

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Ottimizzazione di formulazione e processo per
miscele di binder a base acquosa nell'ambito
dello sviluppo di batterie litio-ione di nuova
generazione**



**Politecnico
di Torino**

Relatori

prof. Daniele Versaci
prof. Julia Ginette Nicole Amici
prof. Silvia Bodoardo

Candidato
Marco Cupitò

Luglio 2025

Abstract

Nel corso degli ultimi anni, la minaccia crescente al nostro ecosistema, legata allo sviluppo incontrollato dei gas serra e allo sfruttamento eccessivo delle risorse naturali, ha portato a una presa di coscienza globale. Per contrastare le cause del cambiamento climatico, la maggior parte dei paesi ha intrapreso la strada di una profonda rivoluzione ecologica, nel tentativo di ridurre l'impatto ambientale delle attività umane. Tra gli elementi cardine di questa transizione vi è la progressiva eliminazione delle fonti fossili basate sul carbonio, tra i principali responsabili dell'aumento dei livelli di CO₂ nell'atmosfera. In questa direzione, la produzione di energia da fonti rinnovabili – come il fotovoltaico, l'eolico e l'idroelettrico – ed il passaggio a una mobilità a zero emissioni rappresentano strategie chiave per realizzare un futuro ad impronta di carbonio zero. L'Unione Europea è tra i protagonisti di questa trasformazione: a seguito dell'Accordo di Parigi del 2015, sono state emanate numerose iniziative a favore della decarbonizzazione.

In questo scenario, le batterie agli ioni di litio si sono affermate come una delle tecnologie più promettenti sia per lo stoccaggio di energia rinnovabile, sia per l'elettrificazione del settore dei trasporti. Dalla loro commercializzazione, avvenuta alla fine degli anni Novanta, queste batterie hanno raggiunto una notevole maturità tecnologica, acquisendo nel tempo elevate densità energetiche, buona durata nel tempo e una migliore sicurezza. L'espansione del mercato delle batterie, tuttavia, porta con sé importanti criticità, soprattutto con lo sguardo rivolto alla sostenibilità dei materiali impiegati. In particolare, i materiali catodici richiedono materie prime critiche come cobalto, nichel e litio, la cui estrazione e disponibilità rappresentano una sfida per varie ragioni. In risposta a ciò, la ricerca scientifica si sta orientando verso materiali alternativi più sostenibili. Tra questi, l'ossido di litio, nichel e manganese (LNMO) è considerato uno dei candidati più promettenti, grazie al suo elevato potenziale di funzionamento (fino a 4.9 V). Parallelamente, sistemi a base fosfato, come il fosfato di litio e ferro (LFP), si distinguono per l'elevata sicurezza intrinseca e la stabilità termica che sono in grado di esibire.

Un'ulteriore criticità riguarda i processi di fabbricazione degli elettrodi, che tradizionalmente prevedono l'uso di solventi organici tossici e volatili, come l'N-metil-2-pirrolidone (NMP). Questo è necessario per solubilizzare il legante polimerico più diffuso nei sistemi commerciali, il polivinilidene fluoruro (PVDF), insolubile invece in acqua.

Il progetto di tesi presentato si colloca all'interno di questo quadro, con l'obiettivo di sviluppare elettrodi catodici per batterie agli ioni di litio impiegando LNMO come materiale attivo e adottando una formulazione completamente a base acquosa, attraverso l'utilizzo di leganti alternativi al PVDF. Sono stati selezionati tre leganti: due di origine naturale (alginato di sodio e gomma di guar) e uno di sintesi (acido poliacrilico), tutti già noti in letteratura per le loro proprietà interessanti in questo ambito. Il lavoro sperimentale si è articolato in una prima fase di caratterizzazione dei singoli binder, seguita da una seconda fase dedicata allo studio delle combinazioni tra leganti, con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni meccaniche ed elettrochimiche. A tal fine, è stata impiegata la metodologia del Design of Experiments (DoE), la quale ha permesso di progettare e selezionare in modo efficiente gli esperimenti chiave per l'identificazione della formulazione acquosa ottimale.

Attraverso questo studio è stata individuata nella combinazione di 10% gomma di guar e 90% LiPAA (DOE11), la formulazione per l'elettrodo più performante dal punto di vista elettrochimico, come si può evincere dai profili di Rate Capability (Figura 1) e di ritenzione della carica dopo cento cicli (Figura 2). La cella contenente l'elettrodo con formulazione 10% gomma di guar e 90% ha mostrato una eccellente stabilità a cicli ad elevate intensità di corrente, superiore a tutti gli elettrodi costituiti da leganti puri: la capacità a 15C e 10C esibita dall'elettrodo è stata superiore di circa il 50% rispetto al riferimento (cella CMC). Alla fine della ciclazione lunga con corrente nominale pari a 1C la capacità rimanente nella cella è stata di 109.11 mAh g⁻¹, perdendo meno del 3% rispetto alla carica posseduta dalla cella all'inizio (ciclo 32, capacità di 111.61 mAh g⁻¹).

Sommario

Indice Figure	III
Indice Tabelle	VI
1. Introduzione	1
1.1. Transizione Energetica	1
1.2. Batterie agli Ioni di Litio, LIBs	2
2. Tecnologia Litio-Ione: Stato dell'Arte	7
2.1. Elettrodi.....	7
2.2. Elettrolita.....	14
2.3. Stato dell'Arte sulla Manifattura degli elettrodi	16
2.4. Sostenibilità dei processi di fabbricazione di LIBs e Riciclo	18
2.5. Obiettivo della tesi	21
3. Materiali d'Interesse	22
3.1. Materiale attivo – LNMO	22
3.2. Binder – CMC, Alginato di Sodio, PAA e Guar Gum	25
4. Metodi Sperimentali.....	31
4.1. Preparazione dei binder.....	31
4.1.1. Preparazione del binder di LiPAA.....	31
4.1.2. Preparazione del binder di GG	32
4.2. Fabbricazione degli elettrodi	32
4.2.1. Composizione della formulazione catodica.....	32
4.2.2. Miscelazione	33
4.2.3. Deposizione dello slurry ed asciugatura	34
4.2.4. Calandratura	35
4.2.5. Operazioni conclusive	37
4.3. Caratterizzazione Elettrochimica	38
4.3.1. Assemblaggio Celle.....	38
4.3.2. Ciclazione Galvanostatica.....	39
4.3.3. Spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica	41
4.4. Caratterizzazione Chimico-Fisica	44
4.4.1. Spettroscopia ad Infrarossi FTIR	44
4.4.2. Microscopia Elettronica	46
4.5. Analisi Reologica	46
4.5.1. Reologia.....	46

4.5.2.	Reometria e misure reologiche	49
4.6.	Design of Experimentss	53
5.	Risultati e discussioni	55
5.1.	Caratterizzazione dei singoli leganti acquosi.....	55
5.1.1.	Caratterizzazione Reologica	55
5.1.2.	Analisi Spettroscopica FTIR.....	58
5.2.	Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante	63
5.2.1.	Caratterizzazione di elettrodi contenenti CMC	63
5.2.2.	Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante - ALG.....	70
5.2.3.	Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante - GG	77
5.2.4.	Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante - LiPAA	85
5.2.5.	Analisi reologica degli slurry.....	91
5.2.6.	Comparazione elettrochimica di elettrodi con differenti leganti acquosi: ciclazione galvanostatica e PEIS.....	92
5.3.	Ottimizzazione di formulazioni ibride di leganti acquosi mediante DoE	95
5.3.1.	Preparazione e caratterizzazione di miscele di leganti misti.....	96
5.3.2.	Caratterizzazione di elettrodi contenenti miscele di leganti	100
5.4.	Individuazione della composizione ottimale	106
5.5.	Caratterizzazione della miscela di leganti 90%LiPAA e 10% GG	112
5.5.1.	Caratterizzazione reologica della miscela	112
5.5.2.	Analisi morfologica e di sezione dell'elettrodo	114
6.	Conclusioni.....	117
7.	Appendice.....	119
7.1.	Tabelle di campionamento elettrodi	119
7.1.1.	Elettrodi CMC	119
7.1.2.	Elettrodi ALG	120
7.1.3.	Elettrodi GG	121
7.1.4.	Elettrodi LiPAA	123
7.2.	Lista Ciclazioni DOE	125
	Lista Simboli	131
	Bibliografia	133
	Ringraziamenti	139

Indice Figure

Figura 1.1-1 Applicazioni delle batterie agli ioni di litio nei principali settori manifatturieri [2]	2
Figura 1.2-1 Schema del meccanismo di funzionamento di una cella completa litio-ione LiCoO ₂ /Grafite, con elettrolita liquido e separatore poroso [8]	4
Figura 1.2-2 Schematizzazione fasi di assemblaggio di un pacco batteria: cella (sinistra), modulo (centro), pacco (destra) [10]	6
Figura 2.1-1 Panoramica dei potenziali di scarica e capacità specifica di materiali anodici e catodici con diverso meccanismo di interazione con lo ione litio [11]	8
Figura 2.1-2 Confronto tra le strutture cristalline di tre principali tipi di materiali catodici per batterie agli ioni di litio [11]	10
Figura 2.1-3 Abbondanza areale dei minerali contenenti elementi chiave per la produzione di materiali attivi di batterie litio-ione. [21].....	12
Figura 2.1-4 Comparazione delle principali proprietà elettrochimiche di materiali attivi catodici. Estratta da [24]	13
Figura 2.1-5 Formule chimiche del polivinilidene fluoruro (PVDF) ed N-metilpirrolidone (NMP) [S1, S2]	14
Figura 2.2-1 Diagramma energetico di una cella Li-ione: a sinistra, la finestra di stabilità dell'elettrolita tra i potenziali di anodo e catodo; a destra, la scala dei potenziali redox per diversi cationi metallici. [21]	15
Figura 2.2-2 Strutture chimiche dei principali composti impiegati allo stato dell'arte attuale nelle formulazioni elettrolitiche: Sali di litio, sinistra, Solventi, centro e Additivi, destra. [24]	16
Figura 2.3-1 Riepilogo delle fasi che compongono la manifattura di elettrodi per LIBs [32]	17
Figura 2.4-1 Riepilogo delle fasi che compongono i processi di pirometallurgia e idrometallurgia per il recupero di materiali provenienti da batteria fine vita [36].....	19
Figura 2.4-2 Riepilogo delle fasi che compongono il processo di riciclo diretto per il recupero di materiali provenienti da batteria fine vita [36]	20
Figura 3.1-1 Confronto tra le Strutture Cristalline dello Spinello LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ (LNMO). Figura tratta da [40]	23
Figura 3.1-2 Confronto di prestazioni elettrochimiche tra fasi Disordinata/Ordinata di LNMO [42] ...	24
Figura 3.2-1 Confronto tra prestazioni elettrochimiche delle fasi disordinata/ordinata di LNMO. [48]	25
Figura 3.2-2 Panoramica dei principali polimeri processabili in acqua e/o privi di fluoro. [31]	26
Figura 3.2-3 Formula chimica della carbossimetilcellulosa (CMC). [S3]	27
Figura 3.2-4 Formula chimica dell'acido alginico [53]	28
Figura 3.2-5 Formula chimica della gomma di guar (GG). [57]	29
Figura 3.2-6 Formula chimica dell'acido poliacrilico (PAA). [S4]	29
Figura 4.2-1 Automatic Film applicator impiegato e Doctor blade impiegati per la deposizione.....	35
Figura 4.2-2 Automatic Film applicator impiegato e Doctor blade impiegati per la deposizione	36
Figura 4.2-3 Pompa a vuoto e fornello riscaldante per essiccazione elettrodi	38
Figura 4.3-1 Panoramica della strutturazione interna di una coin cell 2032.....	39
Figura 4.3-2 Profilo Tempo Vs. Potenziale/Corrente relativo alla coin MC_CMC_CG_Coin4 calandrata restituito dal software dell'Arbin BT-2000.....	41
Figura 4.3-3 Diagrammi di Nyquist (sinistra) e Bode (destra).....	42
Figura 4.3-4 Elementi di un circuito impiegati in un circuito equivalente. Estratta da [68].....	43
Figura 4.3-5 Circuiti equivalenti impiegati per modellare i profili d'impedenza. [67].....	43
Figura 4.3-6 Esempio di diagramma di Nyquist. [68]	44

Figura 4.4-1 Setup strumentale in forma schematica di uno spettrometro FTIR in configurazione ATR [S6].....	45
Figura 4.4-2 Setup dello strumento per la misura ATR	46
Figura 4.5-1 Curve di flusso di materiali con differente	48
Figura 4.5-2 Reometro rotazionali in configurazione piatto-cono.	50
Figura 4.5-3 Geometria piatto-cono e piatto-piatto dello strumento di misura, immagine tratta da [74]	50
Figura 4.5-4 Differenti comportamenti viscoelastici: solid-like (sinistra), viscoelastico (centro), liquid-like (destra) [73].....	52
Figura 4.5-5 Rappresentazione vettoriale del modulo complesso G^* [73]	52
Figura 4.5-6 Risposta in frequenza tipica per un solido viscoelastico, un liquido viscoelastico e un gel in prove oscillatorie [73]	53
Figura 4.6-1 Esempio di spazio sperimentale di un mixture design a tre componenti [78]	54
Figura 5.1-1 Curve di flusso shear rate-viscosità (a) e shear rate-shear stress (b).....	56
Figura 5.1-2 Studio delle proprietà viscoelastiche di ALG (a), GG (b) e LiPAA (c).....	58
Figura 5.1-3 Spettri FTIR dei tre binder in esame: alginato (rosso), gomma di guar (giallo) , acido poliacrilico (blu)	59
Figura 5.1-4 Ingrandimento dello spettro sulla regione di “fingerprint” $600-1800\text{ cm}^{-1}$	60
Figura 5.1-5 Confronto tra spettri FTIR di gomma di guar (rosso) e gomma di guar + acido citrico (blu)	61
Figura 5.1-6 Confronto tra spettri FTIR di acido poliacrilico (rosso) e acido poliacrilico litiato al 75% (blu).....	62
Figura 5.2-1 Immagini morfologiche FESEM di un elettrodo a base CMC calandrato. Ingrandimenti 1000x. Si osservano crepe e zone di accumulo di legante.	64
Figura 5.2-2 Immagini morfologiche FESEM di un elettrodo a base CMC calandrato. Ingrandimenti 5kx e 10kx su porosità estesa sulla superficie del materiale.	65
Figura 5.2-3 Profili di scarica in Rate Capability e ciclazione lunga (100) cicli di elettrodi CMC assemblati con separatore Celgard (rosso) e Whatman (blu).....	66
Figura 5.2-4 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di CMC_Coin4 non calandrata. ..	67
Figura 5.2-5 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di CMC-C_Coin4 calandrata.....	67
Figura 5.2-6 Confronto in RC e in ciclazione lunga di elettrodi non calandrati (blu) e calandrati (rossi).	68
Figura 5.2-7 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella CMC-C_Coin4.....	69
Figura 5.2-8 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all’ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella CMC-C_Coin4	70
Figura 5.2-9 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente alginato di sodio, ingrandimento 1000x. A destra è riportata l’identificazione di una zona di accumulo del legante di grosse dimensioni	71
Figura 5.2-10 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente alginato di sodio, ingrandimento 5000x. Sono inquadrate zona di accumulo di binder ricoperto da particelle di carbon black C45.....	72
Figura 5.2-11 Immagini di sezione di elettrodo calandrato contenente alginato eseguita al microscopio elettronico FESEM. Immagine della sezione di un elettrodo contenente ALG eseguita al microscopio elettronico FESEM. Misurazione dello spessore dell’elettrodo (in alto) e (in basso) dettaglio a ingrandimenti crescenti sulle particelle costituenti l’elettrodo.	73
Figura 5.2-12 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di ALG-C_Coin2.	74

Figura 5.2-13 Confronto in RC e in ciclazione lunga di elettrodi non calandrati (blu) e calandrati (rossi).	75
Figura 5.2-14 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella ALG-C_Coin2.....	76
Figura 5.2-15 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella ALG-C_Coin2.....	77
Figura 5.2-16 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente gomma di guar, ingrandimento 1000x. L'immagine a destra evidenzia la presenza di una fessurazione sulla superficie dell'elettrodo.....	78
Figura 5.2-17 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente gomma di guar, ingrandimento 5000x.	79
Figura 5.2-18 Immagini di sezione di un elettrodo contenente gomma di guar calandrato acquisite mediante microscopio elettronico FESEM. Misurazione dello spessore dell'elettrodo e ingrandimento su network tra particelle creato da legante e carbon black.	80
Figura 5.2-19 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di GG_Coin2.	81
Figura 5.2-20 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di GG-C_Coin2 calandrata.	82
Figura 5.2-21 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di GG-C_Coin7 calandrata.	83
Figura 5.2-22 Confronto in RC e in ciclazione lunga di elettrodi non calandrati (blu) e calandrati (rossi).	83
Figura 5.2-23 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella GG-C_Coin2.	84
Figura 5.2-24 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella GG-C_Coin2.....	85
Figura 5.2-25 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente LiPAA, ingrandimento 1000x. Si osserva una buona omogeneità superficiale dell'elettrodo.	86
Figura 5.2-26 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente LiPAA, ingrandimento 5000x.....	86
Figura 5.2-27 Micrografie FESEM di sezione di un elettrodo contenente LiPAA. Ingrandimenti 1k, 5k, 10k.	87
Figura 5.2-28 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di LiPAA_Coin1 non calandrata.	88
Figura 5.2-29 Confronto tra elettrodi calandrati e non calandrati.	89
Figura 5.2-30 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella LiPAA-C_Coin1.....	90
Figura 5.2-31 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella LiPAA-C_Coin1.	91
Figura 5.2-32 Curve di flusso degli slurry LNMO contenenti differente legante acquoso	92
Figura 5.3-1 Curve di flusso di miscele di binder	99
Figura 5.3-2 Diagramma a barre della capacità delle celle a diverso C-rate	101
Figura 5.3-3 Profili di capacità delle celle in ciclazione lunga, 100 cicli, a 1C.	102
Figura 5.3-4 Confronto in scarica tra prestazioni in ciclazione galvanostatica di celle con formulazioni del DoE e celle a legante singolo.....	103
Figura 5.3-5 Diagrammi di Nyquist delle celle contenenti formulazioni DoE a 4,1 V (sopra) e 4.7 V (sotto).	105
Figura 5.4-1 Grafico FDS	108
Figura 5.4-2 Superfici di riposta di un mixture design.	111
Figura 5.5-1 Confronto tra curve di flusso tra binder singoli e miscela 90%LiPAA 10%GG	113
Figura 5.5-2 Confronto tra curve di flusso tra slurry contenenti binder singoli e miscela 90%LiPAA 10%GG	113
Figura 5.5-3 Studio delle proprietà viscoelastiche della miscela di binder DOE11	114
Figura 5.5-4 Micrografie ad ingrandimento 1Kx dell'elettrodo dell'esperimento DOE11	114

Figura 5.5-5 Micrografie ad ingrandimento 5Kx dell'elettrodo dell'esperimento DOE11	115
Figura 5.5-6 Micrografie in sezione ad ingrandimenti crescenti 1Kx, 5Kx, 10Kx e 40Kx dell'elettrodo dell'esperimento DOE11	116
Figura 7.2-1 DOE1, miscela 90%LiPAA 10%GG.....	125
Figura 7.2-2 DOE2, miscela 40%GG 30% ALG 30%LiPAA.....	125
Figura 7.2-3 DOE3/DOE6, miscela 80%GG 10% ALG 10% LiPAA.....	126
Figura 7.2-4 DOE4/DOE17, miscela 50%GG 50%LiPAA.Delle celle DOE17 nessuna ha avuto prestazioni accettabili.	126
Figura 7.2-5 DOE5, miscela 40%ALG 40%LiPAA 20%GG	127
Figura 7.2-6 DOE7/DOE12, miscela 50%ALG 40%LiPAA 10%GG	127
Figura 7.2-7 DOE8, miscela 70%GG 20%LiPAA 10%ALG	128
Figura 7.2-8 DOE9/DOE16, miscela 50%ALG 50%GG	128
Figura 7.2-9 DOE10/DOE15, miscela 90%ALG 10%GG	129
Figura 7.2-10 DOE11, miscela 90%LiPAA 10%GG	129
Figura 7.2-11 DOE13, miscela 60%LiPAA 40%GG	130
Figura 7.2-12 DOE14, miscela 60%ALG 10%GG.....	130

Indice Tabelle

Tabella 1.1-1 Confronto delle caratteristiche tecniche di batterie ricaricabili: Piombo-acido, NiCd, NiMH e Li-ion. [3,4,5]	1
Tabella 4.2-1 Quantità di materiali impiegati per la produzione degli elettrodi.	33
Tabella 4.2-2 Valori post-campionamento di una stesa LNMO:C45:CMC pre- e post-calandratura....	36
Tabella 4.3-1 Protocollo di ciclazione galvanostatica impiegato nel presente lavoro.	40
Tabella 4.5-1 Tabella riassuntiva contenente le equazioni per convertire i parametri macchina nei relativi parametri reologici	51
Tabella 5.1-1 Riepilogo dei polimeri utilizzati e dei principali parametri per la preparazione delle soluzioni.....	55
Tabella 5.1-2 Riepilogo delle proprietà reologiche misurate	57
Tabella 5.1-3 Riepilogo delle bande identificate nello spettro IR per i tre leganti analizzati.....	62
Tabella 5.2-1 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nelle miscele di elettrodi CMC e i rispettivi spessori di deposizione.	63
Tabella 5.2-2 Mass Loading e spessore degli elettrodi CMC non calandrati assemblati	66
Tabella 5.2-3 Mass Loading e spessore degli elettrodi CMC non calandrati assemblati	68
Tabella 5.2-4 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di rate capability e capacity retention.....	68
Tabella 5.2-5 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nella miscela di elettrodo contenente alginato e rispettivo spessore di deposizione.	71
Tabella 5.2-6 Mass Loading e spessore degli elettrodi ALG assemblati.....	73
Tabella 5.2-7 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di ALG_Coin4.	74
Tabella 5.2-8 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di rate capability e capacity retention.....	75
Tabella 5.2-9 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nella miscela di elettrodo contenente gomma di guar e rispettivo spessore di deposizione.	77
Tabella 5.2-10 Mass Loading e spessore degli elettrodi GG assemblati, non calandrati	80
Tabella 5.2-11 Mass Loading e spessore degli elettrodi GG assemblati, calandrati	81

Tabella 5.2-12 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di rate capability e capacity retention.....	84
Tabella 5.2-13 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nella miscela di elettrodo contenente LiPAA e rispettivo spessore di deposizione.	85
Tabella 5.2-14 Mass Loading e spessore degli elettrodi LiPAA assemblati	88
Tabella 5.2-15 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di rate capability e capacity retention.....	90
Tabella 5.2-16 Riepilogo parametri reologici misurati.	92
Tabella 5.3-1 Parametri del disegno sperimentale: un fattore di processo, calandratura si/no, e due di miscela.....	97
Tabella 5.3-2 Masse dei componenti polimerici e frazioni solide delle miscele richieste dal DOE. Il * indica le repliche	98
Tabella 5.3-3 Quantità di materiale impiegate per i 17 esperimenti del DOE. Il * indica le repliche ..	100
Tabella 5.3-4 Riepilogo delle risposte misurate per i vari DOE.	103
Tabella 5.3-5 Riepilogo delle risposte misurate nei diversi esperimenti definiti dal DoE	106
Tabella 5.4-1 Indicatori di adeguatezza del modello per le risposte del disegno sperimentale.	107
Tabella 5.4-2 Criteri di ottimizzazione del modello.....	109
Tabella 5.4-3 Soluzioni proposte dal modello.....	110
Tabella 7.1-1 Liste delle celle DOE assemblate e di cui sono riportati, massa e mass loading dell'elettrodo impiegato e della stesa da cui è selezionato. Le formulazioni evidenziate in rosso sono state calandrate, come definito dal disegno sperimentale, le celle azzurre non sono state calandrate.	124
<i>Grazie agli amici di sempre, per aver arricchito la mia vita crescendo</i> Tabella 7.2-1 <i>al mio fianco...</i>	139

1. Introduzione

1.1. Transizione Energetica

La lotta al progressivo cambiamento climatico del pianeta è tra le sfide più importanti che la società attuale si trova ad affrontare. Nonostante la correlazione diretta tra la concentrazione di gas serra e l'aumento della temperatura globale sia nota da tempo, i primi sforzi concreti delle grandi potenze mondiali per contrastarne gli effetti del surriscaldamento globale risalgono soltanto alla fine del secolo scorso.

Il contenimento del cambiamento climatico riguarda molteplici aspetti della società attuale, risultando trasversale e coinvolgendo differenti campi, dall'uso e lo stoccaggio di energia fino alla mobilità. In particolare, la mobilità globale, ancora oggi fortemente dipendente da fonti energetiche di origine fossile, costituisce uno dei principali contributi all'aumento dei gas serra e di polveri sottili rappresentando una minaccia sul lungo termine per l'ambiente e la società.

A tal fine, i leader europei, in seguito agli accordi di Parigi sul clima siglati durante la COP21 del 2015, hanno definito, attraverso l'European Green Deal, una serie di linee guida volte alla progressiva riduzione delle emissioni globali di gas serra (GHG) e al raggiungimento della neutralità carbonica nel settore dei trasporti entro il 2050. In questa cornice, le batterie si configurano come un elemento chiave per favorire la progressiva transizione verso una mobilità elettrica a minor impatto ambientale e, al contempo, favorire uno stoccaggio di energia da fonti rinnovabili più efficiente. [1,2]

Tra le diverse tecnologie di batterie secondarie (ovvero ricaricabili) disponibili, come i sistemi piombo-acido, nichel-metallo idruro (NiMH) e nichel-cadmio (NiCd), le batterie agli ioni di litio (Li-ion) si sono affermate come tecnologia predominante, grazie alle migliori prestazioni complessive. [3,4,5] La Tabella 1.1-1 riporta un confronto delle principali caratteristiche tecniche di batterie basate su differenti chimiche. [3]

Tabella 1.1-1 Confronto delle caratteristiche tecniche di batterie ricaricabili: Piombo-acido, NiCd, NiMH e Li-ion. [3,4,5]

	Potenziale di cella V	Energia Specifica Wh/kg	Potenza Specifica W/kg	Temperatura Operativa °C	Vita utile anni	Costo €/kWh
Pb-acido	2 - 2.1	25 - 50	150 - 400	18 - 45	2 - 15	40 - 170
NiCd	1.2 - 1.3	30 - 80	30 - 80	- 40 - 50	10 - 20	680 - 1300
NiMH	1.2 - 1.35	40 - 110	200 - 300	- 30 - 70	2 - 15	170 - 640
Li-ion	2.5 - 5	80 - 250	200 - 2000	20 - 65	5 - 15	500 - 2100

Dalla loro prima commercializzazione (inizio anni '90) ad oggi, le batterie litio-ione hanno mostrato un continuo e progressivo miglioramento per quanto riguarda i principali parametri d'interesse come:

- densità energetica e di potenza
- costo
- sicurezza

- vita utile della batteria

Il loro impiego, dapprima principalmente incentrato sull'elettronica di consumo – come smartphones, computer portatili e altri dispositivi di piccole dimensioni – si è rapidamente diffuso al settore dell'accumulo di energia stazionario ed a quello dei trasporti, sospinto dai grandi progressi tecnologici e, al contempo, da politiche di incentivazione per la produzione e l'utilizzo di veicoli elettrici. La Figura 1.1-1 riporta i principali settori in cui le batterie agli ioni di litio trovano impiego.

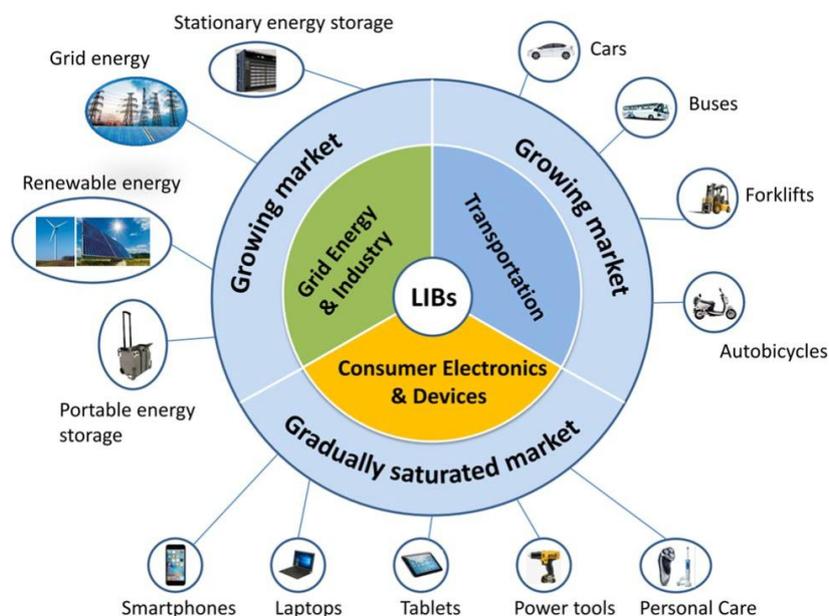


Figura 1.1-1 Applicazioni delle batterie agli ioni di litio nei principali settori manifatturieri [2]

Tuttavia, per ottenere l'effetto di mitigazione delle emissioni di gas serra, grazie dell'impiego sempre più diffuso di sistemi di accumulo litio-ione, è di fondamentale importanza migliorare ogni singolo step di produzione e utilizzo delle batterie. In particolare, al fine di creare un processo di produzione delle batterie pienamente sostenibile, il concetto di economia circolare risulta centrale. Infatti, al fine di tradurre pienamente potenziale dei sistemi di accumulo litio-ione in reali benefici per l'ambiente è necessario adottare un approvvigionamento responsabile delle materie prime, con particolari sforzi volti a ridurre l'uso di elementi critici come cobalto e nichel, passando attraverso strategie efficaci di riciclo e recupero dei materiali e dei dispositivi e ottimizzando i processi produttivi al fine di minimizzare l'impatto ambientale.

1.2. Batterie agli Ioni di Litio, LIBs

Con il termine batteria si indicano quei sistemi elettrochimici per mezzo dei quali è possibile generare energia elettrica, sfruttando l'energia chimica associata alle reazioni che avvengono al loro interno. In particolare, le batterie litio-ione, sono una tipologia di cella secondaria (ovvero ricaricabile), basata su reazioni di ossidoriduzione reversibili.

Tipicamente, il principio di funzionamento di una cella galvanica prevede che, durante il processo di scarica, avvengano spontaneamente reazioni di ossido-riduzione localizzate agli elettrodi. In particolare, all'elettrodo negativo (anodo) si verifica una reazione di ossidazione, che comporta la

generazione di elettroni. Questi elettroni fluiscono attraverso un circuito esterno verso l'elettrodo positivo (catodo), dove ha luogo la reazione di riduzione. Lo spostamento di elettroni genera uno squilibrio di carica, che viene compensato dalla migrazione degli ioni, attraverso l'elettrolita, dall'anodo al catodo. In maniera opposta, una cella elettrolitica, sfrutta l'energia elettrica fornita da un generatore esterno per generare energia chimica attraverso reazioni non spontanee.

Il design di base di una cella elettrochimica prevede la presenza di tre elementi fondamentali:

- Due elettrodi posti ai capi della cella; gli elementi in cui avvengono le reazioni di ossido-riduzione
 - Anodo (-): corrisponde all'elettrodo negativo, il quale subisce la reazione di ossidazione del materiale attivo
 - Catodo (+): l'elettrodo positivo, il quale subisce la reazione di riduzione dell'materiale attivo
- Elettrolita: mezzo chimico che permette agli ioni di muoversi dall'anodo al catodo durante la scarica e viceversa durante la carica. È un conduttore ionico ma un isolante elettronico

In generale, le celle secondarie, ovvero ricaricabili, si distinguono dalle celle primarie (non ricaricabili) poiché prevedono la reversibilità del processo e dunque permettono di eseguire ripetuti cicli carica-scarica.

Rispetto a batterie ricaricabili basate su differenti tecnologie e chimiche, come le batterie Nichel-Metallo Idruro o Piombo-Acido, le batterie a ioni di litio mostrano prestazioni maggiori in termini di densità energetiche e potenziali operativi, grazie alle proprietà chimico-fisiche del litio stesso.

Infatti, il litio possiede due proprietà fondamentali che lo rendono particolarmente adatto ad applicazioni per l'accumulo energetico: è il metallo con il più basso peso atomico tra tutti gli elementi, caratteristica che consente di ottenere batterie con densità energetiche molto elevate; al contempo presenta un elevato potere riducente, con un potenziale standard di ossidazione pari a $-3,04$ V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE), che permette di massimizzare la differenza di potenziale nelle celle. Infine, questo ione, presenta proprietà di diffusività ionica elevata dovuta alla ridotta dimensione del raggio cationico garantendo un'eccellente mobilità all'interno della cella e dunque un'elevata efficienza della cella dei processi di ciclazione. [6]

Storicamente le prime batterie ricaricabili al litio impiegavano l'anodo in forma metallica (LMB). Tuttavia, l'elevata reattività del litio metallico, combinato all'impiego di elettroliti liquidi altamente infiammabili, ha fortemente limitato la commercializzazione e il reale impiego di questi sistemi. Per superare le problematiche relative alla sicurezza delle batterie al litio, l'anodo di litio metallico fu sostituito con altri materiali, in particolare materiali a base carboniosa, come la grafite. In parallelo sono stati sviluppati materiali in grado di intercalare reversibilmente gli ioni di litio, tra cui ossidi di metalli di transizione, materiali polianionici ecc.. L'impiego di questi materiali, e la progressiva ottimizzazione dell'intera cella elettrochimica ha permesso di ottenere sistemi di accumulo più stabili e performanti rispetto ai precedenti e di conseguenza ha favorito il largo impiego di questi sistemi. [7]

Il principio di funzionamento delle batterie agli ioni di litio (LIBs) è comunemente definito "*rocking chair*" (letteralmente, sedia a dondolo) e si basa sul moto oscillatorio degli ioni litio tra l'anodo e il catodo durante i processi di carica e scarica. Questo movimento è funzionale al mantenimento della neutralità elettrica, in risposta alle reazioni di ossidoriduzione che avvengono all'interno della cella durante il normale esercizio.

In carica, fornendo energia alla cella mediante un alimentatore esterno, avviene la reazione di ossidazione del materiale attivo all'elettrodo positivo, da cui si ha l'estrazione di un elettrone. Conseguentemente, per compensare l'assenza di carica negativa, viene liberato uno ione Li^+ dalla struttura della materiale (de-litiazione). L'elettrone migra, attraverso un circuito esterno, verso l'elettrodo negativo dove avviene la riduzione del materiale attivo (comunemente detto materiale anodico). Contemporaneamente, l'elettrolita, confinato nel separatore, garantisce la migrazione dello ione litio seguendo lo stesso verso dell'elettrone. In scarica si inverte il flusso di carica, gli ioni litio ed

elettroni spontaneamente percorreranno il percorso opposto, generando così energia spendibile da un'utenza esterna.

La Figura 1.2-1 esemplifica il funzionamento di una cella agli ioni di litio LiCoO₂/Grafite, la prima batteria commerciale Lio-ione commercializzata dalla Sony.

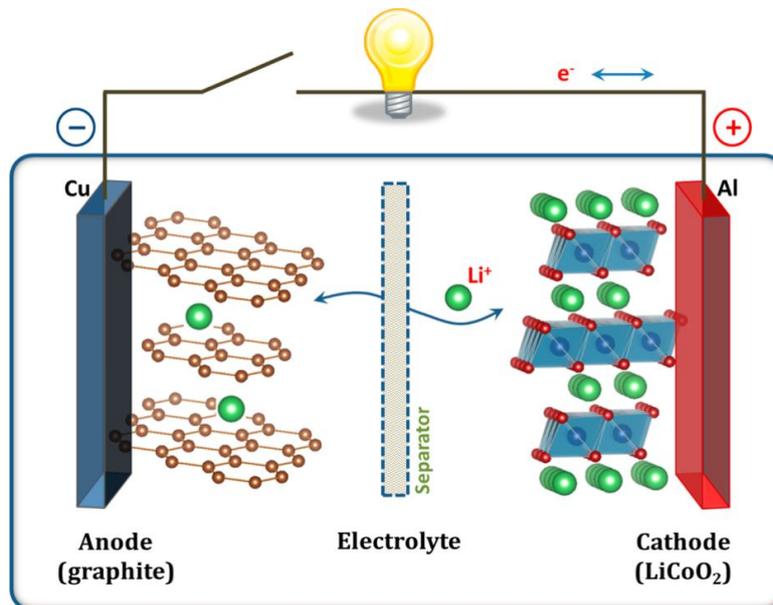
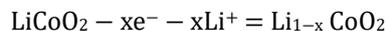
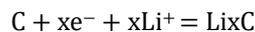


Figura 1.2-1 Schema del meccanismo di funzionamento di una cella completa litio-ione LiCoO₂/Grafite, con elettrolita liquido e separatore poroso [8]

Al polo positivo, si ha l'ossidazione e quindi la de-litiazione del materiale attivo costituente l'elettrodo, secondo la reazione:



Al polo negativo, la grafite – materiale attivo dell'elettrodo – viene ridotta, per mezzo dell'elettrone che migra attraverso il circuito esterno, incorporando gli ioni di litio trasportati attraverso l'elettrolita, secondo la reazione:



Risulta quindi chiaro come la reazione di ossido-riduzione alla base del processo di funzionamento delle batterie LiBs, sia fortemente dipendente dai materiali impiegati, prevalentemente dai materiali attivi presenti al catodo e all'anodo. [8]

Le prestazioni di una batteria agli ioni di litio – quali l'autonomia, la velocità di ricarica, la potenza erogabile e la durata nel tempo – sono determinate da proprietà elettrochimiche misurabili. Un'attenta valutazione di queste proprietà è cruciale per la progettazione di una batteria destinata a una specifica applicazione.

Nell'ambito specifico della mobilità elettrica, è bene evidenziare che i veicoli ibridi (HEV) necessitano di batterie con elevata densità di potenza per supportare efficacemente il motore a combustione interna, migliorandone l'efficienza e le prestazioni dinamiche. Per i veicoli completamente elettrici (BEV o FEV), d'altro canto, è generalmente preferibile un design della batteria focalizzato sull'ottimizzazione della densità energetica. Questo approccio mira a garantire una maggiore autonomia del veicolo, ovvero una lunga percorrenza tra una ricarica e l'altra, ponendo la massimizzazione della potenza istantanea in secondo piano. Ottimizzare la densità di energia implica

massimizzare la capacità immagazzinabile per unità di peso o volume, spesso a scapito della velocità dei processi di trasporto ionico ed elettronico, e di conseguenza della potenza istantanea erogabile dalla batteria. Al contrario, privilegiare la densità di potenza richiede architetture di cella e di pacco che favoriscano un rapido tasso di carica/scarica, *generalmente* comportando una riduzione dell'energia complessiva immagazzinabile.

La *velocità di carica/scarica* è un parametro operativo cruciale per la caratterizzazione ed il testing delle batterie. Esso è espresso in termini di C-Rate, ovvero la corrente necessaria per ottenere una carica o scarica completa in un determinato intervallo di tempo - 1C se la carica/scarica completa avviene in 1h, 2C se la carica/scarica completa avviene in 1/2 h e così via -.

- *La capacità specifica* (mAh g⁻¹): identifica la quantità di carica che può essere immagazzinata dall'elettrodo per unità di massa di materiale attivo.

$$C_{\text{specifica}} = \frac{1}{m} \int_0^{\Delta t} I(t) dt \quad (1.1)$$

dove m è la massa dei materiali attivi (in grammi), $I(t)$ la corrente applicata (in ampere) e Δt il tempo di carica/scarica (in secondi).

- *L'energia specifica* (W h g⁻¹) misura il lavoro utile erogabile dalla cella per unità di massa. Essa è determinata valutando l'area sottesa dalla curva tensione-tempo a corrente costante.

$$E_{\text{specifica}} = \frac{1}{m} \int_0^{\Delta t} V(t) I dt \quad (1.2)$$

dove V è il potenziale a capi degli elettrodi in un intervallo di tempo.

- *La potenza specifica* (W g⁻¹) di una batteria è, invece, definita come la quantità di energia immagazzinata che può essere utilizzata istantaneamente per unità di massa.

$$P_{\text{specifica}} = \frac{1}{m} \frac{\int_0^{\Delta t} V(t) I dt}{\int_0^{\Delta t} dt} \quad (1.3)$$

- *L'Efficienza Coulombica* è il rapporto percentuale tra la carica trasferita durante la scarica di una cella ad un determinato ciclo e la relativa carica trasferita durante il processo di carica, secondo la formula:

$$CE = 100 \cdot \frac{C_{\text{scarica}}}{C_{\text{carica}}} \quad (1.4)$$

Questo termine quantifica la reversibilità delle reazioni elettrochimiche, identificando la presenza di reazioni collaterali che comportano perdite di efficienza.[8]

- *Tensione di circuito aperto (Voc)*: indica il valore tensione misurato tra i due elettrodi in assenza di passaggio di corrente. Questo parametro è indicativo dello stato di carica (SOC) a riposo della cella. È possibile stimare il valore di V_{oc} attraverso una differenza tra i potenziali chimici di anodo e catodo, dove e è la carica elettrica.

$$V_{oc} = \frac{\mu_{\text{anodo}} - \mu_{\text{catodo}}}{e} \quad (1.5)$$

Una cella può essere assemblata in quattro diverse configurazioni: coin, cilindrica, prismatica oppure pouch.

La coin cell, è una batteria ricaricabile di piccole dimensioni e forma cilindrica piatta, simile a una moneta. Viene comunemente usata in test di laboratorio per studiare nuovi materiali per elettrodi ma la si può anche ritrovare in dispositivi elettronici di piccole dimensioni. Le prestazioni ottenibili in questa configurazione sono generalmente inferiori alle altre. La configurazione cilindrica è caratterizzata da strati alternati dei due elettrodi e del separatore, sigillati all'interno di un supporto metallico di forma cilindrica. Questa configurazione è caratterizzata da un'ottima stabilità meccanica e buone energie specifiche, questo sistema consente inoltre di implementare strategie per una maggiore sicurezza per limitare fenomeni di abuso che possono portare a problematiche legate alla sicurezza dei dispositivi. Un lato negativo di questa configurazione è però una scarsa densità di impacchettamento rispetto alle altre configurazioni. Le batterie prismatiche sono sigillate all'interno di una struttura in metallo con una forma a parallelepipedo. Dal punto di vista della manifattura, sono sistemi più complessi da produrre rispetto alle cilindriche ma migliorano considerevolmente la densità di impacchettamento rispetto alle cilindriche, consentendo il raggiungimento di elevate densità di energia volumetriche. Le celle pouch sono, infine, una sottocategoria di celle prismatiche caratterizzate da prestazioni generalmente migliori, consentono di costruire celle con una più elevata densità energetica ma risultano inferiori in termini di sicurezza rispetto alle altre tipologie. Le pouch sono le celle generalmente impiegati negli smartphone. [9]

In ambito di accumulo energetico, sia esso per lo stazionario che per il settore dell'autoveicolo, si assemblano dispositivi con una certa integrazione: alla base ci sono le celle, queste sono successivamente assemblate in moduli che a loro volta costituiscono le componenti del pacco batteria. La Figura 1.2-2 riporta i vari step di integrazione per ottenere un pacco batteria. Il sistema finale risulta altamente complesso e le specifiche configurazioni impiegate per costruirlo ne conferiscono le proprietà finali, consentendo di raggiungere densità energetiche dell'ordine dei kWh kg^{-1} (ordini di grandezza superiori alle energie ottenibili con singole celle).

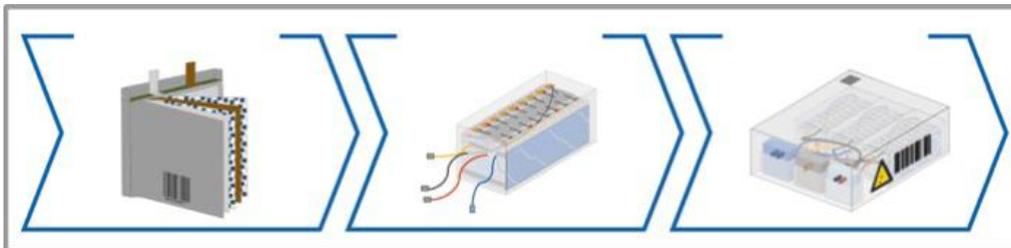


Figura 1.2-2 Schematizzazione fasi di assemblaggio di un pacco batteria: cella (sinistra), modulo (centro), pacco (destra) [10]

Nel seguito sono descritti i principali elementi di una cella agli ioni di litio e i principali materiali impiegati.

2. Tecnologia Litio-Ione: Stato dell'Arte

2.1. Elettrodi

Un elettrodo, sia esso anodico o catodico, in termini generali è realizzato in forma di materiale composito attraverso la miscelazione di tre categorie di materiali: materiale attivo, binder e additivo conduttivo; questi sono successivamente depositati sottoforma umida di slurry su un collettore di corrente.

Il materiale attivo è il componente di un elettrodo che prende parte alle reazioni di ossido-riduzione dell'elettrodo.

Questi fenomeni si verificano attraverso specifici meccanismi elettrochimici. L'inserzione/intercalazione è il meccanismo più comune nei materiali attivi per elettrodi attualmente in commercio. Nel meccanismo di intercalazione, lo ione litio si inserisce all'interno degli interstizi presenti all'interno delle strutture cristalline della specie ospite. L'estensione del concetto di intercalazione a strutture tridimensionali non stratificate, come spinelli (es. $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}]_2\text{O}_4$, LNMO) e olivine (es. LiFePO_4 , LFP), prende il nome di inserzione. L'intercalazione è il termine specifico che identifica l'inserimento dello ione litio all'interno di interstizi inter-lamellari di strutture cristalline stratificate. Esempi di materiali di questo tipo sono la grafite come materiale anodico e ossidi di metalli di transizione del tipo LiMO_2 per la componente catodica. Il fenomeno è altamente reversibile e comporta una variazione minimale della struttura cristallina del materiale. Rispetto alle altre tipologie di meccanismi, l'elevata reversibilità della reazione garantisce una buona stabilità in fase di ciclazione ma la capacità della cella risulta fortemente dipendente dalla concentrazione di siti interstiziali presenti e dalla dimensionalità dei canali di diffusione ionica (1D, 2D, 3D) specifici per la struttura in questione. [11,12]

Al contrario, nei meccanismi di conversione e alligazione si verificano modifiche strutturali più importanti che impattano negativamente sulla stabilità meccanica del materiale attivo e di conseguenza sulla reversibilità del processo. Nel caso della conversione il litio forma un nuovo composto con il materiale attivo ospite sostituendosi a uno degli elementi in struttura. Nel meccanismo di alligazione, invece, interagisce con il materiale attivo formando una lega; causando una notevole espansione volumetrica che è spesso critica per la stabilità meccanica del materiale attivo. Tipici materiali di questa categoria sono il silicio e lo stagno, per il silicio infatti la variazione volumetrica arriva a circa il 300% del volume iniziale provocando la frattura del materiale e perdita delle prestazioni meccaniche che garantiscono la stabilità dell'elettrodo con conseguente riduzione della durata della batteria dopo pochi cicli di carica e scarica. Entrambi i processi offrono delle capacità specifiche notevolmente superiori rispetto all'intercalazione/inserzione ma le modifiche strutturali che intrinsecamente apportano risultano critiche per la stabilità strutturale degli elettrodi. Per completezza la Figura 2.1-1 confronta le prestazioni di diverse classi di materiali utilizzati per gli elettrodi (anodi e catodi) nelle batterie al litio. Per queste ragioni il compromesso in termini di prestazioni e stabilità, offerto dai meccanismi di intercalazione/inserzione è attualmente preferito in applicazioni commerciali. [11,13]

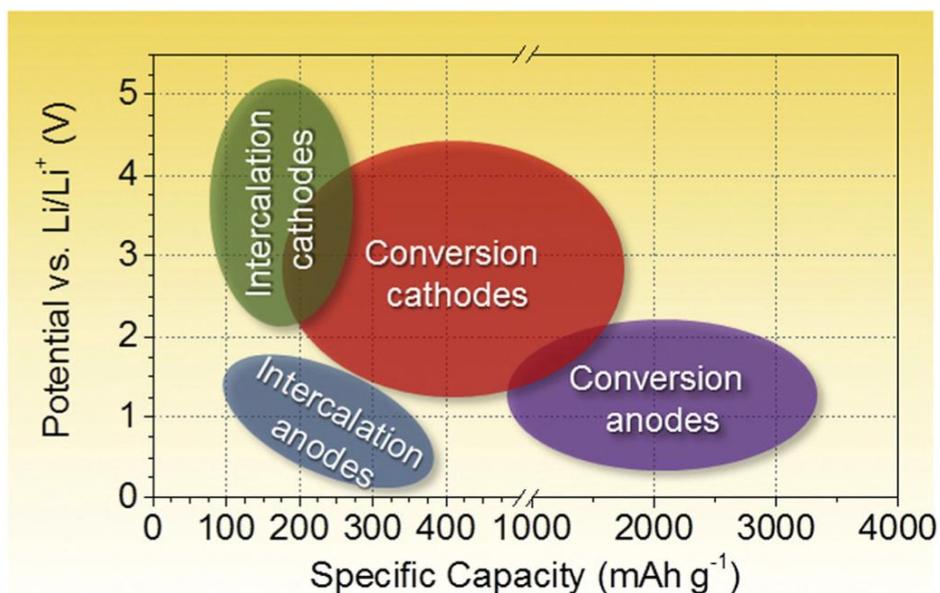


Figura 2.1-1 Panoramica dei potenziali di scarica e capacità specifica di materiali anodici e catodici con diverso meccanismo di interazione con lo ione litio [11]

Nel seguito sono riportati i principali materiali attivi impiegati nelle attuali batterie litio-ione.

Materiali attivi per l'anodo

Nel corso degli anni, sono stati molti i materiali investigati per la produzione di elettrodi anodici per batterie litio-ione. L'interesse è sorto dalla necessità di sostituire il litio metallico a causa delle problematiche legate alla sicurezza e al costo di quest'ultimo, che ne hanno inizialmente limitato la commercializzazione.

I materiali carboniosi sono stati tra i primi materiali impiegati come anodi nelle LIBs. In particolare, la grafite è ad oggi il materiale commercialmente dominante a livello globale, grazie alle proprietà specifiche di questo materiale. [14]

L'attività elettrochimica della grafite la si deve alla caratteristica struttura cristallina stratificata costituita da una stratificazione di piani di grafene, configurazione che consente l'intercalazione di ioni litio durante la carica della cella con un rapporto di 1 Li⁺ ogni 6 atomi di carbonio.

La grafite è caratterizzata da una capacità specifica di ~370 mAh g⁻¹, un'elevata conducibilità elettrica, un'eccellente reversibilità in ciclazione e una relativamente bassa espansione volumetrica pari a circa il 10% del volume iniziale in seguito all'intercalazione di ioni litio. Queste caratteristiche conferiscono una buona stabilità dell'elettrodo in condizioni operative consentendone una vita operativa maggiore. Il materiale presenta, inoltre, una bassa differenza di potenziale, ~0.1V nei confronti della coppia di riferimento Li/Li⁺. Questo basso valore di tensione permette di raggiungere potenziali operativi elevati quando accoppiato con i tradizionali catodi LiBs. Tuttavia, l'anodo di grafite, a causa del basso potenziale, interagisce elettrochimicamente con l'elettrolita liquido tradizionale originando sulla superficie delle particelle di grafite uno strato di interfase, denominato *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), che agisce da strato protettivo verso ulteriori processi degradativi dell'elettrolita. La presenza dello strato di interfase che si forma sulla superficie delle particelle di grafite, consuma parte del materiale attivo e dell'elettrolita, causando il consumo irreversibile di ioni di litio ma migliorando la stabilità dell'elettrodo nei successivi cicli. [15]

Tra gli svantaggi relativi l'impiego di grafite come materiale anodico, vi è il processo di invecchiamento delle celle, dovuto principalmente al fenomeno del *lithium plating*, caratterizzato dalla crescita di litio metallico sulla superficie dell'elettrodo. Tale fenomeno è un effetto dipendente dal C-rate e dalla temperatura e come conseguenze principali, può provocare la crescita incontrollata dello strato di SEI e può portare alla crescita di dendriti di litio metallico con il rischio di dar luogo a cortocircuiti all'interno della cella. [15]

La ricerca si è successivamente estesa ad altri materiali anodici a base carboniosa come i "carboni duri", materiali costituiti da grani disordinati grafitici di ridotte dimensioni. Questi presentano difettosità intrinseche, le quali fungono da percorso preferenziale per la diffusione ionica del Li⁺, consentendone l'accumulo e garantendo una buona capacità (~300mAh g⁻¹). Tuttavia, questi materiali sono affetti da una bassa efficienza coulombica e da una bassa ciclabilità a causa della formazione dello strato SEI più spesso e meno stabile rispetto alla grafite. Un'ulteriore classe di materiali anodici sono i composti a base di Titanio, proposti come alternative agli anodi carboniosi per risolvere la problematica principalmente legate al plating del litio, e, dunque, migliorare la stabilità e la sicurezza della cella. [16]

Il titanato di litio, Li₄Ti₅O₁₂ o LTO, è un ossido con struttura di tipo spinello. Gli ioni di litio si inseriscono/de-inseriscono dalla struttura dell'LTO mediante il meccanismo elettrochimico di inserzione, il quale comporta per il materiale in questione una variazione volumetrica pari a circa 0.2%, esigua se comparata con i valori che si ottengono con la grafite o altri materiali anodici. Questa caratteristica riduce l'entità dell'isteresi della tensione nel profilo carica-scarica garantendo in questo modo un'eccellente reversibilità dei processi di litiazione e de-litiazione. Con riferimento al potenziale redox dell'elettrodo, questo materiale opera a un potenziale più elevato (~1.55V vs. Li⁺/Li) rispetto alla grafite. Questa caratteristica comporta numerosi vantaggi; è migliorata la stabilità nei confronti dell'elettrolita, questo comporta l'assenza dello strato SEI; inoltre si riduce il rischio di formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo, migliorando la sicurezza del dispositivo. [17] La principale criticità del materiale è, però, dovuta alle ridotte prestazioni in termini di densità energetiche a causa dell'elevato potenziale redox e capacità pratiche ottenibili che si attestano intorno ai 160 mAh g⁻¹, ben al di sotto della capacità offerta dalla grafite. [18]

Il silicio è un materiale che ha destato l'interesse della comunità scientifica in quanto, essendo un materiale che sfrutta il meccanismo di alligazione durante il processo redox, mostra capacità specifiche estremamente elevate che possono raggiungere ~4000mAh g⁻¹. Tuttavia, la reazione elettrochimica provoca una variazione volumetrica dell'ordine del 300% rispetto al volume iniziale e può portare in breve tempo alla frattura dell'elettrodo. [12] La conseguenza è una inadeguata stabilità e un'operabilità delle celle. Inoltre, è un materiale caratterizzato da una ridotta conducibilità elettrica che ne impediscono l'utilizzo come materiale anodico in forma pura. Pertanto, una delle strategie proposte e adottate è l'impiego del silicio in combinazione con la grafite o altri materiali carboniosi conduttivi per la creazione di compositi. Grazie all'elevata capacità esibita dal materiale esso può essere miscelato sia in forma pura, Si, sia dopo parziale ossidazione superficiale, SiO_x, ottenendo un materiale composito C/Si o C/SiO_x con prestazioni migliorate in termini di capacità pur mantenendo una variazione strutturale intermedia. L'impiego dell'SiO_x è al momento il più promettente in quanto il materiale, preso singolarmente, mostra una minor entità della deformazione strutturale rispetto al silicio puro pur mantenendo una capacità specifica superiore a 1000 mAh g⁻¹. [19]

Materiali attivi per il catodo

Nei catodi, il materiale che funge da componente attiva nelle reazioni di ossido-riduzione deve rispettare determinati requisiti:

- Elevata capacità specifica e/o Potenziale vs Li⁺/Li elevato
- Conducibilità ionica ed elettronica

- Stabilità termica e strutturale
- Basso impatto ambientale
- Basso costo

Ovviamente è richiesto che i fenomeni di litiazione/de-litiazione siano reversibili e che causino una bassa variazione volumetrica, per questo i principali materiali utilizzati al giorno d'oggi appartengono alla classe dei materiali di inserzione/intercalazione.

Storicamente, il primo materiale impiegato come catodo in batterie al litio fu il disolfuro di titanio, TiS_2 . Questo materiale fu per la prima volta impiegato dal premio Nobel Whittingham negli anni '70 che per primo dimostrò la reazione di intercalazione di ioni litio in un sistema $Li-TiS_2$. La struttura stratificata del composto consente l'intercalazione all'interno degli spazi interlamellari della struttura cristallina garantendo l'elevata reversibilità della reazione elettrochimica. [13]

In seguito alle problematiche relative alla presenza di Litio metallico come anodo e la sostituzione con la grafite, fu necessario sviluppare materiali catodici innovativi spostando il focus verso gli ossidi di metalli di transizione contenenti litio come specie ospite, detti anche LTMO (Lithium Transition Metal Oxides).

I catodi LTMO per batterie agli ioni di litio sono generalmente suddivisi in relazione alla loro struttura cristallina: layered, spinelli, olivine.

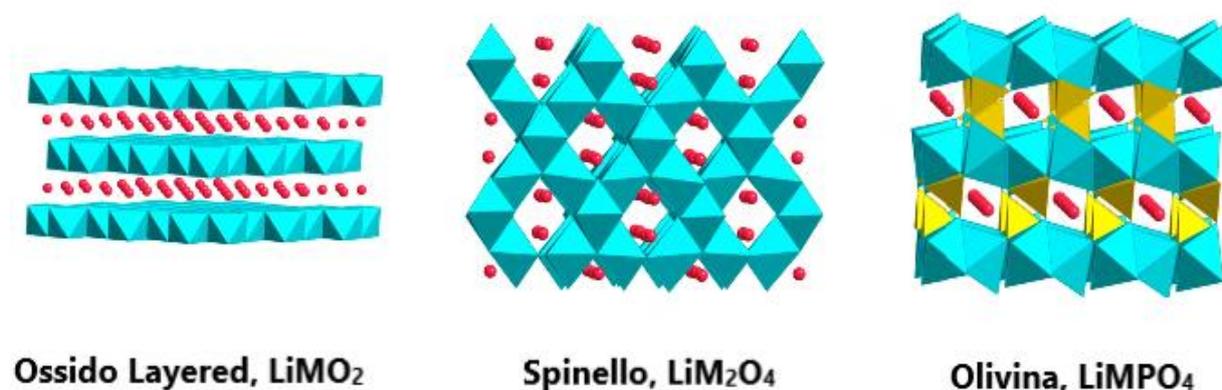


Figura 2.1-2 Confronto tra le strutture cristalline di tre principali tipi di materiali catodici per batterie agli ioni di litio [11]

Gli ossidi a strati (o "layered"), sono solidi cristallini con formula generale $LiMO_2$ (con $M = Co, Mn$ e/o Ni), che presentano una struttura del tipo $\alpha-NaFeO_2$, di simmetria romboidale e con gruppo spaziale $R-3m$. L'arrangiamento strutturale è dato dagli ioni ossigeno che si dispongono in un reticolo cubico a facce centrate, con i cationi Li^+ ad occupare i siti ottaedrici tra piani. La struttura è quella che tra le tre tipologie presenta la maggiore densità cristallografica e di conseguenza una maggiore densità energetica. [20]

L'ossido di litio cobalto, $LiCoO_2$ o LCO, utilizzato come catodo delle prime LIBs prodotte da Sony fu il primo ossido a strati commercializzato con successo. Nel materiale il meccanismo di litiazione è l'intercalazione di ioni litio, il quale si inserisce all'interno dei siti interstiziali ottaedrici del cristallo. Il cobalto si presenta in questa struttura sottoforma di ione trivalente, Co^{3+} , ed in seguito alla reazione di ossidazione, si ossida a Co^{4+} , pertanto Co^{3+}/Co^{4+} costituisce la coppia redox e il cui potenziale si attesta a $\sim 4V$ vs Li^+/Li . Tale materiale catodico ha trovato larga applicazione, essendo stato il materiale

catodico impiegato nelle prime batterie LIBs commercializzate. Questo lo si deve alle buone prestazioni in termini di capacità teorica ($\sim 274 \text{ mAh g}^{-1}$) seppur la capacità pratica risulta limitata ($\sim 140 \text{ mAh g}^{-1}$) a causa di limitazioni del materiale attivo di intercalare litio sopra una certa soglia. [13] Pur dimostrando ottime densità energetiche e stabilità ad elevati C-rates, la presenza del cobalto in questi materiali ha spinto la comunità scientifica a ricercare materiali catodici alternativi con proprietà elettrochimiche simili o superiori. I sistemi che maggiormente hanno raccolto interesse sono caratterizzati dalla presenza di elementi come il Nichel, il Manganese o sistemi polianionici - contenuti il gruppo XO_4^{3-} con $\text{X}=\text{P}, \text{S}, \text{Si}$, ecc..

