

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

Messa a punto di un anodo al silicio per celle a ioni di litio



Relatori

prof. Silvia Bodoardo

Correlatori

Prof. Nerino Penazzi

dott. Daniele Versaci

dott. Usman Zubair

Candidato
Alberto Alladio

Luglio 2018

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE.....	5
2. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO	7
3. PARAMETRI CARATTERISTICI DELLE CELLE ELETTROCHIMICHE	11
4. MATERIALI PER CELLE LITIO-IONE	16
4.1. ANODI.....	17
4.1.1. Grafite.....	17
4.1.2. Silicio.....	20
4.1.3. Ossidi a base di titanio.....	33
4.2. CATODI	35
4.2.1. Materiali catodici di intercalazione.....	35
4.2.2. Ossidi metallici di transizione.....	36
4.2.3. Composti polianionici.....	37
4.3. ELETTROLITI	39
Componenti dell'elettrolita.....	41
4.4. LEGANTI	46
4.4.1. PVDF.....	48
4.4.2. CMC-SBR	49
4.4.3. Acido Poliaccrilico.....	50
4.4.4. Gomma Tragacanth.....	50
4.4.5. Chitosano	51
4.4.6. Alginato.....	51
4.4.7. Gelatina.....	52
5. INQUADRAMENTO GENERALE	53
5.1. IL MECCANISMO DI DEGRADAZIONE	53
5.2. IL SEI SUL SI.....	56
5.3. L'EFFETTO DELL'ELETTROLITA.....	58
5.4. L'EFFETTO DEL LEGANTE	59
6. PARTE SPERIMENTALE	61
6.1. PREPARAZIONE DEL MATERIALE ATTIVO E DEL LEGANTE.....	61
6.2. PREPARAZIONE DELLE STESE ANODICHE	63
6.3. ASSEMBLAGGIO DELLE CELLE	64
6.4. CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI	66
7. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	67
7.1. CARATTERISTICHE STRUTTURALI E MORFOLOGICHE DELL'ELETTRODO AL SI CON PVDF COME LEGANTE.....	67
7.2. PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE	70
7.3. STUDIO DI LEGANTI ALTERNATIVI AL PVDF.....	76
7.3.1. Alginato.....	77
7.3.2. Chitosano	80
7.3.3. CMC-SBR	83
7.3.4. Gelatina.....	86
7.3.5. Acido poliaccrilico.....	89
7.3.6. Gomma Tragacanth.....	92
7.4. CONFRONTO DELLE PRESTAZIONI.....	95
8. CONCLUSIONI	96
LISTA DEI SIMBOLI.....	97

LISTA DEGLI ACRONIMI	98
BIBLIOGRAFIA	99
RINGRAZIAMENTI.....	106

1. INTRODUZIONE

Sin dall'invenzione delle prime versioni ad uso commerciale negli anni novanta, le batterie agli ioni di litio sono diventati i più popolari e dominanti accumulatori di energia sul mercato. Questo è dovuto alla loro alta densità energetica, alla bassa auto-scarica, alla alta tensione operativa ed ai leggeri effetti di memoria [1]. Le attuali Li-ion commerciali sono principalmente composte da anodi in grafite e catodi in ossidi di litio e cobalto. Il meccanismo di funzionamento degli anodi in grafite consiste nell'inserimento/deinserimento degli ioni di litio all'interno della sua struttura cristallina, che conduce ad un comportamento elettrochimico stabile e sicuro. D'altro canto, la relativamente bassa capacità teorica (372 mAhg^{-1}) ha impedito a tale tecnologia di fondersi definitivamente con la sempre più

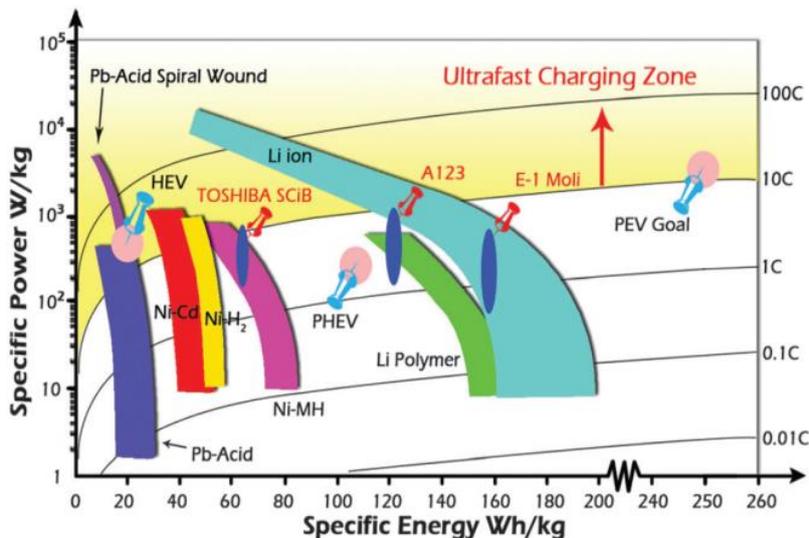


Figura 1.1 Densità di energia volumetrica e gravimetrica (figura di sinistra) e di potenza specifica contro energia specifica (figura di destra) delle principali classi di batterie secondarie.

crescente domanda sociale e industriale, impedendo lo sviluppo di nuove applicazioni critiche per il futuro, quali i veicoli elettrici e gli accumulatori di piccola scala. Sono stati fatti numerosi progressi in tal senso, sviluppando materiali anodici che riescano ad avere un'alta capacità specifica teorica ed un ragionevole ciclo vita. Tra questi il silicio ha mostrato il potenziale per essere l'anodo della prossima generazione di batterie a ioni di litio con la sua capacità di 4200 mAhg^{-1} e la sua larghissima disponibilità sulla crosta terrestre [2]. D'altro canto, l'applicazione pratica di tale materiale anodico si riscontra con un grande inconveniente: la grande espansione che il silicio subisce durante il processo di litiazione/delitiazione [3]. Il non sufficiente contatto elettrico tra il materiale attivo e gli agenti conduttivi, così come la crescita esponenziale dello strato di SEI possono causare un drammatico dissipamento della capacità, una bassa efficienza coulombica ed infine il degradamento irreversibile della cella. Nanostrutture di silicio sono stati introdotte e testate per raggiungere migliori performance elettrochimiche, raggiungendo risultati più che soddisfacenti [4]. La riduzione delle dimensioni della struttura mantiene comunque ampia la superficie di scambio, permettendo un trasferimento rapido di elettroni ed accorciando il percorso di diffusione degli ioni di litio, migliorando le prestazioni della cella. Inoltre l'espansione del silicio a livello nanodimensionale permette una gestione più semplice del cambiamento di volume, mantenendo la stabilità elettrochimica.

Sebbene i materiali anodici a base di silicio abbiano dimostrato tali effetti benefici nelle performance elettrochimiche, sul lungo periodo hanno delle prestazioni ancora insoddisfacenti dovuti appunto all'inevitabile espansione del silicio. La dissipazione della capacità è ancora problematica per il raggiungimento di applicazioni pratiche. Come detto, quando le particelle degli elettrodi si espandono/contraggono durante la litiazione/delitiazione, subiscono un grande movimento interno che può risultare nella continua rottura del materiale legante che permette il contatto tra materiale attivo e collettore di corrente. Questo a meno che il polimero che funge appunto da legante tra materiale attivo e collettore non sia in grado di sopportare tali stress. Il legante gioca quindi un ruolo fondamentale nella stabilizzazione dell'elettrodo, tanto più per quelli aventi silicio come materiale attivo.

