo per le PEIS realizzate sulle semi-celle al 5° e 50° ciclo.

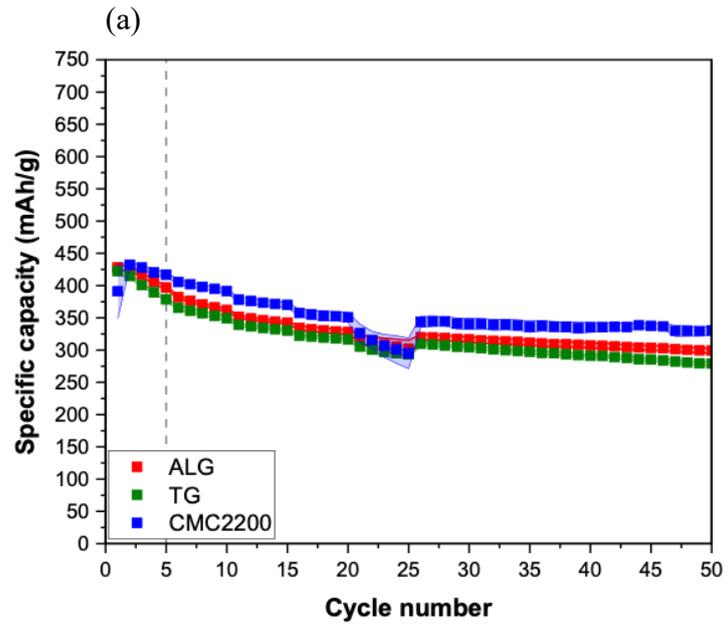
5.3.7 Confronto tra elettrodi contenenti ALG, TG e CMC2200

Questa fase del lavoro si è conclusa con la selezione del binder più performante tra ALG e TG, integrato con gli altri materiali che compongono lo slurry. Per raggiungere questo obiettivo, sono state confrontate le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi realizzati e assemblati nelle coin-cells descritte in Appendice 7.2 e confrontate con i parametri registrati dalla CMC2200, utilizzata come riferimento. Il binder scelto è stato poi implementato in una miscela con LiPAA a diverse concentrazioni in peso, per verificare un effettivo miglioramento delle prestazioni rispetto al binder puro grazie alle eccellenti proprietà elettrochimiche del LiPAA.

Sono state plottate, quindi, le curve medie relative a ciascuna classe di binder e i valori medi associati alle curve medie, al fine di rendere più chiaro il paragone (Figura 5-29).

Come dimostrato dai dati sperimentali raccolti, gli elettrodi realizzati con ALG si sono avvicinati maggiormente alle prestazioni di quelli contenenti CMC2200. La capacità finale media degli elettrodi contenenti ALG è stata superiore di circa 15 mAh/g rispetto a quella degli elettrodi realizzati con TG, pur rivelando una capacity retention finale pressoché identica.

In conclusione, si è deciso di continuare lo studio della combinazione di LiPAA con l'alginato, poiché quest'ultimo si è dimostrato superiore sia per le prestazioni elettrochimiche registrate, sia per le proprietà fisiche (viscosità, adesione) che hanno facilitato fasi come la miscelazione e l'applicazione dello slurry al collettore di corrente.



(b)

ALG	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	414,73	-	88,64
C/5	371,5	89,58	97,51
C/2	346,72	83,6	98,3
1C	330,95	79,8	98,4
2C	309,31	74,58	98,51
1C * 50 cycle	309,26	74,57	98,73

(c)

TG	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	401,28	-	88,2
C/5	357,25	89,03	96,28
C/2	334,57	83,38	98,68
1C	319,42	79,6	99,2
2C	298,3	74,34	99,61
1C * 50 cycle	293,88	73,24	99,57

(d)

CMC2200	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	417,68	-	93,69
C/5	398,37	95,38	97,49
C/2	373,84	89,5	98,39
1C	353,74	84,69	98,69
2C	308,76	73,92	98,98
1C * 50 cycle	337,09	80,71	99,13

Figura 5-29: Confronto tra le curve medie della capacità specifica di carica delle tre classi di binder (a) e relativi parametri elettrochimici (b), (c) e (d).

5.4 Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle con elettrodi contenenti ALG, LiPAA, LiPAA+ALG (50:50), LiPAA+ALG (33:66) e LiPAA+ALG (66:33)

Il LiPAA, come la CMC, sono binder alternativi al PVdF ampiamente studiati in letteratura e, nel presente lavoro di tesi, hanno svolto il ruolo di parametro di confronto per l'individuazione di un legante acquoso meno analizzato che potesse offrire prestazioni elettrochimiche promettenti. Una volta individuata questa possibilità nell'alginato, si è proceduto con la miscelazione con LiPAA in diverse percentuali in peso, in modo da ottenere una gamma di risultati equidistanti che spaziano dall'ALG puro al LiPAA puro. L'obiettivo è esaminare se e come la combinazione dei due leganti possa influenzare le proprietà elettrochimiche dell'elettrodo e il possibile miglioramento delle prestazioni rispetto agli elettrodi contenenti solo ALG.

Il rapporto tra le percentuali in peso è stato 50:50 (dove con il primo numero ci si è riferiti al LiPAA e il secondo all'ALG), 33:66 e 66:33. È stata mantenuta fissa la percentuale di binder in soluzione acquosa al 4% in peso. Nel complesso, la quantità di binder nello slurry è rimasta costante al 3% in peso rispetto alla massa solida totale. Le percentuali in peso del materiale attivo e del materiale conduttivo non sono state modificate, al fine di mantenere invariati tutti gli altri parametri operativi.

In Figura 5-30 sono stati plottati, come effettuato per la prima parte del lavoro, i comportamenti reologici dei binder e miscele puri analizzati in questa fase. Il LiPAA è risultato significativamente meno viscoso rispetto ai leganti precedentemente utilizzati e, di conseguenza, le miscele ottenute dalla combinazione con l'ALG hanno mostrato un comportamento reologico intermedio tra i due. Come si può vedere nella Fig. 5-30a, il LiPAA ha presentato un picco di viscosità a bassi shear rate. Questo fenomeno si è manifestato anche nelle miscele, a shear rate via via crescenti, in funzione della quantità di LiPAA presente.

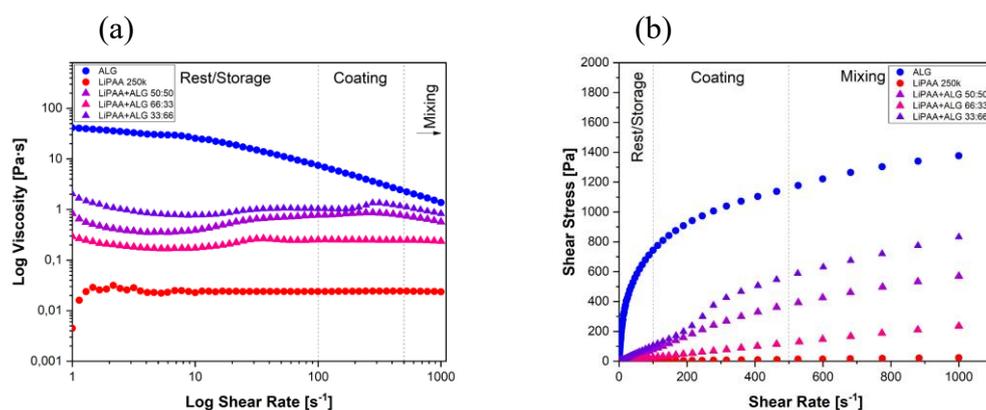


Figura 5-30: Grafici relativi al comportamento reologico di ALG, LiPAA e le miscele con il rapporto della percentuale in peso del 50:50, 33:66 e 66:33.

Successivamente, è stata eseguita la caratterizzazione elettrochimica tramite prova di CV per il LiPAA (Fig. 5-31), al fine di verificare la compatibilità elettrochimica del LiPAA mentre l'ALG aveva già dimostrato di non causare reazioni indesiderate. Il LiPAA non ha generato reazioni indesiderate, rendendo così possibile la sua integrazione nello slurry. Il

range di potenziale della prova è stato ridotto a [0.01V - 2V], poiché a potenziali superiori non si rilevavano ulteriori picchi di corrente.

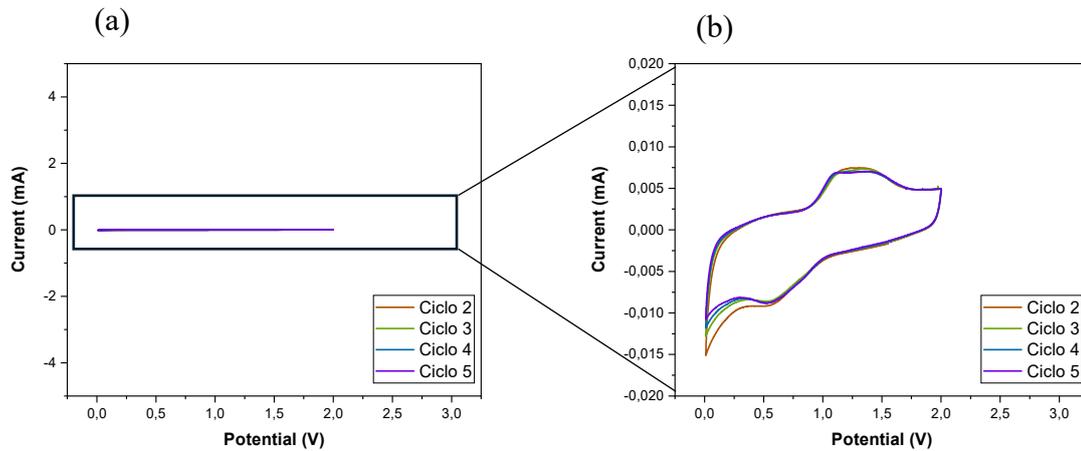


Figura 5-31: Voltammetria ciclica eseguita su LiPAA.

5.4.1 Preparazione degli slurries anodici

La composizione è stata riportata in Tabella 5-8 e i parametri operativi in Tabella 5-9. La stessa contenente ALG è stata la stessa descritta nel paragrafo 5.3.1. In questa fase non si sono verificate degradazioni di binder, ottenendo soluzioni e slurries omogenei e ben miscelati.

Tabella 5-8: Composizione stese.

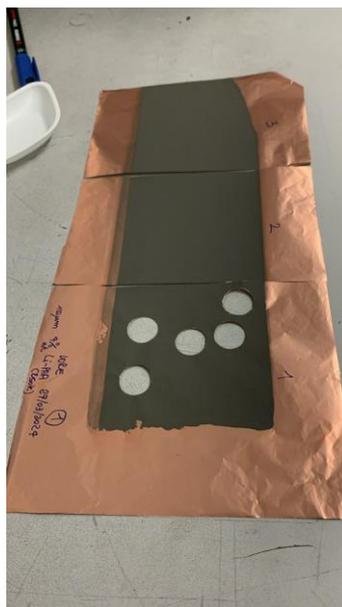
Data Stese	Rapporto	AM	CA	PB
27/03/2024	95:2:3	SiO _x /C	C45	LiPAA
03/04/2024	95:2:(1.5:1.5)	SiO _x /C	C45	LiPAA+ALG (50:50)
09/04/2024	95:2(1:2)	SiO _x /C	C45	LiPAA+ALG (33:66)
03/05/2024	95:2:(2:1)	SiO _x /C	C45	LiPAA+ALG (66:33)

Tabella 5-9: Parametri operativi e masse dei componenti impiegati.

PARAMETRI OPERATIVI	Massa solido totale [mg]	SF	Massa AM [mg]	Massa CA [mg]	Massa PB (4% wt) [mg] LiPAA+ALG	Volume H₂O aggiunto [μL]	Velocità di miscelazione [rpm]	Tempo [hr]	Spessore [μm]
SiO_x/C+LiPAA	4663	45%	4430	93,3	3497,3	2341	1000	3	100
SiO_x/C+50:50	4663	45%	4430	93,3	1748,7+1748,7	2341	1000	3	100
SiO_x/C+33:66	4663	45%	4430	93,3	1165,8+2331,5	2341	1000	3	100
SiO_x/C+66:33	4663	45%	4430	93,3	2331,5+1165,8	2341	1000	3	100

Il campionamento delle stese così ottenute è stato evidenziato nelle Figure 5-(32-33-34-35), compiuto con le medesime modalità già riportate in precedenza. Il SiO_x/C+LiPAA, come evidenziato dal grafico delle sue caratteristiche reologiche, è risultato essere molto liquido, ma non ha mostrato il tipico ritiro sul collettore che si osserva nei fluidi a bassa viscosità. Al contrario, ha dimostrato una buona adesione. I valori di ML medi sono risultati in linea con gli elettrodi contenenti ALG puro e CMC2200 per quanto riguarda quelli con LiPAA puro e la miscela 50:50. Per gli elettrodi contenenti le miscele 33:66 e 66:33, sono stati riscontrati valori leggermente inferiori, ma comunque entro il range stabilito. In generale, tutte le applicazioni effettuate si sono rivelate omogenee, senza problemi di ritiro o delaminazione.

(a)



(b)

SPESSORE [mm]	SiO _x /C+LiPAA	
	1	2
inizio (I)	0,054	0,049
	0,052	0,049
	0,055	0,049
metà (II)	0,054	0,050
	0,055	0,049
	0,050	0,051
fine (III)	0,052	0,053
	0,055	0,052
	0,057	0,051
spessore medio stesa	0,054	0,050
spessore medio	0,052	
MASSA ϕ = 10 mm [mg]	SiO _x /C+LiPAA	
1	7,1	
2	6,9	
3	7,2	
4	6,8	
5	6,9	
6	7,1	
massa media	7	
ML range	[3,14 – 3,63]	

MASSA ϕ = 15 mm [mg]	SiO _x /C+LiPAA	
	1	2
inizio (I)	16,2 16,3	16,3 16,0
	16,6 16,3	16,0 16,2
	16,7	16,1
metà (II) + fine (III)	16,5 17,0 16,9	
	16,7 16,8 17,0	
	16,5 16,7 16,8	
	16,8 16,7 16,6	
	16,6 16,9 16,7	
	16,9 16,4 16,8	
massa media	16,6	
ML medio [mg/cm ²]	3,8	
ML range [mg/cm ²]	[3,48 – 4,13]	

Figura 5-32: Stesa (a) e campionamento (b) di SiO_x/C+LiPAA.

(a)



(b)

SPESSORE [mm]	SiO _x /C+50:50	
	1	2
inizio (I)	0,050	0,051
	0,053	0,054
	0,053	0,052
metà (II)	0,050	0,054
	0,051	0,054
	0,054	0,052
fine (III)	0,053	0,052
	0,055	0,054
	0,054	0,052
spessore medio stesa	0,053	0,053
spessore medio	0,053	
MASSA ∅ = 10 mm [mg]	SiO _x /C+50:50	
1	6,6	
2	6,6	
3	7	
4	6,5	
5	6,6	
6	6,6	
massa media	6,7	
ML range	[2,78 – 3,39]	

MASSA ∅ = 15 mm [mg]	SiO _x /C+50:50	
	1	2
inizio (I)	16,3 16,0	16,0 16,2
	16,0 15,9	16,3 16,2
	15,4	15,4
metà (II) + fine (III)	16,5 16,3 16,1	16,5 16,5
	15,9 16,5 16,5	16,2 16,1 16,4
	16,2 16,1 16,4	16,3 16,1 16,5
	16,3 16,1 16,5	16,2 16,1 16,4
	16,2 16,1 16,4	16,2 16,4 16,0
	16,2 16,4 16,0	16,2 16,0
massa media	16,2	
ML medio [mg/cm ²]	3,59	
ML range [mg/cm ²]	[3,16 – 3,75]	

Figura 5-33: Stesa (a) e campionamento (b) di SiO_x/C+50:50.

(a)



(b)

SPESSORE [mm]	SiO _x /C+33:66	
	1	2
inizio (I)	0,051	0,051
	0,052	0,052
	0,051	0,052
metà (II)	0,053	0,053
	0,051	0,051
	0,053	0,051
fine (III)	0,051	0,053
	0,052	0,052
	0,051	0,052
spessore medio stesa	0,052	0,052
spessore medio	0,052	
MASSA ϕ = 10 mm [mg]	SiO _x /C+33:66	
1	6,4	
2	6,5	
3	6,3	
4	6,3	
5	6,3	
6	6,4	
massa media	6,4	
ML range	[2,54 – 2,78]	

MASSA ϕ = 15 mm [mg]	SiO _x /C+33:66	
	1	2
inizio (I)	15,8 15,3	16,1 15,9
	16,1 15,8	15,3 15,9
	15,8	13,8
metà (II) + fine (III)	15,8 15,8 16,0	
	16,1 15,8 16,0	
	16,0 16,1 16,3	
	15,7 15,9 15,9	
	15,9 15,8 15,9	
	16,1 16,0 15,7	
massa media	15,8	
ML medio [mg/cm ²]	3,37	
ML range [mg/cm ²]	[2,3 – 3,64]	

Figura 5-34: Stesa (a) e campionamento (b) di SiO_x/C+33:66.

(a)



(b)

SPESSORE [mm]	SiO _x /C+66:33	
	1	2
inizio (I)	0,051	0,051
	0,050	0,052
	0,051	0,051
metà (II)	0,052	0,051
	0,051	0,052
	0,051	0,051
fine (III)	0,053	0,053
	0,053	0,053
	0,054	0,054
spessore medio stesa	0,052	0,052
spessore medio	0,052	
MASSA ϕ = 10 mm [mg]	SiO _x /C+66:33	
1	6,6	
2	6,4	
3	6,4	
4	6,6	
5	6,5	
6	7,1	
massa media	6,6	
ML range	[2,66 – 3,51]	

MASSA ϕ = 15 mm [mg]	SiO _x /C+66:33	
	1	2
inizio (I)	15,7 15,9	15,7 15,9
	15,9 15,8	15,5 16,0
	15,8	16,0
metà (II) + fine (III)	16,0 16,1 15,9	
	16,1 16,3 16,2	
	16,2 16,1 16,2	
	16,1 16,8 16,2	
	16,2 16,3 15,9	
	16,2 16,1 15,9	
massa media	16,1	
ML medio [mg/cm ²]	3,53	
ML range [mg/cm ²]	[3,21 – 3,91]	

Figura 5-35: Stesa (a) e campionamento (b) di SiO_x/C+66:33.

I valori delle masse degli elettrodi da 15 mm di diametro sono stati valutati per l'ottenimento delle distribuzioni gaussiane (Figura 5-37). Il punto massimo della gaussiana delle stese SiOx/C+LiPAA e SiOx/C+50:50 si è posizionato a un valore leggermente più alto rispetto a quello delle stese SiOx/C+33:66 e SiOx/C+66:33. Infatti, i valori di ML delle prime due stese sono risultati superiori, come già menzionato.

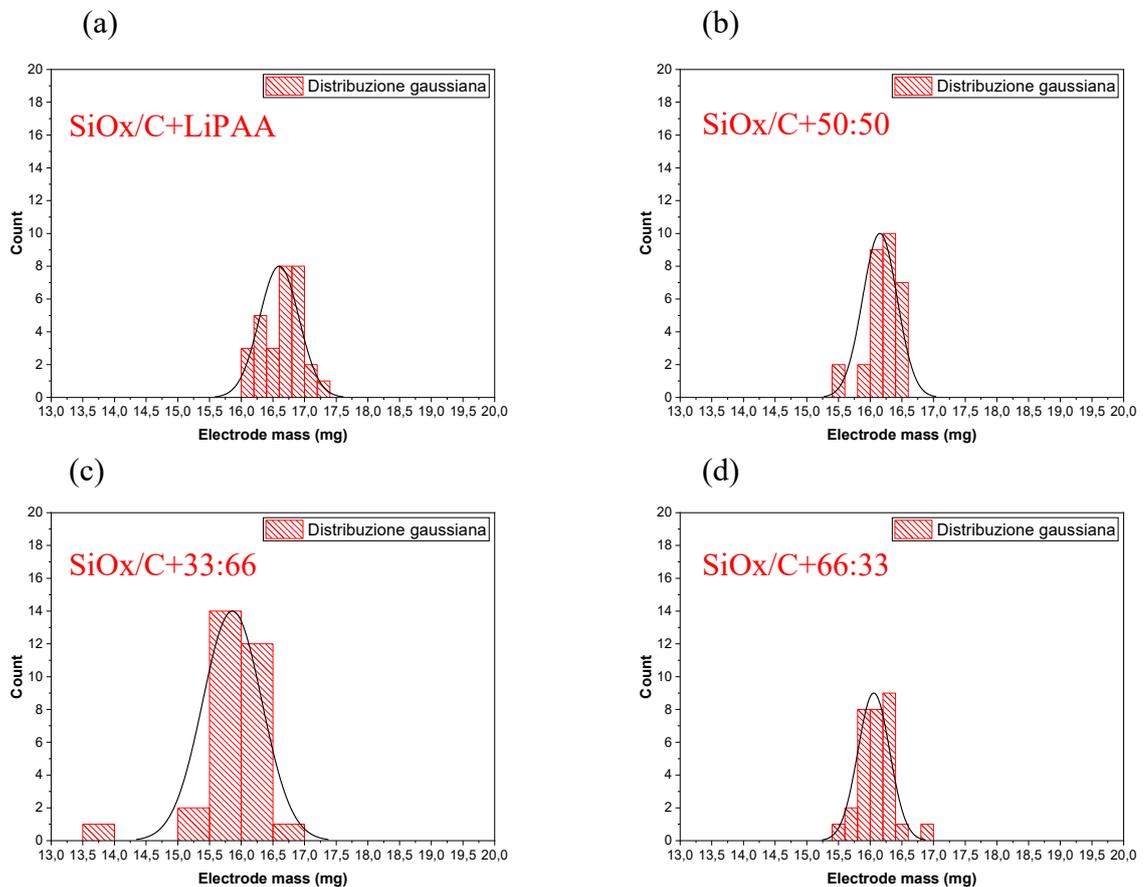


Figura 5-36: Distribuzione gaussiana delle masse degli elettrodi prelevati dalla stesa di SiOx/C+LiPAA (a), SiOx/C+50:50 (b), SiOx/C+33:66 (c) e SiOx/C+66:33 (d).

