# Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Politecnico di Torino

Tesi di Laurea Magistrale

# Studio di un processo di riciclo per un materiale catodico attivo per batterie agli ioni di litio

**Relatori:**

PhD. Daniele Versaci
Prof. Daniele Marchisio
Dott. Andrea Querio

**Candidato:**

Francesco Zuin

Luglio 2026

**Sommario**

Le batterie agli ioni di litio sono una tecnologia fondamentale in molti aspetti della nostra vita. La loro diffusione è destinata a crescere ulteriormente per soddisfare la domanda legata all'elettrificazione dei mezzi di trasporto e allo storage energetico. Questo fenomeno è dovuto alle loro ottime prestazioni in termini di densità energetica, velocità di carica e per l'elevato numero di cicli prima dell'esaurimento. Le loro eccellenti qualità dipendono da materie prime rare e costose come il litio, il cobalto e altri metalli di transizione, la cui estrazione e purificazione risultano impattanti a livello ambientale e sono causa di scontri geopolitici. Lo sviluppo di sistemi di riciclo sostenibili, come ad esempio la lisciviazione acida, diventa essenziale per ridurre tali criticità. L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di valutare le principali caratteristiche morfologiche ed elettrochimiche del materiale attivo di una cella LCO prodotto partendo da una soluzione di lisciviazione ottenuta da un processo innovativo sviluppato da KAUST (King Abdullah University of Science and Technology). Per poter effettuare un confronto con lo stesso materiale ricavato mediante processi di riciclo tradizionali, è stata parallelamente utilizzata una soluzione di solfato di cobalto come riferimento per i risultati ottenuti. Inizialmente è stata eseguita una precipitazione dell'idrossido di cobalto con l'aggiunta di un agente basico e la sua separazione tramite filtrazione. Successivamente il precipitato ottenuto è stato usato per la sintesi del materiale attivo catodico rigenerato, che è servito per la produzione di nuove celle elettrochimiche su cui sono stati svolti dei test di voltammetria ciclica e di rate capability. Sulle polveri del materiale sintetizzato e del precursore sono state svolte delle analisi di microscopia elettronica e diffrattometria a raggi X per valutarne la morfologia e la composizione. Nel confronto tra i due materiali sintetizzati è stata riscontrata una diminuzione delle prestazioni della cella assemblata con quello della soluzione da lisciviazione rispetto a quella di riferimento. A seguito di questi primi risultati è stato replicato l'esperimento aggiungendo uno step di lavaggio con acqua del precipitato ottenuto dal processo di riciclo per eliminare le impurezze residue. In questa ultima prova i risultati hanno dimostrato una risposta molto simile a quelli del materiale proveniente dalla soluzione di riferimento. Il nuovo campione di lisciviato e quello di riferimento sono stati successivamente sottoposti ad ulteriori test di ciclazione e di titolazione intermittente galvanostatica per valutarne il comportamento della cella dopo un numero elevato di cicli di carica/scarica e la diffusività ionica all'interno del catodo. In conclusione si può dire che il processo utilizzato è una valida opportunità per il riciclo delle batterie con chimica LCO ma necessita di un ulteriore step di lavaggio per eliminare le impurezze legate all'uso di un acido diverso. Per un'effettiva diffusione industriale di questo processo sono necessari ulteriori studi per migliorare

il ciclo di vita delle celle riciclate e valutare gli effetti di una maggiore variabilità nella composizione della soluzione lisciviata.

ENGLISH VERSION

Lithium-ion batteries are a key technology in many aspects of our life, and their employment is expected to grow further thanks to the sectors of electric mobility and energy storage. This diffusion is driven by their excellent performances in terms of energy density, charging rate, and long cycle life. Their properties rely on rare and expensive raw materials such as lithium, cobalt, and other transition metals. The phases of extraction and purification of these materials have significant environmental impact and cause geopolitical tensions. The development of sustainable recycling processes, such as acid leaching, could act as mitigation for these issues. This thesis aimed to examine the main morphological and electrochemical features of the active material of an LCO cell produced starting from a leaching solution obtained through an innovative recycling process developed at KAUST (King Abdullah University of Science and Technology). For comparison, a cobalt sulfate solution was used in parallel as a reference. In the first step, cobalt hydroxide was precipitated by adding a basic agent and subsequently separated by filtration. The resulting precipitate was then used for the synthesis of the regenerated cathode active material. The active powder was employed to fabricate electrochemical cells used in cyclic voltammetry and rate capability measurements. Both the powders of the precursor and of the active material were characterized by electron microscopy and X-ray diffraction to evaluate their morphology and structure. A decrease in the performance of the battery cell assembled with the material derived from the leaching solution was measured compared to the reference one. Following those results, the experiment was repeated with an additional washing step with water on the precipitate to more effectively remove impurities. In this second experiment, the results showed a response similar to that of the reference material. To further investigate this process, the new leachate-based sample and the reference one were subjected to long cycling tests and a galvanostatic intermittent titration technique (GITT). These tests are used to evaluate cell aging during cycling and lithium-ion diffusivity inside the battery. As a result of this thesis work, we can conclude that the recycling process investigated can be considered a promising option only if followed by an additional washing step. For effective industrial implementation, further studies are needed to improve the cycle life of the recycled batteries and to assess the impact of the variability of the input exhausted materials.

# Indice

**Elenco delle tabelle** V

**Elenco delle figure** VII

**1 Introduzione** 1

**2 Batterie agli ioni di litio** 6
2.1 Componenti . . . 8
2.1.1 Elettrodo positivo . . . 8
2.1.2 Elettrodo negativo . . . 10
2.1.3 Elettrolita . . . 13
2.1.4 Separatore . . . 17
2.2 Sintesi . . . 18
2.3 Riciclo . . . 20
2.3.1 Pretrattamenti . . . 22
2.3.2 Processo Pirometallurgico . . . 25
2.3.3 Processo Idrometallurgico . . . 27
2.3.4 Processo Biometallurgico . . . 28
2.3.5 Recupero Diretto . . . 29

**3 Fondamenti teorici del processo** 30
3.1 Lisciviazione . . . 30
3.1.1 Lisciviazione con acidi inorganici . . . 32
3.1.2 Lisciviazione con acidi organici . . . 33
3.2 Precipitazione . . . 34
3.3 Sintesi materiale attivo . . . 36

**4 Metodi sperimentali** 38
4.1 Produzione celle . . . 39
4.1.1 Precipitazione selettiva del cobalto . . . 39
4.1.2 Separazione dell'idrossido precipitato . . . 43

4.1.3 Sintesi del materiale attivo . . . . . 44
4.1.4 Preparazione degli *slurries* . . . . . 44
4.1.5 Produzione del catodo . . . . . 45
4.1.6 Assemblaggio delle semicelle . . . . . 47
4.1.7 Descrizione apparecchiature utilizzate . . . . . 51
4.2 Distribuzioni granulometriche . . . . . 51
4.3 Analisi morfologica e cristallina . . . . . 52
4.3.1 Diffrazione a raggi-X . . . . . 52
4.3.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo . 54
4.3.3 Spettroscopia a raggi-X ad emissione di energia . . . . . 55
4.4 Analisi elettrochimiche . . . . . 56
4.4.1 Ciclovoltammetria . . . . . 56
4.4.2 Rate capability test . . . . . 58
4.4.3 Tecnica di titolazione intermittente galvanostatica . . . . . 59
4.4.4 Long cycling . . . . . 62

**5 Risultati** 63
5.1 Idrossido Precipitato . . . . . 63
5.1.1 Distribuzioni Granulometriche . . . . . 63
5.1.2 Analisi morfologica Fesem . . . . . 64
5.1.3 Analisi elementare EDX . . . . . 67
5.1.4 Analisi strutturale XRD . . . . . 68
5.2 Materiale Attivo . . . . . 69
5.2.1 Analisi morfologica Fesem . . . . . 69
5.2.2 Analisi elementare EDX . . . . . 72
5.2.3 Analisi strutturale XRD . . . . . 74
5.3 Voltammetria ciclica . . . . . 75
5.4 Rate Capability test . . . . . 77
5.5 Misura del coefficiente di diffusione apparente tramite GITT . . . . 80
5.6 Long cycling . . . . . 82

**6 Conclusioni** 86

**Bibliografia** 88

# Elenco delle tabelle


2.1 Aziende di riciclo LIBs al 2025 [35] . . . . . 23

3.1 Principali ioni metallici presenti in una soluzione di lisciviazione da batteria LCO con i rispettivi idrossidi con il loro pH di saturazione e il loro prodotto di solubilità ($pK_s$ = -log$K_s$) [57] . . . . . 35

4.1 Composizione soluzione lisciviata di KAUST . . . . . 39
4.2 Reagenti Prova 1 (Solfato) . . . . . 41
4.3 Reagenti Prova 2 (Leach) . . . . . 41
4.4 Reagenti Prova 3 (Leach Lavato) . . . . . 41
4.5 Pesate lorde dei catodi con diametro da 15 mm . . . . . 48
4.6 Pesate lorde dei catodi con diametro da 10 mm . . . . . 48
4.7 Campioni catodici utilizzati nella Voltammetrica Ciclica . . . . . 58
4.8 Correnti utilizzate durante i test di rate capability . . . . . 59
4.9 Correnti utilizzate durante le prove di GITT . . . . . 61
4.10 Correnti utilizzate nelle prove di lunga ciclazione . . . . . 62

5.1 Composizione atomica del campione "Solfato" ottenuta con l'analisi EDX . . . . . 67
5.2 Composizione atomica del campione "Leach Lavato" ottenuta con l'analisi EDX . . . . . 67
5.3 Composizione atomica del campione "Leach" ottenuta con l'analisi EDX . . . . . 68
5.4 Composizione atomica del campione "Solfato" ottenuta con l'analisi EDX . . . . . 73
5.5 Composizione atomica del campione "Leach Lavato" ottenuta con l'analisi EDX . . . . . 73
5.6 Composizione atomica del campione "Leach" ottenuta con l'analisi EDX . . . . . 73
5.7 Caratteristiche cristalline della fase identificata dal software nei 3 campioni . . . . . 75

5.8 Fasi caratteristiche al variare della concentrazione x del litio nel reticolo cristallino $Li_xCoO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [74] . . . . . 76
5.9 Diffusività medie di carica e scarica dei campioni utilizzati . . . . . 82

# Elenco delle figure


1.1 Andamento della concentrazione media di $CO_2$ nell'atmosfera [1] . . 2

2.1 Schema di funzionamento di una batteria a ioni di litio [7] . . . . . 8
2.2 Strutture cristalline per l'intercalazione: (a) layered (LCO), (b) spinello (LMO), (c) olivina (LFP), (d) tavorite (LFSF) [11] . . . . . 11
2.3 Capacità specifiche e potenziali di scarica dei principali materiali attivi catodici: (a) composti ad intercalazione (valori sperimentali), (b) composti a conversione (valori teorici) [11] . . . . . 11
2.4 Strutture cristalline per l'intercalazione: (a) Grafite, (b) $Li(Li_{1/3}Ti_{2/3})O_4$ , (c) $TiNb_2O_7$ [8] . . . . . 13
2.5 Capacità specifiche e potenziali di scarica sperimentali delle principali tipologie di anodo [11] . . . . . 13
2.6 SEI layer formato da diversi solventi: (a) etilene carbonato (EC), (b) propilene carbonato (PC) [14] . . . . . 14
2.7 Formati delle batterie in commercio . . . . . 20
2.8 Schema dei trattamenti partendo da materia prima e da riciclo [35] 22

3.1 Evoluzione temporale di una particella di materiale attivo sottoposta a lisciviazione acida secondo la teoria dello "Shrinking core model" [53] 31
3.2 Complessi metallici formati dall'acido acetico con il cobalto e il litio [56] . . . . . 34
3.3 Reazione formazione $LiCoO_2$ [60] . . . . . 37

4.1 Configurazione delle pompe per siringhe . . . . . 40
4.2 Configurazione per la precipitazione . . . . . 42
4.3 Configurazione per la fase di invecchiamento . . . . . 42
4.4 Configurazione fase di filtrazione . . . . . 43
4.5 Navicella con la polvere prima della calcinazione . . . . . 44
4.6 Materiale attivo macinato . . . . . 45
4.7 Idromulino MM 400 della Retsch . . . . . 46
4.8 Configurazione stesa materiale catodico . . . . . 46

4.9 Film del materiale catodico prima dell'asciugatura . . . . . 47
4.10 Catodo da 15mm ritagliato . . . . . 47
4.11 Schema T-cell [65] . . . . . 49
4.12 Cella Swagelok a T e celle del tipo coin-cell CR2032 . . . . . 50
4.13 Schema button cell . . . . . 50
4.14 Fluidodinamica interna al vortex . . . . . 51
4.15 Schema di funzionamento del diffrattometro a raggi-X . . . . . 53
4.16 Schema di funzionamento FE-SEM . . . . . 54
4.17 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo . . . . . 55
4.18 Esempio voltammogramma ciclico [66] . . . . . 56
4.19 Swagelok T-cell collegata al potenziostato VSP-3 della Biologic durante una ciclovoltammetria . . . . . 57
4.20 Galvanostato multicanale BT-2000 della Arbin Instrument . . . . . 60
4.21 Esempio impulso durante test GITT [69] . . . . . 61

5.1 Curve della distribuzione granulometrica ottenuta nelle tre prove : Solfato, Leach Lavato, Leach . . . . . 64
5.2 Confronto tra i diametri percentili $d_{10}$, $d_{50}$ e $d_{90}$ nelle tre prove . . . 65
5.3 Immagini FE-SEM dei campioni analizzati con ingrandimento 5KX e 50KX . . . . . 66
5.4 Spettri XRD degli idrossidi . . . . . 69
5.5 Immagini FE-SEM dei campioni analizzati con ingrandimento 5KX e 50KX . . . . . 70
5.6 Forme cristalline del LCO e contributo relativo di ciascuna faccia in funzione del potenziale chimico dell'ossigeno [73] . . . . . 72
5.7 Grafico XRD dei tre campioni post calcinazione . . . . . 74
5.8 Rappresentazione delle fasi del reticolo cristallino $Li_xCoO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [75] . . . . . 76
5.9 Voltammogramma ciclico del terzo ciclo dei campioni : $CoSO_4$ (rosso), "Leach" (verde) . . . . . 77
5.10 Voltammogramma ciclico del terzo ciclo dei campioni : $CoSO_4$ (rosso), "Leach Lavato" (blu) . . . . . 78
5.11 Rate capability dei tre campioni "Solfato" (rosso), "Leach" (verde) e "Leach Lavato" (blu) . . . . . 79
5.12 Profilo della capacità in funzione del potenziale del campione "Leach" 79
5.13 Profilo della capacità in funzione del potenziale del campione "Solfato" 80
5.14 Profilo della capacità in funzione del potenziale del campione "Leach Lavato" . . . . . 81
5.15 Profilo del potenziale a seguito di impulso durante l'analisi GITT . 81
5.16 Capacità specifica in funzione della ciclazione per il campione "Solfato" (rosso) e "Leach Lavato" (blu) . . . . . 83

5.17 Coulombic Efficiency durante la prova di long cycling . . . . . 84
5.18 Differenze delitiazione in particelle primarie lamellari e non [77] . . 84

# Capitolo 1

# Introduzione

I combustibili fossili con la loro facilità di trasporto ed elevata densità energetica sono diventati velocemente protagonisti delle varie rivoluzioni industriali, diffondendosi in quasi tutti i settori economici della società moderna, dalla produzione energetica all'utilizzo nei trasporti, passando dall'industria chimica a quella dei fertilizzanti per l'agricoltura. Il loro utilizzo è però legato ad una serie di problematiche ambientali e geopolitiche. La loro combustione comporta infatti l'immissione di gas climalteranti come la $CO_2$ e gli $NO_x$, responsabili dello smog fotochimico nelle città e ad altri gas incombusti dannosi per la salute umana. Inoltre, la loro estrazione e produzione comportano un ulteriore impatto ambientale legato sia alle emissioni della filiera sia alla distruzione degli ecosistemi legata alla trivellazione e all'estrazione. L'anidride carbonica in atmosfera ha il ruolo di assorbire l'energia trasportata dalla radiazione elettromagnetica solare e di riemetterla sotto forma di calore, alzando e stabilizzando la temperatura atmosferica. Questa sua capacità è chiamata effetto serra ed è fondamentale per l'abitabilità del nostro pianeta ma dannosa quando eccessiva. Dal 1980 al 2024 la concentrazione di $CO_2$ in atmosfera è cresciuta da poco meno di 340 ppm a più di 420 ppm [1] come mostrato in Fig. 1.1, andando ad aumentare eccessivamente la temperatura media terrestre. Questi cambiamenti comportano un aumento della frequenza degli eventi atmosferici più estremi, l'innalzamento del livello degli oceani per lo scioglimento delle calotte glaciali e dinamiche legate alla siccità e desertificazione, costringendo intere nazioni a condizioni di vita sempre più estreme.

Con la crescente consapevolezza degli impatti negativi legati all'utilizzo dei combustibili fossili e con l'intenzione di limitare i cambiamenti climatici che minacciano l'abitabilità del nostro pianeta, nel 1997 le Nazioni Unite si sono ritrovate per stipulare il protocollo di Kyoto, un trattato in cui i paesi sottoscrittori si impegnavano ad una riduzione del 5% delle loro emissioni di gas serra rispetto a quelle precedenti al 1990. Successivamente, nel 2015, l'impegno della comunità

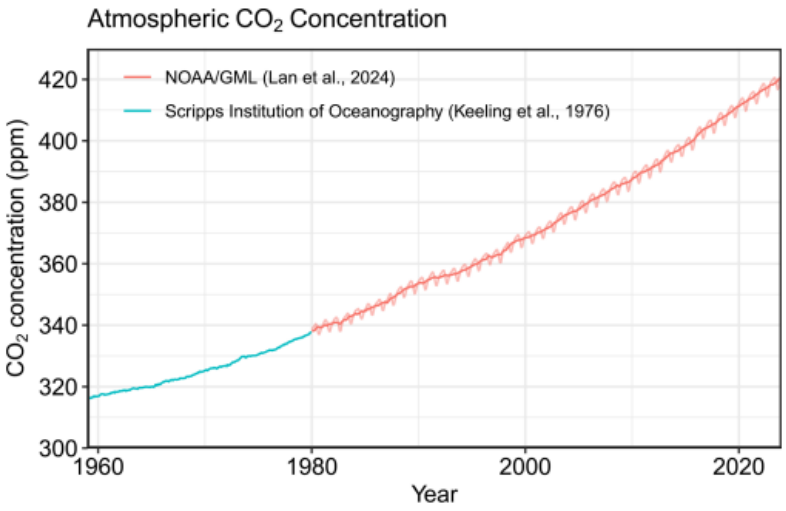



**Figura 1.1:** Andamento della concentrazione media di $CO_2$ nell'atmosfera [1]

internazionale si è rinnovato con l'Accordo di Parigi, in cui gli obbiettivi sono diventati ancora più ambiziosi, puntando a limitare l'aumento di temperatura legato ai cambiamenti climatici a 1.5°C. Infine, nel 2023, durante la COP28 di Dubai, è stato sancito l'inizio di un percorso di progressiva transizione per il completo abbandono dei combustibili fossili. Per rispettare tali accordi, l'Unione Europea si è posta l'obbiettivo di ridurre del 55% le proprie emissioni di gas serra entro il 2030, innalzando al 45% la produzione di energie rinnovabili, con l'obbiettivo di raggiungere nel 2050 la neutralità climatica azzerando le proprie emissioni e compensando quelle residue tramite sistemi di assorbimento del carbonio. Inoltre, la spinta verso questa transizione si è accentuata dapprima con la guerra tra Russia e Ucraina e, successivamente, con il conflitto in Iran, che hanno mostrato come i paesi estrattori possano utilizzare gli idrocarburi come un'arma economica, facendo riemergere la necessità di indipendenza energetica dei singoli stati. Geopoliticamente parlando, infatti, la distribuzione delle risorse non è omogenea nella crosta terrestre e molta della produzione mondiale è collegata a paesi politicamente instabili, generando tensioni sulle catene di approvvigionamento dei grandi paesi consumatori.

Per perseguire tali obbiettivi occorre trovare un'alternativa valida ai combustibili fossili che ne eguagli sia la densità energetica sia la stabilità nel tempo e la trasportabilità che risultano essere i due aspetti più difficili da soddisfare.

Sono state approfondite molte soluzioni, come l'utilizzo di combustibili alternativi derivati da biomasse o da rifiuti, ma la linea principale passa attraverso l'elettrificazione dei sistemi alimentati ad idrocarburi e l'utilizzo di energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili. In questo modo si riuscirebbe a contenere le emissioni di gas serra e di inquinanti secondari, rendendo inoltre possibile produrre energia

anche in stati storicamente privi di risorse nel sottosuolo, eliminando così le dipendenze dalle altre nazioni. In questo scenario si presentano però due enormi scogli da superare, uno legato alla produzione di energia in maniera stabile, l'altro legato alla necessità di usare tale energia anche per i trasporti. La produzione di elettricità da fonti rinnovabili è, per sua natura, intermittente, poiché non può essere controllata direttamente dall'uomo, ma dipende dalla disponibilità delle risorse naturali. In particolare, la generazione eolica è legata alla presenza del vento, quella fotovoltaica all'irraggiamento solare e quella idroelettrica alla disponibilità di risorse idriche, fattori fortemente influenzati dalle condizioni meteorologiche. Per ovviare a queste dinamiche, la soluzione è immagazzinare energia durante le fasi in cui vi è un eccesso nella sua produzione rispetto all'utilizzo e rilasciarla successivamente quando la domanda non è più soddisfatta dall'offerta, convertendola in forme energetiche diverse.

Le soluzioni principali prevedono l'accumulo di calore con l'utilizzo di liquidi o solidi specifici, l'utilizzo di bacini idrici a diverse altitudini per sfruttare l'immagazzinamento di potenziale gravitazionale, la trasformazione in energia meccanica comprimendo e decomprimendo gas oppure la conversione in energia chimica tramite appositi sistemi di reazione detti accumulatori. Ciascuna tecnologia impiegabile ha caratteristiche diverse che la caratterizzano e ne giustificano l'uso per specifiche applicazioni. I parametri che guidano la scelta sono molteplici e comprendono l'intensità con cui l'energia deve essere accumulata ed erogata, ad esempio, determinati sistemi non riescono ad operare ad elevate potenze, limitandone l'utilizzo in caso di picchi di richiesta e risultando più convenienti per utilizzi limitati e regolari. Un altro fattore chiave è l'orizzonte temporale in cui deve essere disponibile la risorsa immagazzinata, alcune tecnologie tendono ad essere più efficienti sul breve periodo e a perdere parte dell'energia col tempo, mentre altre sono più stabili anche per lunghi periodi. Infine, le dimensioni e le capacità sono due discriminanti molto importanti; ad esempio, se volessimo operare in una scala casalinga dovremmo occupare poco volume con un elevata capacità, mentre in contesti diversi potremmo necessitare di capacità maggiori ma in spazi molto più ampi e quindi possiamo utilizzare soluzioni con una densità inferiore. Nel caso dei trasporti, poter generare energia elettrica rinnovabile è una sfida molto difficile da raggiungere e che non è mai stata pienamente approfondita. Per ovviare a questa problematica inizialmente è stato pensato di utilizzare vettori energetici classici sintetizzati chimicamente utilizzando fonti rinnovabili o vettori idealmente più preformanti come l'idrogeno. Nonostante gli sforzi spesi in questo senso, la tecnologia che ha visto la maggior diffusione è l'utilizzo di mezzi a trazione elettrica alimentati da batterie che consentono l'utilizzo e la ricarica dalla linea elettrica tradizionale. Questa tecnologia consente, infatti, di immagazzinare elevate quantità di energia negli spazi ridotti presenti nelle automobili e di erogarle con la necessaria intensità. Il loro funzionamento si basa sulla capacità di convertire l'energia chimica in elettrica e

viceversa tramite un insieme di reazioni che avvengono in due poli distinti: Catodo e Anodo. Storicamente si sono susseguite diverse tipologie di batterie che operano con materiali e sono caratterizzate da reazioni differenti, le principali riportate da Zhao et al. [2] sono: batterie piombo-acido, quelle nichel-cadmio, nichel-idrossido metallico, quelle agli ioni di litio e quelle litio-polimero. Tra le diverse tecnologie disponibili, quella agli ioni di litio rappresenta attualmente la soluzione di riferimento e si prevede che continui a svolgere un ruolo predominante in futuro, grazie all'elevata capacità energetica e alla notevole durata operativa anche dopo numerosi cicli di utilizzo. Inizialmente ha visto la sua diffusione nel mondo del dispositivi elettronici, ma con l'evoluzione nei processi e nei materiali utilizzati ha visto una grande diffusione nei sistemi di accumulo energetico e nel settore automobilistico. Questi due aree sono diventate i principali mercati di sbocco e, secondo le previsioni dell'Agenzia Internazionale per l'Energia (IEA), saranno la causa di un aumento dei consumi di batterie facendo passare la richiesta dagli 0.5 TWh annui nel 2023 a 3.5-5.5 nel 2030 [3]. Questa crescita è legata sia ai prezzi sempre più bassi che stanno rendendo questa tecnologia più conveniente rispetto al tradizionale uso di combustibile fossile per l'autotrazione, sia ad una spinta data dai limiti sempre più stringenti imposti dalle varie nazioni. L'utilizzo di batterie è legato ad altre problematiche da affrontare e da superare per evitare che ne limitino la diffusione. In primo luogo questi accumulatori sono composti da una serie di numerosi materiali spesso molto costosi, con produzioni molto limitate e impattanti dal punto di vista ambientale tra cui si possono riconoscere il cobalto, il litio ed altri metalli di transizione come il nichel o il manganese. La loro estrazione e raffinazione è un processo molto impattante e che viene svolto in modalità quasi monopolistica da un unico paese esponendo nuovamente i paesi ad una dipendenza geopolitica. Queste sostanze, se smaltite erroneamente, risultano degli inquinanti pericolosi per gli ecosistemi e l'uomo. Per migliorare l'indipendenza nella fornitura e limitare gli effetti della gestione del fine vita, una soluzione è lo sviluppo di un processo di riciclo che permetta di intercettare i dispositivi esausti e recuperare le materie prime critiche al loro interno reimmettendole nella catena produttiva. Essendo i paesi europei privi di grandi capacità produttive delle materie prime necessarie, l'Unione Europea ha iniziato a promuovere le operazioni di riciclo per limitare la dipendenza dall'importazione; tramite il Critical Raw Material Act sono stati destinati una serie di finanziamenti ad aziende strategiche tra cui alcune che si occupano della rivalorizzazione delle batterie esauste [4]. Gli attuali processi utilizzati per il riciclo sono spesso complessi e dispendiosi energeticamente o si basano sull'utilizzo di reagenti chimici pericolosi, rendendo necessario lo sviluppo di nuove tecnologie capaci di superare queste problematiche.

A tal proposito, in questo lavoro di tesi è stato analizzato un nuovo processo di riciclo molto più economico e con un minore impatto ambientale, sviluppato da KAUST (King Abdullah University of Science and Technology) [5], valutandone e

caratterizzandone il materiale catodico ottenuto per la produzione di nuove batterie rispetto alle tecnologie standard. Inizialmente verrà presentato lo stato attuale delle tipologie di batterie agli ioni di litio, focalizzandosi sul loro funzionamento e sulla loro composizione, andando poi ad affrontare le principali tecniche di produzione e, in particolare, di riciclo dei materiali contenuti che sono attualmente diffuse industrialmente o rappresentano un promettente filone per la ricerca. Dopo aver fornito le informazioni generali verranno affrontati nel dettaglio i concetti teorici delle varie fasi di lisciviazione e precipitazione che caratterizzano questo studio sperimentale, affrontando inoltre le caratteristiche principali delle batterie a ioni di litio con catodo LCO. Successivamente, verrà riassunto il procedimento seguito per la preparazione del materiale catodico partendo da due tipologie di precursori: la prima consiste nell'impiego di soluzioni metalliche di primo utilizzo, mentre la seconda caratterizzata da soluzioni di reagenti provenienti da un processo di riciclo. Infine, il lavoro di tesi verrà ultimato descrivendo lo step di produzione di semi-celle assemblate con elettrodi derivanti dai processi precedenti, spiegando in ogni step le condizioni e i campioni utilizzati. Inoltre, nella parte finale dello stesso capitolo verranno introdotte le prove di caratterizzazione svolte sia sui materiali durante i vari processi di sintesi che sulle celle assemblate, approfondendo il funzionamento di ciascun test e le motivazioni dietro le scelte dei parametri utilizzati. Negli ultimi due capitoli verranno presentati i risultati ottenuti dall'esperienza sperimentale e le conclusioni che si possono derivare da essi.

# Capitolo 2

# Batterie agli ioni di litio

Nel 1799 Alessandro Volta inventò la pila, composta da dischi alternati di zinco, feltro imbevuto di acqua salata e rame. Un primo prototipo capace di convertire l'energia chimica in elettrica sfruttando i principi approfonditi da Luigi Galvani. Il funzionamento si basa su due semi reazioni, una di riduzione che avviene al catodo e una di ossidazione all'anodo. In tal modo, nella cella si genera una differenza di potenziale che, se collegata ad un circuito esterno, produce corrente. Questa prima tipologia di batterie è caratterizzata da reazioni irreversibili che vengono chiamate primarie. Sessanta anni dopo, Gustave Plantè, sviluppò l'utilizzo di nuove reazioni chimiche reversibili utilizzando un sistema composto da piombo e acido solforico. Le batterie secondarie, chiamate anche accumulatori, possono, dopo essere state scaricate, essere riportate al loro stato di carica iniziale se sottoposte a una corrente esterna che induce un flusso di ioni in grado di ripristinare il materiale attivo. Da quel momento, la ricerca si è concentrata nello scoprire nuove composizioni chimiche sempre più prestanti che consentissero di massimizzare la vita utile dei dispositivi e l'energia immagazzinata, ottimizzandone il valore rispetto al peso e al volume. Con questo intento, a partire dal 1970, venne approfondito e sviluppato l'impiego del litio come materiale attivo per gli elettrodi. Per oltre vent'anni, vennero esplorate diverse opzioni che garantissero adeguate caratteristiche dal punto di vista performativo e di sicurezza. Nel 1991, Sony Corporation riuscì a commercializzare la prima batteria basata sull'utilizzo degli ioni di litio per alimentare le sue videocamere Handycam. Il principale avanzamento fu apportato da John Goodenough, Stanley Whittingham e Akira Yoshino, che nel 2019 ricevettero il premio Nobel per la Chimica per le loro ricerche in questo ambito [6]. Il litio è il terzo elemento più leggero della tavola periodica, ha un raggio ionico molto ridotto rispetto agli altri ed è anche il materiale con il più basso potenziale di riduzione (-3.04 V rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno). Queste caratteristiche uniche conferiscono a questa tipologia di batterie il potenziale maggiore possibile, un'elevata capacità specifica e soprattutto un'elevata densità di potenza. Il loro funzionamento si

basa principalmente sulla capacità degli ioni litio di inserirsi in maniera reversibile all'interno di determinate strutture cristalline in un fenomeno denominato intercalazione. La singola cella è composta dal catodo, l'anodo, l'elettrolita e un separatore secondo lo schema rappresentato in Fig. 2.1. L'anodo rappresenta il polo negativo dove, in fase di scarica (utilizzo della corrente da parte del circuito esterno), vengono liberati ioni $Li^+$ ed elettroni per mantenere il bilancio di carica. Il litio entra in soluzione nell'elettrolita, che permette la sua migrazione da un polo all'altro bloccando invece il passaggio di elettroni. Il separatore viene posto per dividere i due elettrodi evitando il contatto che porterebbe al cortocircuito della cella. Successivamente, gli ioni disciolti vengono intercalati nei piani cristallini del catodo che funge da elettrodo positivo. Contemporaneamente, gli elettroni passano da un elettrodo all'altro per mantenere la neutralità di carica, ma essendo l'elettrolita elettronicamente isolante, questo avviene attraverso il circuito esterno collegato alla cella. Successivamente, durante la fase di carica, in cui l'energia viene fornita alla cella dall'esterno, il litio si de-intercala dalla struttura cristallina catodica con una reazione inversa a quella precedente e migra verso l'anodo per ricostituire la condizione iniziale. Nella prima cella sviluppata, ad esempio, è stato utilizzato un catodo costituito da LiCoO2 e un anodo in grafite, le due semi reazioni durante la carica si possono rappresentare come:

$$Catodo : LiCoO_2 \rightarrow \square_x Li_{1-x} CoO_2 + xLi^+ + xe^- (Ossidazione)$$

$$Anodo : C_6 + Li^+ + e^- \rightarrow LiC_6 (Riduzione)$$

Dove "□" indica un sito vacante nell'ottaedro lasciato libero dal litio dopo l'estrazione. La quantità di corrente che una cella riesce ad accumulare dipende direttamente dal numero di ioni litio presenti che possono fluire in ciascun ciclo di carica e scarica e dalla differenza di potenziale della cella. Il calcolo della capacità specifica teorica si può svolgere come rapporto tra la quantità di carica (moli di elettroni per costante di Faraday) e la massa di materiale attivo coinvolta nella reazione (moli per massa molare). Questa tipologia di batterie si è diffusa inizialmente nell'ambito dei dispositivi elettronici, in cui è fondamentale riuscire ad avere grandi quantità di energia accumulata in poco spazio e con poco peso. Successivamente la ricerca si è concentrata nell'incrementare la capacità specifica delle celle, migliorare la loro sicurezza e nell'utilizzo di materie prime meno costose più facilmente reperibili. Migliorando ulteriormente le loro proprietà, il loro utilizzo si è diffuso anche in diversi settori permettendone una graduale elettrificazione come quello aereospaziale, nautico e soprattuto nell'autotrazione. Affinché ciò sia possibile, bisogna valutare la composizione e la sintesi dei materiali attivi di anodo e catodo, dell'elettrolita e del separatore. Perché è da questi quattro componenti principali che dipendono le caratteristiche più importanti come la capacità, le prestazioni e il ciclo di vita della batteria.