Il legante più utilizzato è attualmente il poli(vinilidene fluoruro) (PVDF), che garantisce buone prestazioni ma che ha lo svantaggio di utilizzare come solvente l'N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), altamente tossico ed oltretutto costoso. L'introduzione di materiali solubili in acqua anziché in composti organici può essere una soluzione efficace. Tra questi sono stati testati materiali quali carbossimetil-cellulosa (CMC) [5], acido poliacrilico (PAA) [6]. Tali materiali sono a basso costo non tossici, tuttavia presentano ancora una certa rigidità. Per tale motivo è spesso aggiunta la gomma styrene-butadiene (SBR) [7]. Altri materiali quali l'alginato [8], un polisaccaride naturale, o il chitosano [9] sono stati posti all'attenzione della comunità internazionale.

Lo scopo di questa tesi è quello di valutare le prestazioni elettrochimiche di un anodo a nanofibre in silicio. Gli anodi utilizzati per i test sulle prestazioni cicliche sono stati prodotti dal dipartimento di elettrochimica del Politecnico di Torino e sono state messe a disposizione dal gruppo di lavoro facente parte la seguente tesi. Nel valutare tali performance, per la preparazione degli anodi si è alternato il legante utilizzato. Si sono infatti alternati PVDF, quello attualmente utilizzato commercialmente, con altri leganti solubili in acqua e più ecosostenibili quali CMC-SBR, PAA, alginato, chitosano, gelatina e gomma tragacanth. In primo luogo si è quindi valutato se effettivamente le nanofibre in silicio e carbonio sono effettivamente in grado di ottenere risultati soddisfacenti in quanto a prestazioni elettrochimiche, e successivamente si è cercato di analizzare quale sia il legante alternativo migliore per rimpiazzare il PVDF. I test sono stati condotti su "semicelle" costituite dall'anodo in studio come elettrodo di lavoro e da Li metallico come controlettrodo.



Figura 1.2 Schema riassuntivo delle problematiche principali

2. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

Una batteria (o pila) è un dispositivo in grado di convertire l'energia chimica contenuta nei suoi materiali attivi in energia elettrica per mezzo di reazioni spontanee di ossido-riduzione che si sviluppano al suo interno.

In particolare con il termine batteria ci si riferisce alla disposizione delle celle elettrochimiche, connesse tra loro in serie od in parallelo, che vanno a formare appunto una pila delle stesse.

La singola cella, di cui si ha una rappresentazione schematica in figura 2.1, consiste in tre principali componenti:

- Un *elettrodo negativo*, o anodo; che durante la scarica si ossida donando così elettroni al circuito
- Un *elettrodo positivo*, o catodo; che durante la scarica si riduce, accettando elettroni
- Un *conduttore ionico*, o elettrolita; che permette il passaggio di soli ioni dall'anodo al catodo e viceversa.

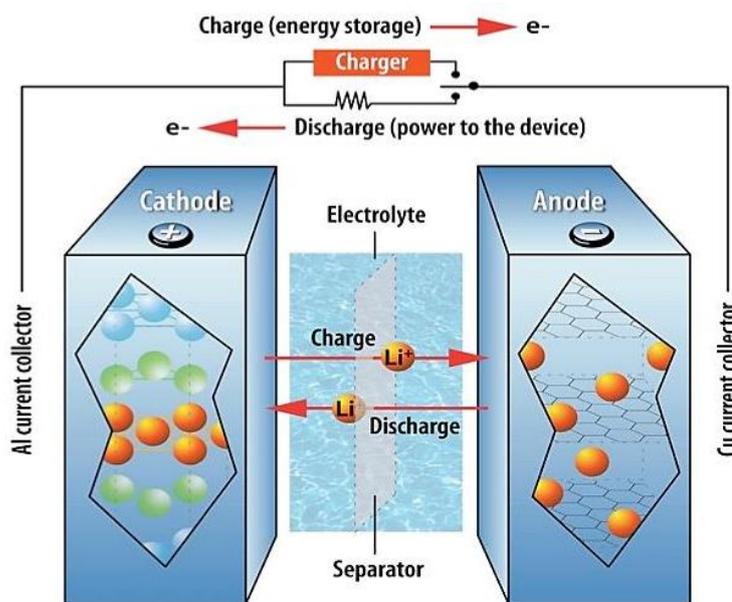


Figura 2.1 Schema di una cella elettrochimica secondaria costituita da catodo, anodo, separatore ed elettrolita, dai collettori di corrente per l'anodo e il catodo. Illustrazione della Argonne National Laboratory.

Va fatto notare che i nomi di anodo e catodo rispettivamente per l'elettrodo negativo e positivo sono validi unicamente per la fase di scarica, poiché si invertono durante la fase di carica. Tuttavia per convenzione ci si riferirà sempre a questa nomenclatura anche in fase di carica.

Dal punto di vista pratico in caso di elettroliti liquidi all'interno della cella è presente anche un separatore meccanico permeabile all'elettrolita stesso, con la funzione di evitare il contatto tra anodo e catodo e quindi di evitare potenziali cortocircuiti. Generalmente il separatore è costituito da una membrana porosa di polietilene o polipropilene o altri materiali inerti in grado di assorbire l'elettrolita e mantenere gli elettrodi separati fisicamente.

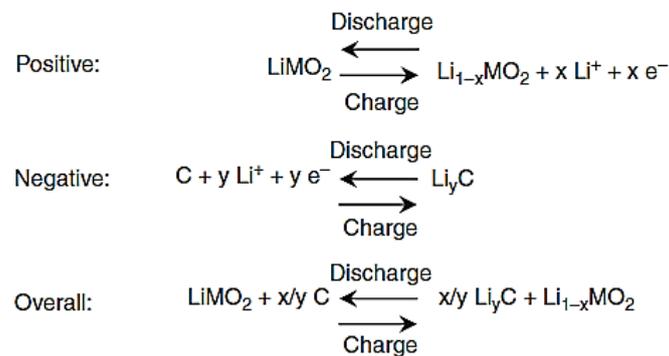
Durante la scarica il circuito viene chiuso dal momento in cui è applicato un carico (o utilizzatore) ai due elettrodi, permettendo il passaggio di corrente e dando il via libera alle reazioni elettrochimiche di ossido-riduzione.

Le batterie a ioni di litio e di sodio sono composte quindi da anodi e catodi immersi in un elettrolita e separati da un separatore. Entrambi gli elettrodi sono composti da materiali attivi, oltre che da agenti conduttivi, collettori di corrente e leganti. I materiali attivi determinano l'energia degli elettrodi. Gli agenti conduttivi possono migliorare la capacità in riflesso ad un trasposto di elettroni migliore. Il legante è utilizzato invece come collante tra materiali attivi e agenti conduttivi con il collettore di corrente, cosicché gli elettroni possano attraversare il circuito passando attraverso la catena materiale attivo-agente conduttivo-collettore di corrente.

Durante un processo di scarica di una cella agli ioni di litio i fenomeni di trasporto più importanti sono:

1. Ossidazione del litio presente nell'anodo e diffusione dello ione di Litio attraverso l'interfaccia elettrolitica e dell'elettrone verso il collettore;
2. L'elettrone rimosso durante l'ossidazione dell'anodo viene attratto verso il collettore dello stesso elettrodo, attraversando il materiale lungo i percorsi percolativi. Raggiunto il circuito esterno, l'elettrone attraversa l'utilizzatore giungendo infine al catodo;
3. Parallelamente lo ione di litio attraversa l'elettrolita e si congiunge con il catodo;
4. Elettrone e ione attraversano l'interfaccia del catodo e si ricombinano, riducendo il litio;

Si consideri una cella costituita da un catodo positivo di un ossido metallico e litio (LiMO₂ ad esempio LiCoO₂) e un anodo di grafite:



2.1

Durante la carica l'elettrodo positivo viene ossidato e cede elettroni e ioni di litio, che deintercalano (ossia si rimuovono dalla struttura cristallina) dal catodo, mentre quello negativo viene ridotto ed acquista elettroni e ioni di litio, intercalando (inserendosi all'interno della struttura cristallina) nel materiale anodico. Ovviamente, nella fase di scarica avviene la reazione opposta.