Alcuni elettrodi sono stati prelevati dalle stese per eseguire ingrandimenti al FESEM, al fine di osservare eventuali delaminazioni del film dal collettore di corrente, incongruenze o disomogeneità microscopiche. Il FESEM effettuato su SiOx/C+ALG è stato riportato in Fig. 5-13. In questa analisi non sono state rilevate disuniformità o crepe che avrebbero potuto compromettere le prestazioni elettrochimiche, risultando in una buona applicazione dello slurry sul collettore per tutte le stese esaminate.

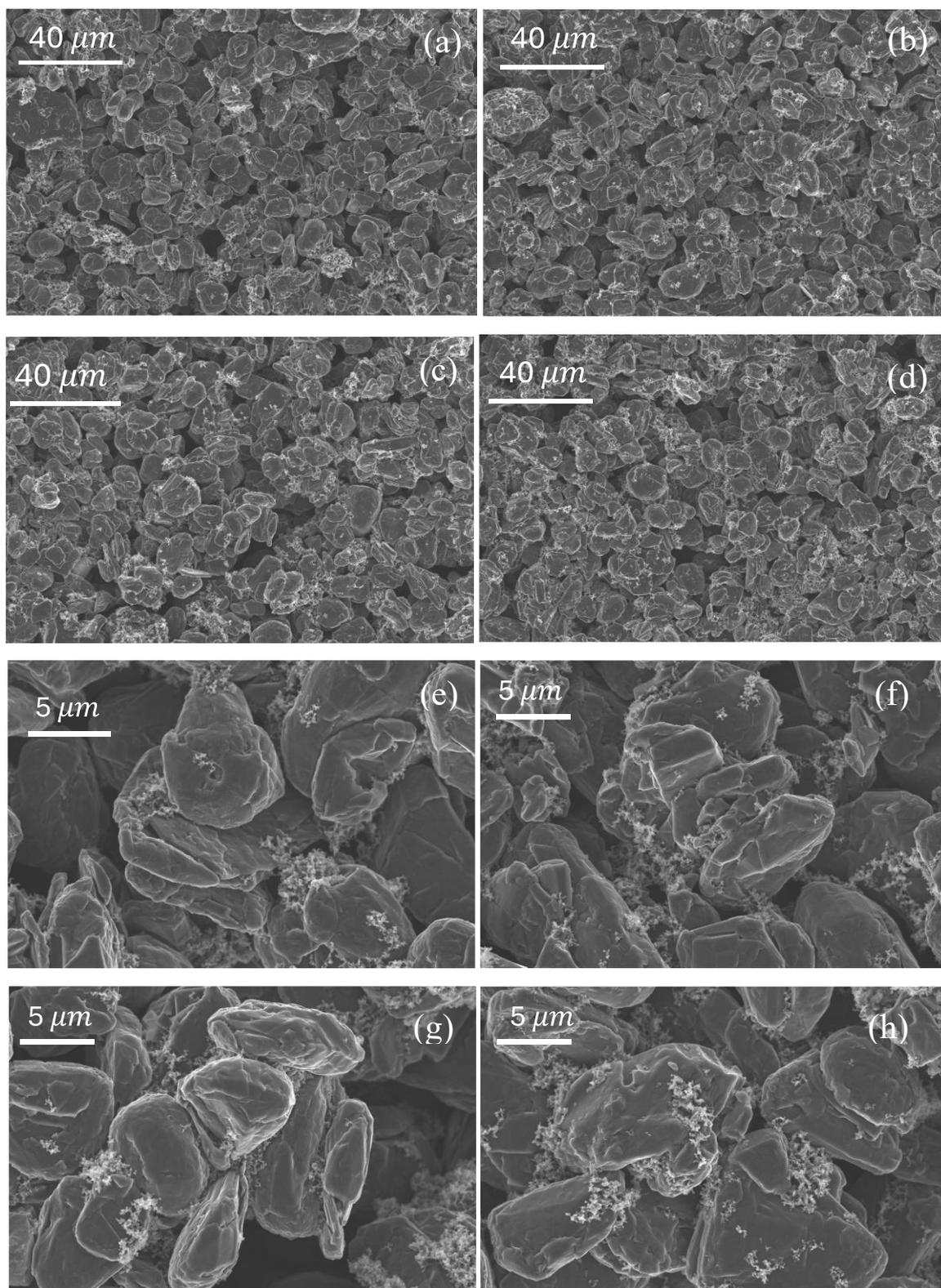


Figura 5-37: Immagini al FESEM con ingrandimento 2k di SiOx/C+LiPAA (a), SiOx/C+50:50 (b), SiOx/C+33:66 (c) e SiOx/C+66:33 (d) e 10k di SiOx/C+LiPAA (e), SiOx/C+50:50 (f), SiOx/C+33:66 (g) e SiOx/C+66:33 (h).

5.4.2 Analisi di voltammetria ciclica sugli elettrodi contenenti i differenti binder

Infine, gli elettrodi riassunti in Tabella 5-10 sono stati utilizzati per la caratterizzazione elettrochimica attraverso voltammetria ciclica (Figura 5-39), svolta su celle a tre elettrodi come descritto nel paragrafo 5.3.2. La MA è stata calcolata mediante la (5.1). L'elettrodo di ALG è lo stesso presentato in Tabella 5-4.

Tabella 5-10: Elettrodi utilizzati per la caratterizzazione elettrochimica di SiO_x/C+LiPAA, SiO_x/C+ 50:50, SiO_x/C+33:66, e SiO_x/C+66:33.

	SiO _x /C+LiPAA	SiO _x /C+50:50	SiO _x /C+33:66	SiO _x /C+66:33
MASSA $\phi = 10 \text{ mm}$ [mg]	7,0	6,7	6,9	6,7
MA [mg]	2,66	2,375	2,565	2,375

Il range di potenziale è stato mantenuto lo stesso utilizzato per il solo LiPAA su collettore (0.01 V – 2 V), poiché non sono stati rilevati picchi di corrente a potenziali più alti (Figura 5-38). Tuttavia, il primo ciclo è stato tracciato poiché fondamentale per visualizzare le spalle che rappresentano l'intercalazione degli ioni litio in riduzione (scansione da alti a bassi valori di potenziale) a 0.17 V e due picchi a 0.06 V e la deintercalazione in ossidazione spostata a 0.3 V e 0.5 V, valori riscontrati anche in letteratura [82]. Nei cicli successivi, i picchi sono stati pressoché coincidenti in tutti gli elettrodi con LiPAA e le varie miscele, senza evidenti spostamenti, indicando reazioni reversibili. Sia per gli elettrodi contenenti esclusivamente LiPAA, sia per quelli con miscele in vari rapporti di LiPAA e ALG, si è osservata una sovrapposizione dei picchi anodici di ossidazione, indicando una precoce formazione e stabilizzazione del SEI.

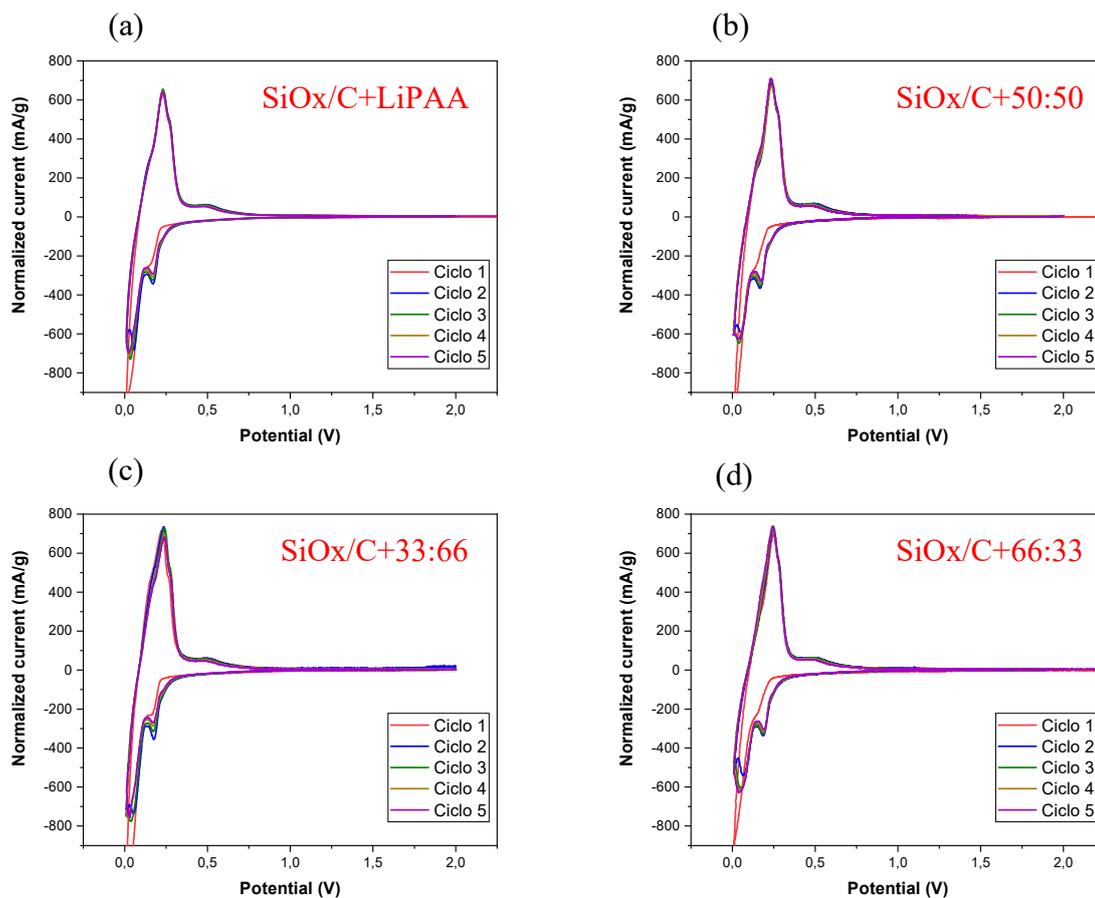


Figura 5-38: Voltammetria ciclica effettuata su elettrodi prelevati dalla stesa di SiOx/C+LiPAA (a) e le miscele SiOx/C+50:50 (b), SiOx/C+33:66 (c) e SiOx/C+66:33 (d).

Per una comprensione più approfondita del fenomeno, sono stati confrontati il 2° e il 5° ciclo delle diverse composizioni SiOx/C+ALG, SiOx/C+LiPAA, SiOx/C+50:50, SiOx/C+33:66 e SiOx/C+66:33 (Figura 5-39).

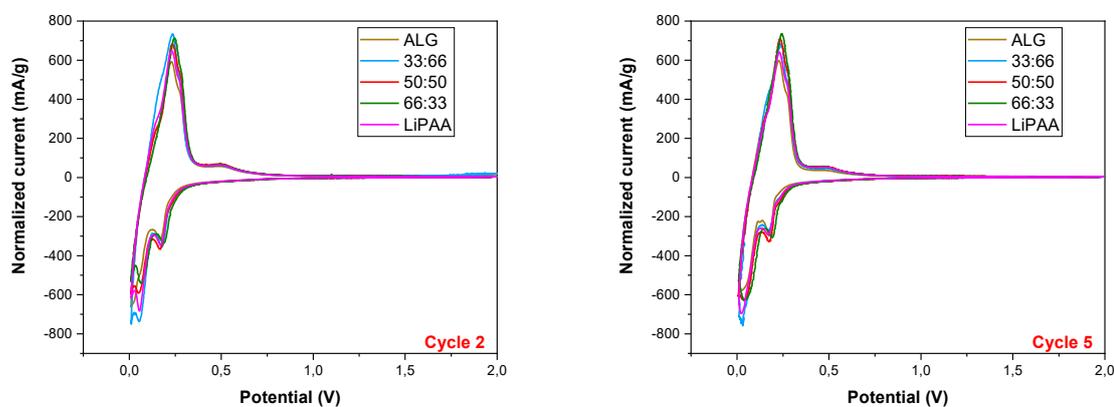


Figura 5-39: Confronto tra test di CV al 2° (sinistra) e 5° (destra) ciclo tra i binder analizzati.

5.4.3 Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti acido poliacrilico litiato

Per la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi ricavati dalla stesa di $\text{SiO}_x/\text{C}+\text{LiPAA}$ si sono successivamente effettuate prove di ciclazione galvanostatica (Figura 5-40), eseguendo lo stesso protocollo ottimizzato utilizzato per il precedente lavoro di individuazione del legante acquoso più idoneo alla combinazione con LiPAA. I 5 elettrodi adoperati sono stati riassunti in Tabella 5-11 e denominati LiPAA1, LiPAA2, LiPAA3, LiPAA4 e LiPAA5. I valori di ML degli elettrodi analizzati sono stati prossimi al valore medio della stesa (3.8 mg/cm^2). Alcune semicelle, come LiPAA (1-2-5), hanno mostrato una capacità specifica di scarica iniziale variabile, evidenziando quanto possa essere complessa l'iniziale litiatura del silicio e il relativo assestamento dell'elettrodo. In corrispondenza del 25° ciclo è avvenuta una riduzione della capacità di carica rispetto a quella iniziale pari al 31%, 27% e 29% per LiPAA3, LiPAA4 e LiPAA5, mentre è stata più contenuta per le rimanenti due celle.

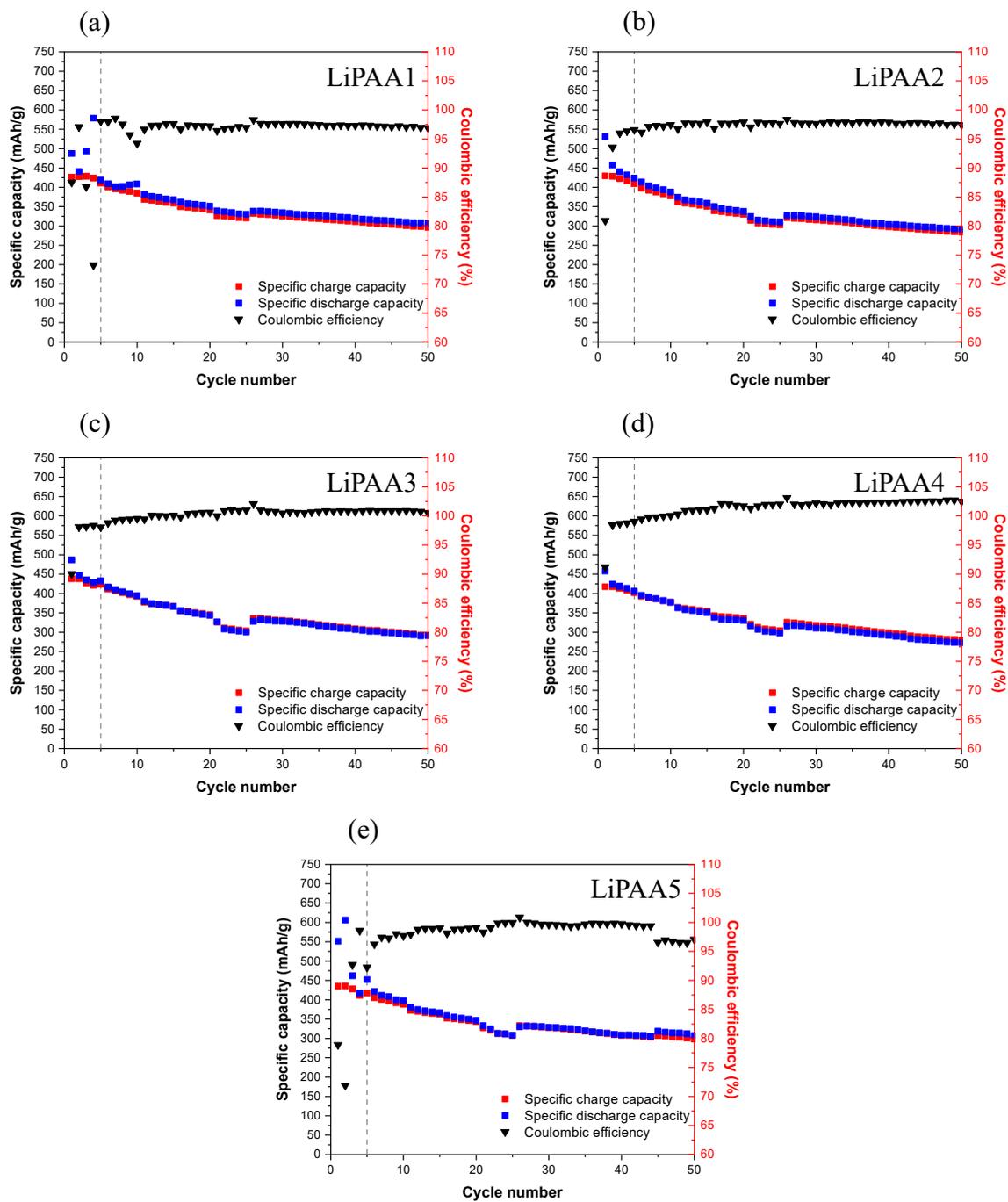


Figura 5-40: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiO_x/C+LiPAA.

Tabella 5-11: Massa degli elettrodi contenenti LiPAA assemblati nelle celle e relativi ML.

	LiPAA1	LiPAA2	LiPAA3	LiPAA4	LiPAA5
MASSA ELETTRODO $\phi = 15 \text{ mm}$ [mg]	16,6	16,6	16,5	16,5	16,4
ML [mg/cm ²]	3,8	3,8	3,75	3,75	3,7

Al fine di identificare la cella più rappresentativa sono stati riportati i grafici di confronto con relativa media della capacità specifica di carica e della coulombic efficiency (Figura 5-41). È stata individuata in LiPAA3, indicata in verde in Fig. 5-41a,c. Gli errori associati alla media della CE e capacità sono risultati con un range ristretto dovuto alla riproducibilità delle prestazioni elettrochimiche registrate dalle celle.

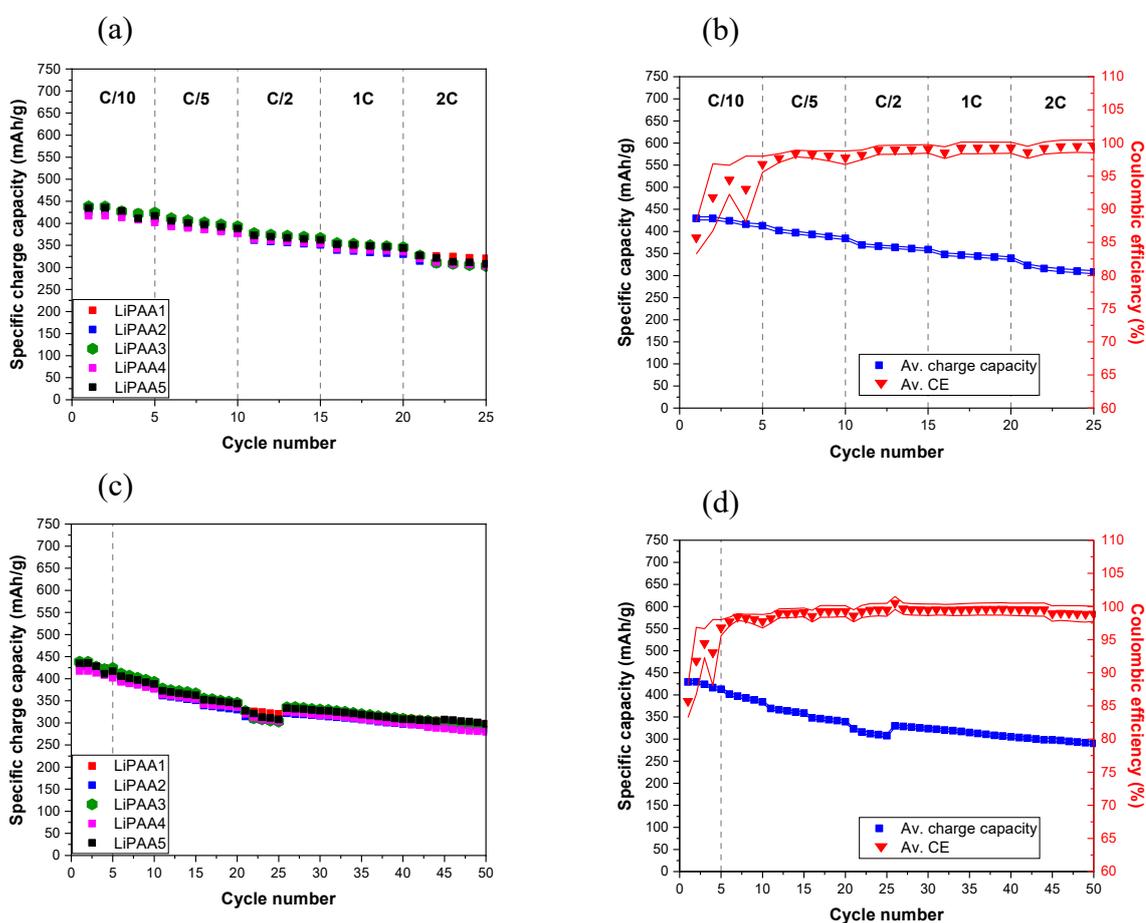


Figura 5-41: Confronto tra ciclagioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti LiPAA studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

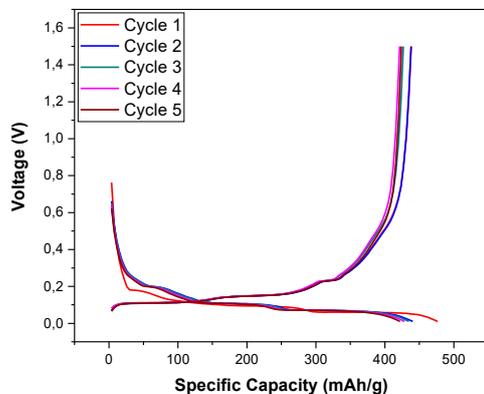
Di conseguenza, sono state tracciate le curve di carica e scarica dei cicli di forming e a diversi C-rates di LiPAA3, insieme alle proprietà misurate della cella (Figura 5-42). Come descritto in precedenza, sono visibili i 3 plateaux per ogni curva dei cicli di forming (Fig.