La parziale sostituzione del cobalto con altri metalli permette di migliorare la stabilità complessiva della struttura e garantire performance adeguate. Da qui nascono le strutture $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ dove $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ e/o Al in vari rapporti, di cui verranno brevemente introdotte le principali.

Il $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, o NCA, prevede la presenza del cobalto e dell'alluminio nelle posizioni reticolari del nichel. Alluminio e del cobalto migliorano la resistenza del materiale alla transizione strutturale ad alte temperature e ne migliora le prestazioni elettrochimiche. La capacità pratica offerta da questo materiale è di circa 190 mAh g^{-1} , e un potenziale operativo di circa 3.7V , con performance migliori anche ad alti C-rate, rispetto LCO. La stabilità termica del materiale risulta comunque modesta e si evidenzia una rapida diminuzione della capacità in ciclazione lunga.

Il $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$, o NMC, rappresenta una serie di composti contenenti la terna di metalli di transizione nichel, cobalto e manganese in varie proporzioni. È uno dei catodi per batterie agli ioni litio di maggior successo grazie al compromesso tra i punti di forza dei metalli costituenti questa struttura complessa. Il Nichel consente di raggiungere elevate capacità teoriche grazie alla reazione di ossido riduzione che coinvolge la coppia $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$. Il manganese, presente nella forma Mn^{4+} , non partecipa alle reazioni di ossido-riduzione ma migliora la stabilità complessiva sia da un punto di vista strutturale sia da un punto di vista termico. Il cobalto, infine, ha il compito di stabilizzare la struttura bidimensionale del cammino di diffusione ionica del materiale e consente di inibire parzialmente un "cation mixing" tra gli ioni Li e gli ioni Ni, inoltre garantisce una migliore stabilità di ciclazione e conducibilità ionica ed elettronica. I composti NMC ad alto contenuto di Ni sono caratterizzati da capacità superiori ad altri composti, che raggiungono nel caso di contenuto di Ni ~ 0.9 è possibile raggiungere capacità di $\sim 230 \text{ mAh g}^{-1}$. [8, 21]

Come il cobalto, tuttavia, anche il nichel è un materiale di scarsa disponibilità sul suolo terrestre, come evidenziato in 2.1-3.

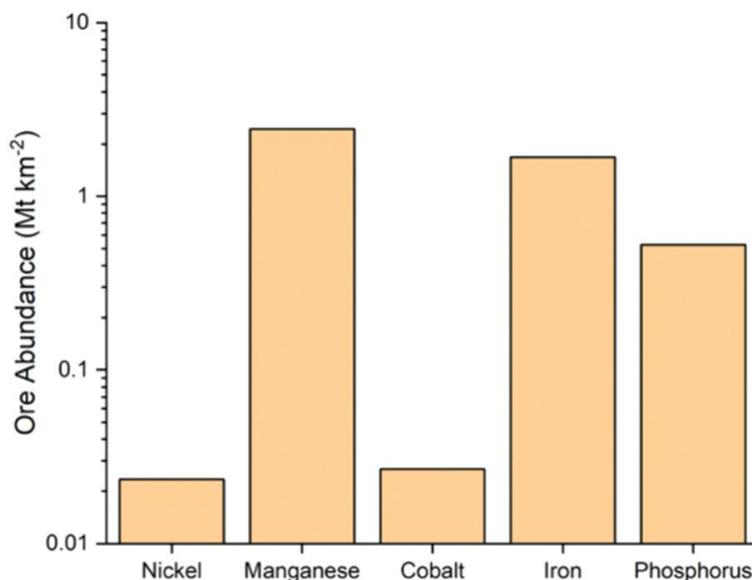


Figura 2.1-3 Abbondanza areale dei minerali contenenti elementi chiave per la produzione di materiali attivi di batterie litio-ione. [21]

A causa di questo, l'interesse verso catodi performanti ed al contempo a basso costo e basso impatto ambientale, ha spinto la ricerca a concentrarsi anche su materiali contenenti elementi dalla maggior disponibilità come il manganese, ferro e/o fosforo.

Le strutture di tipo olivina, con formula generale LiMPO_4 (con M = uno o più metalli di transizione), stanno ricevendo un interesse crescente come catodo in applicazioni EV e, tra i materiali di questa categoria, il LiFePO_4 è sicuramente maggiormente studiato. Il litio ferro fosfato LiFePO_4 , anche detto LFP, è un composto costituito da un reticolo hcp leggermente distorto, in cui i siti interstiziali ottaedrici sono occupati da ioni Fe e un ottavo dei siti rimanenti occupati da ioni Li. Il materiale risulta attraente per svariate ragioni: è a basso costo, non-tossico ed a basso impatto ambientale. La presenza del gruppo fosfato PO_4^{3-} rallenta, o addirittura inibisce, il rilascio di ossigeno dal catodo anche a temperature elevate conferendo al materiale un'eccellente stabilità termica e una maggiore sicurezza intrinseca. [8] I principali svantaggi si riscontrano nelle limitate prestazioni della cella. La densità energetica è molto bassa, limitata da un basso potenziale operativo ($\sim 3.4\text{V}$), la capacità pratica si attesta a circa 160/170 mAh g⁻¹ e presenta carenti proprietà di conducibilità elettrica e ionica. Sono stati proposti diversi approcci per superare le problematiche relative alle proprietà elettrochimiche, tra cui l'impiego di rivestimenti carboniosi per incrementarne la conducibilità delle particelle, la riduzione delle dimensioni delle particelle alla micro/nanoscala per incrementarne l'area superficiale.

Le strutture a spinello sono caratterizzate da una formula generale LiM_2O_4 dove M = Mn e/o altri metalli di transizione. Questi materiali presentano un cammino di diffusione degli ioni di litio tridimensionale che conferisce ai materiali una maggior capacità ad alti C-rates e una stabilità in ciclazione maggiore rispetto alle altre classi di catodi.

Lo spinello LiMn_2O_4 è un catodo di grande interesse in quanto è un materiale dal basso costo, privo di cobalto e di minor impatto ambientale rispetto ad altre alternative, la struttura a spinello è in aggiunta caratterizzata da percorsi di diffusione tridimensionali migliorando la capacità dell'elettrodo in condizioni operative ad alta intensità. Il potenziale operativo del catodo si posiziona a 4.1V ma la capacità pratica ottenibile è piuttosto bassa ($\sim 110 \text{mAh g}^{-1}$). Inoltre, è riportata una marcata riduzione della capacità a temperature elevate o ad elevati SOC, riconducibile a un effetto che coinvolge lo ione Mn^{3+} noto come reazione di disproporzione di Hunter. L'effetto è ulteriormente accentuato dalla presenza di H^+ presenti nell'elettrolita. [7]

Strutture che offrono potenziali operativi più elevati (intorno a 5V vs Li+/Li) possono essere ottenute mediante la parziale sostituzione del manganese con altri metalli come Ni, Co, Fe, Cr etc. La commercializzazione di questi tipi di catodo è, tuttavia, rallentata dalla formazione di uno strato di interfase tra il catodo e l'elettrolita, detto CEI, instabile causata dall'elevato potenziale degli elettrodi che si posizionano al di fuori della finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrolita.

Il caso più rilevante è lo spinello $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$, o LNMO, materiale caratterizzato dalla parziale sostituzione in rapporto di Ni/Mn = 0.33 avente una capacità specifica teorica di 147 MAh g⁻¹ e il cui potenziale si attesta a 4.7 V, il quale mostra migliori performance rispetto al predecessore LMO. Ulteriori dettagli sulla struttura e caratteristiche verranno discussi in una sezione dedicata. [23]

Per riassumere, in figura 7.2-3 è riportata una tabella di confronto tra i principali materiali attivi catodici.

Code	Stoichiometry	Structure type	SG	Practical specific capacity (mAh g ⁻¹)	Average potential (V vs. Li ⁺ /Li)	Specific energy active material combination (Wh kg ⁻¹)
LFP	LiFePO ₄	phospho olivine	<i>Pnma</i>	165	3.45	379
LFMP	LiMn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄	phospho olivine	<i>Pnma</i>	155	3.90	412
LCP	LiCoPO ₄	phospho olivine	<i>Pnma</i>	150	4.75	492
LCO	LiCoO ₂	layered oxide	R-3m	150	3.90	402
NMC ₁₁₁	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	layered oxide	R-3m	160	3.70	399
NMC ₅₃₂	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	layered oxide	R-3m	165	3.70	407
NMC ₆₂₂	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	layered oxide	R-3m	170	3.70	416
NCA	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	layered oxide	R-3m	188	3.70	445
NMC ₈₁₁	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂	layered oxide	R-3m	190	3.70	448
LNO	LiNiO ₂	layered oxide	R-3m	240	3.75	526
LRLO	Li[Li _{0.2} Ni _{0.2} Mn _{0.6-x} M _x]O ₂	layered oxide	C/m	280	3.75	575
LMO	LiMn ₂ O ₄	spinel	Fd-3m	110	4.10	337
LMNO	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	spinel	<i>I4₁32</i>	140	4.70	464
L ₂ MNO	Li ₂ Ni _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	spinel (tetragonal)	<i>I4₁/amd</i>	280	3.70	567

Figura 2.1-4 Comparazione delle principali proprietà elettrochimiche di materiali attivi catodici. Estratta da [24]

Binder

Il legante, o binder, è una componente dell'elettrodo considerata elettrochimicamente inerte, non partecipando alle reazioni di ossido-riduzione. Il binder assolve all'essenziale compito di garantire la coesione tra il materiale attivo, l'additivo conduttivo, il collettore di corrente e l'elettrolita all'interno dell'elettrodo, impattando sulla stabilità operativa e sull'integrità strutturale ed indirettamente sulle prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo.

Tra i binder maggiormente impiegati è sicuramente da menzionare il polivinilidene fluoruro (PVDF). Il PVDF – con struttura chimica mostrata in 2.1-5. - è un polimero semicristallino impiegato in maniera estensiva nell'industria manifatturiera grazie ad eccellenti proprietà di adesione che migliora l'integrità strutturale dell'elettrodo. Il materiale esibisce, in aggiunta, buona inerzia termica, chimica ed elettrochimica che migliorano la vita in esercizio dell'elettrodo anche a temperature relativamente elevate e garantiscono la compatibilità con una vasta gamma di elettroliti acquosi e non. [25]

Per poter essere impiegato come binder e quindi per essere implementato nello slurry, il PDVF deve essere disciolto in un solvente organico, tipicamente N-metil-2-pirrolidone (NMP) o la dimetilformaldeide (DMF). Questi solventi sono altamente volatili e generalmente tossici, la cui manipolazione in elevate concentrazioni richiede l'impiego di sistemi di sicurezza ad hoc per evitare la contaminazione degli ambienti.

Il PDVF mostra una certa propensione al fenomeno del rigonfiamento (swelling), interagendo con l'elettrolita e provocando una variazione di volume dell'elettrodo. Il fenomeno di rigonfiamento consente un ottimale contatto tra le varie componenti dell'elettrodo e l'elettrolita, tuttavia, uno swelling incontrollato, può portare a variazioni eccessive del volume dell'elettrodo con conseguente stress meccanico, e inficiare sulla stabilità alla ciclazione sul lungo termine. [26]

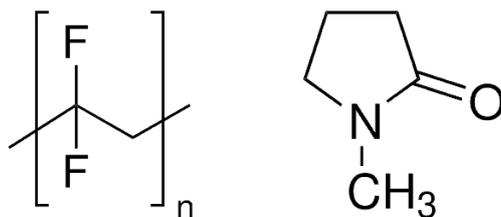


Figura 2.1-5 Formule chimiche del polivinilidenfluoruro (PVDF) ed N-metilpirrolidone (NMP) [S1, S2]

Tra i limiti intrinseci del PVDF c'è la minore conducibilità ionica del materiale, se comparato con altri leganti polimerici. Inoltre, è noto che il materiale tende a decomporre in presenza di umidità residua nella cella portando alla formazione di un deposito di fluoruro di litio, LiF, che può limitare la vita utile degli elettrodi, con ripercussioni su stabilità e sicurezza della cella. [25]

Inizialmente impiegato come binder per entrambi gli elettrodi, il PVDF è stato progressivamente sostituito da alternative più eco-compatibili nel processo di produzione di anodi contenenti grafite. Tra i materiali alternativi al PVDF va menzionata la carbossimetilcellulosa (CMC), derivato della cellulosa naturale, che ad oggi è il materiale per formulazioni a base acquosa di maggior impiego. Infatti, la CMC grazie alla presenza dei gruppi carbossimetili (-CH₂-COOH) mostra una buona solubilità in acqua e ottime proprietà adesive, nonché proprietà meccaniche superiori rispetto al PVDF. [27]

La CMC è generalmente impiegata sotto forma di sale sodico, la presenza di ioni sodio migliora ulteriormente la solubilità neutralizzando il carattere acido della CMC pura. Di ulteriore interesse è la capacità della CMC di interagire con l'elettrolita formando un layer superficiale che protegge l'elettrodo e migliora la stabilità della cella e la sicurezza del dispositivo.

Tipicamente la CMC viene combinata con la gomma stirene-butadiene (SBR) per sopperire alla maggior fragilità del legante naturale, non ottimale soprattutto negli anodi. Il binder ottenuto presenta una maggiore elasticità ed una adesione migliorata tra il rivestimento ed il collettore di corrente, garantendo maggiore integrità strutturale nel tempo. [28]

L'impiego su larga scala di binder acquosi è tuttora ancora molto marginale. In particolare, nel processo di manifattura degli elettrodi catodici, la coppia polimero-solvente PVDF ed NMP è ancora dominante a causa delle problematiche relative alla stabilità in ambiente acquoso tipico dei materiali attivi catodici.

2.2. Elettrolita

L'elettrolita è una componente di fondamentale importanza all'interno di una cella in quanto svolge la duplice funzione di carrier permettendo un trasporto efficace degli ioni Li⁺ tra anodo e catodo e al contempo fornendo isolamento elettronico. Per queste ragioni l'elettrolita ha un grosso impatto sulle proprietà elettrochimiche finali della cella e sul trasporto ionico del litio attraverso reazioni all'interfaccia con gli elettrodi. [29]

I requisiti chiave che un elettrolita deve soddisfare sono [8]

- Presentare una finestra di stabilità elettrochimica sufficientemente larga
- Esibire al contempo una eccellente conducibilità degli ioni litio ($>10^{-4}$ S cm⁻¹) ed una ridotta conducibilità elettronica ($<10^{-10}$ S cm⁻¹)
- Garantire una elevata stabilità termica nell'intero range di temperature ambientali (-40 °C < T < 60 °C)
- Garantire stabilità chimica nei confronti degli elettrodi
- I solventi impiegati devono essere possibilmente non infiammabili e non tossici

- avere un costo ridotto

La finestra di stabilità indica la differenza di livello energetico tra HOMO e il LUMO dell'elettrolita. Affinché si lavori all'interno della finestra di stabilità elettrochimica, i potenziali di anodo e catodo devono rispettivamente essere maggiori dell'HOMO e minori del LUMO. [21,24]

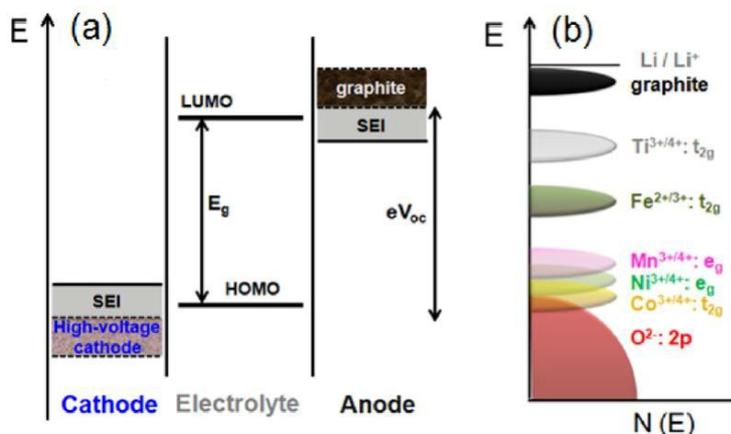


Figura 2.2-1 Diagramma energetico di una cella Li-ione: a sinistra, la finestra di stabilità dell'elettrolita tra i potenziali di anodo e catodo; a destra, la scala dei potenziali redox per diversi cationi metallici. [21]

L'impiego di elettrodi che presentano un potenziale al di fuori di questo range, approssimativamente <1V per gli anodi e >4.6V per i catodi, comporta la riduzione/ossidazione dell'elettrolita con conseguente formazione di prodotti di degradazione dell'elettrolita. Il fenomeno è rilevante nel caso degli anodi, in particolare nel caso della grafite. Il SEI, solid-electrolyte interphase, è uno strato sottile passivante che si forma sull'anodo di grafite nei primi cicli carica/scarica, i cosiddetti cicli di formazione della cella. Lo strato di interfase è tipicamente costituito da composti di degradazione dell'elettrolita come (CH₂OCO₂Li)₂, ROCO₂Li, LiF, ecc.. Il verificarsi di tale processo comporta una perdita irreversibile di ioni litio, che reagiscono con i prodotti di decomposizione; tuttavia, la presenza di questo film passivante migliora, da un lato la stabilità dell'elettrodo e al contempo blocca un'ulteriore degradazione dell'elettrolita spostando il potenziale degli elettrodi all'interno della finestra di stabilità, come evidenziato in Figura 2.2-1. Per la grafite è particolarmente rilevante in quanto riduce il fenomeno del *lithium plating* [30]

Gli elettroliti liquidi sono attualmente la classe dominante a livello commerciale; sono caratterizzati da un'elevata conducibilità ionica (~10 mS cm⁻¹), bassa conducibilità elettronica ed un miglior contatto interfacciale tra materiale attivo ed elettrolita grazie alla possibilità di penetrare nelle porosità dell'elettrodo. Un elettrolita liquido è un sistema multicomponente costituito da un sale ionico contenente litio disciolto in uno o in una miscela solventi ed additivi. L'esaffluorofosfato di litio, o LIPF6, è il principale sale conduttivo impiegato in elettroliti per batterie al litio ed è generalmente disciolto in una miscela di solventi polari. Commercialmente si tende a utilizzare come solventi gli esteri carbonati ciclici come EC (carbonato di etilene), DMC (dimetilcarbonato) e/o EMC (etil metil carbonato). È generalmente preferita una miscela di solventi rispetto al singolo rendendo poiché questa garantisce una migliore stabilità termica e al contempo il trasporto degli ioni di litio. Esistono numerose alternative a questa classe di solventi, tra cui gli eteri, i solfoni e i nitrili che si presentano come soluzioni migliori in termini di sicurezza seppur le prestazioni e la stabilità di questi composti sono generalmente inferiori. [31]

È possibile migliorare alcune proprietà specifiche della formulazione elettrolitica senza modificare le componenti principali mediante l'aggiunta in piccole quantità di additivi (inferiori al 10% in peso).

Molti studi hanno dimostrato l'importanza di additivi sacrificali, tra cui il carbonato di vinilene (VC) e il carbonato di fluoroetilene (FEC), il cui meccanismo di degradazione porta alla formazione di uno strato di interfase artificiale salvaguardando l'elettrolita e migliorando la stabilità in ciclazione della cella. Altre tipologie di additivi di rilevanza sono quella dei cosiddetti additivi "redox shuttle", i quali fungono da protezione contro il sovraccarico, e gli additivi ritardanti di fiamma, che migliorano la sicurezza di formulazioni contenenti specie infiammabili come l'EMC e il DMC. [24]

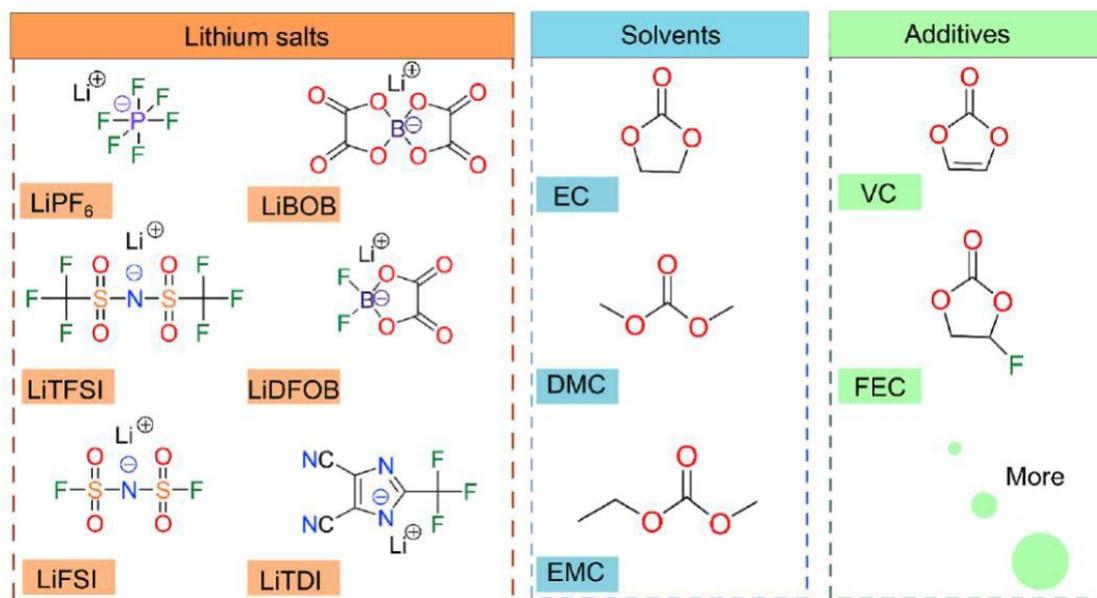


Figura 2.2-2 Strutture chimiche dei principali composti impiegati allo stato dell'arte attuale nelle formulazioni elettrolitiche: Sali di litio, sinistra, Solventi, centro e Additivi, destra. [24]

Un elettrolita liquido, tuttavia, non possiede caratteristiche tali da impedire il contatto, e conseguente cortocircuito, tra i due elettrodi ed è perciò richiesto l'uso di una membrana microporosa, detta separatore, che svolga tale compito ed al cui interno l'elettrolita possa penetrare e gli ioni di litio migrare tra i due elettrodi.

Gli elettroliti solidi, organici o inorganici, sono una classe alternativa alle formulazioni liquide. L'impiego di questi materiali in batterie consente l'utilizzo di litio metallico all'anodo mantenendo una buona stabilità in ciclazione inibendo anche la crescita di dendriti di litio grazie alla rigidità offerta dalla struttura. Infatti, rispetto alla controparte liquida, questa classe di elettroliti offre una maggiore sicurezza grazie al supporto meccanico garantito e non richiede l'uso di un separatore; in aggiunta, è possibile ottenere densità energetiche maggiori e una più estesa finestra di stabilità termica operativa.

L'impiego di questa classe di elettroliti è tuttavia ancora limitato dalla conducibilità ionica esibita nel range di temperatura ambientale e da criticità relative al contatto tra i materiali costituenti l'elettrodo e l'elettrolita, impattando negativamente sulle prestazioni complessive della cella. [30]

2.3. Stato dell'Arte sulla Manifattura degli elettrodi

La manifattura degli elettrodi è un aspetto cruciale all'interno del processo di produzione di una batteria. L'immagine proposta in Figura 2.3-1 sintetizza le operazioni che compongono il processo di manifattura degli elettrodi. I passaggi sono i medesimi sia per anodo e catodo.

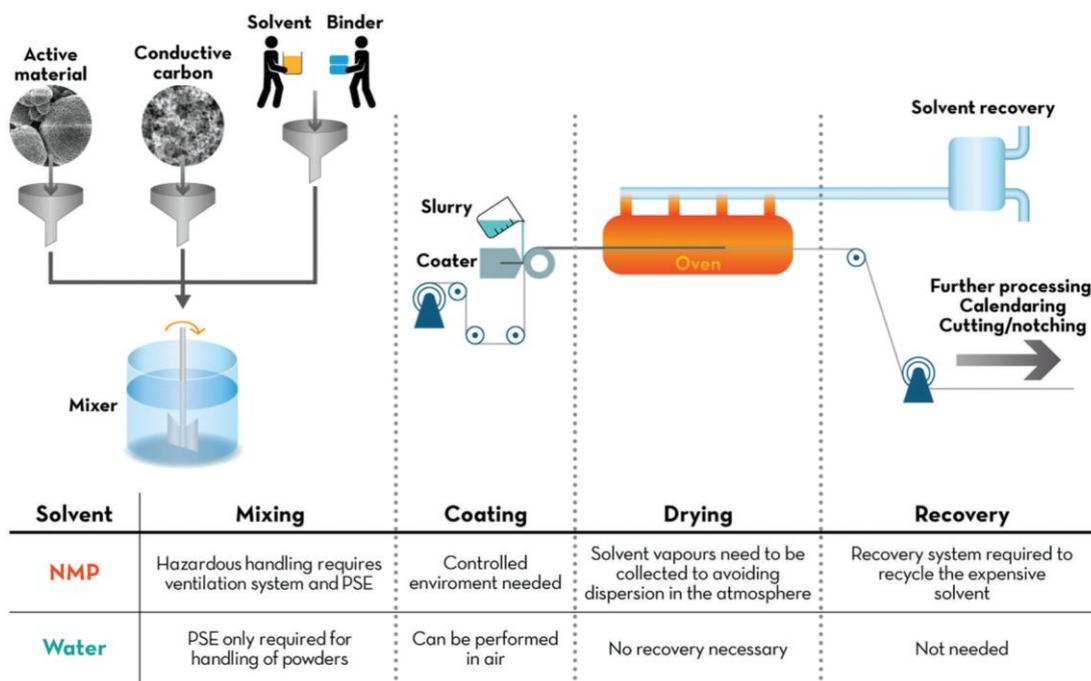


Figura 2.3-1 Riepilogo delle fasi che compongono la manifattura di elettrodi per LIBs [32]

Come precedentemente menzionato, un elettrodo è costituito da quattro componenti principali: materiale attivo, AM, materiale conduttivo, CM, e binder depositati su un collettore di corrente. L'impiego di additivi può essere utile per migliorare proprietà specifiche dell'elettrodo, ad esempio le proprietà relative alla sicurezza e processabilità dello *slurry*, anche se generalmente l'aggiunta di questi composti può incidere negativamente sulle prestazioni finali dell'elettrodo e il loro utilizzo deve essere ridotto a piccole quantità.

La sequenza di step che conduce alla produzione di un elettrodo prevede: [9]

- Preparazione dei materiali

È una fase importante per elettrodi che impiegano solventi organici in quanto prima della pesata si deve assicurare un controllo dei valori di umidità dei materiali al di sotto di 200ppm eseguendo un'asciugatura in vuoto. La presenza di acqua, infatti, comporterebbe reazioni collaterali irreversibili con conseguente degradazione dell'elettrolita e degli elettrodi e la formazione di gas all'interno della cella in seguito a queste reazioni. Non è previsto questo passaggio in caso di elettrodi che usano l'acqua come solvente.

- Miscelazione dei materiali

L'obiettivo di questo step è l'ottenimento di uno *slurry* che non presenti aggregati di polveri all'interno e sia il più omogeneo possibile. La definizione di un protocollo di miscelazione ottimale e la scelta della strumentazione adeguata impattano in maniera sostanziale sulla qualità finale del prodotto. Dalla letteratura si evince che miscelare in una prima fase la soluzione di binder e additivo conduttivo e con una seconda miscelazione aggiungere il materiale attivo, consente l'ottenimento di uno *slurry* con un comportamento di tipo gel. Viceversa, miscelare inizialmente le componenti solide, materiale attivo e additivo conduttivo, e successivamente inglobarle nella soluzione contenente il binder comporta la formazione di uno *slurry* che presenta un denso strato di binder/CM sulle particelle di AM, impattando negativamente sulle proprietà elettrochimiche del prodotto. [33]

Le proprietà reologiche del composto alla fine della fase di miscelazione possono fornire importanti informazioni circa il comportamento per la successiva fase di stesa e la stabilità alla sedimentazione delle particelle costituenti lo slurry.

In caso di formulazioni di elettrodi che impiegano solventi organici, è necessario operare in condizioni di umidità controllata per limitare il verificarsi di reazioni di degradazione dei materiali sensibili ad essa, con riferimento ai materiali contenenti litio che portano a formazione di carbonati, idrossidi e bicarbonati di litio che inevitabilmente causano una rapida degradazione della cella. Inoltre, è pratica comune seguire la miscelazione con uno step di degasaggio che consente di eliminare l'eventuale aria inglobata all'interno dello slurry e riducendo il rischio di bolle che possono formarsi nelle fasi di stesa e asciugatura.

- Deposizione e asciugatura

Lo slurry precedentemente ottenuto viene depositato su un foglio di collettore di corrente. Quest'ultimo è tipicamente un foglio molto sottile di materiale metallico, alluminio per il catodo e rame per l'anodo, il cui spessore si attesta intorno ai 10 micrometri. Esistono diverse tecnologie di stesa come i rivestitori slot-die, a fessura, e doctor blade, a lama. Il sistema slot-die è il sistema commercialmente più comune ed è costituito da una siringa che pompa l'inchiostro all'interno della testa del rivestitore posta al di sopra del piano da rivestire in movimento. Lo spessore ottenuto dalla stesa è definito dalla velocità di flussaggio dello slurry e dalla velocità del piano di stesa, nonché dalle caratteristiche reologiche del composto.

Segue una fase di asciugatura, tipicamente in un forno attraverso la quale il solvente è rimosso. La qualità della stesa è il risultato del complesso bilanciamento tra le proprietà dello slurry e i parametri di stesa ed asciugatura.

- Calandratura e operazioni finali

Generalmente la diffusione di ioni di litio attraverso l'elettrolita liquido è molto maggiore rispetto alla diffusione in fase solida nell'elettrodo in elettrodi sottili. Tuttavia, all'aumentare dello spessore dell'elettrodo la diffusione in fase liquida può comportare alcune limitazioni in termini di performance elettrochimiche. [9] La fase di calandratura permette di ridurre lo spessore dell'elettrodo ad un valore prescelto consentendo, in questo modo, di bilanciare le proprietà dell'elettrodo, tra cui la porosità e la tortuosità dell'elettrodo, e di conseguenza la conducibilità ionica. Questo passaggio consiste nella pressatura degli elettrodi ad una certa temperatura mediante una sistema roll-to-roll. Inoltre, si ottiene una riduzione delle porosità dell'elettrodo aumentando la superficie di contatto tra le varie componenti presenti nell'elettrodo. Si ottengono così elettrodi con una maggiore densità energetica ed una maggiore conducibilità elettronica. La temperatura di calandratura deve essere superiore alla temperatura di transizione vetrosa del binder, in questo modo il processo avviene con una ridotta formazione di stress residui e si migliora la distribuzione delle componenti dei materiali. [34]

I fogli di elettrodo sottoposti allo step di calandratura sono ulteriormente lavorati per ottenere singoli elettrodi con forma e dimensioni richieste dalle specifiche della cella.

2.4. Sostenibilità dei processi di fabbricazione di LIBs e Riciclo

Nel corso degli ultimi anni, la crescente domanda di mercato ha richiesto un aumento dei volumi di produzione di batterie a ioni di litio. Al contempo, è cresciuto di pari passo l'interesse sulla valutazione degli impatti ambientali apportati dai processi di manifattura delle LIBs con particolare attenzione agli aspetti relativi alle materie prime impiegate e al recupero e riciclo dei materiali a fine vita delle batterie.

La tradizionale manifattura degli elettrodi - che per quanto riguarda i catodi è tuttora basata sull'impiego di solventi organici - è un processo costoso ed energivoro. Si stima che l'impatto di questa fase sulla richiesta energetica dell'intero processo di produzione della batteria possa arrivare fino al 60%; a tal riguardo la manipolazione del NMP, o DMF, impiegato per creare gli slurry è lo step più energivoro e richiede, a causa della tossicità e del rischio ambientale, attrezzature specifiche per il recupero dell'NMP evaporato in fase di essiccazione dell'elettrodo. Alle spese già citate si deve aggiungere l'elevato costo delle componenti, 15-18 EUR kg⁻¹ per il PVDF e 120-130 EUR L⁻¹ per l'NMP. Per tali ragioni, la transizione da una manifattura a base di solventi organici verso una manifattura a base acquosa, che impieghi polimeri solubili in acqua, può ridurre considerevolmente le spese di produzione rendendo, al contempo, il processo più sostenibile. [9,35]

Il fine vita delle batterie è un altro tema su cui la ricerca si è concentrata molto negli ultimi anni. I metalli che costituiscono le batterie - Litio, Cobalto, Nichel - sono materie prime critiche, la cui disponibilità di approvvigionamento risulta limitata sul lungo periodo rispetto alla crescente domanda di LIBs. Pertanto, il riciclo della batteria rappresenta, un aspetto critico per il raggiungimento di un futuro sostenibile indipendente dal continuo sfruttamento dell'ambiente al fine di estrarre i CRM.

Attualmente le principali opzioni di riciclo e reimpiego delle materie prime sono tre: pirometallurgia, idrometallurgia e rigenerazione diretta. La pirometallurgia (o smelting), consente operazioni su larga scala di recupero di alcuni materiali metallici (ad esclusione di litio e alluminio) attraverso un processo ad alta temperatura che elimina i materiali organici presenti (inclusi gli anodi carboniosi) attraverso un processo di combustione. Attualmente, la pirometallurgia è l'unica opzione di riciclo ad aver raggiunto la piena commercializzazione ma è un processo energeticamente dispendioso ed il recupero dei materiali è limitato rispetto agli altri processi. L'idrometallurgia (o leaching chimico), è un metodo che prevede trattamenti chimici per estrarre le componenti nobili, composti di litio compresi, ottenendo dei precursori salini che possono essere utilizzati per produrre nuovi catodi. Questi due metodi possono essere combinati. [36,37] In figura 2.4-1 sono descritte brevemente le diverse fasi dei processi di pirometallurgia ed idrometallurgia.

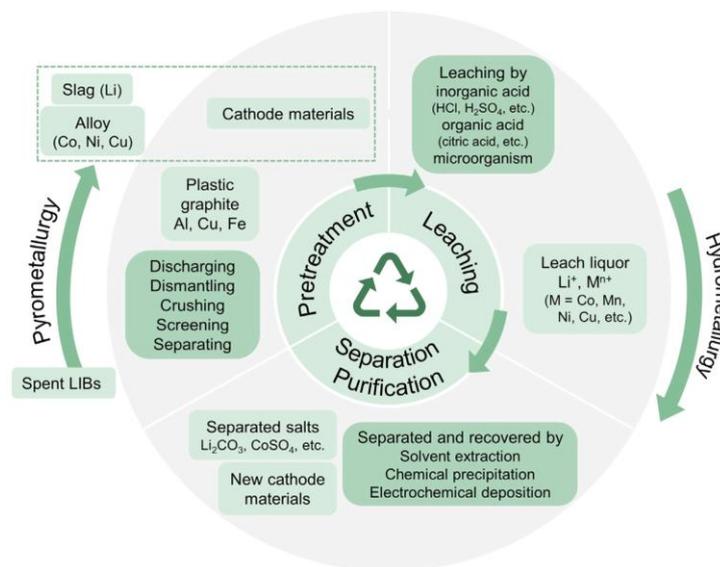


Figura 2.4-1 Riepilogo delle fasi che compongono i processi di pirometallurgia e idrometallurgia per il recupero di materiali provenienti da batteria fine vita [36]

La rigenerazione, o riciclo diretto, prevede invece il recupero dei materiali attivi dei catodi mantenendone la struttura chimica attraverso un processo di disassemblaggio, separazione e miscelazione con un mix dei metalli costituenti la chimica del catodo, seguito infine da un trattamento termico. È un processo che abbasserebbe drasticamente il costo di recupero ma è di difficile attuazione su larga scala a causa dell'elevato numero di materiali diversi che sono attualmente impiegati come materiale catodico (LCO, NMC, LFP, ecc.). [36,37] In figura 2.4-2 è descritto schematicamente il processo di rigenerazione.

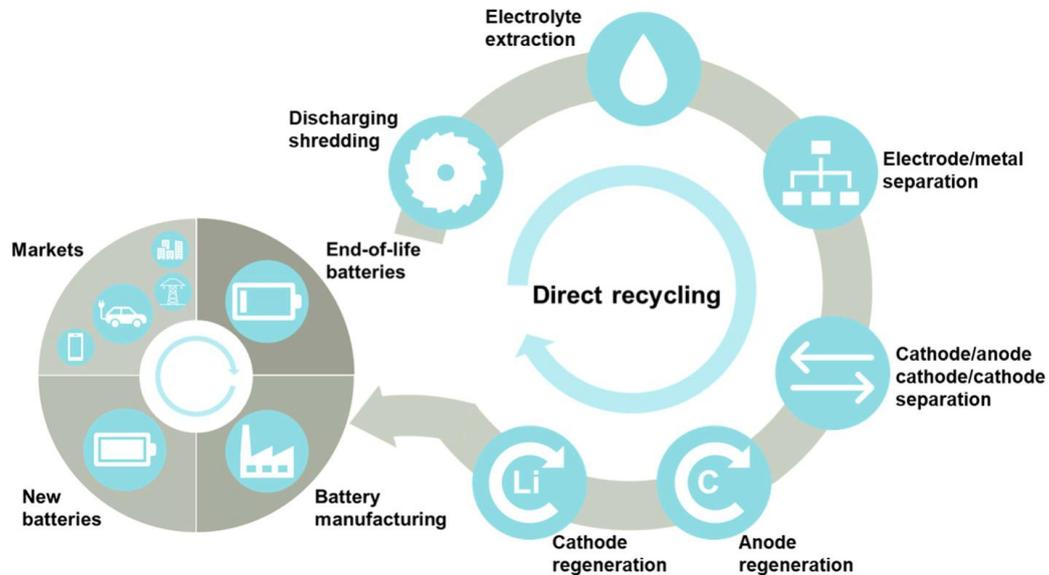


Figura 2.4-2 Riepilogo delle fasi che compongono il processo di riciclo diretto per il recupero di materiali provenienti da batteria fine vita [36]

I processi di riciclo, seppur promettenti, sono ancora molto dispendiosi e richiederebbero un design delle batterie che faciliti la separazione ed il recupero delle componenti. Sviluppi in questo campo migliorerebbero l'impatto che il settore delle batterie apporta all'ambiente e al tempo stesso potrebbero aiutare a ridurre il costo complessivo delle batterie.

2.5. Obiettivo della tesi

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) sono attualmente la tecnologia di accumulo energetico più diffusa, con un vastissimo spettro di applicazioni. La crescente consapevolezza dell'impatto ambientale dei combustibili fossili e l'urgenza di una transizione verso la mobilità sostenibile hanno causato, in pochi anni, un aumento vertiginoso della domanda di LIBs sempre più performanti.

Nonostante le LIBs costituiscano una soluzione concreta per la riduzione dei gas serra, la loro attuale produzione richiede l'impiego di solventi organici – quali NMP e DMF – potenzialmente tossici per la manifattura degli elettrodi. Come accennato in precedenza, ciò rende il processo altamente dispendioso sia in termini energetici che economici. Mentre per gli anodi a base di grafite si è ovviato al problema sostituendo il PVDF con leganti idrosolubili (miscele CMC/SBR), la ricerca non ha ancora raggiunto risultati altrettanto validi per i catodi, dove la stabilità dell'elettrodo è cruciale.

Il presente lavoro di tesi si propone quindi di investigare e testare tre possibili leganti (binder) acquosi – l'alginato di sodio (ALG), la gomma di guar (GG), entrambi naturali, e l'acido poliacrilico litiato (LiPAA) – da impiegare come alternative alla CMC nelle formulazioni catodiche. Il progetto è stato articolato in due fasi principali.

La prima fase si è concentrata sulla preparazione di elettrodi con i leganti composti da unico polimero, per studiarne il comportamento durante la miscelazione mediante analisi reologica qualitativa. Successivamente, si è valutato il comportamento elettrochimico degli elettrodi così ottenuti attraverso ciclazioni galvanostatiche (CG) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), confrontando i risultati con quelli di catodi di riferimento contenenti CMC.

La seconda fase ha previsto la formulazione di leganti binari e ternari per investigare possibili effetti sinergici e complementari tra i polimeri. Questa parte è stata strutturata applicando la metodologia statistica del Design of Experimentss (DOE), che ha guidato la definizione di una serie di esperimenti con binders prodotti in diverse composizioni polimeriche. L'impiego del DOE ha permesso di valutare l'andamento sperimentale, individuare la composizione ottimale e, infine, validarla, con caratterizzazioni sperimentali aggiuntive.

3. Materiali d'Interesse

Le sezioni precedenti hanno delineato le principali caratteristiche delle celle litio-ione, con un excursus sui principali materiali che hanno caratterizzato lo sviluppo di questa tecnologia. Sono stati inoltre affrontati i temi di manifattura degli elettrodi e di sostenibilità ambientale con un accenno alle principali tecniche di riciclo per le batterie.

La presente sezione sposta l'attenzione sui materiali impiegati nel lavoro di tesi, per mezzo dei quali sono stati prodotti gli elettrodi con cui sono state assemblate le celle.

3.1. Materiale attivo – LNMO

Lo spinello $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$, è un ossido con struttura a spinello che ha raccolto attorno a sé grande interesse dalla comunità scientifica. È un materiale ricco di manganese derivato dal LMO, LiMn_2O_4 , per parziale sostituzione di una certa parte di atomi di manganese con altrettanti atomi di nichel.

L'LNMO ha attirato particolare attenzione come materiale catodico in quanto non presenta cobalto in struttura ed è caratterizzato da un elevato potenziale operativo, una buona capacità di sostenere alte velocità di carica ed un basso costo. [8,23]

Pur possedendo una capacità teorica e pratica piuttosto modesta se comparata ad altri materiali, rispettivamente pari a 147 mAh g^{-1} e 130 mAh g^{-1} , è in grado di esibire un potenziale che si attesta a $\sim 4.7 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$. La densità energetica teorica che potenzialmente può essere ottenuta si attesta a $\sim 620 \text{ Wh kg}^{-1}$, rendendo l'LNMO energeticamente superiore del 116% rispetto al LCO e del 125% rispetto al LFP a parità di SOC. Inoltre, grazie ad una ottima stabilità in ciclazione anche a C-Rates superiori a 1C ed una buona conducibilità ionica, il materiale è un promettente candidato per la sostituzione dei più tradizionali catodi commerciali come LCO, NMC ed NCA. [38]

Tuttavia, a precludere una più ampia diffusione commerciale sono due principali problematiche: un rapido decadimento delle prestazioni a causa di instabilità strutturali del materiale e degli elettroliti associati a causa dell'elevato potenziale operativo del materiale.

È stato dimostrato in diversi studi, che l'LNMO presenta due differenti strutture cristallografiche differenti: una struttura disordinata con gruppo spaziale Fd3m (FCC) ed una struttura ordinata con gruppo spaziale P4332 di tipo spinello. All'interno della struttura FCC entrambi gli ioni Mn^{4+} e Ni^{2+} occupano i siti ottaedrici 16d, al contrario, nella struttura ordinata gli ioni occupano due posizioni interstiziali differenti (4b per il Ni^{2+} e 12d per il Mn^{4+}). [39,40] In figura 3.1-1 sono rappresentate le due fasi cristallografiche, ordinata (a) e disordinata (b), di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$.

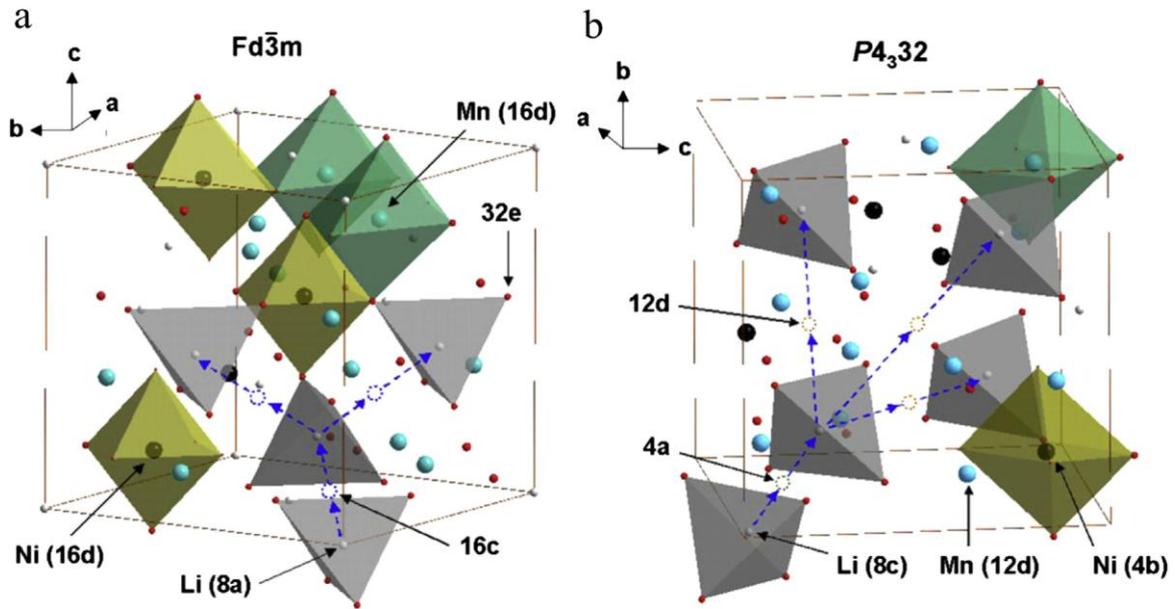


Figura 3.1-1 Confronto tra le Strutture Cristalline dello Spinello $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO). Figura tratta da [40]

Il passaggio da struttura completamente ordinata a struttura disordinata si verifica con trattamenti termici superiori a 700°C , a queste temperatura si ha la parziale perdita di ossigeno presente nell'ossido dando luogo ad una variazione della stechiometria ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$). Il difetto di ossigeno genera delle vacanze anioniche dando luogo ad uno scompenso di carica; per mantenere l'elettroneutralità, lo ione Mn^{4+} si riduce passando ad uno stato di ossidazione $3+$ e dando luogo ad una variazione nel rapporto $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$. [39]

Le due strutture differiscono in maniera importante anche per comportamento elettrochimico:

La sostituzione del Mn^{4+} con Mn^{3+} migliora la conducibilità elettronica del materiale altrimenti molto ridotta a causa del fatto che l'elemento, nello stato $4+$ è completamente ossidato e non facilita il trasporto elettronico.

Da un'analisi sulle curve di carica/scarica, in figura 3.1-2 a diversi cicli eseguite nelle stesse condizioni operative sulle due strutture a differenti C-Rates, si denota una variazione dei profili di scarica che caratterizza i due sistemi. Nelle regioni con potenziali 4.6 e 4.8V si osservano due distinti plateau attribuibili alle coppie redox $\text{Ni}^{2+/3+}$ e $\text{Ni}^{3+/4+}$, nel caso della struttura FCC disordinata si osserva la presenza di un piccolo plateau nella regione a 4V attribuibile alla coppia redox $\text{Mn}^{3+/4+}$ alla presenza nella struttura cristallina di ioni Mn^{3+} . Il fenomeno non si verifica, invece, nella struttura ordinata a causa dell'assenza di Mn^{3+} in struttura.

Comparando le capacità specifiche misurate, si osserva che le capacità a C-rate bassi ($C/7$, figura (a) e (c)) sono pressoché le medesime. Non avviene lo stesso incrementando le correnti ($3C$, figura (b) e (d)) in quanto i due materiali mostrano una prestazione elettrochimica sostanzialmente diversa. Nel caso della struttura FCC, la capacità ottenuta risulta circa l'86% rispetto al valore esibito a $C/7$; diversamente, la struttura ordinata ha un crollo delle prestazioni che la porta al 61% rispetto al valore a C-rate inferiore. La minor stabilità in ciclazione della fase ordinata è da imputarsi a fenomeni di transizione di fase che possono incorrere durante la ciclazione e che riducono la reversibilità del processo, fenomeno che non si verifica nel caso della fase FCC. [42]

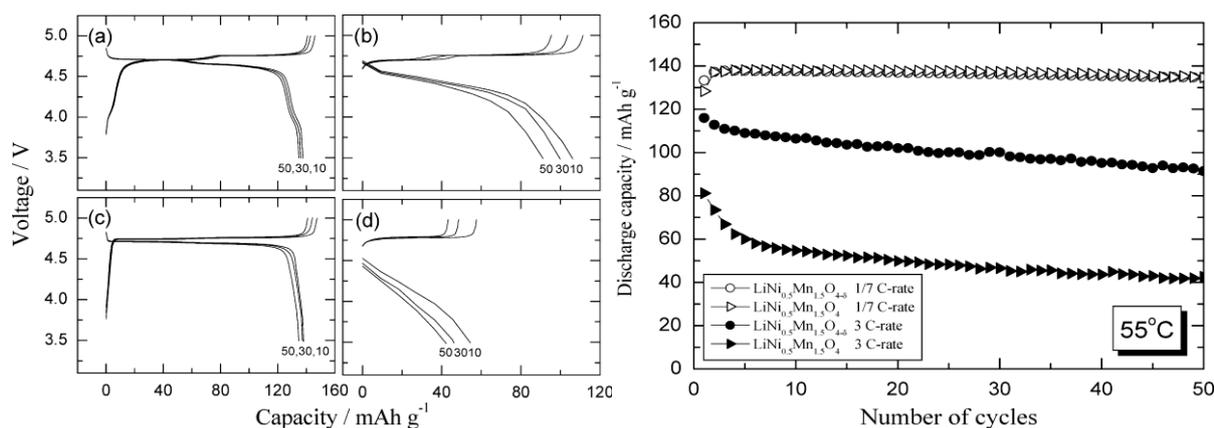


Figura 3.1-2 Confronto di prestazioni elettrochimiche tra fasi Disordinata/Ordinata di LNMO [42]

Per quanto riguarda le strategie di sintesi dell'LNMO sono variegata, ognuna con i propri vantaggi e svantaggi. Il metodo di sintesi allo stato solido è un metodo semplice, a basso costo ed efficiente in termini di tempo. Il metodo prevede la miscelazione di precursori del materiale in forma di polvere, precedentemente lavorati per macinazione meccanica seguito da un trattamento di calcinazione all'interno di una fornace che consente la sinterizzazione delle polveri. È, tuttavia, un metodo che presenta diverse criticità: in primo luogo si ha generalmente disomogeneità nella distribuzione della dimensione dei grani a causa di una crescita non facilmente controllabile; inoltre, è piuttosto comune che vi siano reazioni collaterali in fase di sintesi che produce composti indesiderati che affliggono le prestazioni elettrochimiche in maniera considerevole. [43]

Il metodo sol-gel è un metodo sicuramente più complesso e costoso sia in termini economici che di tempo ma consente l'ottenimento di cristalli con dimensioni ridotte, un'ottima distribuzione delle dimensioni ed un'elevata purezza. Queste caratteristiche conferiscono al materiale prestazioni elettrochimiche superiori ad altri metodi e per questo è attualmente uno dei metodi di maggior elezione. Il materiale è prodotto a partire da un template, il MnO_3 , poroso che è infiltrato con una soluzione a base alcol contenente ioni litio e nichel. Si formano nanoparticelle di $Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O_4$ che sono in seguito accresciute mediante trattamenti termici ad alta temperatura.

Sono inoltre da citare altre metodologie emergenti impiegate per la produzione del materiale come la sintesi a sali fusi, tecnica semplice attraverso la quale si produce LNMO a partire da sali basso fondenti ed il metodo dell'emulsion drying. [44]

La caratteristica principale dell'LNMO è l'elevato potenziale operativo ma, come contro, rende complessa la definizione di una formulazione elettrolitica che sia compatibile con esso senza che si verifichi una degradazione significativa dei suoi costituenti. Infatti, la maggior parte dei carbonati impiegati negli elettroliti liquidi commerciali è instabile al di sopra dei 4.3V, ciò si traduce nell'ossidazione dell'elettrolita e la formazione di composti di degradazione che possono causare la crescita incontrollata dello strato di interfase tra l'elettrodo e l'elettrolita, riducendo in maniera rapida e progressiva le prestazioni dell'elettrodo e la vita utile della cella.

Inoltre, la presenza di tracce di acqua come impurezze nell'elettrodo può accelerare la degradazione dell'elettrolita, poiché i comuni elettroliti commerciali contengono tipicamente $LiPF_6$ come sale di litio il quale può reagire con l'acqua formando composti acidi come HF. La presenza di questi composti acidi comporta la dissoluzione sottoforma di ioni di nichel e manganese all'interno dell'elettrolita, che possono successivamente migrare verso l'anodo riducendo ulteriormente le prestazioni della cella. Vi è inoltre il rischio di formazione prodotti di degradazione gassosi, CO_2 , CO , POF_3 , etc., con conseguenti criticità per la sicurezza del dispositivo.

Un'altra problematica particolarmente importante che si verifica in questa struttura è dovuta alla presenza di ioni Mn^{3+} , tipico di LNMO con struttura FCC. Il fenomeno prende il nome di reazione di disproporzione di Hunter [6]:



La reazione porta alla formazione Mn^{2+} solubile nell'elettrolita e Mn^{4+} residuo che resta in struttura. Condizioni di temperatura elevate e stati di carica limite inaspriscono questa reazione.

Sono stati condotti numerosi studi per affrontare queste problematiche. [40,43,65,46] Alcune ricerche hanno indicato che il doping del materiale mediante la sostituzione parziale con elementi come Cr, Fe, Cu, Zn, può contribuire a migliorare la stabilità ciclica delle celle. Tuttavia, è stato osservato che le configurazioni full-cell LNMO/grafite presentano ancora fenomeni di dissoluzione del manganese. Un'altra strategia proposta consiste nell'applicazione di rivestimenti superficiali sulle particelle di LNMO, con l'obiettivo di ottimizzare l'interfaccia catodo/elettrolita. Infine, sono in corso sviluppi anche sul fronte degli elettroliti, attraverso l'introduzione di additivi stabilizzanti o la progettazione di formulazioni ad alta stabilità anodica, per renderli compatibili con i potenziali operativi elevati richiesti dall'LNMO. [31, 47]

L'LNMO impiegato nel progetto di tesi è il NANOMYTE SP-10 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ della NEI con distribuzione della dimensione delle polveri compresa tra 4 e 7 μm ed una area superficiale specifica (SSA) di 1-1.2 $m^2 g^{-1}$. La capacità pratica riportata dal produttore è di 125 mAh/g in un range di potenziale compreso tra 3.5V e 5V ad un C-rate pari a C/10.

3.2. Binder – CMC, Alginato di Sodio, PAA e Guar Gum

Il legante svolge il compito cruciale all'interno di un elettrodo di garantire l'adesione e l'integrità dell'elettrodo, seppur generalmente presente in piccole quantità.

I binder, generalmente, sono materiali a bassa conducibilità elettronica e per questo si associa ad essi un additivo conduttivo con cui si forma un reticolo interconnettivo che migliora la conducibilità dell'elettrodo e garantisce la connessione tra le particelle di materiale attivo

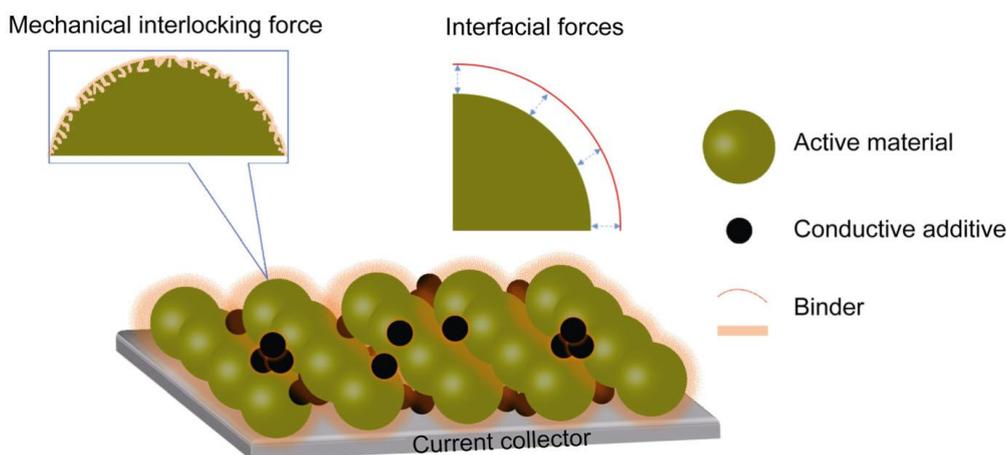


Figura 3.2-1 Confronto tra prestazioni elettrochimiche delle fasi disordinata/ordinata di LNMO. [48]

Studi teorici sui binder propongono due i meccanismi di binding principali che consentono alla componente di assolvere il proprio compito [48]:

- Una forza di bloccaggio meccanico che viene a crearsi tra le catene di polimero e la superficie delle particelle di materiale attivo e additivo conduttivo. La presenza di rugosità e porosità migliora questo meccanismo.

- L'instaurarsi di forze deboli (Van der Waals o legami idrogeno) e veri e propri legami chimici tra il legante e gli altri componenti della miscela.

Con riferimento alla manifattura degli elettrodi introdotto nel capitolo 2.3, si ottiene un elettrodo composito miscelando il binder insieme alle polveri di materiale attivo e dei vari additivi. In questo il binder deve possedere adeguate proprietà di dispersione prevenendo la formazione di aggregati e consentendo l'ottenimento di una miscela il più omogenea possibile.

La filiera produttiva dei catodi è attualmente incentrata su un processo di manifattura che utilizza solventi organici, primo fra tutti l'NMP. Questo è dovuto all'impiego del PVDF come legante nelle formulazioni catodiche, un polimero insolubile in acqua. Il passaggio ad una manifattura a base acquosa può risultare vantaggioso oltre che a livello ambientale anche in termini economici [9, 35]:

- Il costo dell'acqua rispetto a quello dell'NMP è ordini di grandezza inferiore. Inoltre il costo del PVDF è altrettanto importante, quindi la sua sostituzione con materiali meno costosi avrebbe un effetto aggiuntivo. A questo si sommano gli ulteriori costi relativi al processo di recupero ad hoc del solvente con un risparmio stimato tra i 3M\$ e i 6M\$.
- Si ottiene un ridotto impatto ambientale rispetto ai processi tradizionali lavorando nel rispetto delle legislazioni vigenti che pongono un limite sull'utilizzo di questa classe di solventi a causa degli effetti potenzialmente tossici sulla salute umana.
- Il processo di manifattura diventerebbe meno energivoro, di circa il 40%, riducendone ulteriormente il costo complessivo.