La massima energia elettrica che una cella può produrre dipende dalle reazioni tra le coppie elettrochimiche, che avvengono alle interfacce di anodo e catodo, e che hanno della variazione di energia libera come conseguenza. La variazione di energia libera è espressa dalla relazione:

$$\Delta G^0 = -nFE \quad 2.2$$

con F costante di Faraday (96487 Coulomb), n il numero di elettroni scambiati, ed E forza elettromotrice, che in condizioni standard (T=25°C, p=1 bar) è pari a E⁰ (di cui si riportano alcuni valori in tabella 2.1-1), diversamente, in condizioni non standard, E è dato dall'equazione di Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad 2.3$$

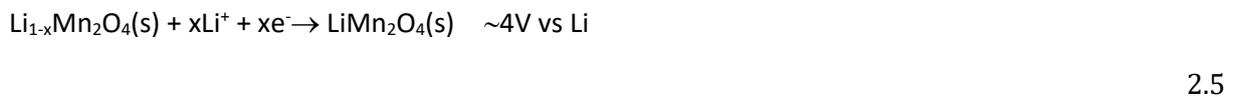
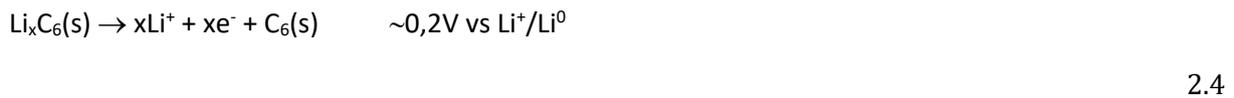
dove a rappresenta l'attività delle specie, R costante dei gas e T temperatura assoluta.

Il potenziale non può essere misurato in termini assoluti, ma sempre in riferimento ad un'altra semi-cella. Per questo motivo come potenziale standard di riferimento si usa per convenzione la reazione H₂/H⁺ in soluzione acquosa posta come zero.

Tabella 2-1: Potenziali standard a 25° C dei più importanti elettrodi usati nelle batterie.

Electrode potential (V)	Reduction Reaction	Oxidation Reaction
-3.045	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$
-2.9	$\text{C}_6\text{Li}_x + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{C}_6$	$\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{Li}_x + x\text{Li}^+ + xe^-$
-2.714	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$
-2.363	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$
-1.968	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$	$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2e^-$
-1.68	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$
-1.22	$\text{ZnO}_2^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}_2^- + 3e^-$
-0.828	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$2\text{OH}^- + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$
-0.825	$\text{Cd}(\text{OH})_2^- + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2^- + 2e^-$
-0.763	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$
-0.447	$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2e^-$
-0.355	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	$\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^-$
0	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$
0.337	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$
0.480	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^-$
0.536	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2e^-$
0.8	$\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{LiNiO}_2$	$\text{LiNiO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
0.9	$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$	$\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
1.0	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x\text{Li}^+ + xe^-$
1.065	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$
1.23	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$
1.36	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$
1.685	$\text{PbO}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$	$\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2 + 2e^-$
2.87	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2e^-$

Il potenziale di una cella costituita da grafite ed un anodo di litio-manganese-ossido può essere calcolato dalla somma dei rispettivi potenziali delle reazioni:



Che portano alla reazione completa della cella:



e potenziale $E = -(-0,2) + 4 = 4,2 \text{ V}$, determinato dall'equazione $E_{\text{CELLA}} = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}}$

I materiali attivi vanno a depositarsi sui collettori di corrente, che non partecipano attivamente alle reazioni elettrochimiche ma che sono fondamentali per il passaggio di corrente e per la consistenza dell'elettrodo stesso. Solitamente i materiali dei collettori sono rame per l'anodo ed alluminio per il catodo.

I materiali attivi vengono scelti in base ad alcuni criteri:

- Conducibilità elettrica;
- Stabilità chimica all'interno dell'intervallo di potenziale in cui si opera;
- Costo di produzione;
- Facilità di inserimento/rimozione di ioni di litio all'interno della struttura cristallina.

Alcuni tra i principali materiali anodici e catodici per celle gli ioni di litio, con i rispettivi potenziali in riferimento alla coppia Li/Li^+ sono discussi più in dettaglio nei capitoli 3.1 e 3.2.

Per quanto riguarda i potenziali elettrochimici, l'anodo deve essere un buon agente riducente, deve possedere quindi un elevato potenziale elettrochimico μ_A , così da poter facilitare la cessione di

elettroni e quindi l'ossidazione. Il catodo deve viceversa essere un buon ossidante, così da poter ricevere più facilmente elettroni e ridursi di conseguenza.

La stabilità chimica della cella viene raggiunta solo quando i potenziali chimici di anodo e catodo ricadono all'interno dell'intervallo (o gap) energetico dell'elettrolita, in modo da evitare che questo abbia delle reazioni non volute. Se infatti l'elettrolita avesse il livello più basso non occupato (LUMO) inferiore ad μ_A (livello di Fermi dell'anodo) si verificherebbe la riduzione e gli elettroni sarebbero cioè ceduti dall'elettrolita stesso; allo stesso modo si avrebbe ossidazione da parte del catodo che strapperebbe elettroni dall'elettrolita nel caso in cui μ_C fosse inferiore del livello più alto occupato (HOMO).

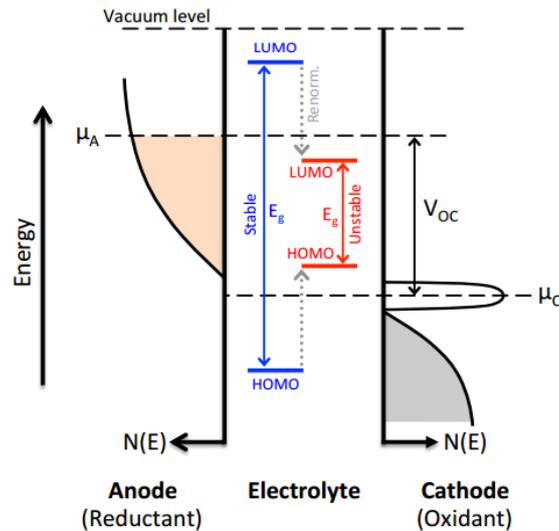


Figura 2.2: Posizione dei livelli HOMO e LUMO di un elettrolita stabile e di uno instabile rispetto ai potenziali elettrochimici o di Fermi dell'anodo (sinistra) μ_A e del catodo μ_C (destra). V_{OC} è la tensione a circuito aperto. La configurazione energetica di un elettrolita stabile all'ossidazione da parte del catodo e dalla riduzione da parte dell'anodo è rappresentato in blu sulla sinistra. Interazioni all'interfaccia tra le molecole di elettrolita e gli elettrodi possono però portare a una diminuzione della gap E_g , rendendo l'elettrolita instabile (in rosso) [10]

Questo intervallo energetico costituisce la finestra di stabilità dell'elettrolita. Un ampio gap tra il LUMO e l'HOMO di un elettrolita liquido (o analogamente tra banda di conduzione e valenza per un elettrolita solido), permette di utilizzare anodi e catodi con elevate differenze tra livelli di Fermi, incrementando quindi la differenza di potenziale della cella.

3. PARAMETRI CARATTERISTICI DELLE CELLE ELETTROCHIMICHE

Le variabili che caratterizzano una cella dal punto di vista prestazionale, da quello economico e dell'impatto ambientale sono molteplici. Di questi, i più importanti parametri prestazionali sono capacità specifica, densità di energia, densità di potenza e ciclo vita.

Questi parametri dipendono da molteplici fattori quali:

- Proprietà intrinseche dei materiali utilizzati.
- Natura delle reazioni chimiche agli elettrodi.
- Eventuali modifiche strutturali legate alle reazioni di ossidoriduzione
- Fenomeni di trasporto e meccanismi di diffusione interni agli elettrodi.