5-42b), con un valore di potenziale inferiore per il primo plateau del primo ciclo, mentre diventano meno pronunciati in Fig. 5-42c. È interessante notare che la CE dai cicli a 1C in poi abbia mostrato valori medi superiori al 100% per ciascun C-rate. Questo è dovuto al fatto che il materiale attivo si delitia (carica) più di quanto si liti (scarica), probabilmente a causa del litio in eccesso derivante dal LiPAA. Nei grafici che rappresentano le curve di carica-scarica (Figura 5-42b,c), non è stata inclusa la parte di CV del protocollo della ciclazione galvanostatica (Appendice 7.1). Sono stati osservati i plateaux relativi alle reazioni di ossidoriduzione durante la litiazione e delitiazione descritti nei precedenti paragrafi. È emerso che la capacità specifica di carica durante i cicli di forming, effettuati ad un C-rate pari a C/10 (Fig. 5-42b), si è mantenuta più costante rispetto agli elettrodi contenenti ALG e TG, simile al comportamento rilevato negli elettrodi con CMC2200, indicando una migliore coesione iniziale tra il materiale attivo e il collettore di corrente.

(a)

LiPAA3	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	429,71	-	96,54
C/5	401,96	93,54	99,27
C/2	371,95	86,56	99,93
1C	350,42	81,55	100,36
2C	310,92	72,36	100,73
1C * 50 cycle	314,06	73,09	100,81

(b)



(c)

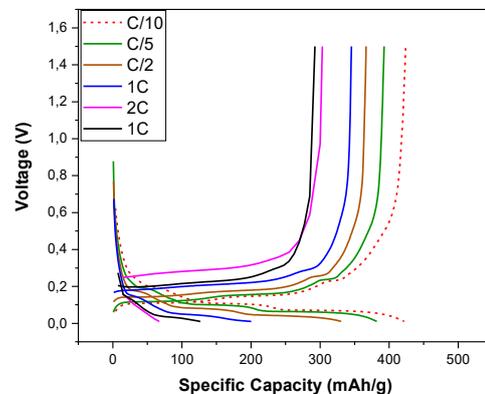


Figura 5-42: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di LiPAA3, identificata come la più rappresentativa della classe.

5.4.4 Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti la miscela 50:50

Anche per la stesa denominata “SiOx/C+50:50” (con 50% in peso di LiPAA e 50% in peso di ALG rispetto al peso totale del binder) sono stati prelevati 5 elettrodi utilizzati per l’assemblaggio di coin-cells: 50:501, 50:502, 50:503, 50:504 e 50:505 (Tabella 5-12). I grafici relativi alle ciclazioni galvanostatiche sono mostrati in Figura 5-43; tutte le celle hanno mantenuto un’alta capacità specifica di carica, in particolare al 25° ciclo. Le maggiori perdite si sono verificate per la 50:505, con una riduzione del 40%.

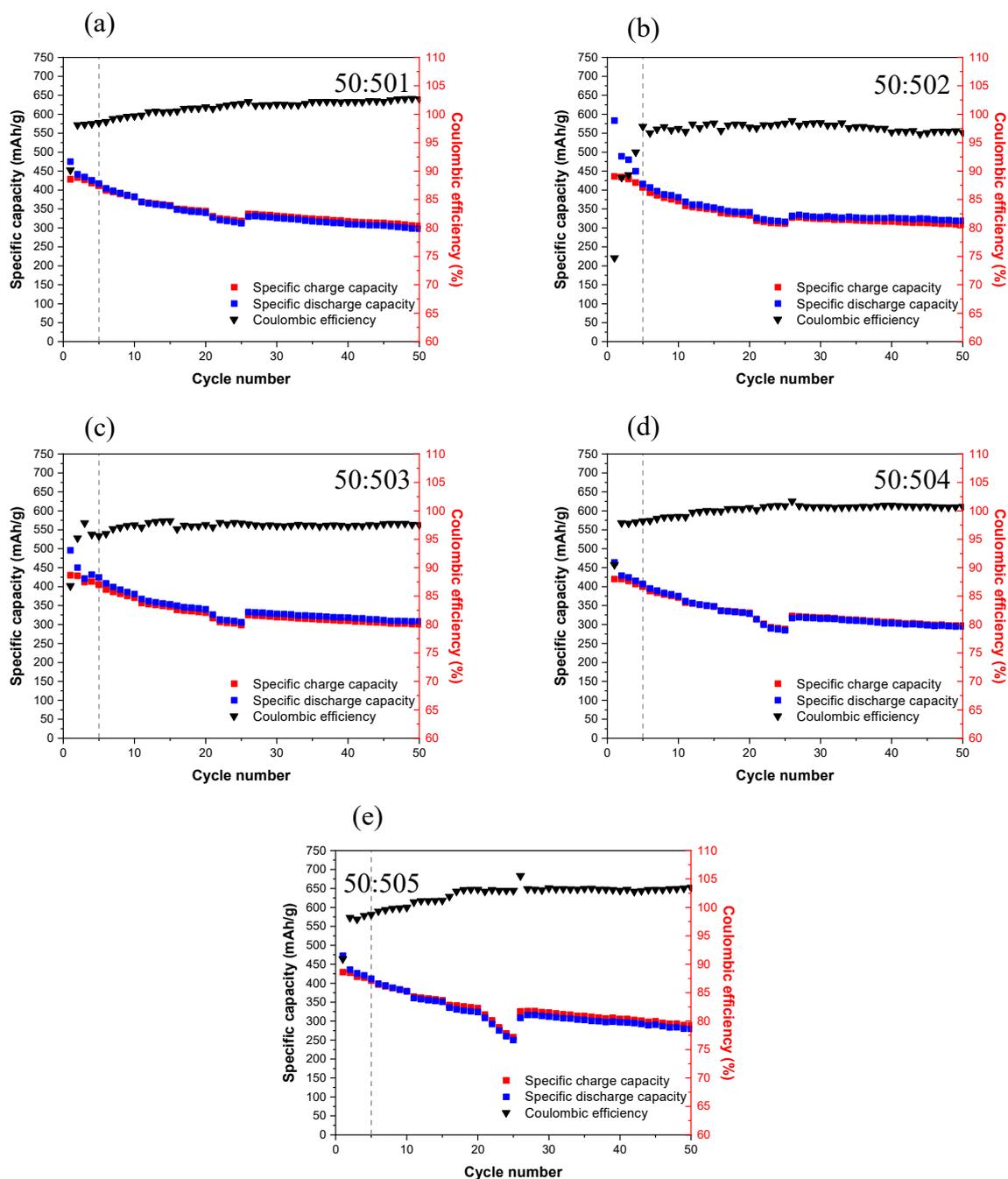


Figura 5-43: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiO_x/C+50:50.

Il valore medio della stesa è stato di 3.59 mg/cm², tuttavia sono stati scelti elettrodi con massa maggiore per consentire un confronto più accurato con le semicelle ottenute dalla stesa di LiPAA.

Tabella 5-12: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 50:50 assemblati nelle celle e relativi ML.

	50:501	50:502	50:503	50:504	50:505
MASSA Elettrodo $\phi = 15 \text{ mm}$ [mg]	16,3	16,4	16,4	16,6	16,4
ML [mg/cm ²]	3,64	3,7	3,7	3,8	3,7

La cella più rappresentativa è stata identificata confrontando le ciclazioni delle 5 semicelle e tracciando la curva media delle capacità specifiche di carica su 25 e 50 cicli (Figura 5-44). La 50:503 è risultata essere la più compatibile tra le celle, nonostante le prestazioni elettrochimiche fossero tutte molto simili tra loro.

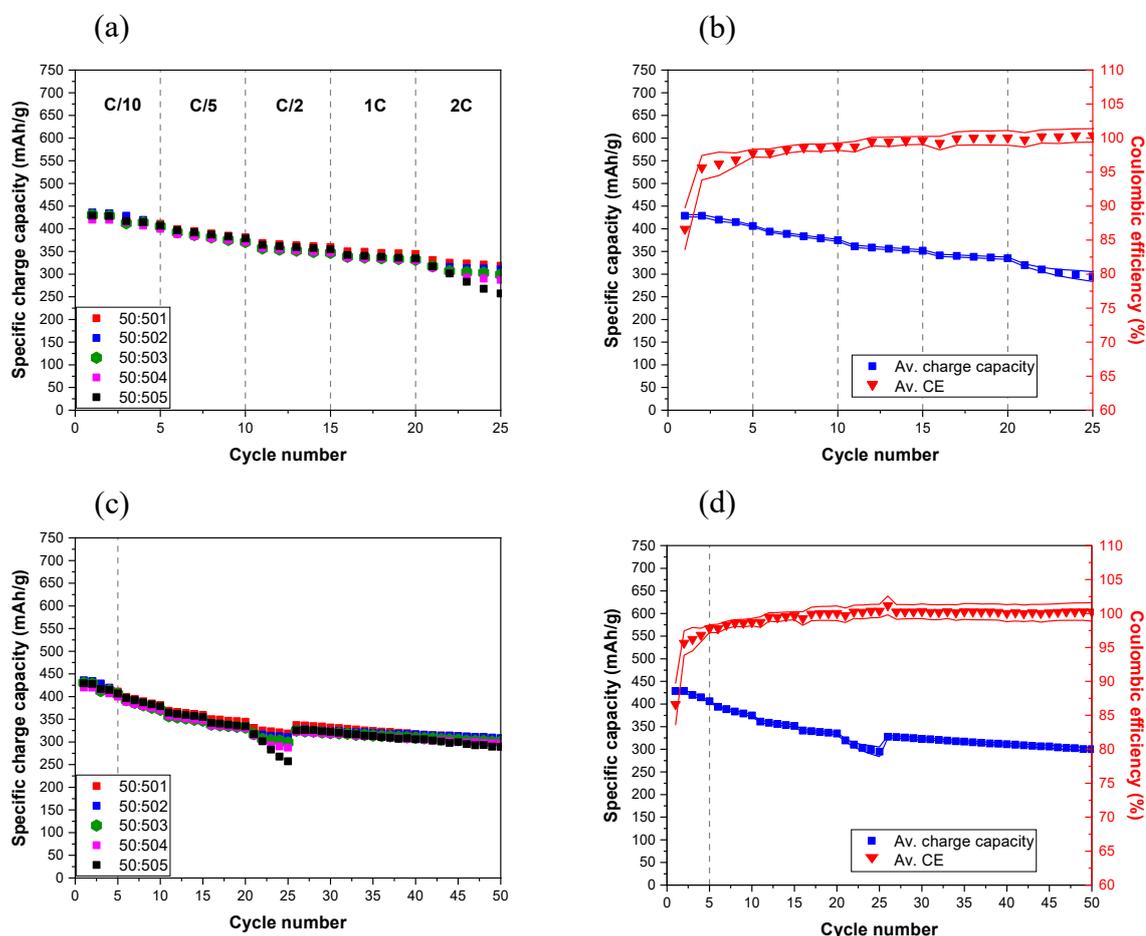


Figura 5-44: Confronto tra ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 50:50 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

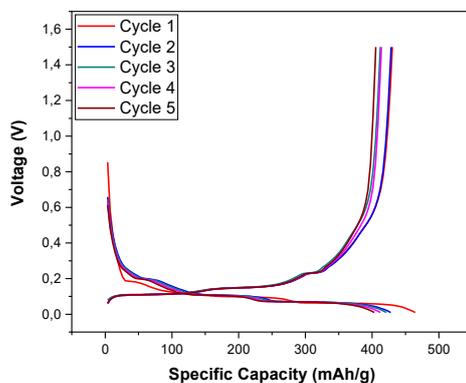
Quindi sono stati tabulati i parametri registrati dalla cella 50:503 in Figura 5-45, con le curve di carica e scarica associate. È stato rilevato che la capacità specifica di carica durante il forming è diminuita in misura maggiore rispetto agli elettrodi contenenti solo LiPAA,

mostrando un comportamento più simile a quello dell'ALG. La capacità di carica media dei cicli finali a 1C è risultata superiore rispetto a quella dei cicli a 2C, indicando un'ottima ripresa dell'elettrodo nella capacità di effettuare nuovamente la litiazione e la delitiazione in modo efficace.

(a)

50:503	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	418,04	-	94,25
C/5	381,19	91,19	96,96
C/2	351,72	84,14	97,9
1C	334,99	80,13	97,28
2C	305,89	73,17	97,7
1C * 50 cycle	311,67	74,56	97,5

(b)



(c)

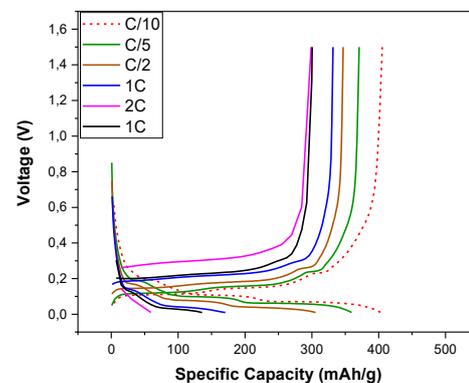


Figura 5-45: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di 50:503, identificata come la più rappresentativa della classe.

5.4.5 Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti la miscela 33:66

Gli elettrodi assemblati in semicelle prelevati dalla stesa "SiO_x/C+33:66" (con 33% in peso di LiPAA e 66% in peso di ALG sul peso complessivo del binder) sono stati 3, a differenza dei 5 utilizzati per le altre analisi, a causa della limitata disponibilità di canali e del tempo necessario per il test. Il numero di prove è stato quindi ridotto, ma si è ritenuto che effettuare tre prove potesse comunque fornire risultati affidabili. Il protocollo di ciclazione galvanostatica è stato lo stesso utilizzato per tutti i test effettuati, e le celle sono state denominate 33:661, 33:662 e 33:663 (Appendice 7.2). In Figura 5-46 sono state elencate le varie prove di ciclazione. La semicella 33:661 nei cicli di forming ha mostrato una capacità specifica di scarica e una CE molto variabili. Nel complesso, le tre celle hanno mostrato un'ottima prestazione ciclica, senza riduzioni eccessive di capacità in prossimità del 25° ciclo, e molto simile tra loro [83].

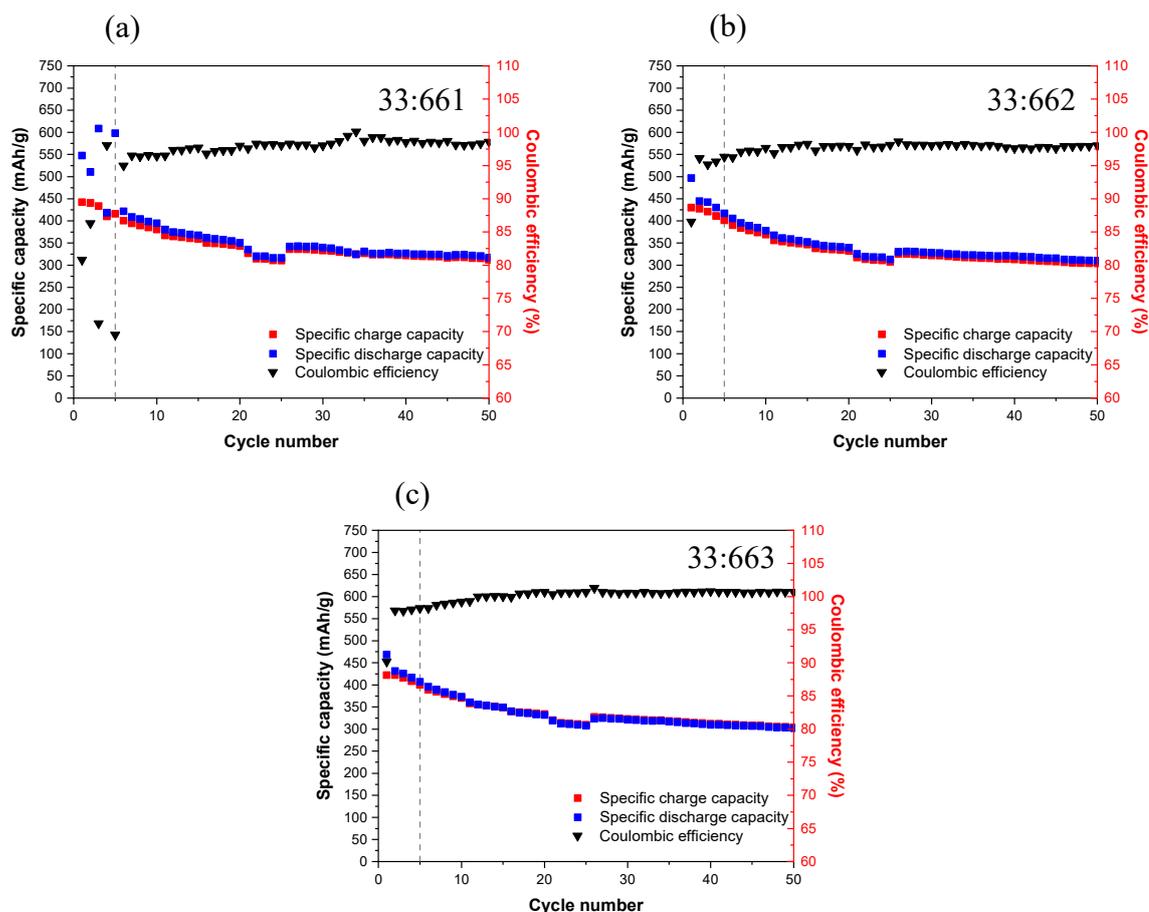


Figura 5-46: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiO_x/C+33:66.

Il valore medio di ML della stesa è stato di 3,37 mg/cm², quindi gli elettrodi prelevati hanno mostrato un ML leggermente più alto (Tabella 5-13). Tuttavia, tutti hanno avuto la stessa massa, consentendo un confronto ottimale tra di loro.

Tabella 5-13: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 33:66 assemblati nelle celle e relativi ML.

	33:661	33:662	33:663
MASSA ELETTRODO $\phi = 15 \text{ mm}$ [mg]	16,0	16,0	16,0
ML [mg/cm ²]	3,48	3,48	3,48

Infine, la comparazione tra i grafici relativi alle tre celle su 25 e 50 cicli con la curva del valore medio della capacità specifica di carica e della coulombic efficiency ha permesso la determinazione della cella più significativa, riconosciuta in 33:662 (Figura 5-47). La notevole variazione nell'intervallo relativo all'errore della curva di CE è attribuibile alla cella 33:661, che ha mostrato una CE inizialmente altamente variabile.