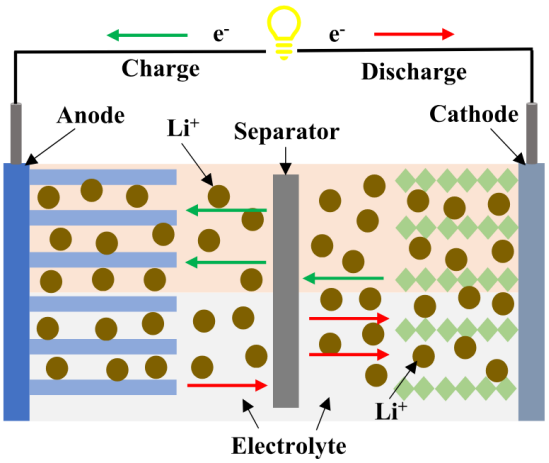



**Figura 2.1:** Schema di funzionamento di una batteria a ioni di litio [7]

## 2.1 Componenti

### 2.1.1 Elettrodo positivo

Durante l'utilizzo della batteria funge da catodo riducendosi, e rappresenta l'elettrodo a potenziale maggiore, durante l'utilizzo della batteria funge da catodo riducendosi : la composizione chimica del materiale attivo che lo costituisce può variare notevolemente e, in linea generale, essa viene utilizzata per classificare le diverse tipologie di batterie. Come descritto in precedenza, tali materiali devono permettere l'inserimento del litio in fase di scarica e la de-intercalazione durante la carica in maniera reversibile. I parametri che definiscono le proprietà di un materiale attivo, e quindi le performance elettrochimiche della cella, sono molteplici; di conseguenza, risulta difficile riuscire ad ottimizzarli tutti, portando a dover scegliere dei compromessi in base all'applicazione finale della batteria. La maggior parte degli accumulatori in commercio si basano sull'intercalazione degli ioni e i materiali che la permettono sono: i calcogenuri metallici, gli ossidi dei metalli di transizione e composti polianionici. Le loro proprietà dipendono anche dalla struttura cristallina che essi assumono e possono essere di quattro tipologie: stratificata, spinello, olivina e tavorite. In Fig. 2.2 sono riportati degli esempi. I calcogenuri metallici, come il $LiTiS_2$, sono stati tra i primi ad essere studiati e, nonostante Exxon abbia commercializzato una batteria basata su tali materiali, non si sono mai veramente diffusi ed attualmente lo sviluppo si concentra sulle altre due tipologie. Gli ossidi dei metalli di transizione hanno un'elevata densità energetica teorica che li rende la soluzione attualmente più utilizzata. Tra essi, il primo materiale sviluppato è stato $LiCoO_2$ (LCO), in cui i vari piani di $LiO_2$ e $CoO_2$ si alternano formando una struttura cristallina planare del tipo $\alpha{-}NaFeO_2$, con due dimensioni per la

conduzione degli ioni e degli elettroni [8]. La reazione si basa sull'ossidazione del $Co_3^+$ al suo stato $Co_4^+$ in fase di carica, con conseguente cessione di un $Li^+$ nella soluzione elettrolitica. Le batterie LCO presentano un elevata capacità specifica teorica e volumica, una bassa auto-scarica, un alto potenziale di scarica e un ottimo mantenimento delle prestazioni dopo numerosi cicli. Tuttavia, le potenzialità teoriche non si riescono a raggiungere a causa di problemi legati alla degradazione degli elettrodi e a modifiche permanenti della struttura cristallina che avvengono nel caso di processi di carica/scarica più profondi. Attraverso l'ottimizzazione di ciascuna componente della cella e all'uso di trattamenti superficiali sulle particelle, si riescono ad ottenere le migliori prestazioni in ambito di capacità specifica. Ad ogni modo, il suo utilizzo è limitato da una serie di aspetti negativi, tra cui spiccano l'elevato contenuto di cobalto e la scarsa stabilità termica del materiale attivo. Rispetto ad altre tipologie di celle, presenta una minore stabilità termica, risultando quindi più soggetta a fenomeni di thermal runaway, che possono causare incendi o, nei casi più gravi, esplosioni. Nonostante tali problematiche, risultano ancora utilizzate, in particolare nel segmento dei dispositivi elettronici portatili. Per sostituirle è stato approfondito l'impiego di nichel nel catodo, con l'$LiNiO_2$ (LNO) che presenta una struttura cristallina e una capacità teorica simile a quella del LCO, ma ad un costo inferiore. Questa soluzione non è mai stata pienamente applicata perché risulta essere più instabile termicamente e gli ioni nichel tendono a sostituire quelli litio nella struttura cristallina, andando a bloccare i percorsi per la diffusione di ioni di litio in maniera irreparabile. L'aggiunta di alluminio consente di stabilizzare il reticolo ottenendo cosi i catodi NCA ($LiNi_xCo_yAl_zO_2$, con $x + y + z = 1$), caratterizzati da una grande densità energetica e un'elevato numero di cicli di vita. Con lo studio degli effetti che ciascun elemento pùo apportare alla stabilità e alla capacità degli elettrodi della cella, si è sviluppata una nuova chimica (NMC) composta da un ossido misto di litio, nichel, manganese e cobalto. Affinando le tecniche di produzione e grazie alla ricerca, si è passati da un rapporto molare iniziale tra i tre metalli di 1:1:1(Ni:Mn:Co) fino a raggiungere una proporzione di 8:1:1 in cui le migliori performance coincidono con una riduzione nell'uso del cobalto. Le ottime prestazioni raggiunte , hanno favorito la diffusione di questa tipologia di catodo, rendendolo tra i più utilizzati, in particolare nella settore automotive ad elevate performance. Altre chimiche utilizzate che hanno visto una minore diffusione sono l'ossido di nichel e manganese (NMO) e l'ossido di litio manganese (LMO) nella sua versione a strati e a spinello. Infine, per quanto riguarda i composti polianionici, essi sono costituiti da una struttura cristallina composta da dei gruppi anionici complessi che garantiscono un ottima stabilità strutturale e un ottimo potenziale di ossidoriduzione. Sono un insieme di più atomi legati che si presentato complessivamente con una carica negativa, principalmente sono : $XO_4^{3-}$ con X=S,P,Si,As,Mo,W. Tra le formulazioni più affermate troviamo le LFP ($LiFePO_4$), in cui il litio e il ferro sono disposti ad ottaedro mentre il fosforo

si posiziona nei siti tetraedrici assumendo una struttura complessiva a spinello. La forte diffusione di questo materiale attivo è legata alle ottime prestazioni in termini di sicurezza termica, un'elevata capacità di erogazione della potenza e, soprattutto, al basso costo di approvvigionamento delle materie prime, in cui non troviamo più metalli di transizione ma elementi molto diffusi come il ferro. Rispetto ad altre soluzioni, presenta un potenziale leggermente inferiore e una bassa conducibilità ionica ed elettrica che possono essere migliorate tramite ottimizzazione della morfologia. Armand et al. [9] hanno brevettato l'utilizzo di particelle più piccole e un loro trattamento superficiale di carbon coating per migliorare questi aspetti e le performance generali della cella. $LiMnPO_4$ (LMP) è un'altra olivina polianionica che garantisce un'energia specifica maggiore rispetto a quella dell'LFP per via di un potenziale maggiore di circa 0.4 V ma presenta una conduttività inferiore [10]. Altri materiali studiati sono $LiFeSO_4F$ (LFSF), $LiCoPO_4$ (LCP), $LiNi_{0.5}Co_{0.5}PO_4$ (NCP), $LiMn_{0.33}Fe_{0.33}Co_{0.33}PO_4$ (MFCP) e $Li_3V_2(PO_4)_3$ (LVP) presentano ottime prospettive future ma devono ancora essere risolte varie problematiche prima di essere commercializzate. Oltre alle strutture cristalline che permettono l'intercalazione e la de-intercalazione del litio, esistono altri possibili principi di funzionamento per il catodo. Un'opzione è l'utilizzo di materiali che nella fase di carica e scarica subiscono una reazione di ossidoriduzione che non si limita a causare una variazione strutturale ma porta alla formazione di una nuova specie in maniera reversibile. In questo insieme si parla di catodi a conversione e può essere di tipo A o B in base al meccanismo cinetico. Quella di tipo A avviene con alogenuri metallici ad alto stato di ossidazione e la reazione di scarica vede il metallo di transizione passare allo stato elementare, mentre il litio si alogena ($MX_z + yLi \leftrightarrow M + xLi_{(x/y)}X$). Nel tipo B troviamo S,Se,Te,I e la reazione con gli ioni $Li^+$ avviene direttamente ($yLi + X \leftrightarrow Li_yX$). I catodi a conversione sono una tecnologia promettente per la loro elevata capacità gravimetrica, come nel caso dello zolfo che può raggiungere un valore di 1675 $mAhg^{-1}$ a livello teorico [11]. Ciascuno di questi materiali presenta però degli aspetti che ne limitano l'utilizzo o lo rendono sconveniente. La loro continua trasformazione porta ad una grande variazione di volume, la quale causa un forte stress meccanico. Inoltre, presentano una bassa conducibilità elettronica. Un riassunto delle principali chimiche utilizzabili nei catodi con la relativa capacità specifica e potenziale sono riportate in Fig. 2.3.

### 2.1.2 Elettrodo negativo

L'elettrodo negativo svolge il ruolo di anodo durante la fase di scarica, in cui il litio presente si ossida liberando uno ione $Li^+$ e un elettrone. Nella scelta del materiale, la prima tipologia sperimentata si basava sul litio metallico, che possiede il potenziale minore possibile (-3.04 V rispetto all'elettrodo standard). Tuttavia, il suo impiego favorisce la formazione di dendriti che possono perforare il separatore,

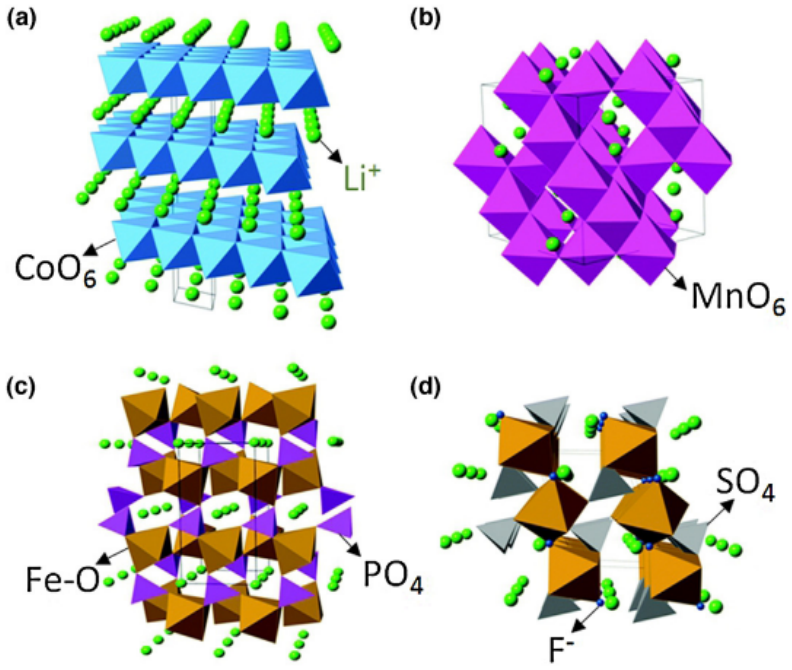



**Figura 2.2:** Strutture cristalline per l'intercalazione: (a) layered (LCO), (b) spinello (LMO), (c) olivina (LFP), (d) tavorite (LFSF) [11]

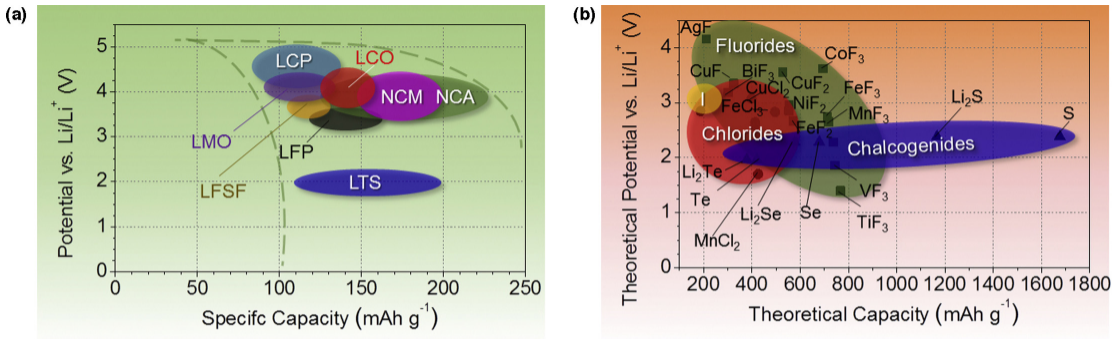



**Figura 2.3:** Capacità specifiche e potenziali di scarica dei principali materiali attivi catodici: (a) composti ad intercalazione (valori sperimentali), (b) composti a conversione (valori teorici) [11]

causando cortocircuiti interni e limitando la vita utile della cella a pochi cicli di carica e scarica. Per tal motivo, sono stati sostituiti con materiali che consentano l'intercalazione degli ioni, alcuni esempi sono raffigurati in Fig. 2.4. I materiali carboniosi quali grafite e "hard carbons" sono stati fondamentali per favorire la produzione su scala industriale e, tuttora, dominano il mercato anodico con un

potenziale di 0-0.3 V rispetto al litio metallico. Il loro funzionamento si basa sulla capacità degli ioni litio di intercalarsi all'interno di questi materiali. In particolare, gli ioni $Li^+$ riescono ad inserirsi in maniera reversibile tra due piani della grafite con un rapporto di 1:6 con gli atomi di carbonio del reticolo. Inoltre, questi materiali garantiscono ottima durata ciclica aumentando la vita di utilizzo della cella, ridotto costo economico, elevata conducibilità elettrica e solida stabilità strutturale legata alla scarsa variazione di volume a cui va incontro l'elettrodo durante i processi di carica e scarica. Sono in grado di garantire un'ottima capacità gravimetrica, mentre quella volumetrica è leggermente inferiore. La grafite è composta da piani ordinati che permette una migliore intercalazione, riuscendo a raggiungere valori di capacità simili a quelli teorici, che, tuttavia, comporta un'elevata tendenza all'esfoliazione e un'alta reattività nella formazione di uno strato passivante causato dalla decomposizione dell'elettrolita durante i primi cicli di funzionamente della batteria, definito come Solid Electrolyte Interphase (SEI). Per limitare le reazioni superficiali di questo materiale e l'inserimento di ioni diversi rispetto al litio, Kamali e Fray [12] hanno studiato l'impiego di un rivestimento di carbonio amorfo per proteggere l'estremità dei piani carboniosi dall'elettrolita. Alternativamente, gli hard carbons presentano una struttura con piccoli domini grafitici locali aggregati in disordinatamente che diminuiscono la reattività superficiale. Inoltre, si ha la formazione di cavità all'interno della struttura con ponti tra un dominio e l'altro, permettono un fenomeno di assorbimento degli ioni litio e garantiscono una maggiore robustezza strutturale e una capacità gravimetrica superiore a quella teorica. Però, la superficie totale esposta all'elettrolita aumenta e, di conseguenza, anche la formazione del SEI. Ulteriori tipologie di anodi sono basate sull'ossido di litio e titanio ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) che, nonostante operi a differenze di potenziali inferiori e garantisca una minore capacità, garantisce un'ottima resistenza alla temperatura, un'alta velocità di carica e scarica e uno scarso deterioramento dopo lunghe ciclazioni. Avendo un potenziale elevato, la differenza a cui lavora la cella è ridotta, riducendo di conseguenza la formazione del SEI e di dendriti. Nonostante ciò, ha comunque la tendenza a reagire superficialmente con l'elettrolita causando la formazione di gas. Dal punto di vista strutturale, questo materiale presenta una variazione volumetrica estremamente ridotta durante i cicli di carica e scarica ($\simeq {}_0\mathring{u}_2\%$) [13]. Oltre ai materiali che favoriscono l'intercalazione degli ioni $Li^+$ all'interno del loro reticolo cristallino, esistono altre tipologie che reagiscono cambiando la propria struttura tramite conversione o alligazione. I materiali che vanno incontro alla prima tipologia di processo sono, generalmente, ossidi in cui viene formato $LiO_2$, aumentando la stabilità volumica. Questa soluzione porta però con se problemi legati all'aggregazione dei materiali e un'alta perdita irreversibile di capacità tra un ciclo e l'altro. Nella seconda categoria, invece, gli elementi reagiscono direttamente con il litio formando delle leghe. Questi materiali consentono di ottenere elevate capacità volumetriche e gravimetriche, tuttavia la

variazione di volume tra le fasi è molto pronunciata portando ad un altissimo tasso di deterioramento delle particelle e del SEI, rendendo tali materiali un'opzione poco praticabile. Tra i materiali più studiati troviamo il silicio a cui seguono Sn,Zn,Cd e Pb. In Fig. 2.5 sono riassunte le principali tipologie di materiali utilizzati per l'anodo, riportando la capacità specifica e la differenza di potenziale a cui operano.

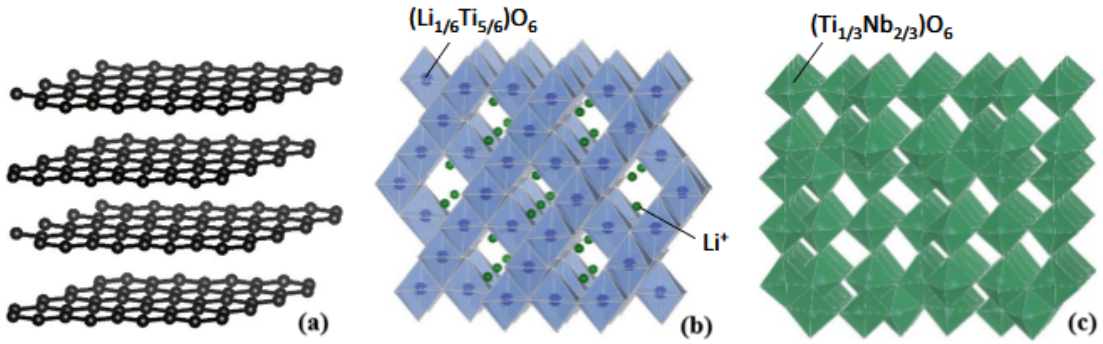



**Figura 2.4:** Strutture cristalline per l'intercalazione: (a) Grafite, (b) $Li(Li_{1/3}Ti_{2/3})O_4$ , (c) $TiNb_2O_7$ [8]

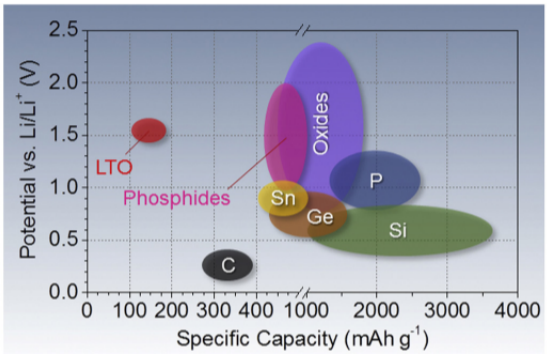



**Figura 2.5:** Capacità specifiche e potenziali di scarica sperimentali delle principali tipologie di anodo [11]

### 2.1.3 Elettrolita

Durante i processi di carica e scarica c'è un passaggio continuo di ioni $Li^+$ dal catodo all'anodo, diventa perciò fondamentale trovare un medium che ne consenta il passaggio alle migliori condizioni possibili. Esistono due tipologie di batterie che vengono classificate in base allo stato fisico dell'elettrolita utilizzato in batterie allo stato solido e batterie con elettrolita liquido. La soluzione maggiormente diffusa

consiste nell'utilizzo di un elettrolita liquido con un'elevata conduzione per gli ioni litio. Le caratteristiche di questo elemento influenzano direttamente molti aspetti. In primo luogo, la resistenza interna della batteria: maggiore è l'energia che gli ioni devono dissipare per migrare da un elettrodo all'altro, maggiore sarà la quota di energia persa durante le fasi di utilizzo e ricarica della cella. Inoltre, la degradazione e le reazioni di questo liquido possono portare a limitazioni nella sicurezza degli accumulatori, conducendo a reazioni di runaway termico. Un aspetto importante è la stabilità elettrochimica dell'elettrolita che dipende dal suo potenziale di ossido riduzione rispetto a quello degli elettrodi. Nel caso in cui si operi a valori maggiori di quelli sopportati dal liquido, si andrebbe incontro a reazioni di degradazione. Operare in tale range risulta complicato a causa dei potenziali di ossido-riduzione di anodi e catodi, di conseguenza è comune che le condizioni operative a cui lavorano le celle risultino al di fuori della finestra di stabilità dell'elettrolita. Di conseguenza, reazioni indesiderate possono avvenire, in particolare all'anodo si ha la reazione dell'elettrolita con la superficie e la formazione del SEI che riduce ulteriori fenomeni di degradazione. Un esempio del SEI formato da due diversi solventi organici è riportato in Fig. 2.6. Questo strato protettivo favorisce il funzionamento della cella anche a potenziali al di fuori dalla finestra di stabilità dell'elettrolita. In misura minore, questo fenomeno può avvenire anche al catodo e prende il nome di CEI (Cathode Electrolyte Interphase).

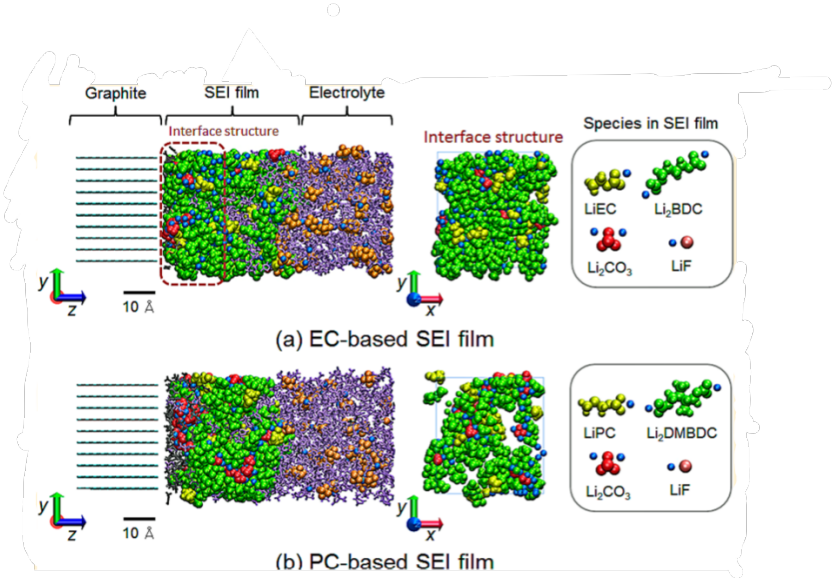



**Figura 2.6:** SEI layer formato da diversi solventi: (a) etilene carbonato (EC), (b) propilene carbonato (PC) [14]

Normalmente, l'elettrolita utilizzato è composto da uno o più solventi ed un sale di litio a cui vengono aggiunti degli additivi per migliorarne specifiche proprietà. Gli

elettroliti acquosi sfruttano l'elevata capacità dell'acqua di solubilizzare sali di litio ad alta concentrazione, formando gusci di solvatazione attorno agli ioni presenti in soluzione. Un esempio è rappresentato dall'impiego di elettrodi di $LiFePO_4$ in elettroliti acquosi, le cui cinetiche elettrochimiche e i cui aspetti termodinamici sono stati studiati in dettaglio da Hu et al. [15]. Tuttavia, al momento, la tipologia più utilizzata che permette di operare a differenze di potenziale maggiori prevede l'impiego di solventi di natura organica in cui vengono disciolti sali di litio. Il solvente costituisce circa l'80% del peso totale dell'elettrolita [16], rendendo quindi la sua scelta determinante per le prestazioni della cella. Deve possedere un'elevata costante dielettrica e la capacità di solubilizzare i sali di litio, una bassa viscosità per favorire la migrazione ionica, nonché una buona stabilità chimica all'interfaccia con il catodo e l'anodo. Dal punto di vista termico, è necessario un basso punto di fusione, per garantire il funzionamento a basse temperature, e un elevato punto di ebollizione e di flash point, per evitare fenomeni di gassificazione. In ambito industriale, si considerano inoltre parametri aggiuntivi come la tossicità e il costo di produzione. I solventi organici che meglio soddisfano tali requisiti e che hanno trovato la maggiore diffusione sono i carbonati ciclici, i carbonati lineari (o a catena aperta). I più utilizzati sono l'etilene carbonato (EC) e il propilene carbonato (PC) tra quelli ciclici, mentre nel caso dei composti a catena aperta il dimetil carbonato (DMC), il dietil carbonato (DEC) e l'etil-metil carbonato (EMC). Questa tipologia di solvente garantisce ottime performance ma presenta diverse problematiche dal punto di vista dell'infiammabilità, della decomposizione dell'elettrolita e dell'elevata reattività con le superfici di catodo e anodo portando in soluzione dei metalli di transizione. Spesso per migliorane gli aspetti fondamentali e mitigare i grossi difetti, vengono usati due solventi in miscela tra di loro. Tra le varie possibilità attualmente in fase di studio troviamo l'utilizzo di solfoni beta-fluorinati, approfonditi da Su et al. [17], i quali hanno dimostrato una migliore stabilità all'anodo e una ridotta dissoluzione dei metalli di transizione del catodo. Per incentivare il trasferimento ionico vengono sciolti all'interno del solvente dei sali di litio caratterizzati da un'alta solubilità, una facile dissociazione dello ione litio presente, ottima resistenza alle reazioni redox, scarsa reattività con i materiali attivi degli elettrodi e il solvente e, infine, un'elevata conduttività. Alcuni composti utilizzati e riportati in ordine di conducibilità decrescente sono: $LiAsF_6$,$LiPF_6$,$LiClO_4$,$LiBF_4$. È importante segnalare che $LIClO_4$ è fortemente ossidante e ciò lo rende prono a esplosioni e reazioni di runaway termico limitandone la sicurezza, mentre $LiAsF_6$ ha un elevata conduttività ed elevate prestazioni, ma il suo uso è limitato dalla tossicità intrinseca dell'arsenico. La maggior parte delle soluzioni elettrolitiche usa il $LiPF_6$ per le sue prestazioni elettrochimiche anche se risulta molto incline a reazioni di decomposizioni ed è molto instabile termicamente. La ricerca attualmente sta investigando, tra le possibili soluzioni, l'impiego di più di un sale all'interno della stessa soluzione per migliorare le caratteristiche e le performance termiche

delle soluzioni attuali. Ad esempio, Weber et al. [18] hanno approfondito l'uso congiunto di LiDFOB/$LiBF_4$ trovando promettenti risultati. Nella produzione odierna le soluzioni di sali e solventi non soddisfano con le loro proprietà le esigenze industriali; con l'intento di ottenere prestazioni migliori, vengono aggiunti alla soluzione una serie di composti chiamati additivi che vanno a migliorarne una o più proprietà. Il primo ambito di utilizzo è per favorire la formazione del SEI e del CEI che fungono da strati conduttivi e protettivi degli elettrodi, evitando il contatto diretto dell'elettrolita che reagirebbe con la loro superficie. Tra gli additivi per la costruzione del film protettivo troviamo l'anisolo o i suoi derivati alogenati [19]. Esistono anche degli additivi volti a migliorare la conduttività ionica delle soluzioni, riducendo la resistenza della cella; tra questi sono stati ottenuti buoni risultati con l'utilizzo di LiFSI in determinati elettroliti a bassa conduttività basati sui sali di imide. Per migliorare la sicurezza nell'utilizzo delle batterie viene addizionata una classe capace di rallentare e inibire l'inizio di reazioni di combustione o esplosione che possono avvenire in caso di errato utilizzo o surriscaldamento. L'elettrolita è infatti la prima causa dell'instabilità termica di una batteria vista la sua natura infiammabile, le condizioni di temperatura e la differenza di potenziale a cui viene utilizzato. Dagger et al. [20] hanno riscontrato che l'aggiunta di un 5% vol di etossi (pentafluoro) ciclotrifosfazene è sufficiente per ottenere un ottimo tempo di autospegnimento dell'elettrolita. Invece, Chen et al. [21] hanno studiato l'utilizzo di viniltrietossixylano (VTES) per reprimere l'infiammabilità degli elettroliti carbonati con ottime performance grazie alla formazione di un layer stabile sugli elettrodi. La presenza di acqua e acido fluoridrico all'interno della cella in piccole quantità sono utili per la formazione del SEI. Una loro presenza in eccesso però porta ad una successiva distruzione di questo layer protettivo e alla decomposizione del sale di $LiPF_6$. L'introduzione di carbonato di calcio invece viene usata per reagire con l'HF e ridurne gli eccessi, composti a base di alcano-diimmina formano dei legami idrogeno deboli con l'acqua limitando la produzione di ulteriore acido fluoridico. Per evitare le problematiche legate all'utilizzo di elettroliti liquidi si sta lentamente cercando di introdurre l'utilizzo delle batterie allo stato semisolido, in cui l'elettrolità è assorbito in un solido o in un gel, garantendo una maggiore sicurezza. Un ulteriore miglioramento, che porterebbe ad un incremento importante nelle prestazioni della cella, risiede nello sviluppo di batterie allo stato solido. Tali sistemi sono caratterizzati dalla completa sostituzione dell'elettrolita liquido e del separatore con una specifica matrice solida capace di far diffondere attraverso essa gli ioni, consentendo di ridurre problematiche di sicurezza e utilizzare il litio metallico come anodo raggiungendo densità energetiche maggiori.

### 2.1.4 Separatore

All'interno della batteria, il separatore assume un ruolo completamente diverso rispetto gli altri componenti; infatti, non partecipa alla reazione ma ha la fondamentale funzione di separare meccanicamente i due elettrodi. Un eventuale contatto tra catodo e anodo porterebbe ad un cortocircuito e, a sua volta, a reazioni termiche esplosive rendendolo un elemento chiave nella determinazione della sicurezza della batteria. La scelta del separatore adatto necessita di una accurata valutazione di diverse caratteristiche: la stabilità chimica, la bagnabilità, lo spessore, la porosità, la permeabilità, la robustezza meccanica e la struttura dei pori. Essendo un elemento sottoposto continuamente a condizioni di reazioni estreme, il separatore deve garantire una scarsa reattività con gli altri materiali della cella per evitare degradazione e reazioni indesiderate. La capacità di trasportare ioni da un lato all'altro dipende direttamente dalla sua porosità e tortuosità, incrementando notevolmente l'energia necessaria per il trasporto e la resistenza della batteria nel caso in cui tali proprietà ostacolino la diffusione degli ioni litio. Si tende ad usare elementi con una porosità superiore al 40% e con pori più piccoli di $1\mu m$ per evitare che eventuali particelle di catodo o anodo possano attraversarlo [22]. Durante le fasi di montaggio viene sottoposto a grandi stress meccanici e durante il suo ciclo vita è costantemente sottoposto all'azione delle dendriti che si formano e che tendono a perforarlo. Per evitare la lacerazione e il successivo cortocircuito, il materiale scelto deve garantire un'elevata resistenza alla manipolazione e alla perforazione. Queste caratteristiche sono direttamente influenzabili dallo spessore e dalla porosità del materiale; per elevate porosità aumenta la probabilità di lacerazione, mentre per spessori maggiori si migliora la sicurezza a discapito di un aumento del volume totale della cella. Questi fattori sono legati anche alla dilatazione termica del separatore, dovuti all'ampio range a cui può operare una batteria e alla tenuta che esso deve garantire; lo standard è di avere una variazione inferiore al 5% dopo 60 minuti a 90°C [23]. Per evitare che ci siano zone in cui il flusso di ioni sia maggiore rispetto ad altre, favorendo la formazione di dendriti, è necessario che il materiale sia il più omogeneo possibile, sia per quanto riguarda la morfologia superficiale che per la distribuzione dimensionale dei pori. Infine, l'ultima caratteristica fondamentale è la permeabilità: infatti, il processo di diffusione degli ioni attraverso il separatore, dipende dalla presenza in esso dell'elettrolita e, di conseguenza, la capacità del separatore di impregnarsi con esso influenza direttamente la resistenza e le prestazioni della batteria. Per valutare quest'ultimo parametro, viene usato il numero di MacMullin, il quale indica il rapporto tra la resistenza che si ha con il solo elettrolita e quella ottenuta quando è impregnato nel separatore. Tipicamente vengono ritenuti accettabili valori intorno a 8. Per soddisfare queste caratteristiche, la scelta più frequente è l'utilizzo di film polimerici appositamente progettati e brevettati. In questo modo si ottengono delle membrane microporose tipicamente

a base di polipropilene o polietilene [24], le cui caratteristiche cambiano in base al metodo di produzione scelto. In particolare, per processi svolti in condizioni prive di umidità si può optare per polimeri in forma cristallina; in caso contrario,è più conveniente l'impiego di strutture amorfe. Le membrane polimeriche mostrano un'ottima tenuta meccanica in compressione quando sono presenti fenomeni di espansione degli elettrodi e un'elevata resistenza alla perforazione da parte delle dendriti. Risultano inerti dal punto di vista chimico ma con una scarsa stabilità termica e una bassa permeabilità dell'elettrolita [25]. Al fine di migliorare la permeabilità delle membrane, sono stati sviluppati dei separatori con inclusioni ceramiche che facilitano il passaggio ionico grazie all'affinità tra la loro superfice e l'elettrolita. Nonostante le ottime performance riscontrate da questa tipologia di separatore, il suo impiego non ha trovato ampia diffusione a causa della limitata resistenza meccanica, della possibile formazione di particelle ceramiche dovuta al deterioramento del materiale e del significativo aumento del peso complessivo del sistema. Un'altra gamma di separatori viene prodotta in lana di vetro, composti cioè da un insieme di fibre disposte in maniera casuale o ordinata unite tra di loro, che possono essere in poliestere, poliammidi e poliimmide. Hanno un'eccellente conducibilità ionica legata alla loro bagnabilità e alla loro porosità a discapito però di una scarsa stabilità meccanica.