Differenza di potenziale a circuito aperto (OCV o V_{OC}):

Detta anche forza elettromotrice (f.e.m), è la tensione che si stabilisce ai poli della cella a circuito aperto. Si misura in Volt [V].

La differenza di energia delle rispettive reazioni di ossidoriduzione, divisa per la carica scambiata, fornisce il valore massimo di tensione disponibile per la scarica o il valore minimo da raggiungere per caricare la cella (Open Circuit Voltage OCV o V_{OC}):

$$V_{OC} = (\mu_A - \mu_C)/(-nF) \quad 3.1$$

dove n è il numero di elettroni scambiati e F è la costante di Faraday. All'atto pratico si preferisce esprimerla in Ah o mAh ($1F=96485 [C=A \cdot s] = 26800 \text{ mAh}$)

Energia teorica specifica (W_s):

Solitamente rappresentata in Wh/kg, è data dalla formula:

$$W_s = \frac{n \cdot 26.8 \cdot E}{\sum m_i M_i} \quad 3.2$$

All'interno della sommatoria al denominatore si hanno m_i coefficienti stechiometrici ed M_i pesi molecolari dei reagenti. Analogamente a prima n rappresenta il numero di elettroni scambiati ed E la f.e.m.

Densità energetica teorica (W_{vol}):

Misurata in Wh/dm³, rappresenta l'energia fornita dalla sorgente di potenza ed è riferita al volume della batteria. Si tratta di un parametro particolarmente utile nei veicoli elettrici, poiché permette di capire quanta energia è in grado di fornire un determinato accumulatore a parità di volume, e quindi permette di capire l'ingombro teorico di tale sistema.

$$W_{vol} = \frac{n \cdot 26.8 \cdot E}{Vol} \quad 3.3$$

Potenza teorica specifica (P_s):

$$P_s = \frac{E \cdot I}{\sum m_i M_i}$$

3.4

Rappresentata in Wh/kg, è data dal prodotto tra f.e.m. e corrente elettrica ed è pesata sul contributo di ciascun reagente.

Capacità (Q):

Quantità di carica elettrica che la cella produce quando è utilizzata o richiede quando ricaricata in determinate condizioni. L'unità di misura della capacità è il Coulomb [C] o [A s]. In pratica la capacità di una cella viene definita come la corrente che la cella deve fornire per scaricarsi completamente in un'ora e pertanto viene anche misurata in Ah [1 Ah = 3600 Coulomb].

$$Q = I \cdot t \quad 3.12$$

Capacità teorica (Q_t):

Per valutare la massima capacità che un dato sistema può fornire si deve considerare il materiale attivo avente il più basso prodotto tra la massa G_i ed il coefficiente di utilizzazione ξ_j . Tale parametro sarà il reagente di scarica limitante, così applicando la legge di Faraday:

$$26.8 : 1 = Q_t : \left(\frac{G_j \cdot \xi_j}{m_j \cdot M_j} \cdot n \right)$$

3.13

E quindi:

$$Q_t = n \cdot 26.8 \cdot \frac{G_j \cdot \xi_j}{m_j \cdot M_j}$$

3.14

La capacità specifica è la quantità di carica che una pila/batteria può erogare quando sottoposta a scarica parziale ($V > 0$). Generalmente espressa per unità di massa (Ah/g) o per unità di volume (Ah/cm³).

C-rate

Le correnti di carica e scarica di una batteria sono governati dal C-rate. Nel campo delle batterie la corrente di regime durante il ciclo di carica o di scarica è generalmente data da un'espressione contenente la capacità del sistema:

$$\frac{Q}{t} = I$$

3.15

Dove I è l'intensità di corrente, Q la massima capacità in Ah e t il tempo necessario per caricare o scaricare completamente la fonte di energia alla corrente scelta.

Un C-rate di 1C significa che una batteria completamente carica con una capacità di 1Ah può provvedere a 1A per un'ora. La stessa batteria che si scarica a 0.5C può provvedere a 500mA per due ore, e a 2C può portare a 2° per 30 minuti. Perdite a scariche veloci riducono il tempo di scarica e queste perdite possono anche influenzare i tempi di carica.

Un C-rate di 1C è anche noto come un'ora di scarica; 0.5C o C/2 come due ore di scarica e 0.2C o C/5 come 5 ore di scarica. Alcune batterie ad alta performance possono essere caricate e scaricate oltre 1C con stress moderati.

Tabella 3-1 C-rate e tempi di servizio con cariche/scariche di 1Ah (1,000mAh)

C-rate	Time
5C	12 min
2C	30 min
1C	1h
0.5C or C/2	2h
0.2C or C/5	5h
0.1C or C/10	10h
0.05C or C/20	20h

Vita operativa:

Tale vita è, per un accumulatore, il numero di cicli di carica-scarica che può essere sostenuto mantenendo almeno l'80% della capacità nominale durante la fase di scarica.

Dipende da due fattori:

- Dalla profondità di scarica (depth of discharge, DOD), espressa come una percentuale della capacità nominale. Più questo valore è alto e più sarà breve la vita della batteria. La ragione di questo fenomeno è direttamente dipendente dalle caratteristiche chimiche dei processi di base coinvolti nelle fasi di carica/scarica.
- Corrente di ciclazione. Più la corrente è elevata e più sarà bassa la vita del sistema. La spiegazione più generale di questo fenomeno è collegata al cambiamento della struttura cristallina dei prodotti, più "reversibile" a basse correnti.

Le efficienze delle batterie stanno guadagnando interesse. Raggiunge un'importanza critica in special modo in sistemi batterie di grandi dimensioni come veicoli elettrici, sistemi di stoccaggio energetico (energy storage system ESS) e satelliti. L'efficienza è comunemente misurata dall'*efficienza coulombica*: il coulomb è un'unità di misura della carica elettrica. Un coulomb corrisponde a un ampere-secondo (1As).

Vita a magazzino:

Si tratta della durata di una batteria caricata ed inutilizzata prima di perdere la maggior parte della propria capacità. Dipende dall'entità dell'autoscarica, un fenomeno di degradazione comune a tutti i tipi di celle, che può verificarsi nel periodo di stoccaggio o comunque di non utilizzo della cella e che si traduce in una perdita di capacità e una diminuzione della f.e.m. della cella nel tempo. Il fenomeno è generalmente dovuto a una trasformazione chimica indesiderata dei materiali attivi che formano gli elettrodi, in seguito alla dissoluzione nell'elettrolita o per corrosione. In genere la durata di conservazione è compresa tra i 6 mesi ed i 5 anni.

Calendar Life:

La durata della batteria non è unicamente legata alle condizioni operative ma, come detto, anche dai periodi di inattività. Il più importante parametro tra quelli non direttamente legati alle reazioni elettrochimiche vi è senz'altro la temperatura. Tale variabile controlla infatti l'intensità dei processi secondari di decomposizione di materiale attivo. Questo comporta, in generale, ad un aumento della resistenza interna della cella.

Increasing Internal Resistance with Time and Temperature

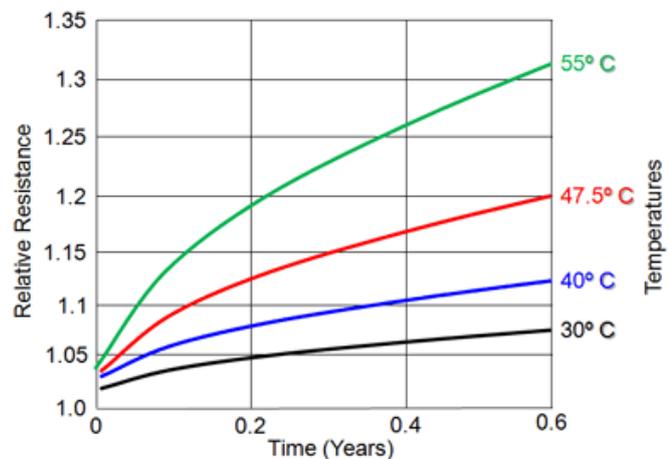


Figura 3.1 Aumento della resistenza interna della cella all'aumentare della temperatura di stoccaggio [126]

Resistenza interna:

Si tratta della resistenza interna ai due elettrodi della cella, costituita da una somma di resistenze quali quella tra collettore di corrente e materiale attivo, la resistenza elettronica tra le particelle del materiale attivo, la resistenza al trasferimento di carica e la resistenza dell'elettrolita.