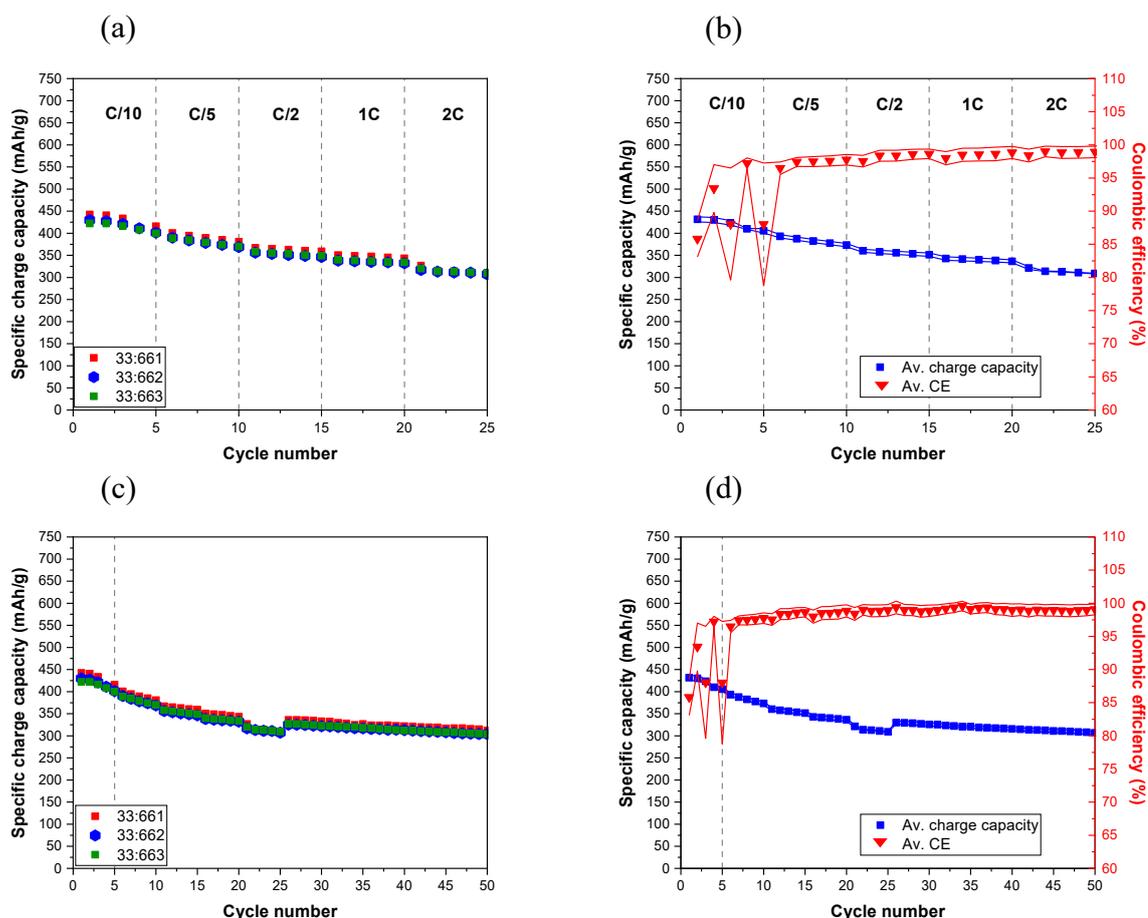


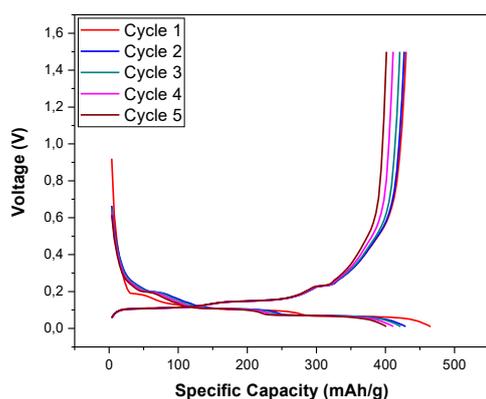
Figura 5-47: Confronto tra ciclagioni galvanostatiche delle 3 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 33:66 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

Sono state riportate le prestazioni elettrochimiche della semi-cella 33:662 con le curve di carica-scarica (Figura 5-48). Durante il processo di scarica, sono stati osservati tre piani in Fig. 5-48b: il primo (in ordine di capacità specifica crescente) a un potenziale di 0,2 V, il secondo a 0,1 V e il terzo intorno a 0,07 V. In fase di carica, questi piani si manifestano a potenziali più elevati: il primo piano (sempre in ordine di capacità crescente, corrispondente al terzo plateau del processo di scarica) corrisponde a un potenziale di 0,1 V, il secondo si manifesta a 0,15 V e il terzo a 0,24 V. Come precedentemente descritto, questa variazione di potenziale è dovuta all'irreversibilità e alla natura dei processi coinvolti.

(a)

33:662	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	418,14	-	93,93
C/5	379,04	90,65	97,06
C/2	351,1	83,97	97,75
1C	335,31	80,19	97,78
2C	311,97	74,61	97,83
1C * 50 cycle	314,42	75,19	97,97

(b)



(c)

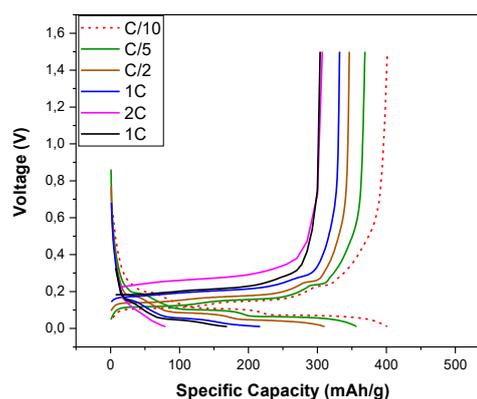


Figura 5-48: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di 33:662, identificata come la più rappresentativa della classe.

5.4.6 Ciclazione galvanostatica per gli elettrodi contenenti la miscela 66:33

La caratterizzazione elettrochimica della stessa anodica "SiOx/C+66:33", in cui il 3% in peso del binder nel peso totale nella formulazione dello slurry è considerato come 100%, di cui il 66% in peso è LiPAA e il 33% in peso è ALG, è stata effettuata assemblando 3 celle (Tabella 5-14), così come è avvenuto per la stessa "SiOx/C+33:66". Le ciclazioni galvanostatiche sono risultate simili tra loro (Figura 5-49), ad eccezione dei cicli a 2C di 66:332. Infatti, questa cella, al 25° ciclo, ha visto una riduzione del 34,6% della sua capacità specifica di carica. I valori della CE per 66:331 sono risultati inferiori per i primi dieci cicli, quindi dopo il completamento del forming. Questo fenomeno può essere dovuto ad una instabilità del SEI layer, dopo il forming, causato da alcune reazioni irreversibili oppure per le espansioni e contrazioni volumetriche del silicio che possono causare fratture e riorganizzazioni strutturali. All'incrementare del numero dei cicli la CE si stabilizza su valori prossimi a 96%, confermando una migliore stabilità del sistema.

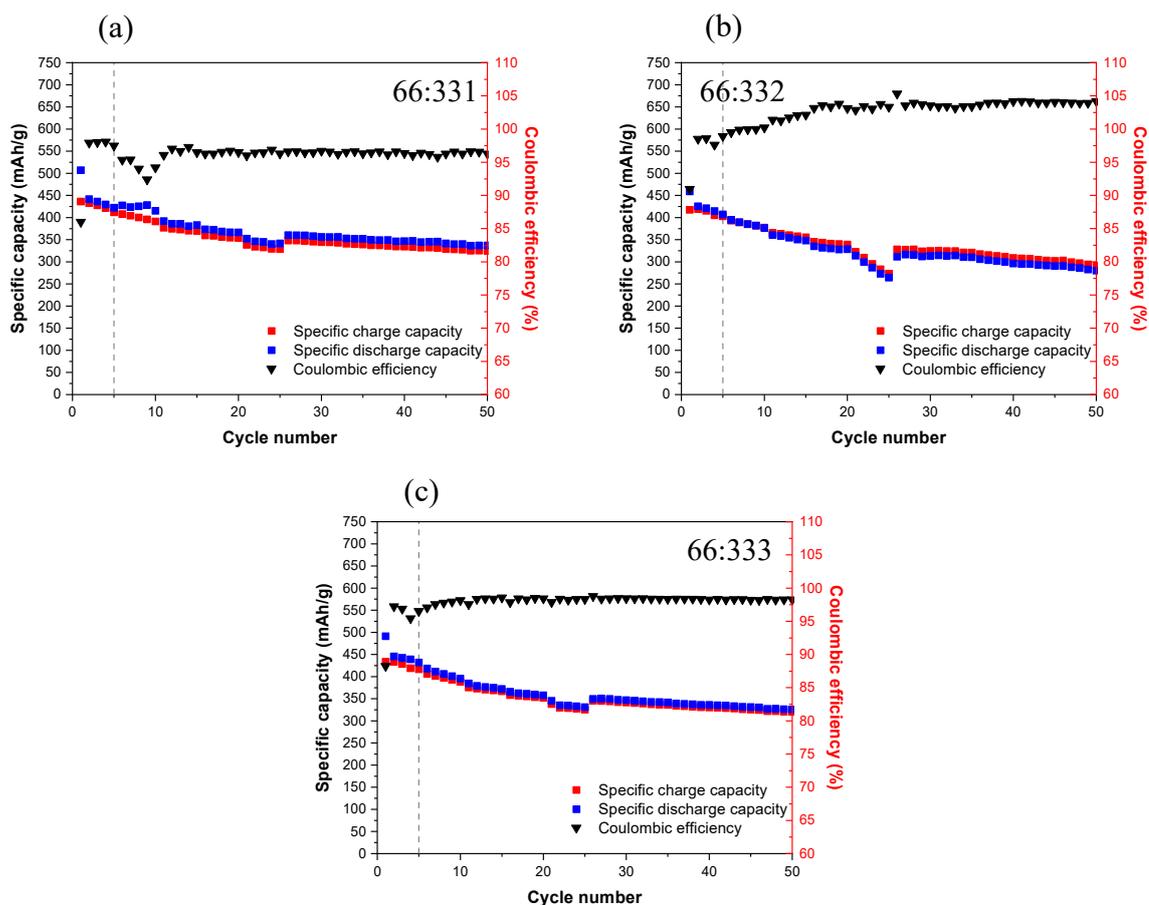


Figura 5-49: Ciclazioni galvanostatiche delle 5 semi-celle assemblate con elettrodi della stesa di SiOx/C+66:33.

Per quanto riguarda il campionamento degli elettrodi, il valore di ML medio della stesa è risultato essere circa 3.53 mg/cm². Per i test elettrochimici sono stati scelti gli elettrodi con ML più elevato, permettendo un confronto più affidabile con gli elettrodi degli altri campioni.

Tabella 5-14: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 66:33 assemblati nelle celle e relativi ML.

	66:331	66:332	66:333
MASSA ELETTRODO $\phi = 15 \text{ mm}$ [mg]	16,1	16,7	16,4
ML [mg/cm ²]	3,53	3,86	3,70

Per identificare la cella più significativa, sono state confrontate le ciclazioni galvanostatiche delle semi-celle su 25 cicli, per la rate capability, e su 50 cicli, per la capacity retention (Figura 5-50). L'errore associato alla curva media della capacità specifica di carica risulta esiguo, ad eccezione per i cicli dal 20° al 25°, a causa dei dati riscontrati per una delle 3 celle analizzate. Invece, le efficienze coulombiche (CE) hanno presentato un margine di

errore più ampio nella curva media (Figura 5-50), confermando una maggiore variabilità di questo parametro.

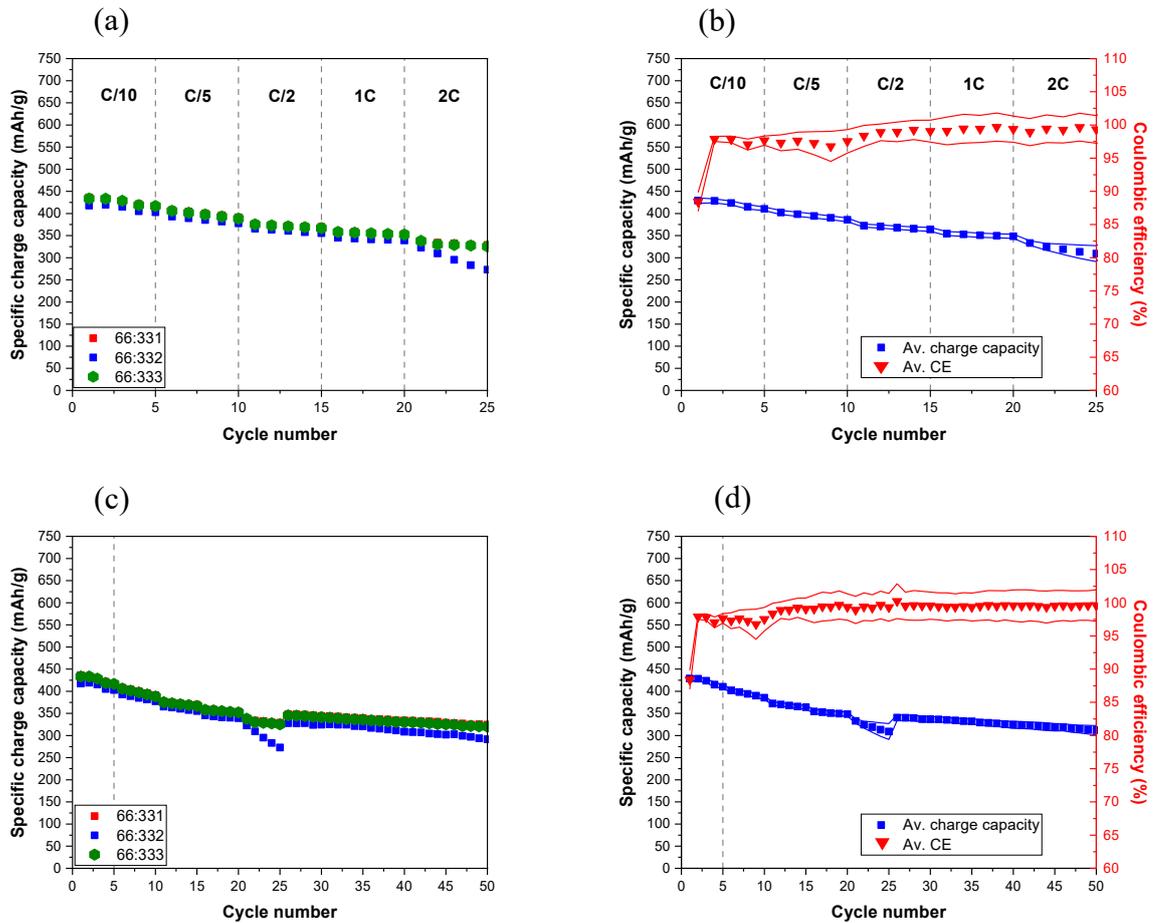


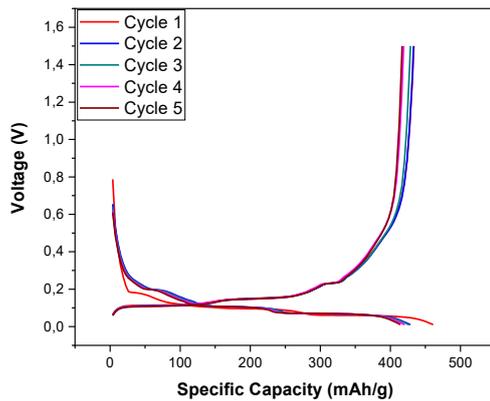
Figura 5-50: Confronto tra ciclagioni galvanostatiche delle 3 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 66:33 studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

La cella selezionata è stata la 66:333 (Figura 5-51), poichè presenta valori di capacità specifica simili alla media e valori di CE stabili dopo i cicli di forming, nonostante questi valori risultino minori del 99%. Questo può anche essere dovuto all'intercalazione non uniforme del litio durante il forming; successivamente, dopo la stabilizzazione del SEI, anche l'intercalazione diventa più regolare, con valori di CE più stabili. I valori elevati di capacità della cella al 50° ciclo, anche dopo i cicli a 2C, indicano che l'elettrodo ha mantenuto una buona integrità strutturale. Le curve di carica e scarica del forming (Fig. 5-51b) di 66:333 hanno evidenziato gli stessi plateaux riscontrati nelle altre celle, situati tra 0,06 V e 0,2 V durante la scarica e tra 0,11 V e 0,25 V durante la carica. La polarizzazione interna della cella è aumentata, come mostrato dall'incremento della differenza di potenziale tra le curve di carica e scarica in Figura 5-51c.

(a)

66:333	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	426,21	-	94,86
C/5	397,13	88,95	97,71
C/2	370,93	87,03	98,26
1C	355,16	83,33	98,30
2C	329,93	77,41	98,23
1C * 50 cycle	332,60	78,04	98,36

(b)



(c)

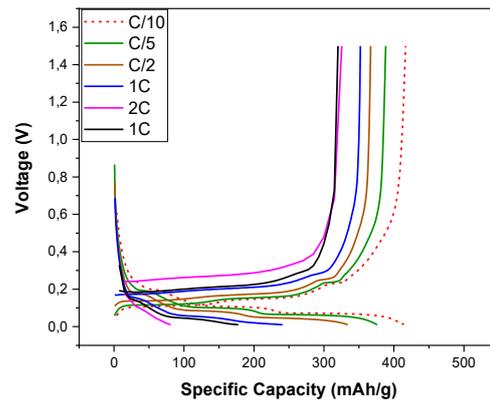


Figura 5-51: Parametri elettrochimici (a) e curve di carica-scarica per i cicli di forming, effettuati a C/10, (b) e a diversi C-rates (c) di 66:333, identificata come la più rappresentativa della classe.

5.4.7 Analisi e confronto delle resistenze interne delle semi-celle tramite PEIS

Come descritto nel paragrafo 5.3.6, sono stati eseguiti test di impedenza elettrochimica su tutte le celle. I dati ottenuti sono stati fittati utilizzando i circuiti equivalenti presentati in precedenza, al fine di estrapolare i valori reali delle resistenze interne delle celle. I circuiti equivalenti utilizzati sono mostrati in Figura 5-25b per le misurazioni effettuate sulle celle appena assemblate, e in Figura 5-28 per le misurazioni effettuate alla fine del forming e al termine dell'intero ciclo di galvanostatico. L'elenco completo è riportato in Appendice 7.3.

Dall'immagine 5-52a si può notare una parziale sovrapposizione delle curve del diagramma di Nyquist delle celle, ad eccezione di quella relativa alla cella LiPAA3. Come descritto nel paragrafo 5.3.7, le curve di impedenza ottenute prima della ciclazione non sono molto affidabili e il valore della resistenza R_1 , che rappresenta la resistenza dell'elettrolita, può variare facilmente. In generale, la resistenza al trasferimento di carica (R_2) è risultata più alta per LiPAA3, seguita dalla combinazione 66_{LiPAA}:33_{ALG}, poi dalla 50:50, e infine dalla combinazione 33:66 e solo ALG che hanno presentato le resistenze minori. Quindi, all'aumentare della percentuale di LiPAA utilizzato, la resistenza al trasferimento di carica è incrementata. Una possibile spiegazione potrebbe essere che il LiPAA contribuisce in modo meno efficace alla distribuzione uniforme del materiale attivo nell'elettrodo, portando alla formazione di agglomerati con scarsa conduzione elettrica, il che aumenta la resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}). Gli acidi poliacrilici come il LiPAA, generalmente, presentano una minore ionizzazione rispetto agli ioni presenti nell'ALG. Dal momento che

la conduttività ionica è influenzata dalla presenza di ioni liberi nel materiale, una minore ionizzazione potrebbe risultare in una conduttività ionica inferiore [84].

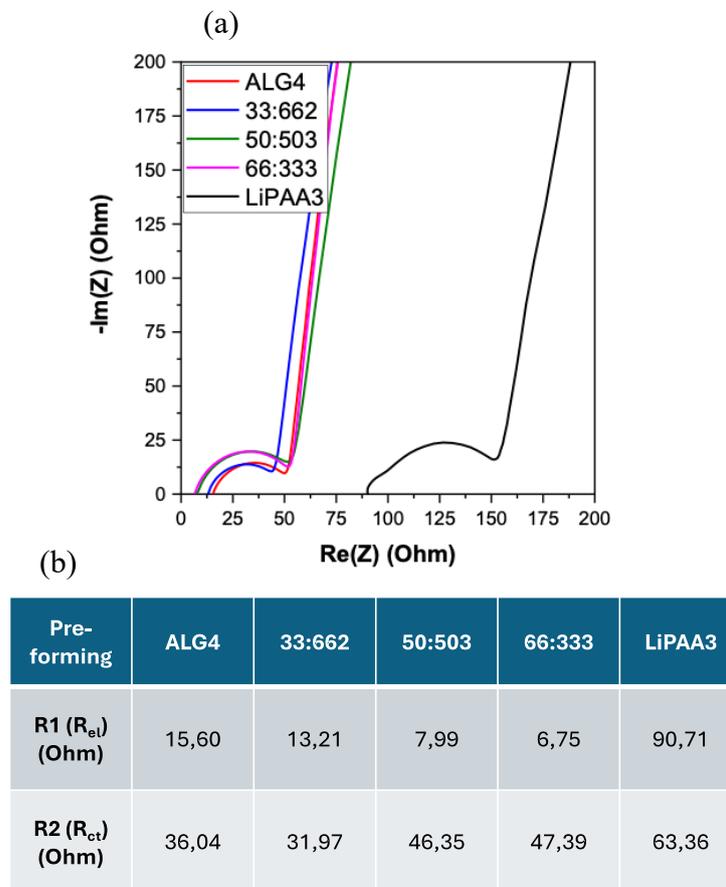
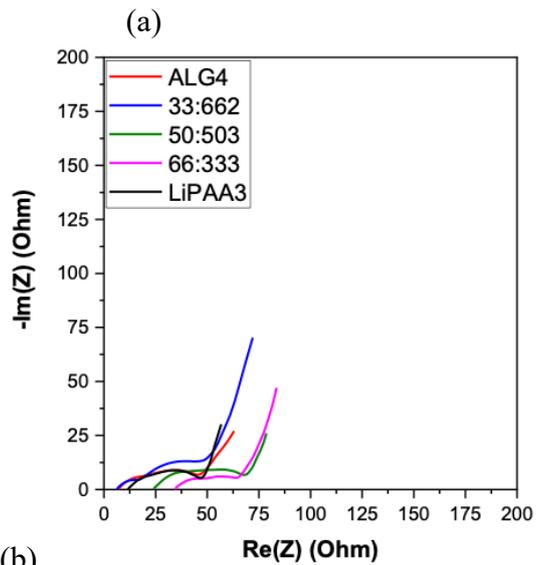


Figura 5-52: Diagramma di Nyquist pre-ciclazione della risposta di impedenza elettrochimica (a) e calcolo della parte reale delle impedenze (b).

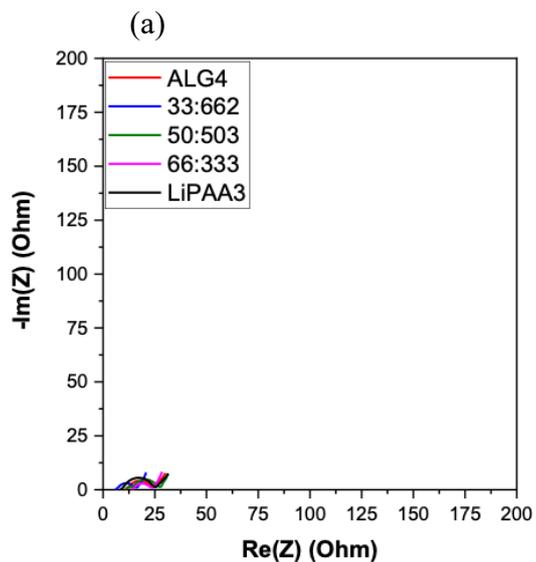
Dopo il quinto ciclo, si è osservata una diminuzione della resistenza al trasferimento di carica R_3 per tutte le celle, ma è stata rilevata una nuova resistenza aggiuntiva, R_2 (R_{sl}), associata alla formazione dell'interfaccia elettrolita/elettrodo (SEI). Le variazioni nei valori di questa resistenza (Fig. 5-53b e Fig. 5-54b) possono essere attribuite alla differente interazione tra i leganti utilizzati, LiPAA e ALG, e gli elettroliti e le superfici degli anodi.