## 2.2 Sintesi

Il processo di produzione di una batteria inizia con la preparazione del materiale attivo catodico a partire dai rispettivi precursori tramite un processo di calcinazione ad elevate temperature, con l'obiettivo di ottenere un'adeguata struttura cristallina. Il materiale ottenuto deve rispettare elevati standard in termini di purezza, dimensione e forma delle particelle. In questa fase sono compresi anche trattamenti superficiali delle particelle ottenute, come il carboncoating per migliorarne la conducibilità o il dopaggio con altri elementi. Ottenuto il materiale catodico, viene miscelato con un agente conduttivo per migliorarne la conduttività elettronica e un agente strutturante (binder) che serve a mantenere coese le particelle tra di loro e con il collettore di corrente. Come collettore dell'elettrodo positivo si utilizza dell'alluminio con il necessario grado di purezza. Come polvere conduttiva si possono usare diversi carboni con area superficiale e porosità differenti. Per il binder vengono scelti dei polimeri, il più usato è il polivinilidenfluoruro (PVdF), il quale deve essere preventivamente solubilizzato in del n-metil-pirrolidone (NMP) nella fase di miscelazione delle componenti dello slurry. Tale solvente è tossico, cancerogeno, mutageno e teratogeno. Nello sviluppo di nuove tecnologie si stanno studiando e diffondendo binder differenti che risultino utilizzabili con soluzioni acquose. Dal contatto tra le particelle di materiale catodico e l'agente conduttivo

riescono così a fluire gli elettroni, mentre le porosità presenti consentono all'elettrolita di entrare a contatto con la superficie attiva. L'ottimizzazione della dimensione delle particelle e del rapporto in peso tra i composti presenti è un aspetto fondamentale per migliorare il trasporto di elettroni e garantire la migrazione degli ioni litio e la loro diffusione nel materiale attivo da e verso i siti di intercalazione. Solitamente questi tre composti vengono mescolati per creare uno slurry. La pasta catodica così ottenuta viene stesa su un foglio in alluminio in maniera continua grazie a dei rulli che ne determinano lo spessore. Successivamente viene sottoposto un processo di asciugatura per eliminare il solvente presente e le tracce di umidità adsorbita. In questa fase tipicamente si cerca di recuperare il solvente evaporato per ridurne il costo e per evitare dispersioni che potrebbero nuocere alla salute. Segue la calandratura dove, tramite l'azione della pressione esercitata da due cilindri in cui si fanno passare i fogli essicati, vengono migliorate le condizioni del catodo. L'effetto voluto è quello di riduzione della porosità da i livelli più elevati a livelli ideali, la riduzione dello spessore dello strato attivo ed un incremento del contatto tra le particelle di materiale e tra quest'ulime e lo strato conduttivo di alluminio. I fogli vengono poi tagliati longitudinalmente in dimensioni più piccole in funzione della configurazione della cella che vogliamo ottenere. Parallelamente, un'altra linea prepara uno slurry col materiale attivo dell'anodo, un binder e un agente conduttivo. La pasta anodica viene quindi stesa su un foglio di rame, a differenza del catodo; dopodiché seguono i processi di asciugatura, calandratura e taglio. Una volta preparati e tagliati i due fogli si accoppiano con il separatore ed, infine, si assemblala cella inserendoli all'interno del case. Esistono tre tipologie diverse di batterie in base alla forma tridimensionale utilizzata (rappresentate in Fig. 2.7, ciascuna ha una conformazione e assemblaggio diversa. Nel caso in cui i fogli degli elettrodi vengano arrotolati su sé stessi, possiamo ottenere una forma cilindrica. Impilandoli semplicemente o ripiegandoli su se stessi (z-fold) e appiattendoli si possono ottenere celle prismatiche e pouch. In queste ultime, il rivestimento in metallo è sostituito da due fogli in plastica-alluminio diminuendone fortemente il peso ma anche la durata. Una volta riempito il case si passa ad una fase di asciugatura a bassa pressione per la rimozione di tutte le sostanze volatili ancora presenti, in particolare l'‘umidità residua. Questo step viene eseguito a monte dell'inserimento dell'elettrolita, il quale avviene sottovuoto per evitare contaminazioni. La produzione si conclude quindi con la chiusura della cella. Le celle pouch e prismatiche vengono sigillate tramite saldatura laser, mentre quelle cilindriche per crimpatura. Successivamente, le celle vanno incontro ad un processo di formazione in cui sono soggette al passaggio di un'intensità di corrente normalmente molto bassa. L'obbiettivo di questa fase è quello di far reagire l'elettrolita e gli additivi presenti al suo interno per formare il SEI e il CEI, fondamentali per il funzionamento della cella. Prima di essere commercializzata, la batteria viene sottoposta ad un periodo di aging in cui viene tenuta a riposo e monitorata. Lo scopo è quello di stabilizzare chimicamente le celle

e scartare quelle che non rispettano gli standard desiderati di capacità, autoscarica e resistenza interna. Le batterie così ottenute possono essere collegate tra più unità per costruire pacchi batterie tali da raggiungere le specifiche necessarie in base all'applicazione desiderata.

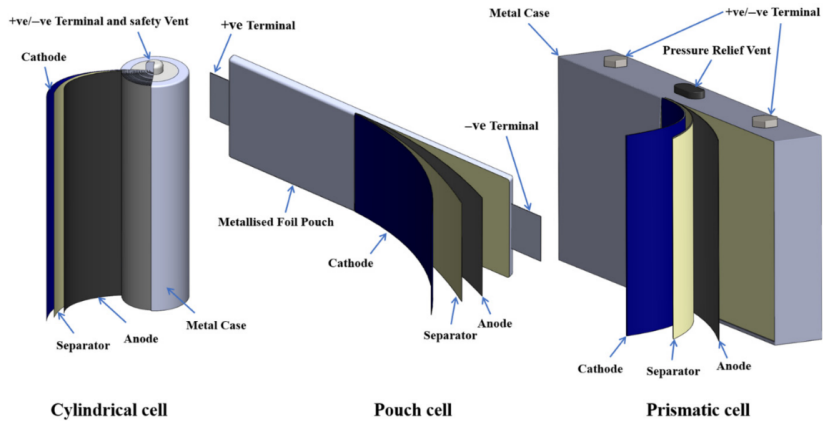



**Figura 2.7:** Formati delle batterie in commercio

## 2.3 Riciclo

La crescente diffusione delle batterie a ioni di litio come tecnologia di accumulo energetico porta con sé l'ulteriore sfida della gestione del loro fine vita. Tipicamente, sono composte dal catodo per il 25-30% del loro peso, a cui segue l'anodo per il 15-30% l'involucro della cella per il 18% l'elettrolita per il 10-15% e il separatore con il 3-4% [26]. Ciascuna parte è costituita da materiali diversi, rendendo complicata la separazione ed il recupero di ciascuno di essi. Come approfondito in questo capitolo, la produzione dei diversi componenti di una batteria si fonda su materiali ad alto valore economico e con un alto impatto ambientale. Secondo Akhmetov et al. [27], il 75% del costo sostenuto è dovuto solo ai materiali, di cui il 50% legati alla produzione del materiale catodico. Come riportato da Xu et al. [28], le proiezioni sulla domanda futura di questi materiali prevedono un'ulteriore crescita. Si prevede che la richiesta di litio possa incrementare da $0.035 \cdot 10^6$t nel 2020 a $0.62\text{-}0.77 \cdot 10^6$t nel 2050, mentre quella di cobalto da $0.13 \cdot 10^6$t a $0.25\text{-}0.62 \cdot 10^6$t nello stesso arco temporale. Tali previsioni porteranno ad un aumento dei prezzi di approvvigionamento, amplificando le problematiche di una catena produttiva già fragile. Incentivare l'utilizzo di materie prime derivanti da processi di riciclo risulta essere fondamentale per ovviare a tali criticità. È stato stimato che, grazie al riciclo dei metalli all'interno delle LIB, si possa raggiungere una riduzione di oltre il 13% del costo di produzione per kWh, rendendo il loro uso più accessibile

e competitivo [29]. Materiali come cobalto, litio, nichel e manganese, utilizzati per la produzione dei catodi, sono molto impattanti anche da un punto di vista ambientale. Nello studio di life cycle assessment di Yang et al. [30], si riporta che il 40% delle emissioni per produrre un veicolo elettrico sono attribuibili alle sole LIBs, in particolare ad estrazione e raffinazione dei metalli che le compongono. Queste fasi del processo comportano l'utilizzo di grandi quantità di energia e di sostanze nocive. Al-Asheh et al. [31] hanno stimato che per produrre un kg di un catodo LFP, partendo dall'estrazione delle materie prime, siano necessari 36 MJ di energia, nove volte di più rispetto alla stessa batteria prodotta con materiali riciclati. Inoltre, Larcher e Tarascon [32] riportano che per ottenere una tonnellata di litio riciclato, sono sufficienti 28 tonnellate di batterie esauste, mentre partendo da minerali di litio ne servirebbero 250 e 750 sono necessarie utilizzando le salamoie. Un'ulteriore criticità è legata alle poche zone in cui è possibile estrarre tali materiali, esponendo l'intera filiera a rischi geopolitici che ne minano la stabilità. La produzione di litio dipende prevalentemente da tre stati: l'Australia per il 53% il Chile per il 32% e la China per il 13%Il cobalto presenta una situazione ancora più critica, con il 73% della produzione che dipende esclusivamente dalla Repubblica Democratica del Congo [33]. La sua estrazione avviene spesso in condizioni di grave sfruttamento della forza lavoro, includendo la manodopera minorile, con esposizione a sostanze cancerogene e gravi conseguenze per la salute delle popolazioni locali e per l'ambiente circostante. Lo step successivo, legato alla raffinazione, è quasi esclusivamente controllato dalla Cina, che ha usato più volte la fornitura di questi materiali come un'arma economica nei confronti degli altri stati, limitandone l'export. Migliorando l'attuale filiera di riciclo delle LIBs, oltre a ridurre l'impatto economico, sociale ed ambientale, si riuscirebbe anche a mitigare i fattori di rischio geopolitico, rendendo le aziende produttrici più indipendenti. Chen et al. [34] hanno stimato che nel 2039, sviluppando un sistema chiuso di recupero e riutilizzo del cobalto presente all'interno delle LIBs, si riesca a coprire tra il 45.1% e il 59.3% della richiesta del mercato. Per il riciclo esistono differenti tecniche; le più sviluppate a livello industriale sono i processi pirometallurgico e idrometallurgico, mentre processi come il bioleaching e il recupero diretto sono scenari molto promettenti ma ancora limitati ad una scala di laboratorio. La distribuzione geografica degli impianti di recupero risulta fortemente concentrata nei paesi maggiormente sviluppati, tra cui spicca la Cina. A questa si affianca l'Europa, che ha registrato una crescita significativa del settore, trainata dall'impulso regolatorio. Infatti, nel Regolamento UE 2023/1542 viene introdotto l'obbligo di incorporare una quota minima di materiale riciclato in ciascun nuovo pacco batteria. Nella Fig. 2.8 viene riassunta la produzione di batterie partendo da materie prime vergini e seguendo diversi percorsi di riciclo attualmente disponibili. In Tabella 2.1 sono riportate le principali aziende di riciclo delle LIBs esauste nel mondo.

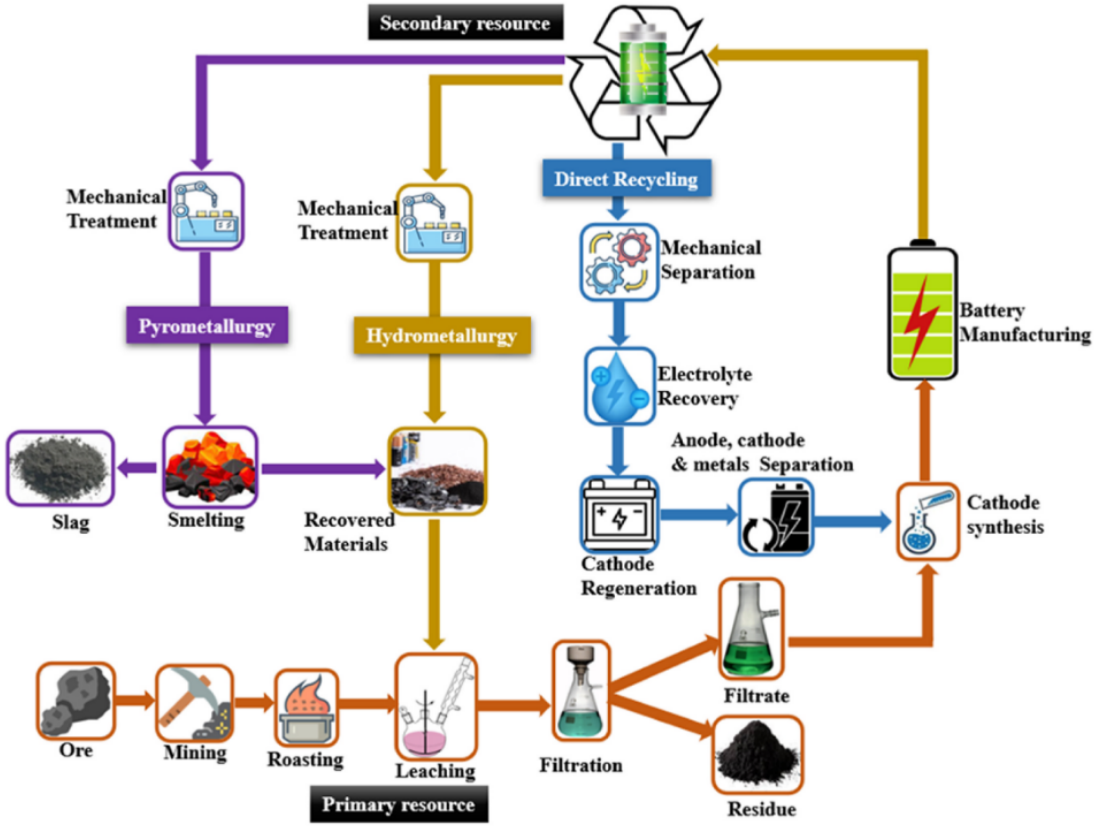



**Figura 2.8:** Schema dei trattamenti partendo da materia prima e da riciclo [35]

### 2.3.1 Pretrattamenti

Prima di essere avviata ai processi di riciclo veri e propri, ogni batteria esausta deve essere sottoposta a una serie di operazioni preliminari finalizzate a renderla sicura dal punto di vista chimico-fisico e a incrementare la concentrazione dei materiali ad alto valore aggiunto. Tali pretrattamenti si articolano in tre fasi principali: la separazione, la scarica controllata e i trattamenti meccanici e termici.

#### Separazione

Negli impianti di riciclo, il flusso di batterie in ingresso è tipicamente eterogeneo, comprendendo sistemi al piombo-acido, al nichel-metallo idruro e alle diverse chimiche degli ioni di litio. Una fase critica consiste quindi nella corretta separazione e identificazione delle celle in base alla loro tipologia chimica, poiché ciascuna richiede un trattamento differente. In tale contesto, l'Unione Europea ha recentemente introdotto l'obbligo del passaporto digitale della batteria, uno strumento

**Tabella 2.1:** Aziende di riciclo LIBs al 2025 [35]

| Azienda | Stato | Processo | Purificazione | Capacità (ton/anno) |
|---|---|---|---|---|
| Umicore | Belgio | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 7000 |
| Xstrata | Svizzera | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 7000 |
| Sung Eel Hi Tec | Sud Corea | Idrometallurgico | - | 56000 |
| Accurec | Germania | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 6000 |
| SNAM | Francia | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 300 |
| Inmetco | USA | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 6000 |
| Sony & Sumitomo | Giappone | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 150 |
| X Nippon Mining and Metals | Giappone | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 5000 |
| Accurec-Recicling GMbH | Germania | Idrometallurgico | - | 6000 |
| Glencore plc | Canada Norvegia | Pirometallurgico | Idrometallurgico | 7000 |
| Green Eco-manufacture Hi-tec Co. | Cina | Idrometallurgico | - | 20000 |

che consente di tracciare in modo standardizzato sia la storia del ciclo di vita sia la composizione di ciascun sistema di accumulo, facilitandone il corretto avvio al recupero

### Scarica controllata

Le LIBs esauste presentano mediamente una carica residua compresa tra lo 0% e il 40% [36], condizione che costituisce un rischio concreto per le persone e per l'impianto stesso. Per tale motivo, una fase di scarica completa diventa un passaggio fondamentale ed obbligatorio per evitare fenomeni di corrosione, corto circuiti ed esplosioni. Tramite un processo fisico, collegando le batterie ad una resistenza esterna, si riescono ad ottenere buoni risultati a discapito di tempi operativi elevati. Un'altra possibilità è quella di lavorare a temperature criogeniche, più basse di quelle di volatilizzazione dei gas esplosivi presenti al loro interno, evitando i fenomeni di runaway termici. Tuttavia, l'utilizzo eccessivo di gas inerti rende questa tecnica poco conveniente dal punto di vista economico. A livello industriale, l'opzione maggiormente adottata consiste nell'immersione all'interno di una soluzione salina che ne permetta la scarica in ambiente controllato e in atmosfera inerte. Molto diffuso è l'utilizzo di una soluzione acquosa di NaCl, data la facile reperibilità, nonostante il $Cl^-$ favorisca la corrosione degli involucri metallici e la fuoriuscita dell'elettrolita [37].

### Pretrattamenti meccanici

Ultimata la messa in sicurezza, i pacchi batteria vengono smontati e le singole celle avviate a una sequenza di operazioni meccaniche con l'obiettivo di aumentare la concentrazione dei metalli a maggior valore aggiunto, rimuovendo impurezze come alluminio e rame presenti nel case esterno e nei collettori di corrente. In questa fase non viene seguito un percorso sempre identico, ma è un susseguirsi di più fasi di triturazione seguite da separazioni con setacci, separatori magnetici e separatori per flottazione. Li et al. [37] riportano che, nonostante l'efficienza di questa fase sia eccellente e si raggiunga un elevato grado di separazione, la presenza di una varietà mista nella composizione delle batterie e l'effetto legante del binder rendono impossibile ottenere una purezza adeguata. Lo scopo è quello di ottenere una polvere fine denominata "black mass" composta principalmente dai materiali attivi di catodo e anodo, che verrà successivamente inviata ad ulteriori fasi di purificazione.

### Pretrattamenti termici

La polvere così ottenuta presenta ancora delle impurezze di natura organica come il binder polimerico, il carbon black, la grafite e l'elettrolita. Per rimuoverle, il materiale viene dapprima riscaldato fino a raggiungere la temperatura di evaporazione dell'elettrolita, generalmente inferiore ai 300 °C [38], consentendone il recupero per condensazione. Successivamente, si riscalda fino a raggiungere un range tra i 400°C e i 600°C per decomporre termicamente il resto delle sostanze carboniose

rimaste; tale processo deve avvenire in assenza di ossigeno data l'elevata reattività del litio [35]. Un aspetto critico di questa fase è la possibile formazione di fluoruro di idrogeno (HF) in presenza di fluoruro di polivinilidene (PVdF), utilizzato come binder, sostanza particolarmente pericolosa. Per evitarlo Wang et al. [39] hanno investigato l'utilizzo di ossido di calcio (CaO), il quale ha l'effetto di ridurre leggermente la temperatura di esercizio e di assorbire l'HF prodotto.

### 2.3.2 Processo Pirometallurgico

L'utilizzo di tecniche pirometallurgiche ha suscitato grande interesse, diffondendosi su larga scala come valida opzione per il riciclaggio delle batterie agli ioni di litio esauste, grazie alla possibilità di lavorare con elevati volumi ed eterogeneità dei materiali in ingresso, ottenendo prodotti di alta qualità. Si tratta di una tecnica articolata in più fasi, le cui condizioni operative variano in funzione della temperatura, del tempo di residenza e dell'atmosfera gassosa impiegata; tuttavia, i diversi processi seguono uno schema generale comune basato sulle fasi di arrostimento e fusione. L'obiettivo è utilizzare elevate temperature per bruciare tutte le componenti organiche come binder, plastiche ed elettrolita e, successivamente, fondere i metalli preziosi operando a 1500°C [35]. Dalla fornace si ottengono tre output di processo: una corrente gassosa che deve essere trattata, una lega che contiene metalli (nichel, cobalto e rame) e delle scorie (slag) ricche di litio e manganese. Per separare i metalli presenti nelle due fasi solide è necessario un ulteriore step di purificazione tramite processi idrometallurgici. In questa tipologia di impianti si riesce a minimizzare l'utilizzo di pretrattamenti, rendendolo vantaggioso anche per piccoli flussi in ingresso; tuttavia, si hanno una serie di problematiche legate alla tossicità dei gas in uscita e alla perdita di litio e alluminio durante il processo. Recenti studi puntano a migliorare questi aspetti tramite l'arrostimento per riduzione carbotermica, l'arrostimento assistito da sali o l'utilizzo diretto del carbonio e dell'alluminio presenti nella batteria per ridurre i metalli tramite l'impiego di microonde. Nel primo caso viene inserita all'interno della fornace una fonte di carbonio (carbone o coke) che ha lo scopo di ridurre gli ossidi dei metalli di transizione nel loro stato a bassa valenza per facilitare il successivo recupero tramite lisciviazione. Li et al. [40] hanno analizzato l'utilizzo di black mass da LCO e grafite esposti ad una temperatura di 1000°C in atmosfera inerte di azoto per 30 minuti, dimostrando un incremento notevole del grado di recupero tramite separazione magnetica. Ulteriori ricerche, portate avanti da Fu et al. [41], hanno esplorato l'utilizzo di microonde per la riduzione carbotermica, sfruttando la grafite intrinseca della cella, notando come tale tecnica abbia portato alla formazione di $Li_2CO_2$, sale poco solubile che riduce notevolmente il recupero totale di litio. L'utilizzo di sali, inseriti all'interno della fornace come agenti riducenti, porta alla formazione dei corrispettivi sali dei metalli di transizione che sono solubili in acqua. Per far avvenire la riduzione, in

base al reagente utilizzato, si può parlare di clorazione, solfonazione e nitrazione. Nel processo di tostatura con clorazione si sono avuti buoni risultati utilizzando NaCl,$AlCl_3$ e $CaCl_2$. Srinivasan et al. [42] hanno usato Cl come agente riducente per 90 minuti a 900°C, recuperando tutti i metalli presenti. L'utilizzo di tecniche pirometallurgiche ha suscitato grande interesse, diffondendosi su larga scala come valida opzione per il riciclaggio delle batterie agli ioni di litio esauste, grazie alla possibilità di lavorare con elevati volumi ed eterogeneità dei materiali in ingresso, ottenendo prodotti di alta qualità. Si tratta di una tecnica articolata in più fasi, le cui condizioni operative variano in funzione della temperatura, del tempo di residenza e dell'atmosfera gassosa impiegata; tuttavia, i diversi processi seguono uno schema generale comune basato sulle fasi di "roasting" e fusione. L'obiettivo è utilizzare elevate temperature per bruciare tutte le componenti organiche come binder, plastiche ed elettrolita e, successivamente, fondere i metalli preziosi operando a 1500°C [35]. Dalla fornace si ottengono tre output di processo: una corrente gassosa che deve essere trattata, una lega che contiene metalli (nichel, cobalto e rame) e delle scorie (slag) ricche di litio e manganese. Per separare i metalli presenti nelle due fasi solide è necessario un ulteriore step di purificazione tramite processi idrometallurgici. In questa tipologia di impianti si riesce a minimizzare l'utilizzo di pretrattamenti, rendendolo vantaggioso anche per piccoli flussi in ingresso; tuttavia, si hanno una serie di problematiche legate alla tossicità dei gas in uscita e alla perdita di litio e alluminio durante il processo. Recenti studi puntano a migliorare questi aspetti tramite "roasting" per riduzione carbotermica, assistito da sali o l'utilizzo diretto del carbonio e dell'alluminio presenti nella batteria per ridurre i metalli tramite l'impiego di microonde. Nel primo caso viene inserita all'interno della fornace una fonte di carbonio (carbone o coke) che ha lo scopo di ridurre gli ossidi dei metalli di transizione nel loro stato a bassa valenza per facilitare il successivo recupero tramite lisciviazione. Li et al. [40] hanno analizzato l'utilizzo di black mass da LCO e grafite esposti ad una temperatura di 1000°C in atmosfera inerte di azoto per 30 minuti, dimostrando un incremento notevole del grado di recupero tramite separazione magnetica. Ulteriori ricerche, portate avanti da Fu et al. [41], hanno esplorato l'utilizzo di microonde per la riduzione carbotermica, sfruttando la grafite intrinseca della cella, notando come tale tecnica abbia portato alla formazione di $Li_2CO_2$, sale poco solubile che riduce notevolmente il recupero totale di litio. L'utilizzo di sali, inseriti all'interno della fornace come agenti riducenti, porta alla formazione dei corrispettivi sali dei metalli di transizione che sono solubili in acqua. Per far avvenire la riduzione, in base al reagente utilizzato, si può parlare di clorazione, solfonazione e nitrazione. Nel processo con clorazione si sono avuti buoni risultati utilizzando NaCl,$AlCl_3$ e $CaCl_2$. Srinivasan et al. [42] hanno usato Cl come agente riducente per 90 minuti a 900°C, recuperando tutti i metalli presenti. In conclusione, la pirometallurgia consente di avere un processo collaudato, che permette di gestire flussi diversi di batterie e largamente

diffuso. Tuttavia, risulta penalizzato dalla produzione di gas con inquinanti molto pericolosi e l'utilizzo di un elevata quantità di energia per mantenere la temperatura all'interno della fornace, riducendo di poco l'impatto ambientale rispetto a quello della produzione da materia prima vergine.

### 2.3.3 Processo Idrometallurgico

Il processo idrometallurgico risulta, al momento, la soluzione più adottata a livello internazionale grazie al vantaggio di estrarre i metalli presenti utilizzando una soluzione acquosa, minimizzando l'utilizzo di energia, l'impronta ambientale e il costo del processo. Il trattamento idrometallurgico risulta comunque complesso e sono necessari diversi passaggi; si inizia con una prima una fase di lisciviazione, seguita dalla separazione dei vari componenti e dal recupero dei metalli con valore aggiunto. A seguito dei pretrattamenti iniziali, la black mass viene inserita in una soluzione acida dove i metalli si solubilizzano passando dalla loro fase solida allo stato ionico nella fase liquida. In questa fase, sono largamente utilizzati gli acidi inorganici e, ultimamente, si sta diffondendo l'utilizzo di quelli organici. Gli acidi inorganici garantisco un'efficienza di leaching molto elevata: tra i migliori troviamo l'$H_2SO_4$,l'HCl,l'$H_3PO_4$ [37], la cui reazione con l'ossido metallico (MeO) si può rappresentare come: MeO(solido) + $H_2SO_4$ $\longrightarrow$ $MeSO_4$(soluzione) + $H_2O$. Per migliorare la resa di questo processo vengono spesso utilizzati anche dei riducenti, reagenti chimici capaci di ridurre il numero di ossidazione dei metalli presenti nella fase solida, aumentandone la solubilità. Il lavoro di Sun e Qiu [43] ci mostra come l'introduzione di acqua ossigenata migliori la resa del processo, raggiungendo un'efficienza nella solubilizzazione superiore al 99.9% sia per il litio che per il cobalto. Tuttavia, l'utilizzo di acidi inorganici porta alla corrosione delle apparecchiature e alla produzione di reflui tossici o contaminati, i quali necessitano di ulteriori processi di trattamento e gestione. Queste criticità gravano sul costo e sulla pericolosità di questo processo, comportando una frequente manutenzione e ulteriori spese di separazione e smaltimento. Con l'obbiettivo di trovare una soluzione più efficace e con un minore impatto ambientale, è stato approfondito l'impiego di acidi organici derivanti da microrganismi o piante. Gli acidi organici sono caratterizzati da una forza acida inferiore rispetto a quelli inorganici, ma garantiscono ottime rese grazie alla loro capacità di fungere da agenti chelanti dei metalli, favorendone la formazione di uno ione stabile [37]. Tra gli acidi più studiati troviamo l'acido citrico che in soluzione acquosa con agenti riducenti come l'acqua ossigenata o l'acido ascorbico ha dimostrato performance anche superiori rispetto agli acidi di forza maggiore [44]. Gao et al. [45] hanno studiato l'utilizzo di acido acetico e acqua ossigenata, riuscendo ad ottenere un'efficienza nella fase di lisciviazione superiore al 90% per tutti gli elementi di valore all'interno della black mass. L'utilizzo di ammoniaca è attualmente oggetto di studio, data la sua elevata selettività per cobalto e nickel

nella formazione di chelati in soluzione. Dopo la fase di estrazione, la fase liquida ottenuta viene separata dalle impurità rimaste, come grafite ed altri materiali inerti della cella, in modo da raggiungere un maggiore grado di purezza prima della fase di separazione dei vari metalli per la loro valorizzazione. Si possono utilizzare processi di estrazione, precipitazione o separazione per via elettrochimica, prima per rimuovere $Fe^{3+}/Fe^{2+}$,$Al^{3+}$e $Cu^{2+}$ e successivamente per ottenere i precursori per una nuova sintesi. Nel caso dell'estrazione, si sceglie un reagente che reagisca con specifici ioni formando dei complessi e segregando i metalli lisciviati da quelli che rappresentano delle impurezze. Per via elettrochimica si usa l'elettrodeposizione, un metodo efficiente in cui, basandosi sul potenziale standard di riduzione delle diverse specie chimiche, è possibile recuperare selettivamente i metalli. Il metodo più diffuso è l'utilizzo della precipitazione a stadi che si basa sulla diversa solubilità dei metalli al variare del pH della soluzione. Aggiungendo soluzioni basiche e ottimizzando con l'utilizzo di sostanze chelanti si abbassa l'acidità del sistema, ciascuno ione metallico raggiunta una determinata finestra di pH precipita e può essere separato. Le basi maggiormente utilizzate sono l'idrossido di sodio, l'ossalato di diammonio e il carbonato di sodio [46]. Questa tecnica permette di raggiungere ottime rese con un costo contenuto, sia in termini di efficienza di recupero sia nella purezza dei precursori prodotti. La corretta progettazione di questa fase del processo idrometallurgico risulta fondamentale per garantire un'adeguata separazione ed evitare la formazione di impurezze. Diventa cruciale lo studio approfondito di tutti gli aspetti legati alla precipitazione, invecchiamento del precipitato e separazione. Le temperature utilizzate nell'intero processo idrometallurgico sono basse (<100°C) nella fase di leaching e precipitazione; la maggior parte della richiesta energetica è concentrata nella fase di recupero dei solventi, degli acidi e delle basi utilizzate. La grande flessibilità di questo processo ha contribuito ad una larga diffusione degli impianti idrometallurgici, ma i tempi necessari per la lisciviazione risultano spesso elevati. Nei sistemi più avanzati si riesce ad ottenere una buona estrazione dal solido in 20-30 minuti, ma nella maggior parte dei casi si possono superare le 1-2 ore, limitando la scalabilità di tale operazione. Per questo motivo, l'utilizzo di tecniche di intensificazione di processo e lo studio di nuovi solventi come i DES (Deep Eutectic Solvents) rappresenta il futuro della ricerca. Ad esempio, Canciani et al. [47] hanno applicato l'utilizzo di ultrasuoni per facilitare tramite cavitazione la solubilizzazione di una black mass da una batteria NMC, riscontrando una considerevole diminuzione del tempo richiesto.

### 2.3.4 Processo Biometallurgico

Il processo biometallurgico è una tecnologia specifica che rientra nella più grande categoria della già citata idrometallurgia. Per estrarre e concentrare i metalli preziosi vengono utilizzati dei microrganismi il cui metabolismo produce sostanze

con proprietà ossido riducenti. Tra questi il più studiato è l'Acidithiobacillus ferrooxidans, della famiglia dei batteri acidofili, che è in grado di ossidare i composti ferrosi e sulfurei per produrre acido solforico. Zeng et al. [48] sono riusciti ad ottenere un recupero del 99,9% del cobalto utilizzando questo metodo. Bahaloo-Horeh e Mousavi [49] hanno impiegato l'Asperigillum niger sottoposto ad una fase di adattamento ai metalli pesanti, ottenendo un recupero del 100% di Li, 45% di Ni, 38% di Co e 72% di Mn presenti in una batteria NMC. Dopo questa fase, le soluzioni vengono inviate ai processi di separazione comuni con la tecnica idrometallurgica. L'utilizzo della biolisciviazione ha attirato grande interesse ed investimenti poichè promette di ottenere ottimi risultati dal punto di vista ambientale per la riduzione della pericolosità delle sostanze utilizzate e dei reflui prodotti. Tali processi rimangono per ora limitati a studi accademici senza trovare riscontro in ambito industriale dati i lunghi tempi necessari legati alla crescita e al metabolismo dei batteri, rendendo necessari almeno due giorni di reazione.

### 2.3.5 Recupero Diretto

Il ramo di ricerca più innovativo è la rigenerazione diretta del materiale catodico; nell'ottica dell'economia circolare, permetterebbe di chiudere il ciclo di produzione e utilizzo delle batterie senza passare per precursori intermedi. Questa soluzione garantirebbe prestazioni economiche molto vantaggiose ed un impatto ambientale minimo rispetto alle altre soluzioni. Il deterioramento delle prestazioni di una batteria dipende da molti fattori, ma i principali risultano la riduzione nella disponibilità di ioni litio e il degradarsi della struttura cristallina del materiale attivo a seguito di svariati cicli di carica e scarica. La perdita degli ioni è legata ai fenomeni di sviluppo di dendriti e reazioni di formazione di CEI e SEI. La rottura delle particelle del catodo e la solubilizzazione dei metalli di transizione rende necessaria una loro rigenerazione. Di conseguenza, per poter riutilizzare una batteria, diventa importante riformare la struttura cristallina e le particelle distrutte, rimuovere CEI e SEI e reintegrare il litio perso irreversibilmente. Per ottenere ciò si può passare attraverso diversi processi fisico-chimici, tra cui l'utilizzo di un trattamento idrotermale, la sinterizzazione con sali fusi, la relitiazione per via chimica o elettrochimica e la sinterizzazione allo stato solido. Ji et al. [50] hanno utilizzato un sale organico di litio riuscendo a ripristinare il litio all'interno di una cella LFP. Per rigenerare anche la struttura cristallina del catodo Nie et al. [51] hanno investigato la calcinazione con aggiunta di $Li_2CO_3$, in un processo di sinterizzazione solida. Lo sviluppo di tecniche basate sui DES (Deep Eutectic Solvent) come trasportatori di litio e cobalto alla fase solida in celle LCO ha portato ottimi risultati di performance elettrochimiche e ambientali [52]. Lo sviluppo di tali processi è ancora limitato a bassi TRL e per l'impiego in ambito industriale sono necessari ancora molti investimenti e molto tempo.