Efficienza di carica (Y):

Detta anche efficienza coulombica, è il rapporto, espresso in percentuale, della capacità fornita in scarica (Q_d) e la capacità accumulata durante la precedente carica (Q_c):

$$Y = \frac{Q_d}{Q_c} \cdot 100 \quad 3.16$$

L'efficienza coulombica (CE), anche chiamata efficienza di Faraday (faradaic efficiency) o efficienza di corrente (current efficiency), descrive l'efficienza della carica con cui gli elettroni sono trasferiti alla batteria. CE è il rapporto tra la carica totale estratta dalla batteria e la carica totale immessa nella batteria in un ciclo completo.

Le Li-ion hanno il più alto dei CE per le batterie ricaricabili. Offre un'efficienza che eccede il 99%. Questo, d'altro canto, è solo possibile quando caricato a correnti moderate e a temperature basse.

Cariche ultra rapide abbassano il CE a causa di perdite dovute alla carica stessa ed al calore, così come nelle cariche molto lente entra in gioco l'auto-scarica.

L'efficienza coulombica delle Li-ion migliora con l'aumentare dei cicli. Le batterie a piombo-acido hanno un CE più basso, circa del 90%, e quelle a base di litio sono generalmente ancora più basse. Con una carica veloce, NiCd e NiMH possono raggiungere circa il 90% ma una carica lenta la riduce al 70% circa. La migliore efficienza delle batterie è raggiunto in stati intermedi di carica di circa 30-70% di SoC. Tutti i sistemi di batterie hanno valori di CE che possono variare con i ratei di carica e la temperatura. L'età costituisce un ulteriore fattore.

4. MATERIALI PER CELLE LITIO-IONE

Per lo studio di tale tesi sono state fabbricate delle “semicelle” che presentavano litio come contro elettrodo e come anodo quello preso in esame. Per fabbricare l’anodo è necessario partire dallo slurry elettronico, una miscela costituita da materiale attivo e da un additivo per la conducibilità elettronica dispersa in una soluzione di solvente/legante polimero.

In questo capitolo si cerca quindi di enunciare nel modo più completo possibile i principali componenti che compongono le celle a ioni di litio (anche se nel nostro studio sono state prese in considerazione delle “semicelle” con litio come contro elettrodo ci si è soffermati allo stesso modo sulle tipologie di catodi attualmente a disposizione, questo per poter avere un quadro più possibile completo dello spettro di materiali utilizzati).

Dal punto di vista delle prestazioni della cella i materiali attivi ricoprono un ruolo fondamentale. Oltre ad essere ottimali dal punto di vista del funzionamento devono però conseguire numerosi altri requisiti per poter essere anche appetibili per una produzione di tipo industriale. Tra questi devono essere densità gravimetrica e volumetrica alte, devono possedere una bassa autoscarica, devono garantire un soddisfacente numero di cicli, devono essere economiche ed infine non devono essere pericolose per l’uomo né per l’ambiente.

Di seguito verranno elencati e descritti i più importanti materiali attivi utilizzati ed alcuni promettenti candidati per le future generazioni di batterie litio-ione.

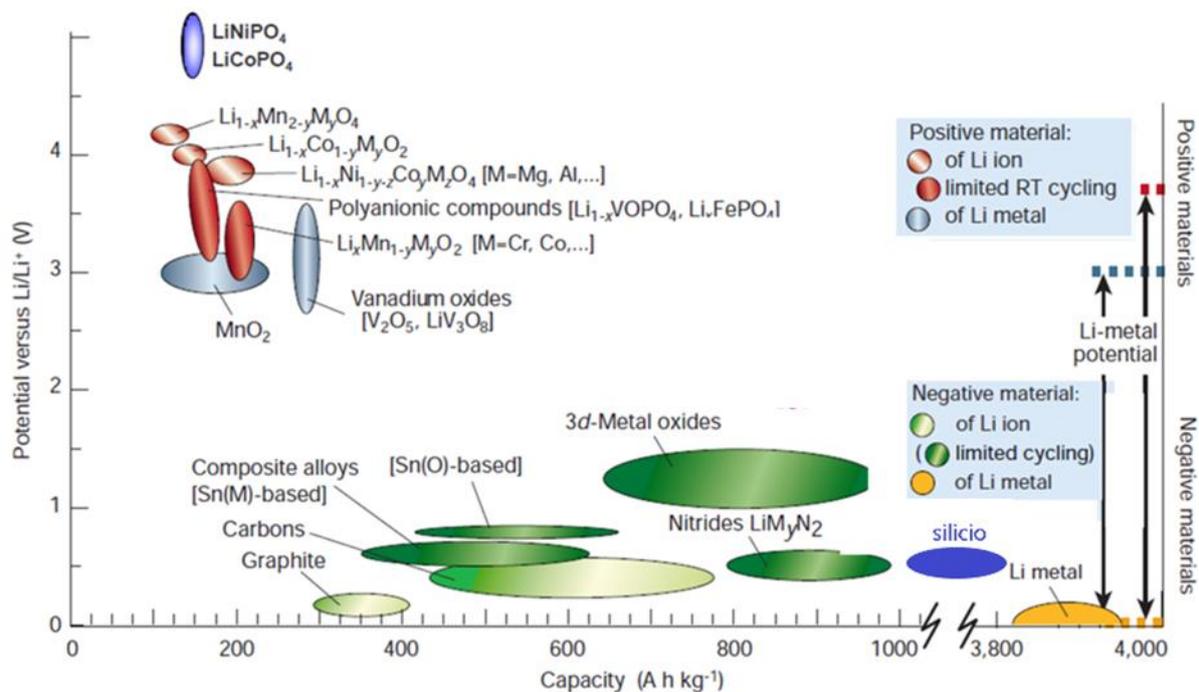


Figura 4.1: Potenziali e capacità specifiche per vari anodi e catodi di interesse.

4.1. ANODI

Per i materiali anodici si preferisce usare materiali di inserzione, conversione o che formano leghe con il litio poiché la formazione di dendriti metallici da parte del litio può causare cortocircuiti, causando la rottura del dispositivo. Alcune dei materiali maggiormente usati sono riportati nelle seguente tabella:

Tabella 4-1 Materiali per anodi più comuni per batterie litio-ione

Active anode material	Theoretical capacity (mAh g ⁻¹) [Reference]	Advantages	Common issues
Insertion/de-insertion materials			
A. Carbonaceous	200-600	➤ Good working potential	❖ Low coulombic efficiency
a. Hard carbons	1116	➤ Low cost	❖ High voltage hysteresis
b. CNTS	780/1116	➤ Good safety	❖ High irreversible capacity
c. Graphene			
B. Titanium oxides	175	➤ Extreme safety	❖ Very low capacity
a. LiTi ₄ O ₅	330	➤ Good cycle life	❖ Low energy density
b. TiO ₂		➤ Low cost	
		➤ High power capability	
Alloy/de-alloy materials			
a. Silicon	4212	➤ Higher specific capacities	❖ Large irreversible capacity
b. Germanium	1624	➤ High energy density	❖ Huge capacity fading
c. Tin	993	➤ Good safety	❖ Poor cycling
d. Antimony	660		
e. Tin oxide	790		
f. SiO	1600		
Conversion materials			
a. Metal oxides(Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CoO , Co ₃ O ₄ , Mn _x O _y , Cu ₂ O/CuO, NiO, Cr ₂ O ₃ , RuO ₂ , MoO ₂ /MoO ₃ etc.)	500–1200	➤ High capacity	❖ Low coulombic efficiency
		➤ High energy	❖ Unstable SEI formation
		➤ Low cost	❖ Large potential hysteresis
		➤ Environmentally compatibility	❖ Poor cycle life
b. Metal phosphides/sulfides/nitrides (MX _y ; M = Fe, Mn, Ni, Cu, Co etc. and X = P, S, N)	500–1800	➤ High specific capacity	❖ Poor capacity retention
		➤ Low operation potential and Low polarization than counter oxides	❖ Short cycle life
			❖ High cost of production