(b)

Post-forming	ALG4	33:662	50:503	66:333	LiPAA3
R1 (R_{el}) (Ohm)	6,95	6,26	24,02	34,58	11,58
R2 (R_{si}) (Ohm)	22,25	12,58	30,07	9,96	20,80
R3 (R_{ct}) (Ohm)	17,21	29,64	14,52	18,91	14,92

Figura 5-53: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle cinque semi-celle realizzata al termine del 5° ciclo (a) con la parte reale dell'impedenza (b).



(b)

Fine ciclazione	ALG4	33:662	50:503	66:333	LiPAA3
R1 (R_{et}) (Ohm)	10,93	6,13	11,14	14,2	7,07
R2 (R_{si}) (Ohm)	0,73	0,61	2,85	0,24	4,05
R3 (R_{ct}) (Ohm)	11,98	8,87	12,82	8,97	13,90

Figura 5-54: Diagramma di Nyquist della prova PEIS sulle cinque semi-celle realizzata al termine del 50° ciclo (a) con la parte reale dell'impedenza (b).

5.4.8 Confronto tra elettrodi contenenti differenti rapporti di LiPAA e ALG

Al termine della seconda parte del lavoro di tesi, come riportato in Figura 5-55, sono stati confrontati i valori di capacità specifiche medi ottenuti per gli elettrodi contenenti diversi rapporti tra LiPAA e ALG, insieme alle celle con i rispettivi binder puri (solo LiPAA e solo ALG, queste ultime riportate in Figura 5-29b). Dai dati sperimentali si nota come la combinazione dei due materiali porti a prestazioni elettrochimiche migliori, almeno per alcune combinazioni tra i due binder. Entrambi gli elettrodi contenenti i binder singoli hanno mostrato valori di capacità specifica inferiori, soprattutto al crescere del numero di cicli. Anche la combinazione di LiPAA e ALG con rapporto 50:50 si è dimostrata non ottimale per raggiungere un effettivo miglioramento delle performance elettrochimiche. Ad esempio, durante i primi cicli di forming, le celle con ALG hanno registrato valori di capacità inferiori rispetto a quelle con solo LiPAA. Tuttavia, al 50° ciclo, la capacità di carica delle celle con ALG è risultata superiore. Tuttavia, la combinazione dei due binder secondo rapporti 33:66 e 66:33 ha mostrato un effetto positivo sulle proprietà elettrochimiche degli elettrodi, mostrando una migliore capacity retention dopo 50 cicli e valori di capacità maggiori ad alti C-rates. Pertanto, è possibile riscontrare un effetto sinergico tra i due binder in quanto gli elettrodi contenenti la combinazione dei due binder hanno mostrato valori di capacità superiori a quelli di solo ALG nei cicli iniziali e superiori a quelli di solo LiPAA nei cicli finali.

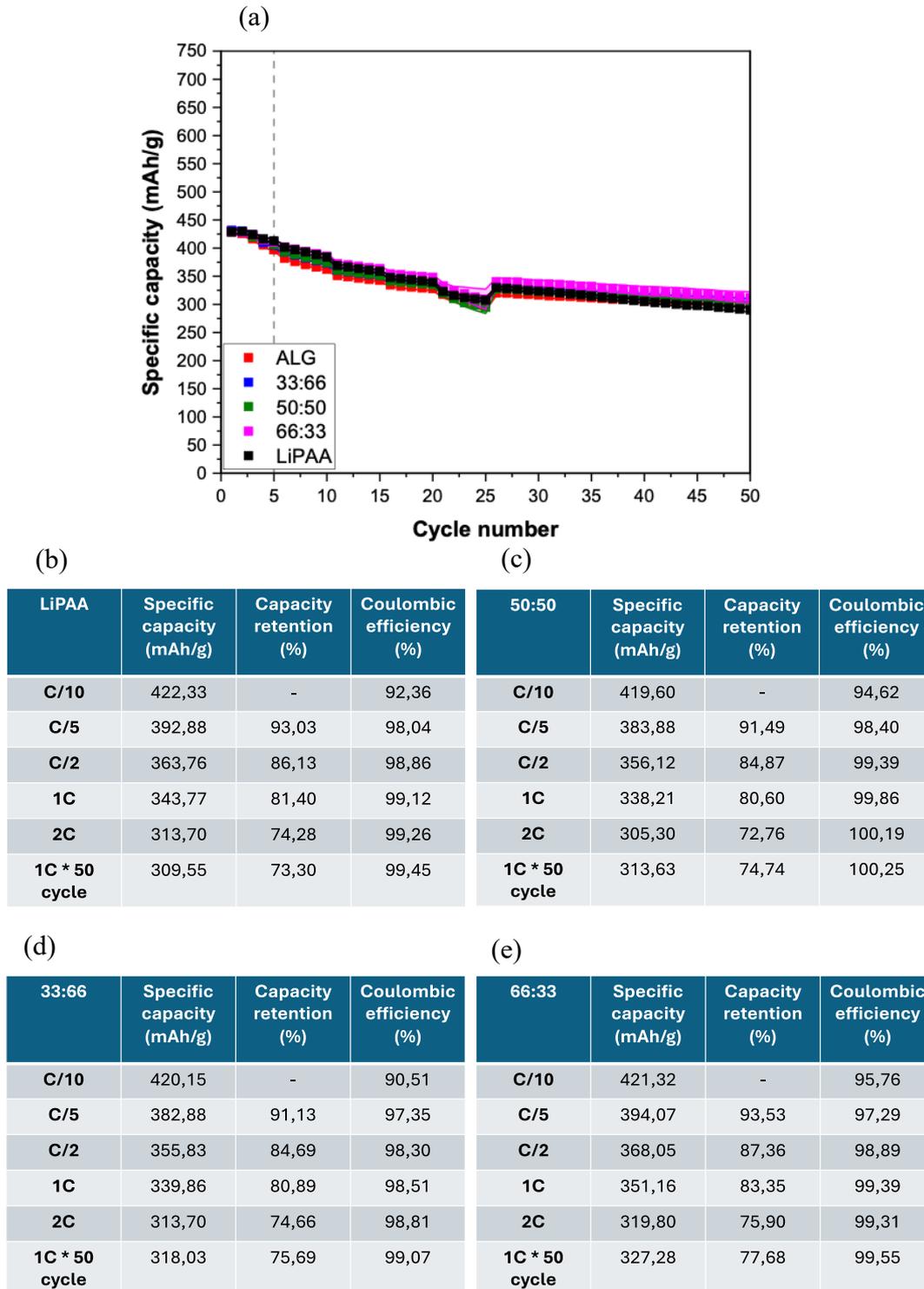


Figura 5-55: Confronto tra le curve medie della capacità specifica di carica delle 5 classi di binder (a) e relativi parametri elettrochimici (b), (c), (d) e (e).

5.4.9 DoE per l'individuazione dell'optimum

L'utilizzo ottimale del DoE prevede l'esecuzione di una serie di esperimenti calcolati statisticamente ed eseguiti in un ordine casuale determinato dal software utilizzato per la creazione del design. Questi vincoli si rendono necessari al fine di garantire un modello

robusto, che tenga conto della varianza intrinseca dei dati ottenuti tramite lavoro sperimentale. Nel contesto del presente progetto di tesi, il DoE ha richiesto una serie di dati basati su un ordine di specifici rapporti di percentuale in peso; questi rapporti, tuttavia, non sono stati rispettati poiché le prove e le combinazioni erano già in corso e per una questione di tempistiche. Pertanto, le combinazioni sono state realizzate per ottenere punti equidistanti nei dati raccolti, introducendo così una forzatura nel disegno sperimentale (Tabella 5-15). I parametri di input sono stati le frazioni in peso di LiPAA e ALG e il mass loading (che incide sulla modellizzazione delle resistenze), mentre le risposte del modello hanno incluso l'efficienza coulombica del primo ciclo, la capacità specifica di carica al 5°, 25° e 50° ciclo, e il valore della R_{ct} dopo il forming e alla fine della ciclazione. Le celle con valori molto distanti sono state escluse dal modello poiché considerate “outliers”.

Il modello è considerato *combined* perché combina due sottomodelli di tipologia distinta: un modello *mixture*, che monitora la variazione nelle risposte al variare della frazione di LiPAA (e il complemento a 1 corrispondente alla frazione di ALG), ed un modello a fattore singolo, che monitora la variazione nelle risposte al variare del valore del mass loading su una scala di valori numerici continua. Il criterio di ottimizzazione impiegato è l'i-optimal, il quale mira a minimizzare l'integrale della varianza della predizione del modello, e che è pertanto indicato nei problemi di ottimizzazione di formulazione e di processo: più semplicemente, fornendo una serie di valori di risposta, il modello costruisce una matrice, ne calcola il determinante e individua l'optimum, riducendo al minimo l'errore.

Nel contesto della progettazione degli esperimenti, svolto con l'ausilio del software Stat-Ease® 360 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA, www.statease.com), si sono considerati tre parametri: A, la frazione del componente LiPAA, B, la frazione di ALG, e C, il parametro di processo ML. Il DoE ha utilizzato questi tre parametri per creare modelli matematici che descrivono le vicendevoli interazioni e che siano in grado di predire risposte come la coulombic efficiency (CE) del primo ciclo, le capacità di carica al termine del 5°, 25° e 50° ciclo e le resistenze al trasferimento di carica che le celle analizzate presentano a fine forming e fine intera ciclazione.

Tabella 5-15: Diverse combinazioni equidistanti tra A:LiPAA e B:Alginato, con parametro di processo C:ML e risposte (1-6) ottenute sperimentalmente e inserite manualmente.

	Component 1	Component 2	Factor 3	Response 1	Response 2	Response 3	Response 4	Response 5	Response 6
Run	A: LiPAA	B: Alginato	C: Mass loading	CE 1st cycle	Ch. 5th cycle	Ch. 25th cycle	Ch. 50th cycle	R forming	R end cycle
	[%]	[%]	[mg/cm ²]	[%]	[mAh/g]	[mAh/g]	[mAh/g]	[Ohm]	[Ohm]
1	1	0	3,81	80,91487	409,49957	302,88756	284,29593	12,38	11,44
2	1	0	3,75	90,0552	424,02128	303,21283	292,57197	14,92	13,9
3	0	1	3,86	88,7099	389,47456	291,73607	290,61581	24,12	15,87
4	0,5	0,5	3,7	74,73835	407,02959	311,1657	308,43667	41,44	14,25
5	0,5	0,5	3,7	86,78872	405,34737	298,95931	300,45397	14,52	12,82
6	0,5	0,5	3,7	90,91779	406,80666	257,27832	289,09458	22,58	8,92
7	0	1	3,91	85,75001	404,25379	260,18173	290,40608	5,555	7,78
8	0,67	0,33	3,53	86,00101	411,59784	328,87621	324,6287	40,17	8,79
9	0	1	3,7	85,42643	396,30331	300,768	298,52984	17,21	11,98
10	1	0	3,75	91,18536	402,10421	303,65546	279,62467	33,19	12,72
11	0,33	0,67	3,48	86,51577	401,4137	307,11059	303,92912	29,64	8,87
12	0,67	0,33	3,86	90,96704	402,69239	273,05263	291,65612	14,71	9,86
13	0,33	0,67	3,48	90,17278	399,8571	309,75281	303,95237	17,05	12,2
14	0,67	0,33	3,75	88,24325	416,74105	325,5014	320,09554	18,91	8,97
15	0,33	0,67	3,48	80,78548	415,81012	310,29075	312,11136	26,5	10,99
16	0,5	0,5	3,64	90,1791	410,98528	318,38602	305,78442	22,65	13,94

Per la realizzazione delle equazioni che permettono il fitting dei dati inseriti presentate in Tabella 5-17, è stato necessario valutare specifici parametri. R^2 è una misura statistica che indica la proporzione della variabilità nella variabile dipendente (nel nostro caso le risposte definite in precedenza) spiegata dai fattori del modello sperimentale (A, B e C). In altre parole, R^2 quantifica quanto bene i dati sperimentali si adattano al modello statistico utilizzato. Un valore di R^2 pari a 0 significa che il modello non spiega nessuna variabilità della variabile dipendente, indicando che il modello è completamente inefficace. Al contrario, un valore di R^2 pari a 1 indica che il modello spiega tutta la variabilità della variabile dipendente, suggerendo un adattamento perfetto tra i dati e il modello. Valori intermedi tra 0 e 1 indicano la proporzione della variabilità spiegata dal modello: più R^2 è vicino a 1, meglio il modello spiega i dati.

Per evitare l'overfitting, si utilizza spesso il R^2 adjusted, che tiene conto del numero di fattori nel modello e penalizza l'aggiunta di termini non significativi. Un ulteriore aspetto fondamentale per valutare l'affidabilità del modello è l'analisi dei residui. Il residuo è la

differenza tra il valore osservato e il valore predetto dal modello per una determinata osservazione. Esso rappresenta l'errore o la parte della variabilità nei dati che il modello non riesce a spiegare. I residui sono cruciali per valutare l'adattamento del modello e diagnosticare potenziali problemi. Questa analisi è utile per il calcolo di R^2 perché un basso valore di residui (errore associato al valore predetto dal modello) rispetto alla variabilità totale (errore associato al valore medio) indica che il modello spiega bene i dati, portando a un R^2 più alto. Pertanto, la comprensione e la gestione dei residui migliorano l'affidabilità del R^2 come misura della bontà di adattamento del modello.

R^2 predicted misura la capacità di un modello di regressione di prevedere nuovi dati non utilizzati per costruirlo, e un suo valore elevato indica che il modello ha una buona capacità predittiva e aiuta a prevenire l'overfitting. Valori negativi di queste misurazioni indicano un modello errato e ne compromettono la validità (Tabella 5-16).

Il parametro C.V. [%] (coefficiente di variazione o deviazione standard relativa) è una misura della dispersione dei dati rispetto alla media. Viene calcolato dividendo la deviazione standard (Std. Dev.) per la media e poi moltiplicando per 100 per esprimerlo come percentuale. Questo indicatore è utile per confrontare la variabilità di dati con unità di misura o grandezze diverse, poiché normalizza la deviazione standard in relazione alla media.

L'Adequate Precision è una misura utilizzata per valutare la qualità e l'affidabilità di un modello statistico o predittivo e si basa sul rapporto segnale-rumore (signal-to-noise ratio, SNR). Il segnale rappresenta l'intervallo dei valori previsti, mentre il rumore rappresenta l'errore medio di previsione. Un SNR maggiore di 4 significa che l'intervallo dei valori previsti è almeno quattro volte l'errore medio di previsione, indicando che il modello è preciso e discrimina bene tra diversi scenari.

Il Lack of Fit (inadeguatezza del modello) è un riferimento alle discrepanze tra i dati osservati e quelli predetti da un modello statistico. Indica se il modello scelto è appropriato per descrivere i dati o se ci sono delle sistematiche differenze non spiegate dal modello. Un p-value alto nel test di Lack of Fit indica che il modello si adatta bene ai dati (il Lack of Fit, in questo caso, viene detto "non significativo") mentre un p-value basso suggerisce che il modello potrebbe non essere adeguato.

In generale, i valori di Adeq. Precision e di Lack of Fit (Tabella 5-16) sono stati soddisfacenti per il modello derivato dal Design of Experiments (DoE).

Tabella 5-16: Parametri di fitting del modello.

	CE 1st cycle [%]	Ch. 5th cycle [mAh/g]	Ch. 25th cycle [mAh/g]	Ch. 50th cycle [mAh/g]	R forming [Ohm]	R end cycle [Ohm]
Std. Dev.	5,02	6,97	17,85	10,32	9,01	1,93
Mean	86,71	406,50	300,18	299,76	22,22	11,46
C.V. %	5,79	1,71	5,95	3,44	40,54	16,85
R^2	0,0311	0,3578	0,3072	0,4187	0,2946	0,6980
Adjusted R^2	-0,2111	0,3119	0,2577	0,3293	0,1860	0,3530
Predicted R^2	-0,4861	0,0852	0,1279	0,2150	-0,0194	-8,6579
Adeq. Precision	0,9016	6,1060	5,6081	4,3966	4,6288	6,0532
Lack of Fit (p-values)	0,8404	0,8922	0,5352	0,2149	0,8716	0,6237

Le diverse equazioni (Tabella 5-17), sfruttando i parametri riassunti in Tabella 5-16, sono state utilizzate per interpretare le interazioni tra i fattori A, B e C e valutare le risposte (CE 1st cycle, Ch. 5th cycle, Ch. 25th cycle, Ch. 50 h cycle, R forming, R end cycle).

A titolo di esempio, la capacità di carica al 50° ciclo è stata calcolata come:

$$\text{Ch. 50th cycle} = 287,25 * \text{LiPAA} + 292,47 * \text{ALG} + 68,10 * \text{LiPAA} * \text{ALG} \quad (5.1)$$

Tabella 5-17: Equazioni di fitting del modello.

	CE 1st cycle [%]	Ch. 5th cycle [mAh/g]	Ch. 25th cycle [mAh/g]	Ch. 50th cycle [mAh/g]	R forming [Ohm]	R end cycle [Ohm]
LiPAA	108,30969	414,01621		287,24596		-16310,78790
Alginato	53,75525	398,97602		292,47107		-13828,80918
Mass loading			-82,29459		997,08397	
LiPAA * Alginato				68,10407		66243,16101
LiPAA * Mass loading	-5,48866					8659,30934
Alginato * Mass loading	8,58106					7300,79792
Mass loading²					-140,40327	
LiPAA * Alginato * Mass loading						-35046,76594
LiPAA * Mass loading²						-1148,34443
Alginato * Mass loading²						-962,17371
LiPAA * Alginato * Mass loading²						4633,84719

Il "Fraction of Design Space" (FDS) graph è uno strumento utilizzato nel contesto del Design of Experiments (DoE) per valutare e visualizzare l'accuratezza e la precisione del modello generato attraverso gli esperimenti. Questo grafico mostra la relazione tra la frazione dello spazio di progetto esplorato e l'accuratezza del modello (Figura 5-56). L'asse delle ascisse rappresenta la percentuale del Design Space che è stata esplorata e varia da 0 a 1, dove 0 indica che nessuna parte dello spazio è stata esplorata e 1 indica che l'intero spazio è stato esplorato. L'asse delle ordinate rappresenta l'errore standard della media che

misura la variabilità delle medie campionarie rispetto alla vera media della popolazione. Un SEM (Standard Error Mean) più basso indica una stima più precisa della media della popolazione.

In un esperimento ben progettato, l'errore standard della media dovrebbe essere basso su una frazione significativa dello spazio di progettazione. Il grafico dovrebbe idealmente iniziare con un basso errore vicino a 0 e mantenere questa caratteristica per una vasta porzione dello spazio di progettazione. Se il SEM aumenta significativamente, ciò indica aree dove le previsioni del modello sono meno affidabili. Queste aree si trovano di solito ai bordi dello spazio di progettazione o in regioni con pochi punti sperimentali.

Nel presente lavoro di tesi, il SEM è aumentato all'aumentare della frazione di Design Space e al 79% dello spazio di progettazione si è ottenuto un errore relativamente basso e pari a 1.073. Un "punteggio" di 0,8 o del 80% è solitamente considerato come soglia per modelli predittivi robusti, ma viste le forzature iniziali operate nel presente lavoro di tesi, un punteggio di 0.79 o del 79% può comunque essere considerato accettabile.

Std Err Mean
Minimum: 0,376
Average: 0,874
Maximum: 2,313
Constrained
Points = 150000
t(0,05/2,10) = 2,22814
d = 2,39125, s = 1
FDS = 0,79
Std Err Mean = 1,073

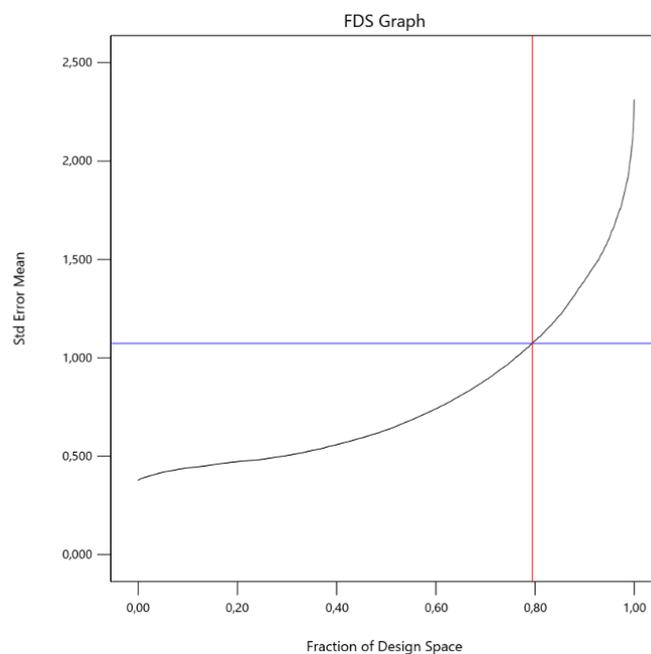


Figura 5-56: FDS Graph.