# Capitolo 3

# Fondamenti teorici del processo

## 3.1 Lisciviazione

Come riportato in Capitolo 2, a valle dei trattamenti effettuati su una batteria esausta si ottiene una polvere costituita principalmente dal materiale attivo catodico e anodico, dall'agente conduttivo, da materiali polimerici utilizzati come binder e da altre impurezze derivanti da una separazione non completamente efficiente. Questa miscela è detta "black mass" e rappresenta il materiale in ingresso del processo idrometallurgico di riciclo dei metalli di transizione presenti all'interno della batteria. In questa fase, l'obiettivo è di ottenere una soluzione contenente i cationi dei metalli di transizione che costituiscono il materiale attivo dei catodi per batterie agli ioni-litio, i quali verranno in seguito separati e purificati. Tale soluzione viene prodotta tramite un'estrazione solido-liquido, detta lisciviazione, la quale rappresenta uno step fondamentale nel processo di rivalorizzazione delle batterie esauste, poiché incide in modo determinante sull'efficienza di riciclo, valutata in funzione della quantità di materiale recuperato dalla matrice esausta. L'estrazione solido-liquido avviene solitamente per mezzo di agenti lisciviant acidi che hanno il ruolo di fornire gli ioni $H^+$ capaci di attaccare il reticolo cristallino scomponendolo in sali solubili. L'evoluzione di questo fenomeno segue una dinamica basata sullo "Shrinking core model", secondo il quale la reazione procede progressivamente dagli strati più esterni della particella verso il nucleo. In questo modello il reagente viene consumato progressivamente, man mano che la superficie di reazione avanza nel tempo, come mostrato in Fig. 3.1. Tenendo conto del fluido presente in soluzione, in questo schema si distinguono 5 passaggi consecutivi:

1. il trasporto del liquido dal bulk allo strato limite col solido

2. la diffusione dell'acido dallo strato limite nella parte di solido già reagita fino all'interfaccia di reazione
3. la reazione chimica all'interfaccia con il materiale da estrarre
4. la diffusione del prodotto ottenuto attraverso il solido fino a raggiungere l'interfaccia con il liquido
5. il trasporto dall'interfaccia al bulk del liquido degli ioni solubilizzati

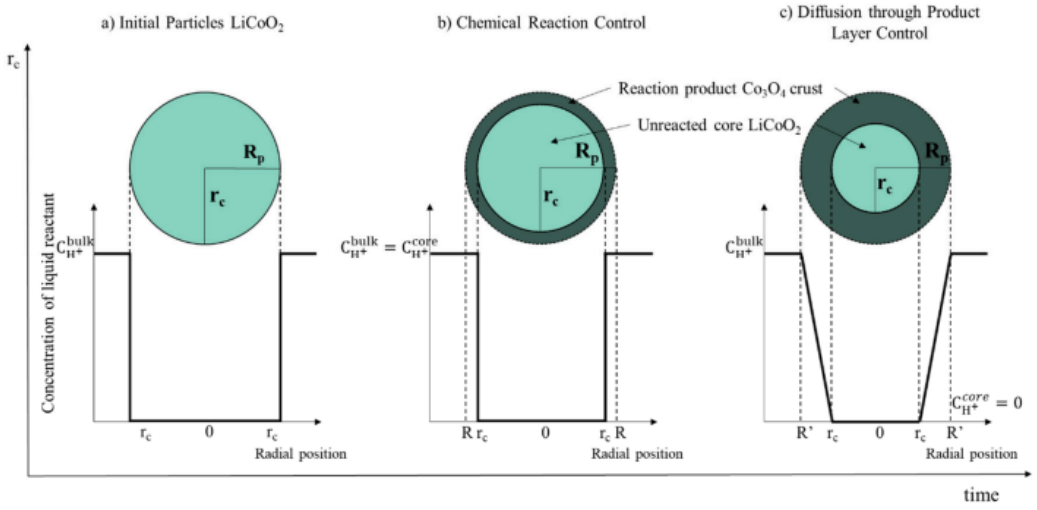



**Figura 3.1:** Evoluzione temporale di una particella di materiale attivo sottoposta a lisciviazione acida secondo la teoria dello "Shrinking core model" [53]

Le reazioni di solubilizzazione dipendono dalla natura del materiale attivo e dell'acido utilizzato. Nel caso di una black mass proveniente da una batteria LCO le reazioni che avvengono possono essere riassunte con il seguente meccanismo [53]:

$$LiCoO_2(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Li^+(aq) + \frac{1}{2}Co^{2+}(aq) + \frac{1}{6}Co_3O_4(s) + H_2O(l) + \frac{1}{6}O_2(g)$$

$$Co_3O_4(s) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Co^{2+}(aq) + 3H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Nel reticolo cristallino del $LiCoO_2$ il cobalto si trova nello stato di ossidazione Co(III), una forma relativamente difficile da solubilizzare. Dunque, per poter aumentare l'efficienza di estrazione, vengono impiegati agenti riducenti in modo da ridurre il cobalto al suo stato Co(II), più semplice da estrarre. Tra gli agenti riducenti maggiormente impiegati a questo scopo figura il perossido di idrogeno. Il

meccanismo d'azione avviene in due step, una prima reazione di dissociazione e una seconda di riduzione del cobalto:

$$H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$$
$$Co^{3+}(s) + e^- \rightarrow Co^{2+}(s)$$

I principali parametri operativi sono la concentrazione dell'acido, la concentrazione di acqua ossigenata, la temperatura, il tempo di contatto, il rapporto tra il solido e il liquido e l'agitazione. Un aumento della concentrazione di $H_2O_2$ favorisce la riduzione del cobalto incrementandone l'estrazione ma contemporaneamente un suo eccesso porta alla sua dissociazione in acqua e ossigeno con uno spreco di reagente. La temperatura, invece, ha una duplice influenza, migliora i fenomeni diffusivi e la reazione endotermica di solubilizzazione del litio, limitando però quella del cobalto che al contrario è esotermica. Un'adeguata agitazione svolge il ruolo fondamentale di mantenere la sospensione omogenea, riducendo i limiti dei fenomeni diffusivi, migliorando il trasferimento di massa ed evitando fenomeni di sedimentazione. Il rapporto solido/liquido, invece, determina la concentrazione dei reagenti disponibili in funzione della massa di materiale trattato e quindi sull'efficienza complessiva del processo. Nelle prestazioni influisce anche la scelta della concentrazione dell'acido. Al diminuire del pH nella soluzione, cresce la disponibilità di ioni $H^+$ capaci di attaccare il reticolo cristallino del materiale attivo. Tuttavia, concentrazioni più elevate implicano anche maggiori costi, problemi di corrosione e una più complessa gestione impiantistica dei reagenti e dei reflui. A ciò si aggiunge la natura stessa dell'acido impiegato: gli acidi inorganici garantiscono generalmente estrazioni più efficienti, mentre quelli organici offrono vantaggi in termini di sicurezza e sostenibilità, pur essendo meno aggressivi.

### 3.1.1 Lisciviazione con acidi inorganici

La scelta industriale più comune per la fase di estrazione dalle batterie esauste è l'impiego di acidi inorganici in soluzione acquosa con acqua ossigenata. Quelli più utilizzati sono l'acido solforico, l'acido cloridrico e l'acido nitrico [37]. Di seguito viene riportato come esempio la lisciviazione di una cella elettrochimica LCO con acido solforico e perossido di idrogeno:

$$2LiCoO_2(s)+3H_2SO_4(aq)+H_2O_2(aq) \rightarrow Li_2SO_4(aq)+2CoSO_4(aq)+O_2(g)+4H_2O(l)|$$

In questo caso durante la dissociazione dell'acido si liberano ioni $H^+$, che partecipano all'acidolisi cristallina, e anioni $SO_4^{2-}$ che stabilizzano gli ioni metallici in soluzione sotto forma di solfati. Questa tecnica di liscivazione è attualmente la più utilizzata industrialmente, sia per le ottime prestazioni che per un discorso

economico. Come riportato da Akhmetov et al. [27], il grado di recupero ottenuto è molto alto, pari al 99% del litio e il 98% di tutti gli altri metalli in una batteria NMC. L'impiego di acidi inorganici forti, però, comporta l'emissione di sostanze gassose pericolose che necessitano di trattamenti di cattura e sistemi di abbattimento prima dell'emissione in atmosfera. Nel lavoro di Gebeyehu et al. [54] viene riportato un esempio relativo ai processi contenenti zolfo, i quali portano alla formazione di $SO_2$ gassoso.

### 3.1.2 Lisciviazione con acidi organici

Le criticità connesse all'impiego di acidi inorganici e l'impatto ambientale ad esse collegate hanno spinto la ricerca a cercare nuove soluzioni. Un'alternativa è rappresentata dalla sostituzione dell'agente lisciviante con degli acidi organici come l'acido citrico, l'acido malico e quello acetico. Sebbene presentino una forza acida inferiore rispetto agli acidi inorganici, tali composti offrono numerosi vantaggi in termini di sicurezza, sostenibilità ambientale e facilità di gestione del processo. Inoltre, questa tipologia di acidi non porta alla produzione di sottoprodotti come gas tossici mentre i reflui liquidi ottenuti sono più facilmente gestibili dato che non rappresentano minacce per ecosistemi. Un' ulteriore punto di forza è la potenziale origine naturale di questi composti attraverso la fermentazione batterica (acido acetico) o l'estrazione da biomassa (acido citrico), rendendoli interessanti da un punto di vista di economia circolare priva di combustibili fossili. Prendendo come esempio l'acido acetico ($CH_3COOH$) la sua dissociazione in acqua segue la seguente reazione:

$$CH_3COOH(aq) \rightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

con una costante acida di dissociazione $pK_a = 4.76$, molto inferiore rispetto ai valori degli acidi inorganici maggiormente utilizzati. La reazione complessiva di lisciviazione, considerando anche la presenza dell'agente riducente, può essere semplificata con la formula più compatta :

$$6CH_3COOH(aq) + 2LiCoO_2(s) + H_2O_2(aq) \rightarrow$$
$$2CH_3COOLi(aq) + 2(CH_3COO)_2Co(aq) + 4H_2O(l) + O_2(g)$$

In questo caso, quindi, gli ioni dei metalli disciolti vengono stabilizzati dall'anione $CH_3COO^-$, andando a formare l'acetato di litio e quello di cobalto [55]. Durante la reazione i composti organici hanno il ruolo chiave di formare complessi metallici, come in Fig. 3.2, andando a compensare parzialmente la minore forza acida e incrementando l'efficienza di estrazione. Gao et al. [45] hanno utilizzato acido acetico 3.5 M con un 4% in volume di $H_2O_2$ a 60°C con un rapporto S/L di 40 g/L per 60 min ottenendo un recupero del 99.97% del litio e del 93.6% per il cobalto.

La scelta di questa tipologia di processo è ancora poco praticata a causa degli alti prezzi legati all'approvvigionamento degli acidi organici, tra cui, secondo l'analisi svolta da Sahu et al. [55], l'acido acetico risulta essere l'opzione migliore dal punto di vista economico.

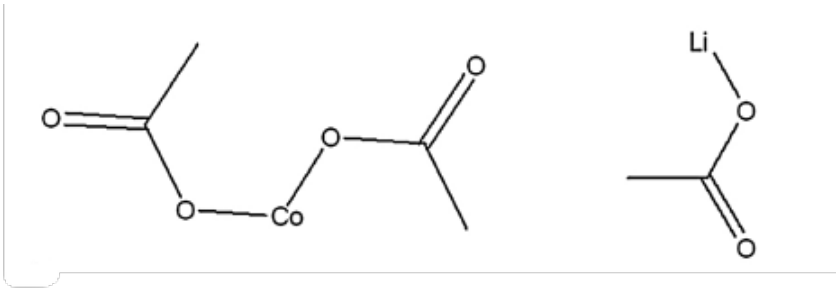



**Figura 3.2:** Complessi metallici formati dall'acido acetico con il cobalto e il litio [56]

## 3.2 Precipitazione

Nella sintesi di nuovo materiale catodico, un aspetto fondamentale è l'elevata purezza dei precursori. Questa è necessaria per evitare possibili reazioni secondarie, le quali potrebbero modificarne funzionamento e la struttura. Conclusa la fase di lisciviazione, ciò che si ottiene è una soluzione acida ricca di metalli. tra questi si trovano sia i metalli d'interesse, come litio e cobalto, che impurezze come ferro, alluminio e rame. Diventa perciò fondamentale riuscire a separare ciascun materiale in maniera efficiente, economica e tale da garantire le caratteristiche desiderate. Una tipologia di processo molto utilizzata è la precipitazione selettiva, una tecnica basata sulla diversa solubilità degli idrossidi metallici al variare del pH della soluzione. Per poter applicare questa tecnica diventa fondamentale il controllo della concentrazione di ioni $H^+$ presenti in soluzione e far precipitare gli ioni metallici solubilizzati. Aggiungendo una soluzione basica al sistema, gli ioni $OH^-$ neutralizzano gli ioni $H^+$ e, in ambiente basico, reagiscono con gli ioni metallici portando alla formazione degli idrossidi, come riportato nel seguente schema [57] :

$$mM^{z+} + nOH^- \rightleftharpoons M_m(OH)_n^{\pm(mz-n)}$$

La solubilità degli idrossidi metallici diminuisce all'aumentare del pH della soluzione. Al raggiungimento di valori sufficientemente elevati di pH, la soluzione può diventare sovrasatura rispetto a una determinata specie, favorendone la precipitazione. In Tabella 3.1 sono riportati alcuni esempi di ioni metallici tipicamente presenti nelle soluzioni di lisciviazione di una batteria LCO, insieme ai

relativi idrossidi e agli intervalli di pH in cui ne avviene la precipitazione. Per massimizzare la purezza dei precipitati è necessario seguire un ordine di separazione preciso, cominciando con gli idrossidi che hanno pH di saturazione minori ($Fe(OH)_3$,$Al(OH)_3$,$Cu(OH)_2$) per poi procedere verso quelli che precipitano a valori più elevati ($Co(OH)_2$,$Ni(OH)_2$,$Mn(OH)_2$).

**Tabella 3.1:** Principali ioni metallici presenti in una soluzione di lisciviazione da batteria LCO con i rispettivi idrossidi con il loro pH di saturazione e il loro prodotto di solubilità ($pK_s$ = -log$K_s$) [57]

| Ione in soluzione | Idrossido | pH saturazione | $pK_s$ |
|---|---|---|---|
| $Fe^{3+}$ | $Fe(OH)_3$ | 7.03 | 37.2 |
| $Al^{3+}$ | $Al(OH)_3$ | 7.54 | 31 |
| $Cu^{2+}$ | $Cu(OH)_2$ | 7.71 | 19.3 |
| $Co^{2+}$ | $Co(OH)_2$ | 9.19 | 14.2 |
| $Ni^{2+}$ | $Ni(OH)_2$ | 9.23 | 14.7 |
| $Mn^{2+}$ | $Mn(OH)_2$ | 9.85 | 12.7 |

Per evitare che tracce di altri metalli possano co-precipitare insieme a quello di interesse, andando a inquinare il precursore ottenuto, si possono impiegare degli agenti complessanti, come l'ammoniaca, che limitino questo rischio. L'ammoniaca svolge una duplice funzione: aumentare la forza basica durante la dissociazione e produrre complessi con gli ioni metallici presenti in soluzione. Questa seconda funzione previene la co-precipitazione di altri elementi, incrementando la purezza del prodotto ottenuto. Di seguito viene analizzata la dinamica della precipitazione di due soluzioni provenienti da due diversi processi di lisciviazione: la prima mediante un acido inorganico forte ($H_2SO_4$) (1) mentre il secondo con l'acido acetico ($CH_3COOH$) (2). In entrambi i casi, l'aggiunta di una soluzione di NaOH consente la separazione del cobalto per precipitazione attraverso le seguenti reazioni:

$$(1) CoSO_4 + 2NaOH \rightarrow Co(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$(2) Co(CH_3COO)_2 + 2NaOH \rightarrow Co(OH)_2 + 2CH_3COONa$$

La presenza del sottoprodotto $CH_3COONa$ rappresenta un'impurezza che, per essere rimossa, necessita un'ulteriore fase di purificazione del precipitato. Essendo l'acetato di sodio un composto più dissolubile dell'idrossido di cobalto, la rimozione avviene tramite numerosi lavaggi con acqua calda.

## 3.3 Sintesi materiale attivo

Le celle con chimica LCO sono state le prime ad esser sviluppate e, ancora oggi, garantiscono prestazioni eccellenti che ne determinano l'ampio utilizzo nei settori dell'elettronica portatile. L'elevato quantitativo di cobalto, però, limita l'utilizzo di queste ad applicazioni minoritarie. Come abbiamo visto le loro notevoli proprietà elettrochimiche sono date dalla capacità degli ioni litio in intercalarsi e de-intercalarsi dalla sua struttura a strati offrendo loro dei canali di diffusione bidimensionali, capaci cioè di offrire due possibili direzioni complanari a i piani cristallini a-b. La struttura che assume è romboedrica con cella esagonale analoga al $\alpha-NaFeO_2$ con un gruppo spaziale R-3m e viene chiamato HT$-LiCoO_2$ (High Temperature-$LiCoO_2$) perchè storicamente veniva prodotto a temperature superiori agli 850°C [58] . L'ossido di litio cobalto può però presentarsi anche come spinello con gruppo spaziale Fd3m e una tipologia di cella cubica, tale configurazione viene denominata LT-LCO (Low Temperature - LCO) che ha delle prestazioni inferiori rispetto al primo [58]. Le temperature specifiche a cui ciascuna tipologia viene formata dipendono però dalla tipologia dei precursori che vengono utilizzati, sostanze più reattive avranno bisogno di temperature minori per ottenere la forma layered e viceversa. Un attenta valutazione delle condizioni di processo diventa perciò fondamentale per poter ottimizzarlo riducendo i consumi energetici al minimo senza far venir meno le necessarie condizioni richieste dal materiale. Tra i processi è possibile far reagire l'idrossido di litio (LiOH) con l'idrossido di cobalto ($Co(OH)_2$) ad una temperatura di 900°C per far avvenire una reazione allo stato solido e ottenere il HT$-LiCoO_2$. Durante la reazione l'aumento di temperatura porta alla progressiva fusione del precursore del litio ad una temperatura di 425°C e la sua decomposizione in ossido di litio e acqua a 725°C [59]. Parallelamente, l'idrossido di cobalto forma il suo ossido corrispondente ($Co_3O_4$) che reagisce a sua volta con il $LiO_2$ formando lo spinello $Li_2Co_2O_4$ (LT-LCO). La successiva crescita di temperatura porta all'inizio dei fenomeni di nucleazione e crescita dei nuovi cristalliti della fase HT$-LiCoO_2$ [60], come riassunto nella Figura 3.3. Questo permette di ottenere un materiale attivo con una capacità teorica di 274 mAh $g^{-1}$, che non viene però raggiunta a causa delle transizioni di fase irreversibili che avvengono ad alti gradi di delitiazione del materiale.

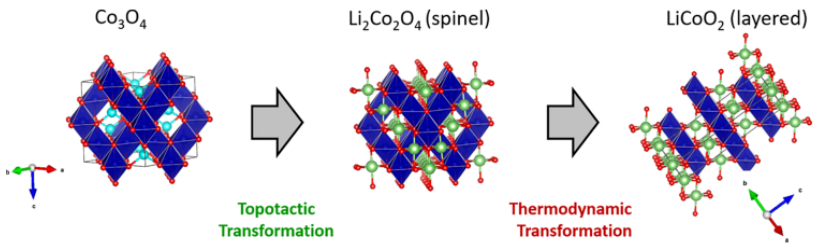



**Figura 3.3:** Reazione formazione $LiCoO_2$ [60]

# Capitolo 4

# Metodi sperimentali

Nella seguente tesi è stato approfondito l'utilizzo di sali di cobalto da riciclo per la sintesi di materiale catodico LCO, valutandone le proprietà fisiche ed elettrochimiche. Lo studio ha seguito tutte le principali fasi successive alla lisciviazione, dalla produzione dei precursori per la sintesi, fino alla produzione della batteria e valutazione delle sue proprietà, seguendo in ordine:

1. precipitazione selettiva del sale di cobalto
2. separazione dell'idrossido precipitato
3. sintesi del materiale attivo
4. preparazione dello slurry
5. produzione dell'elettrodo catodico
6. assemblaggio della cella
7. test elettrochimici

Durante le varie fasi di sintesi e produzione sono stati eseguiti una serie di ulteriori test per valutare le proprietà granulometriche e morfologiche dei materiali, evidenziando eventuali peculiarità e criticità. Come miscela di partenza si è utilizzata una soluzione proveniente da un processo idrometallurgico innovativo sviluppato e brevettato dalla startup "CirCoLi", spin-off della King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), che è stata inviata a seguito di una collaborazione con il Politecnico di Torino. Le dinamiche di funzionamento del brevetto non possono essere riportate in maniera specifica, ma la lisciviazione avviene con l'utilizzo di una soluzione acquosa di acido acetico come "*leaching agent*" e acqua ossigenata per ossidare i metalli e migliorarne la solubilità. Parallelamente, si è scelto di utilizzare una soluzione di $CoSO_4$ pura ($CoSO_4 \cdot {}_7H_2O$ 99%, HiMedia)

con un'uguale concentrazione di cobalto, la quale è stata sottoposta allo stesso processo di sintesi e, il cui materiale ottenuto, è stato considerato come riferimento. Questa scelta è stata fatta perché il cobalto solfato è tipicamente utilizzato per la produzione dei precursori della sintesi della componente catodica attiva LCO tramite processi di riciclo tradizionali, come visto in Capitolo 3.

## 4.1 Produzione celle

### 4.1.1 Precipitazione selettiva del cobalto

Nella prima fase, il cobalto è stato separato dalla soluzione tramite precipitazione, impiegando NaOH e l'agente chelante ($NH_3$). Inizialmente, sono state svolte cinque prove in cui le concentrazioni dei reagenti, le portate dei flussi e i tempi di invecchiamento sono stati fatti variare, misurando la distribuzione granulometrica del precipitato attraverso il light scattering statico con un Coulter LS32. Questi risultati sono stati uniti a un lavoro molto più ampio svolto in precedenza dal gruppo di ricerca ed utilizzati per affinare un modello di "population balance equation" della precipitazione del cobalto sviluppato all'interno del dipartimento. Le simulazioni basate su tale modello hanno permesso di individuare le condizioni ottimali di concentrazione e portata per la produzione di idrossido di cobalto, successivamente adottate nelle prove sperimentali.

Ai fini di questa lavoro di tesi sono state effettuate tre prove di precipitazione seguendo lo stesso iter sperimentale. Quella iniziale con una soluzione di $CoSO_4$ 0.15 M in acqua, le successive con il lisciviato inviato da KAUST, la cui composizione è riportata in Tabella 4.1. Per identificare più facilmente i materiali e i test delle tre prove svolte nel corso di questa tesi sono state denominate come segue: "Solfato" la prova con l'utilizzo della soluzione di cobalto solfato, "Leach" quella con l'utilizzo della soluzione di lisciviazione e "Leach Lavato" la terza prova in cui gli idrossidi ottenuti a seguito della precipitazione hanno subito un processo di lavaggio intensivo con l'obiettivo di rimuovere le impurezze presenti.

**Tabella 4.1:** Composizione soluzione lisciviata di KAUST

| | $CH_3COOH$ $[molL^{-1}]$ | Li $[gL^{-1}]$ | Co $[gL^{-1}]$ |
|---|---|---|---|
| Concentrazioni | 4.3 | 0.997 | 8.66 |

L'ammoniaca (28.0-30.0%, SIGMA-ALDRICH) è sempre stata utilizzata con una correlazione equi-molare al cobalto (0.15 M). L'idrossido di sodio (anidro con purezza >98% in scaglie, SIGMA-ALDRICH) è stato impiegato con una concentrazione di 0.15 M nella precipitazione partendo dal solfato di cobalto e con

una concentrazione maggiore nelle altre due prove. Nella soluzione lisciviata la presenza di acido acetico è responsabile dell'ulteriore precipitazione dell'acetato di sodio, il quale consuma una parte della base; per tale motivo è necessario aumentare la quantità di NaOH in ingresso al reattore, mantenendo costante il volume totale di soluzione e incrementando la concentrazione a 2M. Tale valore è stato calcolato considerando il bilancio della reazione in fase acquosa:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

. Il volume in ingresso dei tre reagenti utilizzati è stato mantenuto costante su tutte le prove: 50 ml di soluzione da precipitare, 50 ml di ammoniaca e 100 ml di idrossido di sodio, seguendo un rapporto di 1:1:2 su base volumica. Nella preparazione delle soluzioni è stata utilizzata acqua milliQ con conducibilità di 18.2 $M\Omega cm$, tale da ridurre al minimo eventuali contaminazioni di ulteriori impurezze. Prima di effettuare la precipitazione, ciascuna soluzione ha subito una fase di strippaggio dei gas disciolti tramite l'insufflazione di una corrente inerte di azoto per un'ora. Questo perchè tipicamente l'ossigeno presente ha un effetto ossidante indesiderato nei confronti dell'idrossido di cobalto, compromettendo il processo stesso. Ultimata la preparazione, quattro siringhe sono state riempite con 40 ml di reagenti ciascuna, due per l'idrossido di sodio, una per l'ammoniaca e una per la soluzione da precipitare. Queste sono state poste all'interno di due pompe per siringhe della hdScientific riportate in Fig. 4.1, con cui vengono erogate le portate desiderate grazie alla regolazione della velocità di compressione dello stantuffo.

**Figura 4.1:** Configurazione delle pompe per siringhe

La portata di liquido totale scelta è stata di 150 $ml/min$, perciò per ciascuna siringa è stato impostato un valore uguale di 37.5 $ml/min$, che corrisponde ad un tempo medio di residenza di 0.0515 $s$. Le quantità e le concentrazioni utilizzate in ciascuna prova sono riassunte in Tabella 4.2, Tabella 4.3, Tabella 4.4.

**Tabella 4.2:** Reagenti Prova 1 (Solfato)

| | Concentrazione $[mol/L]$ | Volume utilizzato $[mL]$ |
|---|---|---|
| $CoSO_4$ | 0.15 | 40 |
| $NH_3$ | 0.15 | 40 |
| NaOH | 0.15 | 80 |

**Tabella 4.3:** Reagenti Prova 2 (Leach)

| | Concentrazione $[mol/L]$ | Volume utilizzato $[mL]$ |
|---|---|---|
| Lisciviato | Tabella 4.1 | 40 |
| $NH_3$ | 0.15 | 40 |
| NaOH | 2 | 80 |

**Tabella 4.4:** Reagenti Prova 3 (Leach Lavato)

| | Concentrazione $[mol/L]$ | Volume utilizzato $[mL]$ |
|---|---|---|
| Lisciviato | Tabella4.1 | 40 |
| $NH_3$ | 0.15 | 40 |
| NaOH | 2 | 80 |

I flussi vengono immessi in un "Multi Inlet Vortex Mixer", dove i reagenti vanno incontro ad una miscelazione molto rapida che incentiva la reazione di precipitazione. Al fine di ottenere la migliore omogeneizzazione possibile, gli ingressi di ammoniaca e soluzione con il cobalto sono stati posti uno di fronte all'altro, alternati a quelli di idrossido di sodio. Durante la prova, il vortex è stato posizionato sopra ad un pallone a tre colli per raccogliere la soluzione con il precipitato secondo la configurazione mostrata in Fig. 4.2.

Essendo l'idrossido di cobalto particolarmente incline ad ossidarsi, per ridurre al minimo l'esposizione all'ossigeno, durante tutte le fasi è stata mantenuta un'atmosfera inerte di azoto gassoso all'interno dell'ampolla. Una volta esauriti i volumi all'interno delle siringhe e terminata la fase di precipitazione, è stato rimosso il reattore ed utilizzato un mixer (AM20-D, ARGOLAB) con una velocità di rotazione programmata a 600 $rpm$ per mantenere in agitazione la sospensione per 4 ore, come riportato in Fig. 4.3.

**Figura 4.2:** Configurazione per la precipitazione

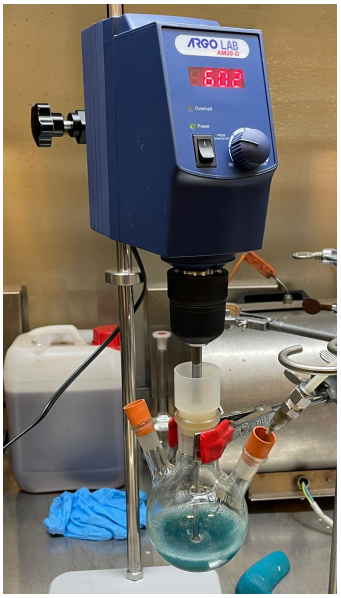



**Figura 4.3:** Configurazione per la fase di invecchiamento

Questa fase è detta "aging" o invecchiamento, durante la quale avvengono fenomeni di rottura e aggregazione delle particelle. Come studiato da Zhang et al. [61], queste trasformazioni vanno a migliorare la cristallinità del precipitato ottenuto a discapito delle dimensioni medie a causa di una prevalenza dell'azione di rottura.

### 4.1.2 Separazione dell'idrossido precipitato

Per poter separare l'idrossido di cobalto dalla soluzione, a seguito della precipitazione, è stato eseguito un filtraggio della sospensione con dei filtri Whatman con una capacità di ritenzione di 8 $\mu m$ posizionati sopra degli imbuti in vetro come riportato in Fig. 4.4.

**Figura 4.4:** Configurazione fase di filtrazione

Dopo la separazione della soluzione, è stato eseguito un lavaggio del precipitato versando acqua milliQ sopra i filtri fino a raggiungere un pH neutro dell'effluente liquido, misurato con cartina tornasole. Questa fase di lavaggio serve a rimuovere tutta la componente basica ancora presente nella parte solida separata. Nel caso della soluzione da lisciviazione, troviamo contemporaneamente due fasi solide composte dall'idrossido d'interesse e dall'acetato di sodio. Inizialmente, è stata svolta una prova in cui la fase di lavaggio ha seguito quella precedentemente descritta, mentre nell'ultima delle tre prove è stata utilizzata l'acqua riscaldata a 70°C per favorire la rimozione dell'acetato. Come riportato da Wu et al. [62], la capacità di solubilizzazione dell'acetato di sodio in acqua è molto bassa a condizioni ambientali, ma aumenta considerevolmente con l'innalzarsi della temperatura. Al termine della fase di filtraggio, il prodotto ottenuto mostra ancora un'elevata umidità residua presentandosi come una sospensione blu. Col fine di ottenere una polvere per gli step successivi, sono stati inseriti i filtri pieni di precipitato in delle capsule Petri e essiccati in forno per 12 ore a 100°C, riducendo la dimensione degli idrossidi in polvere con l'utilizzo di un mortaio a valle del processo di asciugatura.

### 4.1.3 Sintesi del materiale attivo

La scelta della tipologia di materiale catodico attivo da sintetizzare è ricaduta sullo stesso da cui era stata ottenuta la soluzione lisciviata, sia per continuità con la composizione della "black mass" utilizzata da KAUST, sia per evitare di complicare questo passaggio con l'aggiunta di altri metalli di transizione, aumentando la variabilità dei risultati. Per ottenere l'ossido di litio e cobalto nella sua forma "layered", è stata eseguita una sintesi allo stato solido. Il precipitato è stato unito all'idrossido di litio monoidrato (battery grade, Chemetall) in un mortaio, con un leggero eccesso di litio del 7%. Successivamente, sono stati brevemente macinati meccanicamente e inseriti all'interno di navicelle in allumina, come riportato in Fig. 4.5, riposte successivamente all'interno di un forno tubolare della Carbolite dove è stata eseguita la calcinazione.

**Figura 4.5:** Navicella con la polvere prima della calcinazione

In questa fase, la temperatura ed il protocollo di calcinazione influiscono enormemente sulla struttura cristallina dell'ossido; per ottenere la struttura desiderata, sono stati confrontati studi da letteratura che utilizzassero i due idrossidi come precursori [63, 64]. Il protocollo di calcinazione seguito ha previsto l'utilizzo di ossigeno puro come gas ossidante in ingresso al forno, con una rampa di temperatura per il riscaldamento di 5°C/min fino al valore di 800°C, il quale è stato mantenuto per 12 h. Dopo il raffreddamento del forno, il materiale ottenuto si è presentato in uno stato aggregato e ha subito un ulteriore step di macinatura al mortaio per ottenere nuovamente una polvere omogenea, come riportato in Fig. 4.6.

### 4.1.4 Preparazione degli *slurries*

Al fine di studiare il comportamento elettrochimico del materiale attivo prodotto, sono stati prodotti degli elettrodi, a partire dalla formulazione dello slurry catodico. Infatti, una volta ottenuto il materiale attivo, si è proceduto alla sua miscelazione con un agente conduttivo, un legante polimerico con funzione strutturale e un solvente, impiegato per migliorarne le proprietà reologiche e consentire un'adeguata omogeneizzazione della miscela. Per la composizione degli slurries è stato usato lo stesso rapporto in peso in tutte e tre le prove, con l'80% di ossido attivo e un 10% ciascuno dei due composti rimanenti, a cui è stata aggiunta un'ulteriore

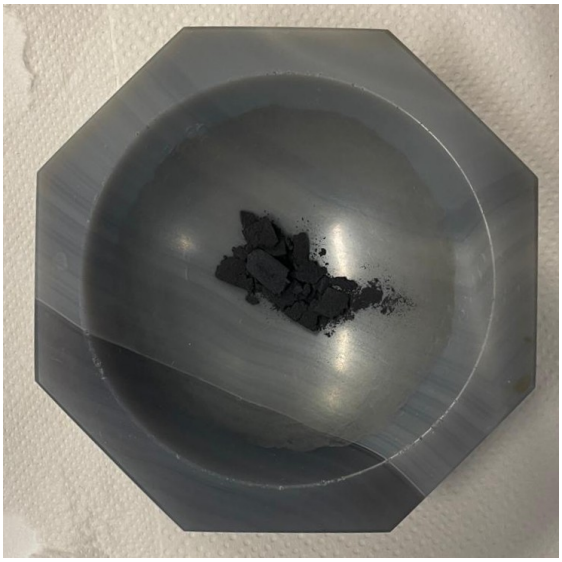


**Figura 4.6:** Materiale attivo macinato

quantità di 500 $\mu L$ di solvente. Come agente per migliorare la conducibilità elettronica è stato utilizzato del carbon black (C65, C-NERGY), una polvere fine e nera con un'area superficiale di 65 $m^2 g^{-1}$. Il binder ha la funzione di mantenere coese le particelle dell'ossido misto e del carbone al collettore di corrente senza partecipare alla reazione, ma garantendo la stabilità meccanica del catodo durante la sua vita operativa. In questa tesi, come composto polimerico strutturante è stato utilizzato del PVDF (polivinilidenfluoruro) in soluzione all'8% con NMP (N-metil-2-pirrolidone). I materiali d'interesse e il solvente aggiuntivo sono stati inseriti all'interno di una provetta Eppendorf con due sferette di zirconia. Il contenitore è stato così sigillato e inserito nella giara di un vibromulino (modello MM 400, RETSCH, Fig. 4.7) e miscelato per 20 min a 20 Hz. Durante questa fase, il moto delle sfere di zirconia precedentemente inserite permette di ottenere un'elevata omogeneizzazione delle fasi presenti, ottenendo un'ottima qualità della pasta catodica a piccole scale di laboratorio ed evitando la formazione di agglomerati al suo interno.