4.1.1. Grafite

I materiali carboniosi ed in particolar la grafite sono tuttora la scelta principale per gli anodi commerciali; questo grazie alla loro relativamente alta capacità specifica reversibile, all'ottima conducibilità elettrica ed ai potenziali prossimi al litio metallico, oltre che ad un basso costo e ad una buona resistenza alla ciclazione. I materiali carboniosi favoriscono inoltre la diffusività del litio al loro interno, compresa tra 10⁻¹² e 10⁻⁶ cm² s⁻¹ (per la grafite tra 10⁻⁹ e 10⁻⁷ cm² s⁻¹), il che pone un limite alla densità di potenza. [11].

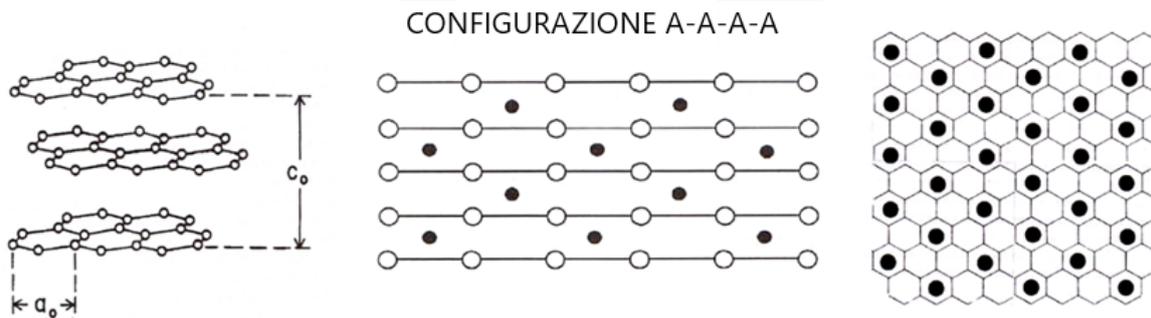


Figura 4.2: Rappresentazione schematica della grafite (struttura ABAB a sinistra) e della distribuzione di ioni litio al suo interno che porta ad una alternanza di tipo A-A-A-A (centro).

La grafite è costituita da piani di carbonio ibridizzati sp^2 in una struttura a strati di tipo A-B-A-B i cui piani sono legati da forze di Van der Waals. Nella fase di litiazione tale struttura passa ad una configurazione di tipo A-A-A-A come mostrato in figura 4.2, causando un incremento di volume fino al 10%. Esistono differenti tipologie di grafite e raramente possiedono una struttura ordinata. Le più comuni ed economiche sono di tipo naturale o sono prodotte tramite la pirolisi di precursori polimerici o da idrocarburi [12]. Nella fattispecie si dividono in *soft carbons* (SC) e *hard carbons* (HC): i primi sono ottenuti dalla pirolisi di liquidi ed hanno strutture difettive e non ordinate. Gli HC sono invece prodotti da precursori di tipo solido e richiedono temperature più elevate per grafitizzare (circa 2400°C). In particolare più è alta la temperatura di trattamento e minore è il contenuto di idrogeno residuo (sotto forma di C-H), garantendo così una migliore reversibilità per la capacità ed una minore isteresi durante i cicli di litiazione-delitiazione.

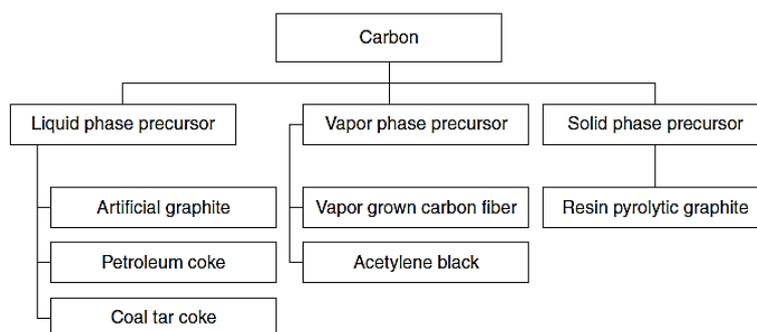


Figura 4.3: Classificazione dei carboni per precursore.

In generale più la struttura del litio è disordinata e più sarà ristretta la finestra di stabilità e di conseguenza minore sarà il potenziale della cella. Viceversa strutture più ordinate garantiranno reazioni con il litio a potenziali più bassi, aumentando la produttività della cella. Si evidenzia inoltre il fenomeno di “staging”: in seguito alla riduzione del carbonio grafitico il litio che entra nella struttura tende a depositarsi in siti preferenziali. Una volta occupati completamente si passa ad un diverso stage di riempimento e così via fino a saturazione, per un totale di 4 stage come mostrato in figura 4.5.

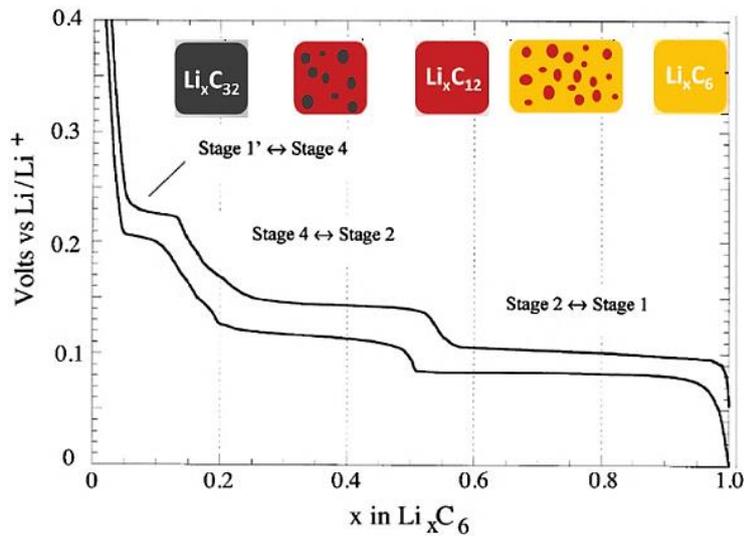


Figura 4.4: Potenziale vs composizione durante litiatura (inserzione) e delitiatura di un elettrodo di grafite. Gli stadi si riferiscono ai diversi stadi di occupazione degli ioni litio durante il riempimento della grafite. Grafico riadattato da [13]

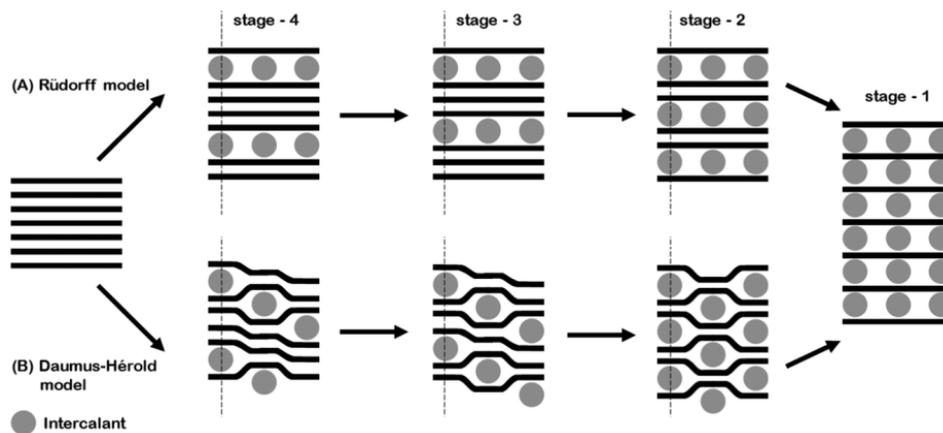
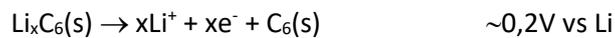