Infine, nella Tabella 5-18 sono stati delineati i criteri per predire il rapporto ottimale della percentuale in peso di LiPAA e ALG. Sono stati definiti i limiti dei parametri A, B e C con l'obiettivo di massimizzare le risposte desiderate (la CE e le capacità specifiche di carica) e minimizzare quelle indesiderate, come le resistenze, dove è preferibile ridurre al minimo il valore. È stato attribuito un livello di importanza ai vari fattori per il relativo peso considerato dal modello.

Tabella 5-18: Criteri per l'optimum.

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:LiPAA	is in range	0	1	1	1	3
B:Alginato	is in range	0	1	1	1	3
C:Mass loading	is in range	3,5	4	1	1	3
CE 1st cycle	maximize	74,7383	91,1854	1	1	3
Ch. 5th cycle	maximize	389,475	424,021	1	1	4
Ch. 25th cycle	maximize	257,278	328,876	1	1	4
Ch. 50th cycle	maximize	279,625	324,629	1	1	4
R forming	minimize	5,555	41,44	1	1	3
R end cycle	minimize	7,78	15,87	1	1	3

Nella Tabella 5-19 sono state riportate le soluzioni predette dal modello. È evidente che il rapporto 67,4_{LiPAA}:32,6_{ALG}, selezionato come optimum, è molto simile a quello registrato sperimentalmente, pari a 66:33. Il DoE ha, quindi, confermato che questo rapporto di percentuale in peso è il più efficace e performante, mostrando un alto grado di desiderabilità.

Tabella 5-19: Identificazione del rapporto ottimale.

Number	LiPAA [%]	Alginato [%]	Mass loading [mg/cm ²]	CE 1st cycle [%]	Ch. 5th cycle [mAh/g]	Ch. 25th cycle [mAh/g]	Ch. 50th cycle [mAh/g]	R forming [Ohm]	R end cycle [Ohm]	Desirability	
1	0,674	0,326	3,500	87,366	409,106	316,120	303,927	27,291	7,779	0,648	Selected
2	0,699	0,301	3,500	87,500	409,487	316,120	303,152	27,291	4,335	0,648	
3	0,699	0,301	3,895	87,006	409,492	283,606	303,142	11,009	7,780	0,617	
4	0,304	0,696	3,500	85,403	403,546	316,120	305,289	27,291	7,780	0,600	
5	0,192	0,808	3,974	87,594	401,865	277,126	302,037	2,525	7,780	0,545	

In Figura 5-57 sono presentati i grafici di superficie tridimensionali che mostrano la modellizzazione per le risposte delle capacità specifiche di carica (ciclo 25 e ciclo 50) in funzione dei parametri forniti. Il modello ha prodotto la seguente equazione per rappresentare la capacità specifica di carica del 25° ciclo:

$$Ch. 25th\ cycle = -82,29 * ML \tag{5.2}$$

Questa è una relazione lineare che crea un piano (Fig. 5-57a) nello spazio determinato dalle tre variabili A, B e C. Al contrario, la capacità specifica del 50° ciclo è stata descritta

dall'equazione (5.1), che ha dato origine ad una superficie curva a causa della sua natura quadratica.

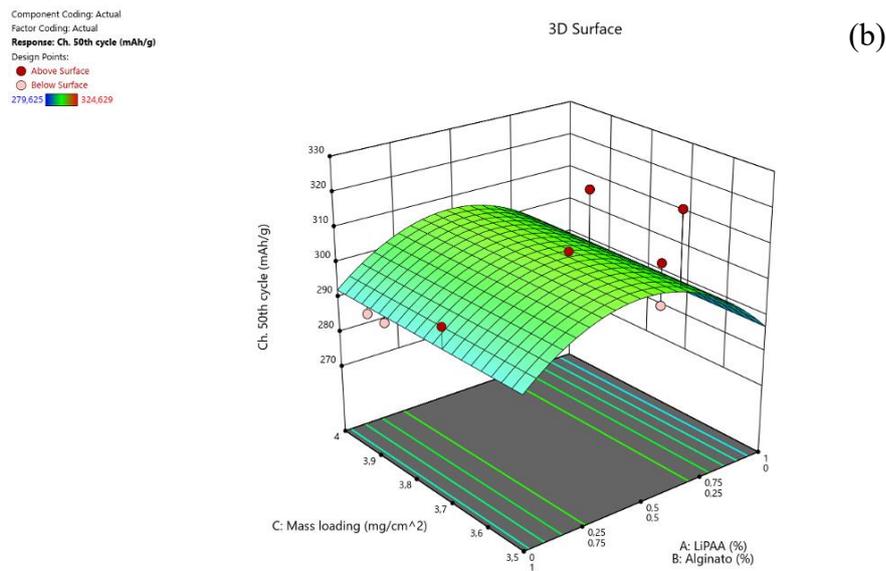
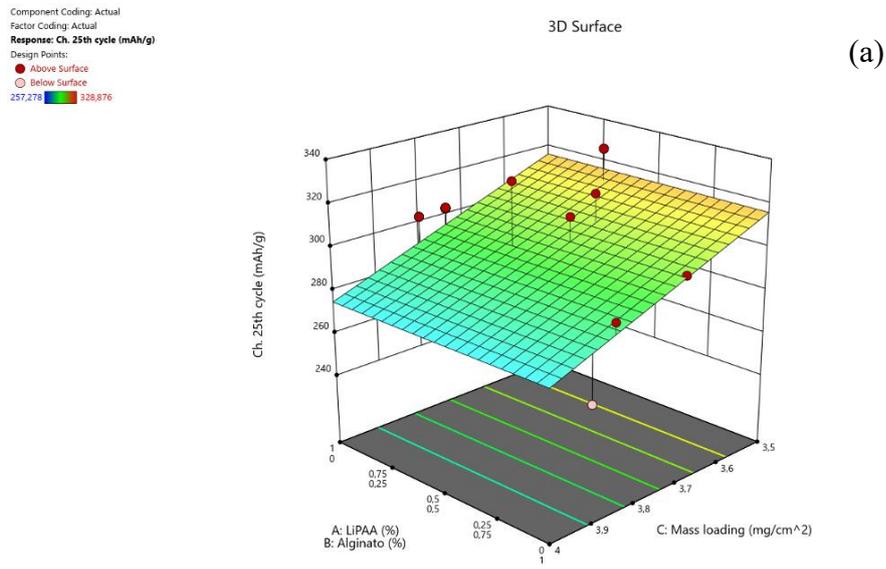
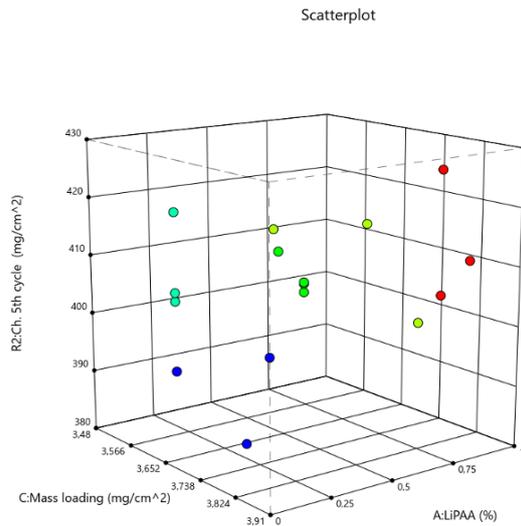


Figura 5-57: Grafici 3D dei modelli per la capacità specifica del 25° ciclo (a) e 50° ciclo (b).

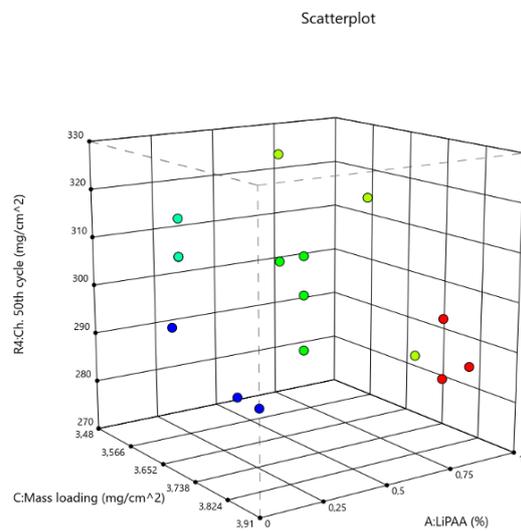
Inoltre, sono riportati i grafici che illustrano i valori delle capacità specifiche di carica del 25° ciclo (Fig. 5-58a) e del 50° ciclo (Fig. 5-58b) dei punti relativi agli elettrodi contenenti i binder puri e le diverse combinazioni, elencati in Tabella 5-15. È possibile osservare, nella Figura 5-58a, che gli elettrodi contenenti LiPAA (rappresentati dai pallini rossi) contribuiscono significativamente a mantenere elevati i valori della capacità, al contrario degli elettrodi contenenti ALG. Per quanto riguarda la capacità specifica al 50° ciclo (Fig. 5-58b), sono gli elettrodi contenenti le miscele di LiPAA e ALG a mostrare valori più elevati, superando le prestazioni degli elettrodi con i leganti puri.

Correlation: 0.056
Color points by value of
A:LiPAA
0 1



(a)

Correlation: 0.056
Color points by value of
A:LiPAA
0 1



(b)

Figura 5-58: Scatterplots dei modelli per la capacità specifica di carica al 5° ciclo (a) e al 50° ciclo (b).

Infine, in Figura 5-59 è rappresentata la curva di modellizzazione per la risposta della resistenza al trasferimento di carica di fine ciclazione, caratterizzata da un grado di precisione e predizione molto basso, specialmente agli estremi del grafico, che sono evidenziati in colore blu.

Component Coding: Actual
 Factor Coding: Actual
 Response: R end cycle (Ohm)
 Design Points
 ● Above Surface
 ○ Below Surface
 7,78 15,87

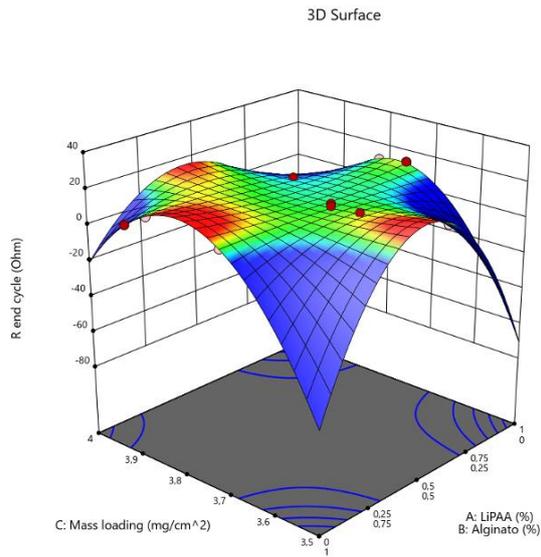


Figura 5-59: Grafici 3D del modello per la resistenza al trasferimento di carica di fine ciclazione.

Infine, oltre a utilizzare la combinazione di binder individuata dal DoE come più performante, con il rapporto in peso di 66_{LiPAA}:33_{ALG}, per la prova di ciclazione galvanostatica, sono stati selezionati elettrodi con un mass loading (ML) di circa 3.5 mg/cm², identificato dal DoE come ottimale.

In Tabella 5-20 sono stati, quindi, riassunti gli elettrodi utilizzati per verificare l'analisi del DoE, denominati DOE1, DOE2 e DOE3.

Tabella 5-20: Massa degli elettrodi contenenti la miscela 66:33 assemblati nelle celle.

	DOE1	DOE2	DOE3
MASSA ELETTRODO $\phi = 15 \text{ mm}$ [mg]	16,0	16,1	16,1
ML [mg/cm²]	3,48	3,54	3,54

In Figura 5-60 sono stati riportati i grafici relativi al confronto tra le 3 celle di prova assemblate e le curve medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency, con gli intervalli di errore associati.

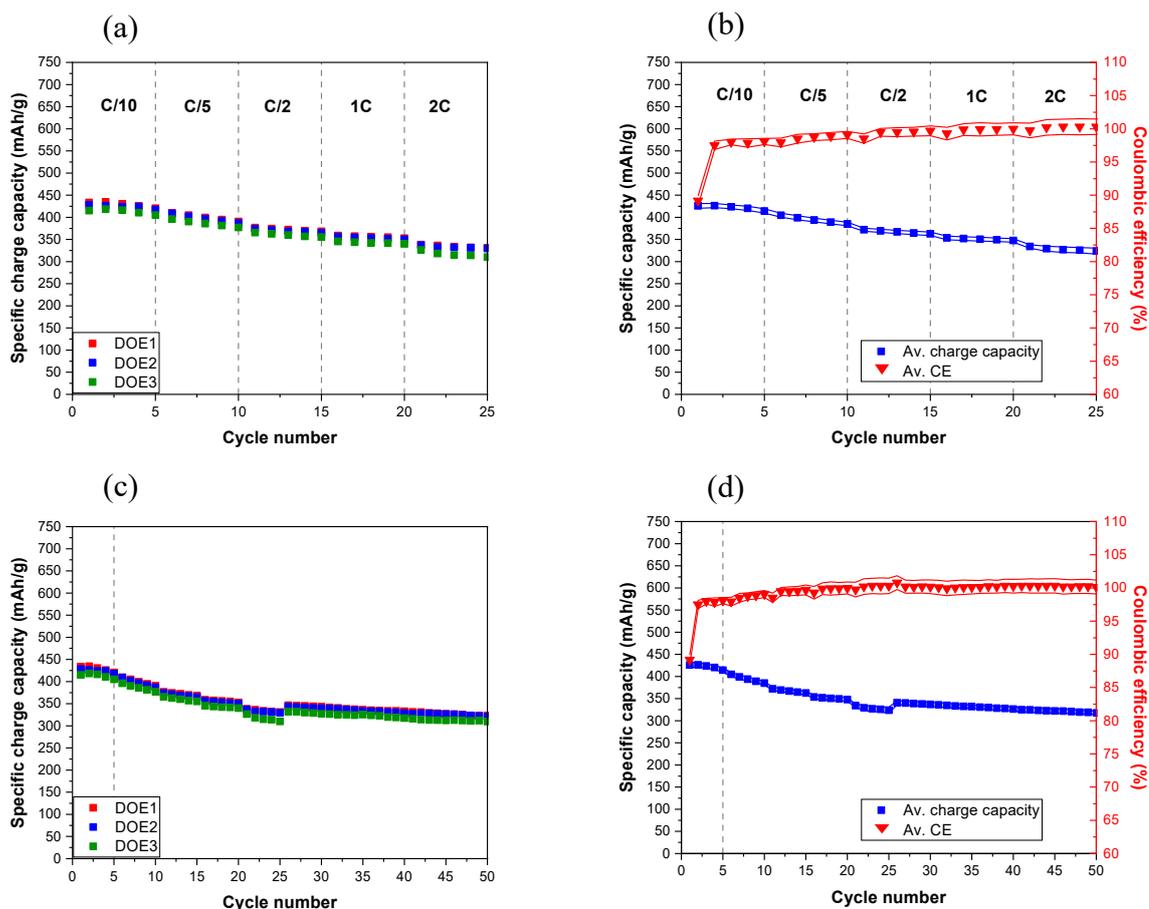


Figura 5-60: Confronto tra ciclagioni galvanostatiche delle 3 semi-celle con elettrodi contenenti la miscela 66:33 e con un ML di 3.5 mg/cm² studiate su 25 (a) e 50 (c) cicli con le curve rappresentanti le medie di capacità specifica di carica e coulombic efficiency correlate ((b), (d)).

Inoltre, i parametri elettrochimici mostrati in Figura 5-61, relativi alla media delle 3 semi-celle assemblate per verificare i risultati dell'optimum del DoE, sono risultati superiori rispetto a quelli degli elettrodi contenenti la combinazione di binder 66:33 ma senza il controllo del valore di ML.

DOE	Specific capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)	Coulombic efficiency (%)
C/10	422,75	-	96,13
C/5	394,52	93,32	98,64
C/2	367,26	86,87	99,35
1C	350,70	82,96	99,80
2C	327,96	77,58	100,18
1C * 50 cycle	328,91	77,80	100,22

Figura 5-61: Parametri elettrochimici riferiti alla media delle 3 semi-celle assemblate per il DoE.

6. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si inserisce nel contesto della transizione energetica ed incremento della sostenibilità dei processi produttivi. Si è focalizzato sullo screening e analisi di binder alternativi, mirando a rendere il processo di produzione degli elettrodi più ecologico ed economicamente vantaggioso impiegando un processo acquoso. L'obiettivo è stato di sostituire il binder polivinilidene fluoruro (PVdF), in accoppiamento con il N-metil-2-pirrolidone (NMP), un solvente organico tossico e costoso, con binder che mantengano l'integrità strutturale degli elettrodi durante le significative variazioni di volume generate dal materiale attivo di nuova generazione, impiegato per incrementare la capacità specifica, rappresentato dall'unione di silicio parzialmente ossidato e grafite SiOx/C. A questo scopo, lo studio ha valutato le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi realizzati e assemblati in celle, identificando quale dei binder polimerici esaminati offra le migliori proprietà elettrochimiche.

I binder esplorati durante la fase di screening hanno incluso l'alginato di sodio (ALG), la gomma tragacanth (TG), il carrageenan (CG) e la carbossimetilcellulosa di sodio (CMC), quest'ultima ampiamente trattata nella letteratura e utilizzata come punto di riferimento nell'analisi grazie alle sue eccellenti prestazioni. Lo studio è stato suddiviso in due parti:

- una prima parte riguardante lo screening per determinare la percentuale in peso ottimale del binder in soluzione acquosa, con analisi di pH e delle proprietà reologiche per valutare la compatibilità con gli altri componenti dell'elettrodo e la loro caratterizzazione elettrochimica;
- una seconda parte in cui si è identificato il polisaccaride che ha mostrato le migliori prestazioni chimiche ed elettrochimiche, il quale è stato combinato con l'acido poliacrilico litiato (LiPAA), ampiamente studiato dalla comunità scientifica, in diversi rapporti di percentuale in peso. La miscela di binder è stata realizzata per analizzare un potenziale miglioramento delle prestazioni rispetto all'uso del solo polisaccaride e valutare i possibili effetti sinergici tra i due materiali.

Per quanto riguarda i risultati, la fase di screening ha portato all'individuazione della percentuale ottimale del 4% in peso dei binder in soluzione acquosa, mantenendo costanti la maggior parte dei parametri operativi come la frazione solida, la massa totale del solido, la formulazione dello slurry e lo spessore della sua applicazione sul collettore di corrente, nonché le modalità di produzione delle celle, al fine di garantire la comparabilità dei risultati prestazionali ottenuti dagli elettrodi realizzati. Tra i pochi parametri modificati c'è stata la velocità di rotazione dell'elica dell'agitatore meccanico durante la solubilizzazione del binder e la miscelazione dello slurry, adeguata a evitare il degrado meccanico dei polisaccaridi in base al loro peso molecolare. Compilate le analisi reologiche, sono state assemblate celle a due (utilizzando Li metallico come contro elettrodo) e tre elettrodi per le successive prove elettrochimiche, tra cui ciclazione galvanostatica, test di voltammetria ciclica e prove di impedenza, per la valutazione delle proprietà elettrochimiche di ciascun elettrodo. Questi test sono stati effettuati per identificare i potenziali in cui si verificano le reazioni di ossidoriduzione, valutare le resistenze interne durante diversi stadi della ciclazione, e misurare la capacità specifica di carica e scarica nel tempo e a vari C-rates.

Concluso questo studio preliminare, si è proceduto a combinare il binder con il quale sono state registrate le migliori performance elettrochimiche con il LiPAA, per valutare un potenziale miglioramento delle prestazioni dell'elettrodo. Sono stati mantenuti costanti i

parametri introdotti e replicate le tecniche di caratterizzazione elettrochimica, valutando quale fosse il rapporto ottimale tra le percentuali in peso. Dall'analisi dei risultati è stato possibile ricavare diverse conclusioni:

- il carrageenan ha evidenziato un comportamento estremamente fragile perché non si è solubilizzato completamente, rendendo impossibile la sua miscelazione e integrazione con gli altri componenti dell'elettrodo, e impedendo così la sua applicazione sul collettore;
- tutti i polisaccaridi valutati non hanno mostrato reazioni indesiderate e hanno registrato valori di pH e proprietà reologiche entro i range ideali per l'integrazione con gli altri materiali;
- le semi-celle più performanti sono state quelle composte da sodio-alginato come binder, che hanno riportato risultati più simili a quelle contenenti la CMC. Per tali ragioni, questo legante è stato selezionato per il successivo step dello studio;
- le semi-celle contenenti, come binder, la miscela LiPAA:ALG che hanno espletato le migliori performance in termini di capacità specifica di carica, CE e capacity retention sono risultate essere quelle con il rapporto di percentuale in peso pari a 66:33.
- le resistenze interne delle semi-celle, nello specifico la resistenza al trasferimento di carica, generalmente, sono diminuite al progredire del numero di cicli;

Infine, attraverso il Design of Experiment, sono state modellate le interazioni tra diversi parametri in ingresso (variabili indipendenti) come la frazione in peso di LiPAA, il complemento a 1 corrispondente all'ALG e il valore di mass loading, per prevedere le risposte (variabili dipendenti) come l'efficienza coulombica del primo ciclo, le capacità specifiche di carica al 5°, 25° e 50° ciclo, e le resistenze al trasferimento di carica dopo il forming e alla fine della ciclazione galvanostatica. Questo studio finale predittivo ha mostrato come ottimale il rapporto 67.4_{LiPAA}:32.6_{ALG} sulla base delle risposte ottenute e alla bontà dei dati, validando i risultati trovati nella seconda fase del lavoro di tesi per gli elettrodi con rapporto 66_{LiPAA}:33_{ALG}. Inoltre, attraverso il DoE è stato individuato il un mass loading ottimale di 3.5 mg/cm² per ottenere le migliori prestazioni elettrochimiche di cella, come confermato dalle successive prove sperimentali.