La ricerca nell'ambito di binder solubili in acqua come potenziali sostituti del PVDF ha raccolto molto interesse e sono numerosi i binders studiati. Binder naturali come la carbossimetilcellulosa (CMC), la gomma di guar (GG), il chitosano, l'alginato (ALG), ecc. sono polimeri che possono essere estratti da fonti naturali in seguito a processi di purificazione, questo consente di ottenere materiali abbondanti, sostenibili e dal basso costo. Sono numerosi anche i polimeri sintetici studiati come potenziali leganti, ad esempio l'acido poliaccrilico (PAA), la gomma stirene-butadiene (SBR), alcol polivinilico (PVA), ecc. Il vantaggio di questi binder è la possibilità di modificare la composizione del binder e poter funzionalizzare il polimero per modularne le proprietà meccaniche (o impartire proprietà nuove). [48]

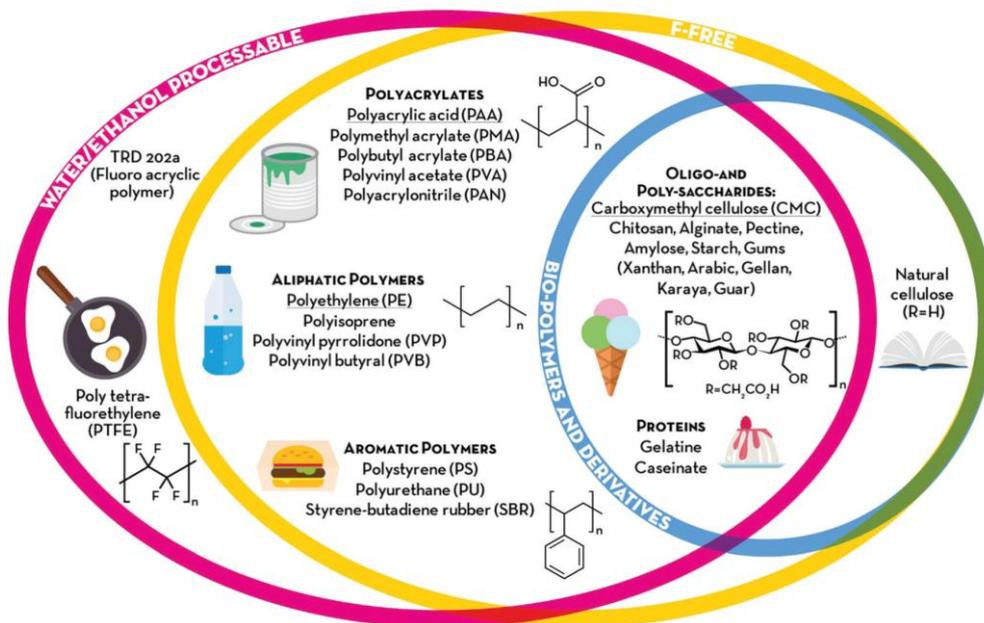


Figura 3.2-2 Panoramica dei principali polimeri processabili in acqua e/o privi di fluoro. [31]

CMC - Carbossimetilcellulosa

Già introdotta nella sezione relativa ai binder del capitolo nel capitolo 2.1, la CMC, nella forma sodica Na-CMC, è un polimero idrosolubile di derivazione naturale che è al giorno d'oggi è ampiamente impiegato (in combinazione con SBR) nella manifattura di anodi grafiteici. [49]

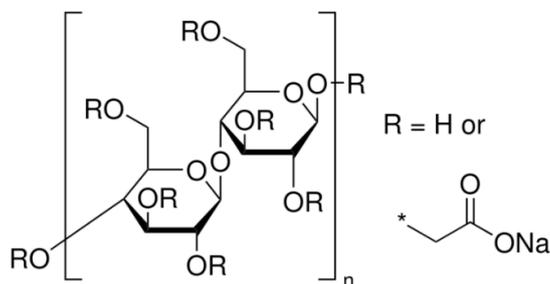


Figura 3.2-3 Formula chimica della carbossimetilcellulosa (CMC). [S3]

Le proprietà della CMC sono definite dal grado di sostituzione, DS, dei gruppi carbossimetili. Il DS può essere controllato in fase di sintesi della CMC a partire dalla cellulosa naturale, ed influenza proprietà come la solubilità del polimero e le proprietà di rigonfiamento impattando sulle proprietà finali del binder. [50] All'interno della miscela anodica, la CMC migliora la dispersione delle particelle di grafite e funge da addensante. Attualmente la CMC è impiegata in combinazione con la gomma stirene butadiene, in quanto, l'uso congiunto di questi due polimeri permette l'ottenimento di elettrodi più densi e meno fragili. Numerosi studi hanno mostrato come l'impiego della miscela CMC/SBR comporti una minor perdita di litio che normalmente si verifica nel corso nei cicli iniziali degli elettrodi a base di PVDF. Questo fenomeno si verifica grazie alla presenza di gruppi carbossili ed idrossili presenti nelle catene dei polimeri aiuta una più rapida formazione del SEI che stabilizza così l'interfaccia grafite-elettrolita.[28]

Nel caso di formulazioni catodiche, come riportato da Wang et al. (2012) [50], impiegando la CMC in un elettrodo con LNMO come materiale attivo, si sono ottenuti i seguenti risultati:

- Una capacità pratica superiore a quella ottenuta con PVDF per ciclagioni eseguite sia ad alti sia a bassi C-rate.
- Un tasso di autoscarica medio a favore delle celle contenenti CMC (10% contro i 21% ottenuti con PVDF)
- Una stabilità in ciclazione inferiore, 89%, rispetto al PVDF, 95%. (calcolata come rapporto tra ultimo ciclo e primo ciclo x 100)

La CMC appare dunque come un binder promettente anche per le formulazioni catodiche, esibendo una capacità superiore rispetto al PVDF a discapito però di una ridotta stabilità con il progredire delle ciclagioni, il che causa una diminuzione nel tempo della capacità della cella. L'SBR, in aggiunta, non può essere impiegato insieme a catodi ad elevato potenziale (come LNMO), a causa della ridotta stabilità in tali condizioni. La combinazione CMC/SBR trova comunque applicazioni in catodi a più basso potenziale, come LFP. [51,52]

Nel lavoro di tesi questo legante (nella forma sodica, NaCMC) è stato impiegato come binder acquoso di riferimento per studiare binder alternativi al fine di migliorare la stabilità in ciclazione degli elettrodi ma che al tempo stesso permettessero al catodo di esibire capacità simili a quelle ottenute con il riferimento.

ALG - Alginato di Sodio

L'alginato di sodio è il sale sodico dell'acido alginico, ed è un polisaccaride naturale, tra i principali costituenti delle alghe brune e di altri microorganismi acquatici, estratto dissolvendo le alghe a temperature elevate in una soluzione contenente carbonato di sodio. Il materiale è un copolimero lineare che presenta uno scheletro costituito da due unità monomeriche principali: Acido β -D-mannuronico (M) e Acido α -L-guluronic (G). [54]

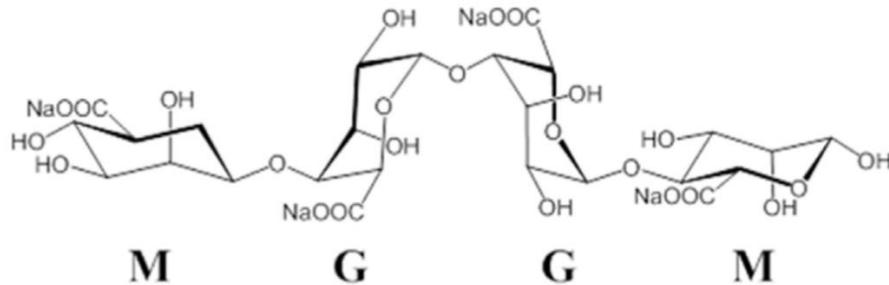


Figura 3.2-4 Formula chimica dell'acido alginico [53]

Le proprietà del materiale dipendono dal rapporto M/G che varia in relazione all'ambiente di provenienza delle alghe. L'ALG è un materiale rigido, il suo modulo elastico di circa 5GPa è superiore di oltre 6 volte il valore esibito dal PVDF. L'ALG esibisce, in aggiunta, una buona inerzia chimica nei confronti delle soluzioni elettrolitiche, valutata osservando un rigonfiamento trascurabile quando immerso nell'elettrolita, questo garantisce il mantenimento delle proprietà meccaniche. Infatti, grazie alla presenza di gruppi carbossilici, tipici nei polisaccaridi, l'alginato è in grado di formare legami idrogeno di forte entità. [28,53] Queste caratteristiche sono state oggetto di studio per l'impiego del suddetto binder in formulazioni a base di Si, agendo contro l'elevata espansione volumetriche del materiale attivo e migliorando l'integrità dell'elettrodo. [55,56,53]

GG – Gomma di Guar

La gomma di guar, GG, è un polisaccaride naturale estratto in seguito alla raffinazione dei semi di guar (*Cyamopsis tetragonoloba*) un legume coltivato in prevalenza nel subcontinente indiano.

La struttura chimica di questo materiale è complessa, composta da uno scheletro a catena lineare di unità D-mannosio unite da legami glicosidici β (1-4) e presenta in maniera alternata una catena laterale D-galattosio unita mediante legame glicosidico α (1-6). [57]

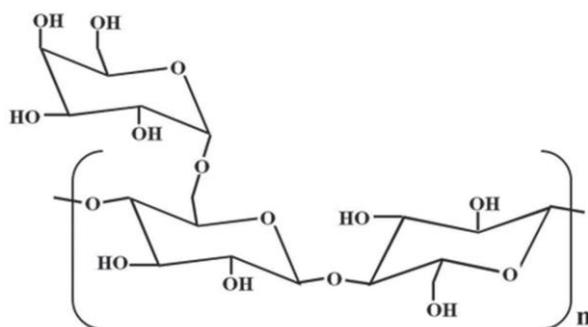


Figura 3.2-5 Formula chimica della gomma di guar (GG). [57]

Elettrodi a base GG mostrano un'eccellente adesione al collettore di corrente ed una rigidità superiore ad elettrodi prodotti a partire da altri polimeri. Queste caratteristiche conferiscono all'elettrodo una maggiore resistenza alla delaminazione ed alla fratturazione in fase di litiazione. La presenza di un elevato numero di gruppi ossidrilici (-OH), derivante dai gruppi carbossilici, conferisce al polisaccaride un'elevata tendenza a formare legami idrogeno che conseguentemente tende ad incrementare la viscosità della soluzione quando disciolto in acqua. Questa caratteristica è favorevole per ottenere elettrodi con un'elevata omogeneità riducendo la tendenza alla sedimentazione delle particelle degli altri componenti della miscela. Il binder agisce anche contro i meccanismi di decomposizione dell'elettrolita e perdita irreversibile di litio, formando un CEI stabile sulla superficie del materiale attivo. [25, 32]

Test elettrochimici condotti su anodi a base silicio hanno evidenziato capacità specifiche elevate ad alti C-rate, un'elevata reversibilità dei meccanismi di litiazione/delitiazione ed una stabilità alle ciclazioni eccellente. Il binder, infine, essendo efficace già con ridotte frazioni di solido consente di raggiungere densità energetiche superiori rispetto ad altri polimeri. Sono stati eseguiti anche studi sull'impiego del materiale in formulazioni catodiche, che dimostrano un miglioramento della coesione tra particelle costituenti l'elettrodo e migliorando la ciclabilità delle celle. [58,59,60, 61]

PAA – Acido Poliacrilico

L'acido poliacrilico è un polimero ottenuto per polimerizzazione di monomeri di acido acrilico. La possibilità di modulare il peso molecolare del materiale conferisce ad esso flessibilità sulle proprietà finali che si vogliono ottenere: minor M_v per ottenere una migliore bagnabilità e facilità di infiltrazione dell'elettrolita nella struttura dell'elettrodo; maggior M_v per migliorare l'adesione dell'elettrodo al collettore di corrente e la stabilità alla sedimentazione in fase di preparazione della stesa. [62]

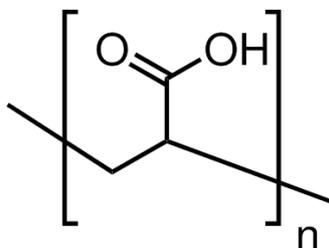


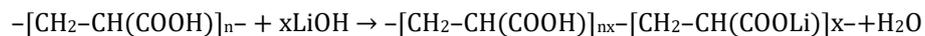
Figura 3.2-6 Formula chimica dell'acido poliacrilico (PAA). [S4]

Questo materiale funge anche da regolatore di pH, questo può essere vantaggioso per evitare l'insorgenza di reazioni collaterali e migliorare la stabilità e la vita della cella.

Il PAA mostra elevate proprietà adesive che lo rendono una scelta interessante da impiegare come binder in LIBs.

Il materiale mostra tuttavia limitazioni in termini di elasticità e flessibilità, con il rischio di produrre elettrodi altamente fragili e l'insorgenza di criticità relative ad una possibile perdita di contatto tra il collettore di corrente e il materiale attivo. Il materiale a temperature non eccessivamente alte, se rapportato ad altri materiali, subisce fenomeni degradativi che possono compromettere irreversibilmente le prestazioni della cella e l'integrità strutturale dell'elettrodo.

Diversi studi mostrano che dalla neutralizzazione dell'acido poliacrilico con idrossido di litio, LiOH, è possibile ottenere il poliacrilato di litio, LiPAA, con proprietà interessanti come binder. Il materiale vede la parziale sostituzione degli ioni idrogeno con ioni litio mediante la reazione: [63,64,65]



Questa reazione impatta su molte proprietà del materiale. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche il materiale mostra una flessibilità inferiore rendendo gli elettrodi maggiormente fragili.

Le prestazioni elettrochimiche esibite da questo materiale risultano superiori comportandosi come un'ulteriore fonte di ioni di litio e consentendo l'ottenimento di efficienze columbiche e di capacità più elevate. È inoltre riportata la tendenza del LiPAA a formare uno strato di passivazione sulla superficie degli elettrodi che ne migliora la stabilità alle ciclazioni e si ritiene che migliori anche il trasporto di ioni litio dal catodo all'elettrolita e viceversa. [66]

Nel lavoro di tesi è impiegato il LiPAA ottenuto per neutralizzazione del PAA con peso molecolare 450000 della Sigma-Aldrich con LiOH con un rapporto di sostituzione di 0.75.

4. Metodi Sperimentali

Nel capitolo che segue sono descritti per punti i metodi e le tecniche sperimentali impiegate nel presente progetto di tesi. Nell'ordine sono affrontati:

- Le tecniche di manifattura di una cella in scala di laboratorio, in parte differenti dalle tecniche su larga scala presenti nella filiera delle batterie li-ione;
- Le tecniche di caratterizzazione elettrochimica per studiare il comportamento delle celle assemblate con catodi di diversa composizione.
- La metodologia del Design of Experimentss, un approccio statistico di pianificazione degli esperimenti, attorno a cui è stato svolto il lavoro di tesi;

4.1. Preparazione dei binder

I binder d'interesse per lo studio -CMC, alginato, guar gum e litio poliacrilato – sono stati prodotti a partire dalle polveri di polimero.

La preparazione dei binder è stata eseguita mediante una miscelazione con agitatore meccanico ad asta - AM20-D Argolab® - munito di un'elica la cui forma consente lo sviluppo di forze di taglio localizzate e di un flusso assiale verticale che garantisce l'adeguata miscelazione delle polveri su tutto il volume del fluido, riuscendo a rompere possibili aggregati che possono formarsi.

Il protocollo di miscelazione dei binder adottato è il seguente: inizialmente si miscela la sola acqua, aggiungendo gradualmente e a basse velocità di rotazione (~200-300 RPM) le polveri di polimero. La velocità di rotazione viene successivamente incrementata e mantenuta fissa a 1400RPM per i binder con viscosità inferiore (CMC, Alg, LiPAA), per il binder a base di GG è stato necessario aumentare ulteriormente la velocità di rotazione a 2200 RPM. La soluzione è lasciata miscelare per un tempo totale di 1h dall'aggiunta dei polimeri. Una volta terminata la miscelazione, la soluzione è raccolta in un vial e lasciata riposare per almeno 1 giorno.

Per la fase successiva, di applicazione del Design of Experimentss, il protocollo di miscelazione per l'ottenimento dei binder ha subito una variazione dovendo lavorare con più polimeri per ottenere i binder compositi.

4.1.1. Preparazione del binder di LiPAA

Come evidenziato nel capitolo 3.2, Il litio poliacrilato esibisce prestazioni elettrochimiche superiori rispetto al PAA non litiato ed eccellenti proprietà di adesione tra le particelle costituenti l'elettrodo. Il materiale inoltre agisce come una fonte aggiuntiva di litio, in questo modo consente di compensare le perdite irreversibili di Li^+ che si verificano durante le prime ciclazioni. Queste considerazioni hanno condotto alla decisione di impiegare il LiPAA rispetto al PAA non litiato.

Per ottenere la reazione di neutralizzazione dell'acido poliacrilico e la conseguente litiatura è stato utilizzato l'idrossido di litio in forma monoidrata ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) in forma di polvere. Il polimero di partenza scelto è un PAA in polvere ad alto peso molecolare ($M_v \sim 450\text{kDa}$), in questo modo si è cercato di ottenere un binder che presentasse una viscosità comparabile alla viscosità dei leganti di CMC e Alg e garantisse, in questo modo, una buona dispersione e stabilità delle particelle nella miscela.

Il rapporto di neutralizzazione tra acido e base di 1:1, ogni mole di LiOH neutralizza una mole del gruppo acido -COOH presente nel PAA, questo rapporto è anche detto grado di sostituzione.

Sono stati ottenuti 60g di prodotto con una frazione di PAA pari al 9.37%wt: per ottenere un PAA con un grado di sostituzione al 75% impiegando 5.622g di PAA ($PM = 73.1 \text{ g mol}^{-1}$), sono stati necessari 2.455g di $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($PM=41.96 \text{ g mol}^{-1}$). Note le moli di PAA in soluzione è stata calcolata la quantità molare di $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ da aggiungere, pari a 3/4 di quella di PAA e poi a partire dal peso molecolare, si è risaliti alla quantità in massa di reagente. Per arrivare al volume prefissato, sono stati infine aggiunti 51.923g di acqua.

La reazione è stata eseguita mediante processo di miscelazione con miscelatore meccanico ad asta per 1h ad una velocità fissa di 1200RPM dall'introduzione del $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ed è stato successivamente lasciato miscelare per un'intera notte tramite agitazione magnetica impostando al massimo la velocità di agitazione.

4.1.2. Preparazione del binder di GG

La gomma di guar, quando solubilizzata in acqua a formare il binder, ha esibito un comportamento a riposo instabile, spostandosi nell'arco di pochi giorni da un comportamento di tipo gel ad un comportamento liquido.

Questo non è ottimale per garantire l'adeguata dispersione delle polveri di materiale attivo e materiale conduttivo e l'adesione necessaria con il collettore di corrente. Evidenze dalla letteratura scientifica mostrano che l'aggiunta di un acido alla soluzione contenente guar è in grado di agire positivamente sulla stabilizzazione nel tempo del comportamento gel-like. [60]

Per migliorare la stabilità chimica della GG impiegata nella tesi, è stato scelto come agente stabilizzante l'acido citrico, impiegato rispetto alla GG in quantità di 1:9. [61]

Per la fase successiva, di applicazione del Design of Experimentss, il protocollo di miscelazione per l'ottenimento dei binder ha subito una variazione dovendo operare con più polimeri per ottenere binder compositi.

4.2. Fabbricazione degli elettrodi

Le fasi della preparazione degli elettrodi sono cruciali per l'ottenimento di una stesa quanto più omogenea possibile e con una corretta miscelazione delle componenti. Errori nella preparazione degli elettrodi si ripercuotono inevitabilmente sulle prestazioni elettrochimiche delle celle assemblate.

I paragrafi seguenti riportano nell'ordine i vari passaggi necessari ad ottenere un elettrodo.

4.2.1. Composizione della formulazione catodica

La composizione degli slurry è stata mantenuta la medesima per tutte le formulazioni di binder investigate. Il materiale attivo (AM) ha composto il 92% della formulazione, seguito dal binder polimerico (PB) che ha rivestito il 5% ed infine l'additivo conduttivo (CA) al 3%. Non sono stati impiegati ulteriori additivi nelle varie formulazioni, ad eccezione dell'acido citrico impiegato per produrre i leganti contenenti guar.

Per il materiale attivo è stato impiegato l'LNMO NANOMYTE SP-10 della NEI con distribuzione della dimensione delle polveri compresa tra 4 e 7 μm ed una area superficiale specifica (SSA) di 1-1.2 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. La capacità pratica riportata dal produttore è di 125 mAh/g in un range di potenziale compreso tra 3.5V e 5V ad un C-rate pari a C/10. Come accennato nei precedenti capitoli, il materiale attivo è il componente che partecipa direttamente alle reazioni di litiazione/delitiazione definendo la quantità massima di litio accumulabile o estraibile e di conseguenza la capacità massima ottenibile dall'elettrodo. Le caratteristiche strutturali ed elettrochimiche di questo materiale sono state descritte nel capitolo ad esso dedicato.

L'additivo conduttivo assolve al compito, miscelandosi con il legante, di costituire un network conduttivo che favorisca la mobilità elettronica. Il Carbon Black C-Energy Super C45 della Timical graphite & carbon è stato selezionato nel presente lavoro per garantire all'elettrodo un'adeguata conducibilità elettronica: il materiale si presenta sottoforma di polvere con una superficie specifica (BET) discreta pari a 45 m²/g.

I materiali sopra riportati sono stati utilizzati in tutte le formulazioni catodiche.

Come già evidenziato, Il binder polimerico è una componente generalmente inattiva elettrochimicamente, responsabile della stabilità strutturale del catodo in grado di garantire un'adeguata adesione al collettore di corrente e coesione tra le diverse componenti dell'elettrodo.

Nella fase preliminare del progetto sono stati eseguite stese di prova impiegando i diversi binder per raggiungere una viscosità in miscelazione dello slurry che fosse simile tra i materiali e i cui mass loading rientrassero nel range di 9-12 mg cm⁻². Il risultato di questo primo studio sono le stese con differenti frazioni di solido.

la quantità in massa delle componenti in fase solida, dopo una prima fase di definizione, è rimasta la medesima, di cui i valori sono riportati in Tabella 4.2-1.

La quantità di acqua impiegata e di conseguenza la frazione di solido della miscela è variata dipendentemente dal binder impiegato, tenendo conto della quantità di acqua già presente all'interno della soluzione del legante. L'ampia differenza tra le frazioni di solido (SF) è da ricondursi al comportamento reologico molto diverso esibito dai tre binders che ha reso necessario l'abbassamento sostanziale delle SF.

Tabella 4.2-1 Quantità di materiali impiegati per la produzione degli elettrodi.

Massa Solido [mg]	Rapporto	Quantità LNMO [mg]	Quantità CB C45 [mg]	PB, solido	Quantità [mg]	Frazione di solido
5832	92:3:5	5365	175	CMC (4%)	292	32%
				ALG (5% wt)		38%
				PAA (9% wt)		49%
				GG (4% wt)		29%

Nella seconda fase, in cui sono stati impiegati binder binari e ternari, la quantità di slurry finale è stata fissata al valore nominale di 18 g, modificando di conseguenza le quantità di solido e di solvente in relazione alla SF per ogni formulazione. Le frazioni di solido nominali per ciascun esperimento sono state calcolate come media ponderata dei valori di SF ottenuti dagli slurry con binder monocomponente. Tuttavia, la quantità totale di slurry e le SF effettive differivano dai valori nominali: è stato infatti necessario ottimizzare la quantità d'acqua da aggiungere per raggiungere il comportamento reologico desiderato e/o regolare il mass loading degli elettrodi, riportandolo entro il range di 9-12 mg cm⁻² previsto per gli esperimenti.

4.2.2. Miscelazione

I materiali impiegati per la produzione dell'elettrodo sono addizionati e miscelati secondo un protocollo ben definito:

1. È prevista l'iniziale miscelazione del solo binder e dell'acqua (H₂O Milli-Q) richiesta. La soluzione è lasciata mescolare a una velocità di 1200 RPM per 30 minuti.

2. È successivamente introdotto nella miscela il carbon black C45 e si prosegue la miscelazione per 30 minuti. Questo lasso di tempo in miscelazione consente alle particelle di CA di disperdersi in maniera omogenea all'interno del binder costituendo in questo modo il network conduttivo che garantisce una mobilità elettronica ottimale all'interno dell'elettrodo.
3. Infine, è addizionato in maniera graduale il materiale attivo (LNMO) alla massa fluida al fine di impedire la formazione di aggregati di difficile dispersione. L'aggiunta dell'AM, nelle quantità richieste, modifica in maniera sostanziale il comportamento reologico della stesa. Aggiunto tutto l'AM si lascia miscelare la massa fino a un punto di completa incorporazione delle polveri e si valuta qualitativamente il comportamento reologico in miscelazione. La velocità di miscelazione è aumentata a 1600 RPM e lo slurry è fatto miscelare per ulteriori 2 ore dall'aggiunta dell'LNMO.

4.2.3. Deposizione dello slurry ed asciugatura

Terminata la miscelazione della massa catodica, essa è depositata sul collettore di corrente. Generalmente il collettore di corrente per i catodi è costituito da un foglio sottile di alluminio, in questo lavoro è impiegato un foglio di alluminio carbon coated con uno spessore medio di 10 μ m. Il rivestimento carbonioso svolge una duplice funzione: esso impedisce il contatto tra l'acqua presente nell'elettrodo e l'alluminio in quanto, in condizioni di pH favorevoli, un contatto darebbe luogo a fenomeni corrosivi dell'alluminio; inoltre è favorita l'adesione dello slurry con il substrato migliorando la resistenza dell'elettrodo alla delaminazione.

L'operazione di stesa è eseguita con un doctor blade utilizzando un sistema automatico di deposizione (TQC Sheen® Automatic Film Applicator modello AB4120). Questo dispositivo consente di uniformare la deposizione del rivestimento liquido sul collettore di corrente, mantenendo costante la velocità di scorrimento della lama di deposizione. In Figura 4.2-1

Preliminarmente, il foglio di alluminio carbon coated viene tagliato alle dimensioni desiderate e posizionato sulla superficie dell'AFA. Per rimuovere increspature indesiderate che possono formarsi sulla superficie del collettore ed evitare che durante l'operazione di deposizione esso si sposti inavvertitamente, si deposita una piccola quantità di etanolo al di sotto del foglio e si esercita una leggera pressione su di esso per distenderlo uniformemente sul supporto.

Il doctor blade, dotato di regolazione dell'altezza della lama è impostato allo spessore desiderato. In questo lavoro, lo spessore delle stese è stato variato intenzionalmente per ottenere elettrodi con mass loading entro i limiti definiti in precedenza. Lo spessore della stesa, infatti, insieme alla quantità di acqua e di AM impiegato, è un parametro chiave che definisce il mass loading finale dell'elettrodo.

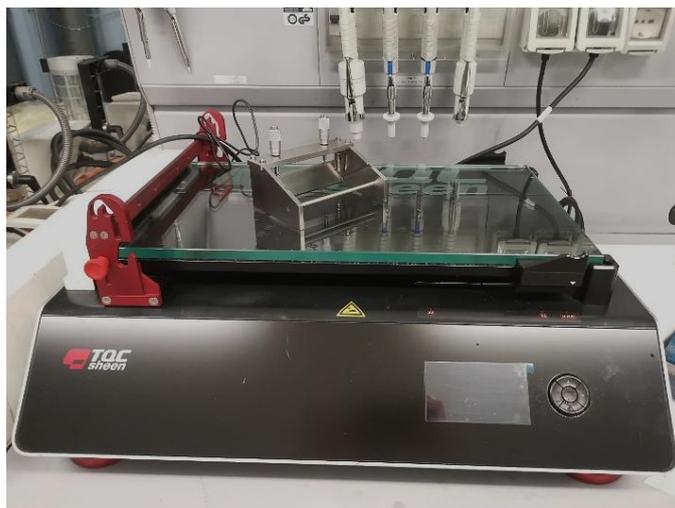


Figura 4.2-1 Automatic Film applicator impiegato e Doctor blade impiegati per la deposizione

In seguito, è prevista una fase di asciugatura dell'elettrodo al fine di rimuovere l'acqua presente. L'elettrodo viene assicurato su un supporto metallico e posto all'interno di una stufa (UTF55® Memmert) in cui è eseguita l'operazione di essiccazione alla temperatura di 50 °C per 1h, con una velocità di riscaldamento di 5 °C/min fino al setpoint.

Questa operazione è uno step cruciale della manifattura degli elettrodi e richiede una corretta progettazione al fine di ottenere una rimozione adeguata del solvente. A tal fine uno studio sui trasferimenti di massa e di calore consente di identificare la strategia ottimale da adottare per il sistema da essiccare. Un'essiccazione insufficiente può produrre elettrodi con dell'umidità residua e favorire reazioni collaterali come la formazione di HF per reazione tra acqua ed elettrolita oppure il fenomeno del leaching del litio o di metalli di transizione con conseguenze deleterie sulla vita delle celle. D'altro canto, un'essiccazione eccessiva è generalmente causa del fenomeno della migrazione del binder verso la superficie dell'elettrodo con una conseguente riduzione della forza di adesione tra elettrodo e collettore di corrente e la formazione di difetti come vuoti e fratture. [67]

4.2.4. Calandratura

Lo scopo della fase di calandratura è compattare la struttura dell'elettrodo riducendo lo spessore dell'elettrodo e chiudendo parzialmente le porosità presenti, incrementando il contatto tra le particelle e con il collettore di corrente. Da questa operazione si ottengono elettrodi con una maggiore capacità volumetrica e densità energetica. Il foglio di elettrodo è fatto passare attraverso i rulli di un compattatore che sono riscaldati in modo da ridurre la resistenza alla compattazione dell'elettrodo ed il rischio che l'elettrodo possa essere danneggiato in seguito a questa operazione meccanica. [9]

Nel lavoro di tesi, il compattatore impiegato è un Hot Rolling Press MSK-HRP-01 prodotto dall'azienda MTI Corporation. Lo strumento consente la regolazione della dimensione della fessura tra i due rulli da 0 a 1.2 mm e della velocità di calandratura. È inoltre dotato del sistema di riscaldamento dei rulli consentendo il raggiungimento di una temperatura fino a 100 °C.

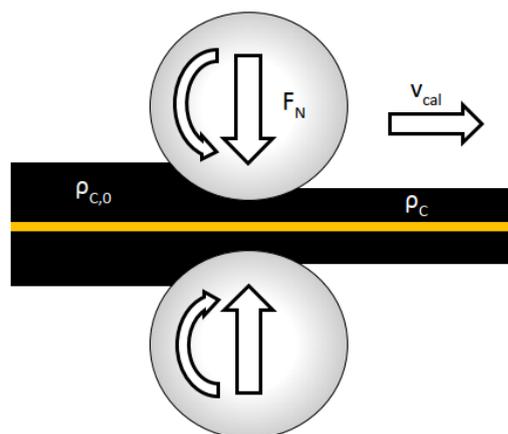


Figura 4.2-2 Automatic Film applicator impiegato e Doctor blade impiegati per la deposizione

Lo strumento richiede una calibrazione preliminare per garantire il corretto spessore dell'elettrodo su tutta la superficie. Per mezzo di uno spessimetro è misurato lo spessore degli elettrodi prima della calandratura mediante un campionamento di 10 spessori presi su punti casuali del foglio. È impostata la temperatura dei rulli a 50°C in modo da restare al di sotto delle temperature che portano a degradazione del legante ed impostando un gap tra i rulli tale da ottenere una riduzione del 30% dello spessore iniziale degli elettrodi. La velocità della calandratura è impostata a 0.1 mm/s.

Al termine dell'operazione, si riesegue una misura a campione dello spessore della stesa in modo da verificare l'effettiva riduzione dello spessore. In Tabella 4.2-2 sono riportati dei valori di spessore relativi al campionamento pre- e post-calandratura di un foglio di elettrodo LNMO:C45:CMC preparato con uno spessore di deposizione di 200 μm .

Tabella 4.2-2 Valori post-campionamento di una stesa LNMO:C45:CMC pre- e post-calandratura

Pre-calandratura (10 random)	Target (-30%)	Post-calandratura (10 random)
122	90.80	88
121	90.10	86
118	88.00	84
128	95.00	86
117	87.30	85
116	86.60	83
118	88.00	87
116	86.60	87
119	88.70	86
113	84.50	86
119	88.56	86

Questo passaggio è stato eseguito per una porzione delle stese dei tre binder singoli e del riferimento (CMC). Nella fase di sperimentazione con il DOE, invece, la calandratura è stata eseguita solo sugli esperimenti per la quale era richiesta, in quanto è stata imposta come parametro di processo in ingresso.

4.2.5. Operazioni conclusive

Gli elettrodi sono successivamente tagliati in forma circolare di diametro 15mm attraverso un dispositivo chiamato hole puncher e sono campionati per calcolarne il mass loading e verificare l'omogeneità della stesa e della calandratura (se prevista) attraverso una pesata seguita da una misurazione dello spessore dell'elettrodo con uno spessimetro micrometrico.

Il mass loading (mg cm^{-2}), indicante la quantità di materiale attivo all'interno di un elettrodo è un parametro importante nella progettazione degli elettrodi, oltre a dare un'indicazione sull'omogeneità della stesa, impatta sulle prestazioni elettrochimiche della cella agendo sulla densità energetica ottenibile, variazione che è tuttavia evidente per basse velocità di carica. Infatti, ad elevati C-rate si osserva una limitazione del trasporto di massa portando ad un inutilizzo di parte della massa attiva, inoltre mass loading elevati sono più spessi comportano un aumento dell'entità delle resistenze interne alla cella limitando la potenza erogabile dalla cella. Elettrodi con mass loading tanto differenti mostreranno dunque un comportamento differente in ciclazione, questo riduce la valenza di comparazioni tra elettrodi con una variabilità dei mass loading eccessiva.

$$ML_{Elettrodo} = \frac{(M_{El} - M_{CC}) * \phi_{AM}}{S_{CC}} \quad (4.1)$$

Il mass loading è calcolato come rapporto tra la massa dell'elettrodo (M_{el}) al netto del collettore di corrente (M_{CC}) moltiplicata per la frazione in massa di materiale attivo (ϕ_{AM}), il tutto rapportato alla superficie dell'elettrodo (S_{CC}). In questo studio, eccetto la massa dell'elettrodo, le altre componenti dell'equazione sono fissate: per un elettrodo con diametro di 15mm, la M_{CC} è pari a 7.7 mg e la S_{CC} è pari a 1.767 cm^2 . Questa quantità risulta, dunque, fortemente dipendente dallo spessore di deposizione dello slurry e, soprattutto dalla frazione di solido presente nella miscela catodica. [9]

La frazione di materiale attivo, come già menzionato è mantenuta pari a 0.92

Gli elettrodi selezionati -come anche tutti gli altri elementi che compongono le celle - sono sottoposti ad un ulteriore step di condizionamento in condizioni di vuoto al fine di rimuovere completamente le tracce di ossigeno e di umidità che potrebbero contaminare l'ambiente in cui le celle sono assemblate (in questo caso una GloveBox). Il trattamento termico è condotto impiegando un sistema, come riportato in Figura 4.2-3 composto da una pompa a vuoto BUCHI® V-300 ed un fornello riscaldante BUCHI® Glass Oven B-585 nel quale può essere allocato un apposito contenitore in vetro contenente gli elettrodi.



Figura 4.2-3 Pompa a vuoto e fornello riscaldante per essiccazione elettrodi

Gli elettrodi, raccolti all'interno di una busta in alluminio, sono introdotti all'interno del contenitore in vetro e fissati nell'housing del forno. L'operazione prevede un riscaldamento a 120 °C per 4 h ed il contenitore è collegato alla pompa a vuoto.

Terminato il trattamento termico gli elettrodi sono pronti per costruire le celle.

4.3. Caratterizzazione Elettrochimica

4.3.1. Assemblaggio Celle

Gli elettrodi prelevati dal Buchi sono stati successivamente introdotti all'interno di una GloveBox (GloveBox UNIlab plus ad argon marchiato MBraun®), una camera sigillata all'interno della quale è presente un'atmosfera di argon. I valori di ossigeno e di umidità, controllati da sensori, sono stati mantenuti <0.5 ppm.

La GloveBox è un dispositivo appositamente progettato per la manipolazione di sostanze tossiche o sensibili all'umidità e/o all'ossigeno, non trattabili in un ambiente di laboratorio standard. È equipaggiata con un sistema di quattro guanti che consente l'interazione dell'operatore mantenendo l'integrità dell'ambiente controllato. Sensori integrati monitorano costantemente i livelli di pressione, umidità e ossigeno all'interno della camera. L'introduzione dei materiali avviene tramite due precamere di dimensioni differenti, queste vengono inizialmente evacuate e successivamente riempite con gas inerte (argon in questo caso), prima di consentire l'apertura verso l'interno della GloveBox.

Le celle realizzate in questo lavoro di tesi sono state tutte assemblate in configurazione a semi-cella (*half-cell*), ovvero utilizzando litio metallico come contro-elettrodo. Tale configurazione consente la caratterizzazione elettrochimica del solo elettrodo di interesse, in questo caso il catodo. Le semi-celle sono state assemblate in formato *coin cell* 2032, codice che identifica la geometria della cella (diametro di 20 mm e spessore di circa 3.2 mm). La Figura 4.3-1 rappresenta i tipici componenti di una coin cell assemblata.

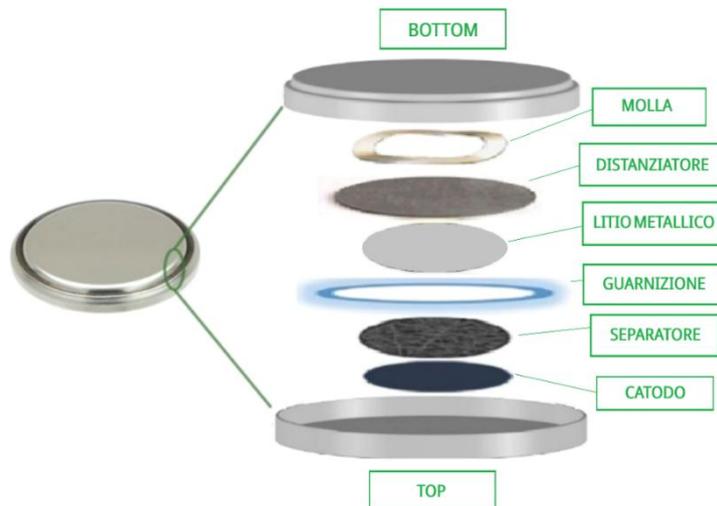


Figura 4.3-1 Panoramica della strutturazione interna di una coin cell 2032

Tipicamente la cella è costituita da una serie di componenti che vengono posizionate in sequenza.. Si inizia posizionando una della parti esterna, il bottom (provvisto di guarnizione isolante), all'interno del quale è inserita una molla in acciaio (spessore 0.3 mm) seguita da un distanziatore anch'esso in acciaio (spessore 0.5 mm). Questi due elementi forniscono supporto meccanico alla cella e assicurano un adeguato contatto tra elettrodi e separatore. Successivamente si posiziona il litio metallico, sul quale viene depositato circa un terzo del volume totale di elettrolita (LiPF_6 1.2 M in EC:EMC 3:7 con 5% in peso di FEC). Si colloca poi il separatore, scelto tra separatore poliolefinico (Celgard® 2325, spessore 0,25 mm) o fibra di vetro (Whatman®, spessore 0.65 mm), e si aggiunge la parte rimanente di elettrolita. Il volume totale di elettrolita impiegato varia in funzione del tipo di separatore: 75 μL per Celgard® e 150 μL per Whatman®. In seguito, si posiziona il catodo, facendo attenzione a centrarlo accuratamente sul separatore con il lato rivestito rivolto verso il basso. Si aggiungono quindi due ulteriori distanziatori (con spessori rispettivamente di 0.5 mm e 0.2 mm). La cella viene, infine, chiusa posizionando il top e applicando una leggera pressione per realizzare un pre-serraggio, di modo da evitare aperture accidentali durante la movimentazione verso l'esterno della camera. Successivamente, la cella viene estratta e sigillata mediante un *crimper* idraulico.

4.3.2. Ciclazione Galvanostatica

La ciclazione galvanostatica (CG) è una tecnica elettrochimica fondamentale per la caratterizzazione delle prestazioni di una cella. Il metodo consiste nell'applicare alla cella una corrente, alternando cicli di carica e scarica all'interno dei quali la corrente è mantenuta costante. Durante questo processo, il potenziale della cella, monitorato in maniera continuativa, varia in funzione del tempo fino al raggiungimento di due valori di tensione di cut-off, che determina la condizione di fine carica (limite superiore) e di fine scarica (limite inferiore). Questa tecnica permette di misurare parametri chiave come la capacità (Ah) e l'energia (Wh) della cella sotto condizioni di sollecitazione. Dall'elaborazione dei dati si ricavano poi i valori normalizzati di capacità specifica (mAh g^{-1}) e areale (mAh cm^{-2}). Inoltre, il calcolo dell'efficienza coulombica (il rapporto tra capacità di scarica e di carica) risulta essenziale per valutare la reversibilità del sistema e l'impatto di eventuali reazioni secondarie indesiderate.

La CG è stata eseguita mediante un galvanostato ARBIN BT-2000®, noto anche come ciclatore, strumento che consente la caratterizzazione elettrochimica di più celle in contemporanea. Le coin cell

sono inserite all'interno di holder appositi che sono successivamente collegati al ciclatore. I test sono stati condotti mediante la definizione di protocolli di ciclazione attraverso i quali sono simulate le condizioni operative della cella. Nell'esperienza di tesi è stato definito un protocollo di ciclazione che prevede due tipologie di analisi consecutive, esplicitato in Tabella 4.3-1.

La prima fase del protocollo prevede l'analisi della rate capability della cella attraverso la quale si determinano la capacità e la stabilità della cella in condizioni di differenti velocità di carica/scarica, con C-Rates compresi tra C/10 e 15C. La seconda fase prevede lo studio della stabilità elettrochimica della cella per un numero di cicli maggiore composto da cento cicli nei quali è applicata una corrente pari a 1C. Per la caratterizzazione degli elettrodi in semi-celle, è pratica comune definire i valori di corrente da applicare sulla base della quantità di materiale attivo presente all'interno dell'elettrodo.

Tabella 4.3-1 Protocollo di ciclazione galvanostatica impiegato nel presente lavoro.

Sequenza Protocollo di CG	
1.	Rest 12 ore
2.	Carica CC a C/10 fino a 4.9V
3.	Scarica CC a C/10 fino a 3.5V
4.	3 cicli 2-3
Analisi PEIS post-forming	
5.	Carica CC a C/5 fino a 4.9V
6.	Scarica CC a C/5 fino a 3.5V
7.	5 cicli 5-6
8.	Carica CC a 1C fino a 4.9V
9.	Scarica CC a 1C fino a 3.5V
10.	5 cicli 8-9
11.	Carica CC a 1C fino a 4.9V
12.	Scarica CC a 5C fino a 3.5V
13.	5 cicli 11-12
14.	Carica CC a 1C fino a 4.9V
15.	Scarica CC a 10C fino a 3.5V
16.	5 cicli 14-15
17.	Carica CC a 1C fino a 4.9V
18.	Scarica CC a 15C fino a 3.5V
19.	5 cicli 17-18
20.	Carica CC a C/10 fino a 4.9V
21.	Scarica CC a C/10 fino a 3.5V
22.	3 cicli 20-21
23.	Carica CC a 1C fino a 4.9V
24.	Scarica CC a 1C fino a 3.5V
25.	100 cicli 23-24 (Peis post ciclazione)
Analisi PEIS post-ciclazione	

Le correnti che il ciclatore deve erogare sono calcolate a partire dalla corrente a 1C, ricordando che un C-rate uguale a 1C è pari alla corrente da fornire al sistema per ottenere una carica/scarica completa in 1h. essa è calcolata come segue:

$$I_{1C}[mA] = \frac{M_{AM}[g] * C_{Th} [mAh g^{-1}]}{1[h]} \quad (4.2)$$

Dove C_{Th} è la capacità teorica specifica M_{AM} è la massa di materiale attivo presente all'interno dell'elettrodo ricavata a partire dalla massa dell'elettrodo: $M_{AM}[g] = 1000 * (M_{el}[mg] - M_{CC}[mg]) * 0.92$ con M_{el} massa dell'elettrodo, M_{CC} massa del collettore di corrente, 0.92 corrispondente al 92% della massa del catodo.

Noto questo valore, si ricavano le correnti a velocità di carica/scarica differenti (I_{XC}) attraverso il rapporto:

$$I_{XC} [A] = I_{1c} [A] * X \quad (4.3)$$

Il galvanostato come output restituisce le capacità e l'energia della cella relativa ad ogni acquisizione e un grafico, Figura 4.3 -2, che mostra l'andamento dei profili di corrente (rossa) e potenziale (blu) nel tempo in carica e scarica.

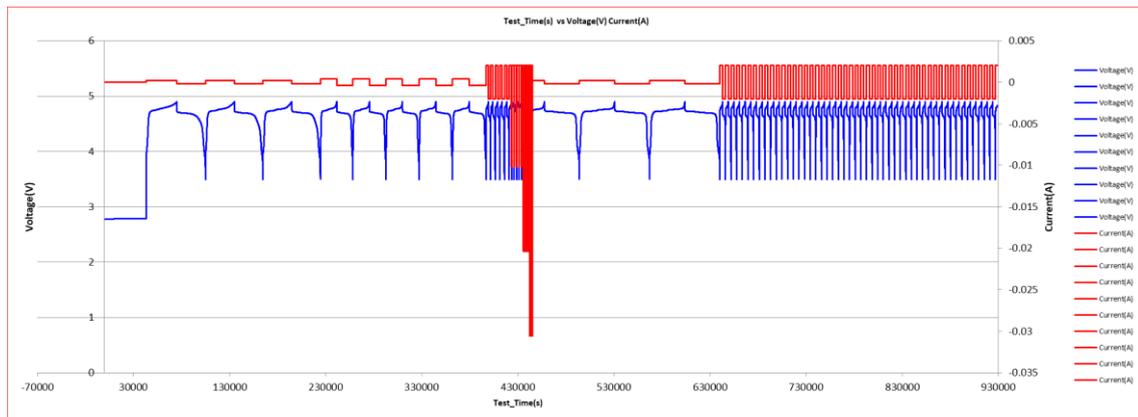


Figura 4.3-2 Profilo Tempo Vs. Potenziale/Corrente relativo alla coin MC_CMC_CG_Coin4 calandrata restituito dal software dell'Arbin BT-2000.

4.3.3. Spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica di analisi avanzata, fondamentale nello studio delle batterie.

L'analisi EIS permette di analizzare i fenomeni interni alla cella. I principali processi che si possono studiare includono:

- Il trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo-elettrolita.
- La formazione e l'evoluzione delle interfacce (es. SEI e CEI).
- La resistenza delle componenti della cella (*bulk resistance*).
- Processi diffusivi degli ioni all'interno degli elettrodi.

L'EIS è una tecnica non distruttiva (NDT). Questa caratteristica è estremamente vantaggiosa perché permette di integrare la misura all'interno di un protocollo di ciclazione senza dover smontare la cella, consentendo di riprendere il test in un secondo momento.

La tecnica consiste nel perturbare il sistema applicando una tensione oscillante e misurando la risposta in corrente (EIS potenziostatica). L'analisi viene effettuata su un ampio spettro di frequenze, che per le batterie varia tipicamente tra 1 MHz e 10 mHz.

La relazione tra tensione e corrente può essere vista come una generalizzazione della legge di Ohm per sistemi in corrente alternata, dove l'impedenza (Z) prende il posto della resistenza (R) [68]:

$$Z = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (4.4)$$

Dove V (potenziale) ed I (corrente applicata) oscillano sinusoidalmente, $\omega = 2\pi f$ è la frequenza angolare e Z rappresenta l'impedenza del sistema.

L'impedenza Z è il parametro di interesse ed è costituita dagli elementi resistivi della cella e da fenomeni che ostacolano lo scorrimento della corrente nel sistema. Questi elementi possono essere rappresentati da elementi resistivi e reattivi di un circuito elettrico (resistori, capacitori, induttori).

V ed I variano con la frequenza secondo le rispettive equazioni, le due variabili risultano sfasate tra loro di un fattore ϕ :

$$V(\omega) = V_m e^{-i\omega t} \quad (4.5)$$

$$I(\omega) = I_m e^{-i(\omega t - \phi)} \quad (4.6)$$

Grazie alle quali, e passando attraverso la formula di Eulero ($e^{-ix} = \cos(x) + i\sin(x)$) otteniamo due valori di Z , reale (Z_I) ed immaginaria (Z_{II}):

$$Z(\omega) = Z_0 \cos(\omega) + Z_0 i \sin(\omega) = Z_I + Z_{II} \quad (4.7)$$

È possibile osservare l'andamento dell'impedenza in funzione della frequenza di oscillazione attraverso due rappresentazioni grafiche, con riferimento alla Figura 4.3-3. [68, 69, S5]:

- Diagramma di Nyquist – profilo che mostra la variazione della parte immaginaria (Y) di $Z(\omega)$ in funzione di quella reale (X). Z_I identifica la componente resistiva del sistema rappresentata da resistori in un circuito immaginario; Z_{II} rappresenta la componente reattiva (condensatori ed induttori). È una visualizzazione molto utile perché consente di osservare la presenza di fenomeni caratterizzanti il sistema; tuttavia, si perde il riferimento preciso alle frequenze alle quali si osservano i fenomeni.
- Diagrammi di Bode – sono due grafici distinti. Il primo (viola) mostra l'andamento dell'impedenza (in valore assoluto) rispetto al logaritmo delle frequenze di oscillazione; Il secondo grafico (nero) evidenzia la variazione dello sfasamento tra corrente e tensione al variare della frequenza (in scala logaritmica)

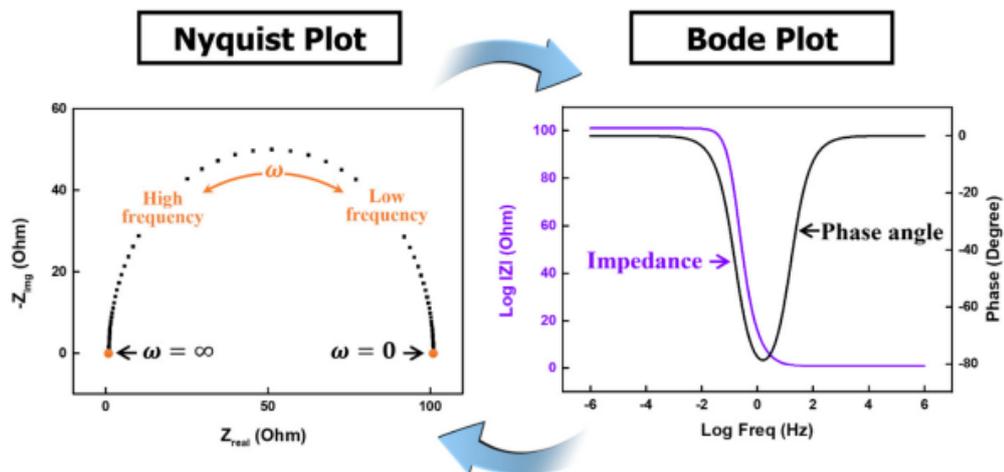


Figura 4.3-3 Diagrammi di Nyquist (sinistra) e Bode (destra)

La risposta ottenuta dalla misurazione EIS è modellata attraverso la costruzione di un circuito elettrico equivalente al fine di rappresentare in maniera semplificata l'intero sistema elettrochimico. I tipici elementi rappresentanti sono descritti nella tabella in Figura 4.3-4.

Equivalent Element	Formula
R (Resistance)	R
C (Capacitance)	$1/j\omega C$
L (Inductance)	$j\omega L$
W (Warburg Impedance)	$\sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2}$, σ (Warburg coefficient)
Q_{CPE} (Constant Phase Element)	$1/Q(j\omega)^\alpha$ ($\alpha = 1$ for ideal capacitor)

Figura 4.3-4 Elementi di un circuito impiegati in un circuito equivalente. Estratta da [68]

I termini di resistenza (R), reattanza (C) e induttanza (L) sono gli elementi che identificano l'impedenza in sistemi ideali. La caratterizzazione delle Li-ioni richiede due ulteriori elementi caratterizzanti la non-idealità del sistema:

- L'elemento di impedenza di Warburg (W), elemento impiegato per modellare fenomeni diffusivi prevalenti a basse frequenze.
- Il Constant Phase Element (Q_{CPE}), sostituisce il condensatore in sistemi non ideali. Il coefficiente α , presente ad esponenziale nell'equazione associata, rappresenta il coefficiente di non-idealità.

Come esempio sono riportati in Figura 4.3-5 i due circuiti equivalenti utilizzati per modellare le numerose semi-celle caratterizzate mediante analisi PEIS:

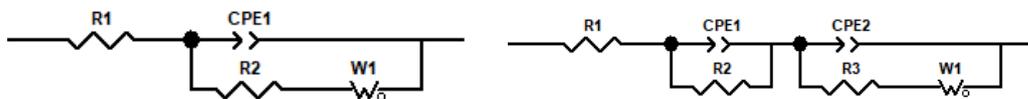


Figura 4.3-5 Circuiti equivalenti impiegati per modellare i profili d'impedenza. [67]

Nel caso più comune, circuito a destra, la tipica forma della curva Z_{II}/Z_I è caratterizzata da due semicerchi e da una linea semi-infinita. Questo profilo nel progetto di tesi è stato riscontrato nelle misurazioni di impedenza elettrochimica al potenziale di 4.1V. La misura è stata inoltre eseguita a 4.7V e si è osservata una sostanziale modifica dei diagrammi di Nyquist.

Nel seguito è riportato un esempio schematico, Figura di un profilo contenente due semicerchi, dal quale si possono identificare le componenti che contribuiscono alla resistenza interna della cella.

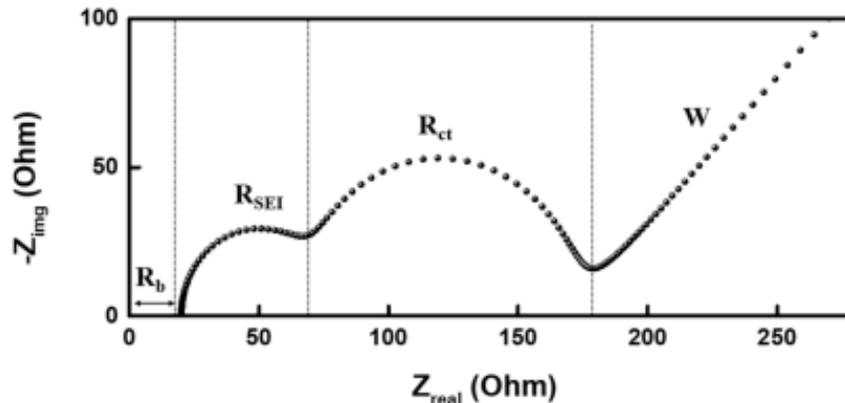


Figura 4.3-6 Esempio di diagramma di Nyquist. [68]

- R_b (o R_{el}), è la resistenza di bulk. Identifica la resistenza esercitata dalle varie componenti della cella (elettrolita, separatore, elettrodo);
- R_{SEI} , è la resistenza esibita dell'interfase CEI (o SEI in caso di anodo) modellata attraverso un elemento resistivo e un elemento di fase costante
- R_{ct} , è la resistenza al trasferimento di carica, anch'essa modellata con elemento resistivo ed un CPE
- W , elemento di Warburg che modella la diffusione degli ioni litio nella cella.

Per la caratterizzazione PEIS è stato impiegato il potenziostato della Biologic™, modello VSP-3e impostando un protocollo di tre misurazioni a potenziale costante per tre differenti stati di carica della cella (metà carica, carica completa, metà scarica) caricando e scaricando la cella con una corrente corrispondente a $C/10$.

4.4. Caratterizzazione Chimico-Fisica

4.4.1. Spettroscopia ad Infrarossi FTIR

L'analisi spettroscopica è stata eseguita con uno spettrometro Nicolet™ iS50 FTIR della Thermo Fisher in modalità ATR al fine di identificare le bande caratteristiche dei binder impiegati. Sono poi confrontati gli spettri delle miscele di binder con i leganti singoli al fine di identificare possibili interazioni che si possono verificare combinando i polimeri. [70,71]

La spettroscopia ad infrarossi con trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica largamente impiegata per l'identificazione dei legami chimici delle molecole presenti nei campioni analizzati, attraverso misure di assorbimento (o trasmissione) della radiazione infrarossa. In seguito all'assorbimento della radiazione le molecole incominciano a vibrare, allungando ed accorciando i legami chimici a specifiche lunghezze d'onda. Non tutte le molecole, tuttavia, mostrano un assorbimento nell'infrarosso, ma solo quelle molecole il cui momento di dipolo elettrico varia durante la vibrazione - secondo la Regola di Selezione per la spettroscopia IR - le quali sono definite IR-attive. L'output dell'analisi FTIR è un interferogramma poi convertito attraverso un algoritmo matematico (algoritmo di Fourier) in uno spettro riportante le bande corrispondenti agli specifici modi di vibrazione delle molecole eccitate dall'interazione con la radiazione infrarossa. È prassi comune riportare gli spettri IR in funzione del numero d'onda [cm^{-1}] attraverso le relazioni con la lunghezza d'onda e con l'energia del fascio incidente [72]:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad E = hc\bar{\nu} \quad (4.8)$$

dove λ [nm] è la lunghezza d'onda, E [J] l'energia del fascio incidente, h [J s] la costante di Planck e c [m s⁻¹] la velocità della luce.

I picchi dello spettro sono calcolati in termini di assorbanza, calcolata come rapporto tra l'intensità dei picchi dello spettro del campione (I) e l'intensità dello spettro di fondo (I_0):

$$A = -\log(I/I_0) \quad (4.9)$$

La quale è direttamente correlata alla concentrazione delle specie presenti nel campione secondo la legge di Lambert-Beer. È, inoltre, possibile convertire gli spettri di assorbanza in spettri in trasmittanza (%) secondo la relazione:

$$T = 100 * (I/I_0) \quad (4.10)$$

L'intervallo di numeri d'onda su cui è effettuata l'acquisizione dello spettro è generalmente compreso tra 4000 e 400 cm⁻¹ (infrarosso medio, MIR).

La tecnica di spettroscopia in riflessione totale attenuata (ATR) si configura posizionando il campione da analizzare a contatto con un cristallo ad elevato indice di rifrazione, detto anche cristallo ATR (come diamante, germanio, silicio, ecc.), attraversato dalla radiazione infrarossa in modo tale che l'angolo di incidenza del fascio IR con il cristallo dia una riflessione interna totale. In figura 4.4-1 è riportata una schematizzazione dell'esperimento.