Figura 4.5: Modelli di intercalazione nella grafite. [14]

La capacità specifica è limitata dall'immagazzinamento di ioni litio intercalati tra lamelle di grafite (fino a uno ione litio ogni sei atomi di carbonio)



4.1.1.1

che porta a una capacità specifica:

$$Q = \frac{n(\text{Li}) \cdot F}{W(\text{C}_6)} = \frac{1 \text{ mol}^{-1} \cdot 26800 \text{ mAh}}{6 \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$$

4.1.1.2

4.1.2. Silicio

Le batterie Li-ion hanno rivoluzionato le strumentazioni elettroniche portatili, ed hanno il potenziale di un grande impatto sull'elettrificazione dei veicoli [15]. Nonostante il loro grande potenziale, lo stato dell'arte delle batterie Li-ion (come le batterie $\text{LiCoO}_2/\text{grafite}$) non è in grado di andare incontro alle esigenze dei veicoli elettrici, che richiedono sia alta densità energetica che alta densità di potenza in concomitanza con un lungo ciclo vita [16].

In questo contesto, il silicio è uno dei più promettenti candidati come anodo della prossima generazione di batterie Li-ion.

Questo è dovuto al suo basso profilo di tensione ed alla sua alta capacità teorica (3590 mA h g^{-1} per la fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a temperatura ambiente), [17] circa dieci volte più grande di quella dei materiali carboniosi, inclusa la grafite. Oltretutto il silicio è il secondo più comune elemento sulla crosta terrestre e quindi la produzione di massa a basso costo non è un problema.

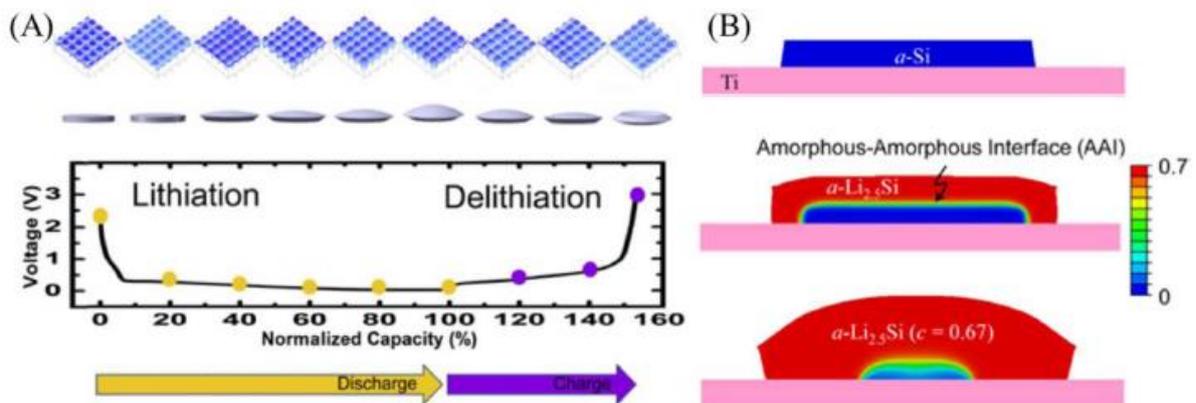


Figura 4.6(A) L'evoluzione del silicio amorfo in un elettrodo a micro matrice di thin film durante la litiazione e la delitiazione (B) Il dominio dell'espansione è spiegato dall'interfaccia amorfo-amorfo. [18]

D'altro canto, l'applicazione pratica di anodi di silicio è costantemente ostacolata da molteplici sfide che includono l'enorme cambiamento di volume ($\sim 300\%$) durante il processo di litiazione/delitiazione, una bassa conduttività elettrica, e l'instabilità dell'interfaccia solida elettrolitica (SEI) [19]. Il largo cambiamento di volume può risultare in una polverizzazione delle particelle, perdita del contatto elettrico, o addirittura il distacco dal collettore di corrente. La ripetuta espansione/restringimento di volume porta inoltre alla continua frattura e riformazione dello strato SEI attorno alle particelle, risultando in un continuo consumo dell'elettrolita, una crescente impedenza, ed all'affievolimento della capacità [20].

Le strutture cristalline di Si e C sono mostrate in Figura 4.7 a,b, così come sono comparate le loro capacità in Figura 4.7 c,d. Oltretutto, il potenziale di scarica dell'anodo di Si è circa 0.2 V con rispetto al Li/Li^+ , più basso rispetto alla maggior parte degli anodi di tipo lega e ad ossidi di metallo [21].

Oltretutto, il Si litiato è più sicuro rispetto alla grafite e sempre rispetto ad essa ha una grande stabilità chimica in un'ampia finestra di elettroliti [22].

Il meccanismo di litiazione elettrochimica degli anodi di Si segue il diagramma di equilibrio Li-Si ad alta temperatura, formando man mano differenti composti come $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ e $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [23].

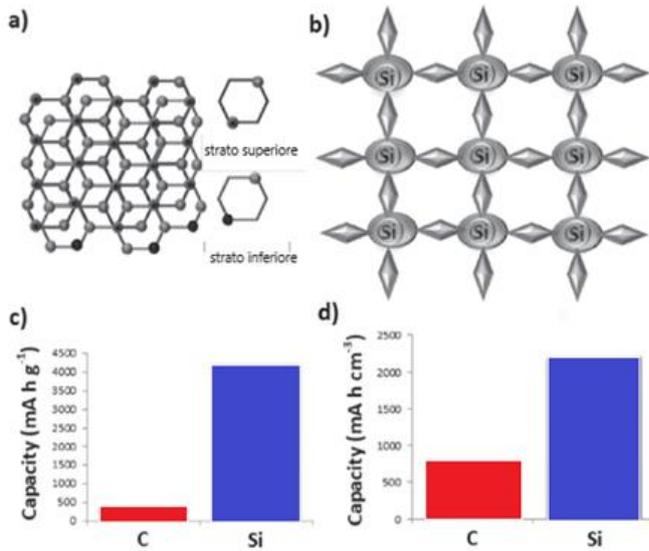
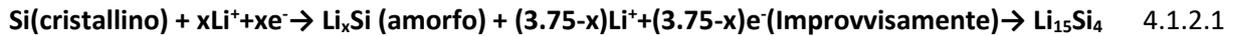


Figura 4.7. Strutture cristalline e confronto di capacità tra Si e C: a) struttura cristallina di silicio cubico b) struttura cristallina di carbonio esagonale c) d) confronto gravimetrico

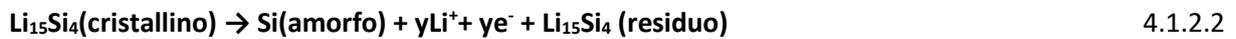
Il silicio cristallino passa attraverso una singola fase da cristallino ad amorfo durante la prima litiazione e dopo di questa permane amorfo a temperatura ambiente [24].

La fase metastabile $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ è ad un potenziale minore di 50 mV vs Li/Li^+ a temperatura ambiente [25]. Oltretutto la fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ è instabile oltre i 250°C , dove si decompone in altre fasi cristalline. I meccanismi di reazione si susseguono come illustrato in seguito:

Durante la carica:



Durante la scarica:



Il silicio cristallino (c-Si) diventa una lega amorfa Li_xSi durante la prima scarica ed infine si trasforma in $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ nella regione a due fasi (equazione 4.1.2.1). In opposizione, la fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ è trasformata in silicio amorfo (a-Si) e $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ residuo dopo la prima delitiazione (equazione 4.1.2.2). D'ogni modo il $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ residuo può essere evitato se il potenziale degli elettrodi in Si è controllato oltre i 70mV durante la ciclazione [26].