7. Appendice

7.1 Protocolli

Tabella 7-1: Protocollo CCCV non ottimizzato utilizzato per la caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle SiOx/C vs. Li e concomitanti prove di impedenza.

1.	EIS tra 0.5MHz e 50mHz a circuito aperto
2.	Rest 24 h
3.	Scarica CC a C/10 fino a 0.01V
4.	Scarica CV fino a C/100
5.	Carica CC a C/10 fino a 1.5V
6.	5 cicli 3-5
7.	Scarica CC a C/5 fino a 0.01V
8.	Scarica CV fino a C/20
9.	Carica CC a C/5 fino a 1.5V
10.	5 cicli 7-9
11.	Scarica CC a C/2 fino a 0.01V
12.	Scarica CV fino a C/20
13.	Carica CC a C/2 fino a 1.5V
14.	5 cicli 11-13
15.	Scarica CC a C fino a 0.01V
16.	Scarica CV fino a C/20
17.	Carica CC a C fino a 1.5V
18.	5 cicli 14-17
19.	Scarica CC a 2C fino a 0.01V
20.	Scarica CV fino a C/20
21.	Carica CC a 2C fino a 1.5V
22.	5 cicli 19-21
23.	Scarica CC a C fino a 0.01V
24.	Scarica CV fino a C/20
25.	Carica CC a C fino a 1.5V
26.	100 cicli 23-25

Tabella 7-2: Protocollo CCCV ottimizzato utilizzato per la caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle SiO_x/C vs. Li e concomitati prove di impedenza.

1.	EIS tra 0.5MHz e 50mHz a circuito aperto
2.	Rest 5 min
3.	Scarica CC a C/10 fino a 0.01V
4.	Scarica CV fino a C/100
5.	Carica CC a C/10 fino a 1.5V
6.	5 cicli 3-5
7.	EIS tra 0.5MHz e 50mHz a circuito aperto
8.	Scarica CC a C/5 fino a 0.01V
9.	Scarica CV fino a C/50
10.	Carica CC a C/5 fino a 1.5V
11.	5 cicli 8-10
12.	Scarica CC a C/2 fino a 0.01V
13.	Scarica CV fino a C/20
14.	Carica CC a C/2 fino a 1.5V
15.	5 cicli 12-14
16.	Scarica CC a C fino a 0.01V
17.	Scarica CV fino a C/10
18.	Carica CC a C fino a 1.5V
19.	5 cicli 14-17
20.	Scarica CC a 2C fino a 0.01V
21.	Scarica CV fino a C/5
22.	Carica CC a 2C fino a 1.5V
23.	5 cicli 20-22
24.	Scarica CC a C fino a 0.01V
25.	Scarica CV fino a C/20
26.	Carica CC a C fino a 1.5V
27.	25 cicli 24-26
28.	EIS tra 0.5MHz e 50mHz a circuito aperto

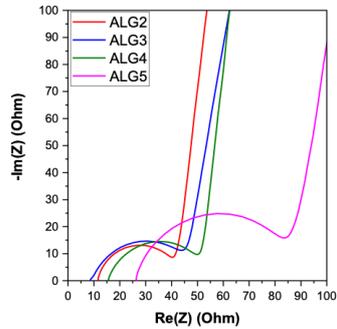
7.2 Lista semi-celle

Tabella 7-3: Semicelle assemblate durante il lavoro di tesi.

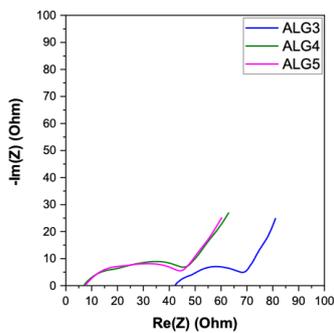
Data	Binder	Nome	Massa anodo (mg)	ML medio (mg/cm ²)	ML anodo (mg/cm ²)
07/12/2023	ALG	ALG1	16,4	3,80	3,70
16/02/2024	ALG	ALG2	16,8	3,80	3,91
01/03/2024	ALG	ALG3	16,8	3,80	3,91
12/03/2024	ALG	ALG4	16,4	3,80	3,70
12/03/2024	ALG	ALG5	16,7	3,80	3,86
19/12/2023	TG	TG1	16,0	3,27	3,48
14/02/2024	TG	TG2	15,7	3,27	3,32
08/03/2024	TG	TG3	15,8	3,27	3,37
12/03/2024	TG	TG4	16,0	3,27	3,48
02/04/2024	TG	TG5	16,0	3,27	3,48
22/03/2024	CMC2200	CMC1	16,4	3,80	3,70
25/03/2024	CMC2200	CMC2	16,6	3,80	3,80
25/03/2024	CMC2200	CMC3	16,6	3,80	3,80
22/04/2024	CMC2200	CMC4	16,7	3,80	3,86
24/04/2024	CMC2200	CMC5	16,6	3,80	3,80
04/04/2024	LiPAA	LiPAA1	16,6	3,80	3,80
08/04/2024	LiPAA	LiPAA2	16,6	3,80	3,80
09/04/2024	LiPAA	LiPAA3	16,5	3,80	3,75
29/04/2024	LiPAA	LiPAA4	16,5	3,80	3,75
29/04/2024	LiPAA	LiPAA5	16,4	3,80	3,70
15/04/2024	LiPAA+ALG	50:501	16,3	3,59	3,64
15/04/2024	LiPAA+ALG	50:502	16,4	3,59	3,70
07/05/2024	LiPAA+ALG	50:503	16,4	3,59	3,70
07/05/2024	LiPAA+ALG	50:504	16,6	3,59	3,80
09/05/2024	LiPAA+ALG	50:505	16,4	3,59	3,70
09/05/2024	LiPAA+ALG	33:661	16,0	3,37	3,48
20/05/2024	LiPAA+ALG	33:662	16,0	3,37	3,48
20/05/2024	LiPAA+ALG	33:663	16,0	3,37	3,48
27/05/2024	LiPAA+ALG	66:331	16,1	3,53	3,54
28/05/2024	LiPAA+ALG	66:332	16,7	3,53	3,86
30/05/2024	LiPAA+ALG	66:333	16,4	3,53	3,70

7.3 PEIS

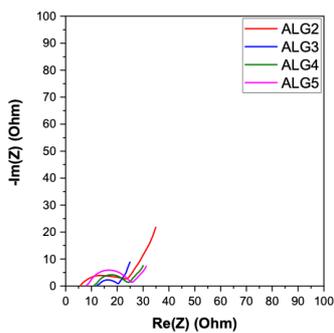
- ALG



Pre-forming	ALG2	ALG3	ALG4	ALG5
R1 (R_{el}) (Ohm)	11,48	9,18	15,6	26,03
R2 (R_{ct}) (Ohm)	30,21	37,5	36,04	61,42



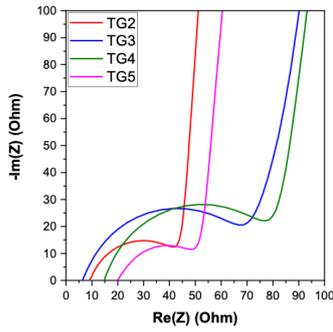
Post-forming	ALG3	ALG4	ALG5
R1 (R_{el}) (Ohm)	42,25	6,95	7,56
R2 (R_{si}) (Ohm)	21,53	22,25	11,36
R3 (R_{ct}) (Ohm)	5,56	17,21	24,12



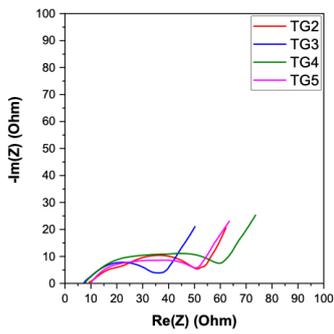
Fine ciclazione	ALG2	ALG3	ALG4	ALG5
R1 (R_{el}) (Ohm)	5,53	12,1	10,93	7,79
R2 (R_{si}) (Ohm)	21,91	0,48	0,73	1,03
R3 (R_{ct}) (Ohm)	12,54	7,78	11,98	15,87

Figura 7-1: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di ALG.

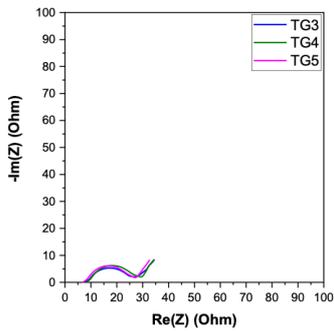
- TG



Pre-forming	TG2	TG3	TG4	TG5
R1 (R_{el}) (Ohm)	9,46	6,59	15,04	20,55
R2 (R_{ct}) (Ohm)	35,56	68,36	66,74	31,13



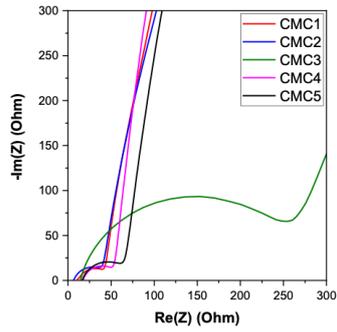
Post-forming	TG2	TG3	TG4	TG5
R1 (R_{el}) (Ohm)	9,5	7,27	7,55	9,84
R2 (R_{sl}) (Ohm)	21,22	2,06	10,21	24,65
R3 (R_{ct}) (Ohm)	21,26	30,73	41,27	17,22



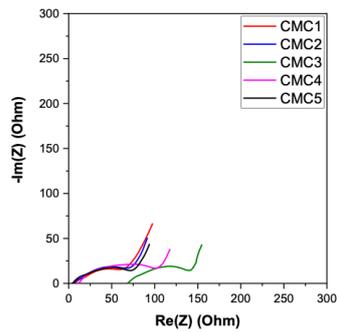
Fine ciclazione	TG3	TG4	TG5
R1 (R_{el}) (Ohm)	7,63	8,04	7,17
R2 (R_{sl}) (Ohm)	0,92	3,9	0,92
R3 (R_{ct}) (Ohm)	14,06	11,92	16,4

Figura 7-2: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di TG.

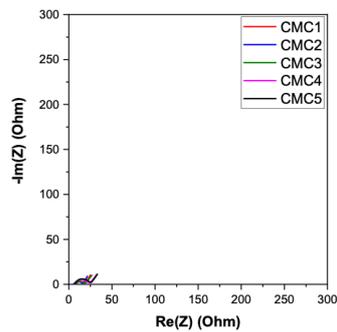
• CMC2200



Pre-forming	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4	CMC5
R1 (R_{el}) (Ohm)	11,48	6,74	13,89	17,71	16,57
R2 (R_{ct}) (Ohm)	30,96	32,42	239,3	35,33	48,67



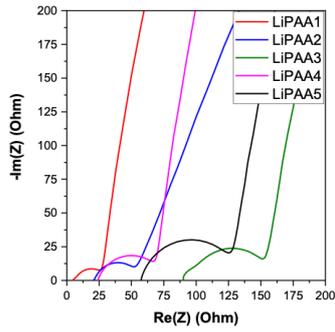
Post-forming	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4	CMC5
R1 (R_{el}) (Ohm)	7,04	5,66	68,71	11,32	4,47
R2 (R_{sl}) (Ohm)	16,31	12,08	28,99	28,47	28,52
R3 (R_{ct}) (Ohm)	31,28	53,47	47,77	45,71	37,18



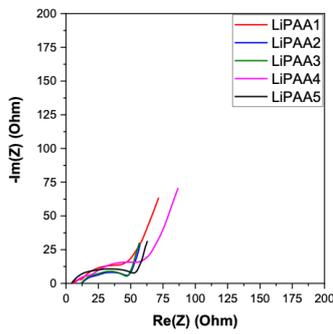
Fine ciclazione	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4	CMC5
R1 (R_{el}) (Ohm)	5,11	4,58	3,82	6,03	6,27
R2 (R_{sl}) (Ohm)	5,45	6,83	6,39	0,61	0,56
R3 (R_{ct}) (Ohm)	8,74	10,46	17,64	14,41	17,3

Figura 7-3: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di CMC2200.

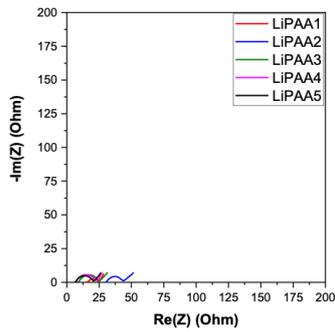
- LiPAA



Pre-forming	LiPAA1	LiPAA2	LiPAA3	LiPAA4	LiPAA5
R1 (R_{el}) (Ohm)	5,63	21,41	90,71	24,24	57,56
R2 (R_{ct}) (Ohm)	22,28	31,21	63,36	44,13	69,39



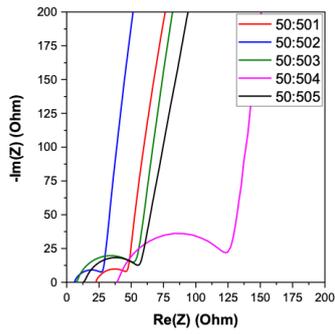
Post-forming	LiPAA1	LiPAA2	LiPAA3	LiPAA4	LiPAA5
R1 (R_{el}) (Ohm)	5,34	12,37	11,58	6,77	4,29
R2 (R_{st}) (Ohm)	6,89	24,78	20,8	14,86	25,55
R3 (R_{ct}) (Ohm)	28,33	12,38	14,92	33,19	25,66



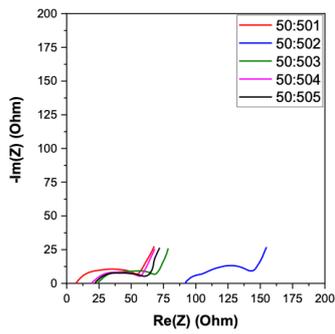
Fine ciclazione	LiPAA1	LiPAA2	LiPAA3	LiPAA4	LiPAA5
R1 (R_{el}) (Ohm)	13,98	30,06	7,07	5,81	6,24
R2 (R_{st}) (Ohm)	10,97	1,07	4,05	8,93	1,11
R3 (R_{ct}) (Ohm)	5,97	11,44	13,9	12,72	12,7

Figura 7-4: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di LiPAA.

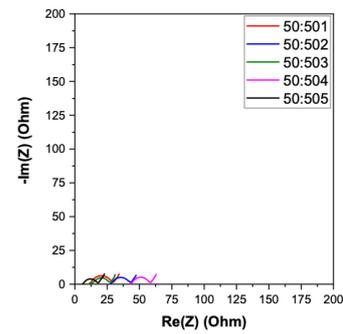
• 50:50



Pre-forming	50:501	50:502	50:503	50:504	50:505
R1 (R_{el}) (Ohm)	22,77	6,04	7,99	39,77	13,99
R2 (R_{ct}) (Ohm)	24,21	22,49	46,35	88,12	43,35



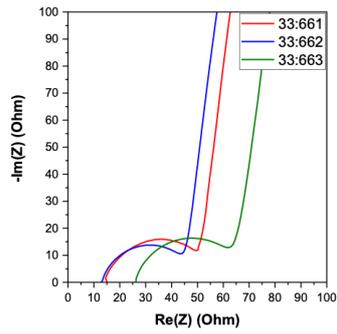
Post-forming	50:501	50:502	50:503	50:504	50:505
R1 (R_{el}) (Ohm)	7,27	91,83	24,02	18,95	22,02
R2 (R_{sl}) (Ohm)	26,28	13,78	30,07	2	11,22
R3 (R_{ct}) (Ohm)	22,65	41,11	14,52	41,17	22,58



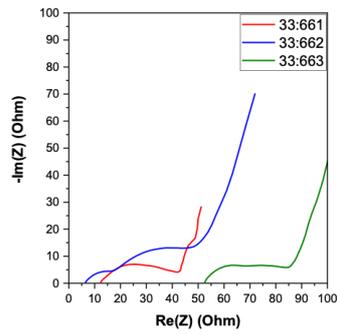
Fine ciclazione	50:501	50:502	50:503	50:504	50:505
R1 (R_{el}) (Ohm)	10,91	27,2	11,14	41,27	5,12
R2 (R_{sl}) (Ohm)	6,67	1,14	2,85	3,04	6,28
R3 (R_{ct}) (Ohm)	13,94	14,25	12,82	13,23	8,92

Figura 7-5: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di 50:50.

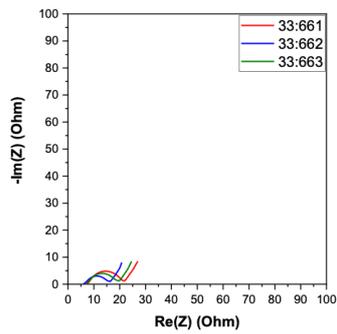
• 33:66



Pre-forming	33:661	33:662	33:663
R1 (R_{el}) (Ohm)	14,3	13,21	26,07
R2 (R_{ct}) (Ohm)	37,23	31,97	38,01



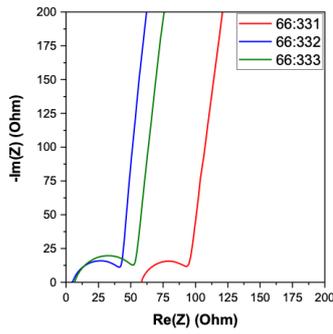
Post-forming	33:661	33:662	33:663
R1 (R_{el}) (Ohm)	12,08	6,26	52,39
R2 (R_{sl}) (Ohm)	5,12	12,58	16,6
R3 (R_{ct}) (Ohm)	26,5	29,64	17,05



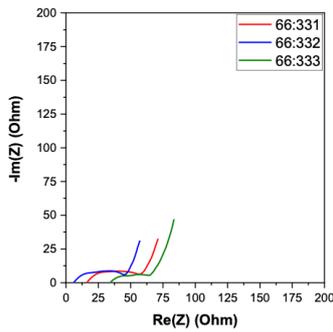
Fine ciclazione	33:661	33:662	33:663
R1 (R_{el}) (Ohm)	6,57	6,13	7,14
R2 (R_{sl}) (Ohm)	6,54	0,61	0,16
R3 (R_{ct}) (Ohm)	10,99	8,87	12,2

Figura 7-6: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di 33:66.

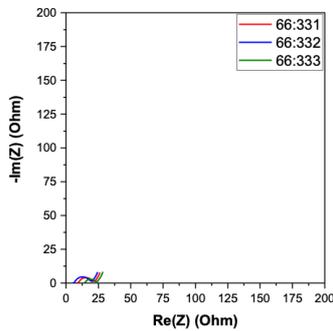
• 66:33



Pre-forming	66:331	66:332	66:333
R1 (R_{el}) (Ohm)	58,37	5,17	6,75
R2 (R_{ct}) (Ohm)	36,67	38,27	47,39



Post-forming	66:331	66:332	66:333
R1 (R_{el}) (Ohm)	15,96	6,03	34,58
R2 (R_{sl}) (Ohm)	6,98	24,11	9,96
R3 (R_{ct}) (Ohm)	40,17	14,71	18,91



Fine ciclazione	66:331	66:332	66:333
R1 (R_{el}) (Ohm)	8,24	5,42	14,2
R2 (R_{sl}) (Ohm)	10,74	9,05	0,24
R3 (R_{ct}) (Ohm)	8,79	9,86	8,97

Figura 7-7: Grafici di Nyquist delle impedenze e valori delle resistenze delle celle di 66:33.