### 4.1.5 Produzione del catodo

Dopo aver ottenuto uno slurry omogeneo, si è passati alla fase di stesura dello slurry sul collettore di corrente. Quest'ultimo è costituito da un foglio in alluminio 1085 (HITACHI) con spessore di 20 $\mu m$ opportunamente tagliato. Il collettore è stato posizionato sopra il ripiano in vetro della macchina per la stesura dei film (modello AB4120, TQC Sheen®) e, prima di iniziare il processo di stesura,

**Figura 4.7:** Idromulino MM 400 della Retsch

è stato sottoposto a una fase di pulizia con alcol etilico, aggiungendo delle gocce di NMP per migliorare l'adesione dello slurry. Per stendere un film omogeneo, è stato utilizzato un "doctor blade" (modello 1127/100mm, SHEEN) che permette di regolare la distanza tra la lama e la superficie, omogeneizzando lo spessore del film al valore desiderato. È stato imposto uno spessore di filmatura di 200 $\mu m$ al fine di ottenere un adeguato "mass loading" ed è stata impiegata una velocità di scorrimento del doctor blade di 10 $mm\ s^{-1}$. La preparazione di questa fase è rappresentata in Fig. 4.8 e il risultato in Fig. 4.9.

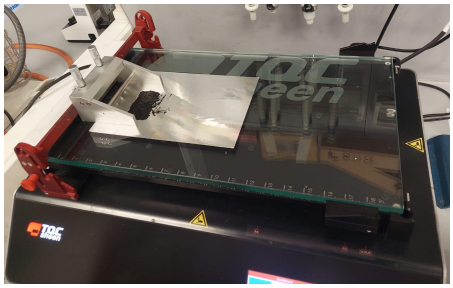


**Figura 4.8:** Configurazione stesa materiale catodico

Al termine dell'applicazione, la stesa viene posizionata su dei supporti metallici e inserita all'interno di una stufa (modello UTF55, Memmert) per 1 h a 80°C con l'obiettivo di far evaporare il solvente ed asciugare l'elettrodo ottenuto. Rimosso

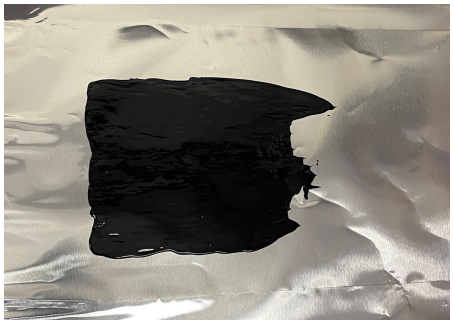


**Figura 4.9:** Film del materiale catodico prima dell'asciugatura

dalla stufa e riportato a temperatura ambiente, sono stati ritagliati dei dischetti con diametri di 15 mm e 10 mm con l'uso di un cutter (NOGAMI), come mostrato in Fig. 4.10. Tali dischetti rappresentano gli elettrodi positivi successivamente impiegati per i test elettrochimici.

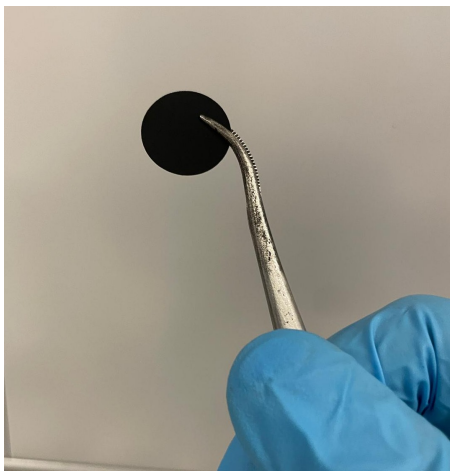


**Figura 4.10:** Catodo da 15mm ritagliato

Per poter svolgere il numero adeguato di prove, sono stati ottenuti sei dischi per ogni diametro con il materiale catodico e, successivamente, ne sono stati tagliati altri cinque per ciascun diametro di solo alluminio con la funzione di tara per il calcolo della massa di materiale attivo. Il peso ottenuto da ciascun catodo ricavato è riportato in Tabella 4.5 e in Tabella 4.6.

### 4.1.6 Assemblaggio delle semicelle

In questo lavoro di tesi non sono stati svolti processi di ottimizzazione delle quantità di elettrolita o di altre caratteristiche della cella poiché non oggetto dello studio,

**Tabella 4.5:** Pesate lorde dei catodi con diametro da 15 mm

| | Prova 1 (Solfato) $[mg]$ | Prova 2 (Leach) $[mg]$ | Prova 3 (Leach Lavato) $[mg]$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 17.5 | 17.5 | 17.2 |
| 2 | 17.1 | 19.2 | 17.6 |
| 3 | 19.4 | 17.1 | 18.0 |
| 4 | 20.0 | 18.3 | 18.4 |
| 5 | 20.5 | 16.9 | 17.6 |
| 6 | 19.4 | 19.5 | 18.5 |
| tara | 9.6 | 9.65 | 9.67 |

**Tabella 4.6:** Pesate lorde dei catodi con diametro da 10 mm

| | Prova 1 (Solfato) $[mg]$ | Prova 2 (Leach) $[mg]$ | Prova 3 (Leach Lavato) $[mg]$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 9.0 | 7.3 | 7.8 |
| 2 | 9.6 | 7.2 | 7.6 |
| 3 | 8.5 | 6.7 | 7.6 |
| 4 | 7.1 | 7.4 | 8.2 |
| 5 | 9.7 | 7.0 | 8.0 |
| 6 | 10.0 | 7.5 | 8.1 |
| tara | 4.1 | 4.25 | 4.2 |

scegliendo bensì di mantenere costanti a tutte le prove le variabili indipendenti dal catodo. Sono state perciò utilizzate delle "half-cells" (semicelle) che consentono di isolare il comportamento del catodo utilizzando come anodo il litio metallico che permette di non avere limitazioni dal punto di vista della quantità di ioni litio rispetto ad una "full-cell" dove invece vengono utilizzati altri elementi catodici come la grafite. L'assemblaggio delle semicelle è avvenuto all'interno di una glovebox (modello UNIlab, BRAUN) con atmosfera in gas di Argon per evitare l'ossidazione del litio metallico, la decomposizione degli elettroliti e garantire l'assenza di ossigeno e umidità residua nelle batterie prodotte. Prima di essere introdotte all'interno di questo spazio, i dischi catodici sono stati sottoposti ad un ulteriore step di asciugatura per 4 h all'interno di un forno a vuoto (Glass Oven B-585, Buchi, pompa V-300, Buchi) ad una temperatura di 120 °C e una pressione di 20 mbar. Questo ciclo termico a bassa pressione è necessario per rimuovere ulteriormente eventuale umidità e altre sostanze volatili ancora presenti nei catodi, evitando contaminazioni della glovebox e delle semicelle stesse. Dopo aver importato i componenti catodici, si è svolto l'assemblaggio di due tipologie di semicella differenti in funzione dei successivi test, la semicella a tre elettrodi (Swagelok T-cell) e la semicella a bottone

(button cell o coin cell). La semicella a T è costituita da tre elettrodi, due opposti l'uno rispetto all'altro ed il terzo disposto perpendicolarmente agli altri due come riportato in Fig. 4.11.

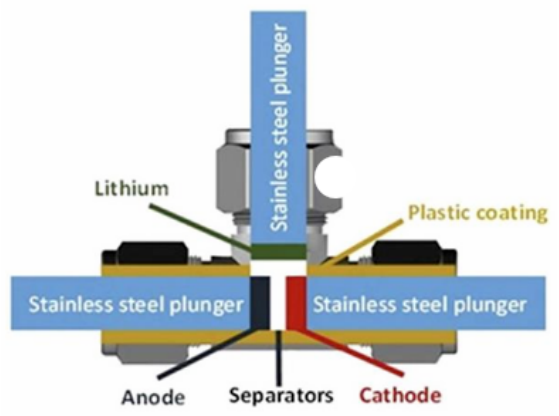



**Figura 4.11:** Schema T-cell [65]

Ciascun elettrodo è costituito da un cilindro di metallo sulla cui estremità è appoggiato il disco con il materiale attivo. Durante l'assemblaggio, si è iniziato posizionando il primo dei due cilindri in linea a contatto con un disco di catodo da 10 mm su cui viene versata qualche goccia di elettrolita. Successivamente, sono stati aggiunti due separatori in fibra di vetro (diametro 10mm, spessore 0.26 mm, Whatman) e fatto assorbire su di essi il restante volume di liquido. Come elettrolita sono stati utilizzati 150$\mu L$ di $LiPF_6$ in soluzione 1:1 EC:DEC. All'anodo è stato usato un disco di litio metallico appoggiato sul cilindro ed inserito con una lieve pressione per garantire la tenuta della cella. L'elettrodo di riferimento, in posizione perpendicolare rispetto agli altri, è stato assemblato in maniera analoga all'anodo; per evitare cortocircuiti è stato aggiunto un ulteriore disco di separatore. Per migliorarne la tenuta, i punti di giunzione sono stati ricoperti di Parafilm, come mostrato in Fig. 4.12.

Nel caso delle coin cells, l'assemblaggio è iniziato dalla metà inferiore del case esterno in acciaio inossidabile di diametro 19 mm, a cui sono stati aggiunti, in ordine, una piccola molla spessa 0.3 mm con un diametro di 14.5 mm e uno "spacer" metallico di spessore 0,5 mm e diametro 15.5 mm. Successivamente, è stato posizionato un disco di litio metallico con diametro di 15 mm a cui è stato sovrapposto un disco di separatore in lana di vetro (Whatman) da 18 mm di diametro e 0,65 mm di spessore. Come elettrolita sono stati usati 140 $\mu L$ di $LiFP_6$ in ciascuna semicella. Dopo aver imbevuto il separatore, sono stati aggiunti il dischetto da 15 mm di materiale catodico ed un altro spaziatore identico al precedente. Infine, è stata posizionata la seconda metà del case esterno e sigillata

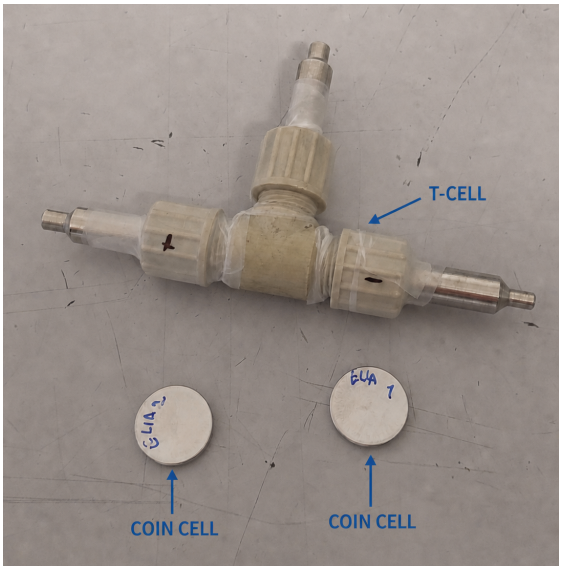



**Figura 4.12:** Cella Swagelok a T e celle del tipo coin-cell CR2032

la semicella con un processo di crimpatura utilizzando un crimpatore per coin CR2032 (Hoshen). La composizione seguita è rappresentata nell'esploso osservabile in Fig. 4.13 e una semicella assemblata in Figura 4.12. Gli spacer e la molla che sono stati utilizzati all'interno delle button cell hanno la funzione di garantire una certa pressione tra i componenti della semicella, mantenendo il contatto tra essi. La tipologia di semicella scelta è una coin 2032 con un diametro di 20 mm e uno spessore di circa 3.2 mm, come riportato in precedenza in Fig. 4.12. Durante tutte le fasi di assemblaggio, i catodi utilizzati hanno subito un ulteriore fase di pesatura per quantificare correttamente la quantità di materiale attivo presente.

**Figura 4.13:** Schema button cell

### 4.1.7 Descrizione apparecchiature utilizzate

#### Multi inlet vortex mixer

Il reattore "multi inlet vortex mixer", abbreviato "vortex", è uno speciale ambiente di reazione che consente di ottenere in piccole scale un elevato grado di miscelazione. Il modello utilizzato è costituito da quattro ingressi disposti tangenzialmente ad un cilindro in acciaio cavo, al cui interno è presente una camera di miscelazione con una sezione di 3.14 $mm^2$ dove i liquidi entrano in contatto tra loro. Nella parte inferiore è situata l'uscita dei prodotti costituita da un tubicino di 41 mm di lunghezza in cui avvengono i principali fenomeni di precipitazione. La dinamica dei fluidi al suo interno è rappresentata in Fig. 4.14.

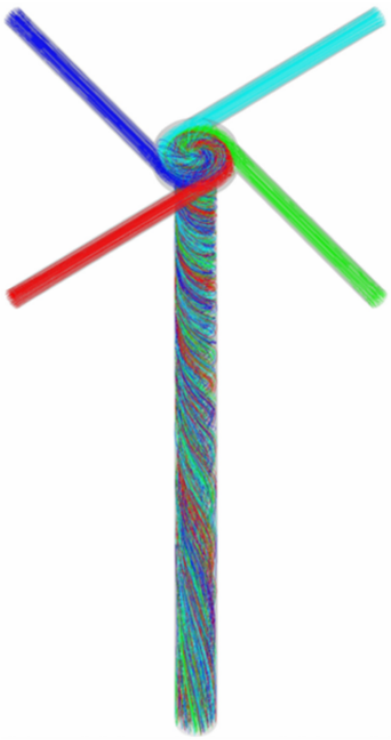


**Figura 4.14:** Fluidodinamica interna al vortex

## 4.2 Distribuzioni granulometriche

Nello studio della precipitazione è stata indagata quella che è la distribuzione granulometrica di ciascun precipitato, nel momento immediatamente precedente alla fase di filtrazione. Questa misurazione serve per effettuare un confronto

tra le caratteristiche dei vari precipitati e viene svolta per mezzo di un'analisi con diffrazione laser con un Coulter LS32. Lo strumento manda un fascio laser attraverso un tubicino contenente il precipitato in sospensione con acqua milliQ; quando la luce colpisce le particelle, viene diffusa a diversi angoli in funzione della loro dimensione. In generale, particelle grandi diffondono molta luce a piccoli angoli, mentre quelle più piccole diffondono più luce ad angoli più ampi. I rilevatori raccolgono l'intensità della luce diffusa e un software ricostruisce la distribuzione granulometrica da tale pattern. Questa tipologia di analisi è stata svolta per tutte e tre le prove, sia con la soluzione immediatamente dopo la reazione di precipitazione, sia con la stessa dopo il periodo di aging e prima della filtrazione.

## 4.3 Analisi morfologica e cristallina

Per poter offrire le migliori performance come materiale catodico, l'ossido di litio e cobalto deve essere privo di impurezze e deve presentarsi nella struttura cristallina "layered". Il primo aspetto dipende principalmente dalla composizione dei precursori di sintesi che vengono utilizzati, nel nostro caso dall'idrossido di cobalto, che durante la precipitazione può essere contaminato con altri metalli o sostanze presenti nella soluzione. Invece, la tipologia di cristallo che si sviluppa dipende dalle condizioni utilizzate durante la sintesi ed è influenzata dalla temperatura e dal tempo di reazione. In questo lavoro, la forma di ossido voluta è detta HT-LCO (High Temperature LCO). Per valutarne le caratteristiche e la composizione elementare, sono state svolte analisi di diffrattometria a raggi X, spettroscopia elettronica e di raggi X sui composti intermedi prodotti durante la precipitazione e la calcinazione. Sono state analizzate le tre differenti polveri di idrossido di cobalto ottenute durante le tre prove di precipitazione e successivamente i corrispondenti materiali catodici ottenuti dopo la fase di calcinazione.

### 4.3.1 Diffrazione a raggi-X

La tecnica della diffrazione a raggi-X (XRD) è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di determinare la struttura cristallina, la composizione elementare, le fasi presenti e le dimensioni dei cristalli del campione di materiale utilizzato. Il suo funzionamento si basa sul fenomeno di diffrazione della radiazione elettromagnetica da parte dei piani reticolari dei cristalli. Lo strumento è composto da una sorgente, un rilevatore, un porta campione e un goniometro, come osservabile in Fig. 4.15.

Dalla sorgente vengono emessi degli elettroni che vengono accelerati e fatti impattare su un anodo metallico, producendo in questo modo i raggi-X. Successivamente, lo spettro emesso viene filtrato per selezionare la radiazione caratteristica desiderata ($K\alpha$) e fatto passare in un sistema ottico di fenditure e specchi per migliorarne la risoluzione. Il fascio colpisce il campione di polvere cristallina nel portacampione

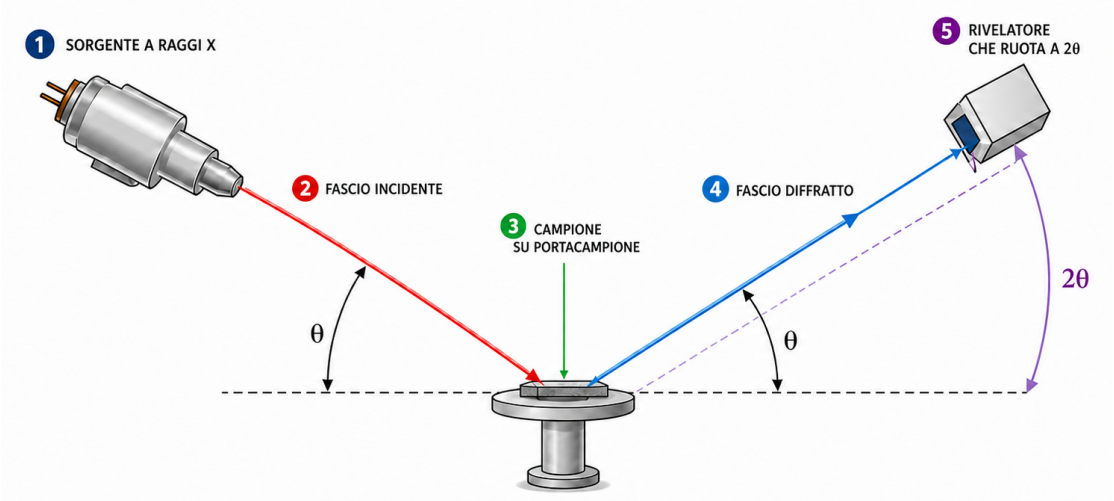



**Figura 4.15:** Schema di funzionamento del diffrattometro a raggi-X

al centro del goniometro e un rilevatore posizionato dalla parte opposta misura l'intensità della radiazione diffratta, la quale è direttamente proporzionale alla distanza tra i piani cristallini. La sorgente e il rilevatore sono mobili e durante la prova viene fatto variare l'angolo tra questi due e il portacampione. I raggi X, quando incidono sul solido cristallino, interagiscono con i piani atomici del reticolo, in particolare gli atomi del cristallo agiscono come centri di scattering coerente e generano un pattern di diffrazione che dipende dalla geometria del cristallo secondo la legge di Bragg: $n\lambda = 2dsin\theta$ dove $n$ è un numero intero, $\lambda$ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, $d$ è la distanza interplanare mentre $\theta$ è l'angolo d'incidenza. Nel diffrattogramma è riportata l'intensità misurata in funzione dell'angolo $2\theta$ e sono presenti dei picchi caratteristici del materiale analizzato. Per valutare le fasi cristalline presenti, viene confrontato lo spettro ottenuto con un database contenente i difrattogrammi di materiali noti. In questa tesi è stato utilizzato un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO con una radiazione Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154187$), le misure sono state svolte in un intervallo di $2\theta$ di 80° da 10° a 90° con uno step da 0.0260° operando a 40 kV e 40 mA. Per la successiva determinazione delle fasi è stato utilizzato il software HighScore Plus della PANalytical in cui sono presenti molteplici librerie di materiali e strutture cristalline.

### 4.3.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) è uno strumento che consente la caratterizzazione morfologica e microstrutturale dei materiali con risoluzioni dell'ordine dei nanometri. Lo strumento è composto da una punta metallica ("field emission gun") che viene sottoposta ad un'elevata intensità di campo elettrico e funge da sorgente di un fascio di elettroni grazie all'effetto di tunneling quantistico. Il fascio viene poi accelerato da una differenza di potenziale, focalizzato da delle lenti elettromagnetiche e filtrato come riportato in Fig. 4.16.

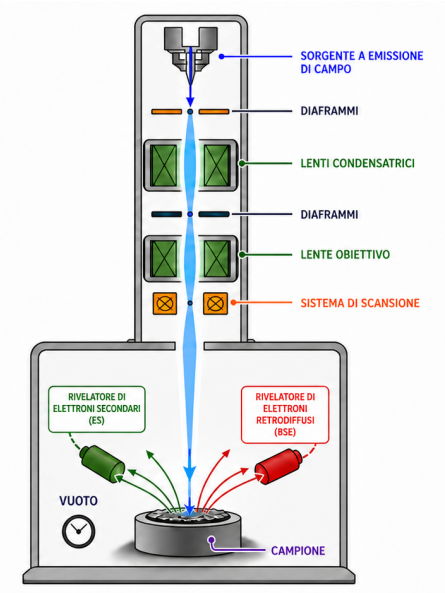



**Figura 4.16:** Schema di funzionamento FE-SEM

Gli elettroni, interagendo con i primi strati atomici del campione, generano dei segnali di elettroni secondari e retrodiffusi che, per mezzo di rilevatori, vengono misurati dal macchinario. Facendo variare il punto di impatto tramite una deflessione del fascio e in base all'intensità dei segnali rilevati viene ricostruita un'immagine ad alta risoluzione della superficie. Per poter operare è necessario garantire una condizione di vuoto spinto annullando le possibili interferenze date dall'aria. Per la preparazione dei campioni sono stati utilizzati degli "stub" in acciaio con del "carbon tape" incollato sulla faccia superiore; la polvere è stata successivamente fatta aderire al carbonio rimuovendone eventuali eccessi. Nell'analisi è stato utilizzato un SUPRA TM 40 della Zeiss con colonna Gemini e punta emettitrice Schottky (tungsteno a 1800°K) riportato in Fig. 4.17. La tensione di

accelerazione utilizzata è espressa come differenza di potenziale ed è stata pari a 5kV, mentre gli ingrandimenti utilizzati sono stati fatti variare da 2kX fino a 100kX. Per incrementare la validità dei dati, in fase di acquisizione delle immagini sono stati osservati più punti del campione che fossero rappresentativi della condizione della polvere, evitando di interpretare in maniera errata eventuali difformità.

**Figura 4.17:** Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo

### 4.3.3 Spettroscopia a raggi-X ad emissione di energia

La spettroscopia a raggi-X ad emissione di energia (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy,EDX) è una tecnica analitica che consente l'identificazione e la quantificazione degli elementi chimici presenti attraverso la lettura della radiazione X emessa dal campione a seguito di una ionizzazione. Il funzionamento si basa sull'impatto di un fascio di elettroni primari con un campione. Quando l'energia trasmessa è sufficiente, provoca l'espulsione di uno degli elettroni dei gusci più interni di ciascun atomo, generando una lacuna che viene colmata da un elettrone esterno. L'energia in eccesso rilasciata durante questa transizione viene emessa sotto forma di un fotone X caratteristico, il quale è pari alla differenza tra i livelli energetici coinvolti e risulta pertanto univocamente determinata dalla natura dell'elemento chimico emittente. Lo spettro dei raggi emessi viene acquisito dal rilevatore e, analizzando i picchi, è possibile effettuare una valutazione qualitativa e semi-quantitativa della superficie. La sensibilità dell'analisi è tale da non permettere il riconoscimento degli elementi più leggeri come idrogeno, elio e litio. Tipicamente, l'EDX è integrato nei microscopi elettronici a scansione; nel nostro caso, è stato possibile utilizzare il

SUPRA TM 40 della Zeiss che è dotato di un rilevatore per i raggi-X aggiuntivo. La tensione di accelerazione utilizzata è di 5kV che consente una scarsa penetrazione nel solido, ottenendo le informazioni relative esclusivamente alla superficie del materiale.

## 4.4 Analisi elettrochimiche

### 4.4.1 Ciclovoltammetria

La voltammetria ciclica (Cyclic Voltammetry, CV) è una tecnica elettrochimica potenziodinamica utilizzata per analizzare il comportamento di un materiale rispetto a reazioni di ossido-riduzione al variare del potenziale applicato. Nel corso di una misura si varia linearmente il potenziale tra due valori limite, raggiunto quello superiore ($E_2$) la direzione viene invertita e il potenziale decresce fino a tornare nelle condizioni di partenza ($E_1$). Durante la prova viene misurata la corrente che passa ai capi degli elettrodi e riportata in un grafico chiamato "voltammogramma ciclico" rappresentato in Fig. 4.18.

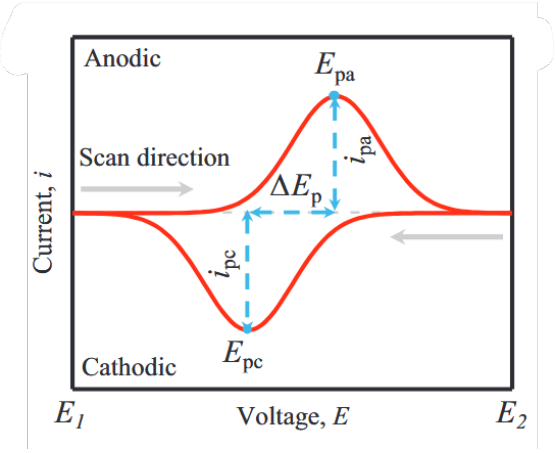



**Figura 4.18:** Esempio voltammogramma ciclico [66]

L'analisi del grafico evidenzia la presenza di picchi di corrente sia nella fase di ossidazione che in quella di riduzione. Tali picchi corrispondono, rispettivamente, alle reazioni di ossidazione e di riduzione; nel caso delle batterie agli ioni di litio, essi sono associati ai processi di de-intercalazione e intercalazione degli ioni $Li^+$ negli elettrodi. La posizione dei picchi rispetto al potenziale della cella consente di individuare i valori di equilibrio delle reazioni, permettendo di identificare eventuali transizioni di fase o reazioni parassite. Il picco a corrente positiva, detto anche "anodico", corrisponde alla reazione di ossidazione (tipicamente del Co), cioè di de-intercalazione degli ioni $Li^+$ dal catodo con successiva migrazione all'anodo.

Nelle condizioni inverse, di corrente negativa, otteniamo un picco a potenziale minore che corrisponde alla reazione di riduzione del materiale e di conseguenza all'intercalazione del litio in struttura, detto picco "catodico". La distanza in termini di potenziale tra i due picchi ($\Delta E_p$) rappresenta un indicatore della reversibilità del processo: valori ridotti indicano un'elevata reversibilità, mentre differenze maggiori sono indice di perdite energetiche e fenomeni cinetici limitanti. Inoltre, utilizzando il valore della corrente specifica ($Ag^{-1}$) è possibile integrare ed ottenere il valore della capacità specifica. I parametri operativi fondamentali della misura sono l'intervallo di potenziale ($E_1$,$E_2$) e la velocità di scansione ($\nu$). Il primo deve includere i potenziali caratteristici delle reazioni di interesse, evitando tuttavia valori troppo estremi che possano innescare fenomeni irreversibili. La velocità di scansione, tipicamente compresa tra gli 0.1-10 mV $s^{-1}$ [66], deve essere scelta in modo da bilanciare gli effetti diffusivi e capacitivi: valori troppo bassi riducono la sensibilità ai limiti diffusivi, mentre valori elevati possono causare distorsioni dei picchi e un aumento del contributo capacitivo.

Le prove sperimentali sono state condotte utilizzando una cella a tre elettrodi, in cui due elettrodi di lavoro partecipano attivamente alle reazioni elettrochimiche come catodo e anodo, mentre il terzo funge da elettrodo di riferimento per la misura del potenziale. Ciascuna cella è stata collegata al potenziostato VSP-3 della Biologic come mostrato in Fig. 4.19; dopo una fase iniziale di misura a circuito aperto (OCV) della durata di 1 ora, sono state sottoposte a 5 cicli di CV.

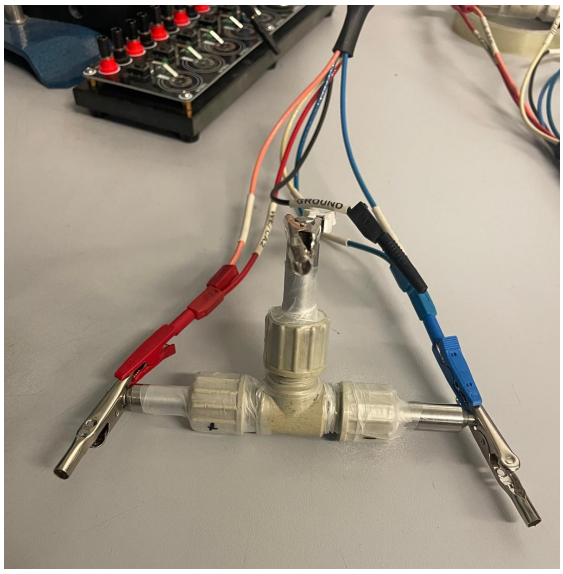


**Figura 4.19:** Swagelok T-cell collegata al potenziostato VSP-3 della Biologic durante una ciclovoltammetria

L'intervallo di potenziale selezionato è stato 3.0-4.4 V $Li^+$/Li, che è stato definito

a seguito di uno studio sulla base della letteratura[67] e di prove sperimentali preliminari, mentre la velocità di scansione è stata fissata a 0.1 mV $s^{-1}$. Sono stati svolti due test di voltammetria ciclica per ciascun precursore precipitato: la massa e la quantità di materiale catodico utilizzato in ciascuna prova sono riportate in Tabella 4.7.

**Tabella 4.7:** Campioni catodici utilizzati nella Voltammetrica Ciclica

| | Solfato1 | Solfato2 | Leach1 | Leach2 | Lavato1 | Lavato2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peso [mg] | 9.0 | 7.0 | 6.7 | 7.7 | 7.5 | 7.9 |
| Tara [mg] | 4.1 | 4.1 | 4.25 | 4.25 | 4.2 | 4.2 |
| Materiale Attivo [mg] | 3.92 | 2.32 | 1.96 | 2.88 | 2.64 | 2.96 |

### 4.4.2 Rate capability test

La capacità di una batteria non dipende esclusivamente dal numero di ioni che possono migrare tra gli elettrodi, ma è influenzata in modo significativo anche dall'intensità di corrente applicata durante i processi di carica. Per valutare sperimentalmente l'effetto di tale variabile sulle performance della cella, si esegue un'analisi denominata rate capability, in cui la cella viene sottoposta a cicli di carica/scarica tra due potenziali di cut-off fissati. Il test viene effettuato in condizioni galvanostatiche, cioè mantenendo il flusso di corrente costante durante la carica e scarica. Il valore della corrente viene fatto variare successivamente ogni 5 cicli aumentandone progressivamente l'intensità per confrontarne il comportamento. In genere, all'aumentare della velocità di carica/scarica, la capacità erogata dalla cella tende a diminuire, poiché diventano rilevanti i limiti resistivi e diffusivi del sistema. Dal punto di vista resistivo, la caduta di potenziale è proporzionale alla corrente ($\Delta V = iR$); aumentando la corrente, aumenta anche il sovrapotenziale e la cella raggiunge più rapidamente i valori di cut-off pur senza aver trasferito tutti gli ioni disponibili, con una conseguente perdita apparente di capacità. Inoltre, l'aumento della resistenza efficace porta a una maggiore dissipazione di energia sotto forma di calore, riducendo l'efficienza complessiva del dispositivo. Per quanto riguarda la diffusione, il trasporto degli ioni attraverso l'elettrolita e all'interno degli elettrodi è un processo finito nel tempo. Quando vengono raggiunte elevate correnti, la velocità di diffusione degli ioni risulta inferiore rispetto a quella della corrente. Questo fenomeno porta ad una disomogeneità nel flusso ionico da un elettrodo all'altro che ha come conseguenza al riduzione apparente della capacità e una magiore degradazione dell'elettrodo.

Nel corso della prova viene determinata la capacità effettiva della cella in ciascuna fase di carica e scarica. L'intensità di corrente viene espressa tramite il C-rate

(*current rate*), che si riferisce al tempo necessario per effettuare una carica o scarica completa: una corrente pari a C/10 corrisponde a una carica completa in 10 ore, mentre 1C in un'ora. In questo lavoro di tesi, lo studio di rate capability è stato condotto su celle di tipo coin cell, inizialmente sottoposte a un periodo di riposo di 1 h per stabilizzare il potenziale della cella e, successivamente, a una sequenza di 25 cicli suddivisi in step da 5 ciascuno ai seguenti C-rate: C/10, C/5, C/2, 1C, per poi concludere con un ulteriore step a C/10. Quest'ultimo blocco di 5 cicli a C/10 serve come confronto con quelli iniziali per valutare la perdita di capacità legata alla degradazione. Sono state svolte due prove per il composto proveniente dalle prove "Solfato" e "Leach Lavato" e solo una per quello denominato "Leach". Per il calcolo delle correnti si è utilizzata una capacità specifica da letteratura per sistemi LCO non ottimizzati di 140 mAh $g^{-}1$ [68], i cui valori per ogni prova sono stati riportati in Tabella 4.8. Per svolgere le misurazioni è stato utilizzato il galvanostato multicanale BT-2000 della Arbin Instrument, mostrato in Fig. 4.20.