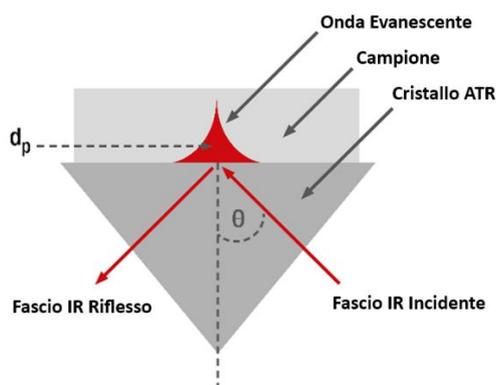


Figura 4.4-1 Setup strumentale in forma schematica di uno spettrometro FTIR in configurazione ATR [S6]

Dalla riflessione dell'onda luminosa all'interno del cristallo ATR si origina un'onda evanescente che è parzialmente assorbita dal campione perdendo d'intensità. Il fascio riflesso è successivamente raccolto da un detector per l'acquisizione dell'interferogramma. È una tecnica veloce, non-distruittiva, sensibile e riproducibile. In aggiunta, rispetto a tecniche IR tradizionali, basate sulla trasmissione del fascio luminoso, le spettroscopie FTIR presentano un miglior rapporto segnale-rumore. Come svantaggi della tecnica si riscontra l'impossibilità di studiare molecole che in seguito all'interazione con la radiazione IR non modificano il proprio momento di dipolo (IR-inattive). Un altro svantaggio della misura è l'elevata sensibilità all'umidità, con il rischio di ottenere spettri con una banda a larga e ad elevata intensità nella regione 3500-3000 cm⁻¹ (corrispondente a molecole con legami -OH) che può mascherare altri picchi presenti.[72]

Questa tipologia di analisi chimica è stata eseguita su campioni preparati depositando una quantità definita di legante su una preforma in silicone. Il solvente è stato lasciato evaporare sotto cappa per oltre 24 ore, fino a completa essiccazione, ottenendo così una pellicola. Quest'ultima è stata successivamente tagliata in dischi circolari di circa 8 mm di diametro. Tali dischi sono stati poi inseriti

in una busta di alluminio e trattati ulteriormente sottovuoto a 50 °C per altre 24 ore, mantenuti in tale regime fino a poco prima dell'analisi. Questa procedura è stata adottata per minimizzare la presenza della banda spettrale relativa ai legami -OH.

Per l'analisi, il campione è stato posizionato sul cristallo ATR, situato al centro di un disco metallico di supporto. Il film di campione (il disco trasparente) è stato quindi pressato saldamente contro il cristallo ATR (Figura 4.4-2). Un'adeguata pressione è cruciale per massimizzare l'acquisizione delle informazioni chimiche, poiché un contatto insufficiente tra campione e cristallo comporterebbe una significativa perdita di segnale.



Figura 4.4-2 Setup dello strumento per la misura ATR

4.4.2. Microscopia Elettronica

L'analisi di microscopia elettronica è stata impiegata per indagare la morfologia superficiale degli elettrodi prodotti. A tal fine è stato impiegato un FESEM, microscopio elettronico ad emissione di campo. Il FESEM impiega per l'emissione del fascio elettronico una sorgente ad emissione di campo (Field Emission Gun o FEG) che opera a temperature inferiori rispetto alle sorgenti a filamento tipiche dei microscopi elettronici tradizionali. Questa differenza permette di ottenere una maggiore focalizzazione del fascio elettronico attraverso cui possono essere raggiunte risoluzioni superiori ed immagini con una ottima nitidezza ed una definizione complessiva.

Lo strumento impiegato è un ZEISS™ Supra 40 Field Emission Scanning Electron Microscopy con sorgente in tungsteno che opera a 1800K generando una luce fredda e brillante.

4.5. Analisi Reologica

4.5.1. Reologia

La reologia è la scienza che studia la deformazione e lo scorrimento dei materiali in condizioni di sollecitazione. In particolare, essa si concentra sullo studio dei materiali con comportamento viscoelastico. Sono materiali che presentano comportamento a metà strada tra quelli di un liquido puramente viscoso ed un solido puramente elastico esibendo caratteristiche appartenenti ad entrambi i sistemi con una prevalenza dell'una o dell'altra parte. [73]

Le proprietà reologiche fondamentali di un liquido ed un solido ideale possono essere modellate mediante due equazioni costitutive: rispettivamente, a) l'equazione di Newton per un liquido viscoso ideale e b) l'equazione di Hooke per un solido puramente elastico. [74]

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4.11)$$

$$\sigma = G\gamma = E\epsilon \quad (4.12)$$

Dove σ corrisponde allo sforzo di taglio (Pa), $\dot{\gamma}$ è la velocità di deformazione (s^{-1}) e γ la deformazione.

Un sistema viscoelastico può essere, in prima approssimazione, modellato attraverso la combinazione di questi due sistemi ideali.

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4.11)$$

Tuttavia, il comportamento tra fluidi viscoelastici può essere molto differente e questa differenza può essere apprezzata analizzando le curve di flusso di diversi fluidi. In generale è possibile suddividere i fluidi in due macro-classi:

Fluidi newtoniani: materiali nei quali la viscosità del fluido resta costante al variare del gradiente di velocità. Questo avviene perché tra sollecitazione (di taglio) e gradiente di sollecitazione (di taglio) vi è una proporzionalità lineare. L'acqua è l'esempio ideale

Per questi sistemi, la viscosità η è ricavata attraverso la legge di Newton per un fluido ideale con comportamento puramente viscoso.

Fluidi non newtoniani: categoria a cui appartengono i materiali viscoelastici. Questi sono sistemi caratterizzati da una dipendenza non lineare della velocità di taglio rispetto allo sforzo applicato. La viscosità di questi fluidi è funzione del gradiente di taglio (o dello sforzo di taglio).

Le equazioni costitutive del moto non sono più sufficienti a descriverne le proprietà in maniera esaustiva e si ricorre a modelli specifici per il sistema in esame.

Tramite un'analisi delle curve di flusso (σ vs. $\dot{\gamma}$) si possono identificare differenti tipologie di fluidi non newtoniani, ognuna con il proprio comportamento caratteristico osservabile in figura 4.5-1:

- Il comportamento pseudoplastico (shear thinning) è caratterizzato dalla diminuzione della viscosità del fluido all'aumentare del gradiente di taglio. È il comportamento viscoelastico desiderabile per lo slurry delle miscele anodiche e catodiche, in quanto la miscelazione e la deposizione del composto sono facilitate da un incremento della velocità degli sforzi di taglio. [9] [75]
- I fluidi con comportamento dilatante, invece, si comportano in maniera opposta: all'aumentare della velocità di taglio si verifica un incremento della viscosità (ispessimento o shear thickening).

I fluidi pseudoplastici e fluidi dilatanti sono descritti generalmente attraverso un modello di tipo legge di potenza: $\sigma = K \cdot (\dot{\gamma})^n$ dove per $n < 1$ è descritto un comportamento pseudoplastico e per $n > 1$ un comportamento dilatante.

- I materiali appartenenti alla classe dei fluidi plastici o dei fluidi di Bingham presentano una soglia scorrimento (yield stress) oltre alla quale il fluido incomincia a fluire (entrando in stato di moto). I fluidi plastici mostrano successivamente una diminuzione della viscosità all'aumentare del gradiente di taglio (shear thinning); i fluidi di Bingham assumono invece il comportamento tipico dei fluidi newtoniani (σ varia linearmente con $\dot{\gamma}$).

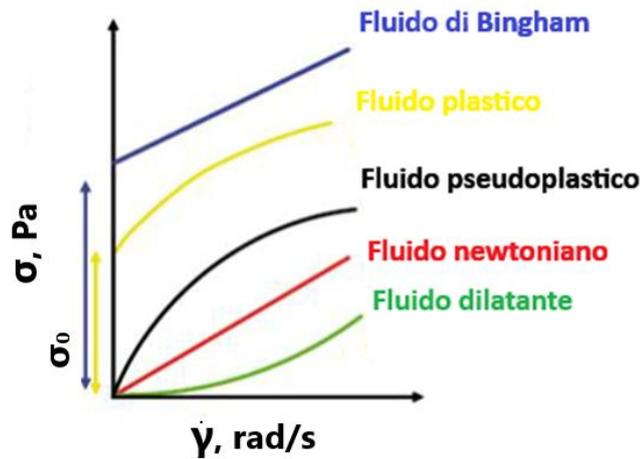


Figura 4.5-1 Curve di flusso di materiali con differente

È nel seguito riportata una tabella che riassume le cinque classi di fluido precedentemente descritte e le equazioni in grado di modellarne il comportamento:

Tipo di fluido	Descrizione	Modello
Newtoniano	σ varia linearmente con $\dot{\gamma}$	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
Pseudoplastico	η diminuisce con aumento di $\dot{\gamma}$	$\sigma = K \dot{\gamma}^n, n < 1$
Dilatante	η aumenta con aumento di $\dot{\gamma}$	$\sigma = K \dot{\gamma}^n, n > 1$
Bingham	Soglia di scorrimento seguito da comportamento tipo newtoniano	$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma}$
Plastico	Soglia di scorrimento seguito da comportamento shear thinning	$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n$

*il coefficiente K contiene informazioni sulla viscosità e sui vincoli geometrici del sistema di misura in sistemi non newtoniani.

I materiali viscoelastici in genere mostrano una dipendenza delle proprietà reologiche nel tempo di applicazione dello sforzo. Nello specifico, si osservano due comportamenti tempo-dipendenti [72,73]:

- **Tissotropia:** è una proprietà che si osserva per materiali la cui viscosità diminuisce all'aumentare del tempo sotto sforzi di taglio. Infatti, sotto sforzo costante la struttura interna del fluido tende a modificarsi favorendo lo scorrimento viscoso e dunque abbassando la viscosità del composto. Il fenomeno è reversibile (parzialmente) ed il materiale, una volta cessato lo sforzo, recupera in maniera graduale la viscosità iniziale. È il comportamento richiesto per gli inchiostri e altri materiali da deposizione (comprese le misture per produrre elettrodi)

- Reopessia: è la proprietà opposta rispetto alla tixotropia, in quanto i materiali che presentano questa caratteristica aumentano la loro viscosità all'aumentare dello sforzo di taglio. In questo caso il materiale si riorganizza strutturalmente per resistere allo sforzo di taglio ed una volta rimosso lo sforzo il materiale torna alla viscosità iniziale.

Lo studio delle proprietà reologiche delle miscele anodiche e catodiche, in quanto sistemi viscoelastici, è cruciale: le informazioni ottenute dall'analisi di reologia consentono di prevederne il comportamento in fase di miscelazione e di deposizione. A tal fine è necessario determinare attraverso specifici test le proprietà principali che descrivono il comportamento viscoelastico di un materiale: la viscosità η ed il modulo elastico di taglio G . [75]

4.5.2. Reometria e misure reologiche

La reometria è la tecnica sperimentale impiegata per determinare le principali proprietà reologiche dei materiali. Lo strumento maggiormente impiegato a tale scopo è il reometro rotazionale che consente di eseguire un vasto numero di misure reologiche [74]:

- Test rotazionali – test adatti allo studio dello scorrimento viscoso dei campioni e dunque della viscosità in funzione di σ o $\dot{\gamma}$.
- Test oscillatori - prove dinamiche cruciali per determinare il comportamento viscoelastico dei materiali attraverso la misurazione dei due moduli di taglio caratteristici G' (modulo di conservazione) e G'' (modulo di perdita)
- Analisi del *creep* – si studia in condizioni di sollecitazione costante l'entità dei fenomeni di creep all'interno del campione
- Test di rilassamento - prove atte a studiare il meccanismo di recupero delle proprietà meccaniche del campione sottoposto ad una sollecitazione successivamente rimossa.

Nel progetto di tesi, gli sforzi sono stati concentrati sulle prime due tipologie di analisi. Queste sono state eseguite mediante il reometro rotazionale Kinexus® Prime pro+ della NETZSCH, osservabile in Figura 4.5-2.

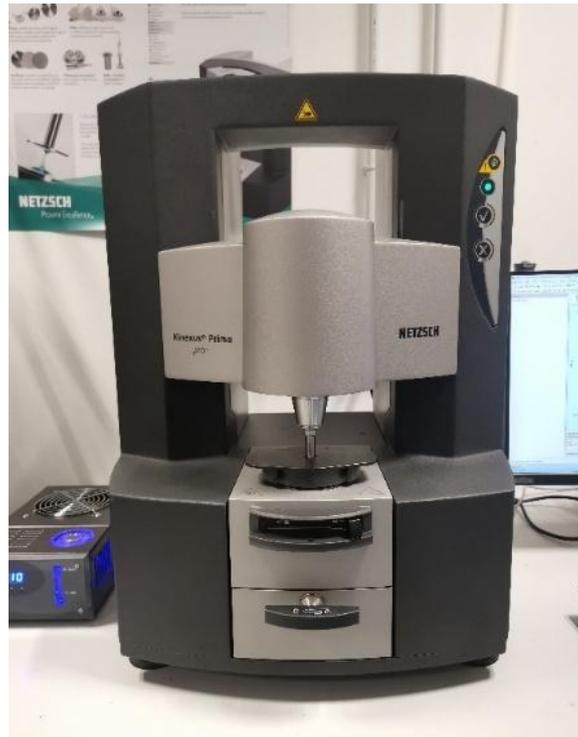


Figura 4.5-2 Reometro rotazionali in configurazione piatto-cono.

Lo strumento consente di lavorare con differenti geometrie, sebbene quelle più comunemente impiegate siano generalmente la geometria piatto-cono e la geometria piatto-piatto. Le geometrie sono riportate in forma schematica in Figura 4.5-3

I vantaggi di usare la geometria piatto-cono sono svariati: si possono eseguire misure in condizione di flusso di taglio omogenea e la forma conica facilita la fuoriuscita delle bolle d'aria presenti all'interno della campione migliorando in questo modo l'accuratezza della misura. Inoltre, è richiesta una quantità di campione inferiore rispetto alla geometria a piatti paralleli. Tuttavia, il limite principale di questa geometria è legato alla dimensione delle particelle solide presenti nel campione che devono essere inferiori a circa il 20% (fino anche al 10%) rispetto alla distanza punta-piano impostata. Quando la geometria piatto-cono non è l'ideale, è il caso dei test oscillatori su materiali incogniti, si ricorre alla geometria a piatti paralleli che pur non consentendo il mantenimento di taglio costanti è più versatile in termini di regolazione del gap e di tolleranza sulla dimensione del particolato in sospensione.

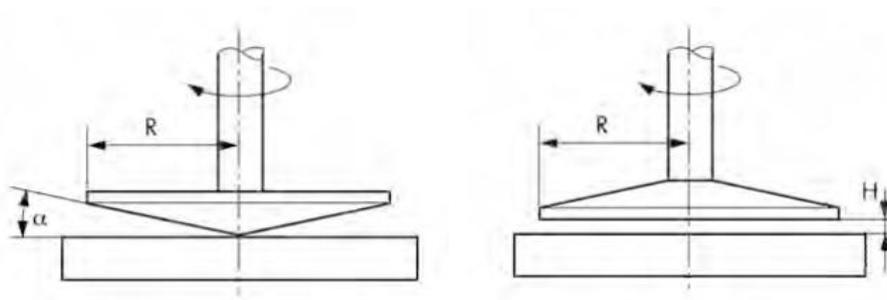


Figura 4.5-3 Geometria piatto-cono e piatto-piatto dello strumento di misura, immagine tratta da [74]

I parametri reologici d'interesse sono calcolati attraverso specifiche equazioni che permettono la conversione con i parametri macchina e i vincoli geometrici dello strumento. Sono descritte in Tabella 4.5-1 le equazioni di conversione per le geometrie adottate per le misurazioni:

Tabella 4.5-1 Tabella riassuntiva contenente le equazioni per convertire i parametri macchina nei relativi parametri reologici

	Piatto-cono	Piatto-Piatto
Momento Torcente M (Nm) e Sforzo τ (Pa)	$\tau = \frac{3 M}{2 \pi R^3}$	$\tau = \frac{4 M}{3 \pi R^3}$
Velocità angolare ω (s^{-1}) e Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	$\dot{\gamma} = \frac{6}{\alpha} \omega$	$\dot{\gamma} = \frac{\pi R}{45H} \omega$
Angolo di deflessione ϕ (rad) e Deformazione	$\gamma = \frac{57.3}{\alpha} \phi$	$\gamma = \frac{2R}{3H} \phi$

dove R [m] è il raggio del piatto, H [m] la dimensione del gap e α [$^{\circ}$ o rad] l'angolo d'inclinazione del cono.

Le equazioni riportate suggeriscono che una riduzione della dimensione del gap o della geometria porti ad un incremento delle sollecitazioni applicate sul campione. Questo è un aspetto cruciale per le analisi: per campioni poco viscosi sono preferibili sollecitazioni inferiori e dunque geometrie più generose; per fluidi molto viscosi o solidi morbidi si possono impiegare geometrie ristrette che favoriscono lo sviluppo di sollecitazione maggiori.

L'analisi reologica è stata condotta in due fasi.

Inizialmente sono state determinate le curve di flusso dei campioni in esame determinando l'andamento della viscosità in relazione a gradienti di sollecitazione per taglio crescenti. La geometria adottata è stata di tipo piatto-cono che si presta bene per questa tipologia di test consentendo misurazioni più accurate. Il gap nominale è stato imposto a 0.15 mm e l'intervallo di gradienti di taglio su cui eseguire la misura è stato definito tra 10^{-2} e 10^3 rad s^{-1} .

La seconda fase si è composta di due misurazioni passando alla geometria a piatti paralleli mantenendo il gap tra i due piatti a 0.15mm.

In questa fase, mediante l'applicazione di una sollecitazione oscillatoria, sono stati studiati i moduli viscoelastici caratteristici che definiscono la tendenza del materiale ad un comportamento elastico o viscoso. Infatti, con riferimento alla Figura 4.5-4, in questa tipologia di analisi si evince che un solido puramente elastico esibisce una deformazione che varia in fase con la sollecitazione applicata mentre un liquido puramente viscoso esibisce una deformazione sfasata di un certo angolo $\delta=90^{\circ}$ (angolo di fase). Un fluido viscoelastico presenta un comportamento intermedio e l'angolo di fase ($0^{\circ} < \delta < 90^{\circ}$) definisce quanto più il comportamento in sollecitazione si avvicina ad uno o all'altro estremo. [74,75,76]

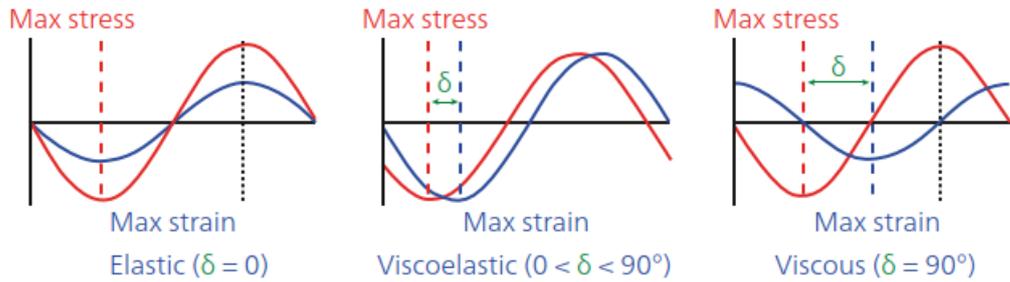


Figura 4.5-4 Differenti comportamenti viscoelastici: solid-like (sinistra), viscoelastico (centro), liquid-like (destra) [73]

La sollecitazione sinusoidale viene generalmente espressa in termini complessi, da cui poi si ricavano il modulo di taglio complesso G^* e le due componenti G' (modulo di conservazione) e G'' (modulo di perdita).

G' rappresenta la componente elastica del modulo, massima per $\delta=0^\circ$ e nulla per $\delta=90^\circ$. D'altra parte, G'' rappresenta la componente viscosa che dissipa l'energia accumulata tramite la sollecitazione sottoforma di calore (massima per $\delta=90^\circ$ e minima per $\delta=0^\circ$). $\tan\delta$ è un ulteriore parametro significativo che prende il nome di coefficiente di smorzamento ricavato dal rapporto tra i due moduli, il quale fornisce indicazioni circa la perdita di energia accumulata sottoforma di calore dal sistema.

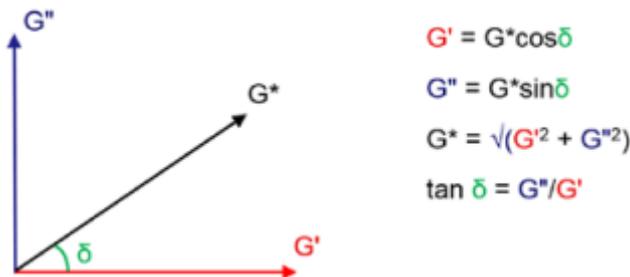


Figura 4.5-5 Rappresentazione vettoriale del modulo complesso G^* [73]

La prima misura è definita *amplitude sweep*. consiste nel produrre una deformazione crescente nel fluido, valutando l'intervallo di deformazione entro il quale il modulo di taglio G' si mantiene costante: questa regione prende il nome di regione viscoelastica lineare (LVR). In questo modo si definisce la deformazione massima applicabile senza che si incorra in modificazioni permanenti del campione coincidenti con una rapida diminuzione del modulo G' .

La seconda misura è denominata *frequency sweep*. Consiste nell'applicazione di una sollecitazione oscillatoria in un intervallo di frequenze di 10^{-1} -100 Hz, da cui si ricavano i profili dei moduli di taglio e dell'angolo di fase. I profili ottenuti sono successivamente confrontati con i grafici delle tre tipologie comuni di comportamento viscoelastico (Figura 4.5-6) per definire la tendenza del materiale. [74,76]

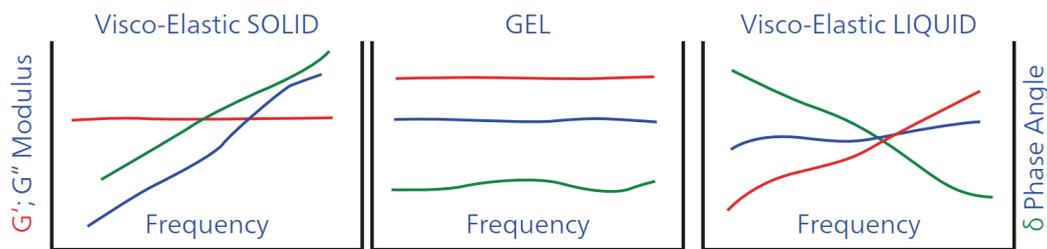


Figura 4.5-6 Risposta in frequenza tipica per un solido viscoelastico, un liquido viscoelastico e un gel in prove oscillatorie [73]

4.6. Design of Experimentss

Tradizionalmente, gli esperimenti volti allo studio delle proprietà delle LIBs ed al miglioramento delle loro prestazioni sono stati condotti mediante approcci empirici, come il metodo per tentativi ed errori (*trial-and-error*), oppure ottimizzando un fattore alla volta (*one-factor-at-a-time, OFAT*). Tali approcci si rivelano spesso inefficaci in sistemi complessi, caratterizzati da un elevato numero di variabili manipolabili e interdipendenti. La loro principale limitazione risiede nel non considerare le potenziali interazioni tra le variabili, offrendo di conseguenza una visione parziale del sistema anziché una comprensione più ampia del suo comportamento. [77]

Il Design of Experimentss (DoE), è un approccio statistico volto all'efficientamento della fase di sperimentazione. A differenza dei metodi tradizionali, il DoE prevede la variazione simultanea e controllata di più fattori, osservando l'effetto di tali cambiamenti su una o più variabili di risposta. Questa metodologia consente di sviluppare modelli predittivi e di pianificare strategicamente gli esperimenti in relazione alle variabili di input e agli output desiderati.

L'applicazione del DoE risulta vantaggiosa sia su scala di laboratorio sia in contesti produttivi più ampi. Permette infatti di ridurre il numero complessivo di esperimenti necessari, ed i costi associati, identificando le prove sperimentali più significative. Attraverso di esse, il modello statistico generato dal DoE è in grado di descrivere efficacemente il comportamento dell'intero sistema sperimentale, portando in maniera più efficiente e per mezzo di un approccio statistico a conclusioni oggettive.

Un DOE si compone di cinque passaggi chiave da eseguire nell'ordine: [77,78,79]

4. Definizione dell'obiettivo: si chiarisce lo scopo dell'esperimento e le domande a cui si intende rispondere.
5. Identificazione dei fattori e delle risposte: si individuano tutti i fattori che si presume possano influenzare maggiormente le risposte.
6. Pianificazione degli esperimenti: sulla base dei precedenti passaggi, si sceglie il disegno sperimentale più appropriato per il sistema in esame attraverso cui sono definiti il numero e la combinazione delle prove.
7. Esecuzione degli esperimenti: si conducono le prove sperimentali secondo il piano stabilito dal modello.
8. Analisi dei dati e conclusioni: Si analizzano i dati raccolti mediante tecniche statistiche per identificare gli effetti principali, le interazioni ed infine si traggono le conclusioni supportate dalle evidenze sperimentali.

I fattori rappresentano le variabili (generalmente indipendenti) che si ritiene influenzino in modo significativo le prestazioni del sistema. Le risposte (o variabili dipendenti) costituiscono le grandezze misurate che si intende ottimizzare. I livelli sono le diverse impostazioni o condizioni che si provano per ogni fattore per studiarne l'effetto sulla risposta del processo. Uno degli obiettivi di un DoE, è di

ottenere un modello matematico che descriva la relazione diretta tra i fattori e le risposte. Questo modello è generalmente espresso in forma polinomiale [77]

Esistono numerosi tipi di disegni sperimentali utilizzabili per descrivere e analizzare un sistema. Poiché l'obiettivo di questa tesi è l'ottimizzazione di una miscela di leganti, si è scelto di adottare un *mixture design*.

Il disegno di miscele (*mixture design*) è una particolare tipologia di DOE in cui i fattori non sono variabili indipendenti, bensì componenti di una miscela, e quindi interdipendenti: modificando la proporzione di un componente saranno influenzate le proporzioni anche degli altri componenti. In questo contesto, i livelli corrispondono a specifiche combinazioni (da 0 a 1) dei componenti. Nel caso di un *mixture design* a 3 componenti, impiegato nel progetto, lo spazio sperimentale può essere rappresentato graficamente da un triangolo equilatero con ai vertici i singoli componenti, come rappresentato in Figura 4.6-1. [78]

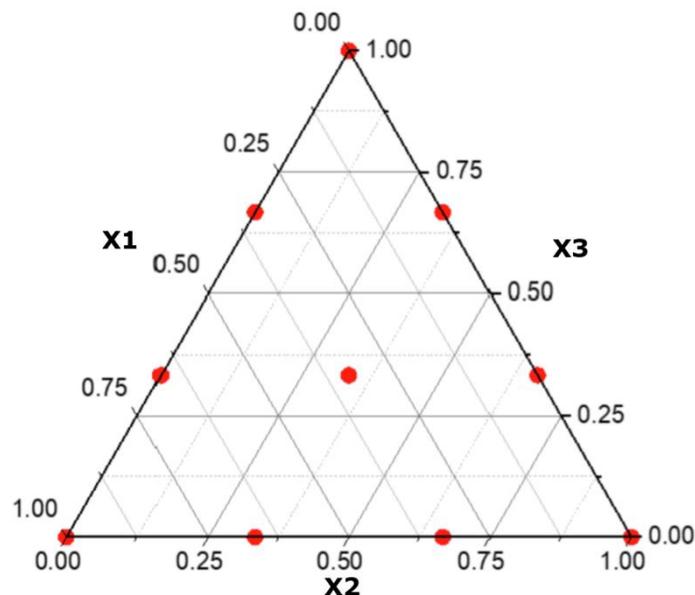


Figura 4.6-1 Esempio di spazio sperimentale di un mixture design a tre componenti [78]

Il DOE rappresenta uno strumento fondamentale per l'ottimizzazione razionale e sistematica di esperimenti complessi. Grazie alla capacità di analizzare in modo efficiente le interazioni tra componenti e di identificare le combinazioni ottimali, questi metodi consentono di ridurre significativamente il numero di esperimenti necessari, migliorando al contempo la qualità e l'affidabilità dei risultati. L'applicazione del *Mixture Design* in combinazione con un fattore di processo (l'avvenuta calandratura dell'elettrodo) hanno permesso di creare il dominio sperimentale per il progetto di tesi. [77,79]

5. Risultati e discussioni

5.1. Caratterizzazione dei singoli leganti acquosi

Come menzionato in precedenza nel capitolo relativo ai metodi sperimentali (capitolo 4.2) sono preparate soluzioni acquose dei singoli leganti o binder a partire dalle polveri di polimero. Le frazioni in peso ottenute per i vari binder sono state differenti a causa della differente viscosità esibita in soluzione. La carbossimetilcellulosa sodica (NaCMC) è stata preparata al 4% in peso. Per l'alginato di sodio è stato possibile alzare leggermente la frazione in peso al 5%. Per quanto concerne la guar gum (GG) è stata impiegata al 4% per favorire maggiormente la dispersione riducendo la formazione di grumi (senza tuttavia eliminarli completamente) migliorando in questo modo la miscelazione del materiale. L'acido poliacrilico litiato (LiPAA), come già citato nella sezione relativa alla sintesi (4.2.1), è stato preparato al 9.37% in peso per mantenere la processabilità simile a quella di CMC e ALG. In Tabella 5.1-1 sono raccolti i principali parametri dell'operazione di miscelazione dei leganti.

Tabella 5.1-1 Riepilogo dei polimeri utilizzati e dei principali parametri per la preparazione delle soluzioni.

	ALG	CMC	GG	LiPAA
Peso Molecolare (kDa)	20	150	n/a	450
Frazione in massa (%wt)	5	4	4	9.37
Volume soluzione (mL)			15	
Tempo di miscelazione			1h	
RPM miscelatore	1200	1200	2200	1200

5.1.1. Caratterizzazione Reologica

La caratterizzazione reologica delle soluzioni di binder è avvenuta entro un lasso di tempo massimo di tre giorni dalla sintesi del composto, questo per evitare che insorgessero fenomeni di degradazione con possibili variazioni nella viscosità dei materiali. Tra le quattro composizioni, quella contenente GG è stata sicuramente la più critica. In assenza di acido citrico, impiegato come stabilizzante della soluzione, essa ha subito un'evoluzione drastica delle caratteristiche mostrando un cambiamento importante nel comportamento reologico, passando da un comportamento di tipo gel (*gel-like*) ad un comportamento di puro liquido (*liquid-like*). Al contrario, aggiungendo acido citrico è stato possibile stabilizzare la soluzione ottenendo un comportamento tipo gel che si è mantenuto nel tempo. Di contro, però, l'aggiunta dell'acido alla GG ha provocato una maggior propensione alla formazione di muffa sullo strato superficiale del composto dopo circa una settimana di conservazione.

Nel seguito sono riportati i profili di viscosità (*Shear Viscosity*, Figura 5.1-1.a) e sforzo di taglio (*Shear Stress*, Figura 5.1-1.b) in relazione al gradiente di taglio (*Shear Rate*) applicato sul campione, ricavati in seguito alla misura mediante reometro rotazionale in configurazione piatto-cono nel range di shear rate compreso tra 0.01 e 10^3 s^{-1} a temperatura ambiente (25°C). I grafici sono stati rappresentati in scala bilogarithmica per consentire il confronto diretto tra leganti nonostante le forti differenze di viscosità e stress; in particolare, il legante GG presenta valori di un ordine di grandezza superiore rispetto agli altri, rendendo necessario l'uso della scala logaritmica per mantenere la leggibilità e la comparabilità delle curve.

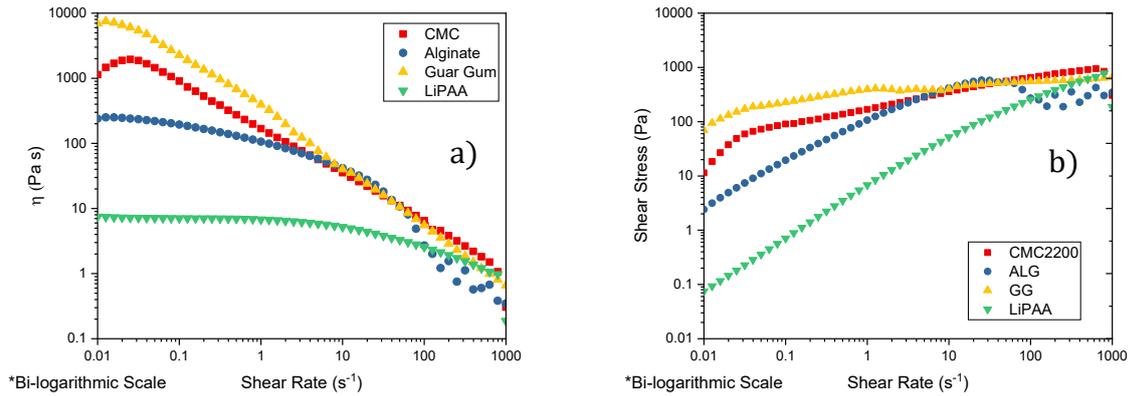


Figura 5.1-1 Curve di flusso shear rate-viscosità (a) e shear rate-shear stress (b)

Tutti i materiali mostrano un comportamento pseudoplastico: questo è evidenziato dalla diminuzione della viscosità dei campioni all'aumentare del gradiente di taglio osservata nel primo grafico, e dall'incremento non lineare dello sforzo di taglio in relazione al gradiente.

La GG (curva blu) mostra un comportamento marcatamente pseudoplastico, con la viscosità che decresce in maniera drastica all'aumentare dello *shear rate*. Degno di nota è inoltre il comportamento del LiPAA (curva gialla), del quale si osserva un "Plateau Newtoniano": il materiale mantiene la viscosità costante per una relativamente ampia regione di valori di $\dot{\gamma}$ (*shear rate*) fino a circa $1 s^{-1}$. L'ALG presenta un comportamento intermedio rispetto agli altri leganti, tuttavia è possibile osservare come per gradienti di taglio sopra i $60 s^{-1}$ il materiale non riesca più a sopportare la sollecitazione applicata. La CMC mostra una viscosità a bassi shear rate elevata ($>1000 Pa\cdot s$) ed il suo profilo presenta pendenza minore rispetto a quello della GG evidenziato ad alti shear rate dal crossover tra le curve di flusso dei due materiali.

Sono di particolare rilevanza i punti di intersezione delle curve con l'ordinata in entrambi i grafici.

In Figura 5.1-1.a, l'intersezione con l'asse cartesiano identifica la viscosità in condizioni di sollecitazione minima o nulla (*zero-shear viscosity*). La GG è il materiale che presenta il valore massimo di $7532 Pa\cdot s$, seguita da ALG con $251 Pa\cdot s$ ed infine LiPAA che presenta il valore più basso ($7.5 Pa\cdot s$). Si può ipotizzare che la viscosità elevata di GG e ALG (in condizioni di non-agitazione del composto) conferisca agli slurry per gli elettrodi una stabilità delle polveri in sospensione superiore rispetto al LiPAA, opponendosi ai fenomeni di sedimentazione e di aggregazione delle particelle di materiale attivo e di materiale conduttivo.

Con riferimento ai profili $\sigma-\dot{\gamma}$ (in Figura 5.1-1.b) dei tre leganti, si osserva che sia GG sia ALG mostrano una soglia di sollecitazione (*yield stress*) che è necessario superare per permettere al materiale di fluire sotto lo sforzo di taglio. I materiali presentano di conseguenza un comportamento che può essere definito di tipo plastico. Il LiPAA, d'altra parte, presenta una soglia di scorrimento molto piccola tale per cui è possibile assumere che il materiale possa scorrere anche sotto l'influenza di sollecitazioni molto ridotte. Questo può essere visto come una caratteristica positiva per quanto riguarda la processabilità del materiale, ma risulta negativo per quanto concerne la stabilità strutturale del materiale. Il comportamento newtoniano del materiale osservato per bassi valori di gradiente della sollecitazione nel grafico della viscosità lo si conferma anche nel profilo di *shear stress*. Infatti, si osserva una dipendenza lineare tra shear stress e shear rate simbolo del fatto che la viscosità del materiale si mantiene costante in quella regione.

In Tabella 5.1-2 sono riassunti i valori di viscosità a riposo (η_0) e di soglia di scorrimento (σ_0).

Tabella 5.1-2 Riepilogo delle proprietà reologiche misurate

	CMC	ALG	GG	LiPAA
γ (s-1)			0.01	
η_0 (Pa s)	1136	239	6944	7
σ_0 (Pa)	11	2.5	69	0.07

Sono state successivamente eseguite le misure oscillatorie dei campioni di ALG, GG, LiPAA per determinare il comportamento viscoelastico dei tre materiali.

In particolare, è stata inizialmente definita la regione di viscoelasticità lineare (LVR) di ogni materiale attraverso misure *amplitude sweep*, definendo così un range di deformazioni entro il quale il materiale non subisce alterazioni irreversibili della sua struttura. [74]

Infine, è stata eseguita la misura frequency sweep, in cui a deformazione (o stress) costante all'interno della regione di viscoelasticità lineare, si varia gradualmente la frequenza di oscillazione. I risultati dell'analisi sono osservabili in Figura 5.1-2 e riportano comportamenti viscoelastici molto differenti tra i tre materiali. I tre grafici, molto diversi tra loro, mostrano l'andamento della componente elastica (G') e della componente viscosa (G'') in funzione della frequenza. In aggiunta è presente anche il profilo dell'angolo di fase, ricavato calcolando la tangente inversa del rapporto tra G' e G'' . I grafici sono riportati in forma bilogarithmica per poter relazionare di scala i profili tra diversi binder a parità di scala.

Nel grafico (a) è riportato il comportamento viscoelastico dell'alginato di sodio. Si può osservare che per basse frequenze di oscillazione, il materiale ha il comportamento tendente a quello di un liquido molto viscoso (liquido viscoelastico). A frequenze di circa 5 Hz si osserva un crossover delle curve di G' e G'' , indicando una variazione del comportamento del materiale che passa a quello di solido viscoelastico. In questo profilo si osserva come, con l'aumentare del modulo della componente elastica, l'angolo di fase tenda a diminuire e nel punto di crossover, $G''=G'$ il δ risulta esattamente pari a 45° .

Nel grafico (b) è presente la misura eseguita sul campione contenente gomma di guar. Il primo dato osservabile è che, per oscillazioni con frequenza >0.05 Hz, la componente elastica rimane costantemente superiore in modulo rispetto alla componente viscosa. Il comportamento riscontrato è associabile a quello di un gel, caratterizzato da un network interno ben strutturato

Infine, i profili dei moduli di conservazione e perdita (G' e G'') del LiPAA in (c) evidenziano un materiale con comportamento spiccatamente tendente al liquido. Infatti, in tutto il range di frequenze analizzato si può osservare che la curva della componente viscosa è sempre stata superiore in modulo rispetto a G' .

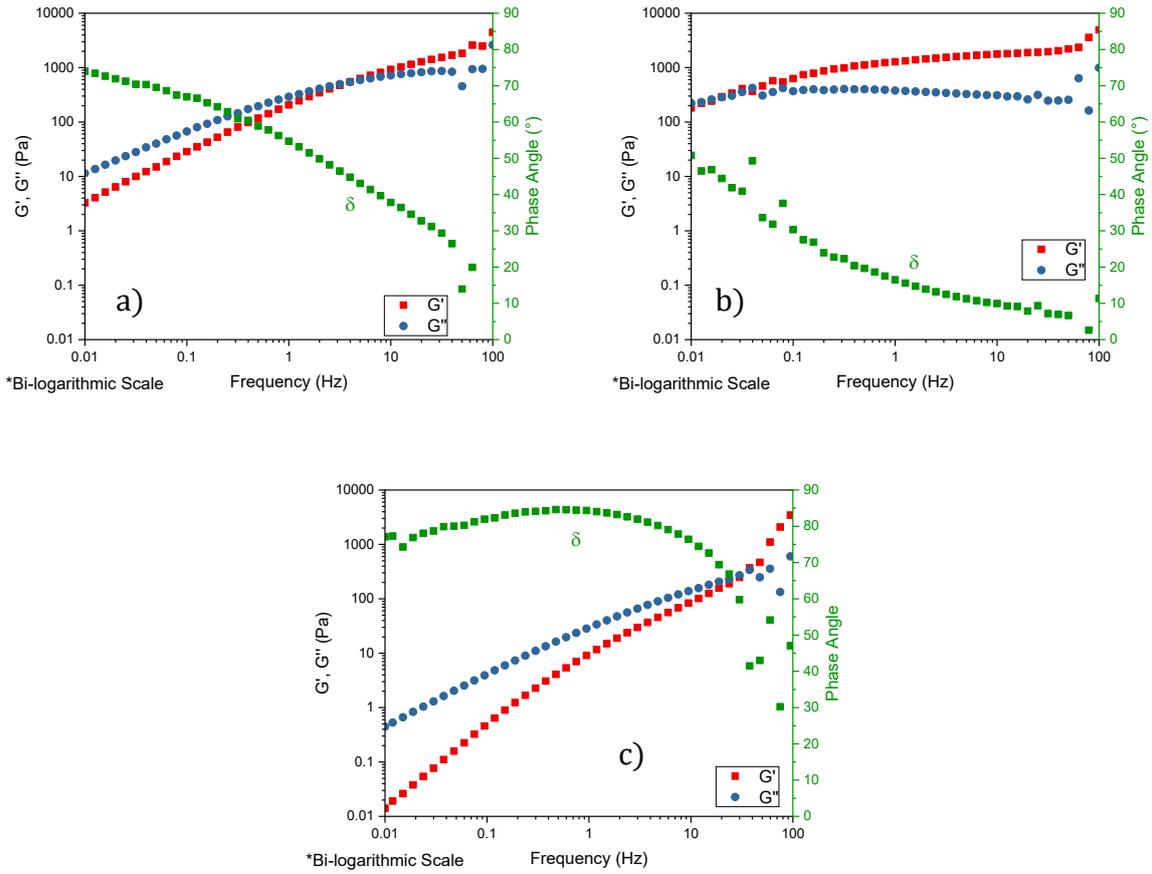


Figura 5.1-2 Studio delle proprietà viscoelastiche di ALG (a), GG (b) e LiPAA (c)

5.1.2. Analisi Spettroscopica FTIR

La spettroscopia FTIR è stata impiegata sui campioni di legante per valutare la presenza a lunghezze d'onda specifiche i legami chimici caratterizzanti gruppi funzionali presenti nei tre leganti (ALG, GG, LiPAA). Gli spettri ottenuti e le bande individuati per i legami caratteristici sono poi impiegati come “impronta digitale” per la successiva caratterizzazione dei leganti ibridi. Dagli spettri FTIR in Figura 5.1-3, sono state individuate differenze tra i vari spettri caratterizzanti i tre leganti analizzati:

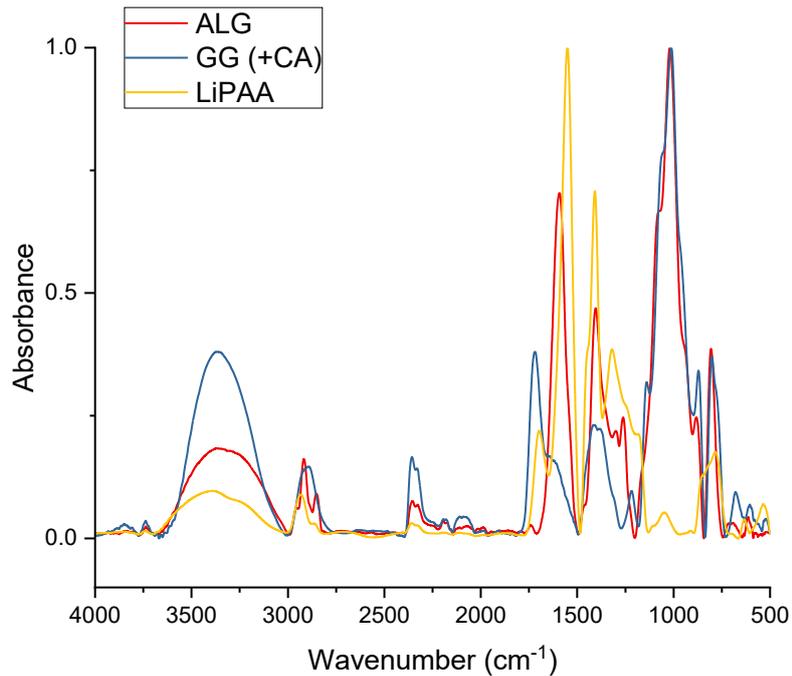


Figura 5.1-3 Spettri FTIR dei tre binder in esame: alginato (rosso), gomma di guar (giallo) , acido poliacrilico (blu)

Sono presenti tre bande comuni a tutti e tre i sistemi, seppur con differente forma ed intensità. Tra circa 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} si osserva una banda molto estesa relativa alla vibrazione di stretching dei legami -OH appartenenti ai gruppi ossidrilici presenti in struttura e nell'acqua adsorbita sulla superficie del campione. A circa 2950 cm^{-1} si osserva la banda, meno intenso rispetto alla banda -OH, relativo al modo vibrazionale di stretching dei legami C-H caratteristico di tutti i sistemi organici. A circa 2300 cm^{-1} è osservabile la banda attribuibile allo stretching del legame C=O della CO_2 presente in atmosfera; è un picco di fondo, non rilevante per questo studio.

Tuttavia, differenze più significative, utili per l'identificazione, si trovano nella regione tra 1800 e 600 cm^{-1} , spesso definita "regione delle impronte digitali", Figura 5.1-4.

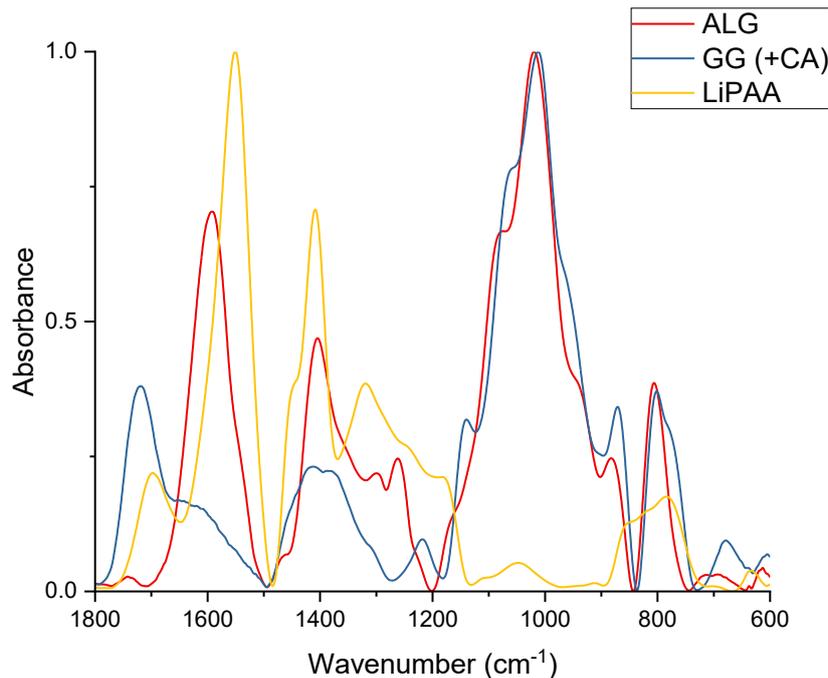


Figura 5.1-4 Ingrandimento dello spettro sulla regione di “fingerprint” 600-1800 cm^{-1}

- **Alginato (spettro rosso)**

un polisaccaride naturale ricco di gruppi carbossilici. A $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ si può osservare un picco intenso relativo allo stretching asimmetrico del legame carbossilato $-\text{COO}^-$. Questo identifica i gruppi carbossilici presenti in forma deprotonata nel sale (Na-Alg). Si noti la presenza di un “*redshift*” che sposta il picco a numeri d’onda inferiori rispetto al tradizionale 1700 cm^{-1} dipendente dalla ionizzazione del legame. A $1400\text{-}1428 \text{ cm}^{-1}$, una banda di intensità media identifica lo stretching simmetrico dei legami carbossilato. A circa $1030\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, si osserva la banda con l’intensità maggiore cui si attribuisce il legame C-O caratteristico di gruppi alcol ed esteri presenti nei polisaccaridi.[53] I segnali a più basso numero d’onda sono trascurati in quanto poco informativi.

- **Gomma di Guar (spettro blu)**

Nel legante a base di gomma di guar, nel quale è presente acido citrico (CA) per la stabilità chimica della soluzione, si osserva un picco a circa 1700 cm^{-1} con intensità moderata relativo al carbonile C=O, derivante dalla formazione di esteri in seguito all’interazione tra GG e CA. La natura polisaccaridica di questo materiale è messa in evidenza dalla presenza, come per ALG ma in diverse intensità, dei modi di stretching asimmetrico e simmetrico del legame $-\text{COO}^-$ rispettivamente a circa 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . A $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ si trova la banda, anche in questo caso, ad intensità più elevata associata allo stretching del gruppo glicosidico e dello stretching simmetrico del legame C=O tipico dei polisaccaridi.

Lo spettro di GG + CA è stato confrontato anche con uno spettro di una soluzione contenente esclusivamente la gomma di guar, per evidenziare i picchi “*fingerprint*” da cui si può verificare l’avvenuta interazione tra i due composti. In Figura 5.1-5, nella regione compresa tra 1200 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} circa, sono presenti differenze negli spettri della guar caratterizzanti le interazioni e la formazione di legami con i gruppi carbossilici dell’acido citrico. [66]

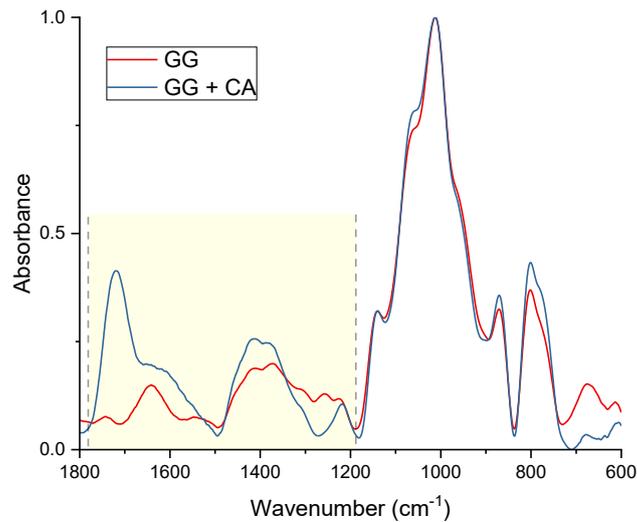


Figura 5.1-5 Confronto tra spettri FTIR di gomma di guar (rosso) e gomma di guar + acido citrico (blu)

- **Litio Poliacrilato (spettro giallo)**

A $1560-1580\text{ cm}^{-1}$ è posizionato la banda a più alta intensità nello spettro. Questo identifica lo stretching asimmetrico del legame -COO^- carbossilato relativo all'interazione tra lo ione Li^+ (del LiOH in soluzione) con i gruppi carbossilici dissociati. Come per ALG, anche in questo caso è presente uno *shift* del legame a numeri d'onda (e dunque energia) inferiori. A 1400 cm^{-1} è presente il modo di stretching simmetrico del gruppo -COO^- . Il picco "spalla" a 1250 cm^{-1} appartenente al legame C-O dei gruppi carbossilici.

Il confronto con il polimero non litiato (Figura 5.1-6,) mette in evidenza differenze interessanti. La bande -OH del LIPAA (in struttura e superficie) risulta traslato ad energie superiori ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) a causa della presenza di ioni Li^+ in strutture che provocano un rafforzamento dell'energia del legame ossidrilico. Nel LiPAA, essendo la sostituzione degli ioni H^+ della catena polimerica non completa è ancor presente il picco, ma con intensità inferiori rispetto alla forma priva di litio.

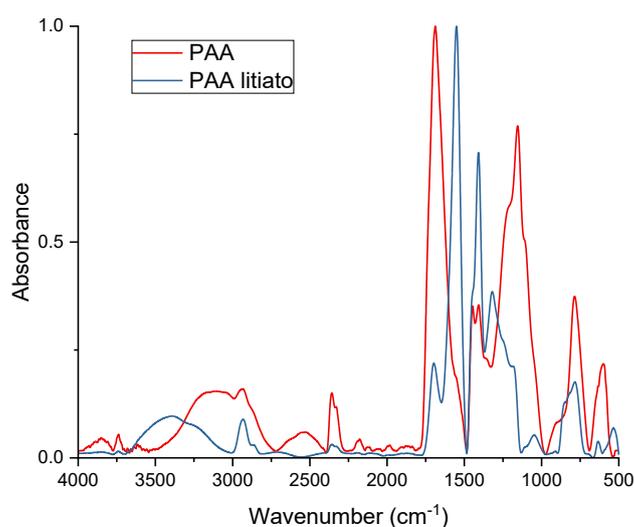


Figura 5.1-6 Confronto tra spettri FTIR di acido poliacrilico (rosso) e acido poliacrilico litiato al 75% (blu)

Un'altra osservazione interessante è la presenza dei picchi ad intensità massima che risultano specchiati tra i due campioni di polimero.

Nel seguito è riportata una Tabella 5.1-3 contenente l'identificazione dei picchi caratterizzanti la regione di *fingerprint* dei tre leganti.

Tabella 5.1-3 Riepilogo delle bande identificate nello spettro IR per i tre leganti analizzati

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Modo vibrazionale associato	ALG	GG + CA	LiPAA
≈ 1700	Stretching asimmetrico C=O	–	M (estere citrato)	–
≈ 1600	Stretching asimmetrico –COO ⁻	F	M	F
≈ 1410	Stretching simmetrico –COO ⁻ .	M	M	F
≈ 1250	Stretching C–O / C–O–C (scheletro polisaccaridico)	M	M	M
≈ 1000	Stretching C–O–C (scheletro polisaccaridico)	F (ampia)	F (ampia)	B

Queste informazioni sono state impiegate nella seconda fase del progetto per caratterizzare i leganti ibridi ottenuti con le composizioni indicate dal Design of Experimentss, con l'obiettivo di individuare bande possibili interazioni tra binder.

5.2. Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante

5.2.1. Caratterizzazione di elettrodi contenenti CMC

La tabella 5.2 -1 illustra le specifiche di formulazione e lo spessore di deposizione delle miscele impiegate per produrre elettrodi con CMC come binder.

Tabella 5.2-1 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nelle miscele di elettrodi CMC e i rispettivi spessori di deposizione.

Massa solido (mg)	SF (%)	Massa LNMO (mg)	Massa CB C45 (mg)	Massa CMC (mg)	Acqua aggiunta (μL)	Spessore (μm)
5200	35	4784	156	5200	4716	200
5832	35	5365	175	5832	5290	300
5200	35	4784	156	5200	4716	340

La proporzione tra i diversi costituenti degli elettrodi (materiale attivo, additivo conduttivo e legante polimerico) è mantenuta fissa: 92% LNMO, 3% CB C45 e 5% CMC in peso. La frazione in massa di solido è anch'essa fissata al 35%. Le stese differiscono per una differente quantità di solido impiegato e di conseguenza una differente quantità di solvente aggiunto (acqua ultra-pura Milli-Q). È stato inoltre ottimizzato lo spessore degli elettrodi per ottenere elettrodi con *mass loading* adeguato (valori accettati compresi nel range $9\text{-}12\text{ g cm}^{-2}$). In seguito alla deposizione ed asciugatura dell'elettrodo, secondo il protocollo di essiccazione descritto in precedenza, questo è stato suddiviso in due parti. In questo modo, una porzione è stata sottoposta all'operazione di calandratura mentre la seconda è stata mantenuta non calandrata. Gli elettrodi sono stati successivamente tagliati nella dimensione scelta - diametro 15mm - e campionati per valutare la densità di materiale attivo presente (*mass loading*) e lo spessore dell'elettrodo al netto del collettore di corrente. I dati di campionamento sono consultabili tramite le tabelle presenti in Appendice 7.1.1. Gli elettrodi derivanti dalla stesa 1 (200 μm di spessore di deposizione) sono stati scartati: nella fase di campionamento hanno riportato un *mass loading* insufficiente (ML medio 6.30 g cm^{-2}) che si allontana troppo dalle quantità di materiale attivo adeguate. Sono poi state eseguite due stese successive con le quali è stato raggiunto il ML richiesto, aumentando lo spessore di deposizione a 300 μm e 340 μm rispettivamente. Queste due stese sono state calandrate, riducendo lo spessore medio di circa 30% rispetto allo spessore medio della porzione non calandrata.

Gli elettrodi prodotti e campionati sono stati impiegati per la caratterizzazione morfologica al microscopio elettronico FESEM e per l'assemblaggio e successiva caratterizzazione elettrochimica delle celle mediante ciclazione galvanostatica ed analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (PEIS).

Analisi Morfologica e di Sezione

Attraverso il microscopio elettronico ad emissione di campo (FESEM) sono state acquisite le micrografie della morfologia superficiale e della sezione trasversale alla superficie. Per l'analisi, sono stati impiegati elettrodi "freschi", ovvero non sottoposti a processi di ciclazione galvanostatica o altri test elettrochimici. Gli elettrodi contenenti i vari leganti sono stati tutti prelevati da stese alle quali è stato in precedenza eseguito il processo di calandratura dell'elettrodo al fine di ridurre di approssimativamente -30% dello spessore iniziale dell'elettrodo ed avere un migliore contatto tra le particelle. Le micrografie sono state acquisite ad ingrandimenti crescenti: 300x, 500x, 1kx, 5kx e 10kx per l'analisi superficiale dell'elettrodo e 500x, 1kx, 5kx, 10kx, 40kx per quella di sezione. L'analisi

superficiale ha consentito di investigare la struttura della superficie degli elettrodi, individuando difetti come aggregati di materiale e cricche. Dalla scansione in sezione è stata invece studiata la distribuzione delle particelle di materiale attivo e additivo conduttivo all'interno del volume della stessa. È stata inoltre calcolata porosità degli elettrodi applicando il modello matematico descritto nei metodi sperimentali. L'elettrodo comprendente la CMC ha mostrato una morfologia superficiale complessivamente omogenea con presenza di micro-cavità e porosità di dimensioni ridotte. La calandratura dell'elettrodo ha agito compattando il materiale e riducendo la presenza e la dimensione delle difettosità superficiali migliorando l'uniformità della stessa.

In Figura 5.2-1. (ingrandimento 1.00K x) sono evidenziate, nell'immagine di sinistra, alcune crepe di dimensioni modeste presenti sul campione, larghezza massima riscontrata $\sim 10 \mu\text{m}$. Nell'immagine a lato. sono visibili due aggregati di binder, caratterizzati dalla presenza di una zona scura intono alla massa. Questo effetto è da imputarsi alla scarsa conducibilità elettronica del legante polimerico, il quale assorbe l'elevata energia del fascio elettronico (5.00 keV) accumulando carica e dissipando l'energia raccolta sottoforma di calore ottenendo una sua parziale fusione. Sono così messe in evidenza le regioni di maggiore o minore omogeneità dell'elettrodo, ovvero dove il legante forma un film invisibile sulle particelle di materiale attivo e carbon black, permettendo di creare un network stabile in grado di garantire stabilità meccaniche e zone, invece, dove il binder tende ad aggregarsi.

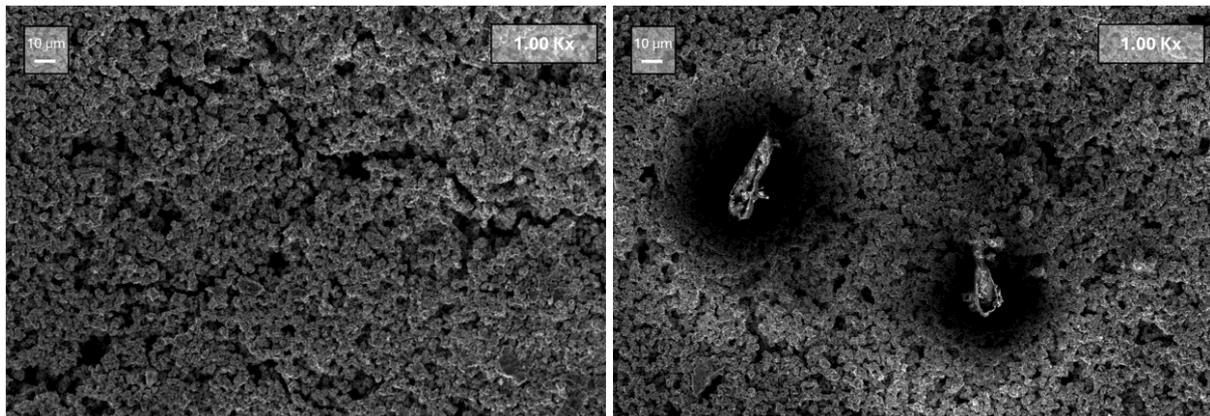


Figura 5.2-1 Immagini morfologiche FESEM di un elettrodo a base CMC calandrato. Ingrandimenti 1000x. Si osservano crepe e zone di accumulo di legante.