7.4 Lista sigle

LIB	<i>Lithium ion battery</i>
EV	<i>Electric vehicle</i>
KPI	<i>Key performance indicators</i>
CE	<i>Coulombic efficiency</i>
SEI	<i>Solid electrolyte interphase</i>
SG	<i>Synthetic graphite</i>
NG	<i>Natural graphite</i>
DEC	<i>Diethyl carbonate</i>
EC	<i>Ethyl carbonate</i>
DMC	<i>Dimethyl carbonate</i>
EMC	<i>Ethylmethyl carbonate</i>
FEC	<i>Fluoroethylene carbonate</i>
VC	<i>Vinylene carbonate</i>
LiPF ₆	<i>Lithium hexafluorophosphate</i>
PVdF	<i>Polyvinylidene fluoride</i>
NMP	<i>N-methyl-2-pyrrolidone</i>
CMC	<i>Sodium carboxymethyl cellulose</i>
ALG	<i>Sodium alginate</i>
TG	<i>Tragacanth gum</i>
LiPAA	<i>Lithium polyacrylic acid</i>
CG	<i>Carrageenan</i>
NCA	<i>Lithium nickel cobalt aluminum oxyde</i>
NMC	<i>Lithium nickel manganese cobalt oxyde</i>
LFP	<i>Lithium iron phosphate</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
IL	<i>Ionic liquids</i>
RT	<i>Room temperature</i>
SPE	<i>Solid polymer electrolytes</i>
PB	<i>Polymeric binder</i>
CA	<i>Conductive agent</i>
AM	<i>Active material</i>
ML	<i>Mass loading</i>

CC	<i>Constant current</i>
CV	<i>Constant voltage</i>
DOE	<i>Design of experiment</i>

Bibliografia

- [1] S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmich, M. Winter, e T. Placke, «Toward Green Battery Cells: Perspective on Materials and Technologies», *Small Methods*, vol. 4, fasc. 7, p. 2000039, lug. 2020, doi: 10.1002/smt.202000039.
- [2] Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, J. Lu, e Z. Chen, «Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives», *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, fasc. 1, pp. 1–28, mar. 2019, doi: 10.1007/s41918-018-0022-z.
- [3] M. Armand e J.-M. Tarascon, «Building better batteries», *Nature*, vol. 451, fasc. 7179, pp. 652–657, feb. 2008, doi: 10.1038/451652a.
- [4] B. Dunn, H. Kamath, e J.-M. Tarascon, «Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices», *Science*, vol. 334, fasc. 6058, pp. 928–935, nov. 2011, doi: 10.1126/science.1212741.
- [5] C. Liu, Z. G. Neale, e G. Cao, «Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries», *Mater. Today*, vol. 19, fasc. 2, pp. 109–123, mar. 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.009.
- [6] D. Deng, «Li-ion batteries: basics, progress, and challenges», *Energy Sci. Eng.*, vol. 3, fasc. 5, pp. 385–418, set. 2015, doi: 10.1002/ese3.95.
- [7] F. Urbain *et al.*, «Multijunction Si photocathodes with tunable photovoltages from 2.0 V to 2.8 V for light induced water splitting», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, fasc. 1, pp. 145–154, 2016, doi: 10.1039/C5EE02393A.
- [8] J. B. Goodenough e Y. Kim, «Challenges for Rechargeable Li Batteries», *Chem. Mater.*, vol. 22, fasc. 3, pp. 587–603, feb. 2010, doi: 10.1021/cm901452z.
- [9] J. B. Kerr, Y. B. Han, G. Liu, C. Reeder, J. Xie, e X. Sun, «Interfacial behavior of polymer electrolytes», *Electrochimica Acta*, vol. 50, fasc. 2–3, pp. 235–242, nov. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.089.
- [10] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad, e X. Fu, «Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals», *Joule*, vol. 1, fasc. 2, pp. 229–243, ott. 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.08.019.
- [11] J. F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, e M. Weil, «The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 491–506, gen. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.039.
- [12] A. Manthiram, «An Outlook on Lithium Ion Battery Technology», *ACS Cent. Sci.*, vol. 3, fasc. 10, pp. 1063–1069, ott. 2017, doi: 10.1021/acscentsci.7b00288.
- [13] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, e J.-M. Tarascon, «Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries», *Nature*, vol. 407, fasc. 6803, pp. 496–499, set. 2000, doi: 10.1038/35035045.
- [14] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, e X. Chen, «Rational material design for ultrafast

rechargeable lithium-ion batteries», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, fasc. 17, pp. 5926–5940, 2015, doi: 10.1039/C4CS00442F.

[15] S.-T. Myung *et al.*, «Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives», *ACS Energy Lett.*, vol. 2, fasc. 1, pp. 196–223, gen. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00594.

[16] R. V. Chebiam, F. Prado, e A. Manthiram, «Structural Instability of Delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ Cathodes», *J. Electrochem. Soc.*, 2001.

[17] S. Jaffe, «Vulnerable Links in the Lithium-Ion Battery Supply Chain», *Joule*, vol. 1, fasc. 2, pp. 225–228, ott. 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.09.021.

[18] L. Noerochim, A. O. Yurwendra, e D. Susanti, «Effect of carbon coating on the electrochemical performance of LiFePO_4/C as cathode materials for aqueous electrolyte lithium-ion battery», *Ionics*, vol. 22, fasc. 3, pp. 341–346, mar. 2016, doi: 10.1007/s11581-015-1560-6.

[19] Y.-K. Sun *et al.*, «Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries», *Nat. Mater.*, vol. 11, fasc. 11, pp. 942–947, nov. 2012, doi: 10.1038/nmat3435.

[20] M. Armand *et al.*, «Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments», *J. Power Sources*, vol. 479, p. 228708, dic. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.

[21] E. Markevich, G. Salitra, e D. Aurbach, «Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries», *ACS Energy Lett.*, vol. 2, fasc. 6, pp. 1337–1345, giu. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00163.

[22] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, e S. Passerini, «Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives», *ChemSusChem*, vol. 8, fasc. 13, pp. 2154–2175, lug. 2015, doi: 10.1002/cssc.201500284.

[23] M. Armand, «Polymer solid electrolytes - an overview», *Solid State Ion.*, vol. 9–10, pp. 745–754, dic. 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.

[24] S.-L. Chou, Y. Pan, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, e S.-X. Dou, «Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, fasc. 38, pp. 20347–20359, 2014, doi: 10.1039/C4CP02475C.

[25] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi, e S. Passerini, «Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers», *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, fasc. 11, pp. 3096–3127, 2018, doi: 10.1039/C8EE00640G.

[26] C. Yuan *et al.*, «Water-based manufacturing of lithium ion battery for life cycle impact mitigation», *CIRP Ann.*, vol. 70, fasc. 1, pp. 25–28, 2021, doi: 10.1016/j.cirp.2021.04.038.

[27] D. L. Wood, J. Li, e C. Daniel, «Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 234–242, feb. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.019.

- [28] R. Gonçalves, S. Lanceros-Méndez, e C. M. Costa, «Electrode fabrication process and its influence in lithium-ion battery performance: State of the art and future trends», *Electrochem. Commun.*, vol. 135, p. 107210, feb. 2022, doi: 10.1016/j.elecom.2022.107210.
- [29] «MTI KOREA - SiO_x/C Composite Powder for Li-Ion Battery, 200g/bag - EQ-Lib-SC450-B (부가세 별도)MTIKorea». Consultato: 6 aprile 2024. [Online]. Disponibile su: <https://mtikorea.co.kr/product/sioxc-composite-powder-for-li-ion-battery-200gbag-eq-lib-sc450-b-%EB%B6%80%EA%B0%80%EC%84%B8-%EB%B3%84/4885/>
- [30] K. Homma, M. Kambara, e T. Yoshida, «High throughput production of nanocomposite SiO_x powders by plasma spray physical vapor deposition for negative electrode of lithium ion batteries», *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, fasc. 2, p. 025006, apr. 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/2/025006.
- [31] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, e X. Su, «Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 363, pp. 126–144, set. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.073.
- [32] P. Li *et al.*, «Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications», *Energy Storage Mater.*, vol. 15, pp. 422–446, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2018.07.014.
- [33] N. Yao *et al.*, «A review on the critical challenges and progress of SiO_x-based anodes for lithium-ion batteries», *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 29, fasc. 4, pp. 876–895, apr. 2022, doi: 10.1007/s12613-022-2422-7.
- [34] A. Hirata *et al.*, «Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide», *Nat. Commun.*, vol. 7, fasc. 1, p. 11591, mag. 2016, doi: 10.1038/ncomms11591.
- [35] D. Kim, K. H. Kim, C. Lim, e Y.-S. Lee, «Carbon-coated SiO_x anode materials via PVD and pyrolyzed fuel oil to achieve lithium-ion batteries with high cycling stability», *Carbon Lett.*, vol. 32, fasc. 1, pp. 321–328, feb. 2022, doi: 10.1007/s42823-021-00314-6.
- [36] S. C. Jung, H.-J. Kim, J.-H. Kim, e Y.-K. Han, «Atomic-Level Understanding toward a High-Capacity and High-Power Silicon Oxide (SiO) Material», *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, fasc. 2, pp. 886–892, gen. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10589.
- [37] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, e H.-J. Sohn, «Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, fasc. 8, p. 3115, 2010, doi: 10.1039/b919877f.
- [38] T. Kim, S. Park, e S. M. Oh, «Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study on Li⁺ Uptake/Extraction Mechanism in SiO Electrode», *J. Electrochem. Soc.*
- [39] M. Miyachi, H. Yamamoto, e H. Kawai, «Electrochemical Properties and Chemical Structures of Metal-Doped SiO Anodes for Li-Ion Rechargeable Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, fasc. 4, p. A376, 2007, doi: 10.1149/1.2455963.
- [40] J. Song *et al.*, «Suppressed volume variation of optimized SiO_x/C anodes with PAA-based binders for advanced lithium-ion pouch cells», *Solid State Ion.*, vol. 343, p. 115070, dic. 2019, doi: 10.1016/j.ssi.2019.115070.
- [41] «Elenco delle sostanze estremamente preoccupanti candidate all'autorizzazione -

ECHA». Consultato: 14 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://echa.europa.eu/it/candidate-list-table>

[42] «U.S. Environmental Protection Agency | US EPA». Consultato: 14 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.epa.gov/>

[43] Y. Liu, R. Zhang, J. Wang, e Y. Wang, «Current and future lithium-ion battery manufacturing», *iScience*, vol. 24, fasc. 4, p. 102332, apr. 2021, doi: 10.1016/j.isci.2021.102332.

[44] S. Barak, D. Mudgil, e S. Taneja, «Exudate gums: chemistry, properties and food applications – a review», *J. Sci. Food Agric.*, vol. 100, fasc. 7, pp. 2828–2835, mag. 2020, doi: 10.1002/jsfa.10302.

[45] I. Kovalenko *et al.*, «A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries», *Science*, vol. 334, fasc. 6052, pp. 75–79, ott. 2011, doi: 10.1126/science.1209150.

[46] F. van de Velde, N. D. Lourenço, H. M. Pinheiro, e M. Bakker, «Carrageenan: A Food-Grade and Biocompatible Support for Immobilisation Techniques», *Adv. Synth. Catal.*, vol. 344, fasc. 8, pp. 815–835, set. 2002, doi: 10.1002/1615-4169(200209)344:8<815::AID-ADSC815>3.0.CO;2-H.

[47] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roue, e D. Guyomard, «On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries», *Electrochem. Commun.*, vol. 9, fasc. 12, pp. 2801–2806, dic. 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2007.10.001.

[48] J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, e D. Larcher, «Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries», *Chem. Mater.*, vol. 22, fasc. 3, pp. 1229–1241, feb. 2010, doi: 10.1021/cm902688w.

[49] C. Fang, H. Xiao, T. Zheng, H. Bai, e G. Liu, «Organic Solvent Free Process to Fabricate High Performance Silicon/Graphite Composite Anode», *J. Compos. Sci.*, vol. 5, fasc. 7, p. 188, lug. 2021, doi: 10.3390/jcs5070188.

[50] N. Dimov, H. Noguchi, e M. Yoshio, «A chemometric investigation of the effect of the process parameters on the performance of mixed Si/C electrodes», *J. Power Sources*, vol. 156, fasc. 2, pp. 567–573, giu. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.06.006.

[51] «WSP Sales and Marketing Department | Daicel Miraizu Ltd.» Consultato: 11 aprile 2024. [Online]. Disponibile su: https://www.daicelmiraizu.com/en/products/wsp_cmc.html

[52] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué, e B. Lestriez, «A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes», *Electrochimica Acta*, vol. 258, pp. 453–466, dic. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.082.

[53] S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, e K. Konno, «Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries», *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, fasc. 27, pp. 13487–13495, lug. 2011, doi: 10.1021/jp201691g.

[54] X. Jiao *et al.*, «Highly Energy-Dissipative, Fast Self-Healing Binder for Stable Si Anode in Lithium-Ion Batteries», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, fasc. 3, p. 2005699, gen.

2021, doi: 10.1002/adfm.202005699.

[55] K. A. Hays *et al.*, «What makes lithium substituted polyacrylic acid a better binder than polyacrylic acid for silicon-graphite composite anodes?», *J. Power Sources*, vol. 384, pp. 136–144, apr. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.085.

[56] D. Dang, Y. Wang, M. Wang, J. Hu, C. Ban, e Y.-T. Cheng, «Lithium Substituted Poly(acrylic acid) as a Mechanically Robust Binder for Low-Cost Silicon Microparticle Electrodes», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, fasc. 11, pp. 10940–10949, nov. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01923.

[57] L. Yang, A. Xiao, e B. L. Lucht, «Investigation of solvation in lithium ion battery electrolytes by NMR spectroscopy», *J. Mol. Liq.*, vol. 154, fasc. 2–3, pp. 131–133, lug. 2010, doi: 10.1016/j.molliq.2010.04.025.

[58] K. Xu, «Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries», *Chem. Rev.*, vol. 104, fasc. 10, pp. 4303–4418, ott. 2004, doi: 10.1021/cr030203g.

[59] G. G. Eshetu e E. Figgemeier, «Confronting the Challenges of Next-Generation Silicon Anode-Based Lithium-Ion Batteries: Role of Designer Electrolyte Additives and Polymeric Binders», *ChemSusChem*, vol. 12, fasc. 12, pp. 2515–2539, giu. 2019, doi: 10.1002/cssc.201900209.

[60] L. Chen, K. Wang, X. Xie, e J. Xie, «Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 174, fasc. 2, pp. 538–543, dic. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.

[61] S. Zhang, M. He, C.-C. Su, e Z. Zhang, «Advanced electrolyte/additive for lithium-ion batteries with silicon anode», *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 13, pp. 24–35, ago. 2016, doi: 10.1016/j.coche.2016.08.003.

[62] B. Kim, Y. Song, B. Youn, e D. Lee, «Dispersion Homogeneity of Silicon Anode Slurries with Various Binders for Li-Ion Battery Anode Coating», *Polymers*, vol. 15, fasc. 5, p. 1152, feb. 2023, doi: 10.3390/polym15051152.

[63] T. B. Truong, Y.-R. Chen, G.-Y. Lin, H.-T. Lin, Y.-S. Wu, e C.-C. Yang, «Lithium polyacrylate polymer coating enhances the performance of graphite/silicon/carbon composite anodes», *Electrochimica Acta*, vol. 365, p. 137387, gen. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137387.

[64] B. Hu *et al.*, «The existence of optimal molecular weight for poly(acrylic acid) binders in silicon/graphite composite anode for lithium-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 378, pp. 671–676, feb. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.068.

[65] C. D. Reynolds, J. Lam, L. Yang, e E. Kendrick, «Extensional rheology of battery electrode slurries with water-based binders», *Mater. Des.*, vol. 222, p. 111104, ott. 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.111104.

[66] E. N. Primo *et al.*, «Mechanical properties vs. interaction strength: Comprehensive understanding of aqueous binders' formulation on Si-based anodes for lithium-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 563, p. 232800, apr. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232800.

- [67] M. E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, e E. Grivei, «Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 196, fasc. 7, pp. 3404–3413, apr. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.002.
- [68] C. Vedder, D. Hawelka, M. Wolter, D. Leiva, J. Stollenwerk, e K. Wissenbach, «Laser-based drying of battery electrode layers», in *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*, San Diego, California, USA: Laser Institute of America, 2016, p. N501. doi: 10.2351/1.5118636.
- [69] F. Font, B. Protas, G. Richardson, e J. M. Foster, «Binder migration during drying of lithium-ion battery electrodes: Modelling and comparison to experiment», *J. Power Sources*, vol. 393, pp. 177–185, lug. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.097.
- [70] A. Nulu, V. Nulu, e K. Y. Sohn, «Si/SiO_x Nanoparticles Embedded in a Conductive and Durable Carbon Nanoflake Matrix as an Efficient Anode for Lithium-Ion Batteries», *ChemElectroChem*, vol. 7, fasc. 19, pp. 4055–4065, ott. 2020, doi: 10.1002/celec.202001130.
- [71] A. Zülke *et al.*, «High-Energy Nickel-Cobalt-Aluminium Oxide (NCA) Cells on Idle: Anode- versus Cathode-Driven Side Reactions», *Batter. Supercaps*, vol. 4, fasc. 6, pp. 934–947, giu. 2021, doi: 10.1002/batt.202100046.
- [72] M. J. Loveridge *et al.*, «Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO₄ Cathodes», *Sci. Rep.*, vol. 6, fasc. 1, p. 37787, nov. 2016, doi: 10.1038/srep37787.
- [73] T. W. Schwarz, G. Levy, e H. H. Kawagoe, «Tragacanth solutions III * *University of California, School of Pharmacy, San Francisco 22», *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed*, vol. 47, fasc. 10, pp. 695–696, ott. 1958, doi: 10.1002/jps.3030471004.
- [74] K. Kuratani, K. Ishibashi, Y. Komoda, R. Hidema, H. Suzuki, e H. Kobayashi, «Controlling of Dispersion State of Particles in Slurry and Electrochemical Properties of Electrodes», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, fasc. 4, pp. A501–A506, 2019, doi: 10.1149/2.0111904jes.
- [75] C. D. Reynolds, S. D. Hare, P. R. Slater, M. J. H. Simmons, e E. Kendrick, «Rheology and Structure of Lithium-Ion Battery Electrode Slurries», *Energy Technol.*, vol. 10, fasc. 10, p. 2200545, ott. 2022, doi: 10.1002/ente.202200545.
- [76] L. Sun, T. Su, L. Xu, M. Liu, e H.-B. Du, «Two-dimensional ultra-thin SiO_x (0 < x < 2) nanosheets with long-term cycling stability as lithium ion battery anodes», *Chem. Commun.*, vol. 52, fasc. 23, pp. 4341–4344, 2016, doi: 10.1039/C6CC00723F.
- [77] A. Magasinski *et al.*, «Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, fasc. 11, pp. 3004–3010, nov. 2010, doi: 10.1021/am100871y.
- [78] Y. Chen *et al.*, «Probing component contributions and internal polarization in silicon-graphite composite anode for lithium-ion batteries with an electrochemical-mechanical model», *Chin. Phys. B*, vol. 31, fasc. 7, p. 078201, giu. 2022, doi: 10.1088/1674-1056/ac6012.
- [79] Z. Li *et al.*, «Watermelon-Like Structured SiO_x-TiO₂@C Nanocomposite as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, fasc. 31, p.

1605711, ago. 2018, doi: 10.1002/adfm.201605711.

[80] A. Ch. Lazanas e M. I. Prodromidis, «Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial», *ACS Meas. Sci. Au*, vol. 3, fasc. 3, pp. 162–193, giu. 2023, doi: 10.1021/acsmesuresciau.2c00070.

[81] X. Feng, J. Yang, X. Yu, J. Wang, e Y. Nuli, «Low-cost SiO-based anode using green binders for lithium ion batteries», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, fasc. 9, pp. 2461–2469, set. 2013, doi: 10.1007/s10008-013-2128-x.

[82] V. Renman, M. V. Blanco, A. N. Norberg, F. Vullum-Bruer, e A. M. Svensson, «Electrochemical activation of a diatom-derived SiO₂/C composite anode and its implementation in a lithium ion battery», *Solid State Ion.*, vol. 371, p. 115766, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2021.115766.

[83] P. U. Nzereogu, A. D. Omah, F. I. Ezema, E. I. Iwuoha, e A. C. Nwanya, «Anode materials for lithium-ion batteries: A review», *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 9, p. 100233, giu. 2022, doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100233.

[84] A. Su *et al.*, «Lithium poly-acrylic acid as a fast Li⁺ transport media and a highly stable aqueous binder for Li₃V₂(PO₄)₃ cathode electrodes», *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, fasc. 46, pp. 23357–23365, 2018, doi: 10.1039/C8TA08663J.

Ringraziamenti

È giunto al termine un percorso durato anni difficili per ottenere una vita lavorativa, economica e personale soddisfacente. Spero che tutto ciò mi permetta di realizzare i miei sogni e le mie ambizioni, e mi rendo conto di quanto sia fortunato e privilegiato per poterlo fare.

Voglio ringraziare il me di ieri per i sacrifici fatti e la determinazione nel sedersi alla scrivania, davanti ai libri, che ha reso possibile al me di oggi di avere queste opportunità. Tuttavia, questo percorso non sarebbe stato possibile senza l'incredibile aiuto di molte persone che, spesso senza che io lo notassi adeguatamente, mi hanno supportato con mezzi economici, culturali, con pazienza e sostegno.

A loro vanno i miei più profondi ringraziamenti e stima.

Al gruppo di elettrochimica e alla prof. Silvia Bodoardo, che mi hanno accolto con grande passione, mettendomi a mio agio e rispondendo a ogni mia domanda sul mondo delle batterie; a Roberto, che mi ha guidato facendomi scoprire questo affascinante campo; a Elisa, che mi ha introdotto al mondo sperimentale insegnandomi i trucchi del mestiere; al PhD. Daniele Versaci, che mi ha dato fiducia, mi ha sostenuto con dedizione e mi ha orientato enormemente nello sviluppo del lavoro di Tesi, e a Giorgio, che non mi ha mai lasciato solo, è stato la mia ombra. Nonostante il percorso di dottorato, ha dedicato moltissimo tempo a insegnarmi con costanza il suo sapere e spero di essere stato un buon allievo. Ci sono sempre tante cose da imparare, ma non ci si ferma mai. Grazie per l'incredibile pazienza.

Ai miei amici del Poli, troppi da elencare e tutti fondamentali, che con uno scambio serrato di appunti, temi d'esame, presentazioni e risate hanno reso questo percorso più leggero e facile.

Ai miei amici fuori dal Poli: Gianlu, Sim, Matti, Ema, Ale, Albi, Andre. Avete arricchito la mia vita di un valore immenso e sono grato di essere al vostro fianco.

A Michè, compagno di sventure: chi ce l'ha fatto fare? Ma tu non ti arrendi mai, una macchina da guerra dentro e un signore fuori. E a Dany, che ha allietato la mia esistenza come una brezza fresca e lieve, ricordandomi ogni giorno quanto può essere bella la vita.

Infine, alla mia famiglia: mamma, papà, nonni e parenti, che con un po' di bastone e molta carota mi avete cresciuto nel miglior modo possibile. Vi ringrazio per il tempo e la fiducia che mi avete dato, senza pretese. A Giuggiu, mentore e sorella maggiore, che ha reso tutto più facile facendo sempre da apripista. Anche se la strada per ciascuno di noi non è mai completamente spianata, la mia è sempre stata resa più semplice grazie alla tua amorevolezza fraterna. Vi voglio bene.