**Tabella 4.8:** Correnti utilizzate durante i test di rate capability

| | Solfato 1 | Solfato 2 | Leach 1 | Lavato 1 | Lavato 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| Peso [mg] | 20.5 | 17.1 | 17.5 | 18.4 | 15.7 |
| Tara [mg] | 9.6 | 9.6 | 9.65 | 9.67 | 9.67 |
| Materiale Attivo [mg] | 8.72 | 6 | 6.28 | 6.98 | 4.82 |
| C/10 [mA] | 0.122 | 0.084 | 0.088 | 0.098 | 0.068 |
| C/5 [mA] | 0.244 | 0.168 | 0.176 | 0.196 | 0.135 |
| C/2 [mA] | 0.610 | 0.420 | 0.440 | 0.489 | 0.338 |
| 1C [mA] | 1.221 | 0.840 | 0.879 | 0.978 | 0.675 |

### 4.4.3 Tecnica di titolazione intermittente galvanostatica

La tecnica di titolazione intermittente galvanostatica (Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT) è una misura ampiamente utilizzata per studiare la cinetica delle batterie e ricavare parametri fondamentali, come ad esempio il coefficiente di diffusione degli ioni all'interno degli elettrodi. In questa tecnica si applicano alla cella piccoli impulsi di corrente costante, intervallati da periodi di riposo a circuito aperto, monitorando l'evoluzione del potenziale nel tempo. In condizioni iniziali di equilibrio, la batteria è caratterizzata da un potenziale $E_{eq}$, mentre quando si modifica la composizione degli elettrodi attraverso processi di intercalazione e de-intercalazione degli ioni, il sistema tende verso un nuovo stato di equilibrio associato a un diverso valore di $E_{eq}$. Questa variazione del potenziale osservata durante l'impulso di corrente è costituita da un contributo istantaneo di tipo ohmico ($iR$, o IR-drop) e da un contributo più lento legato alla formazione di gradienti di concentrazione di litio nell'elettrodo e nell'elettrolita. Operativamente,

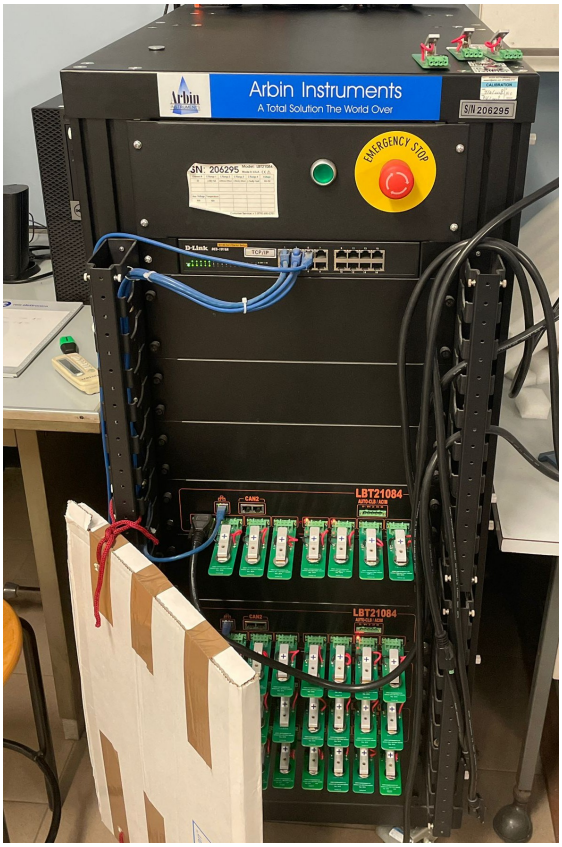



**Figura 4.20:** Galvanostato multicanale BT-2000 della Arbin Instrument

la GITT consiste in una sequenza di impulsi di corrente fissa alternati a fasi di rilassamento a circuito aperto, durante le quali si registra continuamente la differenza di potenziale ai capi della cella, come illustrato qualitativamente in Fig. 4.21.

Considerando, ad esempio, una cella inizialmente a riposo in stato di scarica, l'applicazione di un impulso di corrente positiva, $I_0$, provoca la de-intercalazione di una frazione degli ioni dall'anodo e una variazione del potenziale, che mostra immediatamente un salto ohmico seguito da una deriva più lenta dovuta ai processi diffusivi. Al termine dell'impulso si osserva un nuovo IR-drop, di segno opposto e, quindi, un graduale ritorno verso un potenziale di equilibrio durante la fase di rilassamento, guidato principalmente dal livellamento dei gradienti di concentrazione. Se la durata degli impulsi è sufficientemente breve, si può assumere una diffusione semi-infinita degli ioni, descritta dalla seconda legge di Fick in una geometria semplificata sferica, in cui la pendenza $dE/d\sqrt{t}$ durante il transitorio è direttamente correlata al coefficiente di diffusione apparente degli ioni nel materiale. Ripetendo ciclicamente la sequenza impulso–riposo si può coprire l'intero

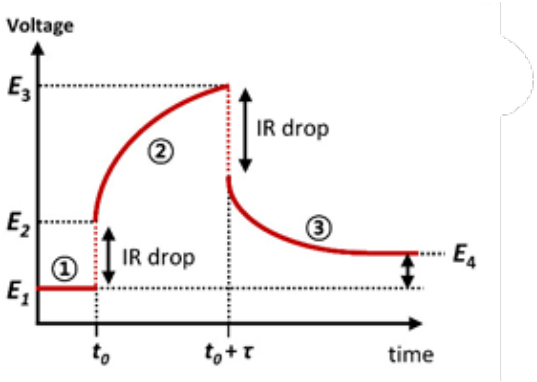



**Figura 4.21:** Esempio impulso durante test GITT [69]

intervallo di potenziali che limitano i processi di carica e scarica. In questo lavoro di tesi, le misure GITT sono state eseguite utilizzando un galvanostato multicanale BT-2000 (Arbin Instrument), dopo una preliminare fase di formazione composta da 5 cicli galvanostatici a una C-rate di C/10 per stabilizzare il comportamento elettrochimico delle celle. Terminata la formazione, le celle sono state caricate e quindi sottoposte alla sequenza di cicli precedentemente descritta, iniziando con la scarica (impulsi di corrente negativa alternati a fasi di rilassamento) e proseguendo successivamente con la fase di carica. Per la definizione degli intervalli temporali sono stati adottati i parametri suggeriti in letteratura [69], utilizzando impulsi di 10 minuti a corrente pari a C/10 seguiti da 2 ore di rilassamento a circuito aperto, in modo da garantire condizioni di trasporto sufficientemente "laminare" all'interno della cella e un tempo adeguato al raggiungimento di uno stato vicino all'equilibrio dopo ogni impulso. Sono state svolte due prove, una con il materiale proveniente dal campione "Solfato" e l'altra da quello "Leach Lavato"; le correnti e la quantità del materiale attivo utilizzato sono riportati in Tabella 4.9.

**Tabella 4.9:** Correnti utilizzate durante le prove di GITT

| | Solfato | Leach Lavato |
|---|---|---|
| Peso [mg] | 18.6 | 18.5 |
| Tara [mg] | 9.6 | 6.67 |
| Materiale Attivo [mg] | 7.2 | 7.14 |
| C/10[mAh] | 0.101 | 0.100 |

### 4.4.4 Long cycling

La quantità di ioni che riesce effettivamente a intercalarsi e de-intercalarsi a ogni ciclo non rimane costante, ma tende a diminuire a causa di fenomeni degradativi del materiale e degli altri componenti; quanto maggiore è la frazione di ioni litio che viene intrappolata nella struttura cristallina durante la carica e non viene più estratta in fase di scarica, tanto più bassa risulta l'efficienza coulombica. Per valutare l'evoluzione delle prestazioni di una batteria nel tempo e stimarne la vita utile, la cella viene sottoposta a un elevato numero di cicli di carica e scarica in condizioni galvanostatiche, monitorando la variazione della capacità e della coulombic efficiency. Quest'ultimo parametro esprime proprio il rapporto tra le cariche estratte dalla cella durante la scarica rispetto a quelle reinserite in carica. Per un catodo, l'efficienza viene valutata con la seguente formula: $CE = \frac{C_{scarica}}{C_{carica}}$. Per ridurre il numero di cicli (e quindi il tempo) necessario a evidenziare i meccanismi di degradazione, si utilizzano correnti più alte rispetto a quelle ottimali di esercizio, in modo da accelerare i fenomeni degradativi e comprimere la prova in tempi più brevi. In questo lavoro di tesi, i test di ciclazione sono stati eseguiti impiegando il galvanostato multicanale BT-2000 della Arbin Instrument e le celle sono state sottoposte inizialmente a 5 cicli di formazione a C/10 e successivamente a 200 cicli con un C-rate di 1C. Prima di terminare la misurazione sono stati eseguiti altri 5 cicli a C/10 per confrontarli con quelli iniziali e vederne le variazioni. Come nella GITT, le prove sono state effettuate solo sui due campioni di "Solfato" e "Leach Lavato", le masse e le correnti utilizzate sono state riportate in Tabella 4.10.

**Tabella 4.10:** Correnti utilizzate nelle prove di lunga ciclazione

| | Solfato | Leach Lavato |
|---|---|---|
| Peso [mg] | 19.0 | 18.2 |
| Tara [mg] | 9.6 | 9.67 |
| Materiale Attivo [mg] | 7.52 | 6.82 |
| C/10 [mA] | 0.105 | 0.096 |
| 1C [mA] | 1.053 | 0.955 |

# Capitolo 5

# Risultati

## 5.1 Idrossido Precipitato

### 5.1.1 Distribuzioni Granulometriche

Come spiegato in precedenza, è stata svolta l'analisi della distribuzione delle dimensioni delle particelle all'interno della soluzione dopo il periodo di invecchiamento e concomitante all'inizio della fase di filtraggio per ognuno dei tre test. Per ciascun campione sono state eseguite tre misure consecutive e, nella valutazione dei risultati ottenuti, è stata utilizzata la media delle tre per migliorare l'affidabilità dei dati. Osservando il grafico in Fig. 5.1, in cui è riportata la quantità di particelle in funzione della loro dimensione, è possibile osservare una distribuzione unimodale, concentrata prevalentemente nell'intervallo tra 10 $\mu m$ e 100 $\mu m$. Questo indica una popolazione di particelle caratterizzata da un buon grado di omogeneità, in cui la presenza di grossi agglomerati o piccoli nuclei risulta trascurabile rispetto alla frazione di particelle la cui dimensione è paragonabile al valore medio.

A valle dell'analisi, risulta utile considerare i diametri percentili $d_{10}$, $d_{50}$ e $d_{90}$, che rappresentano le dimensioni al di sotto delle quali si trova rispettivamente il 10%, il 50% e il 90% delle particelle. Tali parametri sono calcolati direttamente dal software del Coulter LS32. In Fig. 5.2 è possibile notare che tutti i valori percentili delle prove in cui è stata utilizzata la soluzione lisciviata risultano maggiori rispetto alle prove in cui il reagente di partenza è il cobalto solfato. Questo fenomeno è trasversale a tutte le dimensioni, sia quelle più piccole rappresentate dal $d_{10}$ sia quelle più grandi, ed è associato all'effetto dell'acetato presente in soluzione. In particolare, è possibile che la presenza della reazione di neutralizzazione dell'acido sfavorisca la nucleazione, legata ad una sovrasaturazione minore dell'idrossido di cobalto, rendendo più determinanti i fenomeni di crescita durante l'invecchiamento. Invece, nel caso del solfato il consumo di cobalto per la nucleazione porta alla

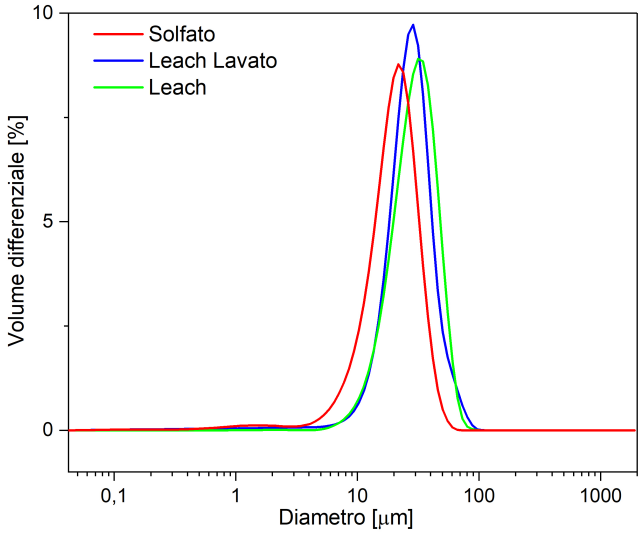



**Figura 5.1:** Curve della distribuzione granulometrica ottenuta nelle tre prove : Solfato, Leach Lavato, Leach

formazione di un maggior numero di nuclei che saranno caratterizzati da una minore crescita molecolare.

### 5.1.2 Analisi morfologica Fesem

L'analisi al microscopio elettronico è stata effettuata sulla polvere ottenuta a valle del processo di asciugatura del precipitato ottenuto dalle diverse soluzioni reagenti;, le immagini più esemplificative per svolgere un confronto tra i campioni sono riportate in Fig. 5.3.

Come riportato da Liu et al. [70], l'idrossido di cobalto è un materiale polimorfo e si può trovare tipicamente in due strutture $\alpha$ e $\beta$, entrambe caratterizzate da una struttura lamellare esagonale. La prima è composta da strati di $Co(OH)_{2-x}$ carichi positivamente che si alternano ad anioni, che ne bilanciano la carica, posizionati nello spazio interstiziale, presentando una forma chimica complessiva differente da quella stechiometrica $Co(OH)_2$. Invece, la forma $\beta$ rientra nella tipologia della brucite ed è composta da lamelle esagonali in cui il cobalto e gli ioni idrossido sono disposti in modo alternato nei siti ottaedrici in un rapporto stechiometrico. A livello visivo, le due forme si differenziano in base alla colorazione: la forma $\alpha$ assume un colore azzurro/blu rispetto ad un aspetto rosato dell'altro stato cristallino. Data la metastabilità della prima tipologia, tale forma tende a variare

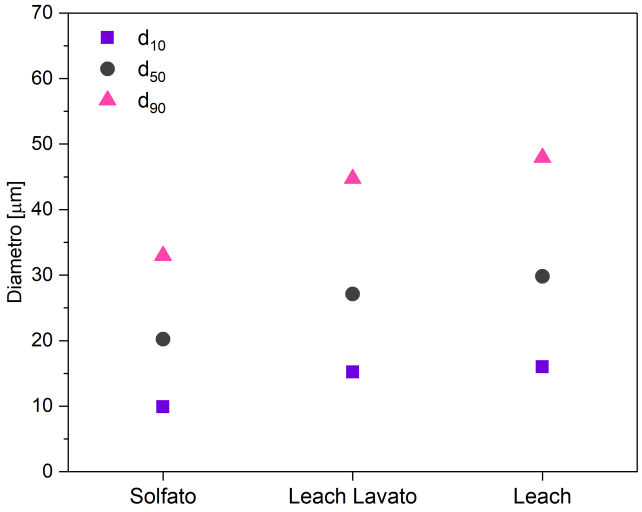
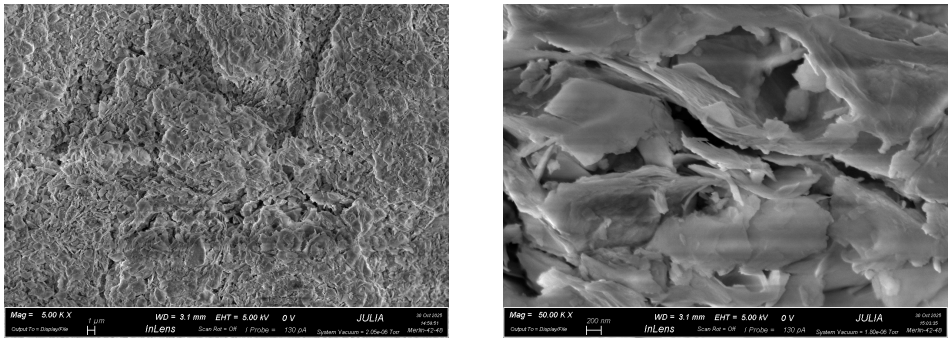


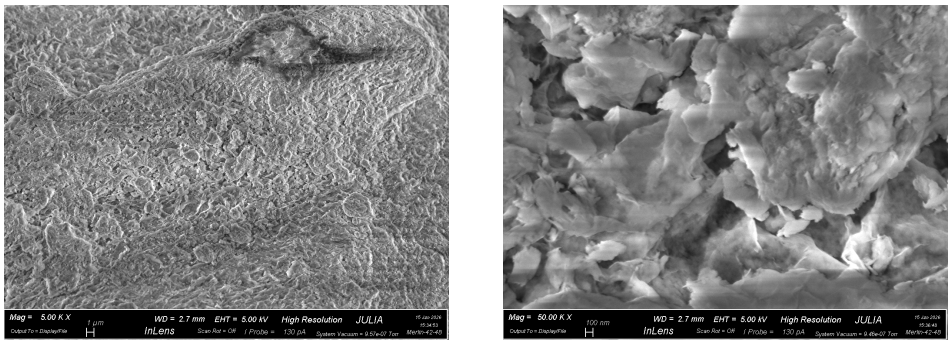

**Figura 5.2:** Confronto tra i diametri percentili $d_{10}$, $d_{50}$ e $d_{90}$ nelle tre prove

ed transire allo stato $\beta$ col passare del tempo e, in presenza di ossigeno, ad ossidarsi in $CoO_3$ idrato di colore bruno. Tale colorazione è quella delle polveri ottenute dalla precipitazione della soluzione lisciviata. Dall'analisi morfologica si trova riscontro di una composizione principalmente lamellare del campione denominato "Solfato", le cui dimensioni sono dell'ordine di qualche $\mu m$. L'ulteriore ingrandimento mette in risalto anche la presenza di cavità e pori all'interno della struttura. Il campione contenente il precipitato della soluzione "Leach Lavato" presenta, oltre alle tipologie cristalline sopracitate, una particolare conformazione in cui sono presenti degli agglomerati e una disposizione di lamelle perpendicolari alla superficie di questi. Quest'ultima tipologia strutturale diventa prevalente nell'ultimo campione e, come riportato da Li et al. [71], è tipica della forma amorfa dell'idrossido di cobalto, trovando riscontro anche nelle loro immagini SEM, che presentano un pattern simile a quello ritrovato nel presente studio. Osservando le immagini relative alla prova denominata "Leach", si nota, inoltre, che nell'ingrandimento a 5kX sono presenti particelle più piccole delle dimensioni riscontrate negli altri due campioni, persino più piccole della dimensione di ritenzione dei filtri utilizzati ($8\mu m$). Durante queste analisi, i campioni hanno mostrato maggiori difficoltà nella fase di acquisizione delle micrografie; questo comportamento è legato allo stato amorfo dei materiali, che diminuisce la conduttività elettronica. Pertanto, per ottenere immagini migliori, è stata effettuata una metallizzazione con platino delle polversi, che serve ad aumentare la conducibilità; tuttavia, non ha portato ai risultati desiderati.

Solfato




Leach Lavato




Leach

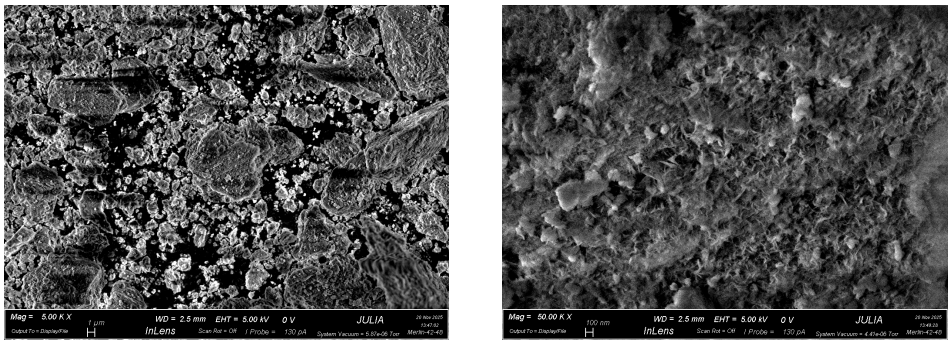



**Figura 5.3:** Immagini FE-SEM dei campioni analizzati con ingrandimento 5KX e 50KX

### 5.1.3 Analisi elementare EDX

Sugli stessi campioni utilizzati per l'analisi del FE-SEM, è stata svolta l'analisi della composizione tramite EDX, con cui é stato valutato il rapporto molare tra ossigeno e cobalto, per valutare che esso fosse 2:1. Per ciascun campione, la valutazione è stata svolta in due zone differenti. I dati riportati in Tabella 5.1, Tabella 5.2 e Tabella 5.3 evidenziano un rapporto molare tra ossigeno e cobalto molto maggiore di quello atteso, con un eccesso del primo elemento.

**Tabella 5.1:** Composizione atomica del campione "Solfato" ottenuta con l'analisi EDX

| Elemento | Composizione atomica [%] | |
|---|---|---|
| | Punto 1 | Punto 2 |
| O | 54.67 | 66.41 |
| Co | 16.85 | 18.51 |
| C | 27.31 | 13.23 |
| S | 0.96 | 1.49 |
| Si | 0.21 | 0.37 |
| O/Co | 3.24 | 3.59 |

**Tabella 5.2:** Composizione atomica del campione "Leach Lavato" ottenuta con l'analisi EDX

| Elemento | Composizione atomica [%] | |
|---|---|---|
| | Punto 1 | Punto 2 |
| O | 70.78 | 66.89 |
| Co | 11.84 | 16.03 |
| C | 16.68 | 16.25 |
| Al | 0.70 | 0.83 |
| Si | 0 | 0 |
| O/Co | 5.98 | 4.17 |

Questa caratteristica è legata ad una parziale ossidazione del materiale avvenuta durante la fase di asciugatura, che può portare alla formazione di ossidi come il $Co_2O_3$ che si presenta nella sua forma idrata [72]. Inoltre, nel caso del "Leach" è plausibile che nel precipitato ci siano delle tracce di acetato di litio, che giustificherebbe l'aumento della concentrazione dell'ossigeno rispetto al materiale ottenuto a partire da solfato di cobalto come reagente. Questa valutazione troverebbe un ulteriore riscontro nella presenza di carbonio nello spettro; tuttavia, tale valore non può essere considerato perché influenzato, insieme a quello del silicio, dalla

**Tabella 5.3:** Composizione atomica del campione "Leach" ottenuta con l'analisi EDX

| Elemento | Composizione atomica [%] | |
|---|---|---|
| | Punto 1 | Punto 2 |
| O | 70.92 | 78.92 |
| Co | 13.18 | 3.92 |
| C | 13.56 | 15.00 |
| Al | 0.78 | 0.75 |
| Si | 1.56 | 1.40 |
| O/Co | 5.38 | 20.13 |

presenza del nastro di carbonio utilizzato per fissare la polvere di precipitato sul porta-campione. Un altro valore interessante è legato alla presenza di impurità, che variano in base alla soluzione di reagente utilizzata. Infatti, nel caso del campione "Solfato", si notano valori tra 1% e 1.5% di zolfo, mentre nelle polveri provenienti dai processi di precipitazione in cui è stato utilizzato il lisciviato, è possibile riscontrare la presenza di alluminio con un valore di circa 0.75%.

### 5.1.4 Analisi strutturale XRD

L'analisi diffrattometrica conferma ulteriormente i risultati ottenuti e le interpretazioni fornite dalle prove di caratterizzazione precedenti. In Fig. 5.4 sono riportati gli spettri ottenuti per i vari materiali ottenuti.

Osservando il grafico della prova con la soluzione di cobalto solfato, è possibile notare un profilo diffrattometrico con riflessi ben definiti, che coincidono con le posizioni dei riflessi dell'idrossido di cobalto. Analizzando il profilo, si trova che la spaziatura tra i layer è di 4.6 Å, che corrisponde a quella caratteristica della forma $\beta$ dell'idrossido [70], indicando una presenza più marcata di questa fase che ne determina anche la colorazione rosata della polvere. Al contrario, analizzando i profili ottenuti da entrambi i campioni provenienti dalla soluzione di lisciviato, è possibile osservare degli spettri nettamente meno definiti, in cui i picchi non sono facilmente delineabili e sono presenti riflessi poco definiti che ricalcano lontanamente le posizioni dei picchi riscontrati nel campione "Solfato". Solitamente, questo comportamento è legato alla presenza di strutture amorfe che determinano l'assenza di piani cristallini specifici o all'esistenza di nanocristalliti composti da numerosi piani poco coerenti tra di essi, i quali sono responsabili dell'allargamento dei picchi rendendoli poco riconoscibili. In particolare, si può riconoscere la presenza di un background amorfo. I materiali amorfi, infatti, sono privi di una struttura cristallina definita, ma presentano un ordine solamente a corto raggio, durante l'analisi questo fenomeno porta ad una somma incoerente

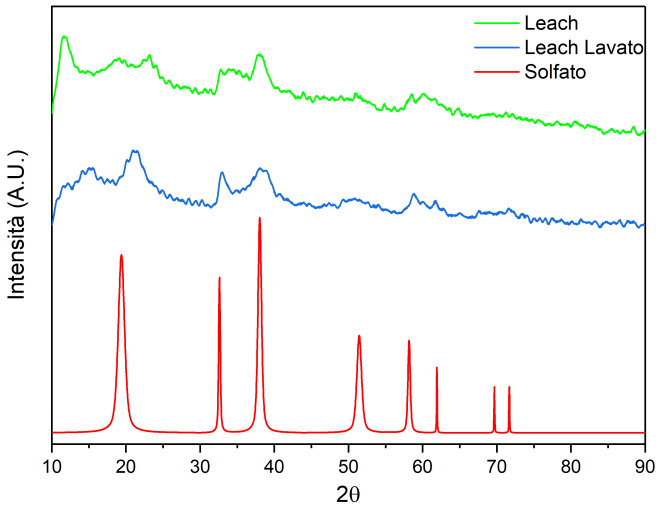



**Figura 5.4:** Spettri XRD degli idrossidi

del fascio diffratto per valori bassi degli angoli. Come risultato si ottiene un rigonfiamento iniziale nel diffrattogramma senza la presenza di particolari picchi. In questo caso, viene rafforzato il risultato dell'analisi di microscopia elettronica che esaltava la presenza di pattern superficiali tipici della struttura amorfa in questi due campioni. In particolare, nel campione proveniente dal solfato è stata riscontrata una composizione prevalente di $\beta - Co(OH)_2$ più stabile e meno propensa all'ossidazione durante la fase di asciugatura, mentre i campioni provenienti dal lisciviato sono composti da una fase più facilmente ossidabile e parzialmente amorfa.

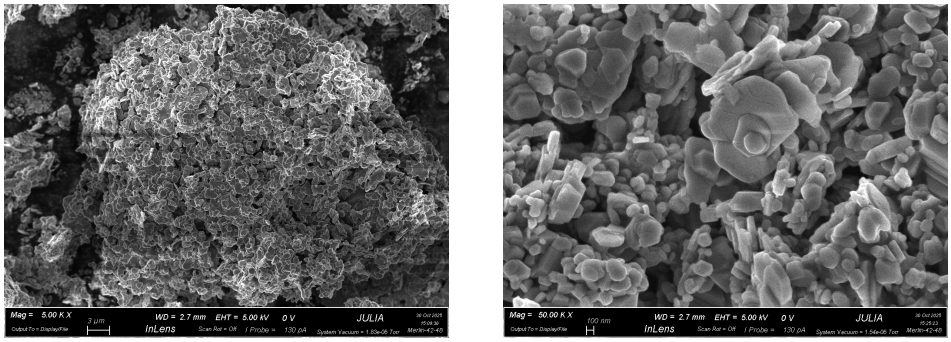
## 5.2 Materiale Attivo

### 5.2.1 Analisi morfologica Fesem

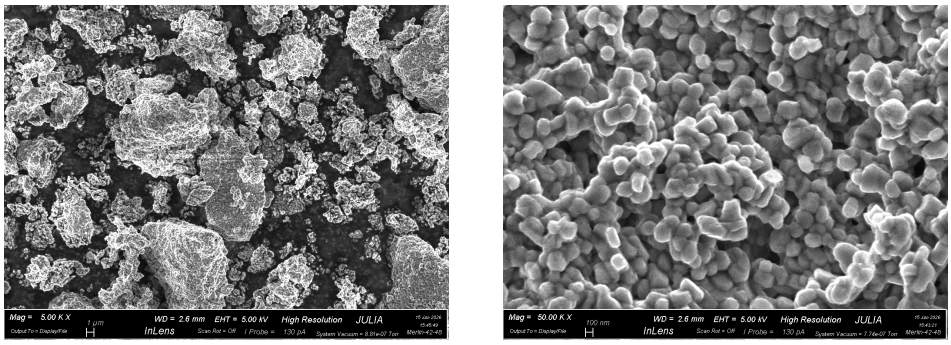
Come spiegato in Capitolo 3, la struttura dell'ossido di litio cobalto desiderata è quella romboedrica con una cella esagonale del tipo $\alpha$ $-NaFeO_2$; per questo motivo è importante effettuare l'analisi morfologica, al fine di verificare la formazione della fase $HT - LiCoO_2$. In Fig. 5.5 sono state riportate le immagini ottenute al FE-SEM a due diversi ingrandimenti (5KX e 50KX), i quali permettono di identificare sia le macrostrutture degli agglomerati cristallini che, nelle immagini ad ingrandimento maggiore, l'effettiva forma dei singoli cristalli.

Osservando la struttura delle particelle secondarie, è possibile notare che, nel caso della soluzione di cobalto solfato, le dimensioni sono mediamente maggiori rispetto

Solfato




Leach Lavato




Leach

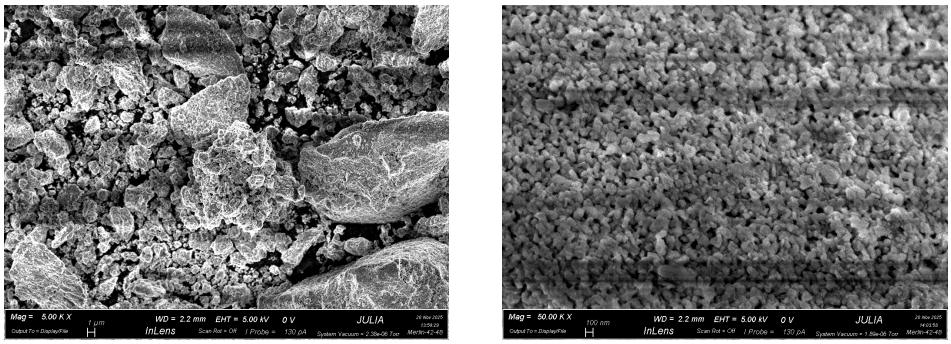



**Figura 5.5:** Immagini FE-SEM dei campioni analizzati con ingrandimento 5KX e 50KX

agli altri due casi. Considerando tutte le micrografie acquisite, la dimensione nel primo caso supera i 5-6 $\mu m$ mentre nei casi della soluzione lisciviata sono

state trovate dimensioni più variabili da meno di un $\mu m$ a valori compresi tra 4 e 5 $\mu m$. Questa variabilità è difficile da attribuire ad uno specifico contributo della soluzione di partenza perché è contemporaneamente influenzata dalle fasi di macinazione prima e calcinazione poi. Dalla reazione di sintesi allo stato solido, infatti, il prodotto è caratterizzato da una struttura macroscopicamente coesa ed è stato sottoposto ad un processo di polverizzazione in un mortaio, andando ad alterare le dimensioni macroscopiche. Invece, analizzando le particelle primarie, è possibile osservare come la loro morfologia dipende direttamente dalle materie prime utilizzate e dalle condizioni di calcinazione che, in questo lavoro di tesi, sono state mantenute costanti in tutte e tre le prove sperimentali. Osservando le immagini a ingrandimenti maggiori, si può notare che nel primo campione i granuli cristallini sono molto eterogenei, prevalentemente caratterizzati da strutture lamellari ben sviluppate, affiancate da granuli prismatici più piccoli. Nel caso del campione denominato "Leach Lavato", è possibile distinguere particelle con una forma a poliedro troncato, con uno sviluppo tridimensionale maggiore di quello delle particelle lamellari del campione precedente. La dimensione media risulta tra 100 e 200 nm, con una distribuzione visivamente omogenea. Nell'ultima prova, la tipologia strutturale rimane quella poliedrica vista in precedenza nel campione derivante dalla soluzione lisciviata ed è mantenuta l'omogeneità dimensionale, nonostante una notevole riduzione del diametro delle particelle, il quale non risulta mai essere superiore a 100 nm.

Entrambe le caratteristiche cristalline sono tipiche della fase HT$-LiCoO_2$, sintetizzata tramite reazione allo stato solido; la variazione dimensionale dipende dalla re-cristallizzazione del materiale durante la calcinazione. In particolare, Huang et al. [73] specificano come la forma geometrica dipenda dall'energia libera superficiale delle facce cristalline, ed è prevedibile attraverso il principio termodinamico della costruzione di Wuff. Nel caso del LCO questa dipende direttamente dal potenziale chimico dell'ossigeno ($\mu_O$) nell'ambiente di reazione, il quale favorisce la crescita di una faccia rispetto alle altre. Come riportato in Fig. 5.6, a potenziali minori la struttura favorita è un prisma schiacciato o a struttura lamellare come nel caso riscontrato nel campione di cobalto solfato.

Nel caso invece di $\mu_O$ maggiori viene favorita la crescita della faccia $10\bar{1}4$, che permette al cristallo di assumere una forma poliedrica o poliedrica troncata, come riscontrato nel caso dei campioni provenienti dalla soluzione lisciviata. La diversa composizione dei precursori in ingresso può influire su questo parametro. Infatti, la presenza di impurità tende a stabilire diverse strutture cristalline e a far variare il potenziale chimico. A questo contributo si somma anche l'effetto legato alla struttura delle particelle del precursore che influenza quella del materiale attivo. In particolare, nel caso del campione "Solfato" la formazione di lamelle è facilitata dal fatto che tale forma fosse già presente nel precursore del cobalto.