Nelle immagini seguenti è mostrato l'ingrandimento di un poro dell'elettrodo a 5Kx e 10Kx (Figura 5.2-2)

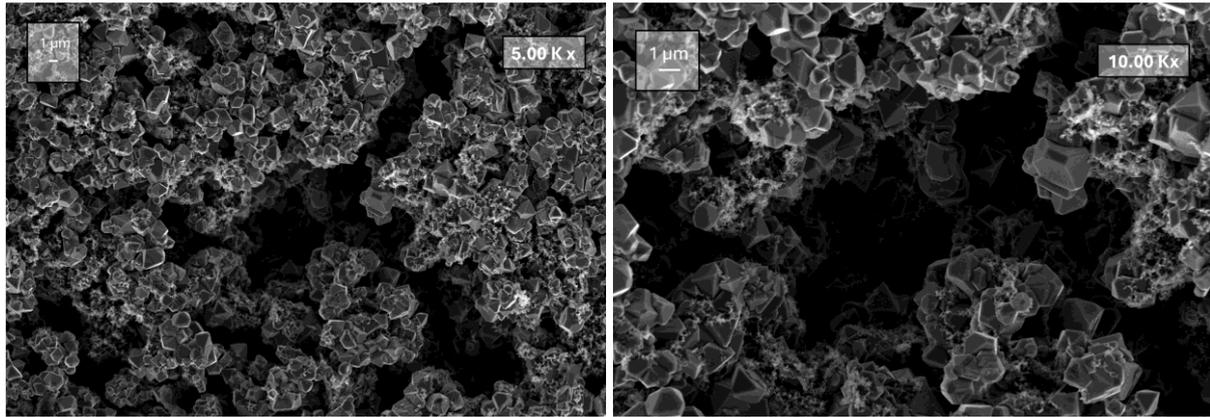


Figura 5.2-2 Immagini morfologiche FESEM di un elettrodo a base CMC calandrato. Ingrandimenti 5kx e 10kx su porosità estesa sulla superficie del materiale.

A queste magnitudo di ingrandimento è evidenziata in maggior dettaglio la microstruttura del materiale attivo composto da poliedri con una certa distribuzione delle dimensioni particellari.

Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle LNMO/Li con CMC

Gli elettrodi che sono stati impiegati per l'assemblaggio di semi-celle 2032 sono stati sottoposti ad un protocollo di ciclazione composto da trentuno cicli carica/scarica a diversi *C-Rates* (*C/10*, *C/5*, *1C*, *5C*, *10C*, *15C*) seguiti da una ciclazione più lunga (100 cicli) con corrente pari a *1C*. Alla fine del terzo ciclo la ciclazione è stata interrotta al fine di eseguire l'analisi PEIS. In questo modo si valutano le resistenze interne della cella dopo i primi tre cicli di carica/scarica a una corrente pari a *C/10* (forming della cella), in quanto tali resistenze nel corso delle ciclazioni evolvono e possono causare un aumento della polarizzazione della tensione con conseguente riduzione della capacità della cella. L'analisi spettroscopica è eseguita nuovamente alla fine dell'ultimo ciclo (131).

Gli elettrodi contenenti la carbossimetilcellulosa sodica, hanno svolto il ruolo di riferimento, essendo il *binder* acquoso di maggior impiego industriale, per la valutazione delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi contenenti i leganti di interesse per lo studio.

Sono stati fabbricati elettrodi dalle stese 6.1.1.b e 6.1.1.c con la medesima composizione ma spessore di deposizione differente (300 µm e 340 µm, non calandrati) Sono state inizialmente assemblate semi-celle con differente separatore e quantità di elettrolita: separatore Celgard® 2325 di diametro 20mm imbevuto con 75 µL di elettrolita LIPF₆ 1.2 M EC:EMC 3:7 + 5% wt FEC; separatore Whatman® con spessore 0.65 mm, diametro 18 mm ed imbevuto con 150 µL del medesimo elettrolita liquido. I separatori Celgard e Whatman differiscono per materiale, struttura e applicazione: i Celgard sono film sottili poliolefinici, comunemente usati nelle batterie agli ioni di litio commerciali per la loro leggerezza, stabilità chimica e compatibilità con elettroliti organici, ma presentano bassa bagnabilità con soluzioni acquose; i Whatman, invece, sono fogli spessi in fibra di vetro, altamente porosi e idrofili, con eccellente capacità di assorbire elettroliti sia organici che acquosi e bassa resistenza ionica. Questi vantaggi sono ottenuti a discapito di un maggiore spessore e massa, risultando più adatti a test di laboratorio o celle sperimentali. [80]

Sono state ottenute due semi-celle per separatore che sono state successivamente caratterizzate elettrochimicamente.

I grafici seguenti, Figura 5.2-3, descrivono il confronto tra due semi-celle assemblate con separatore Celgard® (forme rosse) e due celle assemblate con separatore Whatman® (forme blu). Emerge in maniera piuttosto netta la miglior prestazione delle celle contenenti i separatori Whatman® sia per

quanto riguarda la *rate capability* (RC) sia per la stabilità in ciclazione lunga. L'effetto combinato della maggior stabilità meccanica apportata dal separatore spesso e soprattutto il maggior quantitativo di elettrolita impiegato, sono le cause che hanno portato a questi risultati. In tabella 5.2-2 sono riportati mass loading e spessore delle quattro celle.

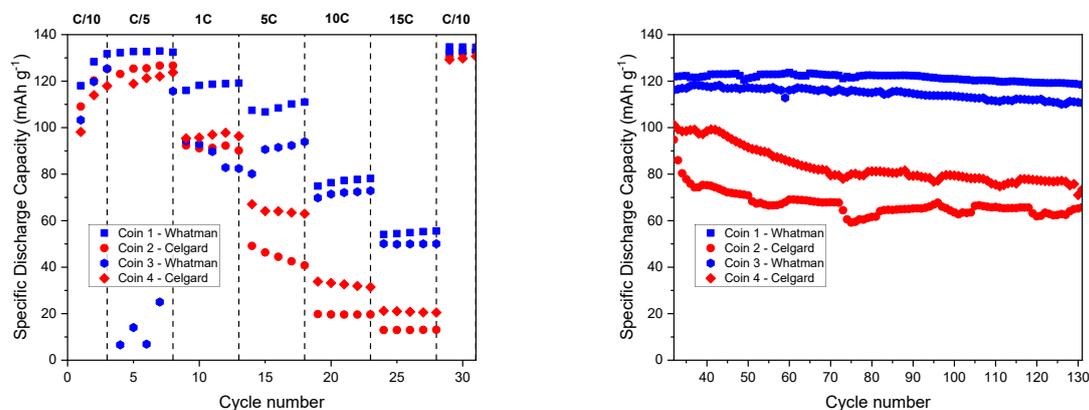


Figura 5.2-3 Profili di scarica in Rate Capability e ciclazione lunga (100) cicli di elettrodi CMC assemblati con separatore Celgard (rosso) e Whatman (blu).

Tabella 5.2-2 Mass Loading e spessore degli elettrodi CMC non calandrati assemblati

Nome cella	Peso elettrodo (mg)	ML elettrodo (mg cm ⁻²)	Spessore elettrodo (μm)	Stesa di riferimento
CMC2200_Coin1	27.2	10.15	129	6.1.1.a
CMC2200_Coin2	28	10.57	135	6.1.1.a
CMC2200_Coin3	26.7	9.89	150	6.1.1.b
CMC2200_Coin4	26.5	9.79	133	6.1.1.b

Pur consci di questa differenza di prestazioni, è stato deciso di impiegare esclusivamente il separatore Celgard® per l'assemblaggio delle semi-celle successive in quanto più stabili chimicamente, migliorando la sicurezza della cella, è inoltre di maggior rilievo su scala industriale.

Nel seguito sono riportati i profili di *rate capability* (RC) e ciclazione lunga, sia in carica sia in scarica, della cella *CMC_Coin4*. È inoltre presente nel grafico l'andamento dell'efficienza coulombica (CE) della cella, calcolata come valore percentuale ($CE = 100 \cdot \frac{C_{scarica}}{C_{carica}}$) per ogni ciclo. Come già menzionato nella parte introduttiva, una CE inferiore al 100% identifica la presenza di reazioni secondarie che tendono a ridurre la capacità utile della cella.

Si può osservare dai profili dai profili RC delle due semi-celle (Figure 5.2-4 a sinistra), l'incremento repentino della capacità di tutte e due le celle. Nei primi cicli di carica si ha l'attivazione della cella (forming). In questa fase iniziale avviene la formazione dello strato CEI che stabilizza l'interfaccia elettrodo/elettrolita migliorando il trasferimento ionico e riducendo la quantità di litio persa in maniera irreversibile in seguito a reazioni secondarie. Per favorire la formazione di uno strato di interfase stabile, le prime ciclazioni sono eseguite con una corrente ben al di sotto della corrente a 1C (C/10 e C/5). A velocità di carica/scarica elevate (5C, 10C, 15C), la capacità specifica delle celle cala in maniera brusca poiché il processo di carica (o scarica) è parziale, ovvero avviene senza la completa

delitiazione/litiazione del materiale attivo. Al termine della prima parte del protocollo, l'ulteriore ciclazione a C/10 per tre cicli consente di verificare la stabilità ed il corretto recupero della capacità della cella.

Le ciclazione lunga (cicli 32-131 a 1C) evidenzia una riduzione della capacità graduale, anch'essa stabilizzatasi dopo circa 40 cicli.

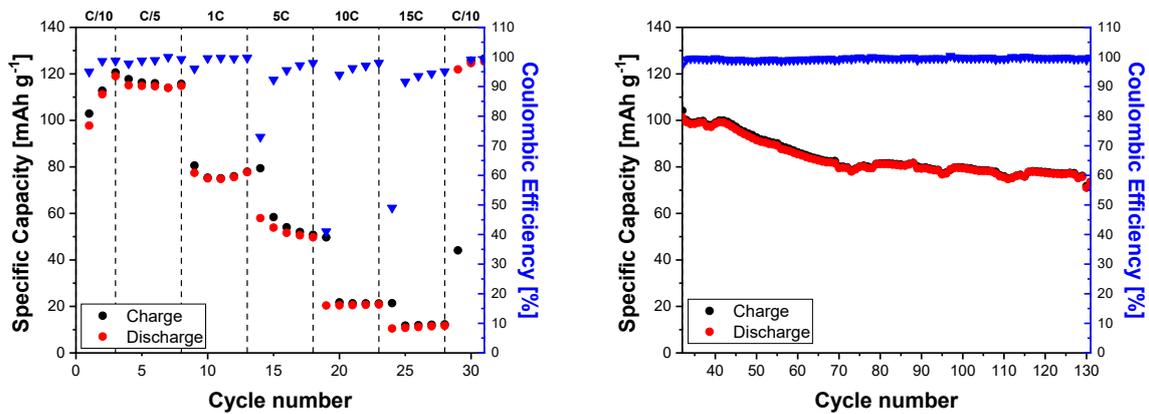


Figura 5.2-4 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di CMC_Coin4 non calandrata.

Sono state in seguito testate alcune celle contenenti elettrodi calandrati, provenienti dalla stesa 7.1.2.a, i cui profili elettrochimici per la cella con il profilo più stabile sono riportati in Figura 5.2-5. La cella CMC-C_Coin4 mostra un profilo carica costante nei primi tre cicli a C/10. A C/5 si osserva una crescita di capacità col progredire dei cicli, la cella raggiunge una capacità pari a ~ 121 mAh alla fine del quinto ciclo. La CMC-C_Coin6 mostra invece un decremento della capacità per poi risalire all'ultimo C/5.

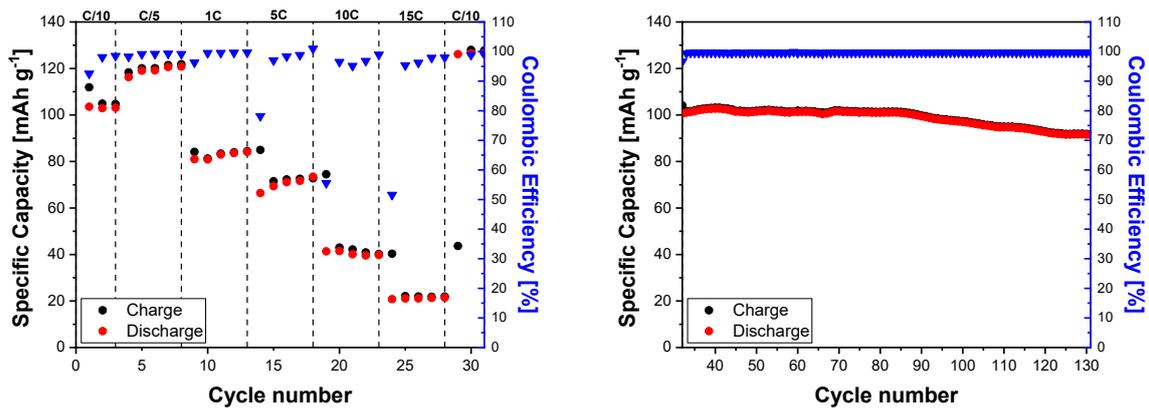


Figura 5.2-5 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di CMC-C_Coin4 calandrata.

Tabella 5.2-3 Mass Loading e spessore degli elettrodi CMC non calandrati assemblati

Nome cella	Peso elettrodo [mg]	ML elettrodo [mg cm ⁻²]	Spessore elettrodo [μm]	Stesa di riferimento
CMC2200-C_Coin4	25.4	9.2	75	6.1.1.d
CMC2200-C_Coin6	25.6	9.3	78	6.1.1.d

Sono infine confrontate i valori di capacità specifica in scarica tra elettrodi calandrati e non calandrati. È stato in questo modo valutato l'effetto della calandratura sulla stabilità elettrochimica e le prestazioni in ciclazione delle celle.

Dai risultati riportati in figura 5.2-6 è possibile osservare che, a bassi C-Rate sono le celle non calandrate ad esibire le capacità specifiche più elevate, mentre all'aumentare del C-rate la tendenza si inverte. A C-rate elevati (5C, 10C) la cella CMC-C_Coin4 calandrata esibisce le migliori prestazioni per poi eguagliare la cella non calandrata. Ma l'effetto evidente dell'operazione di calandratura sulle caratteristiche elettrochimiche dell'elettrodo è osservabile alla figura, relativa alla ciclazione lunga delle celle. La cella Coin4 calandrata mostra una stabilità nettamente superiore rispetto alla cella non calandrata più performante. Come già discusso in precedenza, la calandratura eseguita sulla stesa ha portato alla parziale chiusura delle porosità e alla compattazione dell'elettrodo, favorendo un contatto intimo tra le particelle costituenti l'elettrodo. Il maggior contatto tra le particelle favorisce il trasporto degli elettroni all'interno del catodo e provoca una diminuzione della resistenza interna della cella, garantendo comunque una buona permeabilità dell'elettrolita e una buona conducibilità ionica. L'operazione, inoltre, riduce il rischio di delaminazione dell'elettrodo, migliorando l'adesione con l'alluminio e favorendo una maggiore stabilità a lungo termine della cella.

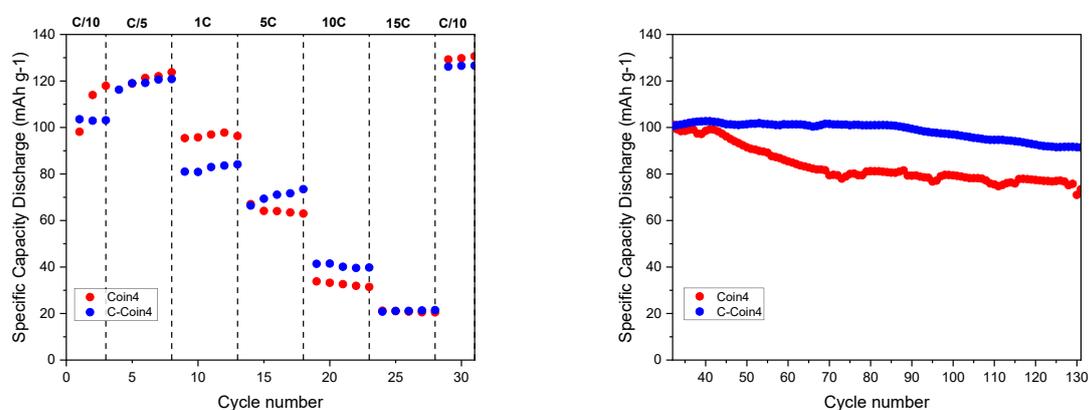


Figura 5.2-6 Confronto in RC e in ciclazione lunga di elettrodi non calandrati (blu) e calandrati (rossi).

In tabella 5.2-4 sono riportati i valori di capacità in scarica della cella, di Rate Capability e ritenzione della capacità della CMC-C_Coin4. Queste informazioni sono servite come riferimento per il confronto con gli elettrodi di altri leganti acquosi.

Tabella 5.2-4 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di rate capability e capacity retention

	C/10	C/5	1C	5C	10C	15C	C/10
Capacità Specifica Scarica Media (mAh g ⁻¹)	103.20	119.17	82.52	70.40	40.47	21.16	126.43
Rate Capability (%)	-	117	82	71	39	21	123

	Ciclo 32	Ciclo 65	Ciclo 98	Ciclo 131
Capacità Specifica Scarica (mAh g ⁻¹)	100.55	100.79	97.33	91.44
Capacity Retention (%)	-	100	97	91

Dalle tabelle sopra riportate si evince un ottimo recupero della capacità della cella al termine del protocollo di RC con un valore di capacità medio 1.23 volte superiore rispetto al corrispettivo valore a C/10 iniziale. Inoltre, si può osservare una capacità che si mantiene costante nella ciclazione ad 1C per poi diminuire gradualmente negli ultimi 30 cicli, assestandosi a un 92% rispetto alla capacità della cella al primo ciclo del protocollo.

Nel seguito sono riportate le curve di carica e scarica della CMC-C_Coin4, cella che ha esibito le migliori prestazioni elettrochimiche nel complesso. L'analisi di questi profili fornisce informazioni sui fenomeni elettrochimici che avvengono nell'elettrodo durante i diversi cicli e consentono di valutare l'efficienza dei processi di intercalazione e di de-intercalazione del litio, la presenza di eventuali reazioni parassite e la reversibilità dei processi durante il funzionamento. La figura 5.2-7 evidenzia le curve carica/scarica della cella durante i cicli di forming a C/10. A velocità di carica di quest'entità si possono osservare con maggior dettaglio dei plateau nel profilo di tensione attribuibili alle caratteristiche reazioni di ossidoriduzione dei metalli di transizione presenti nella specie attiva (Ni e Mn). Queste avvengono rispettivamente a circa 4.7V per Ni²⁺ → Ni³⁺ → Ni⁴⁺ e 4.0V per Mn³⁺ → Mn⁴⁺. Le redox del nichel sono le reazioni attraverso cui è accumulata la maggior quantità di capacità ed il profilo di è continuo senza indicazioni sul passaggio da una reazione all'altra. La presenza della reazione redox del Mn è un chiaro segno della presenza della sola fase disordinata, dell'LNMO. [42]

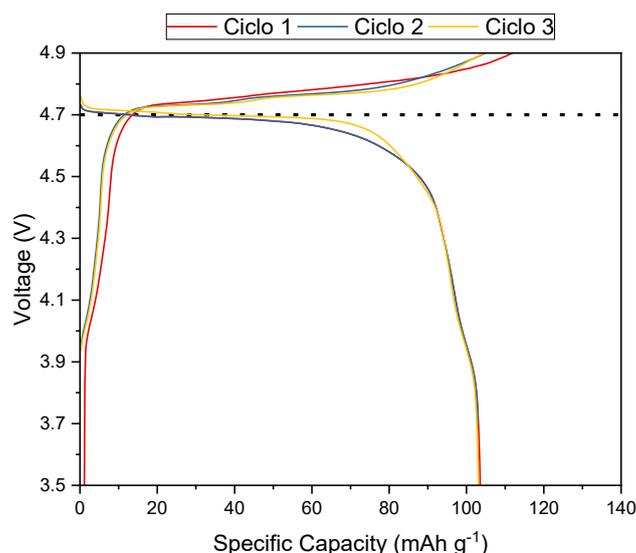


Figura 5.2-7 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella CMC-C_Coin4.

La figura 5.2-8 riporta le curve di carica e scarica della cella a differenti velocità di carica/scarica prendendo a riferimento l'ultimo ciclo per ogni C-rate del protocollo. La prima considerazione importante riguarda il posizionamento delle curve al variare della corrente applicata. In accordo con il profilo RC della cella, la capacità della cella cala. Ma a modificarsi è anche la forma delle curve: con l'aumentare del carico di corrente cui l'elettrodo è sottoposto, le reazioni di ossidoriduzione del materiale attivo diventano meno efficienti, riducendone la capacità di litiazione e de-litiazione. Si osserva infatti un fenomeno evidente di polarizzazione delle curve di capacità a correnti tanto elevate (10C e 15C), alle quali i plateau caratteristici del materiale non risultano quasi osservabili. A causa di ciò i valori di capacità si riducono drammaticamente, passando da circa 73 mAh g⁻¹ (5C) a rispettivamente 39 mAh g⁻¹ e 21 mAh g⁻¹ per 10C e 15C. Si può osservare, dalle due curve a C/10 (ciclo 3 e ciclo 31), l'impatto del forming sulla capacità della cella, che risulta nei primi cicli di carica notevolmente contenuta.

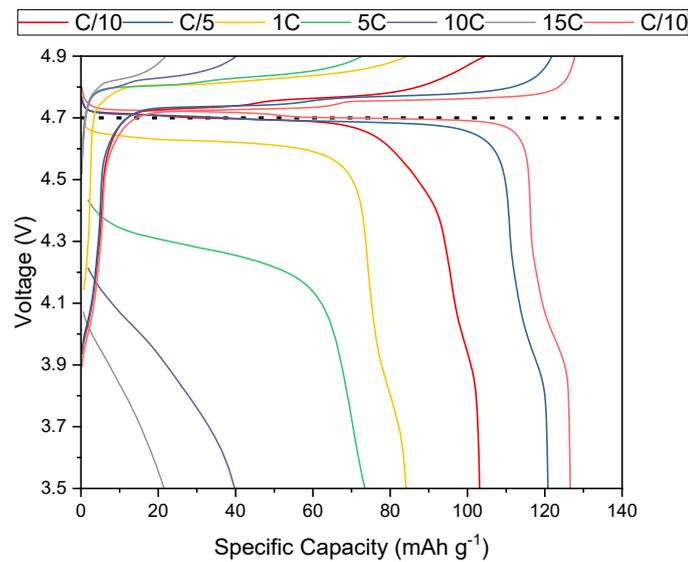


Figura 5.2-8 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella CMC-C_Coin4

In parallelo allo studio preliminare sul legante di riferimento (CMC), sono stati testati gli elettrodi contenenti i tre leganti oggetti del progetto. I dati di campionamento delle stese di elettrodo sono disponibili in appendice 7.1.1.

5.2.2. Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante - ALG

La presente Tabella 5.2-5 illustra le specifiche di composizione e lo spessore di deposizione delle miscele impiegate per produrre elettrodi a base di alginato di sodio.

Tabella 5.2-5 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nella miscela di elettrodo contenente alginato e rispettivo spessore di deposizione.

Massa solido (mg)	SF (%)	Massa LNMO (mg)	Massa CB C45 (mg)	Massa ALG (mg)	Acqua aggiunta (μ L)	Spessore (μ m)
5832	38%	5365	175	5832	3976	300

Gli elettrodi sono stati realizzati miscelando il 92% di materiale attivo LNMO, il 3% di additivo carbonioso C45 e il 5% di alginato. Per ottimizzare la densità dello slurry, la concentrazione totale dei solidi è stata portata al 38% in massa, diminuendo la quantità di solvente. In seguito alla deposizione ed essiccazione, anche in questo caso una porzione della stesa è stata calandrata (spessore -39%).

Gli elettrodi ottenuti incrementando la frazione solida hanno raggiunto – nella porzione non calandrata - un peso medio di 32.2 mg ed un mass loading di 12.77 mg cm⁻² ovvero ben più alto rispetto ai pesi medi della classe precedente. Lo spessore medio, misurato sull'intera stesa, è risultato di circa 131 μ m. Il campionamento della stesa calandrata ha evidenziato una maggiore omogeneità delle masse e degli spessori degli elettrodi sottoposti al trattamento. La calandratura inoltre permette di aumentare la densità di energia della stesa, migliorandola di oltre il 58%.

Gli elettrodi prodotti e campionati sono stati impiegati per la caratterizzazione al microscopio elettronico FESEM e per l'assemblaggio e successiva caratterizzazione elettrochimica delle celle mediante ciclazione galvanostatica ed analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (PEIS).

Analisi Morfologica e di Sezione

Le immagini di superficie a 1.00Kx dell'elettrodo calandrato contenente l'alginato di sodio, Figura 5.2.9, mostrano un miglioramento dell'omogeneità del rivestimento, sul quale si può osservare la maggiore efficacia del processo di calandratura rispetto all'elettrodo contenente CMC. Si nota infatti che la dimensione dei pori e delle crepe sulla superficie dell'elettrodo è significativamente ridotta, segno di una buona e migliore compattazione dei materiali. L'analisi morfologica ha, comunque, evidenziato la presenza di alcuni grumi di legante di dimensioni rilevanti.

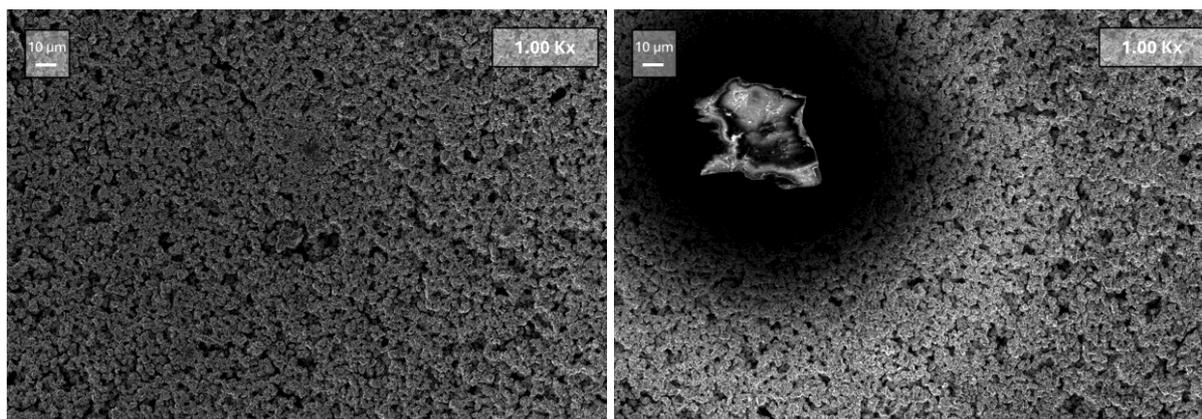


Figura 5.2-9 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente alginato di sodio, ingrandimento 1000x. A destra è riportata l'identificazione di una zona di accumulo del legante di grosse dimensioni

Ad ingrandimenti di 5kx (Figura 5.2.10) sono stati individuati altri aggregati su cui si può intravedere la presenza di particelle di carbon black C45 sulla superficie del difetto.

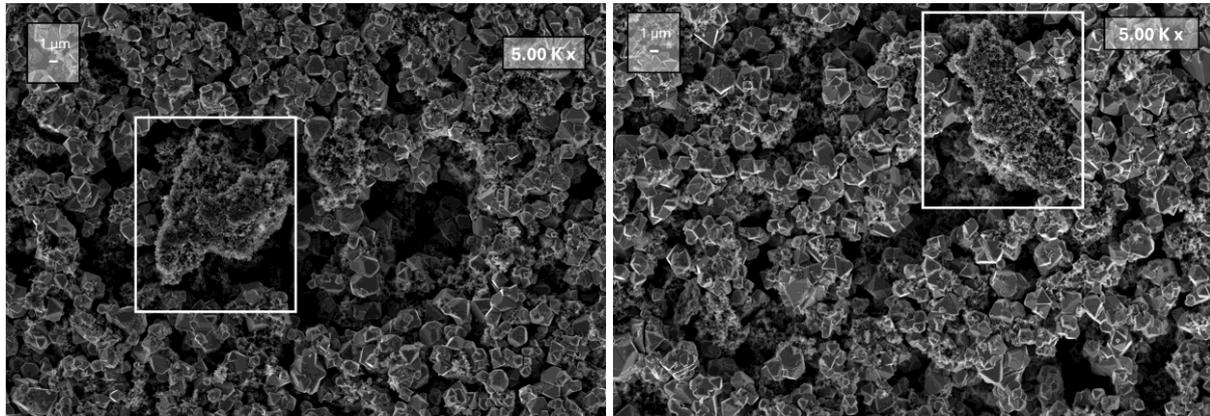
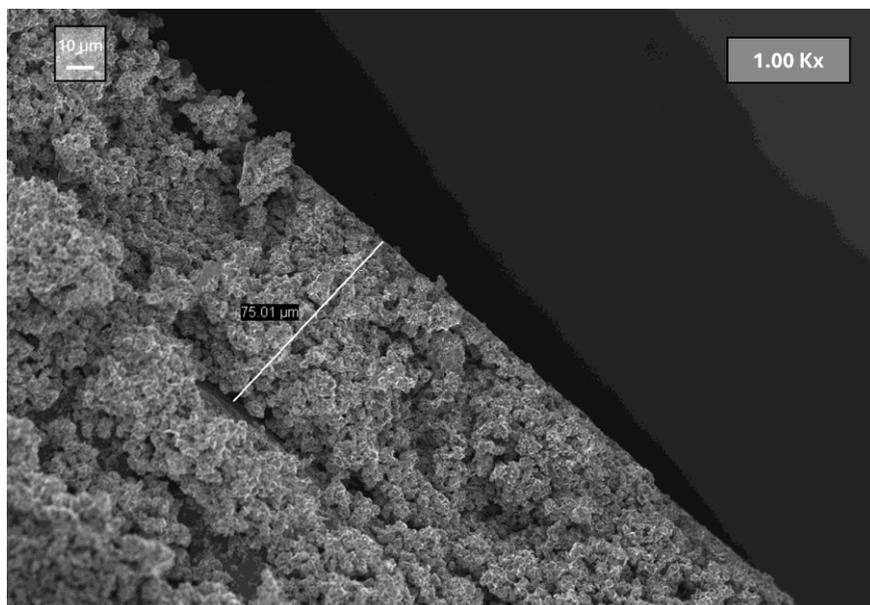


Figura 5.2-10 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente alginato di sodio, ingrandimento 5000x. Sono inquadrate zona di accumulo di binder ricoperto da particelle di carbon black C45.

L'analisi di sezione di questo campione, Figura 5.2-11, è stata eseguita piegando l'elettrodo in modo da generare una frattura del rivestimento in direzione parallela all'asse della piega e ponendolo su un porta-campione apposito. Dall'analisi di sezione è stato calcolato lo spessore dell'elettrodo, individuando una dimensione pari a circa 75 µm.

L'ingrandimento a 10Kx consente di visualizzare le particelle di carbon black C45, che compaiono come particelle molto chiare ancorate alle particelle più grandi di LNMO.



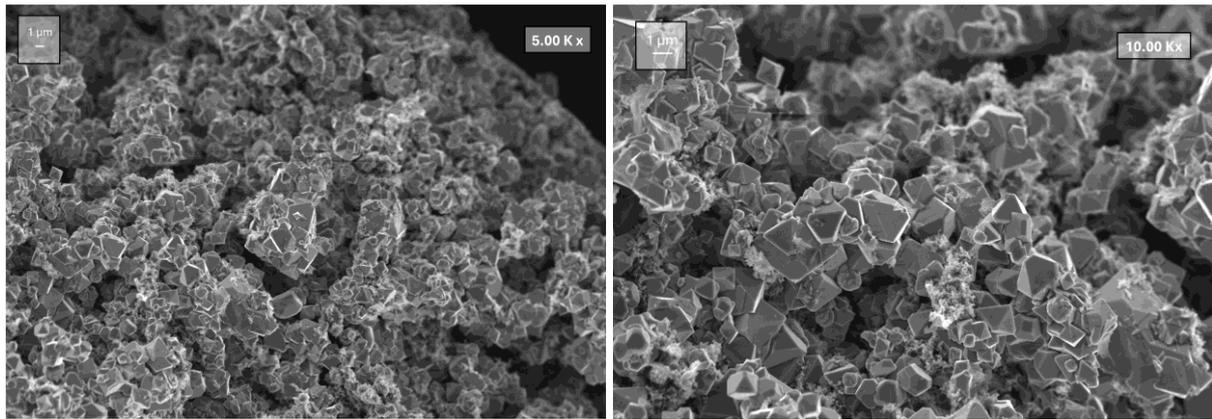


Figura 5.2-11 Immagini di sezione di elettrodo calandrato contenente alginato eseguita al microscopio elettronico FESEM. Immagine della sezione di un elettrodo contenente ALG eseguita al microscopio elettronico FESEM. Misurazione dello spessore dell'elettrodo (in alto) e (in basso) dettaglio a ingrandimenti crescenti sulle particelle costituenti l'elettrodo.

Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle LNMO/Li con ALG

La caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle contenenti alginato di sodio, è stata eseguita seguendo la procedura seguita per gli elettrodi contenenti CMC. Il mass loading ottenuto per questa classe di elettrodi è risultato di poco superiore al limite imposto (massimo 12 mg cm^{-2}). Le celle, oggetto dello studio, sono descritte nella tabella 5.2-6.

Tabella 5.2-6 Mass Loading e spessore degli elettrodi ALG assemblati

Nome Cella	Peso elettrodo [mg]	ML elettrodo [mg cm^{-2}]	Spessore elettrodo [μm]	Calandratura	Stesa di riferimento
ALG_Coin4	32.1	12.7	157	No	6.1.2.a
ALG_Coin6	31.3	12.3	153	No	6.1.2.a
ALG-C_Coin1	31.1	12.2	103	Si	6.1.2.b
ALG-C_Coin2	31.8	12.6	95	Si	6.1.2.b
ALG-C_Coin4	31.6	12.4	97	Si	6.1.2.b

Dall'analisi delle curve di rate capability delle celle non caldrate, Figura 5.2-7, si osservano due differenti comportamenti nella fase iniziale della ciclazione. Per la restante parte del protocollo i profili sono molto simili con valori di capacità leggermente favorevoli nei confronti di ALG_Coin4 a corrente 5C. Le ciclazioni lunghe evidenziano invece due differenti stabilità alla degradazione della capacità. La cella ALG_Coin4 mostra un profilo di capacità decisamente più continuo e con una maggiore capacità conservata a fine ciclazione. Studiando i rapporti di *capacity retention* delle celle, è stata confermata la miglior stabilità della prima cella: 67% per ALG_Coin4 e 45% per la cella ALG_Coin6.

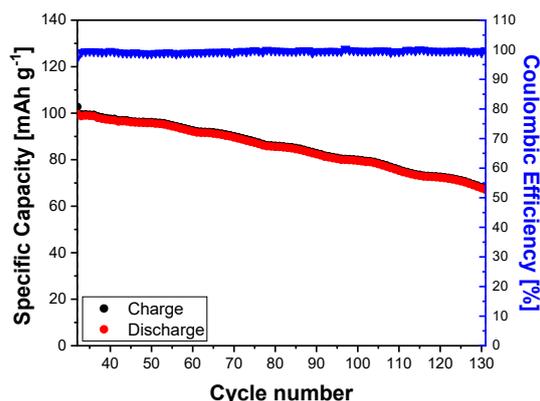
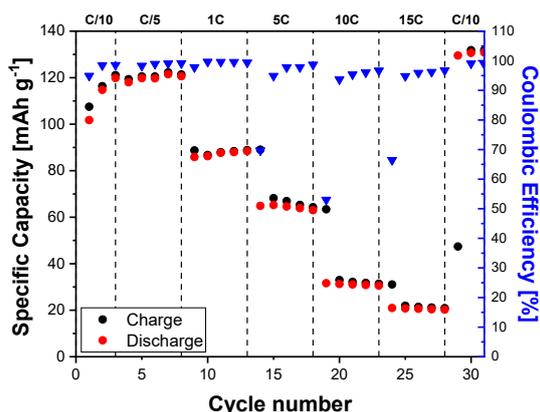


Tabella 5.2-7 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di ALG_Coin4.

Nel seguito, Figura 5.2-12 sono riportate le ciclazioni galvanostatiche della cella calandrata ALG-C_Coin2.

I test sulla cella mostrano un profilo iniziale di capacità a bassi C-rate caratterizzato un incremento progressivo della capacità a C/10 seguito da una ciclazione stabile a C/5. Questo comportamento suggerisce che i primi tre cicli di attivazione siano stati sufficienti per completare la formazione dello strato CEI e l'attivazione dell'elettrodo.

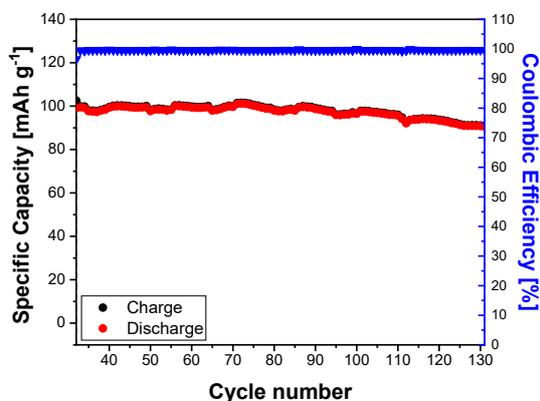
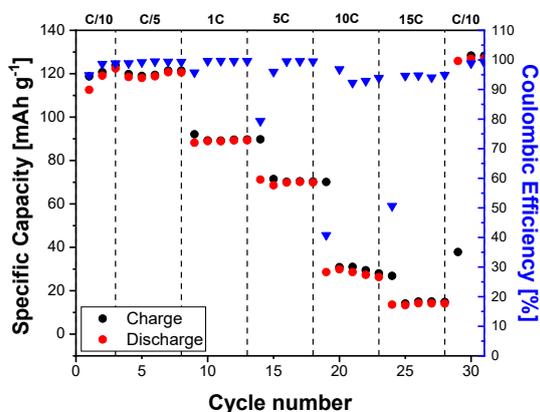


Figura 5.2-12 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di ALG-C_Coin2.

La cella ALG-C_Coin2 mostra la miglior stabilità, registrando una capacity retention del 91% al termine del 131° ciclo e una capacità residua di 90.61 mAh g⁻¹. L'efficienza coulombica si mantiene prossima al 100% lungo tutta la prova, indicando un'elevata reversibilità del processo di intercalazione/deintercalazione degli ioni litio.

Al fine di poter analizzare gli effetti della calandratura sugli elettrodi contenenti alginato, sono stati confrontati i profili di scarica di elettrodi calandrati e non. I grafici di confronto sono riportati in figura 5.2-13.

Rispetto a quanto osservato nel confronto tra celle con CMC, si osserva un'inversione di tendenza sulle prestazioni di RC di elettrodi calandrati e non calandrati: ad esibire la maggior capacità a basse correnti sono le celle calandrate, ed in corrispondenza dei cicli a C/5 si osserva il crossover tra i valori di capacità. Le celle non calandrate, per questa classe, hanno mostrato una migliore prestazione alti C-rate e con un migliore recupero di capacità nei tre cicli a C/10 successivi.

Con riferimento al grafico relativo alle ciclazioni lunghe, la C_Coin2 si dimostra essere la cella con la maggiore stabilità. La calandratura emerge anche in questo caso come uno strumento essenziale per migliorare la vita operativa degli elettrodi. Le altre due celle calandrate non hanno tuttavia confermato il buon esito, pur esibendo una buona stabilità nei primi cinquanta cicli hanno poi mostrato brusche diminuzioni di capacità già discusse in precedenza.

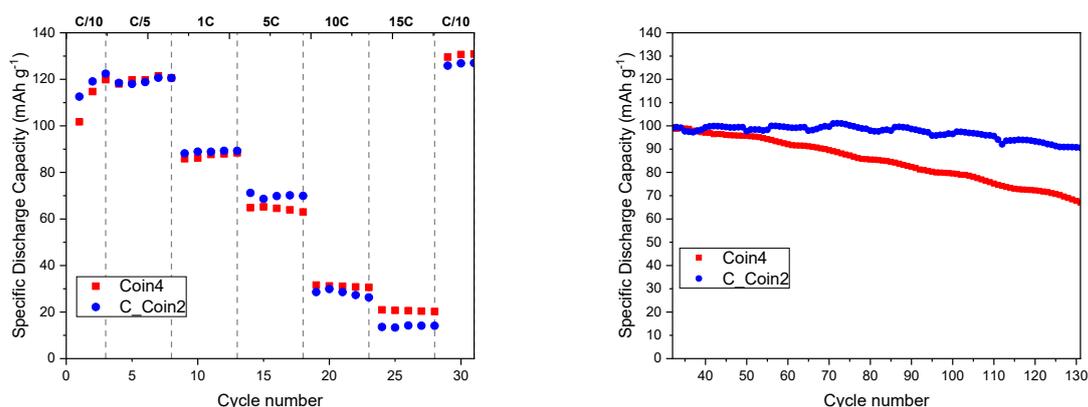


Figura 5.2-13 Confronto in RC e in ciclazione lunga di elettrodi non calandrati (blu) e calandrati (rossi).

Alla luce dei risultati elettrochimici, la cella C_Coin2 è presa a riferimento per questa classe di elettrodi ed analizzata più nel dettaglio. Le informazioni ottenute sono in seguito impiegate per il confronto tra i diversi leganti e la definizione del disegno sperimentale (DOE),

In tabella 5.2-8 sono riportati i valori di capacità in scarica della cella, di *Rate Capability* e ritenzione della capacità della ALG-C_Coin2. Queste informazioni sono servite come riferimento per il confronto con gli elettrodi di altri leganti acquosi.

Tabella 5.2-8 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di rate capability e capacity retention

	C/10	C/5	1C	5C	10C	15C	C/10
Capacità Specifica Scarica Media (mAh g ⁻¹)	118.04	119.31	88.92	69.94	28.14	13.88	126.58
Rate Capability (%)	-	98	73	57	21	11	104

	Ciclo 32	Ciclo 65	Ciclo 98	Ciclo 131
Capacità Specifica Scarica (mAh g ⁻¹)	99.03	97.97	96.16	90.61
Capacity Retention (%)	-	99	97	91

Per studiare l'evoluzione delle prestazioni dell'elettrodo e i meccanismi correlati, sono stati analizzati i profili di carica e scarica della cella durante i suoi tre cicli iniziali (figura 5.2-14). Si può ben osservare il graduale miglioramento della capacità della cella a seguito dei fenomeni di forming. Le forme delle curve di carica e di scarica al primo ciclo suggeriscono che vi sia una perdita di capacità irreversibile a causa delle reazioni chimiche secondarie che consumano il litio (es. formazione del CEI). Graficamente, questa perdita è individuabile dalla differenza tra la capacità immagazzinata in carica e quella erogata in scarica, che riduce l'efficienza del primo ciclo.

I cicli successivi al primo, invece, mostrano un comportamento estremamente stabile e un'efficienza Coulombica che si avvicina al 100%, come evidenziato dalla quasi perfetta sovrapposizione delle curve 2 e 3. La capacità di scarica si assesta su un valore stabile e leggermente superiore a quello del primo ciclo (circa 120 mAh/g), indicando che la fase di attivazione dell'elettrodo si è completata con successo e che il sistema ha raggiunto un regime di funzionamento stabile.

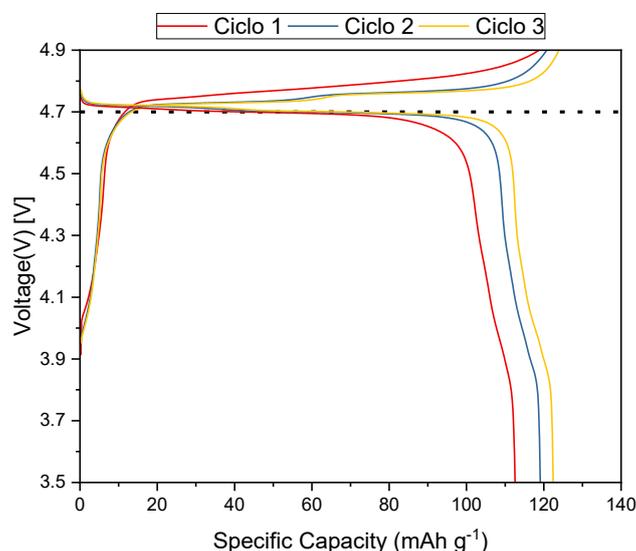


Figura 5.2-14 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella ALG-C_Coin2.

La figura 5.2-15, evidenzia la decrescita della capacità pratica dell'elettrodo nel passaggio a velocità di carica elevate. Le curve, che riportano capacità e relativo valore di tensione della cella per ogni ultimo ciclo a un dato C-rate. Si evidenzia una grossa perdita di capacità ($\sim 30 \text{ mAh g}^{-1}$) nel passaggio da C/5 a 1C. Si osserva a partire da 1C un progressivo fenomeno di polarizzazione e shift della curva, osservabile dal valore di tensione alla quale si osserva il plateau redox del nichel (4.7 V). A correnti ancora più elevate, la curva di scarica si abbassa ulteriormente e si osserva la scomparsa del plateau relativo al manganese (4.0 V). Questo shift dei profili di carica e scarica all'aumentare del C-Rate è indicatore di una più elevata resistenza interna della cella. La curva relativa al ciclo 31 (ultimo ciclo dei C/10 di recupero) evidenzia che la cella ha recuperato interamente la capacità dopo l'elevato stress cui è stata sottoposta, segno che non vi sono stati danni permanenti alla struttura dell'elettrodo.

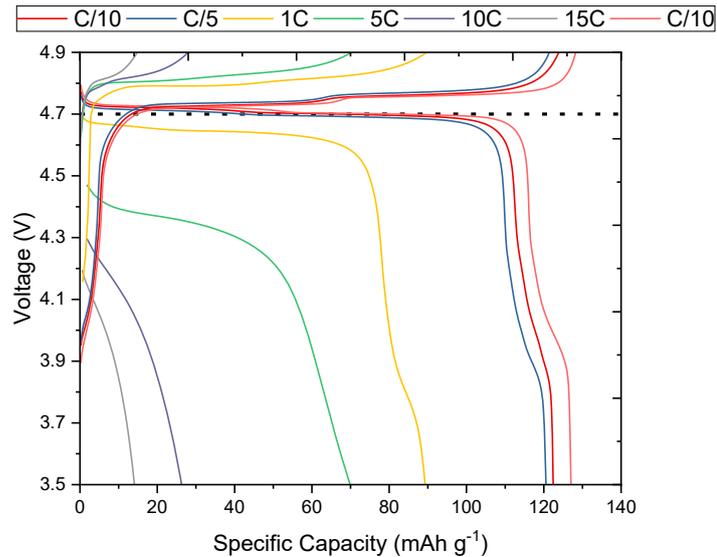


Figura 5.2-15 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella ALG-C_Coin2

5.2.3. Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante - GG

Anche nel caso di elettrodi con gomma guar la proporzione tra i diversi costituenti degli elettrodi è rimasta la stessa: 92% LNMO, 3% CB C45 e 5% GG. A causa del comportamento tipo gel della gomma di guar, durante la miscelazione, la percentuale di solido è stata diminuita fino ad ottenere una frazione solida del 29% in massa, per consentire una migliore miscelazione delle componenti. Sono state prodotte due stese di elettrodi contenenti gomma di guar, una con spessore di deposizione 300 μm e l'altra con spessore di deposizione 360 μm .

La presente Tabella 5.2-9 illustra le specifiche di composizione e lo spessore di deposizione delle miscele impiegate per produrre elettrodi a base di gomma di guar.

Tabella 5.2-9 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nella miscela di elettrodo contenente gomma di guar e rispettivo spessore di deposizione.

Massa solido (mg)	SF (%)	Massa LNMO (mg)	Massa CB C45 (mg)	Massa GG (mg)	Acqua aggiunta (μL)	Spessore (μm)
5832	29	5365	175	7290	7270	300
5832	29	5365	175	7290	7270	360

Le stese hanno riportato un mass loading medio di 9.1 mg cm^{-2} per la stesa con spessore di deposizione 300 μm e 10.1 mg cm^{-2} per la stesa a 360 μm . Il differente spessore non ha influito sullo spessore medio dell'elettrodo essiccato, ottenendo in entrambi i casi un valore medio di circa 120 μm .

Il processo di calandratura ha avuto differenti effetti sulle due stese. Nel caso della prima stesa ha permesso di ottenere una riduzione dello spessore del 28% rispetto allo spessore iniziale al netto del collettore di corrente. Questo, a parità di impostazioni del macchinario, evidenzia un maggiore tendenza dell'elettrodo contenente gomma di guar a ritornare alla forma originale rispetto agli elettrodi

ottenuti con altri leganti (comportamento maggiormente elastico). Per la seconda stesa la riduzione di spessore osservata è stata del 36%. In entrambi i casi, i campionamenti hanno evidenziato una eccellente omogeneità nei mass loading.

Per una comprensione approfondita, gli elettrodi campionati sono stati sottoposti a analisi FESEM e, in seguito, assemblati in celle. Queste celle sono state poi caratterizzate elettrochimicamente attraverso ciclazione galvanostatica e analisi PEIS.

Analisi morfologica e di sezione

Il materiale, nell'ingrandimento a 1.00Kx (Figura 5.2-16), mostra una buona compattazione ed omogeneità superficiale con la presenza di pori di ridotte dimensioni. Sono invece presenti cricche strette e lunghe, come quella evidenziata dalla curva rossa nella figura di destra.

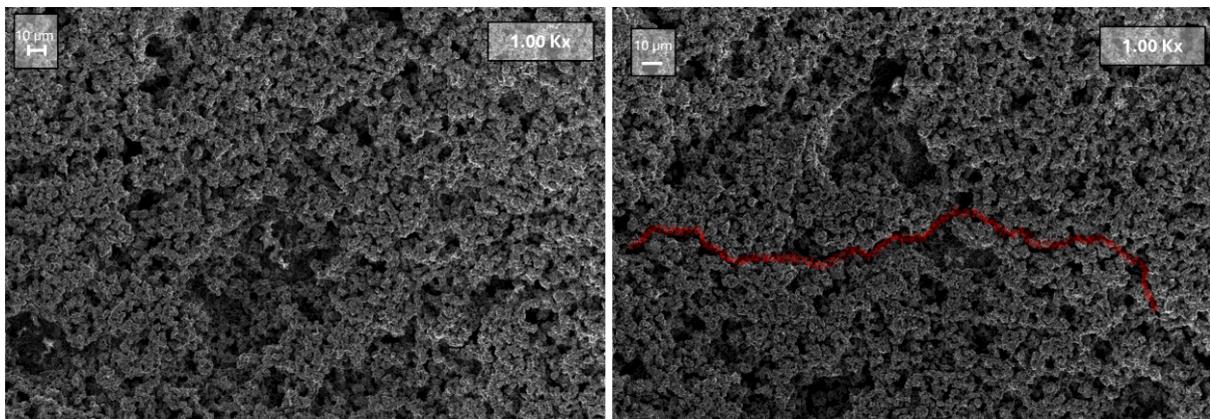


Figura 5.2-16 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente gomma di guar, ingrandimento 1000x. L'immagine a destra evidenzia la presenza di una fessurazione sulla superficie dell'elettrodo.

In Figura 5.2-17 è evidenziata una zona con la presenza di residui di legante che collassano sotto il fascio elettronico, come evidenziato nella micrografia. La figura a destra mostra l'ingrandimento di una zona percorsa dalla cricca.

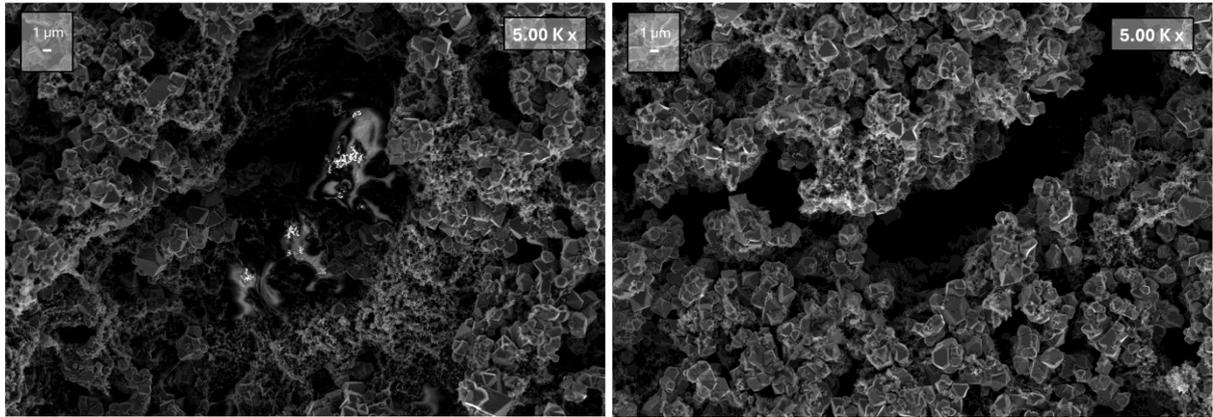
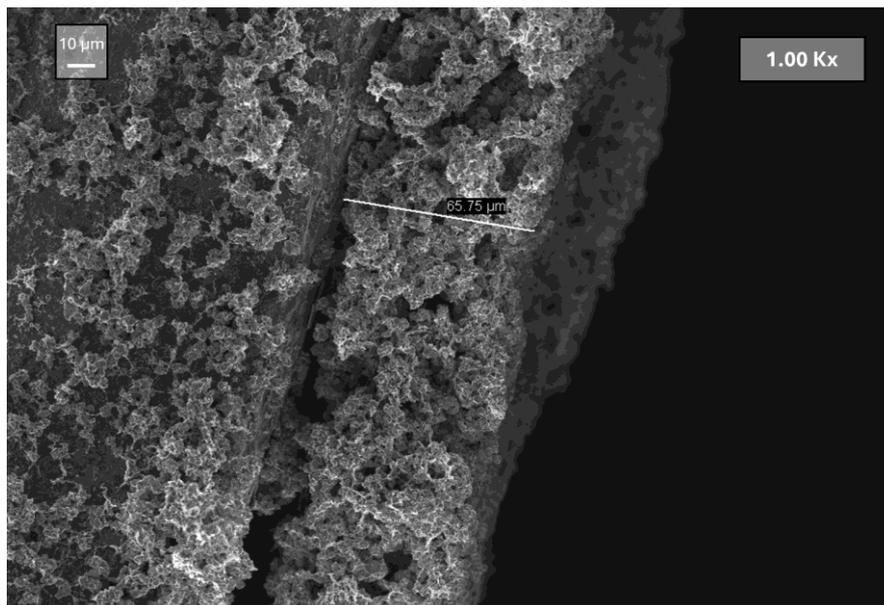


Figura 5.2-17 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente gomma di guar, ingrandimento 5000x.

L'analisi di sezione (Figura 5.2-18), eseguita su un altro campione di GG, ha fornito immagini interessanti per quanto riguarda la distribuzione delle particelle di CB C45 all'interno dell'elettrodo, oltre a fornire una misura dello spessore dell'elettrodo (immagine in alto). In grandimento 1K x è misurato uno spessore dell'elettrodo pari a 65.75 μm .



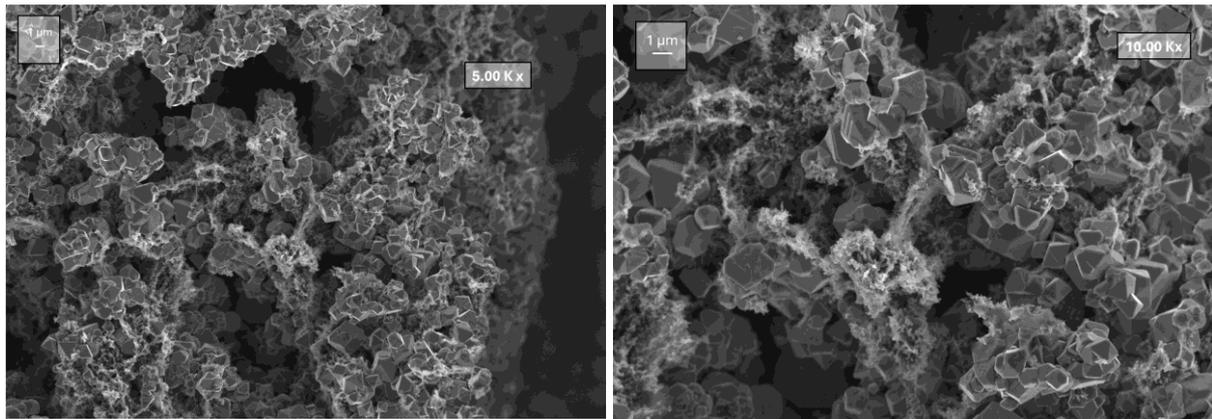


Figura 5.2-18 Immagini di sezione di un elettrodo contenente gomma di guar calandrato acquisite mediante microscopio elettronico FESEM. Misurazione dello spessore dell'elettrodo e ingrandimento su network tra particelle creato da legante e carbon black.

Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle LNMO/Li con GG

In Tabella 5.2-10 sono riportate le caratteristiche di peso, mass loading e spessore degli elettrodi selezionati per le caratterizzazioni elettrochimiche.

Tabella 5.2-10 Mass Loading e spessore degli elettrodi GG assemblati, non calandrati

Nome Cella	Peso elettrodo [mg]	ML elettrodo [mg cm^{-2}]	Spessore elettrodo [μm]	Calandratura	Stesa di riferimento
GG_Coin2	25.7	9.4	128	No	6.1.3.a
GG_Coin3	25.5	9.3	159	No	6.1.3.a
GG_Coin4	26.9	9.9	120	No	6.1.3.b

Le ciclazioni della cella GG_Coin2, Figura 5.2-19 mostrano buone prestazioni a C-rate bassi fino a 1C. Le ciclazioni a correnti elevate ($\geq 5\text{C}$) evidenziano che le celle non sono in grado di sostenere efficacemente correnti troppo elevate, infatti l'aumento del C-rate, provoca un ulteriore decremento della capacità specifica della cella. Tuttavia, si osserva in tutte le celle testate un eccellente recupero della capacità nelle tre ciclazioni a C/10 finali.

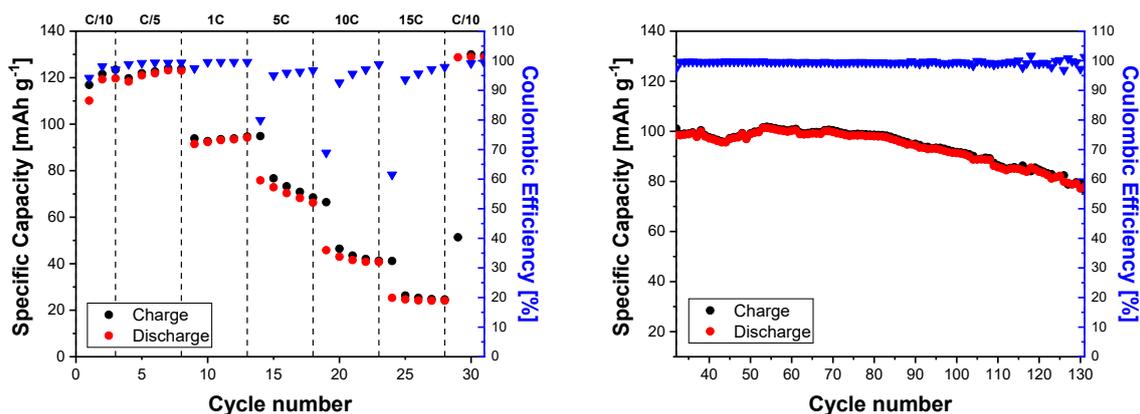


Figura 5.2-19 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di GG_Coin2.

Le ciclazioni lunghe evidenziano in tutti e tre i casi una progressiva diminuzione della capacità. Le condizioni di capacità iniziali sono differenti: la prima e la terza cella presentano una capacità iniziale prossima a 100 mAh g^{-1} , la cella GG_Coin2 parte invece da una capacità nettamente inferiore (83 mAh g^{-1}). Il profilo cella GG_Coin1 descrive una buona stabilità alla ciclazione entro i primi 50-60 cicli, descritta dalla pendenza pressoché nulla della curva; seguita da una diminuzione progressiva fino a una capacità al ciclo finale di 77.73 mAh g^{-1} ed una capacity retention del 79%. Le altre due celle non si dimostrano altrettanto stabili, e subiscono già dai primi cicli a 1C valori di capacità più bassi. Il test su queste due celle termina con una capacità residua ben inferiore a quella ottenuta nella prima cella: rispettivamente 50.35 mAh g^{-1} e 48.77 mAh g^{-1} .

Tabella 5.2-11 Mass Loading e spessore degli elettrodi GG assemblati, calandrati

Nome Cella	Peso elettrodo [mg]	ML elettrodo [mg cm^{-2}]	Spessore elettrodo [μm]	Calandratura	Stesa di riferimento
GG-C_Coin1	26.0	9.5	79	Si	6.1.3.c
GG-C_Coin2	26.0	9.5	76	Si	6.1.3.c
GG-C_Coin5	27.7	10.4	63	Si	6.1.3.d
GG-C_Coin6	26.6	9.8	67	Si	6.1.3.d
GG-C_Coin7	26.4	9.7	65	Si	6.1.3.d

Le celle contenenti elettrodi calandrati, provenienti dalla stesa depositata a $300 \mu\text{m}$ (Figura 5.2-20), hanno riportato risultati eterogenei dai test di ciclazione galvanostatica. Le celle presentano un profilo di rate capability simile, fatta eccezione per i cicli a 5C in favore della cella GG-C_Coin2 che si mantiene stabile con una capacità media in tali condizioni di 78.05 mAh g^{-1} . A 1C la prestazione è praticamente identica con una capacità media tra le celle di circa 94 mAh g^{-1} . Nei cicli ad elevate intensità di corrente, si manifesta nella cella C-Coin2 una maggior perdita di capacità associabile a più fenomeni: reazioni secondarie che possono causare dissoluzione di ioni manganese e nichel e instabilità dello strato CEI, favorite dall'elevata sollecitazione indotta dalla corrente.

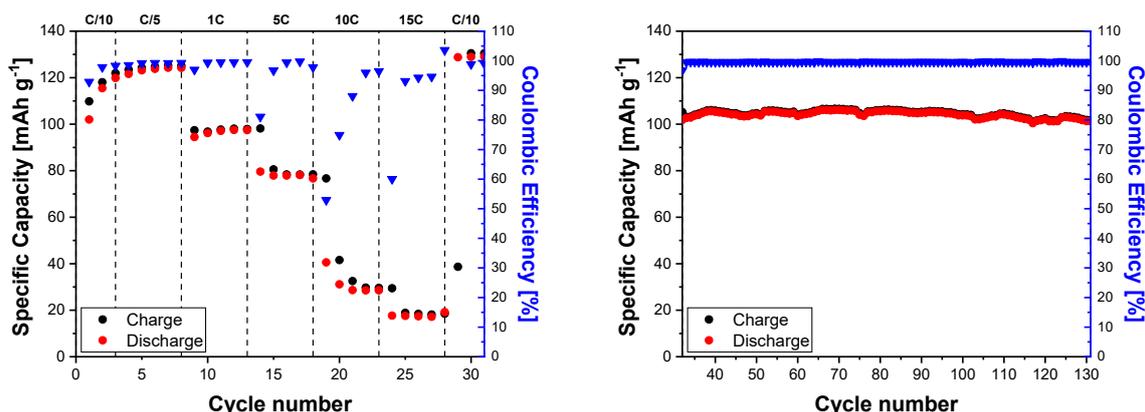


Figura 5.2-20 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di GG-C_Coin2 calandrata.

Le curve di ciclazione a 1C per cento cicli evidenziano una chiara differenza nella stabilità elettrochimica delle celle. La capacità di scarica iniziale (ciclo 32) di entrambe si attesta intorno a 105 mAh g⁻¹.

Tuttavia, la cella C_Coin1 manifesta un progressivo decadimento (fading) della capacità, che scende fino al valore minimo di 59 mAh g⁻¹ per poi recuperare parzialmente, terminando la ciclazione con una capacità residua di 61.41 mAh g⁻¹. Il valore di capacity retention al ciclo 131 si attesta dunque al 62%. Questo calo di prestazioni è prevalentemente imputabile alla degradazione dell'elettrolita. Contributi secondari possono derivare dall'instabilità dello strato SEI, che riduce la conduzione ionica, o da un possibile disallineamento meccanico degli elettrodi. Le perdite irreversibili di litio rappresentano invece un fenomeno marginale, dato che l'efficienza coulombica si mantiene pressoché sempre prossima al 100%.

La cella C_Coin2, al contrario, esibisce il comportamento atteso. Il profilo di ciclazione è pressoché costante e non si evidenziano cadute nei valori di efficienza coulombica. La cella termina la ciclazione con una capacità di scarica residua di 101.28 mAh g⁻¹ e un eccellente valore di *capacity retention* pari al 99.5%.

L'analisi delle rate capability degli elettrodi ottenuti da stese calandrate con spessore di 360 μm evidenzia, in generale, una marcata instabilità delle celle alle alte velocità di carica e scarica. Già a partire da una corrente di 1C si osserva una significativa riduzione della capacità specifica, mentre a 5C e 10C due dei tre dispositivi mostrano un calo nelle efficienze coulombiche. Questo comportamento è indicativo di fenomeni di degradazione dell'elettrolita e di instabilità dell'interfase solido-elettrolita (SEI), che portano ad un consumo costante di materiale attivo, litio e elettrolita. Queste tendenze trovano riscontro anche nei test di ciclazione per un numero più elevato di cicli. In particolare, la cella C_Coin5 ha mostrato prestazioni nettamente inferiori, con una capacità residua di circa 10 mAh g⁻¹ dopo 100 cicli. Al contrario, i campioni C_Coin6 e C_Coin7 hanno mantenuto una maggiore stabilità, conservando rispettivamente l'81% e il 78% della capacità iniziale.

Rispetto agli elettrodi ottenuti dalla stesa con minor spessore "da umida", si osserva una ben inferiore capacità della cella di sostenere correnti elevati. Una possibile causa delle prestazioni limitate in RC delle celle C_Coin6 e C_Coin7 può essere attribuita alla maggiore compattazione indotta dalla calandratura (-39% di spessore), che potrebbe aver compromesso la porosità dell'elettrodo, ostacolando la diffusione degli ioni litio durante il funzionamento ad alte correnti. In Figura 5.2-21 è riportato l'andamento in ciclazione della cella con la maggior stabilità complessiva, GG-C_Coin7

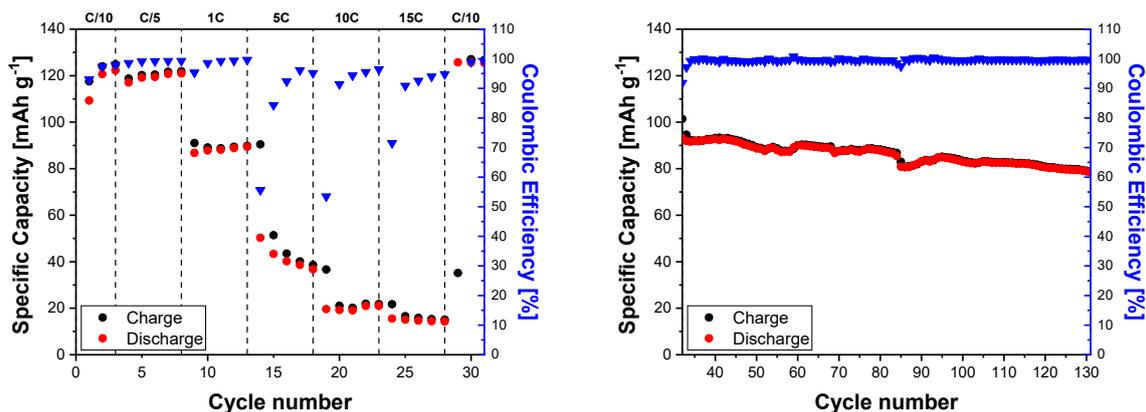


Figura 5.2-21 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di GG-C_Coin7 calandrata.

È successivamente eseguito il confronto tra le capacità di scarica degli elettrodi calandrati e non calandrati per valutare, anche in questo caso, l'efficacia di tale operazione sul miglioramento della stabilità complessiva degli elettrodi. La comparazione è riportata in figura 5.2-22.

Come già osservato nei precedenti confronti tra le due tipologie di elettrodo, anche nel caso di elettrodi a base di guar, gli effetti di maggiore compattazione strutturale e stabilità elettrochimica ottenuti da un processo di calandratura sono ben più rilevanti sulle lunghe ciclazioni. La GG-C_Coin2 è la cella che ha indubbiamente conservato la maggiore capacità residua al termine dei cento cicli, ottenendo un guadagno del 56% rispetto alla capacità della cella non calandrata con le migliori prestazioni (77.73 mAh g⁻¹).

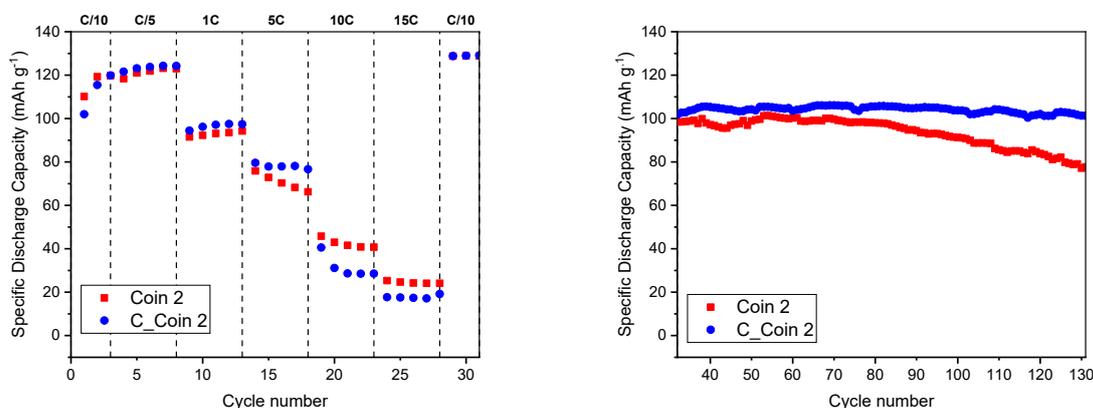


Figura 5.2-22 Confronto in RC e in ciclazione lunga di elettrodi non calandrati (blu) e calandrati (rossi).

Alla luce delle informazioni ottenute dai test in ciclazione galvanostatica, la cella C_Coin2 è presa a riferimento per questa classe di elettrodi ed analizzata più nel dettaglio. In tabella 5.2-12 sono riportati i valori di capacità in scarica della cella, di *Rate Capability* e ritenzione della capacità della GG-C_Coin2.

Tabella 5.2-12 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di rate capability e capacity retention.

	C/10	C/5	1C	5C	10C	15C	C/10
Capacità Specifica Scarica Media (mAh g ⁻¹)	112.44	123.41	96.54	78.05	31.49	17.79	128.95
Rate Capability (%)	-	104	81	64	24	16	108

	Ciclo 32	Ciclo 65	Ciclo 98	Ciclo 131
Capacità Specifica Scarica (mAh g ⁻¹)	101.78	105.71	104.29	101.28
Capacity Retention (%)	-	104	102	99

Il primo grafico, Figura 5.2-23, presenta le curve di carica e scarica dei primi tre cicli a una velocità di C/10 per la cella GG-C_Coin2. A differenza delle celle di CMC e ALG precedentemente analizzate, risulta evidente nelle curve di scarica, la presenza di due plateau distinti a potenziali 4.7-4.5 V corrispondenti alle reazioni di ossidazione del nichel Ni⁴⁺→Ni³⁺→Ni²⁺. Si osserva, inoltre un aumento di circa il 20% della capacità in seguito al verificarsi di fenomeni di formazione che porta a riarrangiamenti strutturali e alla formazione di un CEI stabile.

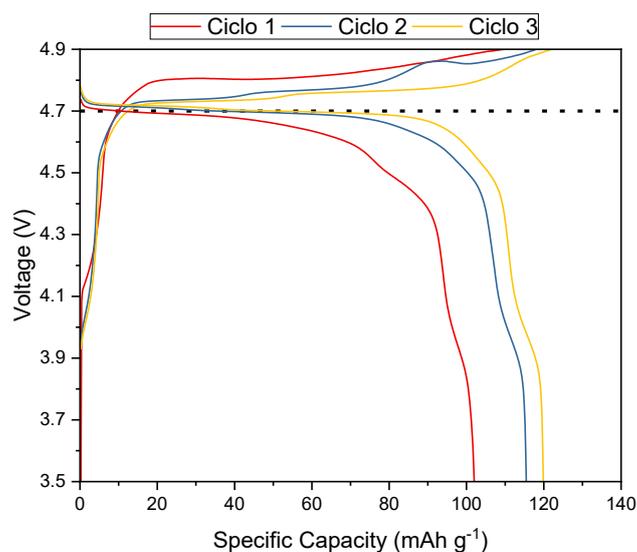


Figura 5.2-23 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella GG-C_Coin2.

Il secondo grafico, Figura 5.2-24, confronta le curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-rate per la cella GG-C_Coin2.

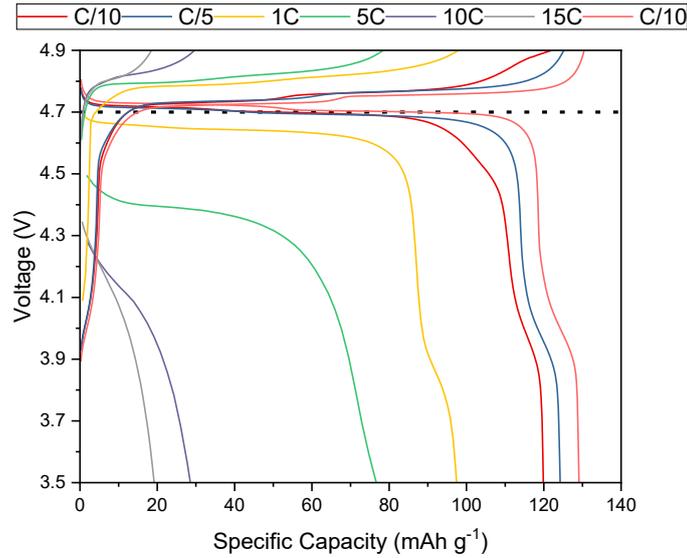


Figura 5.2-24 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella GG-C_Coin2

5.2.4. Caratterizzazione di elettrodi contenenti singolo legante - LiPAA

La presente tabella 5.2-13 illustra le specifiche di composizione e lo spessore di deposizione delle miscele impiegate per produrre elettrodi a base di gomma di guar. Proporzioni tra i diversi costituenti solidi della formulazione elettrodica 92% LNMO, 3% CB C45 e 5% LiPAA.

Tabella 5.2-13 Riepilogo delle quantità di materiali presenti nella miscela di elettrodo contenente LiPAA e rispettivo spessore di deposizione.

Massa solido (mg)	SF (%)	Massa LNMO (mg)	Massa CB C45 (mg)	Massa LiPAA (mg)	Acqua aggiunta (μ L)	Spessore (μ m)
5832	49	5365	175	3116	3260	300

Come confermato dalle analisi reologiche sui campioni di legante, l'acido poliacrilico litiato ha mostrato una viscosità tale da favorire una miscelazione ottimale con un ridotto quantitativo di solvente rispetto agli altri leganti. La miscela è stata depositata sul collettore di corrente con uno spessore di 250 μ m cercando in questo modo di ridurre il quantitativo di massa attiva per unità di area entro i limiti prefissati.

È stata eseguita un'unica stesa, di cui si è osservata un'elevata fragilità al termine della fase di essiccazione del rivestimento. Parte della stesa è stata calandrata. Dal campionamento degli elettrodi si osserva un mass loading medio elevato di 12.4 mg cm^{-2} per la parte non tratta e 12.3 mg cm^{-2} . Pur essendo al di fuori del range di valori di ML prefissato, è stato comunque deciso di non scartarla, valutando il fatto che una riduzione della frazione di solido avrebbe modificato il comportamento della miscela, rendendola eccessivamente liquida e con un comportamento reologico non ottimale per garantire la stabilità del particolato in sospensione e una corretta deposizione sul collettore di corrente. La calandratura eseguita sulla stessa ha comportato una diminuzione dello spessore del

28%. Inoltre, si è notata un miglioramento della flessibilità dell'elettrodo grazie al processo, che ha ridotto la formazione di fessurazioni rispetto alla parte calandrata.

Per una comprensione approfondita, gli elettrodi campionati sono stati sottoposti ad analisi FESEM e, in seguito, assemblati in celle. Segue uno studio di caratterizzazione elettrochimica attraverso ciclazione galvanostatica e analisi PEIS.

Analisi morfologica e di sezione

Dalle micrografie FESEM con ingrandimento 1.00Kx del campione con legante LiPAA, Figura 5.2-25, si può osservare un'ottima omogeneità dell'elettrodo, il quale risulta pressoché privo di crepe e con una dimensione delle porosità ridotta. Si può supporre che l'efficacia della calandratura in questo caso sia stata superiore rispetto alle altre stese.

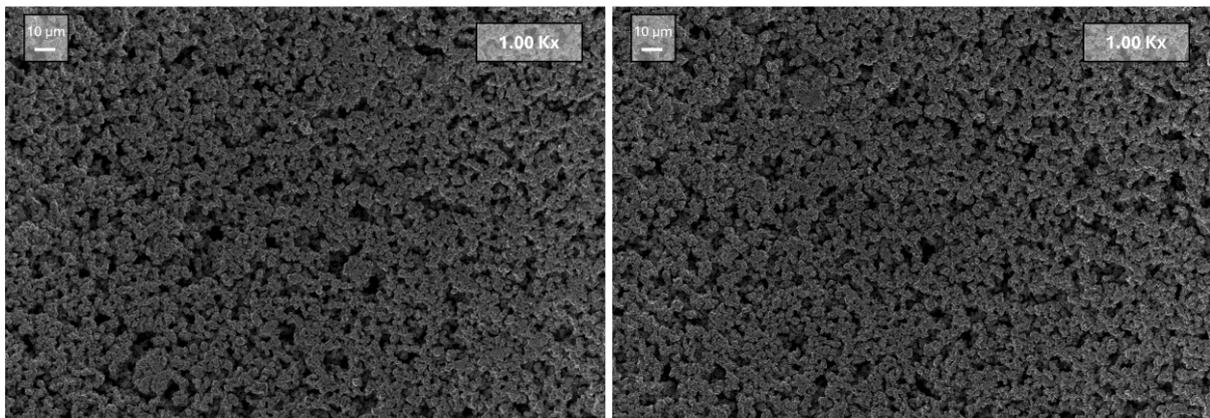


Figura 5.2-25 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente LiPAA, ingrandimento 1000x. Si osserva una buona omogeneità superficiale dell'elettrodo.

Anche ad ingrandimenti superiori, Figura 5.2-26 non si osservano zone di accumulo di legante o altre difettosità evidenti.

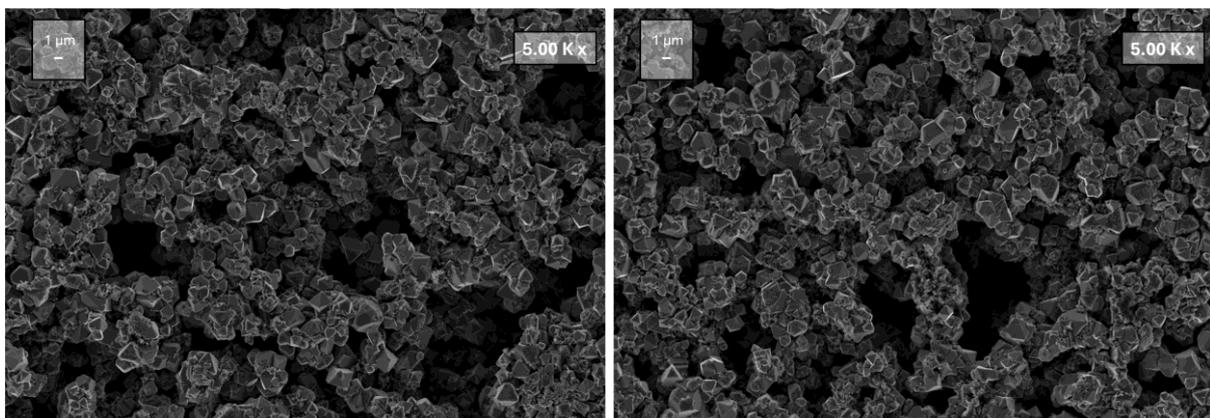


Figura 5.2-26 Immagini FESEM della superficie di un elettrodo LNMO calandrato contenente LiPAA, ingrandimento 5000x.

Dall'analisi di sezione del secondo campione (Figura 5.2-27) è stato calcolato lo spessore dell'elettrodo, risultando pari a 75.74 μm . Gli ingrandimenti a 5Kx e 10Kx hanno messo in evidenza la disposizione delle particelle di CB 45 all'interno dell'elettrodo. Queste formano, insieme al legante polimerico, un *network* conduttivo che collega i cristalli di LNMO favorendo il trasporto elettronico. Non è stata riscontrata la presenza di grumi di *binder* di dimensioni significative.

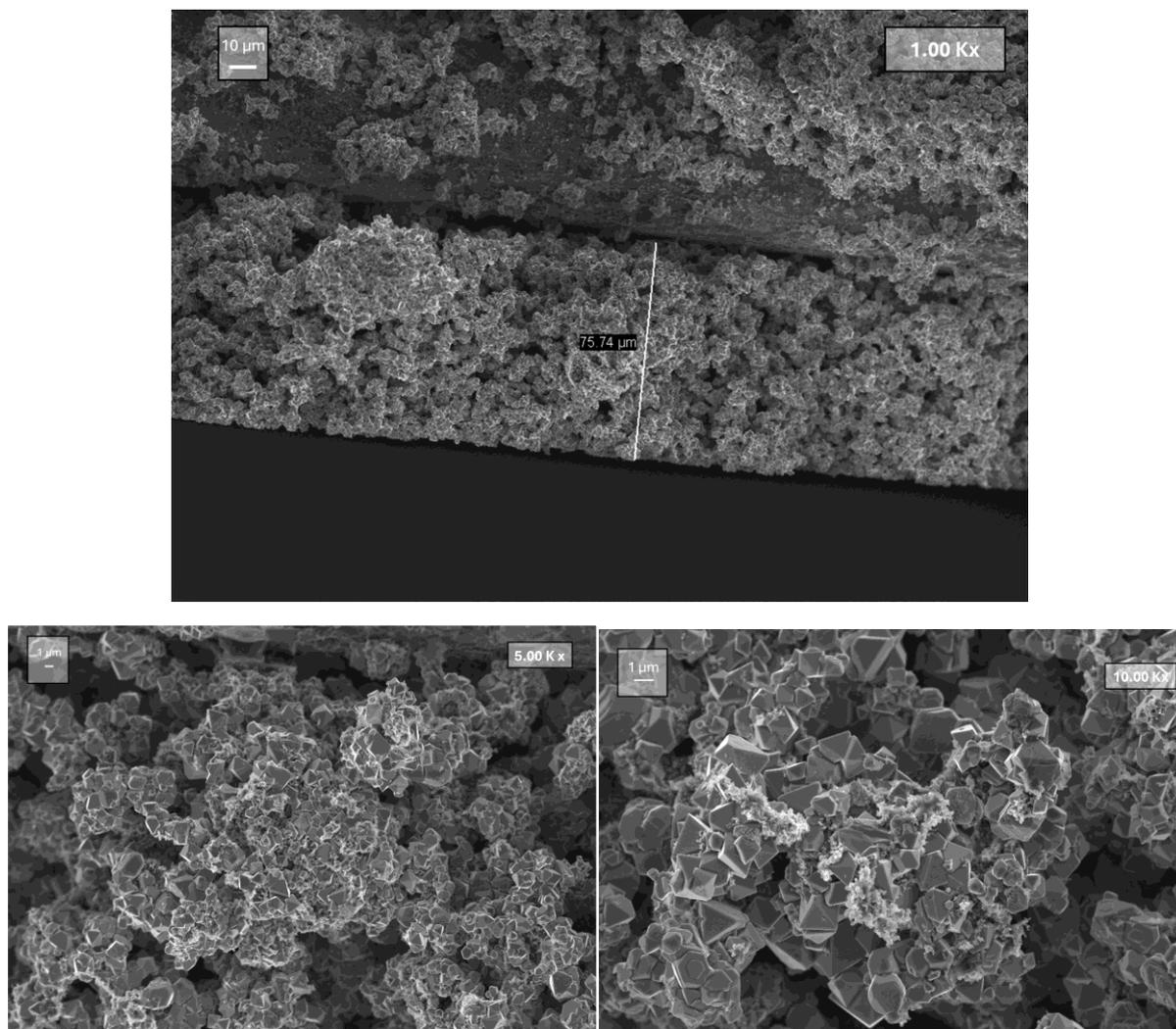


Figura 5.2-27 Micrografie FESEM di sezione di un elettrodo contenente LiPAA. Ingrandimenti 1k, 5k, 10k.

Caratterizzazione elettrochimica delle semi-celle LNMO/Li con LiPAA

L'obiettivo di questa sezione è valutare l'influenza del legante contenente acido poliacrilico litiato (LiPAA) sulle prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo LNMO. Diversi studi in letteratura evidenziano come l'impiego di questo tipo di legante possa migliorare la capacità utilizzabile dell'elettrodo, grazie alla presenza di una fonte aggiuntiva di ioni litio. Inoltre, il LiPAA è in grado di formare uno strato passivante sulle particelle del materiale attivo, contribuendo a una maggiore stabilità nei confronti dei processi di degradazione.

Sulla base di queste evidenze, è lecito attendersi un miglioramento delle prestazioni elettrochimiche rispetto all'impiego di altri binder, aspetto di particolare rilevanza in vista dello sviluppo di formulazioni di legante ibride nella fase successiva del lavoro. In Tabella 5.2-14 sono riportate le caratteristiche

Tabella 5.2-14 Mass Loading e spessore degli elettrodi LiPAA assemblati

Nome Cella	Peso elettrodo (mg)	ML elettrodo (mg cm ⁻²)	Spessore elettrodo (μm)	Calandratura	Stesa di riferimento
LiPAA_Coin1	31.4	9.4	111	No	6.1.4.a
LiPAA_Coin2	31.3	9.3	117	No	6.1.4.a
LiPAA-C_Coin1	31.2	12.2	95	Si	6.1.4.b
LiPAA-C_Coin2	31.2	12.2	83	Si	6.1.4.b
LiPAA-C_Coin4	32.4	12.8	81	Si	6.1.4.b

L'analisi dei valori di capacità specifica ottenuti nel test di RC (Figura 5.2-28) per elettrodi non calandrati mostra una buona capacità iniziale (a C/10) che si mantiene al di sopra di 100 mAh g⁻¹ fino a 1C. A velocità di scarica elevate si manifestano che possono essere associabili a perdite irreversibili di litio, evidenziate da fluttuazioni nei valori di efficienza coulombica.

I valori di capacità per ciclazioni più lunghe a C-rate costante evidenziano una perdita di prestazione elettrochimica nel tempo, indicativa di una certa instabilità delle celle. Entrambe le celle hanno iniziato la ciclazione lunga con una capacità a 1C piuttosto elevata (~110 mAh g⁻¹), in linea con quanto osservato nei cicli 8-13. Tuttavia, tale prestazione non è stata mantenuta: al ciclo 31, le capacità sono scese rispettivamente a 65 mAh g⁻¹ (-40%) e 36.46 mAh g⁻¹ (-68%). Questa significativa perdita potrebbe essere attribuita a fenomeni di degradazione dell'elettrodo o dell'interfaccia elettrodo-elettrolita, sebbene ulteriori analisi sarebbero necessarie per identificare con precisione i meccanismi coinvolti.

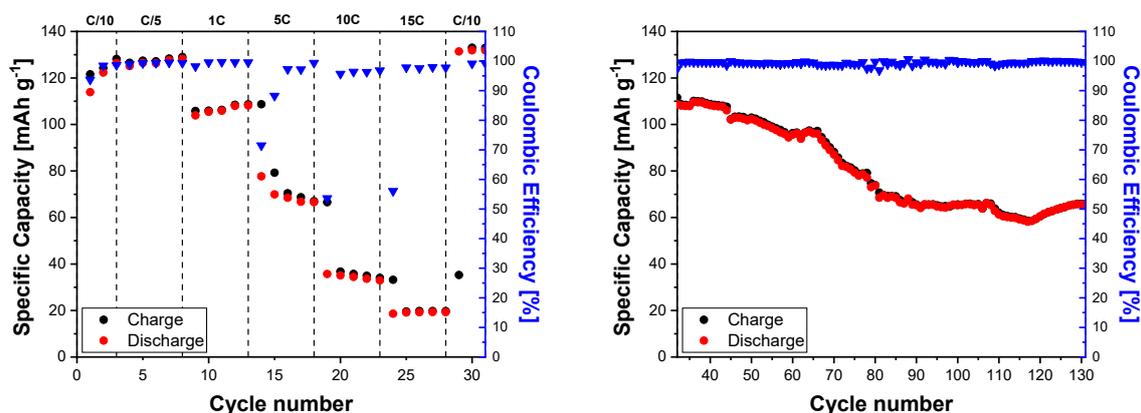
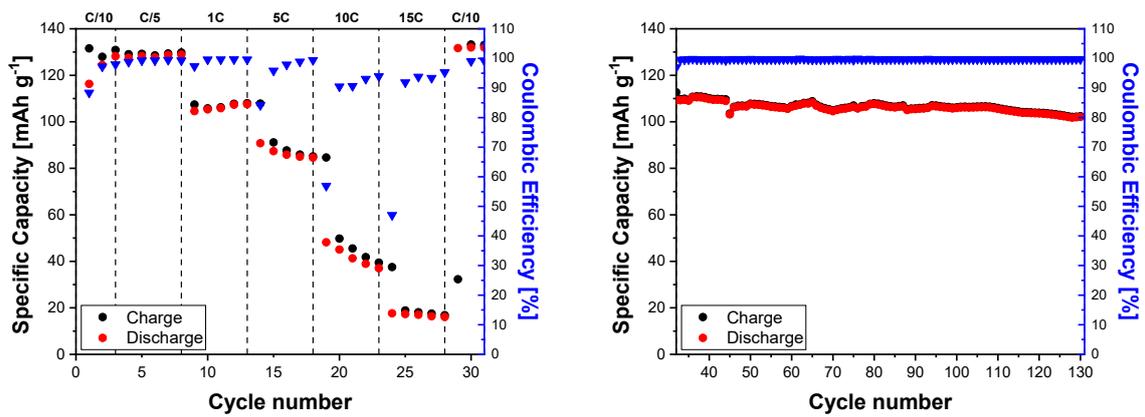


Figura 5.2-28 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di LiPAA_Coin1 non calandrata.

I dati sperimentali ottenuti per le celle con elettrodi calandrati (figura 5.2-29) hanno evidenziato un effetto marcato sulla ciclazione lunga dell'elettrodo. Le curve evidenziano anche in questo caso il raggiungimento di capacità elevate fino a 1C. La cella LiPAA-C_Coin1 mostra una migliore resistenza alle alte correnti ottenendo una capacità media di 86 mAh g⁻¹ nei cicli a 5C per poi cedere a 10C. Tutte le celle sono state caratterizzate da una eccellente recupero a C/10 alla fine del protocollo di *rate capability*.

Lo studio sulla *capacity retention* delle celle caldrate ha riportato per la cella C_Coin1 risultati interessanti. La cella ha presentato un profilo mediante costante, con il degrado della capacità individuabile da una leggera inclinazione della curva. Alla fine della ciclazione è stata misurata una capacità di 100 mAh g⁻¹ corrispondenti ad una *capacity retention* del 92%



Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) di LiPAA-C_Coin1 calandrata.

Il confronto tra gli elettrodi calandrati e non calandrati anche in questo caso premia la prima categoria. Questo è indicativo dell'importanza di una corretta adesione ed interconnessione tra le componenti degli elettrodi per garantire una maggiore stabilità sul lungo periodo.

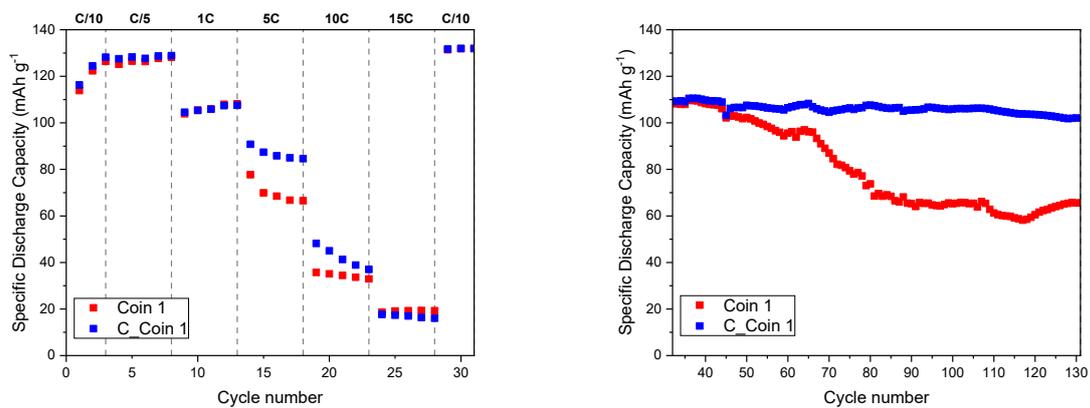


Figura 5.2-29 Confronto tra elettrodi calandrati e non calandrati.

Da questo confronto emerge che la cella LiPAA-C_Coin1 conferma le migliori prestazioni tra le celle LiPAA analizzate ed è per questo presa a riferimento della classe per il confronto tra i diversi leganti. In tabella 5.2-15 sono riportati i valori di capacità in scarica della cella di *rate capability* e ritenzione della capacità di LiPAA-C_Coin1.

Tabella 5.2-15 Valori medi di capacità a diversi C-rate e valori di capacità nella ciclazione lunga con rispettivi valori di *rate capability* e *capacity retention*.

	C/10	C/5	1C	5C	10C	15C	C/10
Capacità Specifica Scarica Media (mAh g ⁻¹)	122.98	128.21	106.13	86.71	42.08	16.87	131.85
Rate Capability (%)	-	101	84	66	29	13	103

	Ciclo 32	Ciclo 65	Ciclo 98	Ciclo 131
Capacità Specifica Scarica (mAh g ⁻¹)	109.27	108.33	105.99	100.85
Capacity Retention (%)	-	99	96	92

Il primo grafico, Figura 5.2-30, illustra le curve di carica e scarica per i primi tre cicli della cella LiPAA-C_Coin1, operata a una corrente di C/10. Si osserva un leggero aumento iniziale della capacità di scarica tra il primo e il secondo ciclo, seguito da un ulteriore incremento nel terzo. Questo comportamento è indicativo della presenza di fenomeni di attivazione dell'elettrodo, dove le ciclazioni iniziali a basse correnti facilitano la piena accessibilità e l'ottimizzazione del materiale attivo. Nelle curve di scarica, il plateau a 4.7 V è chiaramente visibile, riflettendo l'elevata efficienza della reazione di ossidoriduzione del nichel e l'efficace intercalazione degli ioni litio.

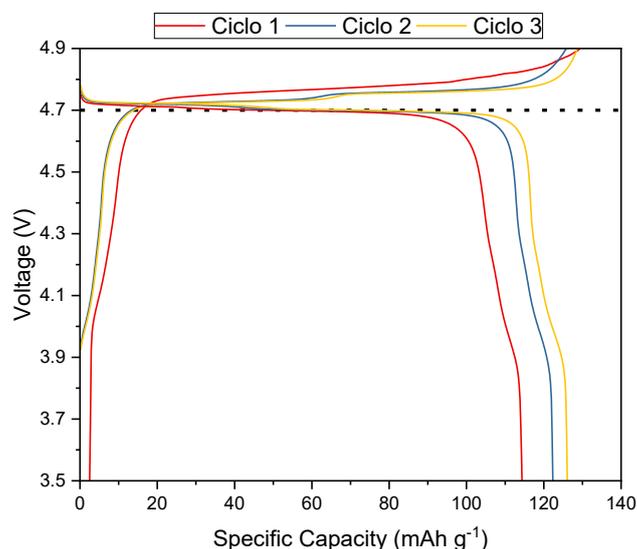


Figura 5.2-30 Curve di carica e scarica dei cicli 1:3 a C/10 della cella LiPAA-C_Coin1.

Il secondo grafico, Figura 5.2-31, confronta le curve di carica e scarica relative all'ultimo ciclo di ciascun C-rate testato sulla stessa cella LiPAA-Coin1. Si osserva l'evidente dipendenza della capacità specifica dalla velocità di scarica: all'aumentare del C-rate (da C/10 fino a 15C), la capacità diminuisce progressivamente e il plateau di tensione si abbassa, segnalando una crescita delle resistenze interne alla cella a correnti elevate. Nonostante il calo di capacità a velocità più alte, il grafico mostra un significativo recupero di capacità e di tensione quando la cella ritorna a una velocità di C/10 (curva rosa), suggerendo che la diminuzione osservata a 10C e 15C sia principalmente dovuta a limitazioni sul trasferimento di ioni litio ad elevate velocità di scarica piuttosto che di perdite irreversibili.

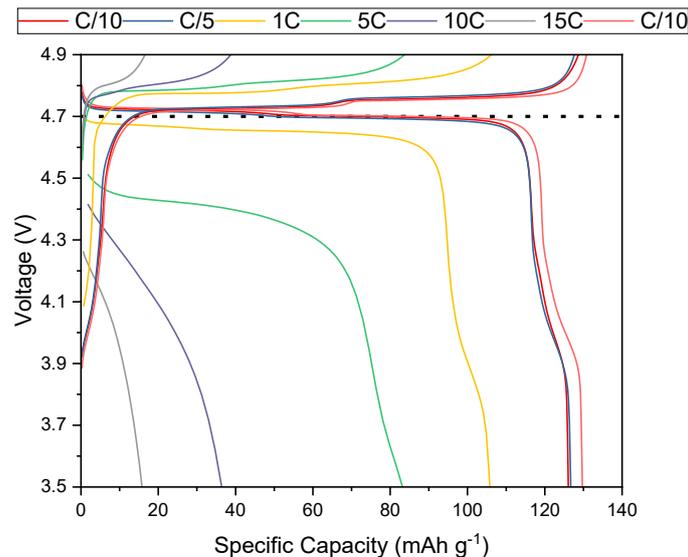


Figura 5.2-31 Confronto tra curve di carica e scarica riferite all'ultimo ciclo di ogni C-Rate per la cella LiPAA-Coin1.

5.2.5. Analisi reologica degli slurry

L'analisi reologica degli slurry catodici, le cui curve di flusso sono mostrate in Figura 5.2.5-1, rivela l'impatto decisivo del tipo di legante. Tutti i campioni esibiscono un comportamento pseudoplastico (shear-thinning), con la viscosità che diminuisce all'aumentare della velocità di taglio.

Rispetto alle curve relative al solo binder, si osserva negli slurry una maggior compattazione di profili di viscosità e sforzo di taglio. Si può infatti notare che lo slurry contenente GG mostra un comportamento molto meno viscoso rispetto alla sola guar, il cui valore di viscosità a sollecitazione nulla scende di più di un ordine di grandezza attestandosi a 813 Pa s. Lo slurry contenente LiPAA, invece mostra una conservazione del profilo di viscosità e anche in questo caso presenta una tensione di sollecitazione trascurabile. Come menzionato nella sezione dei metodi sperimentali, gli slurry sono stati ottenuti con differenti frazioni di solido al fine di ottenere un comportamento reologico simile. La presenza di un maggior quantitativo di acqua (71 %wt) rispetto agli altri leganti può essere il principale fattore che ha portato ad una riduzione così marcata di questa proprietà

In conclusione, i leganti polisaccaridici (GG, CMC, ALG) agiscono come collanti stabilizzando maggiormente la struttura del catodo, generando slurry più densi e simili a un gel. Il LiPAA, meno efficiente nel creare questa rete, produce uno slurry più fluido. Questa differenza è cruciale a livello applicativo: l'alta viscosità della gomma di guar favorisce la stabilità contro la sedimentazione ma può complicare il processo di coating, mentre la fluidità del LiPAA facilita la lavorazione a scapito di una

potenziale instabilità. È riportato in Tabella 5.2-16 un confronto tra i parametri reologici a bassi shear rate.

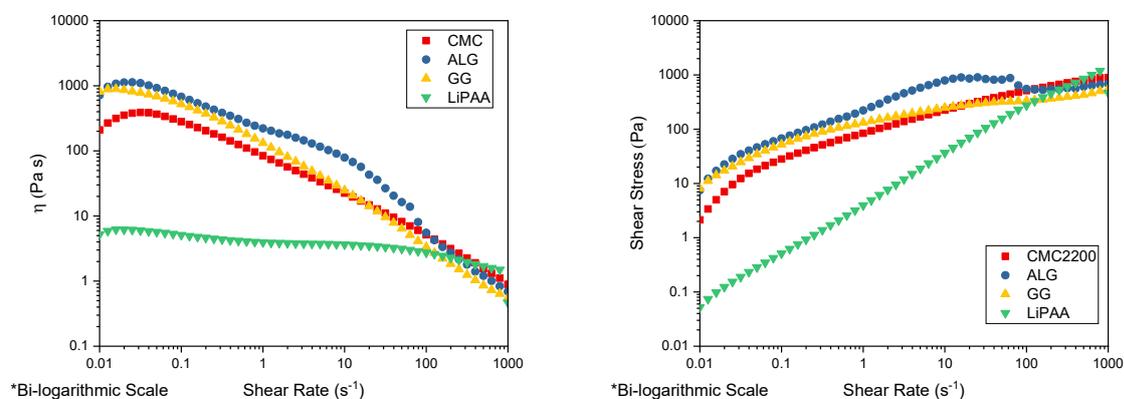


Figura 5.2-32 Curve di flusso degli slurry LNMO contenenti differente legante acquoso

Tabella 5.2-16 Riepilogo parametri reologici misurati.

LEGANTE	CMC	ALG	GG	LiPAA
γ (s ⁻¹)			0.01	
η_0 (Pa s)	353	714	813	6
σ_0 (Pa)	2.13	7.58	69.45	0.05

5.2.6. Comparazione elettrochimica di elettrodi con differenti leganti acquosi: ciclazione galvanostatica e PEIS

Al fine di confrontare l'efficacia elettrochimica dei diversi leganti acquosi in catodi LNMO, sono stati analizzati i risultati di test di ciclazione galvanostatica e di impedenza elettrochimica potenziostatica (PEIS) tra le migliori celle di ogni classe. Il confronto ha come obiettivo l'identificazione del legante più adatto a garantire prestazioni elevate e stabili in celle ad alto potenziale. Per la comparazione sono state scelte le celle che hanno registrato le migliori prestazioni elettrochimiche.

In figura 5.2-33 sono riportati i profili di rate capability e di ciclazione prolungata (100 cicli a 1C) delle celle contenenti i quattro leganti acquosi considerati.

L'analisi del trend di capacità specifica per il test di rate capability mostra chiaramente che la cella con legante LiPAA è quella che garantisce le prestazioni più elevate e stabili al variare del C-rate. Tale elettrodo presenta non solo la capacità specifica maggiore fin dai primi cicli a bassa corrente (C/10 e C/5), ma riporta anche una buona tenuta della capacità alle correnti più elevate, a dimostrazione di un'efficace conducibilità elettronica e di una buona integrazione strutturale del legante. La gomma di guar segue come seconda migliore prestazione, mantenendo una stabilità elettrochimica soddisfacente fino a 5C, ma subendo un netto calo della capacità a 10C e 15C. Le celle contenenti CMC (CMC-C_Coin4) e, in particolare, alginato (ALG-C_Coin2) mostrano prestazioni inferiori rispetto alle precedenti, soprattutto ai bassi C-rate, suggerendo una minore efficienza del trasporto ionico. L'aumento anomalo della capacità osservato per la cella con CMC a 5C potrebbe essere attribuito a un

processo di riattivazione elettrochimica, che temporaneamente migliora l'efficienza del trasferimento ionico durante i cicli ad alta corrente.

Per quanto riguarda i test di ciclazione lunga, i dati sperimentali evidenziano le migliori prestazioni di stabilità per le celle con leganti LiPAA e Guar. Entrambe conservano una capacità prossima a 100 mAh g⁻¹ dopo 100 cicli a 1C, mostrando un'eccellente stabilità a lungo termine. In particolare, la cella LiPAA-C_Coin1 presenta una capacità iniziale superiore di circa il 10% rispetto alle altre (circa 110 mAh g⁻¹ contro i ~100 mAh g⁻¹ delle altre formulazioni). Tuttavia, il miglior valore di capacità residua e la maggior ritenzione si registrano per la cella GG-C_Coin2, che conserva il 99% della capacità iniziale, raggiungendo 101.28 mAh g⁻¹ al 100° ciclo. A confronto, LiPAA mostra una riduzione della capacità di circa l'8%, con un valore finale pari a 100.85 mAh g⁻¹.

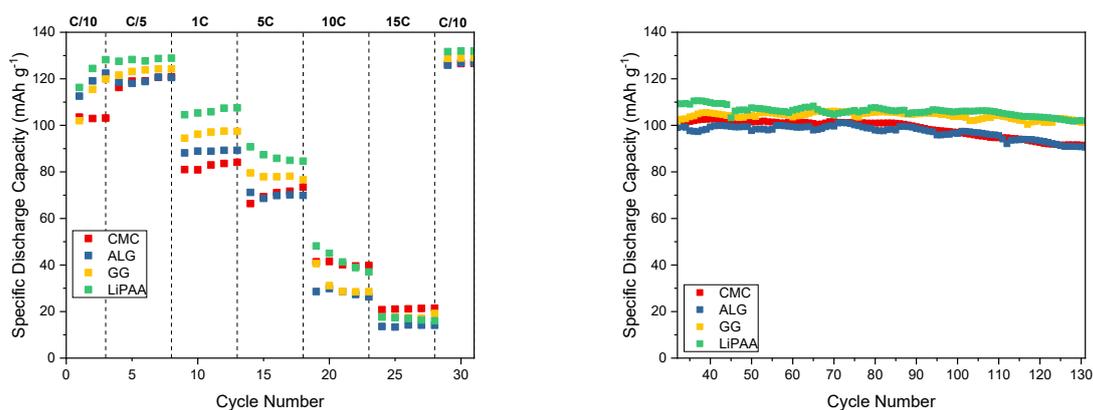


Figura 5.2-33 Profili di Rate-Capability e ciclazione lunga (100 cicli) delle celle CMC-C_Coin4 (rosso), ALG-C_Coin2 (blu), GG-C_Coin2 (giallo), LiPAA-C_Coin1 (verde)

A completamento del confronto tra le diverse formulazioni di elettrodo, in Figura 5.2-34 è riportato un confronto tra i profili d'impedenza delle celle .

Le misure PEIS sono state effettuate sulle celle in seguito al completamento del 3° ciclo a C/10 e al termine della ciclazione completa, sia a 4.1 V che a 4.7 V, per indagare l'evoluzione dei fenomeni resistivi che possono essere causa di degrado delle prestazioni in ciclazione. Come descritto nella sezione dedicata alla tecnica (4.4.3).

Dall'analisi dei digrammi di Nyquist $Z'-Z''$, è possibile ricavate informazioni importanti per la futura definizione del legante misto. I valori di impedenza sono stati ottenuti mediante la modellazione dei profili con circuiti equivalenti. I modelli impiegati sono riportati nella sezione dedicata alla tecnica.

- CMC (rosso):

Mostra fin dal forming valori di resistenza (R_{el} e R_{ct}) più elevate tra tutti i campioni, sia a 4,1 V che a 4,7 V. Dopo la ciclazione, le resistenze aumentano drasticamente. In particolare, la R_{ct} cresce del 136% rispetto alla prima misurazione. Nel profilo di Nyquist si osserva un semicerchio notevolmente ingrandito, indicando una instabilità maggiore dell'interfaccia elettrodo-elettrolita e/o instabilità meccaniche dell'elettrodo con perdita di contatto tra le componenti costituenti.

- Alginato (blu):

Il diagramma di Nyquist mostra un comportamento insolito delle resistenze nel tempo. Infatti, attraverso la modellazione del profilo con circuiti equivalenti, è stata riscontrata una R_{ct}

inferiore nella misura post-ciclazione rispetto alla rispettiva misura *post-forming*. I valori registrati per questa cella sono riportati nella tabella 5.6-1 ed evidenziano una riduzione di -32%. Si osserva tuttavia un incremento della componente verticale (Z''), ad indicazione di un'evoluzione dei fenomeni capacitivi, relativi all'interazione tra elettrodo e l'elettrolita. Questi dati confermano un'elevata stabilità dell'elettrodo e una buona efficienza elettrochimica anche a tensioni elevate.

- Guar (giallo):

È l'elettrodo che mostra la maggior resistenza al trasferimento di carica, riportando un valore di R_{ct} pari a 101.5 Ohm. Dopo la ciclazione si registra un incremento moderato di R_{ct} (+15%) rispetto alla misura post-attivazione. Sebbene i valori di resistenza della cella siano risultati i più elevati nella prima misura, l'elettrodo ha riportato un incremento contenuto segno di una buona stabilità alla ciclazione.

- LiPAA (verde):

Mostra impedenze inizialmente basse, con profili di Nyquist compatti sia a 4,1 V che a 4,7 V. Dopo la ciclazione si registra un incremento più marcato (+45%) della R_{ct} , ma il sistema conserva una buona efficienza di trasferimento di carica e una resistenza complessiva contenuta.

A supporto dell'analisi, sono raccolti in Tabella 5.2,17 i valori di R_{el} ed R_{ct} delle quattro celle impiegate nelle misurazioni a 4.1V.

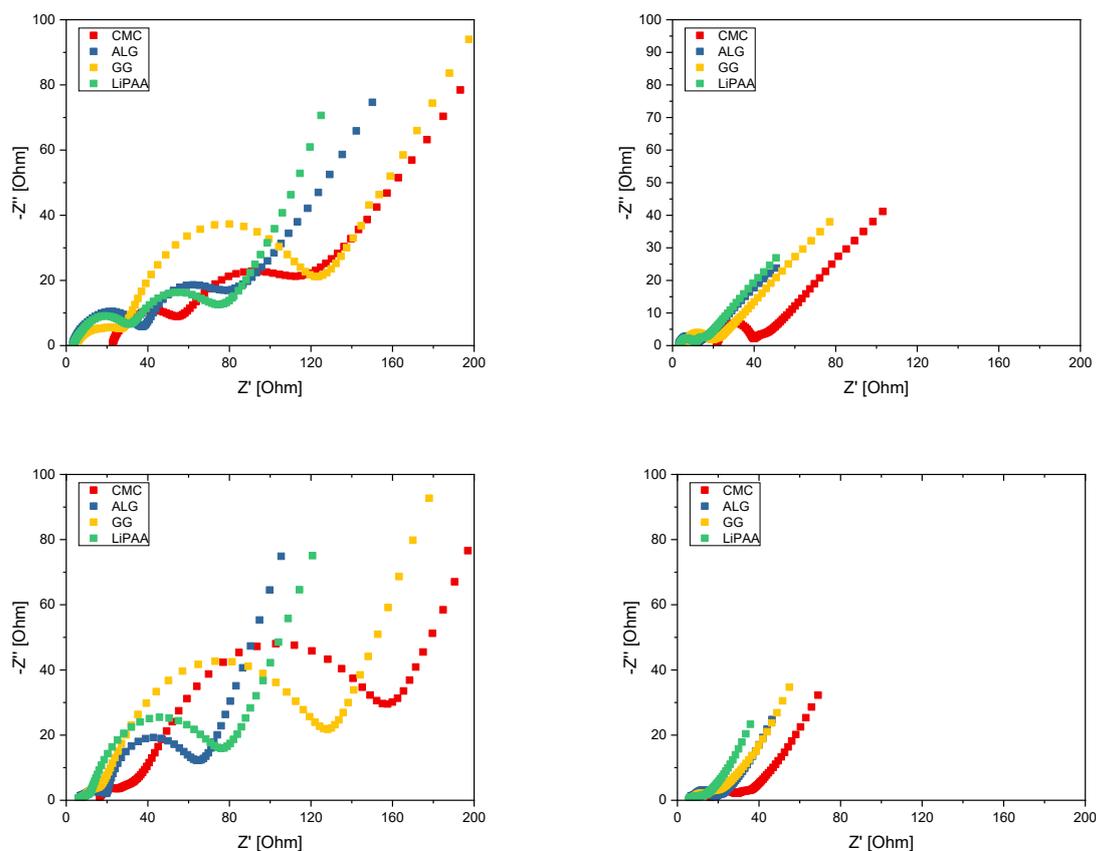


Figura 5.2-34 Spettroscopie di impedenza elettrochimica (PEIS) acquisite su semi-celle LNMO/Li con diversi leganti acquosi: CMC (rosso), Alginato (blu), Guar (giallo) e LiPAA (verde). Le misure sono eseguite a

potenziali di 4,1V (figure di sinistra) e 4,7V (figure di destra). In alto, PEIS eseguite post-forming; in basso, PEIS eseguite alla fine della ciclazione galvanostatica

Tabella 5.2-17 Valori di resistenza in bulk (R_{el}) e resistenza di trasferimento di carica (R_{ct}) ottenuti da analisi EIS a 4.1 V su celle LNMO/Li con elettrodi a base di differenti leganti acquosi, misurati post-forming e post-ciclazione.

		CMC-C_Coin4	ALG-C_Coin2	GG-C_Coin2	LIPAA C_Coin1
Post-Forming	R_{el} (Ω)	22.13	4.20	4.96	5.76
	R_{ct} (Ω)	57.06	47.63	101.5	40.02
Post-Cycling	R_{el} (Ω)	15.32	5.28	6.156	1.87
	R_{ct} (Ω)	134.70	32.61	116.6	58.40

Dallo studio di confronto tra le diverse celle sono state tratte le seguenti conclusioni:

- Il LiPAA emerge come il legante con le migliori prestazioni: le PEIS mostrano una relativamente bassa impedenza, prestazioni eccellenti rispetto al riferimento e agli altri leganti in esame e una degradazione nel tempo contenuta.
- La gomma di guar, d'altro canto mostra la migliore stabilità elettrochimica nel tempo e buoni valori di capacità in rate capability pur presentando componenti resistive più impattanti.
- L'alginato riporta un effetto pressoché nullo del degrado dell'elettrodo sull'evoluzione delle resistenze interne della cella, che rimangono basse per tutta la durata della ciclazione. Questo è stato riscontrato nella maggior parte delle celle contenenti alginato analizzate. Il materiale risulta, tuttavia meno efficace sulle prestazioni in ciclazione.

5.3. Ottimizzazione di formulazioni ibride di leganti acquosi mediante DoE

La seconda fase del lavoro sperimentale è stata dedicata allo studio di formulazioni ibride contenenti i tre leganti analizzati (alginato, gomma di guar e LiPAA) in proporzioni variabili. L'obiettivo è stato individuare la composizione ottimale in grado di offrire il miglior compromesso tra capacità specifica, stabilità ciclica e resistenza interna dell'elettrodo LNMO.

L'integrazione di leganti naturali e sintetici è emersa come strategia promettente per migliorare la stabilità meccanica, l'adesione al collettore e le prestazioni elettrochimiche dei catodi ad alto potenziale. Tuttavia, la natura multicomponente del sistema rende inefficace un approccio sperimentale tradizionale basato sulla variazione di un solo fattore per volta.

Per affrontare la complessità del problema, è stato adottato un *Design of Experiments* (DOE) di tipo *mixture*, con l'aggiunta di un fattore qualitativo (presenza/assenza di calandratura), generando così un modello *combined*. I fattori quantitativi sono rappresentati dalle frazioni in peso (da 0 a 1) dei tre

leganti, con la condizione che la loro somma sia pari a 1. Il fattore di processo permette di analizzare l'effetto della calandratura, operazione che può influire sulla densità, sulla conducibilità elettronica e sull'integrità meccanica dell'elettrodo.

Al fine di ridurre il numero di esperimenti pur mantenendo un'elevata qualità statistica del modello, è stato impiegato un criterio di ottimizzazione *D-optimal*, che consente di selezionare un sottoinsieme di punti nel dominio del disegno sperimentale massimizzando l'informazione ottenibile (determinante dell'informazione di Fisher). Questo approccio ha permesso di esplorare in modo efficiente lo spazio delle formulazioni, rappresentato da un triangolo di combinazioni di leganti, e dai due livelli del fattore qualitativo.

Le risposte analizzate includono:

- Scostamento del peso dell'elettrodo, espresso tramite *z-score*, calcolato sia rispetto alla media locale (elettrodi contigui nello stesso lotto), sia rispetto all'intera popolazione di elettrodi della stesa;
- Capacità di scarica media, ottenuta da test di *rate capability* ai seguenti regimi di corrente: C/10 (cicli 28–31), C/5, 1C e 5C;
- Rate capability (%) delle celle, rapporto tra primo e ultimo ciclo della ciclazione lunga;
- Resistenza al trasferimento di carica (Rct), misurata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) al termine del *forming*, ai potenziali di 4.1 V e 4.7 V.

L'analisi dei risultati è stata effettuata attraverso un modello di regressione multilineare (MLR) adattato ai dati del *mixture design*. L'obiettivo finale è stato individuare, valutando il coefficiente di desiderabilità, la composizione ottimale in grado di garantire prestazioni elettrochimiche e riproducibilità del processo.

5.3.1. Preparazione e caratterizzazione di miscele di leganti misti

La sezione sperimentale è stata svolta sulla base degli esperimenti richiesti dal software che gestisce il DoE. Sono stati immessi nel sistema i valori misurati per le risposte relativi alle soluzioni monocomponente (vertici del triangolo). Il software ha elaborato i dati richiedendo una serie di esperimenti a diversa composizione e con differente condizione di compattazione. In totale sono stati definiti 17 esperimenti con composizione della miscela variabile di cui cinque repliche, necessarie per rafforzare l'analisi di uno specifico punto sperimentale. In Tabella 5.3-1 sono riportati fattori degli esperimenti definiti dal *mixture design*; 2 di miscela, di cui il terzo è il complemento a 1, ed 1 di processo, se gli elettrodi devono essere calandrati.

Tabella 5.3-1 Parametri del disegno sperimentale: un fattore di processo, calandratura si/no, e due di miscela.