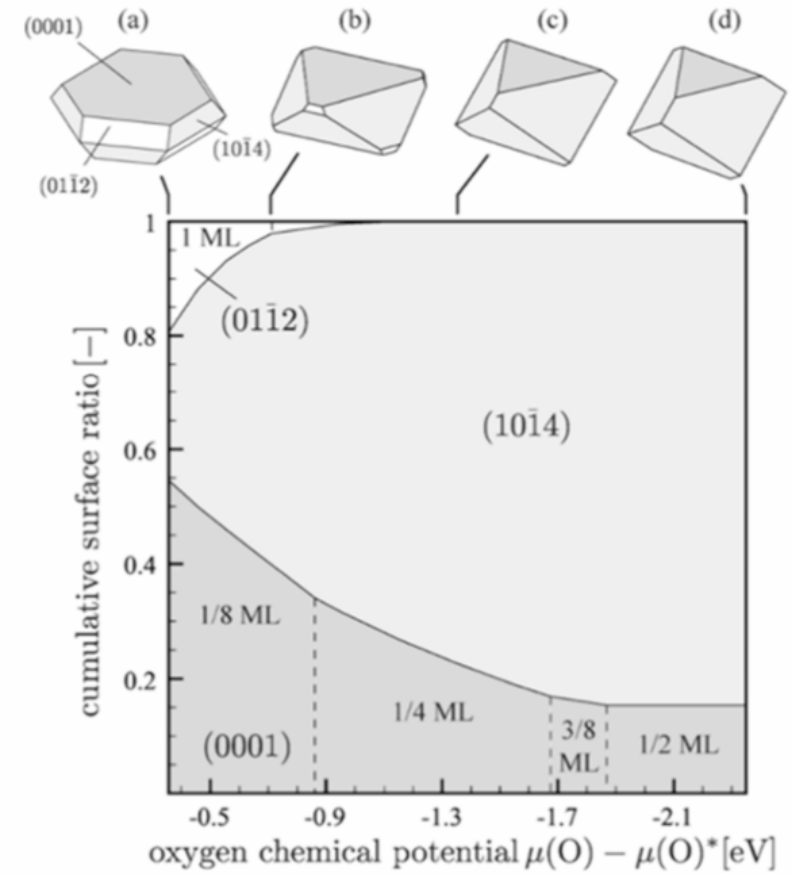



**Figura 5.6:** Forme cristalline del LCO e contributo relativo di ciascuna faccia in funzione del potenziale chimico dell'ossigeno [73]

### 5.2.2 Analisi elementare EDX

Dall'analisi della composizione superficiale si trova conferma del rapporto tra il cobalto e l'ossigeno. Come riportato in Tabella 5.5, Tabella 5.5 e Tabella 5.6 è presente una relazione di circa due atomi di ossigeno per ciascun atomo di cobalto, che riflette il rapporto molare dell'ossido $LiCoO_2$.

Precedentemente, negli idrossidi si era riscontrato un eccesso di ossigeno per la presenza di possibili impurità o acqua, le quali sono state eliminate dalle alte temperature raggiunte durante il processo di calcinazione. Invece, le impurezze di alluminio e zolfo permangono all'interno del solido con concentrazioni atomiche simili a quelle trovate negli idrossidi, intorno allo 0.8% nel primo caso e del 1.5% nel secondo. Questa presenza rimane sempre distinta tra alluminio nei campioni provenienti da lisciviazione e zolfo in quello derivato da cobalto solfato. Nel caso dell'alluminio, la temperatura di volatilizzazione è molto maggiore rispetto a quella

**Tabella 5.4:** Composizione atomica del campione "Solfato" ottenuta con l'analisi EDX

| Elemento | Composizione atomica [%] | |
|---|---|---|
| | Punto 1 | Punto 2 |
| O | 64.62 | 63.56 |
| Co | 33.97 | 34.80 |
| S | 1.42 | 1.64 |
| O/Co | 1.90 | 1.83 |

**Tabella 5.5:** Composizione atomica del campione "Leach Lavato" ottenuta con l'analisi EDX

| Elemento | Composizione atomica [%] | |
|---|---|---|
| | Punto 1 | Punto 2 |
| O | 68.32 | 63.81 |
| Co | 30.81 | 35.36 |
| Al | 0.87 | 0.82 |
| O/Co | 2.22 | 1.80 |

**Tabella 5.6:** Composizione atomica del campione "Leach" ottenuta con l'analisi EDX

| Elemento | Composizione atomica [%] | |
|---|---|---|
| | Punto 1 | Punto 2 |
| O | 69.40 | 64.27 |
| Co | 27.41 | 32.87 |
| Al | 0.92 | 0.78 |
| O/Co | 2.53 | 1.96 |

raggiunta in fase di calcinazione ed è perciò prevedibile la sua presenza all'interno dei due campioni. Al contrario, lo zolfo ha una temperatura di evaporazione molto inferiore e in questo range tipicamente reagisce con l'ossigeno, andando a formare il suo ossido gassoso. Dunque, la sua presenza risulta anomala ma può trovare una spiegazione per mezzo di un'eventuale stabilizzazione dello zolfo all'interno del materiale o all'effettiva cinetica che avviene durante la reazione allo stato solido. Tali considerazioni non sono l'obiettivo di questo lavoro di tesi, perciò è stata considerata la presenza di tale impurezza senza indagare sulle dinamiche che l'hanno generata.

### 5.2.3 Analisi strutturale XRD

Successivamente, l'analisi con la diffrattometria a raggi x è stata svolta sulle stesse polveri calcinate per osservare la cristallinità e le fasi presenti nel materiale attivo. Osservando i diffrattogrammi ottenuti in Fig. 5.7, si nota immediatamente che i profili mostrano la presenza di una struttura cristallina ben definita per tutti i campioni, a differenza degli idrossidi precedentemente analizzati.

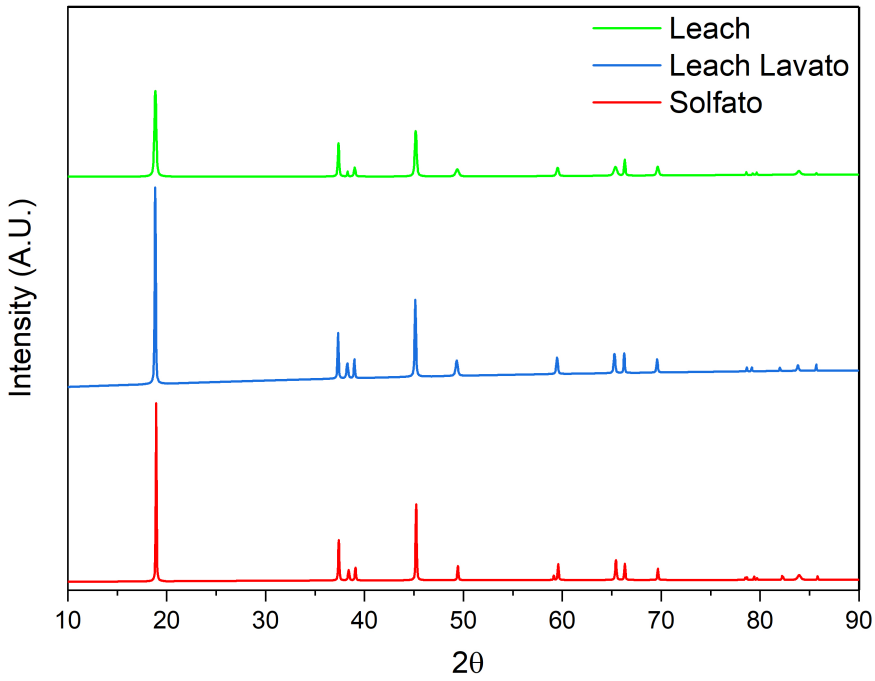



**Figura 5.7:** Grafico XRD dei tre campioni post calcinazione

I riflessi sono ben definiti e non è presente alcun background amorfo; ciò indica una congruenza tra i vari piani cristallini che porta ad una somma costruttiva dei segnali definiti con la legge di Bragg. La valutazione del profilo tramite il software Highscore Plus identifica in tutti e tre i casi come unica fase l'ossido di litio cobalto nel suo stato "High Temperature" romboedrico con gruppo spaziale $R-3m$ come riportato in Tabella 5.7.

Questa valutazione conferma che è stato possibile ottenere il materiale attivo voluto nonostante i precursori di partenza presentassero caratteristiche diverse in composizione e cristallinità; ciò significa che lo sviluppo cristallino dell'ossido non è stato influenzato dalle impurezze presenti nel sistema, le quali hanno inciso unicamente sulla morfologia delle particelle primarie.

**Tabella 5.7:** Caratteristiche cristalline della fase identificata dal software nei 3 campioni

| | |
|---|---|
| Sistema cristallino | Romboedrico |
| Gruppo spaziale | $R-3m$ |
| Numero gruppo spaziale | 166 |
| a (Å) | 2.815 |
| b (Å) | 2.815 |
| c (Å) | 14.05 |
| $\alpha(^\circ)$ | 90.0 |
| $\beta(^\circ)$ | 90.0 |
| $\gamma(^\circ)$ | 120.0 |

## 5.3 Voltammetria ciclica

Nel caso delle celle LCO, i picchi di ossidazione e riduzione dipendono dalle transizioni della struttura cristallina, partendo da quella iniziale esagonale denominata H1 e causate dalla riorganizzazione del reticolo a seguito della de-intercalazione del litio. Come riportato da Zhang et al. [74], durante l'estrazione del litio, la rimozione dell'elettrone provoca il cambio di stato di ossidazione del Cobalto da $Co^{3+}$ a $Co^{4+}$, creando una lacuna; questo fenomeno avviene ad un potenziale di 3.93 V vs $Li^+/Li$ e risulta nel voltammogramma con un picco di corrente. Al procedere della delitiazione, quindi all'aumentare della differenza di potenziale nella cella, si ha una coesistenza della struttura iniziale con un'altra esagonale denominata H2, fino al raggiungimento del picco caratteristico a 4.20 V vs $Li^+/Li$ che coincide con il passaggio completo a quest'ultima configurazione. Tale transizione avviene quando la quantità di litio rimanente è circa la metà di quella iniziale ($Li_{0.5}CoO_2$), ed è caratterizzata da una maggiore spaziatura tra i piani lungo l'asse c del reticolo. Proseguendo nel processo di delitiazione del catodo, si osserva una graduale trasformazione verso una fase monoclina (M1), descrivibile mediante i gruppi spaziali C2/m o P2/m. Tale trasformazione è attribuita alla riorganizzazione degli atomi di litio residui in piani alternati [73]. Aumentando ulteriormente il potenziale, si hanno ulteriori variazioni nel reticolo cristallino, raggiungendo le fasi H3 e poi O1, corrispondenti alla completa estrazione del litio. Queste condizioni modificano il materiale attivo irreversibilmente, rendendolo inutilizzabile; per tale motivo, si limita il range di potenziale operativo a valori minore, con capacità effettive più basse rispetto a quella teorica. In Tabella 5.8 e in Fig. 5.8 sono riassunti tutti i cambiamenti di fase del materiale attivo al variare della concentrazione di litio presente, con il potenziale corrispondente a cui avviene e la capacità specifica raggiungibile. Nel presente studio è stato raggiunto un potenziale massimo di 4.3

V vs $Li^+/Li$, coinvolgendo così solo le prime tre fasi reversibili del processo.

**Tabella 5.8:** Fasi caratteristiche al variare della concentrazione x del litio nel reticolo cristallino $Li_xCoO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [74]

| Intervallo x | Potenziale [V vs $Li^+/Li$] | Fase | Capacità [mAh $g^{-1}$] |
|---|---|---|---|
| 0.93-1 | 3.93 | H1 | |
| 0.75-0.93 | 4.07 | H1&H2 | |
| 0.50-0.75 | 4.19 | H2 | 140 |
| 0.45-0.50 | 4.3 | M1 | |
| 0.33-0.45 | 4.5 | H3 | 185 |
| 0.28-0.33 | 4.55 | H3 | 195 |
| 0.19-0.28 | 4.6 | H3&M2 | 220 |
| <0.19 | | H3&M2→O1 | |

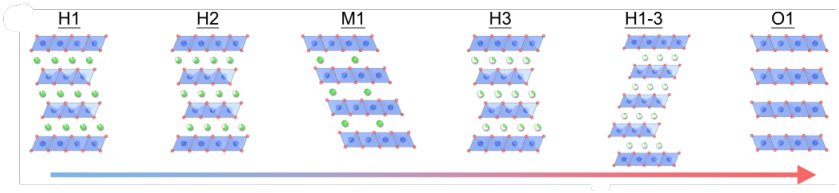



**Figura 5.8:** Rappresentazione delle fasi del reticolo cristallino $Li_xCoO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [75]

In Fig. 5.9 è presentato il confronto tra il terzo ciclo del campione "Leach" e del campione di riferimento derivante da solfato di cobalto.

È possibile notare la presenza di un ulteriore picco di ossidazione nel profilo del campione "Leach" ad un potenziale di 3.78 V vs $Li^+/Li$ che non è presente negli altri due campioni e non è tra quelli caratteristici dei cambiamenti di fase del $LiCoO_2$. Questo picco è legato alla presenza di reazioni indesiderate, date da impurità presenti nel materiale attivo catodico sintetizzato. Nel resto dell'analisi si evidenziano i picchi di corrente delle tre variazioni di fase H1→ H2→ M1.

Invece, in Fig. 5.10 è possibile osservare il confronto tra il campione "Leach Lavato" ed il materiale di riferimento.

In questo caso, si nota come i picchi principali del campione "Leach Lavato" coincidano con quelli di riferimento, il cui valore medio risulta in prossimità di un potenziale di 3.93 V vs $Li^+/Li$, il quale corrisponde al valore di inizio della transizione da struttura H1 ad H2. L'intensità dei picchi è molto simile ma si nota una piccola differenza dal lato del picco catodico, in cui, nel caso del lisciviato, l'intensità della corrente risulta leggermente inferiore a quella espressa dal materiale

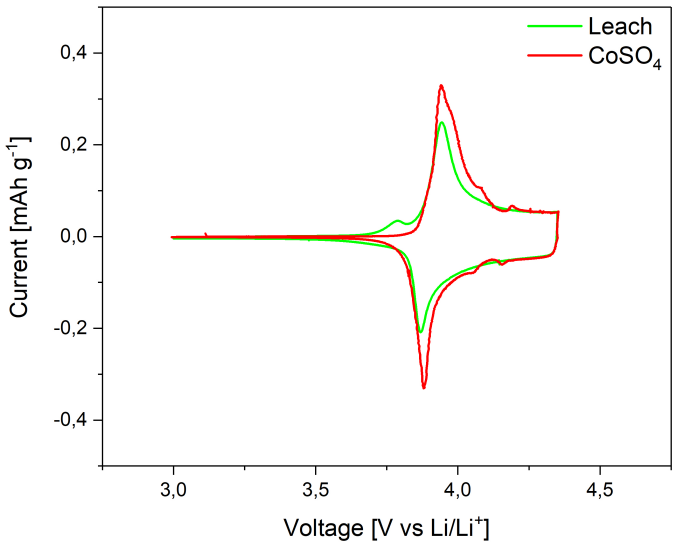



**Figura 5.9:** Voltammogramma ciclico del terzo ciclo dei campioni : $CoSO_4$ (rosso), "Leach" (verde)

di riferimento. Il sistema risulta perciò reversibile e ha un comportamento tipico delle celle LCO in entrambi i campioni.

## 5.4 Rate Capability test

Analizzando i risultati della rate capability riportati in Fig. 5.11, si nota che in tutte e tre le semicelle si ha una diminuzione della capacità specifica all'aumentare dell'intensità di corrente.

In particolare, osservando i dati del campione denominato "Leach", il valore della quantità di energia accumulata risulta essere inferiore rispetto agli altri due, raggiungendo un valore minimo di 77 mAh $g^{-1}$ ad un'intensità di corrente pari a 1C. Negli ultimi 5 cicli si registra un decremento della capacità, raggiungendo l'83% di quella dei primi cicli (25° ciclo rispetto al 5°), a parità di C-rate = C/10. Ciò è dovuto a fenomeni di degradazione meccanica e chimica del materiale attivo che avvengono durante il processo di carica e scarica.

Negli altri due casi, la capacità iniziale è prossima a quella teorica con una riduzione minima inferiore al 10%, stabilizzandosi tra i 125-130 mAh $g^{-1}$. Al crescere della corrente, la cella prodotta con il campione "Solfato" ha una perdita di capacità molto ridotta, raggiungendo un minimo intorno a 110 mAh $g^{-1}$ a 1C.

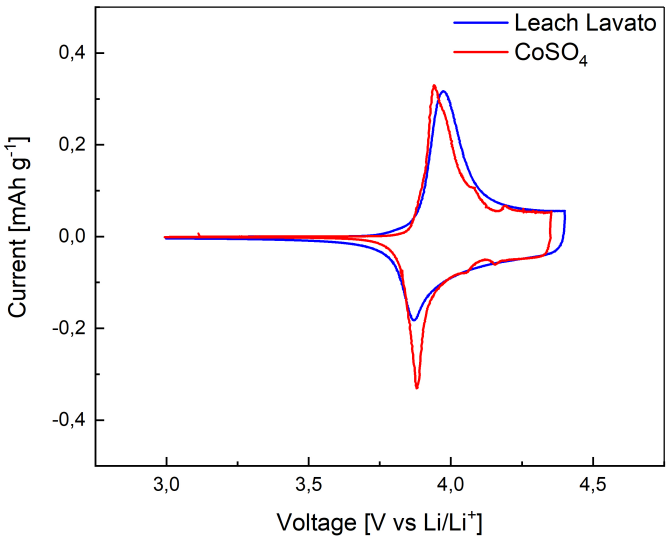



**Figura 5.10:** Voltammogramma ciclico del terzo ciclo dei campioni : $CoSO_4$ (rosso), "Leach Lavato" (blu)

Nel caso del "Leach Lavato", le prestazioni iniziali sono simili a quelle del campione precedente ma, raggiungendo intensità di corrente elevate, pari a C/2 e 1C, la cella subisce una perdita di capacità maggiore, ottenendo valori di capacità intorno a 105 mAh $g^{-1}$ a C/2 e 92 mAh $g^{-1}$ a 1C. Questa dinamica è legata alla differente struttura cristallina osservata durante le analisi morfologiche precedentemente svolte. Come riportato da Huang et al. [73], la conduttività ionica del $LiCoO_2$ è anisotropa, con una maggiore velocità nella direzione dei piani a-b rispetto a quella nel piano c. Questa caratteristica, ad alte correnti, è favorita dalla struttura cristallina lamellare riscontrata nel campione ottenuto con cobalto solfato rispetto a quella tridimensionale ottenuta negli altri casi. Nei cicli finali, la corrente viene riportata ai valori iniziali ed è possibile notare che, in entrambi i casi, il valore medio si attesta intorno a 120 mAh $g^{-1}$, dimostrando una capacity retention tra il 5° e il 25° ciclo del 93%. Ciò conferma la stabilità del sistema e la reversibilità delle fasi ottenute nel materiale attivo, anche con intensità di correnti maggiori.

Analizzando il grafico di carica e scarica in Fig. 5.12, si nota che l'aumento dell'intensità di corrente comporta un incremento della polarizzazione nella cella ottenuta dal campione "Leach". Ciò è anche riscontrabile confrontando i primi cicli con i cicli finali, effettuati con la stessa corrente C/10.

Invece, il campione "Solfato" (Fig. 5.13) presenta una polarizzazione molto minore, confermando le ipotesi avanzate sulla reversibilità della cella e le sue

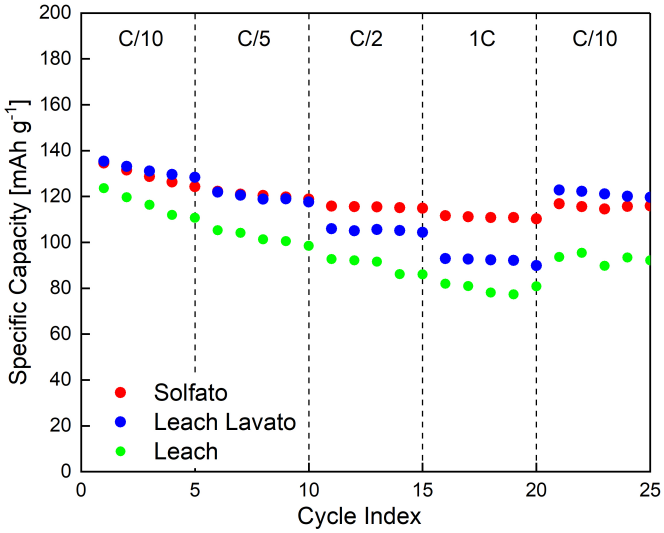



**Figura 5.11:** Rate capability dei tre campioni "Solfato" (rosso), "Leach" (verde) e "Leach Lavato" (blu)

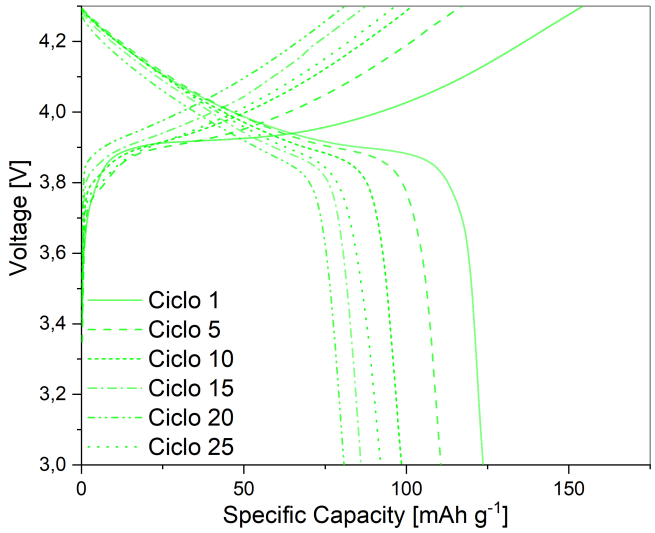



**Figura 5.12:** Profilo della capacità in funzione del potenziale del campione "Leach"

prestazioni a maggiori velocità di carica/scarica.

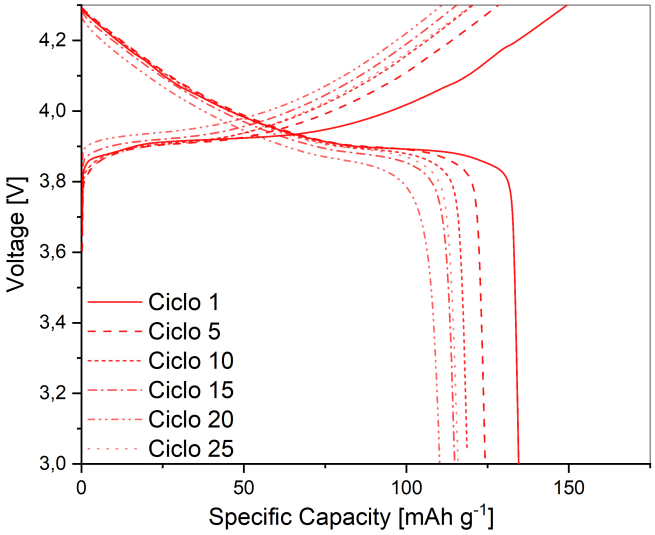



**Figura 5.13:** Profilo della capacità in funzione del potenziale del campione "Solfato"

Infine, analizzando i profili di carica e scarica della cella di "Leach Lavato" in Fig. 5.14, si osserva una situazione intermedia, evidenziando così l'importanza della fase di lavaggio sulle performance della cella e, contemporaneamente, l'effetto della differente morfologia ottenuta con il materiale lisciviato.

## 5.5 Misura del coefficiente di diffusione apparente tramite GITT

In Fig. 5.15 sono rappresentati i profili di potenziale, valutati durante un impulso di corrente e la successiva fase di riposo, estratti dall'analisi GITT dei due campioni "Solfato" e "Leach Lavato".

Si nota un andamento analogo nei due esperimenti, confermando la similitudine tra le cinetiche dei diversi sistemi. Inoltre, nel primo grafico si vede una maggiore escursione tra il potenziale del picco e quello raggiunto dopo la fase di rilassamento, indicando una maggiore polarizzazione della cella rispetto a quella ottenuta dal lisciviato.

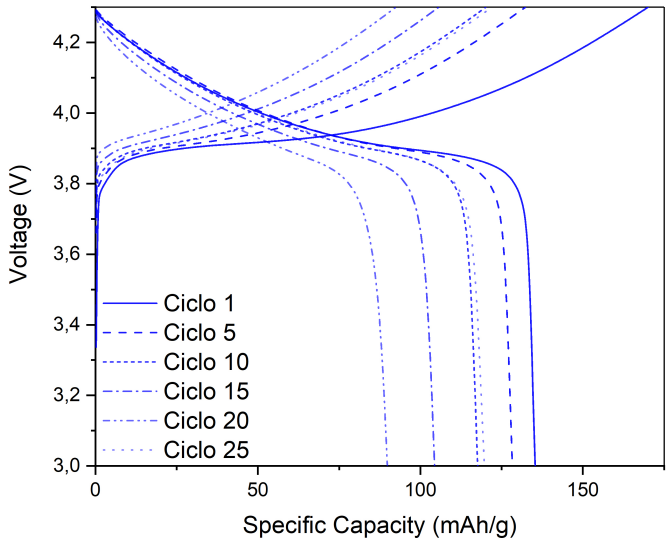
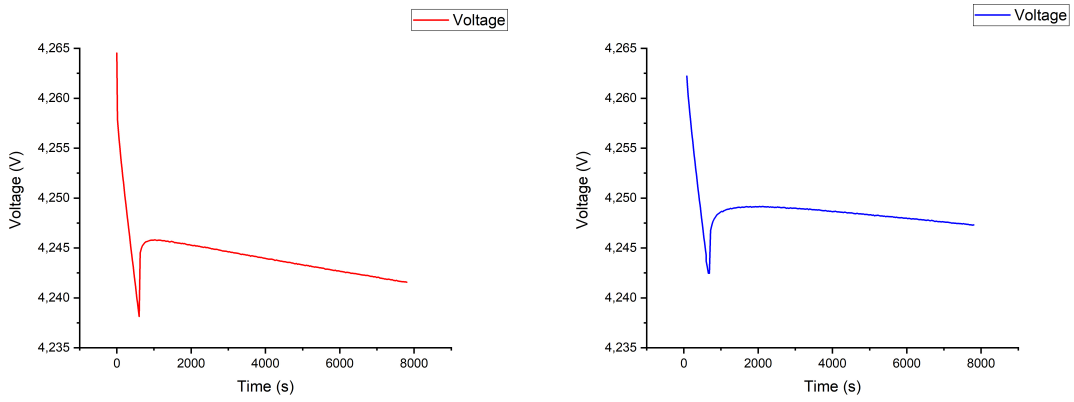



**Figura 5.14:** Profilo della capacità in funzione del potenziale del campione "Leach Lavato"




Solfato Leach Lavato

**Figura 5.15:** Profilo del potenziale a seguito di impulso durante l'analisi GITT

Successivamente, i dati raccolti sono serviti per calcolare la diffusività nella cella tramite la formula:

$$D \propto \frac{4}{\pi}\left(\frac{m_B V_M}{M_B S}\right)^2 \frac{1}{\tau}\left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t}\right)^2 \tag{5.1}$$

dove D rappresenta il coefficiente di diffusione ionica apparente, $\Delta E_t$ è la variazione

di potenziale durante l'impulso, $\Delta E_s$ è la differenza di potenziale tra i due stati di quasi equilibrio (subito prima dell'impulso e subito dopo) e $\tau$ è la durata dell'impulso [69]. Il termine iniziale ($\frac{m_B V_M}{M_B S}$) è composto esclusivamente da fattori geometrici e fisici del materiale attivo; ipotizzando che le particelle siano sferiche, tale termine viene semplificato con $r/3$ ed è stato sostituito all'interno della formula originale considerando un raggio medio di 5 $\mu m$, derivato dalle precedenti analisi morfologiche e granulometriche. I valori del coefficiente di diffusione, valutati per entrambi i campioni sia in fase di carica che in fase di scarica, sono riportati in Tabella 5.9. I risultati mostrano una sostanziale analogia tra i due campioni, suggerendo che le differenze evidenziate nei test precedenti non siano riconducibili alla diffusività del litio, bensì al diverso comportamento delle particelle primarie durante i processi di litiazione/delitiazione.

**Tabella 5.9:** Diffusività medie di carica e scarica dei campioni utilizzati

| | D scarica | D carica |
|---|---|---|
| Solfato | $3.23 \cdot 10^{-15}$ | $3.26 \cdot 10^{-15}$ |
| Leach Lavato | $2.56 \cdot 10^{-15}$ | $2.87 \cdot 10^{-15}$ |

## 5.6 Long cycling

In Fig. 5.16 sono rappresentati i risultati di capacità specifica espressa dalle celle sottoposte ad una ciclazione galvanostatica a 1C per 200, dai quali si evince una profonda differenza tra le performance dei due campioni.

La cella assemblata con l'elettrodo derivato dalla soluzione di cobalto solfato una riduzione di capacità rilevante, caratterizzata da una capacity retention del 90.3% dopo 100 cicli e del 82.7% dopo 200. Tuttavia, questi dati risultano nettamente migliori rispetto ai risultati ottenuti con il campione "Leach lavato",dove la capacity retention cala drasticamente al 77.1% a metà prova e al 65.4% alla fine delle 200 cicli. Inoltre, ponendo maggiore attenzione alla capacità espressa durante gli ultimi 5 cicli a C/10, e confrontandola con i valori dei primi 5 cicli, anch'essi condotti ad un'intensità di corrente di C/10, è possibile notare come non vi sia una sostanziale differenza per il campione "Solfato", confermando la stabilità e la reversibilità del materiale. Al contrario, il campione "Leach Lavato" mostra una riduzione drastica della capacità, passando da valori superiori ai 125 mAh $g^{-1}$ nei cicli di formazione ad una situazione finale inferiore ai 110 mAh $g^{-1}$. I campioni mostrano un'elevata reversibilità, confermata dai valori di efficienza coulombica (coulombic efficiency), che si mantengono sempre superiori al 99.5% per il campione "Solfato" e al 99.2% per il materiale "Leach Lavato". Tali risultati evidenziano le ottime prestazioni di entrambi i materiali e mostrano come differenze apparentemente

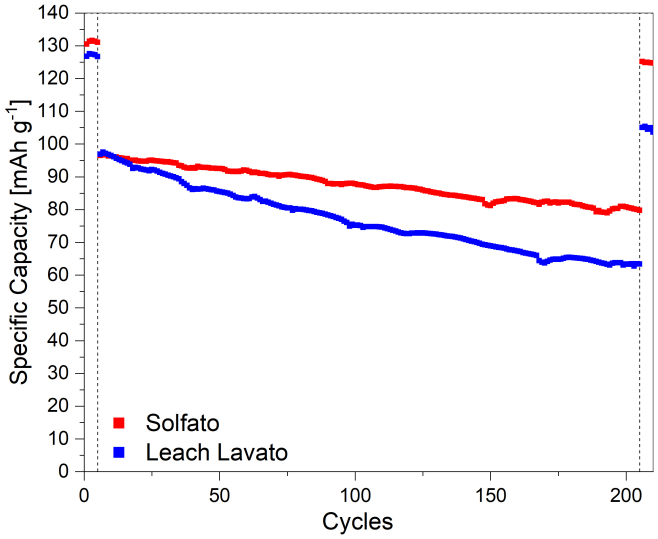



**Figura 5.16:** Capacità specifica in funzione della ciclazione per il campione "Solfato" (rosso) e "Leach Lavato" (blu)

modeste nell'efficienza coulombica possano tradursi in variazioni significative della capacità residua dopo 200 cicli. La perdita di capacità più importante avviene durante i cicli di formazione, in cui avvengono reazioni superficiali irreversibili caratterizzate da un'efficienza coulombica del 75% e del 62% tra il primo e il secondo ciclo in entrambi i casi. L'andamento della coulombic efficency in funzione dei cicli, durante la prova di long cycling, è riportato in Fig. 5.17

La differente perdita di capacità è legata ad una serie di fenomeni meccanici, come la rottura delle particelle, e chimici, come la formazione di fasi non reversibili, che ostruiscono la diffusione ionica nei piani cristallini, riducendo il quantitativo di litio disponibile per le reazioni di ossido-riduzione. Come spiegato da Zhang et al. [76], la forma delle particelle primarie del materiale attivo ha un ruolo importante in questi fenomeni. Nel caso di strutture più lamellari, infatti, si ha una diffusione degli ioni di litio più ordinata all'interno del materiale, che promuove una diffusione più veloce, un minore stress meccanico e una buona reversibilità. Nel caso di particelle caratterizzate da una morfologia più complessa e uno sviluppo tridimensionale, la litiazione e la delitiazione avvengono in modo non uniforme, portando alla condizione locale di passaggio ad una fase irreversibile (O1) che collassa impedendo l'ingresso degli ioni, come riportato in Fig. 5.18.

Questi fenomeni accelerano la degradazione del materiale, riducendo la vita utile della batteria. È interessante osservare come, nel caso del campione "Solfato",

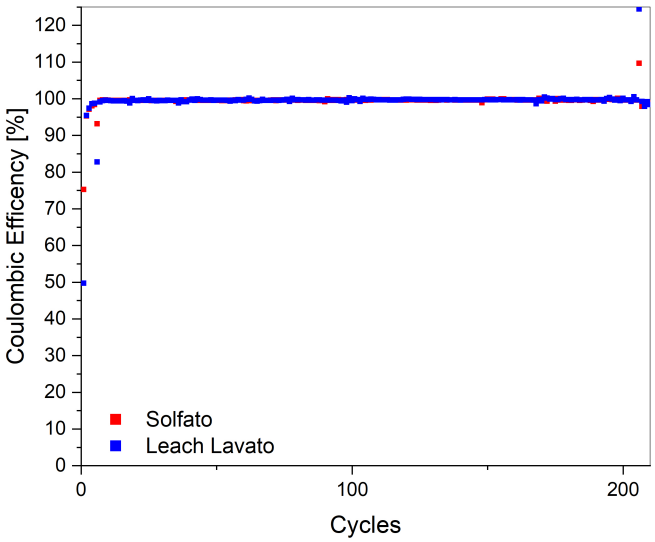



**Figura 5.17:** Coulombic Efficiency durante la prova di long cycling

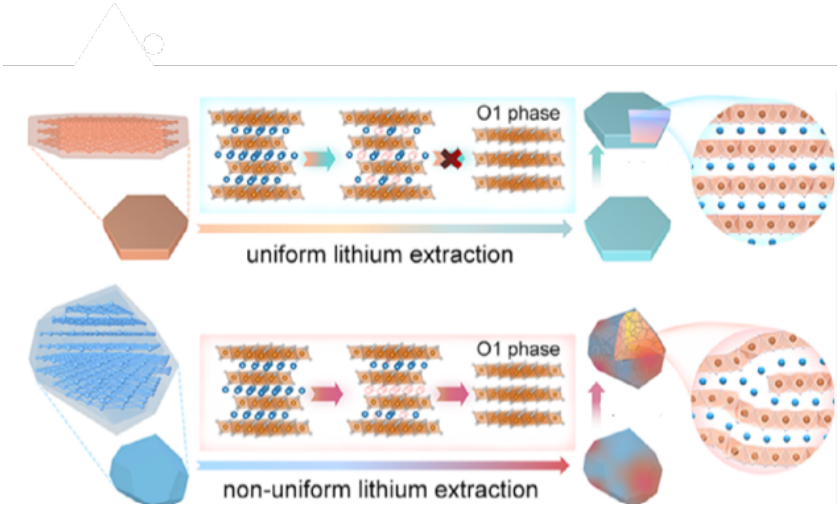



**Figura 5.18:** Differenze delitiazione in particelle primarie lamellari e non [77]

il valore di capacità specifica misurato all'inizio delle prove di ciclazione a 1C risulti inferiore a quello ottenuto durante il test di rate capability, nonostante i due test siano stati condotti con mass loading comparabili. Tale fenomeno può essere collegato ad una diversa degradazione della singola cella o ad effetti di aging subiti dopo l'assemblaggio. Le diverse reazioni superficiali infatti influenzano direttamente

la capacità del materiale di intercalare e deintercalare gli ioni.