Esperimento	X1 (ALG)	X2 (GG)	X3 (LiPAA)	Calandratura	Note
MC_DOE1	0.1	0	0.9	Si	
MC_DOE2	0.3	0.4	0.3	No	
MC_DOE3	0.1	0.8	0.1	No	
MC_DOE4	0	0.5	0.5	Si	
MC_DOE5	0.4	0.2	0.4	Si	
MC_DOE6	0.1	0.8	0.1	No	REPLICA DOE3
MC_DOE7	0.5	0.1	0.4	No	
MC_DOE8	0.1	0.7	0.2	Si	
MC_DOE9	0.5	0.5	0	Si	
MC_DOE10	0.9	0	0.1	Si	
MC_DOE11	0	0.1	0.9	No	
MC_DOE12	0.5	0.1	0.4	No	REPLICA DOE7
MC_DOE13	0	0.4	0.6	No	
MC_DOE14	0.6	0.4	0	No	
MC_DOE15	0.9	0	0.1	Si	REPLICA DOE10
MC_DOE16	0.5	0.5	0	Si	REPLICA DOE9
MC_DOE17	0	0.5	0.5	Si	REPLICA DOE4

Il processo di preparazione delle miscele di leganti (binder) è stato svolto inizialmente con la determinazione della frazione solida target. Questo valore è calcolato come media ponderata delle frazioni solide delle soluzioni di partenza, ciascuna contenente un singolo legante. Sulla base della frazione solida desiderata, sono state determinate la massa totale di solidi, le quantità di ciascun legante e il volume di solvente necessario.

A differenza degli altri componenti, il LiPAA è stato aggiunto direttamente come soluzione acquosa. Nelle formulazioni contenenti gomma di guar, è stato introdotto anche acido citrico (rapporto in massa 9:1 con la GG) per replicare le condizioni dei test sui singoli leganti.

La miscelazione è avvenuta seguendo un ordine di aggiunta specifico: LiPAA, acqua, sodio alginato e infine gomma di guar. La sospensione è stata miscelata per 1 ora a una velocità adattata in base ai componenti presenti. Infine, le miscele sono state lasciate a riposo per 24 ore per ristabilire la condizione di riposo dopo la sollecitazione meccanica. Nella Tabella 5.3-2 sono riportate le masse di ciascun componente e la *solid fraction* calcolate su 20 g complessivi di legante.

Tabella 5.3-2 Masse dei componenti polimerici e frazioni solide delle miscele richieste dal DOE. Il * indica le repliche

	ALG (X1)	GG (X2)	A.Citrico	LiPAA (X3)	LiPAA Soluzione (9.37%)	SF Binder	Solido Totale	Acqua
	mg	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg
MC_DOE1	179	0	0	1608	17161	9	1787	2661
MC_DOE2	355	473	53	355	3785	6	1182	15335
MC_DOE3	93	742	82	93	990	5	927	18093
MC_DOE4	0	669	74	669	7134	7	1337	12123
MC_DOE5	524	262	29	524	5591	7	1310	13595
MC_DOE6*	93	742	82	93	990	5	927	18093
MC_DOE7	665	133	15	532	5676	7	1330	13511
MC_DOE8	103	724	80	207	2209	5	1035	16883
MC_DOE9	450	450	50	0	0	5	900	19050
MC_DOE10	979	0	0	109	1161	5	1087	17861
MC_DOE11	0	177	20	1590	16968	9	1767	2835
MC_DOE12*	665	133	15	532	5676	7	1330	13511
MC_DOE13	0	578	64	867	9249	7	1444	10109
MC_DOE14	552	368	41	0	0	5	920	19039
MC_DOE15*	979	0	0	109	1161	5	1087	17861
MC_DOE16*	450	450	50	0	0	5	900	19050
MC_DOE17*	0	669	74	669	7134	7	1337	12123

Analogamente a quanto fatto nella prima parte del progetto per le soluzioni contenenti un singolo legante, sono state effettuate analisi delle miscele mediante spettroscopia FTIR. Tali analisi sono state volte a confrontare gli spettri dei rispettivi leganti singoli, al fine di individuare significative modifiche spettrali che possano fungere da evidenza di interazioni tra i polimeri costituenti le miscele. Dall'analisi degli spettri è emerso che le miscele di binder mostrano bande d'assorbimento in corrispondenza di quelle dei binder singoli costituenti. Tuttavia, non sono stati osservati segnali distintivi attribuibili a interazioni significative tra i leganti stessi, pertanto si può concludere che i diversi binder non interagiscono chimicamente nelle condizioni impiegate in questo studio.

Per quanto riguarda le proprietà reologiche delle miscele di binder, in Figura 5.3.1-1 sono riportate le curve di flusso delle combinazioni di leganti preparate. A causa dell'elevato numero di campioni, è stato ritenuto necessario suddividere in due gruppi i campioni analizzati per migliorare la leggibilità dei grafici. Lo studio ha evidenziato un comportamento pseudoplastico in tutte le miscele e la tendenza delle formulazioni ad alto contenuto di guar gum ($\geq 50\%$) a presentare una viscosità di sollecitazione zero superiore a 1000 Pa s, esibendo un profilo pressoché identico a quello del binder 100% GG.

Mentre, le miscele binarie o ternarie a nullo o basso contenuto hanno mostrato viscosità intermedie a quelle di LiPAA e alginato di sodio.

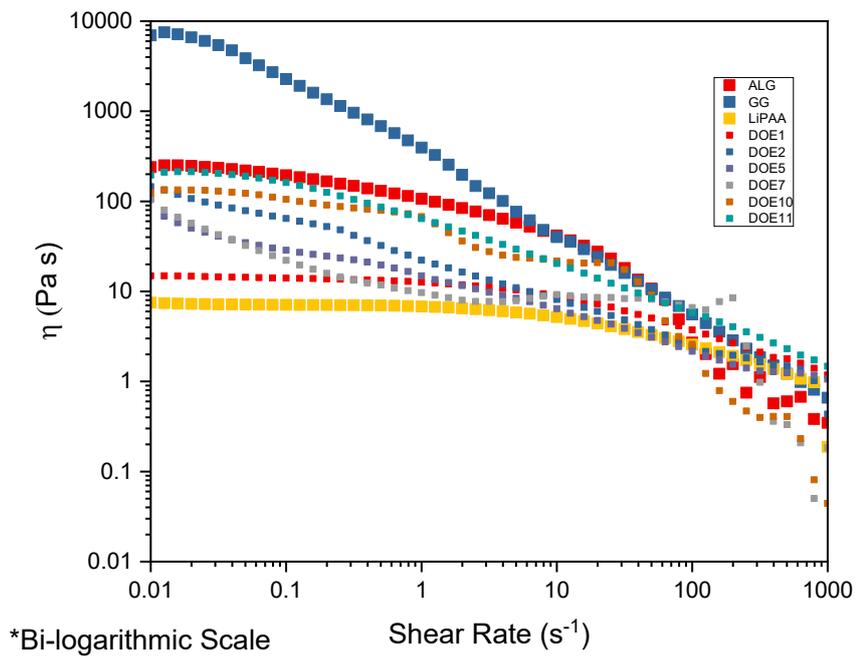
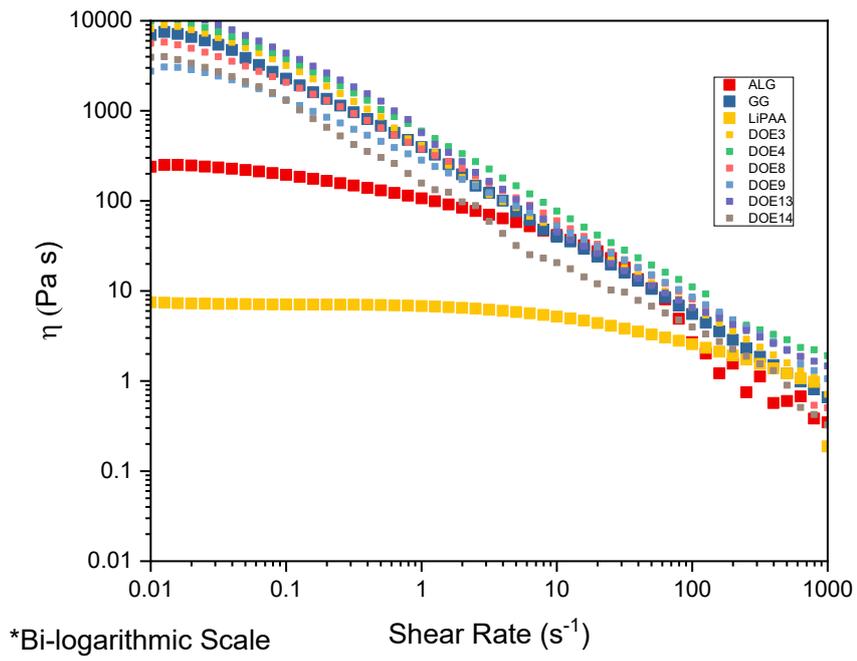


Figura 5.3-1 Curve di flusso di miscele di binder

5.3.2. Caratterizzazione di elettrodi contenenti miscele di leganti

Sulla base degli esperimenti richiesti dal DoE, sono stati prodotti gli elettrodi contenenti le miscele di legante. Le quantità di materiale, riportate in tabella 5.3-3 sono state determinate a partire dalla frazione solida teorica desiderata per lo slurry. Nello specifico, questa è stata calcolata come media ponderata delle frazioni solide di ciascun componente di partenza. In questo calcolo, la frazione solida di ogni singolo legante viene moltiplicata per la sua rispettiva proporzione in peso nella miscela, per poi sommare i risultati. Sono così state definite, la massa totale di solido e dunque le rispettive quantità di materiale attivo, carbon black C45 e di binder. La quantità di acqua è stata adattata ad ogni esperimento in quanto le SF calcolate con media ponderata si sono spesso rivelate eccessivamente alte. Il protocollo di miscelazione è stato il medesimo di quello adottato per gli slurry con binder singoli. Gli slurry sono stati successivamente depositati sul collettore di corrente ed essiccati.

Tabella 5.3-3 Quantità di materiale impiegate per i 17 esperimenti del DOE. Il * indica le repliche

Esperimento	Calandratura	Solido TOT mg	LNMO mg	C45 mg	Binder (soluzione) mg	SF% Media Pond %	Acqua aggiunta mg	SF% Reale %
MC_DOE1	Si	8601	7913	258	4814	47.8	5594	46.3
MC_DOE2	No	6779	6237	203	5734	37.7	7348	34.7
MC_DOE3	No	5759	5298	173	6210	32.0	10985	25.4
MC_DOE4	Si	7025	6463	211	5255	39.0	9603	32.6
MC_DOE5	Si	7289	6706	219	5566	40.5	5000	41.7
MC_DOE6*	No	5759	5298	173	6210	32.0	7763	29.6
MC_DOE7	No	7444	6849	223	5599	41.4	7455	37.0
MC_DOE8	Si	6114	5625	183	5909	34.0	10004	28.1
MC_DOE9	Si	6023	5541	181	6692	33.5	5586	33.5
MC_DOE10	Si	6997	6438	210	6435	38.9	6705	35.4
MC_DOE11	No	8447	7771	253	4781	46.9	7084	42.5
MC_DOE12*	No	7444	6849	223	5599	41.4	7455	37.0
MC_DOE13	No	7381	6790	221	5110	41.0	8724	35.4
MC_DOE14	No	6178	5683	185	6715	34.3	5708	33.8
MC_DOE15*	Si	6997	6438	210	6435	38.9	6705	35.4
MC_DOE16*	Si	6023	5541	181	6692	33.5	5586	33.5
MC_DOE17*	Si	7025	6463	211	5255	39.0	9603	32.6

Successivamente, sono stati ricavati gli elettrodi e, previa operazione di calandratura se richiesto dal DoE, sono assemblati in semi-celle.

La preparazione degli elettrodi ha portato a mass loading eterogenei tra le diverse formulazioni. In particolare, l'elevata viscosità delle miscele con gomma di guar (GG) ha richiesto una riduzione della frazione solida per garantirne la lavorabilità, risultando in elettrodi con un mass loading inferiore agli altri. Al fine dare un peso all'omogeneità delle stese è stato inserito, come già menzionato nel paragrafo introduttivo, un indice di scostamento dell'elettrodo rispetto alla media dei pesi della stesa. Questo è stato valutato attraverso lo z-score calcolato in valore assoluto, la cui formula è:

$$z = \left| \frac{m_{el} - \bar{m}}{\sigma} \right| \quad (5.1)$$

Dove m_{el} è la massa dell'elettrodo, m (medio) è la media dei pesi e σ la deviazione standard.

Gli elettrodi selezionati sono stati successivamente impiegati in celle e caratterizzati via elettrochimica (ciclazione galvanostatica e PEIS). Alla luce dei risultati sperimentali, è stata osservata una significativa variabilità nelle prestazioni delle celle aventi la medesima composizione. Tale variabilità può essere attribuita a fattori intrinseci agli elettrodi o più probabilmente a una variabilità nella fase di assemblaggio delle celle. In particolare, l'allineamento non ottimale degli elettrodi può generare disomogeneità locali nella distribuzione della corrente, con conseguente formazione di zone a maggiore densità di corrente che favoriscono fenomeni di degradazione. In Appendice 7.3 sono riportate le ciclazioni galvanostatiche per ogni miscela, includendo un massimo di tre celle per grafico.

Sono presentati in Figura 5.3-2, i risultati delle ciclazioni di rate capability delle celle con la migliore prestazione per ciascuna composizione dettata dal DoE. Il diagramma riporta la capacità specifica in scarica media di ogni cella in funzione del C-Rate. Il grafico è proposto per fornire una visione d'insieme ed un confronto diretto tra i valori medi di rate capability dei vari esperimenti. Lo scopo è dunque definire attraverso uno screening le celle con le migliori performance.

A bassi C-rate (C/10 e C/5), le celle con le prestazioni migliori sono DOE2, DOE4, DOE7 e DOE15. In entrambe le condizioni, queste celle presentano una capacità specifica maggiore di 120 mAh/g, indicando una più rapida attivazione dell'elettrodo.

A velocità di scarica più elevate (1C e 5C), DOE2 e DOE4 confermano le loro capacità superiori, insieme alle prestazioni elettrochimiche della cella DOE11. Queste sono le uniche formulazioni a mantenere una capacità superiore a 100 mAh/g a 1C e a 80 mAh/g a 5C. La tendenza si conferma anche a C-rate estremi (10C e 15C), dove DOE2 e DOE11 risultano le più stabili.

Il successivo ciclo di recupero a C/10 evidenzia che il processo è in gran parte reversibile, confermando una buona stabilità degli elettrodi. Infatti, la maggior parte delle celle ha mostrato una capacità anche superiore a quella registrata nei cicli iniziali a C/10.

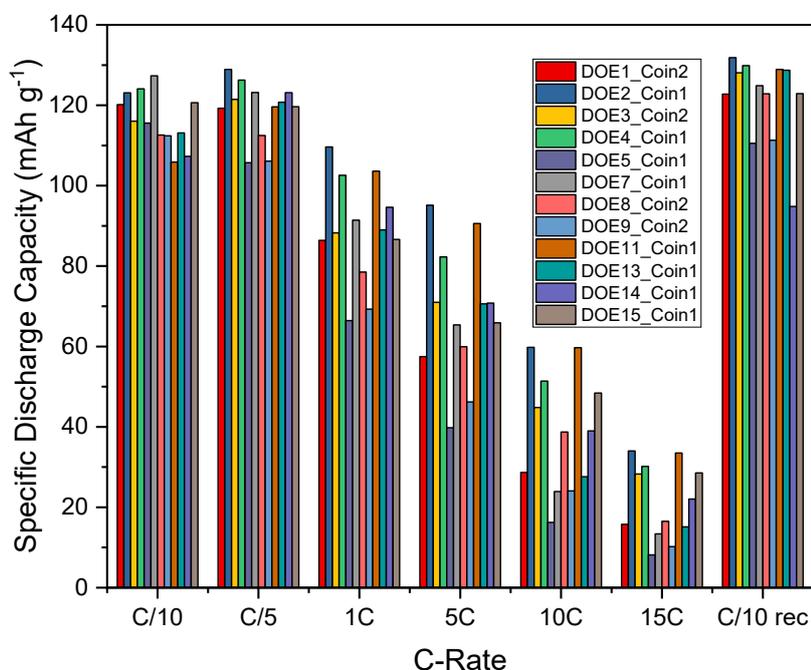


Figura 5.3-2 Diagramma a barre della capacità delle celle a diverso C-rate

Emerge dunque che, DOE2, DOE4 e DOE11 sono le formulazioni che nel complesso hanno garantito capacità più elevate, dimostrando una buona stabilità anche a C-Rate alti.

A completamento, è riportato in Figura 5.3-3 l'andamento della capacità delle celle selezionate nei 100 cicli a 1C. Il grafico mostra il seguente scenario:

- Le celle DOE11_1 e DOE2_1 riportano la più elevata capacità specifica iniziale, con valori rispettivamente di 112 mAh g⁻¹ e 114 mAh g⁻¹.

La cella DOE2_1, tuttavia, dopo circa 20 cicli subisce una forte decremento della capacità terminando il protocollo con una diminuzione di capacità del 37%.

L'andamento in ciclazione della cella DOE11, d'altro canto, è stato caratterizzato da un profilo stabile, influenzato da un leggero incremento della capacità con valori di 116 mAh g⁻¹. La ciclazione termina con solo il 3% di capacità persa in maniera irreversibile a fronte di una capacità di 109 mAh g⁻¹.

- Diverse celle hanno mostrato una capacità prossima ai 100 mAh g⁻¹ a 1C; tuttavia, solo le celle DOE3_2 e DOE4_1 mantengono una buona stabilità riportando rispettivamente capacità di 92 mAh g⁻¹ e 103 mAh g⁻¹ e valori di *capacity retention* del 96% e 89%. Come osservato per la cella DOE11_1 anche la cella DOE3_2 evidenzia una crescita nelle ciclazioni lunghe
- A capacità iniziali inferiori, si riscontrano solo nella cella DOE8_2 dei valori accettabili di capacità ed una *capacity retention* dell'88%.

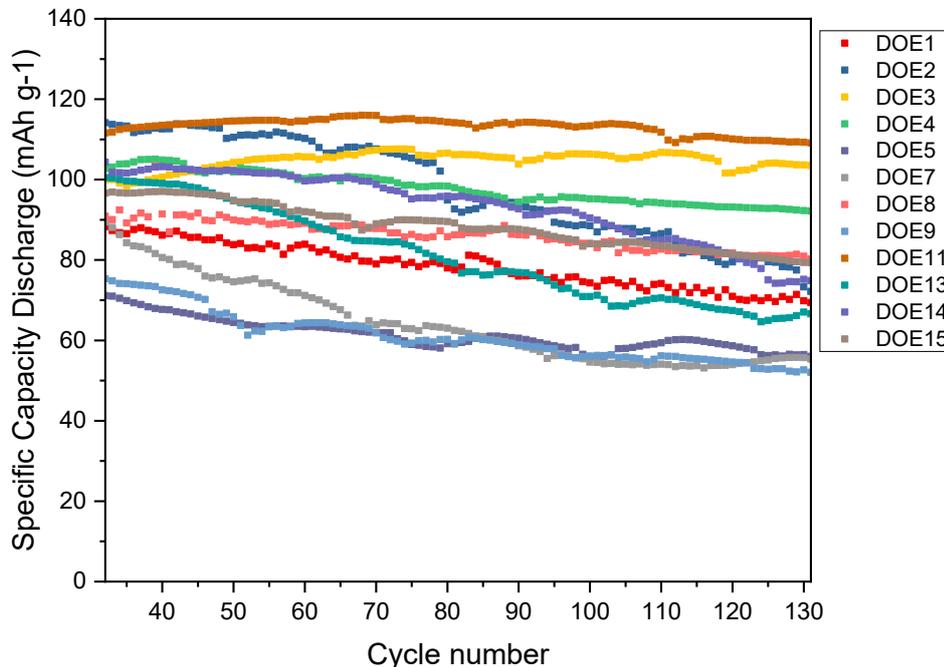


Figura 5.3-3 Profili di capacità delle celle in ciclazione lunga, 100 cicli, a 1C.

In conclusione, sono emerse in particolare tre celle:

- DOE11_1 - Ha riportato ottime performance a C-rate elevati, a discapito di una più bassa capacità nei cicli iniziali, ed un'eccellente stabilità sul lungo periodo a 1C.
- DOE4_1 - Ha ottenuto prestazioni buone prestazioni in rate capability, soprattutto a basse velocità di carica.
- DOE3_2 - Ha presentato un'eccellente stabilità nei confronti della degradazione dell'elettrodo.

La tabella 5.3-4, mostra le caratteristiche degli elettrodi impiegati nelle celle sopracitate. Tutte e tre le composizioni prevedono GG e LiPAA in varie proporzioni. L'alginate di sodio è invece solo presente nella composizione DOE3. Per quanto riguarda la calandratura, è stata richiesta solo per l'esperimento DOE4.

Tabella 5.3-4 Riepilogo delle risposte misurate per i vari DOE.

	ALG	GG	LiPAA	Calandratura	Massa elettrodo mg	Mass loading mg
DOE3_Coin2	0.1	0.8	0.1	No	23.7	8.3
DOE4_Coin1	0	0.5	0.5	Si	26.5	9.79
DOE11_Coin1	0	0.1	0.9	No	28.1	10.6

È stato in seguito eseguito un confronto diretto delle prestazioni elettrochimiche con le celle con elettrodi a singolo legante (calandrati), per ottenere un quadro completo sulle prestazioni degli elettrodi. Sono state impiegate per il confronto le celle ALG-C_Coin2, GG-C_Coin2 e LiPAA-C_Coin1. Con riferimento alla Figura 5.3-4, Il grafico di rate capability evidenzia la maggiore capacità posseduta dalla cella contenente LiPAA (verde) e DOE4 (nero), con miscela contenente 50% GG e 50% LiPAA, a bassi C/rate. A C-rate più elevati (5C e 10C) la cella DOE11 conferma presentare la maggior capacità. Infine, per quanto riguarda la ciclazione lunga a c-rate costante (1C) la cella DOE11 (90% LiPAA e 10% GG) ha riportato la capacità residua più elevata dopo cento cicli, con 109 mAh g⁻¹ ed una rate capability di 97%. Seguono con una capacità residua di ~100mAh g⁻¹ le celle di LiPAA, GG e DOE3 (80% GG 10% ALG e 10%LiPAA). CMC, ALG e DOE4 presentano invece valori di capacità specifica inferiori per la lunga ciclazione.

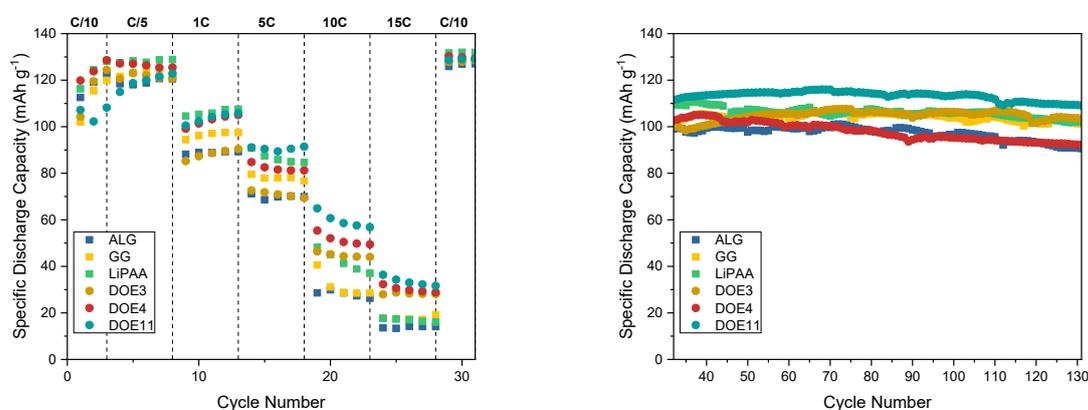
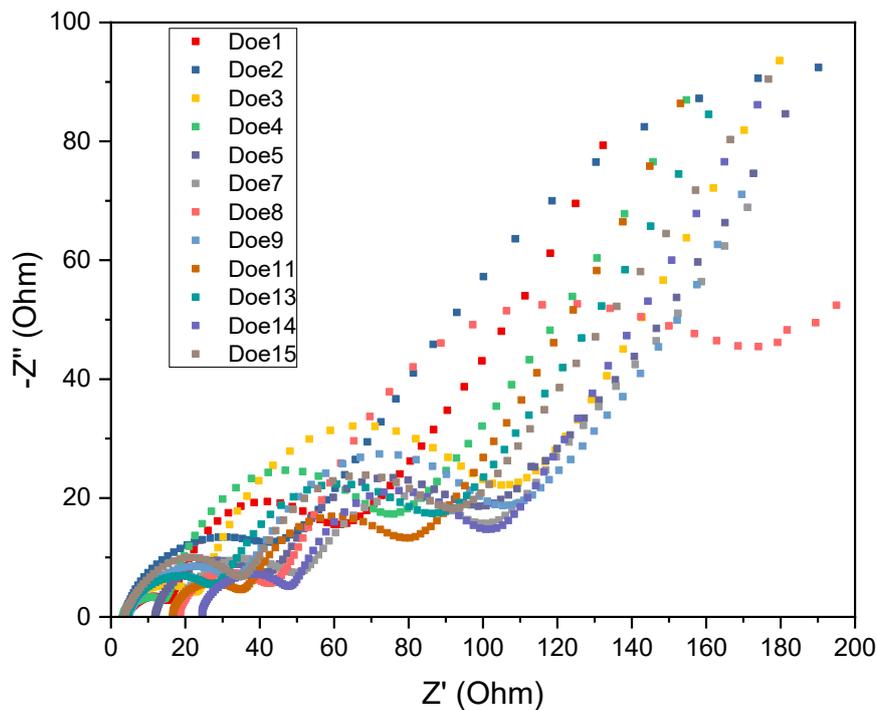


Figura 5.3-4 Confronto in scarica tra prestazioni in ciclazione galvanostatica di celle con formulazioni del DoE e celle a legante singolo.

Sono stati inoltre determinati i valori di resistenza al trasferimento di carica di tutte le celle richieste dal DOE attraverso analisi PEIS a 4.1V e 4.7V al termine dei tre cicli iniziali di forming. I risultati dei test elettrochimici sono riportati in Figura 5.3-5. Per coerenza con i grafici precedentemente mostrati, sono riportati i profili di impedenza delle celle di cui è stato discusso in precedenza il comportamento durante i processi di carica e scarica.

La misura PEIS evidenzia in modo chiaro come la diversa proporzione dei leganti acquosi, definita dal DoE, impatti in maniera critica le proprietà di interfaccia dell'elettrodo. La presenza di guar a frazioni elevate sembra indurre un incremento della resistenza al trasferimento di carica, portando ad un peggioramento dell'interfaccia elettrodo-elettrolita. Questo lo si può osservare nel digramma a 4.1V, in cui le celle con R_{ct} più elevato (DOE2 DOE8 DOE9) presentano tutte gomme di guar in un intervallo di composizione di 40%-80%. Gli elettrodi privi o contenenti quantità ridotte di guar hanno riportato mediamente valori di R_{ct} inferiori.

I diagrammi acquisiti alla tensione di 4.7V, sono mostrati raddoppiando la scala, per evidenziare la forma e le caratteristiche degli archi semicircolari. Le curve confermano la tendenza osservata. Anche in condizioni di completa delitiazione del materiale attivo, le prestazioni migliori, ovvero resistenze interne più basse, sono raggiunte da celle in cui la guar presenza di guar nella miscela è inferiore al 20%.



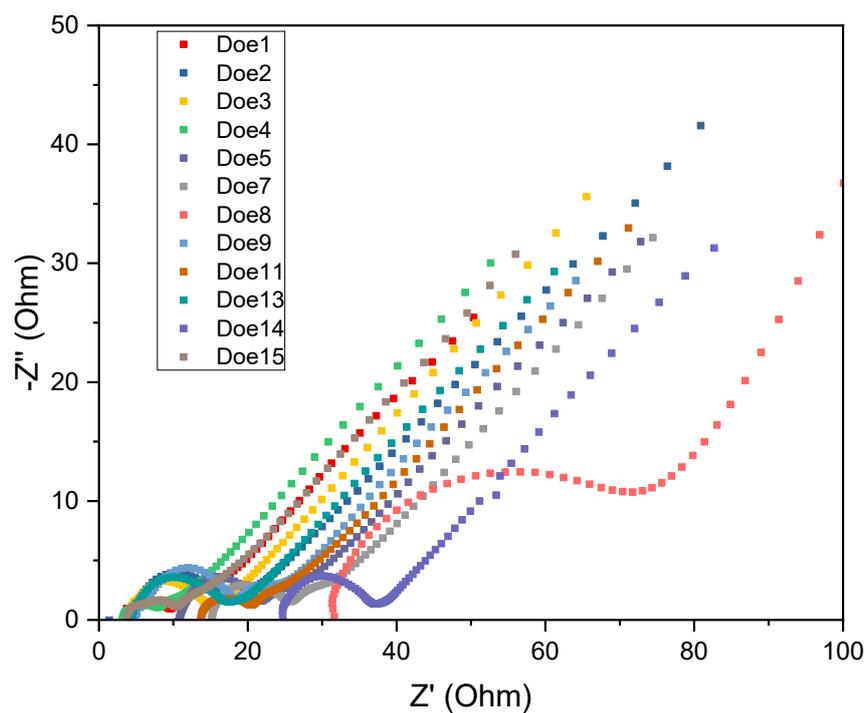


Figura 5.3-5 Diagrammi di Nyquist delle celle contenenti formulazioni DoE a 4,1 V (sopra) e 4.7 V (sotto).

In Tabella 5.3-5 sono riportate le risposte raccolte dai test elettrochimici e dal calcolo dello z-score per gli elettrodi considerati. Tali dati vengono quindi elaborati dal software, che attraverso un'analisi statistica determina l'equazione di fitting ottimale per descrivere la relazione tra fattori e risposte.

Tabella 5.3-5 Riepilogo delle risposte misurate nei diversi esperimenti definiti dal DoE

Esperimento	Risposte								
	Differenza peso zona	Differenza peso stesa	Media C/10 rec mAhg ⁻¹	Media C/5 mAhg ⁻¹	Media 1C mAhg ⁻¹	Media 5C mAh g ₁	CR Long Cycling %	Rct I SOC Ω	Rct II SOC Ω
DOE01_Coin2	0.281	0.080	122.79	119.27	86.41	57.48	78.60	41.67	5.34
DOE02_Coin1	2.500	0.087	131.86	128.93	109.62	95.16	63.24	347.2	22.88
DOE03_Coin2	0.351	0.102	128.08	121.47	88.24	70.97	96.18	88.99	10.97
DOE04_Coin1	0.115	0.079	111.29	106.09	69.28	46.21	69.07	67.06	2.37
DOE05_Coin1	0.536	0.000	110.56	105.73	66.42	39.80	78.73	30.79	11.35
DOE06_Coin1	1.429	0.029	94.08	117.01	96.42	82.21	97.55	70.91	23.15
DOE07_Coin1	0.328	0.190	124.89	123.17	91.41	65.38	61.90	59.8	6.59
DOE08_Coin2	0.118	0.152	122.87	112.47	78.51	59.96	88.31	163.6	51.43
DOE09_Coin2	1.618	0.392	124.28	126.27	102.59	82.26	89.70	167.7	9.28
DOE10_Coin1	0.625	0.173	117.35	100.25	84.03	69.18	85.24	95.86	8.52
DOE11_Coin1	0.423	0.136	128.92	119.62	103.61	90.58	97.76	50.63	4.47
DOE12_Coin1	0.032	0.014	126.54	121.13	95.81	80.90	72.93	56.57	8.47
DOE13_Coin1	0.184	0.140	128.72	120.75	89.00	70.58	66.28	70.37	10.02
DOE14_Coin1	0.331	0.092	131.35	125.87	87.61	64.30	71.79	58.04	10.87
DOE15_Coin1	0.820	0.201	122.91	119.66	86.61	65.87	79.32	63.14	6.23
DOE16_Coin1	0.342	0.023	115.86	114.76	65.20	20.04	15.18	46.47	6.55
DOE17_Coin1	0.038	0.028	113.93	109.67	48.70	18.28	82.86	42.18	10.18

Alla luce dei risultati ottenuti, la cella DOE11_1, contenente la miscela legante composta al 90% da LiPAA e al 10% da gomma di guar, ha dimostrato la maggiore stabilità sia nei cicli brevi ad alto C-rate, sia nella ciclazione a lungo termine. Il miglioramento delle prestazioni elettrochimiche è attribuibile alla complementarità tra il LiPAA, presente in quantità maggioritaria, e la gomma di guar. Il LiPAA, infatti, svolge un duplice ruolo: agisce come fonte aggiuntiva di ioni litio e favorisce la formazione di un layer protettivo che migliora l'interfaccia elettrodo-elettrolita. Contemporaneamente, la presenza di una ridotta percentuale di gomma di guar sembra garantire una migliore coesione e integrità strutturale dell'elettrodo, grazie alle proprietà reologiche peculiari. Va inoltre fatto notare che le prestazioni della cella sono state ottenute su un elettrodo non calandrato. Un eventuale processo di calandratura potrebbe ulteriormente la compattazione dell'elettrodo migliorando ulteriormente la stabilità nel tempo.

5.4. Individuazione della composizione ottimale

La validazione del modello matematico è una fase cruciale nell'esecuzione di un DoE per assicurare affidabilità e precisione nella parametrizzazione dei. A tale scopo, l'analisi statistica si avvale di una serie di indicatori specifici, concepiti per quantificare la bontà con cui le equazioni di fitting rappresentano i dati sperimentali.

Al fine di valutare l'accuratezza e l'affidabilità delle equazioni di fitting, il sistema ricorre all'impiego di diversi parametri statistici. Il Coefficiente di Determinazione (R^2), per esempio, misura la proporzione della variabilità della variabile dipendente spiegata dal modello sperimentale, indicando quanto bene

i dati osservati si adattano al modello; un valore prossimo a 1 denota un adattamento quasi perfetto. Il Coefficiente di Variazione (C.V. [%]) quantifica la dispersione dei dati rispetto alla media, risultando utile per confrontare la variabilità tra set di dati con diverse scale. L'Adequate Precision, basata sul rapporto segnale-rumore (SNR), misura la qualità del modello. Infine, il Lack of Fit esamina le discrepanze tra dati osservati e predetti: un p-value alto in questo test suggerisce che il modello è adeguato a descrivere i dati. In tabella 5.4-1 sono riportati i valori di ognuno dei parametri calcolati dal software per ciascuna risposta.

Tabella 5.4-1 Indicatori di adeguatezza del modello per le risposte del disegno sperimentale.

	Zone weight diff	Coating weight diff	C/10 rec mAh g ⁻¹	C/5 mAh g ⁻¹	1C mAh g ⁻¹	5C mAh g ⁻¹	CR Long Cycling mAh g ⁻¹	Rct I SOC PostForming	Rct II SOC PostForming
Std. Dev.	0.4348	0.0951	4.51	5.72	11.51	17.61	17.79	0.2462	0.2348
Mean	-0.4353	0.0985	121.15	118.45	86.90	65.08	77.46	1.75	0.9596
C.V. %	99.88	96.48	3.72	4.83	13.24	27.06	22.96	14.08	24.47
R²	0.3281	0.1912	0.8061	0.7501	0.5175	0.3931	0.2923	0.5725	0,4762
Adeq Precision	5.1681	2.7111	5.9078	5.5070	8.5656	6.9076	3.4619	6.6657	4.9419
Lack of Fit (p-values)	0.6384	0.9807	0.2901	0.9882	0.8838	0.9336	0.9789	0.4145	0.5655

Il grafico del Fraction of Design Space (FDS) è uno strumento fondamentale in un DoE per valutare la precisione del modello predittivo. Questo grafico mette in relazione la frazione dello spazio di progetto esplorato con l'errore standard medio di predizione (SEM). Sull'asse delle ascisse è riportata la frazione dello spazio di progetto (da 0 a 1), mentre l'asse delle ordinate rappresenta il SEM. Un esperimento ben progettato dovrebbe mostrare un basso errore standard su una porzione significativa dello spazio, con una curva che si mantiene piatta e vicina allo zero per la maggior parte del suo andamento. Un rapido aumento del SEM indica aree in cui le previsioni del modello sono meno affidabili, tipicamente ai bordi dello spazio sperimentale o in zone con una bassa densità di punti.

La Figura 5.4-1 mostra il grafico FDS per il disegno sperimentale in esame. La linea blu orizzontale rappresenta la soglia di accettabilità per l'errore standard medio, che il software posiziona a un valore di circa 0.610. Come si può osservare, il SEM cresce gradualmente man mano che ci si allontana dalle regioni a più alta densità di campionamento. È importante notare che per circa l'80% dello spazio di progetto, il SEM si mantiene al di sotto di questa soglia, ad indicazione di una buona affidabilità del modello predittivo impiegato. Oltre tale valore, la curva subisce un incremento repentino, indicando che il modello perde di affidabilità nelle regioni più periferiche a causa della scarsità di informazioni sperimentali.

Std Err Mean
Minimum: 0,426
Average: 0,549
Maximum: 1,039
Constrained
Points = 150000
t(0,05/2,13) = 2,16037
d = 1,31627; s = 1
FDS = 0,80
Std Err Mean = 0,609

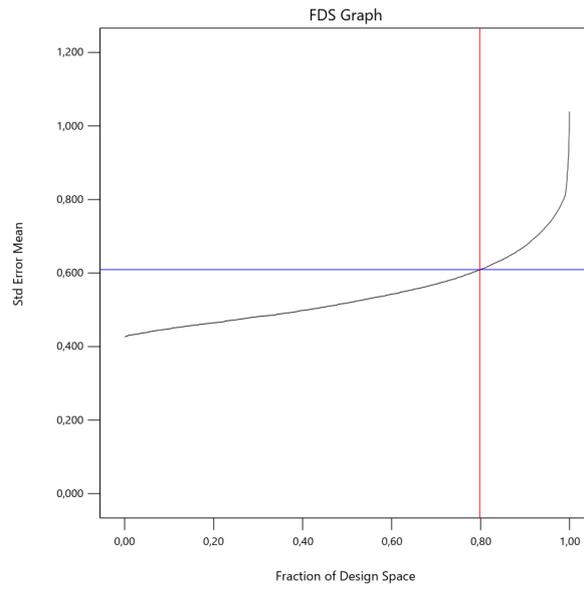


Figura 5.4-1 Grafico FDS

La Tabella 5.3.3-2 riporta i criteri di ottimizzazione adottati nel modello sperimentale, specificando per ciascun fattore e risposta l'obiettivo previsto (come "massimizzare", "minimizzare" o "essere in un intervallo"), i limiti inferiori e superiori ammessi, e l'importanza relativa assegnata. Questi parametri contribuiscono alla definizione della funzione di desiderabilità, che viene massimizzata per individuare le condizioni di ottimizzazione del sistema in esame.

Tabella 5.4-2 Criteri di ottimizzazione del modello.

	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Alginate	is in range	0,0	1,0	1,0	1,0	3
B:GuarGum	is in range	0,0	1,0	1,0	1,0	3
C:LiPAA	is in range	0,0	1,0	1,0	1,0	3
D:Calendered	is in range	Yes	No	1,0	1,0	3
Zone weight diff	minimize	0,0	2,5	1,0	1,0	3
Coating weight diff	none	0,0	0,4	1,0	1,0	3
C/10 rec	maximize	110,6	131,9	1,0	1,0	5
C/5	maximize	100,2	128,9	1,0	1,0	1
1C	maximize	48,7	109,6	1,0	1,0	5
5C	maximize	18,3	95,2	1,0	1,0	1
Rct1 PostForming	minimize	10,4	347,2	1,0	1,0	3

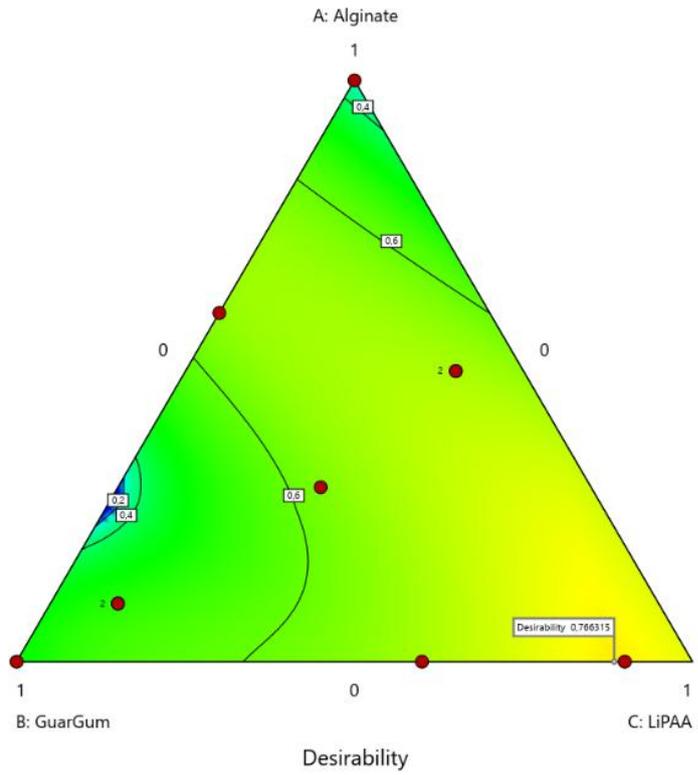
Le soluzioni predette dal modello, mostrate in Tabella 5.4-3, indicano come ottimale un rapporto di 88.4% LiPAA: 11.6%GG non calandrato. Questo risultato è in eccellente accordo con le osservazioni sperimentali, da cui è emerso che la formulazione 90%LiPAA:10%GG (DOE11) è risultata la più prestazionale.

Tabella 5.4-3 Soluzioni proposte dal modello

Numero	ALG	GG	LiPAA	Cal	C/10 rec (mAh g ⁻¹)	C/5 (mAh g ⁻¹)	1C (mAh g ⁻¹)	5C (mAh g ⁻¹)	Rct I SOC (Ω)	Desiderabilità
1	0	0.116	0.884	No	129	119	110	96	64	0.766
2	0	0	1	No	127	118	125	113	48	0.729
3	0.673	0.327	0	No	130	126	88	65	34	0.655
4	0	0	1	Yes	124	128	92	67	48	0.62
5	0.81	0.19	0	Yes	121	119	86	64	19	0.561
6	1	0	0	Yes	120	117	84	62	58	0.509
7	0	1	0	Yes	115	123	94	72	19	0.442

In Figura 5.4-2 si possono infine osservare le superfici di risposta generate dal software. Queste figure identificano in scala colore le regioni nel disegno sperimentale a maggiore o minore ottimalità, evidenziando l'area in cui si trova la combinazione di fattori che massimizza gli obiettivi prefissati. Nel punto indicato 0,766 si posiziona la combinazione che meglio ottimizza le risposte.

Component Coding: Actual
 Factor Coding: Actual
 Response: Desirability
 ● Design Points
 0 1
 Actual Factor:
 D = No



Component Coding: Actual
 Factor Coding: Actual
 Response: Desirability
 ● Design Points
 0,000 1,000
 Actual Factor:
 D = No

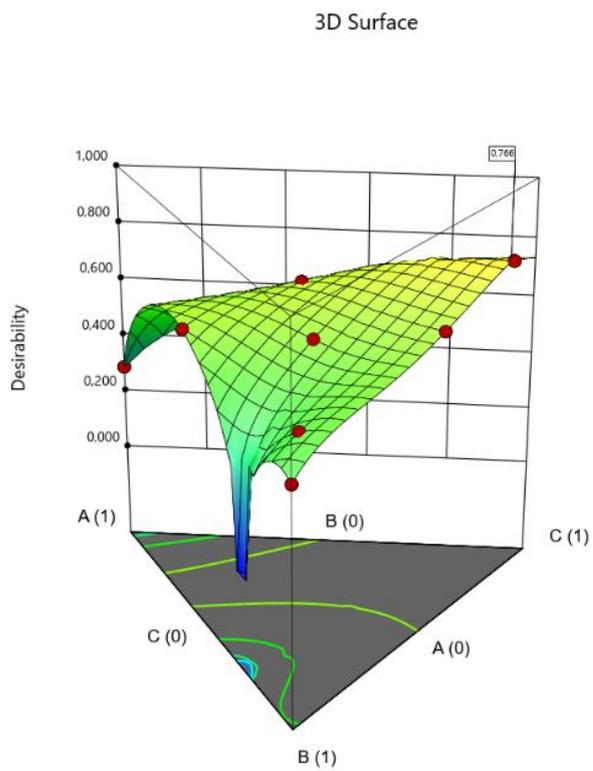


Figura 5.4-2 Superfici di riposta di un mixture design.

5.5. Caratterizzazione della miscela di leganti 90%LiPAA e 10% GG

In questo studio sperimentale basato sul Design of Experiments, sono state investigate diverse formulazioni di miscele polimeriche per l'ottimizzazione delle prestazioni elettrochimiche di catodi LNMO. La validazione statistica dei dati ha individuato come composizione ottimale una miscela costituita dall'88.4% di LiPAA e dall'11.6% di gomma di guar (GG), con assenza della calandatura degli elettrodi. Tuttavia, a causa di vincoli sperimentali, non è stato possibile procedere alla validazione sperimentale del risultato del modello.

Nonostante ciò, tra le formulazioni richieste dal piano sperimentale, la miscela con rapporto 90% LiPAA e 10% GG ha mostrato prestazioni superiori rispetto a tutte le altre condizioni testate, distinguendosi per una risposta elettrochimica superiore nel complesso. Considerata la prossimità compositiva alla soluzione teoricamente ottimale e le performance sperimentalmente osservate, si è scelto di approfondire l'analisi di questa specifica miscela. L'obiettivo è comprendere meglio le sue caratteristiche reologiche e morfologiche, al fine di valutarne il potenziale come composizione di riferimento per futuri sviluppi nel campo dei binder acquosi per elettrodi ad alta tensione.

5.5.1. Caratterizzazione reologica della miscela

La caratterizzazione reologica si è rivelata un'analisi fondamentale per comprendere come l'aggiunta di una determinata quantità di un secondo legante possa influenzare in modo significativo le proprietà reologiche dello slurry e, di conseguenza, il suo comportamento durante le fasi di produzione degli elettrodi. Come già discusso in precedenza, è desiderabile che il materiale presenti un comportamento shear thinning, ovvero una riduzione della viscosità all'aumentare dello shear rate. Il materiale ideale dovrebbe quindi mostrare un'elevata viscosità a bassi shear rate, così da limitare fenomeni di sedimentazione e aggregazione delle particelle, e una bassa viscosità ad alti shear rate, facilitando le operazioni di miscelazione e deposizione dello slurry. [9]

In Figura 5.5-1 sono riportate le curve di flusso della miscela DOE11 (90% LiPAA e 10% GG), confrontate con i profili dei leganti singoli impiegati nello studio. In entrambi i grafici (viscosità in funzione dello shear rate e sforzo di taglio in funzione dello shear rate) si osserva un comportamento della miscela intermedio tra quello del LiPAA e della gomma di guar, risultando paragonabile a quello dell'alginato di sodio.

L'aggiunta del 10% di gomma di guar alla matrice a prevalenza LiPAA ha determinato un netto miglioramento della stabilità a riposo rispetto al legante puro, con un incremento della tensione di scorrimento superiore al 185%. Si evidenzia tuttavia una viscosità ad alti shear rate superiore rispetto ai singoli binder.

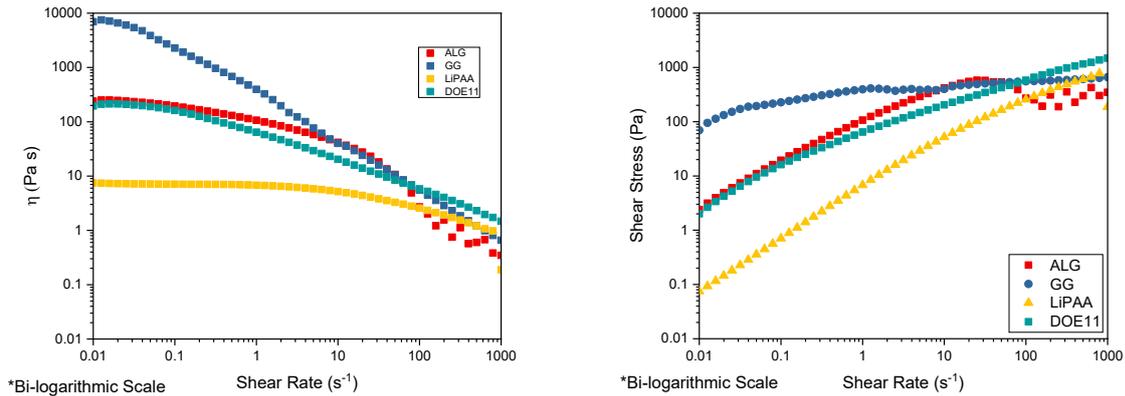


Figura 5.5-1 Confronto tra curve di flusso tra binder singoli e miscela 90%LiPAA 10%GG

In Figura 5.5-2 è riportata l'analisi delle curve di flusso degli slurry contenenti la miscela del DOE e dei leganti singoli. Anche in questo caso, grazie alla presenza della gomma di guar, si osserva un incremento significativo della viscosità a riposo e della tensione di scorrimento rispetto allo slurry formulato con solo LiPAA. Questo comportamento suggerisce una maggiore stabilità strutturale del sistema a basso *shear rate*, utile per prevenire fenomeni di sedimentazione e garantire l'omogeneità della sospensione nel tempo.

A *shear rate* elevati, invece, le differenze tra le formulazioni tendono ad attenuarsi: il profilo reologico della miscela si sovrappone quasi completamente a quello dello slurry con solo LiPAA, indicando che la fluidità necessaria per i processi di deposizione rimane inalterata.

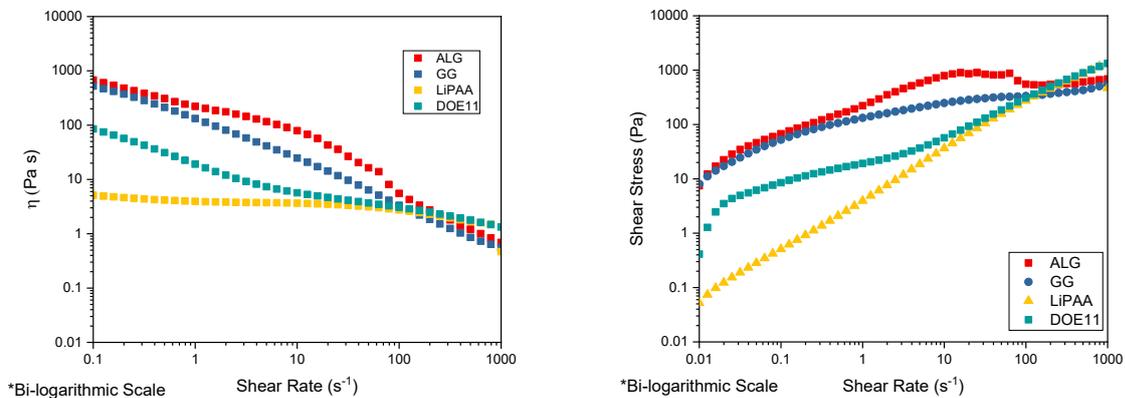


Figura 5.5-2 Confronto tra curve di flusso tra slurry contenenti binder singoli e miscela 90%LiPAA 10%GG

Sono infine stati valutati, in seguito a test oscillatori, i profili dei moduli di conservazione (G') e dissipazione (G'') ed il relativo andamento dell'angolo di fase in funzione della frequenza di oscillazione. Questi sono osservabili nel grafico in Figura 5.5-3. Si osserva un importante miglioramento nei valori dei moduli G' e G'' rispetto allo slurry con solo LiPAA (Figura 5.1.1-2.c), rimarcando una netta somiglianza con il comportamento di solido viscoelastico. Il punto di crossover

si osserva a 4 Hz al di sopra del quale il campione esibisce un comportamento prevalentemente elastico.

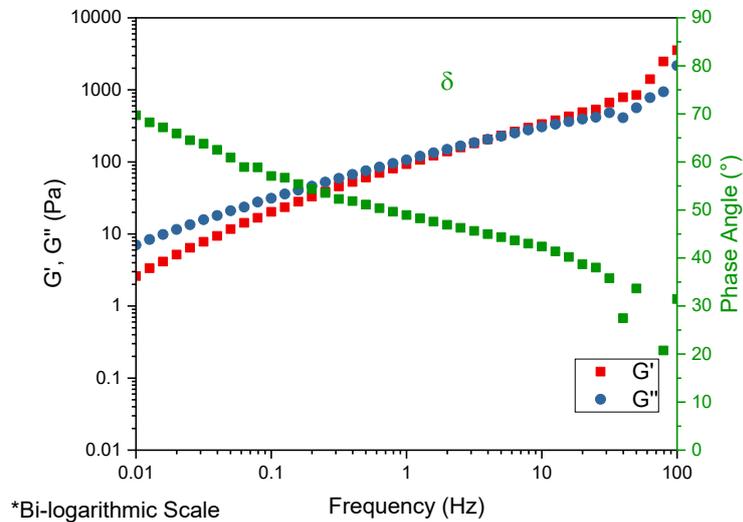


Figura 5.5-3 Studio delle proprietà viscoelastiche della miscela di binder DOE11

5.5.2. Analisi morfologica e di sezione dell'elettrodo

L'analisi superficiale dei campioni di elettrodo dell'esperimento DOE11, effettuata a 1kX, ha evidenziato una superficie porosa con la presenza di evidenti crepe superficiali, probabilmente riconducibili all'assenza di calandratura. Come discusso in precedenza, la maggiore compattazione ottenibile tramite calandratura permette la chiusura delle cavità superficiali e migliora il contatto tra le particelle dell'elettrodo. Inoltre, sono state individuate piccole zone di accumulo di binder, riconoscibili dal collasso strutturale sotto il fascio elettronico, come mostrato in Figura 5.5-4.

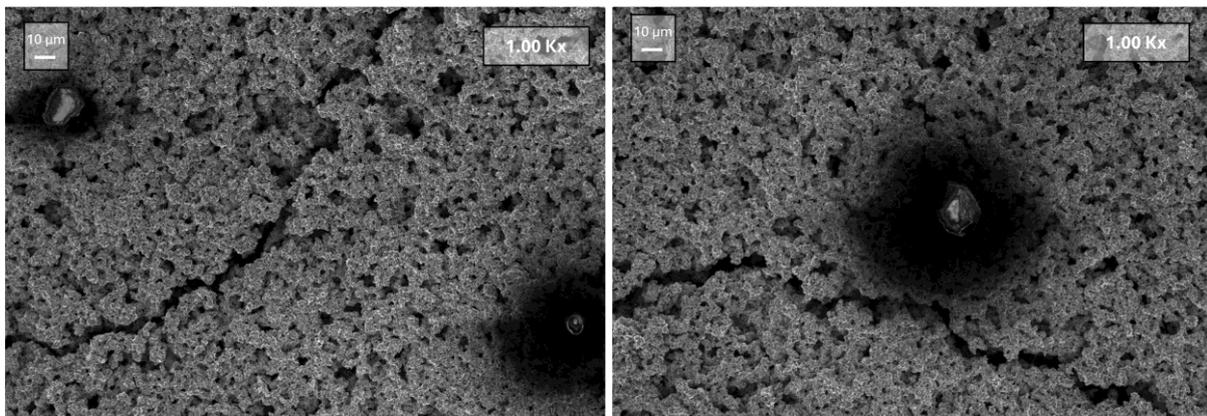


Figura 5.5-4 Micrografie ad ingrandimento 1Kx dell'elettrodo dell'esperimento DOE11

Ad un ingrandimento maggiore (5Kx), Figura 5.5-5, sono osservabili in maggior dettaglio le porosità e la distribuzione delle particelle sulla superficie del campione.

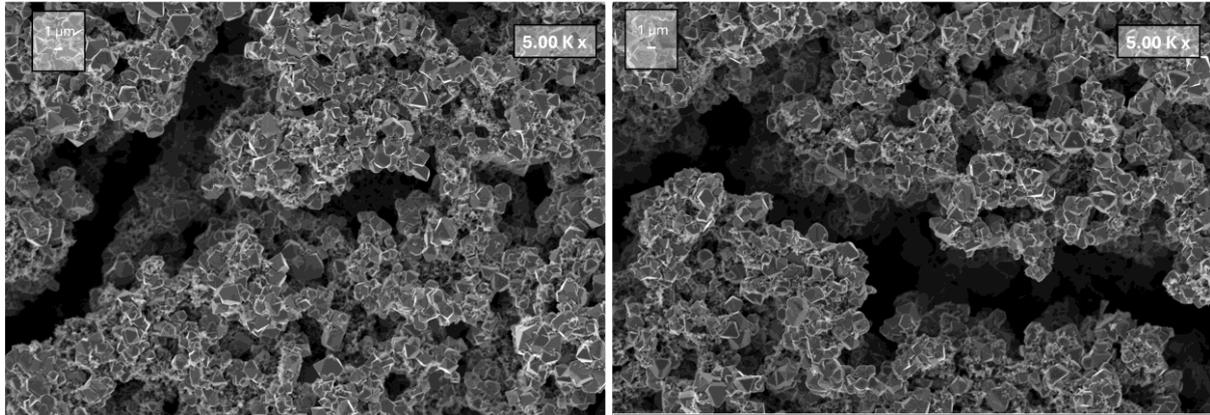
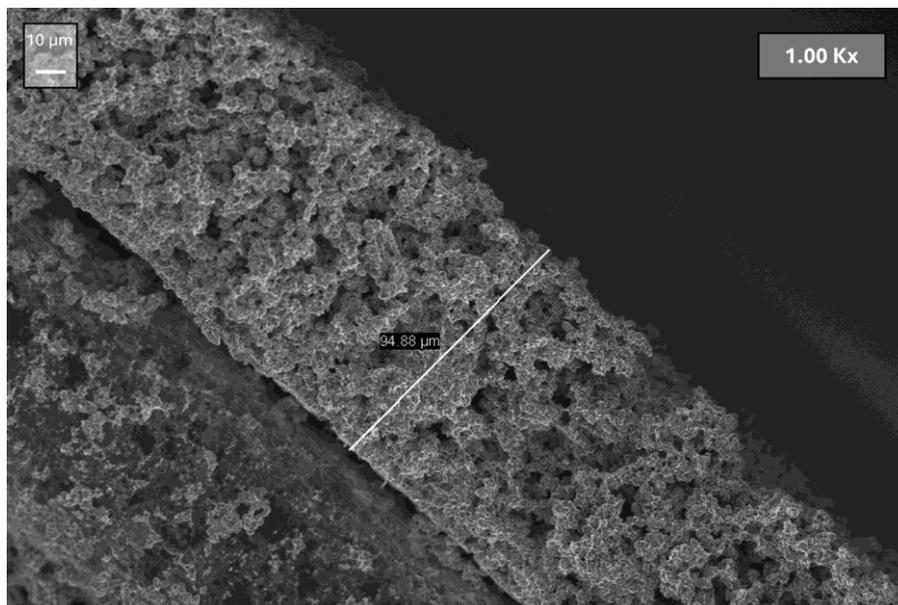


Figura 5.5-5 Micrografie ad ingrandimento 5Kx dell'elettrodo dell'esperimento DOE11

La Figura 5.5-6 mostra le micrografie di sezione trasversale dell'elettrodo preparato con la miscela DOE11, acquisite a ingrandimenti crescenti. L'assenza della calandratura ha comportato una maggiore fragilità meccanica dell'elettrodo, evidenziata dal distacco netto tra lo strato attivo e il collettore di corrente lungo la superficie di taglio. L'analisi ha inoltre permesso di stimare lo spessore dello strato attivo, al netto del collettore, con un valore pari a 94.88 µm. Anche in queste immagini è evidente la presenza di una porosità diffusa e disomogenea, coerente con quanto osservato nelle analisi superficiali. A un ingrandimento elevato (10Kx), si distinguono chiaramente le particelle di carbon black distribuite sulla superficie delle particelle di LNMO, suggerendo una copertura non completamente uniforme del materiale conduttivo. Infine, è stata riportata un'immagine ad elevato ingrandimento (40Kx), dalla quale è possibile identificare con maggior dettaglio le forme (generalmente) ottaedriche dei cristalli di LNMO rivestiti da particelle di carbon black.