# Capitolo 6

# Conclusioni

Lo studio effettuato durante questo progetto di tesi si basa sulla valutazione delle prestazioni elettrochimiche di un materiale catodico LCO per batterie litio-ione, ottenuto da un precursore derivante da un processo di riciclo. In particolare, sono stati analizzati i prodotti di un processo idrometallurgico innovativo che sostituisce l'utilizzo di reagenti acidi inorganici con acido acetico ed acqua ossigenata in soluzione acquosa, col fine di valutarne il possibile sviluppo industriale per la produzione di precursori del materiale catodico. A tale scopo, il precursore prodotto è stato confrontato con quello ottenuto partendo da una soluzione di solfato di cobalto ($CoSO_4$), riferimento dei processi tradizionali con acido solforico, e con quello sintetizzato dalla stessa soluzione di lisciviazione in cui il precursore ha subito un'ulteriore fase di purificazione. La parte sperimentale è stata articolata in tre fasi principali: la precipitazione e separazione dell'idrossido di cobalto ($Co(OH)_2$), la successiva sintesi del materiale attivo catodico e il suo impiego nella preparazione di semi-celle elettrochimiche. L'indagine sul materiale è stata a sua volta suddivisa in due fasi. In un primo momento sono stati caratterizzati sia i materiali precipitati sia quelli sintetizzati, con l'obbiettivo di valutarne purezza e morfologia. In un secondo momento sono state esaminate le proprietà delle semi-celle assemblate mediante prove elettrochimiche. Nella prima fase si è osservato come la differente natura della soluzione reagente influenzi la purezza, la morfologia e la cristallinità del materiale ottenuto, portando alla formazione di una fase cristallina nel caso della soluzione di riferimento, ed una fase principalmente amorfa nel caso dei campioni ottenuti dal lisciviato. La composizione strutturale del precursore ha influenzato direttamente anche quella del materiale attivo successivamente sintetizzato, portando alla formazione di particelle primarie diverse nei tre casi, nonostante la stessa struttura cristallina del $LiCoO_2$. Successivamente sono state indagate le prestazioni elettrochimiche ed è stata riscontrata una correlazione tra le caratteristiche di purezza e morfologia del materiale attivo con le sue prestazioni elettrochimiche. Nel campione da lisciviazione non purificato è stata riscontrata

una struttura più piccola e tridimensionale delle particelle primarie e la presenza di impurezze. Nella fase dei test elettrochimici queste caratteristiche hanno condotto a delle scarse performance, evidenziando la presenza di reazioni di transizione di fase, un'elevata degradazione del materiale attivo durante i processi di carica e scarica, un aumento della polarizzazione durante la ciclazione e una scarsa reversibilità dei processi di litiazione e delitiazione. Negli altri due casi, si è riscontrata un'ottima analogia nelle cinetiche di diffusione degli ioni di litio valutate nelle prove GITT e nelle transizioni delle fasi durante il processo di carica e scarica. Delle differenze sono state riscontrate nel comportamento a ciclazioni con elevate correnti in cui il campione da soluzione lisciviata purificato ha mostrato una capacità specifica inferiore. Quando sono state testate per un elevato numero di cicli ha anche mostrato una maggiore perdità di capacità legata ai fenomeni degradativi. Tali differenze sono attribuibili alla differente struttura delle particelle primarie che sono lamellari nel caso di riferimento e poliedrica nell'altro. Infatti, la struttura lamellare presente nel campione di riferimento consente una migliore stabilità strutturale del materiale attivo riducendo la degradazione della batteria. In conclusione, da questo studio si evince che l'utilizzo di questo processo innovativo di lisciviazione del cobalto da black mass comporti una maggiore presenza di impurezze nel materiale attivo sintetizzato, le quali possono essere facilmente rimosse con un lavaggio in acqua, senza l'utilizzo di solventi pericolosi. Inoltre, viene evidenziato come la natura della soluzione influenzi direttamente la struttura del precursore che successivamente determina quella del materiale attivo catodico e le sue prestazioni elettrochimiche. La soluzione di acido acetico peggiora la qualità dell'idrossido di cobalto ottenuto che porta a un materiale attivo con parametri simili ma una risposta peggiori ad alte correnti ed elevati numeri di cicli. Prima della diffusione a livello industriale, risultano fondamentali l'ingegnerizzazione e il controllo della struttura del precipitato, al fine di ottenere un materiale attivo che presenti performance elettrochimiche ottimali. Inoltre, è importante sottolineare la necessità di un'analisi che correli la variabilità della composizione chimica della black mass,in ingresso, alla qualità del precursore ottenuto durante il processo di riciclo. Infatti, durante le prove si è riscontrata una peggiore performance della cella prodotta dal materiale del riciclo con acetato senza purificazione, mostrando un'elevata degradazione durante i vari cicli di carica e scarica, un aumento elevato della polarizzazione e una scarsa reversibilità delle reazioni che avvengono al suo interno. Il fattore determinante è stato individuato nella presenza di reazioni non previste, legate ad impurezze e fasi indesiderate del materiale attivo.

# Bibliografia


[1] Pierre Friedlingstein et al. «Global Carbon Budget 2024». English. In: *Earth System Science Data* 17.3 (mar. 2025), pp. 965–1039. ISSN: 1866-3508. DOI: 10.5194/essd-17-965-2025. URL: https://essd.copernicus.org/articles/17/965/2025/ (cit. alle pp. 1, 2).

[2] Yanyan Zhao, Oliver Pohl, Anand I. Bhatt, Gavin E. Collis, Peter J. Mahon, Thomas Rüther e Anthony F. Hollenkamp. «A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling». en. In: *Sustainable Chemistry* 2.1 (mar. 2021), pp. 167–205. ISSN: 2673-4079. DOI: 10.3390/suschem2010011. URL: https://www.mdpi.com/2673-4079/2/1/11 (cit. a p. 4).

[3] Dr Fatih Birol. «Batteries and Secure Energy Transitions». en. In: () (cit. a p. 4).

[4] *Regulation (EU) 2024/1252 of the European Parliament and of the Council of 11 April 2024 establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) No 168/2013, (EU) 2018/858, (EU) 2018/1724 and (EU) 2019/1020 (Text with EEA relevance)*. en. Legislative Body: EP, CONSIL. Apr. 2024. URL: http://data.europa.eu/eli/reg/2024/1252/oj (cit. a p. 4).

[5] Chiara Canciani, Varaha P. Sarvothaman, Gianmaria Viciconte, Elia Colleoni, Paolo Guida e William L. Roberts. «Ultrasonically-enhanced leaching: correlating acoustic spectra and solid particle properties in NMC cathode extraction». en. In: *Ultrasonics Sonochemistry* 120 (set. 2025), p. 107501. ISSN: 13504177. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2025.107501. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417725002809 (cit. a p. 4).

[6] Triana Wulandari, Derek Fawcett, Subhasish B. Majumder e Gerrard E. J. Poinern. «Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives». en. In: *Battery Energy* 2.6 (nov. 2023), p. 20230030. ISSN: 2768-1688, 2768-1696. DOI: 10.1002/bte2.20230030. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bte2.20230030 (cit. a p. 6).

[7] M.M. Hasan, R. Haque, M.I. Jahirul, M.G. Rasul, I.M.R. Fattah, N.M.S. Hassan e M. Mofijur. «Advancing energy storage: The future trajectory of lithium-ion battery technologies». en. In: *Journal of Energy Storage* 120 (giu. 2025), p. 116511. ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2025.116511. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352152X25012241 (cit. a p. 8).

[8] Yosuke Ugata, Chihaya Motoki, Kaoru Dokko e Naoaki Yabuuchi. «Fundamental methods of electrochemical characterization of Li insertion materials for battery researchers». en. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 28.3-4 (mar. 2024), pp. 1387–1401. ISSN: 1432-8488, 1433-0768. DOI: 10.1007/s10008-023-05670-z. URL: https://link.springer.com/10.1007/s10008-023-05670-z (cit. alle pp. 9, 13).

[9] Michel Armand, Michel Gauthier, Jean-Francois Magnan e Nathalie Ravet. «Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size». en. US7601318B2. Ott. 2009. URL: https://patents.google.com/patent/US7601318B2/en (cit. a p. 10).

[10] Jongsoon Kim, Hyungsub Kim, Inchul Park, Young-Uk Park, Jung-Keun Yoo, Kyu-Young Park, Seongsu Lee e Kisuk Kang. «LiFePO4 with an alluaudite crystal structure for lithium ion batteries». en. In: *Energy & Environmental Science* 6.3 (feb. 2013), pp. 830–834. ISSN: 1754-5706. DOI: 10.1039/C3EE24393A. URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ee/c3ee24393a (cit. a p. 10).

[11] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee e Gleb Yushin. «Li-ion battery materials: present and future». en. In: *Materials Today* 18.5 (giu. 2015), pp. 252–264. ISSN: 13697021. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118 (cit. alle pp. 10, 11, 13).

[12] Ali Reza Kamali e Derek J Fray. «Review on Carbon and Silicon Based Materials as Anode Materials for Lithium Ion Batteries». en. In: () (cit. a p. 12).

[13] Aleksandr O. Kondrakov et al. «Charge-Transfer-Induced Lattice Collapse in Ni-Rich NCM Cathode Materials during Delithiation». en. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.44 (nov. 2017), pp. 24381–24388. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06598. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b06598 (cit. a p. 12).

[14] Norio Takenaka, Yuichi Suzuki, Hirofumi Sakai e Masataka Nagaoka. «On Electrolyte-Dependent Formation of Solid Electrolyte Interphase Film in Lithium-Ion Batteries: Strong Sensitivity to Small Structural Difference of Electrolyte Molecules». en. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.20

(mag. 2014), pp. 10874–10882. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. DOI: 10.1021/jp5018696. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5018696 (cit. a p. 14).

[15] Jiangtao Hu et al. «Understanding Li-ion thermodynamic and kinetic behaviors in concentrated electrolyte for the development of aqueous lithium-ion batteries». en. In: *Nano Energy* 89 (nov. 2021), p. 106413. ISSN: 22112855. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106413. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285521006686 (cit. a p. 15).

[16] Kang Xu. «Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries». en. In: *Chemical Reviews* 104.10 (ott. 2004), pp. 4303–4418. ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/cr030203g. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr030203g (cit. a p. 15).

[17] Chi-Cheung Su, Meinan He, Jiayan Shi, Rachid Amine, Zhou Yu, Lei Cheng, Juchen Guo e Khalil Amine. «Principle in developing novel fluorinated sulfone electrolyte for high voltage lithium-ion batteries». en. In: *Energy & Environmental Science* 14.5 (2021), pp. 3029–3034. ISSN: 1754-5692, 1754-5706. DOI: 10.1039/D0EE03890C. URL: https://xlink.rsc.org/?DOI=D0EE03890C (cit. a p. 15).

[18] Rochelle Weber, Matthew Genovese, A. J. Louli, Samuel Hames, Cameron Martin, Ian G. Hill e J. R. Dahn. «Long cycle life and dendrite-free lithium morphology in anode-free lithium pouch cells enabled by a dual-salt liquid electrolyte». en. In: *Nature Energy* 4.8 (ago. 2019), pp. 683–689. ISSN: 2058-7546. DOI: 10.1038/s41560-019-0428-9. URL: https://www.nature.com/articles/s41560-019-0428-9 (cit. a p. 16).

[19] Wei Liu, Pengcheng Liu e David Mitlin. «Review of Emerging Concepts in SEI Analysis and Artificial SEI Membranes for Lithium, Sodium, and Potassium Metal Battery Anodes». en. In: *Advanced Energy Materials* 10.43 (2020). _eprint: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.202002297, p. 2002297. ISSN: 1614-6840. DOI: 10.1002/aenm.202002297. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.202002297 (cit. a p. 16).

[20] Tim Dagger, Martin Grützke, Matthias Reichert, Jan Haetge, Sascha Nowak, Martin Winter e Falko M. Schappacher. «Investigation of lithium ion battery electrolytes containing flame retardants in combination with the film forming electrolyte additives vinylene carbonate, vinyl ethylene carbonate and fluoroethylene carbonate». en. In: *Journal of Power Sources* 372 (dic. 2017), pp. 276–285. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.058. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775317314015 (cit. a p. 16).

[21] Renjie Chen, Yuanyuan Zhao, Yuejiao Li, Yusheng Ye, Yajing Li, Feng Wu e Shi Chen. «Vinyltriethoxysilane as an electrolyte additive to improve the safety of lithium-ion batteries». en. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.10 (mar. 2017), pp. 5142–5147. ISSN: 2050-7496. DOI: 10.1039/C6TA10210G. URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c6ta10210g (cit. a p. 16).

[22] Harvey S. Bierenbaum, Robert B. Isaacson, Melvin L. Druin e Steven G. Plovan. «Microporous Polymeric Films». en. In: *Product R&D* 13.1 (mar. 1974), pp. 2–9. ISSN: 0091-1968, 1943-3026. DOI: 10.1021/i360049a002. URL: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i360049a002 (cit. a p. 17).

[23] Min Yang e Junbo Hou. «Membranes in Lithium Ion Batteries». en. In: *Membranes* 2.3 (set. 2012), pp. 367–383. ISSN: 2077-0375. DOI: 10.3390/membranes2030367. URL: https://www.mdpi.com/2077-0375/2/3/367 (cit. a p. 17).

[24] Candice F. J. Francis, Ilias L. Kyratzis e Adam S. Best. «Lithium-Ion Battery Separators for Ionic-Liquid Electrolytes: A Review». en. In: *Advanced Materials* 32.18 (mag. 2020), p. 1904205. ISSN: 0935-9648, 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201904205. URL: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201904205 (cit. a p. 18).

[25] Hun Lee, Meltem Yanilmaz, Ozan Toprakci, Kun Fu e Xiangwu Zhang. «A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries». en. In: *Energy Environ. Sci.* 7.12 (2014), pp. 3857–3886. ISSN: 1754-5692, 1754-5706. DOI: 10.1039/C4EE01432D. URL: https://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01432D (cit. a p. 18).

[26] Kevin M. Winslow, Steven J. Laux e Timothy G. Townsend. «A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries». en. In: *Resources, Conservation and Recycling* 129 (feb. 2018), pp. 263–277. ISSN: 09213449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.11.001. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344917303774 (cit. a p. 20).

[27] Nikita Akhmetov, Anton Manakhov e Abdulaziz S. Al-Qasim. «Li-Ion Battery Cathode Recycling: An Emerging Response to Growing Metal Demand and Accumulating Battery Waste». en. In: *Electronics* 12.5 (feb. 2023), p. 1152. ISSN: 2079-9292. DOI: 10.3390/electronics12051152. URL: https://www.mdpi.com/2079-9292/12/5/1152 (cit. alle pp. 20, 33).

[28] Chengjian Xu, Qiang Dai, Linda Gaines, Mingming Hu, Arnold Tukker e Bernhard Steubing. «Future material demand for automotive lithium-based batteries». en. In: *Communications Materials* 1.1 (dic. 2020), p. 99. ISSN:

2662-4443. DOI: 10.1038/s43246-020-00095-x. URL: https://www.nature.com/articles/s43246-020-00095-x (cit. a p. 20).

[29] Elena Mossali, Nicoletta Picone, Luca Gentilini, Olga Rodrìguez, Juan Manuel Pérez e Marcello Colledani. «Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments». en. In: *Journal of Environmental Management* 264 (giu. 2020), p. 110500. ISSN: 03014797. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110500. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479720304345 (cit. a p. 21).

[30] Zhijie Yang, Haibo Huang e Feng Lin. «Sustainable Electric Vehicle Batteries for a Sustainable World: Perspectives on Battery Cathodes, Environment, Supply Chain, Manufacturing, Life Cycle, and Policy». en. In: *Advanced Energy Materials* 12.26 (lug. 2022), p. 2200383. ISSN: 1614-6832, 1614-6840. DOI: 10.1002/aenm.202200383. URL: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202200383 (cit. a p. 21).

[31] Sameer Al-Asheh, Ahmad Aidan, Teeba Allawi, Fatma Hammoud, Humaid Al Ali e Maha Al Khamiri. «Treatment and recycling of spent lithium-based batteries: a review». en. In: *Journal of Material Cycles and Waste Management* 26.1 (gen. 2024), pp. 76–95. ISSN: 1438-4957, 1611-8227. DOI: 10.1007/s10163-023-01842-1. URL: https://link.springer.com/10.1007/s10163-023-01842-1 (cit. a p. 21).

[32] D. Larcher e J-M. Tarascon. «Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage». en. In: *Nature Chemistry* 7.1 (gen. 2015), pp. 19–29. ISSN: 1755-4330, 1755-4349. DOI: 10.1038/nchem.2085. URL: https://www.nature.com/articles/nchem.2085 (cit. a p. 21).

[33] Franziska Maisel, Christoph Neef, Frank Marscheider-Weidemann e Nils F. Nissen. «A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles». en. In: *Resources, Conservation and Recycling* 192 (mag. 2023), p. 106920. ISSN: 09213449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2023.106920. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344923000575 (cit. a p. 21).

[34] Lilong Chen, Xin Li, Yanping Luo, Wenli Tan, Qiaoying Ma, Minxi Wang e Jianbo Yang. «Impact of cobalt recycling on China's electrification process: Assessing the potential reduction in cobalt demand from battery recycling». en. In: *Journal of Cleaner Production* 434 (gen. 2024), p. 139917. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.139917. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652623040751 (cit. a p. 21).

[35] Mina Rezaei, Atiyeh Nekahi, Anil Kumar M R, Ameer Nizami, Xia Li, Sixu Deng, Jagjit Nanda e Karim Zaghib. «A review of lithium-ion battery recycling for enabling a circular economy». en. In: *Journal of Power Sources* 630 (feb. 2025), p. 236157. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.236157. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775324021104 (cit. alle pp. 22, 23, 25, 26).

[36] Kaidi Du, Edison Huixiang Ang, Xinglong Wu e Yichun Liu. «Progresses in Sustainable Recycling Technology of Spent Lithium-Ion Batteries». en. In: *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* 5.4 (ott. 2022), pp. 1012–1036. ISSN: 2575-0356, 2575-0356. DOI: 10.1002/eem2.12271. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/eem2.12271 (cit. a p. 24).

[37] Pengwei Li et al. «Progress, challenges, and prospects of spent lithium-ion batteries recycling: A review». en. In: *Journal of Energy Chemistry* 89 (feb. 2024), pp. 144–171. ISSN: 20954956. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.10.012. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095495623005776 (cit. alle pp. 24, 27, 32).

[38] Jonas Neumann, Martina Petranikova, Marcel Meeus, Jorge D. Gamarra, Reza Younesi, Martin Winter e Sascha Nowak. «Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling». en. In: *Advanced Energy Materials* 12.17 (mag. 2022), p. 2102917. ISSN: 1614-6832, 1614-6840. DOI: 10.1002/aenm.202102917. URL: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202102917 (cit. a p. 24).

[39] Mengmeng Wang, Quanyin Tan, Lili Liu e Jinhui Li. «A Facile, Environmentally Friendly, and Low-Temperature Approach for Decomposition of Polyvinylidene Fluoride from the Cathode Electrode of Spent Lithium-ion Batteries». en. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7.15 (ago. 2019), pp. 12799–12806. ISSN: 2168-0485, 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01546. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b01546 (cit. a p. 25).

[40] Jia Li, Guangxu Wang e Zhenming Xu. «Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO 2 /graphite lithium batteries». en. In: *Journal of Hazardous Materials* 302 (gen. 2016), pp. 97–104. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.050. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415301047 (cit. alle pp. 25, 26).

[41] Yuanpeng Fu, Yaqun He, Yong Yang, Lili Qu, Jinlong Li e Rui Zhou. «Microwave reduction enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries». en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 832 (ago. 2020), p. 154920. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154920. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838820312834 (cit. alle pp. 25, 26).

[42] S. Srinivasan, S. Shanthakumar e B. Ashok. «Sustainable lithium-ion battery recycling: A review on technologies, regulatory approaches and future trends». en. In: *Energy Reports* 13 (giu. 2025), pp. 789–812. ISSN: 23524847. DOI: 10.1016/j.egyr.2024.12.043. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352484724008588 (cit. a p. 26).

[43] Liang Sun e Keqiang Qiu. «Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries». en. In: *Journal of Hazardous Materials* 194 (ott. 2011), pp. 378–384. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.114. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411009952 (cit. a p. 27).

[44] Jenifer Rigo Almeida, Mayra Nicoli Moura, Renan Vicente Barrada, Eldis Maria Sartori Barbieri, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro, Sandra Aparecida Duarte Ferreira, Maria De Fátima Fontes Lelis, Marcos Benedito José Geraldo De Freitas e Geisamanda Pedrini Brandão. «Composition analysis of the cathode active material of spent Li-ion batteries leached in citric acid solution: A study to monitor and assist recycling processes». en. In: *Science of The Total Environment* 685 (ott. 2019), pp. 589–595. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.243. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719322843 (cit. a p. 27).

[45] Wenfang Gao, Jiali Song, Hongbin Cao, Xiao Lin, Xihua Zhang, Xiaohong Zheng, Yi Zhang e Zhi Sun. «Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation». en. In: *Journal of Cleaner Production* 178 (mar. 2018), pp. 833–845. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.040. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618300519 (cit. alle pp. 27, 33).

[46] Yaxing Han, Ji Chen, Hailian Li e Yuefeng Deng. «Comprehensive recovery process of impurities removal and valuable metals co-extraction from simulated leaching solution of spent LIBs with CA12-TBP system». en. In: *Separation and Purification Technology* 326 (dic. 2023), p. 124773. ISSN: 13835866. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124773. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586623016817 (cit. a p. 28).

[47] Chiara Canciani, Elia Colleoni, Varaha P. Sarvothaman, Paolo Guida e William L. Roberts. «On the effect of cavitation on particles in leaching processes: implications to battery recycling». en. In: *Environmental Advances* 17 (ott. 2024), p. 100570. ISSN: 26667657. DOI: 10.1016/j.envadv.2024.100570. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666765724000887 (cit. a p. 28).

[48] Guisheng Zeng, Xiaorong Deng, Shenglian Luo, Xubiao Luo e Jianping Zou. «A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries». en. In: *Journal of Hazardous Materials* 199-200 (gen. 2012), pp. 164–169. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.063. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411013033 (cit. a p. 29).

[49] Nazanin Bahaloo-Horeh e Seyyed Mohammad Mousavi. «Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by Aspergillus niger». en. In: *Waste Management* 60 (feb. 2017), pp. 666–679. ISSN: 0956053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.10.034. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X16306055 (cit. a p. 29).

[50] Guanjun Ji, Junxiong Wang, Zheng Liang, Kai Jia, Jun Ma, Zhaofeng Zhuang, Guangmin Zhou e Hui-Ming Cheng. «Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt». en. In: *Nature Communications* 14.1 (feb. 2023), p. 584. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-023-36197-6. URL: https://www.nature.com/articles/s41467-023-36197-6 (cit. a p. 29).

[51] Hehe Nie, Long Xu, Dawei Song, Jishun Song, Xixi Shi, Xiaoqing Wang, Lianqi Zhang e Zhihao Yuan. «LiCoO2: recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis». en. In: *Green Chemistry* 17.2 (feb. 2015), pp. 1276–1280. ISSN: 1463-9270. DOI: 10.1039/C4GC01951B. URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c4gc01951b (cit. a p. 29).

[52] Junxiong Wang, Qi Zhang, Jinzhi Sheng, Zheng Liang, Jun Ma, Yuanmao Chen, Guangmin Zhou e Hui-Ming Cheng. «Direct and green repairing of degraded LiCoO2 for reuse in lithium-ion batteries». en. In: *National Science Review* 9.8 (ago. 2022), nwac097. ISSN: 2095-5138, 2053-714X. DOI: 10.1093/nsr/nwac097. URL: https://academic.oup.com/nsr/article/doi/10.1093/nsr/nwac097/6588061 (cit. a p. 29).

[53] Maria Del Mar Cerrillo-Gonzalez, Maria Villen-Guzman, Luis Fernando Acedo-Bueno, Jose Miguel Rodriguez-Maroto e Juan Manuel Paz-Garcia. «Hydrometallurgical Extraction of Li and Co from LiCoO2 Particles–Experimental

and Modeling». en. In: *Applied Sciences* 10.18 (set. 2020), p. 6375. ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app10186375. URL: https://www.mdpi.com/2076-3417/10/18/6375 (cit. a p. 31).

[54] Kaleab Bizuneh Gebeyehu, Linlin Chen, Linjing Fan, Yanhong Chao e Wenshuai Zhu. «Recovery of high-value metals from the cathode of spent lithium-ion batteries via acid leaching: A review». en. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13.3 (giu. 2025), p. 116174. ISSN: 22133437. DOI: 10.1016/j.jece.2025.116174. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221334372500870X (cit. a p. 33).

[55] Sibananda Sahu, Subhankar Pati e Niharbala Devi. «A Detailed Kinetic Analysis of the Environmentally Friendly Leaching of Spent Lithium-Ion Batteries Using Monocarboxylic Acid». en. In: *Metals* 13.5 (mag. 2023), p. 947. ISSN: 2075-4701. DOI: 10.3390/met13050947. URL: https://www.mdpi.com/2075-4701/13/5/947 (cit. alle pp. 33, 34).

[56] Rabeeh Golmohammadzadeh, Fariborz Faraji e Fereshteh Rashchi. «Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review». en. In: *Resources, Conservation and Recycling* 136 (set. 2018), pp. 418–435. ISSN: 09213449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.04.024. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344918301629 (cit. a p. 34).

[57] Yu. F. Orlov, E. I. Maslov e E. I. Belkina. «Solubilities of metal hydroxides». en. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 58.11 (nov. 2013), pp. 1306–1314. ISSN: 0036-0236, 1531-8613. DOI: 10.1134/S0036023613110168. URL: https://link.springer.com/10.1134/S0036023613110168 (cit. alle pp. 34, 35).

[58] E Antolini. «LiCoO2: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties». en. In: *Solid State Ionics* 170.3-4 (mag. 2004), pp. 159–171. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.04.003. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273804001493 (cit. a p. 36).

[59] Tian-Peng Gao, Ka Wai Wong, Ka Y. Fung, Wei Zhang e Ka Ming Ng. «A rational three-step calcination strategy for synthesizing high-quality LiNi0.5Mn0.3Co0.2O2 cathode materials: The key role of suppressing Li2O formation». en. In: *Electrochimica Acta* 288 (ott. 2018), pp. 153–164. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.012. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861831973X (cit. a p. 36).

[60] Jianming Bai, Wenhao Sun, Jianqing Zhao, Dawei Wang, Penghao Xiao, Jun Young Peter Ko, Ashfia Huq, Gerbrand Ceder e Feng Wang. «Kinetic Pathways Templated by Low-Temperature Intermediates during Solid-State Synthesis of Layered Oxides». en. In: *Chemistry of Materials* 32.23 (dic. 2020), pp. 9906–9913. ISSN: 0897-4756, 1520-5002. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c02568. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.0c02568 (cit. alle pp. 36, 37).

[61] Jianxin Zhang, Rajaboopathi Mani e Marjatta Louhi-Kultanen. «Process monitoring of cobalt carbonate precipitation by reactions between cobalt sulfate and sodium carbonate solutions to control product morphology and purity». In: *Hydrometallurgy* 224 (feb. 2024), p. 106232. ISSN: 0304-386X. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106232. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X23002153 (cit. a p. 42).

[62] Xi Wu, Shuaishuai Yang, Shiming Xu, Xinjie Zhang e Yujie Ren. «Measurement and correlation of the solubility of sodium acetate in eight pure and binary solvents». en. In: *Chinese Journal of Chemical Engineering* 44 (apr. 2022), pp. 474–484. ISSN: 10049541. DOI: 10.1016/j.cjche.2021.06.029. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954121004444 (cit. a p. 43).

[63] Yet-Ming Chiang, Young-Il Jang, Haifeng Wang, Biying Huang, Donald R. Sadoway e Peixiang Ye. «Synthesis of LiCoO2 by Decomposition and Intercalation of Hydroxides». en. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145.3 (mar. 1998), pp. 887–891. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/1.1838362. URL: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1838362 (cit. a p. 44).

[64] Woon Tae Jeong e Kyung Sub Lee. «Synthesis and structural characteristics of LiCoO2 powders prepared by mechanical alloying of LiOH · H2O and Co(OH)2». en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 322.1-2 (giu. 2001), pp. 205–210. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01431-6. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838800014316 (cit. a p. 44).

[65] Melanie Loveridge, M. Lain, Ian Johnson, Shane Beattie, R. Dashwood, Jawwad Darr e R. Bhagat. «Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO4 Cathodes». In: *Scientific Reports* 6 (nov. 2016), p. 37787. DOI: 10.1038/srep37787 (cit. a p. 49).

[66] Xuming Yang e Andrey L. Rogach. «Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists». en. In: *Advanced Energy Materials* 9.25 (lug. 2019), p. 1900747. ISSN: 1614-6832, 1614-6840. DOI:

10 . 1002 / aenm . 201900747. URL: https : / / advanced . onlinelibrary . wiley.com/doi/10.1002/aenm.201900747 (cit. alle pp. 56, 57).

[67] V.C.B. Pegoretti, P.V.M. Dixini, P.C. Smecellato, S.R. Biaggio e M.B.J.G. Freitas. «Thermal synthesis, characterization and electrochemical study of high-temperature (HT) LiCoO 2 obtained from Co(OH) 2 recycled of spent lithium ion batteries». en. In: *Materials Research Bulletin* 86 (feb. 2017), pp. 5–9. ISSN: 00255408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.09.032. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540816312399 (cit. a p. 58).

[68] Ana-Irina Stan, Maciej Swierczynski, Daniel-Ioan Stroe, Remus Teodorescu e Soren Juhl Andreasen. «Lithium ion battery chemistries from renewable energy storage to automotive and back-up power applications — An overview». en. In: *2014 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*. Bran: IEEE, mag. 2014, pp. 713–720. ISBN: 978-1-4799-5183-3. DOI: 10 . 1109 / OPTIM . 2014 . 6850936. URL: http : / / ieeexplore . ieee.org/document/6850936/ (cit. a p. 59).

[69] Jaeyoung Kim, Sangbin Park, Sunhyun Hwang e Won-Sub Yoon. «Principles and Applications of Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Lithium-ion Batteries». en. In: *Journal of Electrochemical Science and Technology* 13.1 (feb. 2022), pp. 19–31. ISSN: 2093-8551, 2288-9221. DOI: 10 . 33961 / jecst . 2021 . 00836. URL: http : / / jecst . org / journal / view . php?doi=10.33961/jecst.2021.00836 (cit. alle pp. 61, 82).

[70] Zhaoping Liu, Renzhi Ma, Minoru Osada, Kazunori Takada e Takayoshi Sasaki. «Selective and Controlled Synthesis of - and -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets». en. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.40 (ott. 2005), pp. 13869–13874. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10 . 1021 / ja0523338. URL: https : / / pubs . acs . org / doi / 10 . 1021/ja0523338 (cit. alle pp. 64, 68).

[71] H. B. Li, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao e G. W. Yang. «Amorphous cobalt hydroxide nanostructures and magnetism from green electrochemistry». en. In: *RSC Advances* 3.48 (2013), p. 26412. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/c3ra44355h. URL: https://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra44355h (cit. a p. 65).

[72] Jing Yang, Hongwei Liu, Wayde N. Martens e Ray L. Frost. «Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs». en. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.1 (gen. 2010), pp. 111–119. ISSN: 1932-7447, 1932-7455. DOI: 10.1021/jp908548f. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp908548f (cit. a p. 67).

[73] Yifei Huang, Heng Yang, Lu Xiong, Saeed Moradi, Badri Shyam, Beniamin Zahiri e Paul V. Braun. «Lattice, Grain, and Texture: Opportunities for Performance Enhancement of Layered Oxide Cathodes Informed by $LiCoO_2$». en. In: *Chemical Reviews* (mag. 2026), acs.chemrev.5c00985. ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5c00985. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5c00985 (cit. alle pp. 71, 72, 75, 78).

[74] Si-Dong Zhang et al. «Advancing to 4.6 V Review and Prospect in Developing High-Energy-Density $LiCoO_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries». en. In: *Small Methods* 6.5 (mag. 2022), p. 2200148. ISSN: 2366-9608, 2366-9608. DOI: 10.1002/smtd.202200148. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smtd.202200148 (cit. alle pp. 75, 76).

[75] Zezhou Lin, Yiran Ying, Huangxu Li, Yanhao Ren, Tiancheng Liu, Peiyu Hou e Haitao Huang. «Decoding High-voltage LiCoO2: From Degradation to Stabilization Toward Durable Li-ion Batteries». en. In: *Advanced Materials* 38.18 (2026). _eprint: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.202523570 e23570. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.202523570. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202523570 (cit. a p. 76).

[76] Min Zhang et al. «Precise Synthesis of 4.75 V-Tolerant $LiCoO_2$ with Homogeneous Delithiation and Reduced Internal Strain». en. In: *Journal of the American Chemical Society* 147.2 (gen. 2025), pp. 1563–1573. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.4c10976. URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.4c10976 (cit. a p. 83).

[77] Yutong Lin, Funing Yu, Liang Lin, Jianming Tao, Ming Yang, Chengkai Yang, Qinghe Zhao e Yingbin Lin. «High-Capacity $LiCoO_2$ Cathodes Beyond 220 mAh $G^1$ : Review and Prospect». en. In: *Small* (giu. 2026), e74068. ISSN: 1613-6810, 1613-6829. DOI: 10.1002/smll.74068. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.74068 (cit. a p. 84).