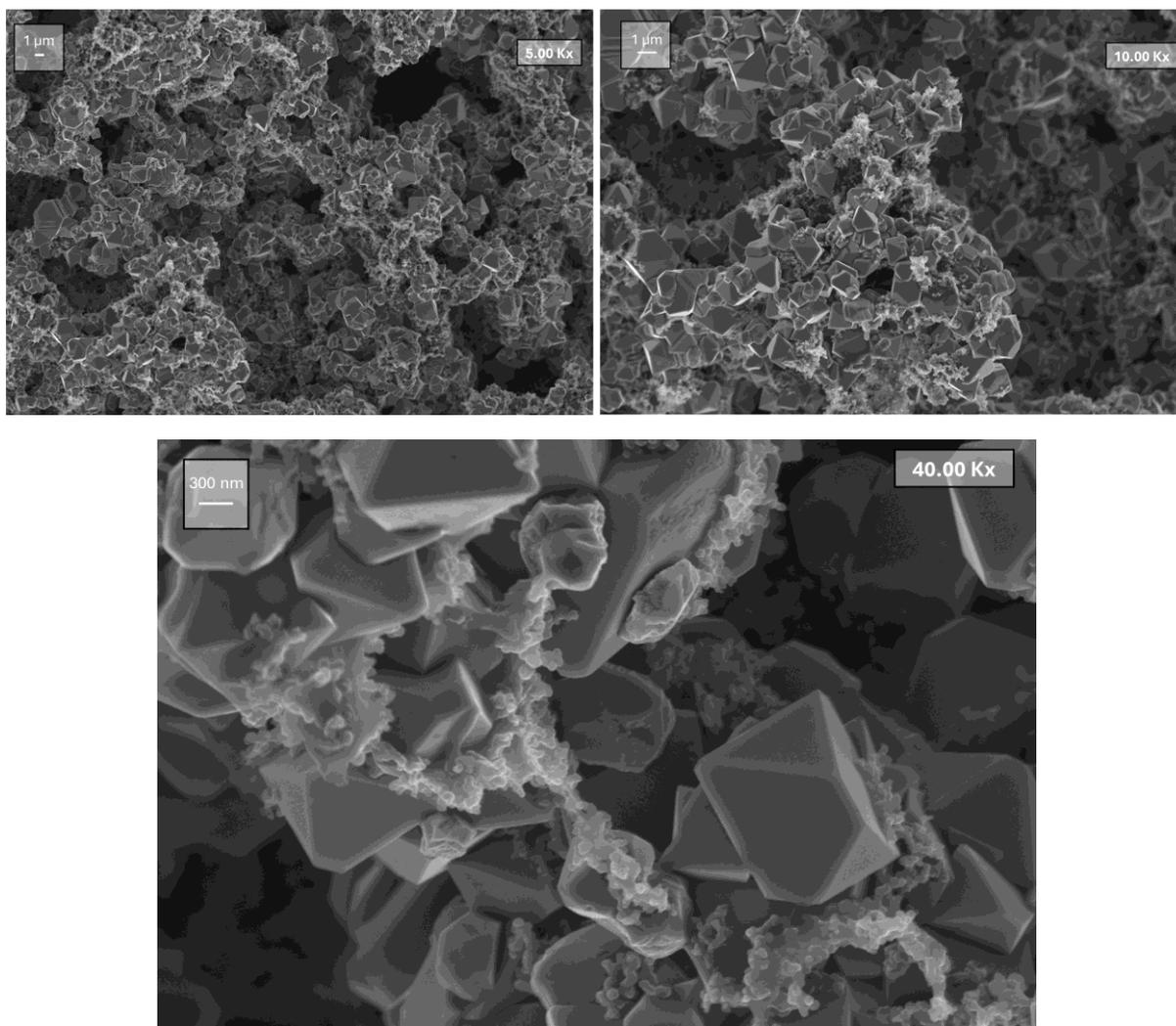


Figura 5.5-6 Micrografie in sezione ad ingrandimenti crescenti 1Kx, 5Kx, 10Kx e 40Kx dell'elettrodo dell'esperimento DOE11

6. Conclusioni

Nell'ambito delle batterie agli ioni di litio (LIBs), la produzione degli elettrodi rappresenta una fase cruciale per determinare le prestazioni finali del dispositivo. Attualmente, la manifattura di queste componenti, in particolare catodi, è fortemente dominata dall'utilizzo di materiali e processi consolidati, che presentano tuttavia criticità dal punto di vista ambientale, economico e della sicurezza.

In particolare, all'interno delle formulazioni catodiche è largamente impiegato un polimero sintetico, il polivinilidenfluoruro (PVdF). Il materiale non è, tuttavia, solubile in acqua. È, dunque, necessario l'uso di solventi organici adatti, come il N-metil-2-pirrolidone (NMP). L'NMP è un solvente altamente efficace per la dispersione del PVdF, ma presenta diverse problematiche rilevanti. È noto per la sua tossicità, sia nei confronti dell'uomo che per l'ambiente, ed è classificato come composto pericoloso secondo diverse normative internazionali. Inoltre, è particolarmente costoso e richiede l'adozione di sistemi tecnologicamente avanzati per il suo recupero e riciclo durante la fase di essiccazione degli elettrodi, aumentando così la complessità e il consumo energetico del processo produttivo. Diventa, dunque, sempre più urgente sviluppare approcci alternativi e più sostenibili per la formulazione degli elettrodi catodici. In questo contesto, l'impiego di leganti solubili in acqua rappresenta una delle soluzioni più promettenti. Questi polimeri consentono infatti di sostituire sia il PVdF sia il NMP, utilizzando l'acqua come unico solvente ed abbattendo in maniera significativa l'impatto ambientale di questi processi ed i costi complessivi di recupero del solvente.

Il presente lavoro di tesi si inserisce all'interno di questa corrente di ricerca, orientata verso la sostenibilità ambientale ed economica di questi sistemi elettrochimici in continua crescita. In particolare, l'interesse è rivolto allo sviluppo e alla caratterizzazione di formulazioni catodiche a base acquosa per la produzione di elettrodi ad alto potenziale, basati su ossido di litio, nichel e manganese (LNMO), un materiale catodico privo di cobalto e oggetto di crescente attenzione scientifica.

A tale scopo, sono state studiate combinazioni di tre leganti acquosi: due polimeri naturali, l'alginato di sodio (ALG) e la gomma di guar (GG), ed uno sintetico, l'acido poliacrilico litiato (LiPAA). La scelta di questi materiali è motivata da evidenze riportate in letteratura, che ne attestano l'efficacia come leganti in elettrodi catodici.

Il lavoro di tesi è stato impostato su fasi:

- Nella prima parte, l'attività si è incentrata sullo studio e la caratterizzazione dei singoli leganti e di un legante acquoso di riferimento, la carbossimetilcellulosa (CMC). Sono state preparate soluzioni di legante, caratterizzate mediante analisi reologica e di spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), e successivamente impiegate per la produzione di catodi a base di LNMO. Gli elettrodi così ottenuti sono stati assemblati in celle e sottoposti a caratterizzazione elettrochimica tramite ciclazione galvanostatica e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).
- La seconda fase ha riguardato lo studio di miscele dei due o tre leganti, la cui composizione è stata definita mediante un approccio di progettazione degli esperimenti (Design of Experiments, DoE). Questa metodologia statistica ha permesso di pianificare gli esperimenti in modo sistematico, analizzando simultaneamente l'effetto delle diverse proporzioni dei leganti e della calandratura sulle proprietà finali. Al termine dello studio è stata identificata la formulazione in grado di ottimizzare le prestazioni elettrochimiche, in particolare la capacità specifica a diversi C-rate e la resistenza al trasferimento di carica dell'elettrodo.

Nella prima fase, al fine di raggiungere una processabilità tra i leganti in esame simile, sono state definite differenti frazioni in peso di solido (SF) in soluzione. In particolare, il LiPAA ha evidenziato un

comportamento molto più liquido, richiedendo il raggiungimento di una frazione 2 volte superiore a quella impiegata per gli altri leganti. Dunque, per la soluzione di LiPAA è stata definita una SF di 9.37%, per l'ALG il 5% e per GG e CMC il 4%.

Le analisi reologiche hanno confermato profonde differenze tra i leganti. La soluzione di LiPAA ha esibito un comportamento quasi newtoniano in un ampio intervallo di velocità di deformazione. Al contrario, la gomma di guar ha mostrato un comportamento marcatamente pseudoplastico, con una viscosità a riposo molto elevata, ideale per garantire un'eccellente stabilità degli slurry prevenendo la sedimentazione delle particelle. L'alginato di sodio e la CMC si sono attestati su valori di viscosità intermedi.

Dalla caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi preparati con i singoli leganti sono emersi i seguenti risultati:

- Gli elettrodi contenenti LiPAA hanno registrato le capacità più elevate, superando sia in termini di prestazioni elettrochimiche che di stabilità il riferimento (CMC);
- Gli elettrodi contenenti GG hanno riportato la stabilità nel tempo più alta, ottenendo nel caso della cella migliore la riduzione di solo 1% della capacità dopo 100 cicli a 1C. Questo risultato, tuttavia, è controbilanciato da una resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) tra le più alte, come rivelato dalla spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).
- Infine, l'ALG ha rappresentato un compromesso interessante. Pur non eguagliando le capacità del LiPAA o la stabilità in ciclazione della GG, ha mostrato una bassa resistenza al trasferimento di carica, che è rimasta invariata fino alla fine dell'intero protocollo di ciclazione.

Nella seconda fase del lavoro è stato implementato un *Design of Experiments* (DoE) di tipo *mixture design*, un approccio statistico utilizzato per l'ottimizzazione delle formulazioni. Questo ha previsto la preparazione e caratterizzazione di 17 diverse miscele di leganti, con composizioni definite in modo strategico al fine di esplorare l'intero spazio compositivo rilevante efficientando la progettazione degli esperimenti.

Le prestazioni elettrochimiche delle diverse miscele sono state valutate mediante ciclazione galvanostatica e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Tra tutte le formulazioni testate, la miscela composta per il 90% da LiPAA e per il 10% da GG ha mostrato le migliori prestazioni complessive. In particolare, questa composizione ha ottenuto ottimi risultati a C-rate elevati ed una stabilità nel tempo significativa: dopo 100 cicli, la capacità è diminuita di appena il 3%. L'analisi EIS ha, inoltre, rivelato una resistenza al trasferimento di carica nella media, non influenzata in maniera significativa dalla presenza di guar in ridotte proporzioni.

L'analisi statistica condotta dal software del DOE sui dati sperimentali ha permesso di identificare una composizione statisticamente ottimale in termini di proprietà elettrochimiche. La miscela risultante, costituita dall'88,4% di LiPAA e dall'11,6% di gomma di guar (GG), ha confermato pienamente i risultati ottenuti sperimentalmente, fornendo una validazione quantitativa e indipendente dell'efficacia della formulazione selezionata.

Infine, le miscele di legante sono state sottoposte ad analisi reologica per valutare il comportamento espresso in fase in lavorazione. Dai risultati è emerso che le miscele contenenti GG in concentrazione superiore al 40% (ad eccezione della miscela 60% ALG 40% GG) hanno tutte riportato profili pienamente confrontabili con quello della sola guar. La miscela 90%LiPAA e 10%GG - che presenta la composizione più prossima alla formulazione ottimale del DOE - ha mostrato un miglioramento delle proprietà reologiche rispetto al solo LiPAA esibendo un comportamento marcatamente di tipo shear thinning e riportando un incremento del 138% del limite allo scorrimento rispetto al legante singolo.

7. Appendice

7.1. Tabelle di campionamento elettrodi

7.1.1. Elettrodi CMC

a) Stesa 1 - SF = 32%, spessore di deposizione = 200 μm , elettrodi non calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	19.96	19.79	6.4	6.3	84
II	19.82		6.3		
III	19.60		6.2		

b) Stesa 2 - SF = 32%, spessore di deposizione = 300 μm , elettrodi non calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	25.36	24.99	9.2	9	108
II	25,00		9		
III	24.60		8.8		

c) Stesa 3 – SF = 32%, spessore di deposizione = 340 µm, elettrodi non calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm ²)	ML medio stesa (mg/cm ²)	Spessore medio stesa (µm)
I	25.66	25.51	9.4	9.3	116
II	25.72		9.4		
III	25.14		9.1		

d) Stesa 1c – SF = 32%, spessore di deposizione = 300 µm, elettrodi calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm ²)	ML medio stesa (mg/cm ²)	Spessore medio stesa (µm)
I	25.74	25.47	9.4	9.3	71
II	25.20		9.1		
III	25.48		9.3		

7.1.2. Elettrodi ALG

a) Stesa 1 - SF = 38%, spessore di deposizione = 300 µm, elettrodi non calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm ²)	ML medio stesa (mg/cm ²)	Spessore medio stesa (µm)
I	32.96	32.23	13.2	12.8	131
II	32.02		12.7		
III	31.72		12.5		

b) Stesa 1c - SF = 38%, spessore di deposizione = 300 μm , elettrodi calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	31.42	31.41	12.35	12.35	80
II	31.50		12.39		
III	31.32		12.30		

7.1.3. Elettrodi GG

a) Stesa 1 - SF = 29%, spessore di deposizione = 300 μm , elettrodi non calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	24.38	25.09	8.70	9.10	119
II	25.32		9.20		
III	25.56		9.30		

b) Stesa 2 - SF = 29%, spessore di deposizione 360 μm , elettrodi non calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	27.40	27.06	10.30	10.10	121
II	27.12		10.10		
III	26.66		9.90		

c) Stesa 1c – SF = 29%, spessore di deposizione 300 μm , elettrodi calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	25.14	25.74	9.10	9.40	78
II	25.86		9.40		
III	26.22		9.60		

d) Stesa 2c – SF = 29%, spessore di deposizione 360 μm , elettrodi calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	26.98	26.49	10.00	9.78	63
II	26.54		9.80		
III	25.94		9.50		

7.1.4. Elettrodi LiPAA

a) Stesa 1 - SF = 49%, spessore di deposizione = 250 μm , elettrodi non calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	31.24	31.48	12.30	12.40	126
II	31.70		12.50		
III	31.50		12.40		

b) Stesa 1c - SF = 49%, spessore di deposizione 250 μm , elettrodi calandrati

	Massa media zona	Massa Media stesa (mg)	ML medio zona (mg/cm^2)	ML medio stesa (mg/cm^2)	Spessore medio stesa (μm)
I	30.60	31.32	11.90	12.30	91
II	31.78		12.50		
III	31.58		12.40		

Tabella 7.1-1 Liste delle celle DOE assemblate e di cui sono riportati, massa e mass loading dell'elettrodo impiegato e della stesa da cui è selezionato. Le formulazioni evidenziate in rosso sono state calandrate, come definito dal disegno sperimentale, le celle azzurre non sono state calandrate.

Nome Celle	Massa elettrodo (mg)	Mass loading elettrodo (mg cm ⁻²)	Mass loading stesa (mg cm ⁻²)
Celle DOE1 - miscela 90%LiPAA 10%ALG			
DOE1_Coin1	29.8	11.5	12.6
DOE1_Coin2	29.6	11.4	12.6
DOE1_Coin3	29.8	11.5	12.6
Celle DOE2 - miscela 40%GG 30%ALG 30%LiPAA			
DOE2_Coin1	22.2	7.6	7.7
DOE2_Coin2	29.2	11.2	11.7
Celle DOE3 e DOE6 - miscela 80%GG 10%ALG 10%LiPAA			
DOE3_Coin1	23.7	8.3	8.5
DOE3_Coin2	23.7	8.3	8.5
DOE6_Coin1	24.6	8.8	9.2
Celle DOE4 e DOE17 - miscela 50%GG 50% LiPAA			
DOE4_Coin1	26.5	9.8	10.7
DOE4_Coin2	27.6	10.3	10.7
DOE4_Coin3	28.7	10.9	10.7
Celle DOE5 - miscela 40% ALG 40% LiPAA 20%GG			
DOE5_Coin1	29.1	11.1	11.1
DOE5_Coin2	29.1	11.1	11.1
Celle DOE7 e DOE12 - miscela 50%ALG 40%LiPAA 10%GG			
DOE7_Coin1	27.5	10.3	9.9
DOE7_Coin2	27.5	10.3	9.9
DOE12_Coin1	29.1	11.1	10.9
Celle DOE8 - miscela 70%GG 20%LiPAA 10%ALG			
DOE8_Coin1	27.3	10.2	9.8
DOE8_Coin2	26.9	10.0	9.8
DOE8_Coin3	28.0	10.5	9.8
Celle DOE9 e DOE16 - miscela 50%ALG 50%GG			
DOE9_Coin1	22.7	7.8	5.8
DOE9_Coin2	22.7	7.8	7.6
DOE16_Coin2	28.8	11.0	11.5
Celle DOE10 e DOE15 - miscela 90%ALG 10%LiPAA			
DOE10_Coin1	21.4	7.1	6.6
DOE15_Coin1	26.0	9.5	9.2
Celle DOE11 - miscela 90%LiPAA 10%GG			
DOE11_Coin1	28.1	10.6	11.3
DOE11_Coin2	28.5	10.8	11.3
DOE11_Coin3	28.8	11.0	11.3
Celle DOE 13 - miscela 60%LiPAA 40%GG			
DOE13_Coin1	29.0	11.1	11.9
Celle DOE 14 - miscela 60%ALG 40%GG			
DOE14_Coin1	29.1	11.1	11.5

7.2. Lista Ciclazioni DOE

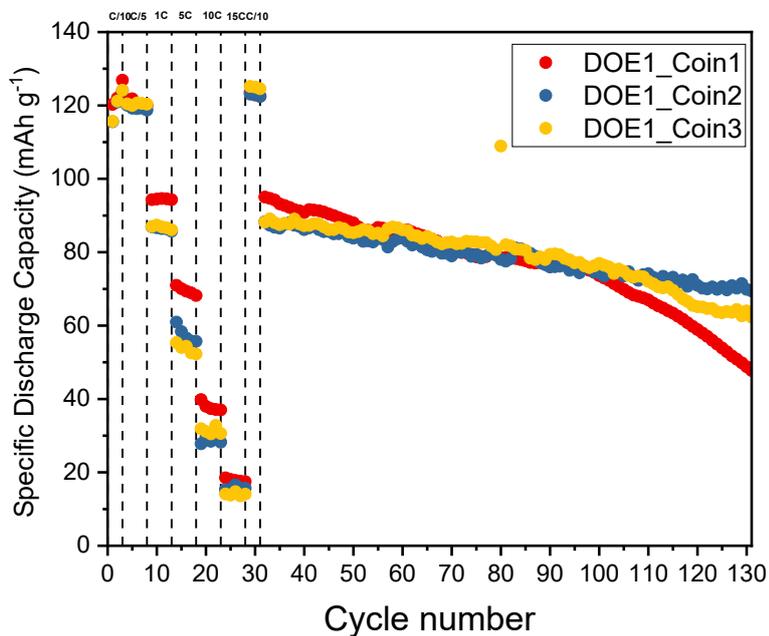


Figura 7.2-1 DOE1, miscela 90%LiPAA 10%GG.

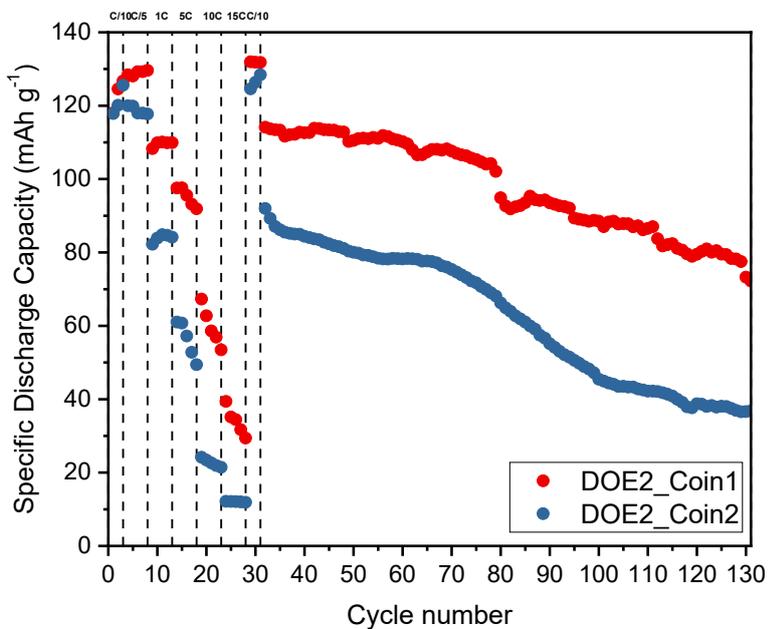


Figura 7.2-2 DOE2, miscela 40%GG 30% ALG 30%LiPAA.

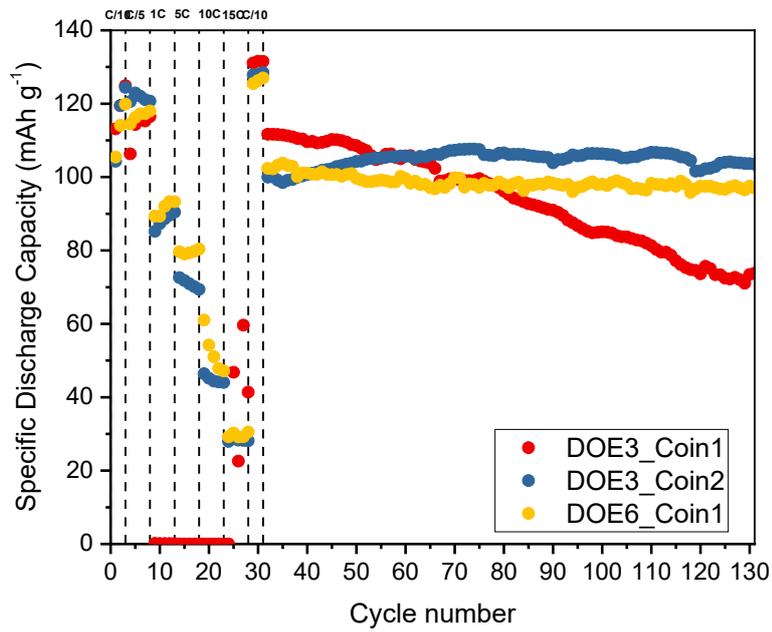


Figura 7.2-3 DOE3/DOE6, miscela 80%GG 10% ALG 10% LiPAA.

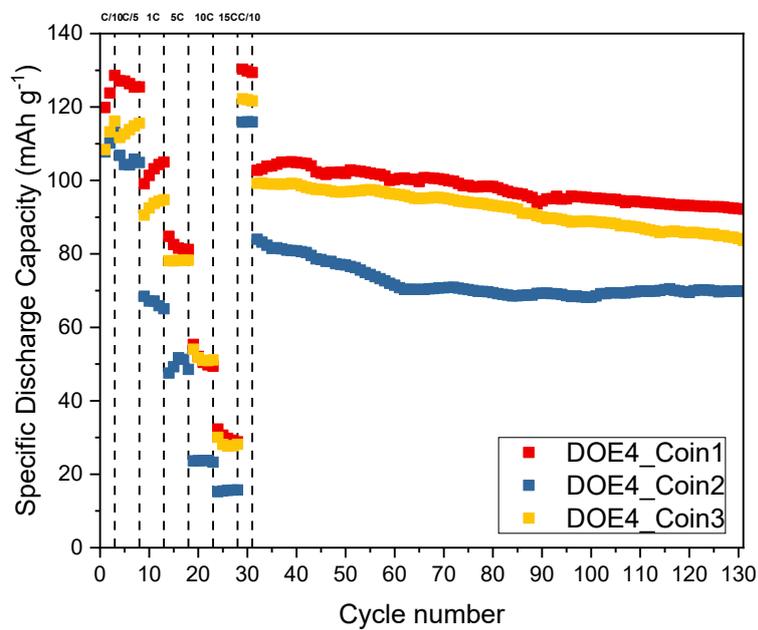


Figura 7.2-4 DOE4/DOE17, miscela 50%GG 50%LiPAA. Delle celle DOE17 nessuna ha avuto prestazioni accettabili.

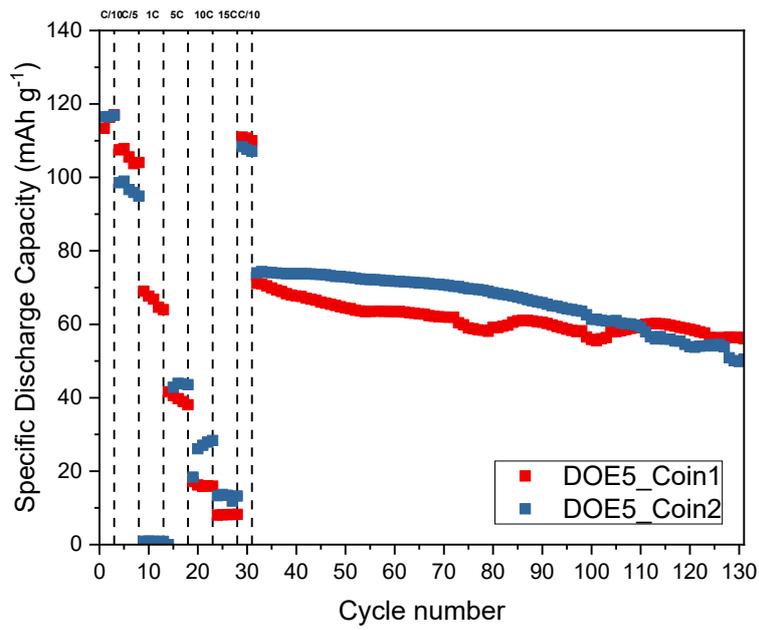


Figura 7.2-5 DOE5, miscela 40%ALG 40%LiPAA 20%GG

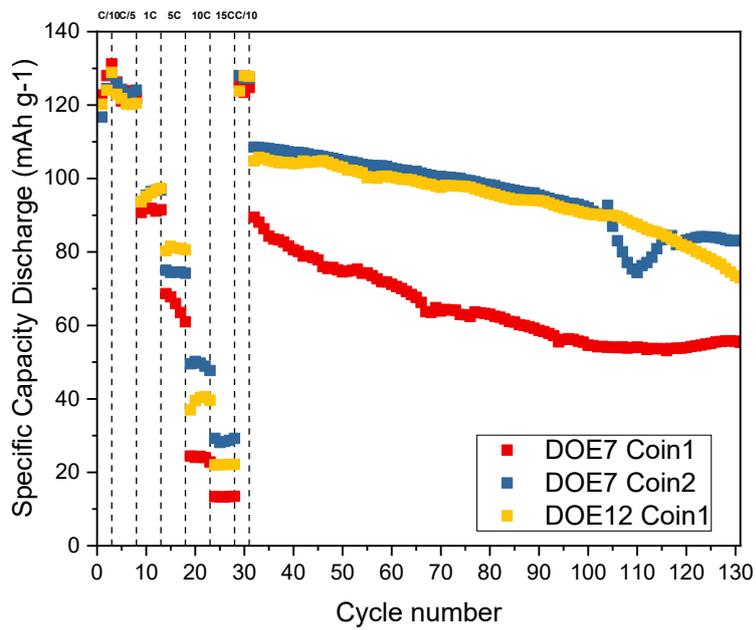


Figura 7.2-6 DOE7/DOE12, miscela 50%ALG 40%LiPAA 10%GG

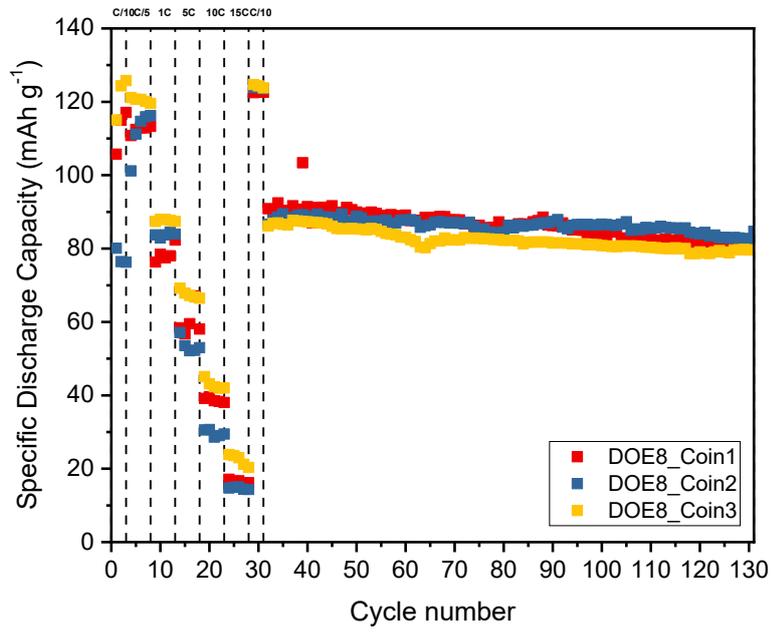


Figura 7.2-7 DOE8, miscela 70%GG 20%LiPAA 10%ALG

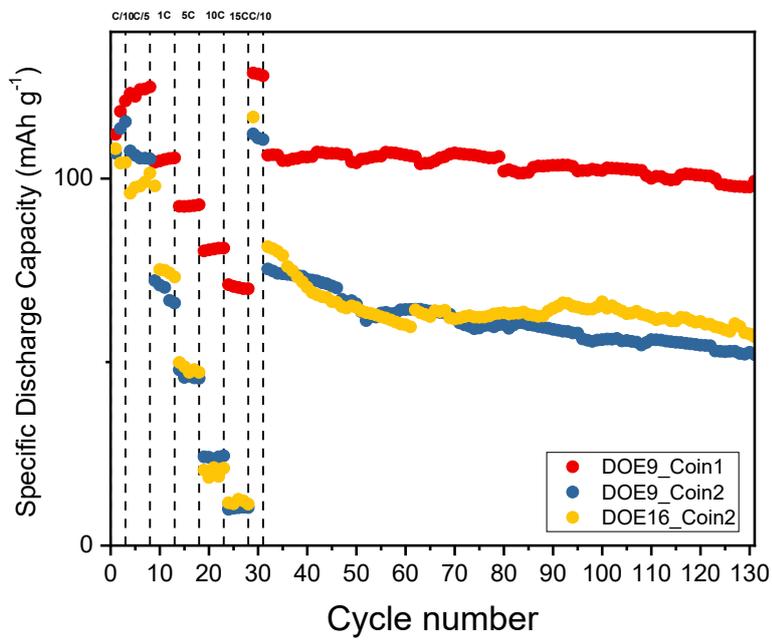


Figura 7.2-8 DOE9/DOE16, miscela 50%ALG 50%GG

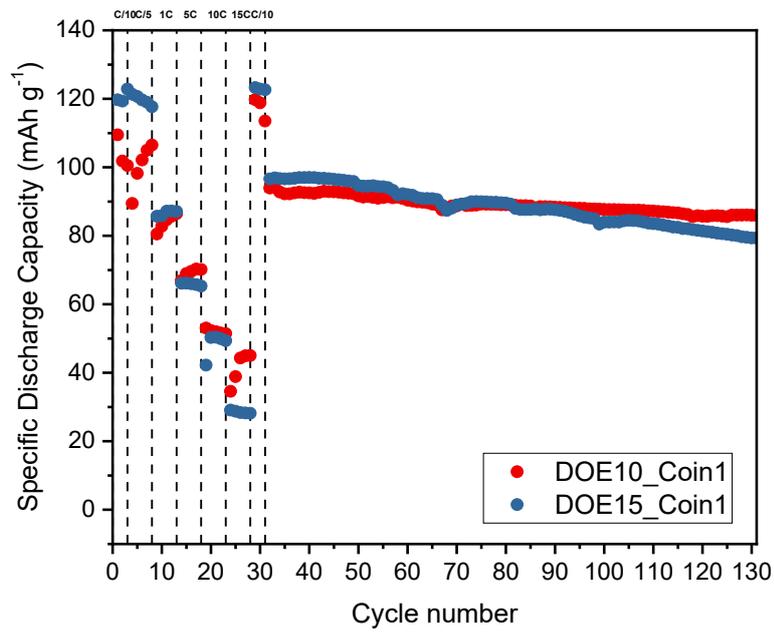


Figura 7.2-9 DOE10/DOE15, miscela 90%ALG 10%GG

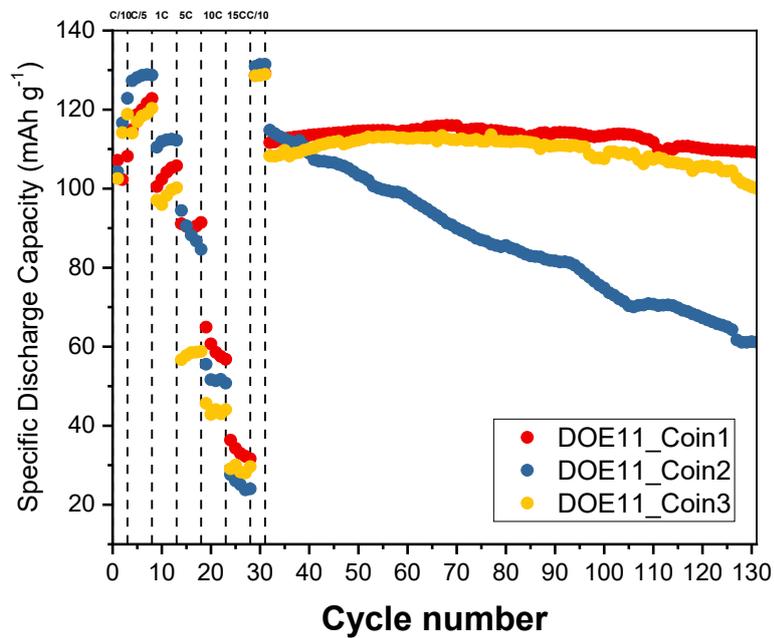


Figura 7.2-10 DOE11, miscela 90%LiPAA 10%GG

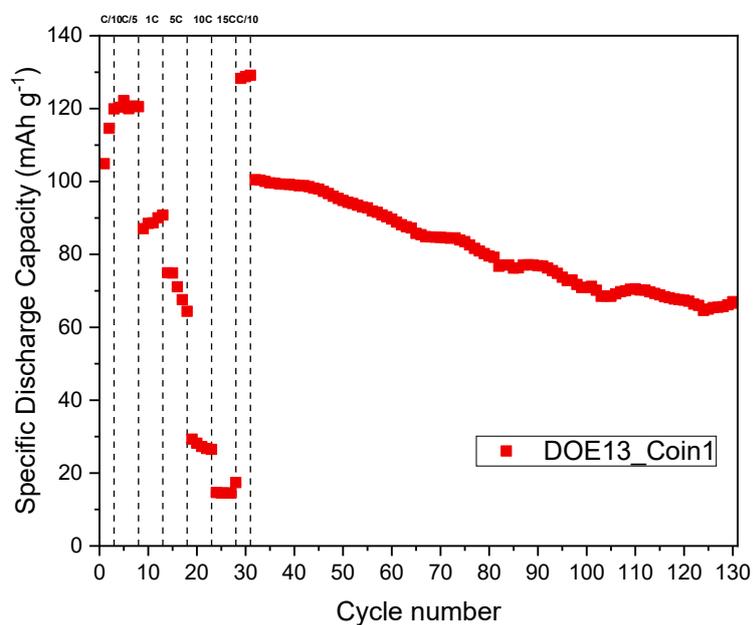


Figura 7.2-11 DOE13, miscela 60%LiPAA 40%GG

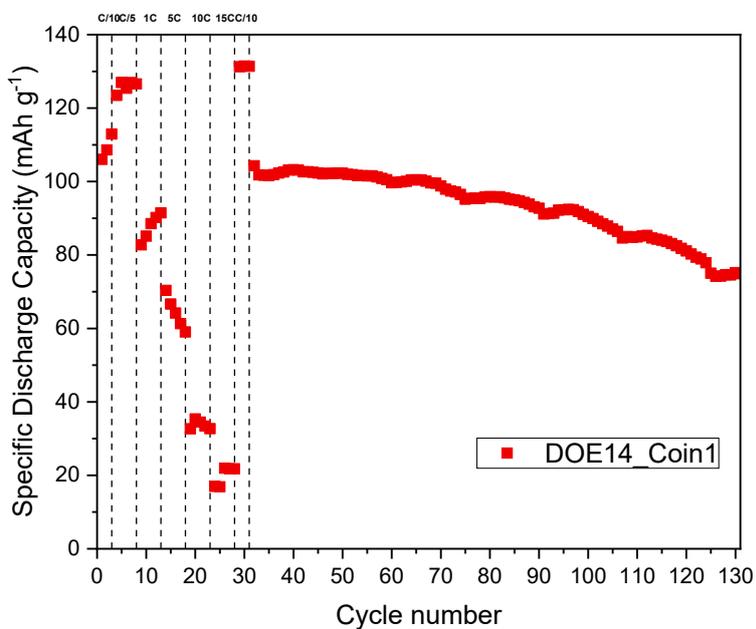


Figura 7.2-12 DOE14, miscela 60%ALG 10%GG

Lista Simboli

ALG	Sodium alginate
AM	Active material
BEV	Battery electric veichle
CA	Conductive additive
CE	Coulombic efficiency
CEI	Cathode electrolyte interphase
CMC	Sodium carboxymethyl cellulose
CRM	Critical Raw material
DMC	Dimethyl carbonate
DOE	Deisgn of Experiments
EC	Ethyl carbonate
EMC	Ethylmethyl carbonate
FCC	Face-centered cubic
FEC	Fluoroethylene carbonate
FEV	Full electric veichle
GG	Guar gum
GHG	Greenhouse gas
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LFP	Lithium iron phosphate
LIB	Lithium ion battery
LiPAA	Lithium polyacrylate
LiPF6	Lithium hexafluorophosphate
LMO	Lithium manganese oxide
LMTO	Lithium transition metal oxide
LNMO	Lithium nickel manganese oxide

LTO	Lithium titanate
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
ML	Mass loading
NCA	Lithium nickel cobalt aluminium oxide
NMC	Lithium nickel cobalt aluminium oxide
NMP	N-methyl-pyrrolidone
PAA	Poly(acrylic acid)
PB	Polymeric binder
SBR	Styrene butadiene rubber
SEI	Solid electrolyte interphase
SEM	Standard Error Mean
VC	Vinylene carbonate

Bibliografia

- [1] European Union. Regulation (EU) 2023/851 of the European Parliament and of the Council of 19 April 2023 amending Regulation (EU) 2019/631 as regards strengthening the CO₂ emission performance standards for new passenger cars and new light commercial vehicles in line with the Union's increased climate ambition. Official Journal of the European Union. 2023;L 110:5-20. CELEX 32023R0850. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/851/oj>
- [2] Ding, Y.; Cano, Z. P.; Yu, A.; Lu, J.; Chen, Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current status and future Perspectives. *Electrochemical Energy Reviews* 2018, 2 (1), 1–28. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>.
- [3] Šimić, Z.; Topić, D.; Knežević, G.; Pelin, D. Battery energy storage technologies overview. *International Journal of Electrical and Computer Engineering Systems* 2021, 12 (1), 53–65. <https://doi.org/10.32985/ijeces.12.1.6>.
- [4] [4] Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Review of Electrical Energy Storage Systems for Better Sustainability. *J. Power Technol.* 2017, 97 (3), 220–245. <https://papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/view/1096>.
- [5] Koochi-Fayegh, S.; Rosen, M. A. A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage* 2019, 27, 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- [6] Berg, H. Batteries for electric vehicles; 2015. <https://doi.org/10.1017/cbo9781316090978>.
- [7] Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 years of Lithium-Ion batteries. *Advanced Materials* 2018, 30 (33). <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>.
- [8] Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society* 2013, 135 (4), 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- [9] Li, J.; Fleetwood, J.; Hawley, W. B.; Kays, W. From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion battery electrode processing. *Chemical Reviews* 2021, 122 (1), 903–956. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00565>.
- [10] Pettinger, K.-H.; Kampker, A.; Hohenthanner, C.-R.; Deutskens, C.; Heimes, H.; Hemdt, A. V. Lithium-ion cell and battery production processes. In Springer eBooks; 2018; pp 211–226. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9_17.
- [11] Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* 2014, 18 (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [12] Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edström, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novák, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources* 2020, 479, 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>.
- [13] Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, M. R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Advanced Materials* 2010, 22 (35). <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>.
- [14] Asenbauer, J.; Eisenmann, T.; Kuenzel, M.; Kazzazi, A.; Chen, Z.; Bresser, D. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels* 2020, 4 (11), 5387–5416. <https://doi.org/10.1039/d0se00175a>.

- [15] WüRsig, A.; Buqa, H.; Holzapfel, M.; Krumeich, F.; Novák, P. Film formation at positive electrodes in Lithium-Ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004, 8 (1), A34. <https://doi.org/10.1149/1.1836114>.
- [16] Waldmann, T.; Hogg, B.-I.; Wohlfahrt-Mehrens, M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *Journal of Power Sources* 2018, 384, 107–124. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.063>.
- [17] Zhang, H.; Yang, Y.; Xu, H.; Wang, L.; Lu, X.; He, X. Li₄Ti₅O₁₂ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries. *InfoMat* 2021, 4 (4). <https://doi.org/10.1002/inf2.12228>.
- [18] Chen, Z.; Belharouak, I.; Sun, Y. -k.; Amine, K. Titanium-Based anode materials for safe Lithium-Ion batteries. *Advanced Functional Materials* 2012, 23 (8), 959–969. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200698>.
- [19] Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy negative electrodes for Li-Ion batteries. *Chemical Reviews* 2014, 114 (23), 11444–11502. <https://doi.org/10.1021/cr500207g>.
- [20] Graf, C. Cathode materials for lithium-ion batteries. In Springer eBooks; 2018; pp 29–41. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9_4.
- [21] Manthiram, A. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Central Science* 2017, 3 (10), 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>.
- [22] Sharma, S. S.; Manthiram, A. Towards more environmentally and socially responsible batteries. *Energy & Environmental Science* 2020, 13 (11), 4087–4097. <https://doi.org/10.1039/d0ee02511a>.
- [23] Li, W.; Cho, Y.-G.; Yao, W.; Li, Y.; Cronk, A.; Shimizu, R.; Schroeder, M. A.; Fu, Y.; Zou, F.; Battaglia, V.; Manthiram, A.; Zhang, M.; Meng, Y. S. Enabling high areal capacity for Co-free high voltage spinel materials in next-generation Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2020, 473, 228579. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228579>.
- [24] Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edström, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novák, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources* 2020, 479, 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>.
- [25] Sudhakaran, S.; Bijoy, T. K. A comprehensive review of current and emerging binder technologies for energy storage applications. *ACS Applied Energy Materials* 2023, 6 (23), 11773–11794. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02218>.
- [26] Jeschull, F.; Lacey, M. J.; Brandell, D. Functional binders as graphite exfoliation suppressants in aggressive electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* 2015, 175, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.072>.
- [27] Wang, Z.; Dupré, N.; Gaillot, A.-C.; Lestriez, B.; Martin, J.-F.; Daniel, L.; Patoux, S.; Guyomard, D. CMC as a binder in LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄ 5V cathodes and their electrochemical performance for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 2011, 62, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.094>.
- [28] Wang, Z.; Dupré, N.; Gaillot, A.-C.; Lestriez, B.; Martin, J.-F.; Daniel, L.; Patoux, S.; Guyomard, D. CMC as a binder in LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄ 5V cathodes and their electrochemical performance for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 2011, 62, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.094>.
- [29] Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edström, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novák, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources* 2020, 479, 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>.

- [30] Xu, K. Electrolytes and interphases in Li-Ion batteries and beyond. *Chemical Reviews* 2014, 114 (23), 11503–11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>.
- [31] Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for rechargeable LI batteries. *Chemistry of Materials* 2009, 22 (3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- [32] Bresser, D.; Buchholz, D.; Moretti, A.; Varzi, A.; Passerini, S. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers. *Energy & Environmental Science* 2018, 11 (11), 3096–3127. <https://doi.org/10.1039/c8ee00640g>.
- [33] Wang, M.; Dang, D.; Meyer, A.; Arsenault, R.; Cheng, Y.-T. Effects of the mixing sequence on making lithium ion battery electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 2020, 167 (10), 100518. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab95c6>.
- [34] Zheng, H.; Tan, L.; Liu, G.; Song, X.; Battaglia, V. S. Calendering effects on the physical and electrochemical properties of Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ cathode. *Journal of Power Sources* 2012, 208, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.001>.
- [35] Wood, D. L.; Quass, J. D.; Li, J.; Ahmed, S.; Ventola, D.; Daniel, C. Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP. *Drying Technology* 2017, 36 (2), 234–244. <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1319855>.
- [36] Martins, L. S.; Guimarães, L. F.; Botelho, A. B., Junior; Tenório, J. A. S.; Espinosa, D. C. R. Electric car battery: An overview on global demand, recycling and future approaches towards sustainability. *Journal of Environmental Management* 2021, 295, 113091. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113091>.
- [37] Cready, E.; Lippert, J.; Pihl, J.; Weinstock, I.; Symons, P. Technical and Economic Feasibility of Applying Used EV Batteries in Stationary Applications; 2003. <https://doi.org/10.2172/809607>.
- [38] Wu, F.; Maier, J.; Yu, Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews* 2020, 49 (5), 1569–1614. <https://doi.org/10.1039/c7cs00863e>.
- [39] Liu, D.; Hamel-Paquet, J.; Trottier, J.; Barray, F.; Gariépy, V.; Hovington, P.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Julien, C. M.; Goodenough, J. B.; Zaghbi, K. Synthesis of pure phase disordered LiMn_{1.45}Cr_{0.1}Ni_{0.45}O₄ by a post-annealing method. *Journal of Power Sources* 2012, 217, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.063>.
- [40] Manthiram, A.; Chemelewski, K.; Lee, E.-S. A perspective on the high-voltage LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel cathode for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science* 2013, 7 (4), 1339. <https://doi.org/10.1039/c3ee42981d>.
- [41] Hu, M.; Pang, X.; Zhou, Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 2013, 237, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.024>.
- [42] Kim, J. -h.; Myung, S. -t.; Yoon, C. S.; Kang, S. G.; Sun, Y. -k. Comparative Study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes Having Two Crystallographic Structures: Fd3̄m and P4332. *Chemistry of Materials* 2004, 16 (5), 906–914. <https://doi.org/10.1021/cm035050s>.
- [43] Yi, T.-F.; Mei, J.; Zhu, Y.-R. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2016, 316, 85–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.070>.
- [44] Chen, J.; Huang, Z.; Zeng, W.; Cao, F.; Ma, J.; Tian, W.; Mu, S. Synthesis, Modification, and Lithium-Storage properties of spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. *ChemElectroChem* 2021, 8 (4), 608–624. <https://doi.org/10.1002/celec.202001414>.

- [45] Fu, T.; Lu, D.; Yao, Z.; Li, Y.; Luo, C.; Yang, T.; Liu, S.; Chen, Y.; Guo, Q.; Zheng, C.; Sun, W. Advances in modification methods and the future prospects of high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄— a review. *Journal of Materials Chemistry A* 2023, 11 (26), 13889–13915. <https://doi.org/10.1039/d3ta01777j>.
- [46] Xu, X.; Deng, S.; Wang, H.; Liu, J.; Yan, H. Research progress in improving the cycling stability of High-Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode in Lithium-Ion battery. *Nano-Micro Letters* 2017, 9 (2). <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0123-3>.
- [47] Wei, A.; Yang, Y.; Mu, J.; He, R.; Li, X.; Zhang, H.; Liu, Z.; Wang, S.; Zheng, Y.; Mei, S. Enhancing the electrochemical performance of high-voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ batteries with a multifunctional inorganic MgHPO₄ electrolyte additive. *Scientific Reports* 2025, 15 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-90702-z>.
- [48] Wang, Y.-B.; Yang, Q.; Guo, X.; Yang, S.; Chen, A.; Liang, G.-J.; Zhi, C.-Y. Strategies of binder design for high-performance lithium-ion batteries: a mini review. *Rare Metals* 2021, 41 (3), 745–761. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01816-y>.
- [49] Lee, J.-H.; Kim, J.-S.; Kim, Y. C.; Zang, D. S.; Choi, Y.-M.; Park, W. I.; Paik, U. Effect of Carboxymethyl Cellulose on Aqueous Processing of LiFePO₄ Cathodes and Their Electrochemical Performance. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2008, 11 (10), A175. <https://doi.org/10.1149/1.2966286>.
- [50] Wang, Z.; Dupré, N.; Gaillot, A.-C.; Lestriez, B.; Martin, J.-F.; Daniel, L.; Patoux, S.; Guyomard, D. CMC as a binder in LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄ 5V cathodes and their electrochemical performance for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 2011, 62, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.094>.
- [51] Maleki, H.; Deng, G.; Kerzhner-Haller, I.; Anani, A.; Howard, J. N. Thermal stability studies of binder materials in anodes for Lithium-Ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 2000, 147 (12), 4470. <https://doi.org/10.1149/1.1394088>.
- [52] Valvo, M.; Liivat, A.; Eriksson, H.; Tai, C.; Edström, K. Iron-Based electrodes meet Water-Based preparation, Fluorine-Free electrolyte and binder: a chance for more sustainable Lithium-Ion batteries? *ChemSusChem* 2017, 10 (11), 2431–2448. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700070>.
- [53] Wu, Z.-Y.; Deng, L.; Li, J.-T.; Huang, Q.-S.; Lu, Y.-Q.; Liu, J.; Zhang, T.; Huang, L.; Sun, S.-G. Multiple hydrogel alginate binders for Si anodes of lithium-ion battery. *Electrochimica Acta* 2017, 245, 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.094>.
- [54] Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G. A major constituent of brown algae for use in High-Capacity Li-Ion batteries. *Science* 2011, 334 (6052), 75–79. <https://doi.org/10.1126/science.1209150>.
- [55] Mao, Z.; Wang, R.; He, B.; Jin, J.; Gong, Y.; Wang, H. Cross-Linked sodium alginate as a multifunctional binder to achieve High-Rate and Long-Cycle stability for Sodium-Ion batteries. *Small* 2023, 19 (11). <https://doi.org/10.1002/smll.202207224>.
- [56] Liu, J.; Zhang, Q.; Wu, Z.-Y.; Wu, J.-H.; Li, J.-T.; Huang, L.; Sun, S.-G. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery. *Chemical Communications* 2014, 50 (48), 6386. <https://doi.org/10.1039/c4cc00081a>.
- [57] Thombare, N.; Jha, U.; Mishra, S.; Siddiqui, M. Z. Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* 2016, 88, 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.001>.
- [58] Kuruba, R.; Datta, M. K.; Damodaran, K.; Jampani, P. H.; Gattu, B.; Patel, P. P.; Shanthi, P. M.; Damle, S.; Kumta, P. N. Guar gum: Structural and electrochemical characterization of natural polymer based binder for silicon-carbon composite rechargeable Li-ion battery anodes. *Journal of Power Sources* 2015, 298, 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.102>.
- [59] Zhang, T.; Li, J.-T.; Liu, J.; Deng, Y.-P.; Wu, Z.-G.; Yin, Z.-W.; Guo, D.; Huang, L.; Sun, S.-G. Suppressing the voltage-fading of layered lithium-rich cathode materials via an aqueous binder

- for Li-ion batteries. *Chemical Communications* 2016, 52 (25), 4683–4686. <https://doi.org/10.1039/c5cc10534j>.
- [60] Morais, M. A. P.; Silva, M.; Barros, M.; Halley, P.; Almeida, Y.; Vinhas, G. Impact of citric acid on guar gum carboxymethylcellulose crosslinked blend films. *Journal of Applied Polymer Science* 2024, 141 (44). <https://doi.org/10.1002/app.56162>.
- [61] Kuenzel, M.; Choi, H.; Wu, F.; Kazzazi, A.; Axmann, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Bresser, D.; Passerini, S. Co-Crosslinked Water-Soluble biopolymers as a binder for High-Voltage LNiO.5MN1.5O4|Graphite Lithium-Ion full cells. *ChemSusChem* 2020, 13 (10), 2650–2660. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903483>.
- [62] Han, Z.-J.; Yamagiwa, K.; Yabuuchi, N.; Son, J.-Y.; Cui, Y.-T.; Oji, H.; Kogure, A.; Harada, T.; Ishikawa, S.; Aoki, Y.; Komaba, S. Electrochemical lithiation performance and characterization of silicon–graphite composites with lithium, sodium, potassium, and ammonium polyacrylate binders. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015, 17 (5), 3783–3795. <https://doi.org/10.1039/c4cp04939j>.
- [63] Hays, K. A.; Ruther, R. E.; Kukay, A. J.; Cao, P.; Saito, T.; Wood, D. L.; Li, J. What makes lithium substituted polyacrylic acid a better binder than polyacrylic acid for silicon-graphite composite anodes? *Journal of Power Sources* 2018, 384, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.085>.
- [64] Pieczonka, N. P. W.; Borgel, V.; Ziv, B.; Leifer, N.; Dargel, V.; Aurbach, D.; Kim, J.; Liu, Z.; Huang, X.; Krachkovskiy, S. A.; Goward, G. R.; Halalay, I.; Powell, B. R.; Manthiram, A. Lithium polyacrylate (LIPAA) as an advanced binder and a passivating agent for High-Voltage Li-Ion batteries. *Advanced Energy Materials* 2015, 5 (23). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501008>.
- [65] Porcher, W.; Chazelle, S.; Boulineau, A.; Mariage, N.; Alper, J. P.; Van Rompaey, T.; Bridel, J. -s.; Haon, C. Understanding polyacrylic acid and lithium polyacrylate binder behavior in silicon based electrodes for Li-Ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 2017, 164 (14), A3633–A3640. <https://doi.org/10.1149/2.0821714jes>.
- [66] Pieczonka, N. P. W.; Borgel, V.; Ziv, B.; Leifer, N.; Dargel, V.; Aurbach, D.; Kim, J.; Liu, Z.; Huang, X.; Krachkovskiy, S. A.; Goward, G. R.; Halalay, I.; Powell, B. R.; Manthiram, A. Lithium polyacrylate (LIPAA) as an advanced binder and a passivating agent for High-Voltage Li-Ion batteries. *Advanced Energy Materials* 2015, 5 (23). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501008>.
- [67] Font, F.; Protas, B.; Richardson, G.; Foster, J. M. Binder migration during drying of lithium-ion battery electrodes: Modelling and comparison to experiment. *Journal of Power Sources* 2018, 393, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.097>.
- [68] Choi, W.; Shin, H.-C.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Yoon, W.-S. Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology* 2020, 11 (1), 1–13. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.
- [69] Lazanas, A. Ch.; Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy–A tutorial. *ACS Measurement Science Au* 2023, 3 (3), 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [70] Pasieczna-Patkowska, S.; Cichy, M.; Flieger, J. Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in characterization of green synthesized nanoparticles. *Molecules* 2025, 30 (3), 684. <https://doi.org/10.3390/molecules30030684>.
- [71] Bürgi, T. Attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy, modulation excitation spectroscopy (MES), and vibrational circular dichroism (VCD). In Elsevier eBooks; 2011; pp 115–144. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53558-0.00005-9>.
- [72] Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2011; 207 pages. <https://doi.org/10.1201/b10777>
- [73] NETZSCH-Gerätebau GmbH. *A Basic Introduction to Rheology*; NETZSCH-Gerätebau GmbH: Selb, Germany, 2021; pp 1–16.

- https://analyzingtesting.netzsch.com/_Resources/Persistent/6/b/3/4/6b34154e1f16c2b8198c1f4a6fa3ac2cd2ce0eb9/WP_A_Basic_Introduction_to_Rheology.pdf
- [74] The Rheology Handbook. (n.d.). Google Books. https://books.google.it/books/about/The_Rheology_Handbook.html?id=N9Fdn0MEIDIC&redir_esc=ydoi.org/10.3139/9783446433410.003
- [75] Mezger, T. G. The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers, 2nd ed.; Vincentz Network GmbH & Co KG: Hannover, Germany, 2006; 299 pp
- [76] Zhao, B.; Yin, D.; Gao, Y.; Ren, J. Concentration dependence of yield stress, thixotropy, and viscoelasticity rheological behavior of lithium-ion battery slurry. *Ceramics International* 2022, 48 (13), 19073–19080. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.197>.
- [77] Leardi, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta* 2009, 652 (1–2), 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>.
- [78] Román-Ramírez, L. A.; Marco, J. Design of experiments applied to lithium-ion batteries: A literature review. *Applied Energy* 2022, 320, 119305. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119305>.
- [79] Ng, L. Y.; Chemmangattuvalappil, N. G.; Dev, V. A.; Eden. Mathematical principles of chemical product design and strategies. In *Computer-aided chemical engineering/Computer aided chemical engineering*; 2016; pp 3–43. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63683-6.00001-0>.
- [80] Kirchhöfer, M.; Von Zamory, J.; Paillard, E.; Passerini, S. Separators for Li-Ion and Li-Metal battery including ionic liquid based electrolytes based on the TFSI⁻ and FSI⁻ anions. *International Journal of Molecular Sciences* 2014, 15 (8), 14868–14890. <https://doi.org/10.3390/ijms150814868>.

[S1] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/182702> visitato il 08/03/2025

[S2] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sigald/443778> visitato il 08/03/2025

[S3] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/419311> visitato il 08/03/2025

[S4] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/181285> visitato il 08/03/2025

[S5] <https://lithiuminventory.com/experimental-electrochemistry/eis/> visitato in data 18/04/2025

[S6] <https://wiki.anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr/> visitato in data 20/05/2025

Ringraziamenti

Con quest'ultima pagina si conclude il manoscritto che sancisce la fine di un percorso lungo e tortuoso ma che sono sicuro porterà soddisfazioni. In queste righe desidero esprimere la mia più profonda gratitudine a tutte le persone che, a vario titolo, mi sono state vicino in questi anni.

Un sentito ringraziamento va alla professoressa Silvia Bodoardo che mi ha concesso l'opportunità di seguire presso il gruppo di elettrochimica il progetto di tesi. Al mio relatore, Daniele Versaci, per avermi seguito in questo lavoro, per i consigli preziosi e il costante supporto scientifico e umano durante lo svolgimento di questa tesi. Volevo inoltre ringraziare Julia, Laura, Leonardo, Lorenzo e tutto il gruppo di elettrochimica, per avermi fatto sentire a mio agio fin dall'inizio e aver reso l'esperienza di tesi più stimolante. Un ringraziamento particolare va a Giorgio, che mi ha guidato in quest'esperienza nel vasto e affascinante mondo delle batterie. Grazie per avermi insegnato l'arte con una pazienza immensa e aver sempre trovato una soluzione ad ogni inconveniente che creavo.

Grazie agli amici di sempre, per aver arricchito la mia vita crescendo al mio fianco.

Il pensiero più speciale lo dedico alla mia famiglia. In particolare, ai miei genitori, che con amore e sacrificio mi hanno permesso di intraprendere questo percorso universitario, non facendomi mai mancare il loro sostegno. Senza di voi, tutto questo non sarebbe stato possibile. Un grazie anche ai miei fratelli, ormai un po' più alti di me, che mi hanno sopportato in tutti questi anni.

Il mio ringraziamento finale lo dedico a te Giulia, per aver creduto in me in ogni momento e avermi dato la forza di giungere a questo traguardo. Grazie per rendermi ogni giorno una persona migliore.

A tutti voi, grazie di cuore.