La regione a due fasi svanisce durante il secondo ciclo e si osservano dei plateau di tensione inclinati, che indicano la presenza di una regione a singola fase. La capacità reversibile si affievolisce drasticamente dopo il secondo ciclo dove le reazioni prendono posto al termine delle equazioni (4.1.2.1) e (4.1.2.2).

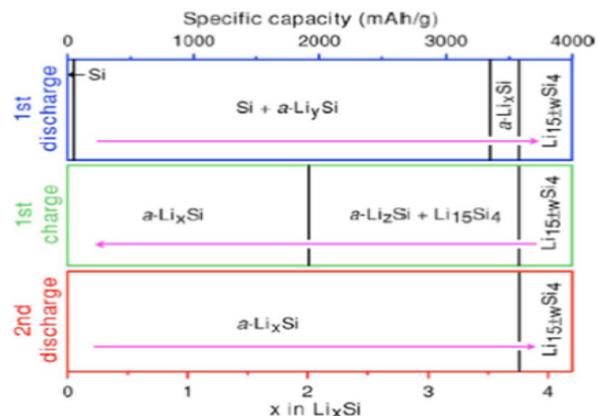


Figura 4.8 I diagramma delle fasi che descrive il ciclo di carica/scarica di una cella elettrochimica a Li/Si tra i 0.005 e 0.9 V a temperatura ambiente. [18]

Significativi sforzi sono stati fatti per risolvere le problematiche presentate precedentemente. Le strategie includevano il design delle particelle attraverso nanostrutture, strutture porose, nanocompositi, design dell'elettrodo di silicio con nano- e

micro-particelle combinate o con micro canali 3D, addizione di elettrodi additivi o l'utilizzo di nuovi leganti.

Proprietà intrinseche del silicio

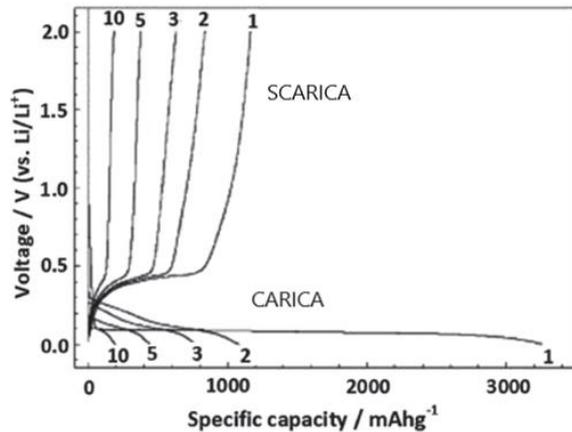


Figura 4.9. Profili di carica e scarica galvanostatici di un anodo a polvere di silicio [28]

Il silicio possiede una capacità teorica di 3590 mAh g⁻¹ nella forma Li₁₅Si₄ a temperatura ambiente, e questo valore cresce fino a 4200 mAh g⁻¹ ad alte temperature corrispondenti alla formazione di Li₂₂Si₅. [27]. Queste capacità piazzano il silicio al primo posto rispetto a tutti gli altri materiali anodici eccetto il litio. Come mostrato nella tabella sottostante, il silicio non possiede la più alta capacità specifica, ma ha la più alta capacità volumetrica tra i più comuni materiali anodici, eccetto il litio puro.

La figura 4.9 mostra il tipico profilo di carica e scarica del silicio cristallino [28]. La prima litiazione (regione I) porta alla formazione di una fase amorfa. Se la litiazione è continua sotto i 50 mV (regione II), si forma Li₁₅Si₄ cristallino. La delitiazione successiva (regione III) risulta in silicio amorfo che diventa successivamente una lega amorfa Li_xSi nella seguente litiazione (regione IV). Quindi, dopo il primo ciclo di carica/scarica il silicio cristallino è convertito in amorfo e rimane amorfo nei cicli successivi [29]. Gli anodi di silicio possono provvedere ad un potenziale di lavoro molto interessante (~0.4 V vs. Li/Li⁺), che è leggermente maggiore di quello della grafite anodica (~0.05 V vs. Li/Li⁺).

Tabella 4-1 Proprietà di alcuni materiali anodici proposti per le batterie Li-ion [27]

Materials	Li	C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Si	Ge	Sn
Density (g cm ⁻³)	0.53	2.25	3.5	2.3	5.3	7.3
Lithiated phase	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Ge	Li _{4,4} Sn
Density of lithiated phase (g cm ⁻³)	0.53	2.20	3.65	1.18	2.04	2.56
ICDD PDF card number	(00-001-1131)	(00-034-1320)	(00-049-0207)	(01-077-2882)	(00-017-0402)	(00-018-0753)
Theoretical specific capacity in the delithiated state (mA h g ⁻¹)	∞	372	175	4200	1620	993
Theoretical specific capacity in the lithiated state (mA h g ⁻¹)	3860	339	168	2010	1140	790
Theoretical volumetric capacity in the delithiated state (mA h cm ⁻³)	∞	837	613	9660	8600	7250
Theoretical volumetric capacity in the lithiated state (mA h cm ⁻³)	2050	747	614	2370	2330	2020
Volume change (%)	∞	12	1	410	370	260
Potential versus Li/Li ⁺ (V)	0	0.05	1.6	0.4	0.5	0.6

Notes: (1) Theoretical volumetric capacity = Theoretical specific capacity × Density. (2) Volume change (%) = (Volume of lithiated phase/Volume of delithiated phase - 1) × 100.

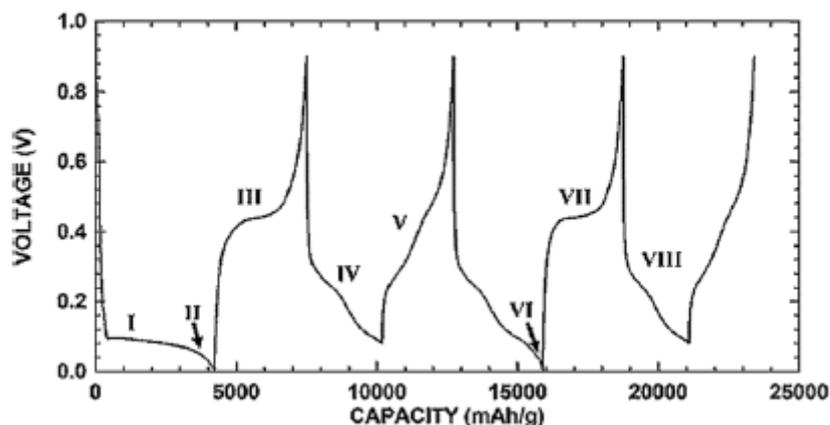


Figura 4.10 Profilo di tensione di carica/scarica di micro-particelle in silicio [27]

La formazione della fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ porta ad una larga espansione di volume ($\sim 300\%$) [30]. La ripetuta espansione e restrizione di volume associata alla litiazione ed alla delitiazione, rispettivamente, può risultare nella polverizzazione di particelle e perdita di contatto elettrico con il conduttore additivo od il collettore di corrente. Il continuo cambiamento di volume porta inoltre alla frattura ed alla riformazione dello strato SEI attorno alle particelle, risultando in un continuo consumo dell'elettrolita, incremento di impedenza e dissolvenza di capacità [31]. Si è dimostrato che l'espansione di volume è anisotropa per il Si cristallino, ma diviene omogenea per il Si amorfo.

Le strategie per utilizzare il silicio come elemento anodico sono molteplici e possono essere raggruppate in:

- Struttura modificata della particella (strutture core-shell, hollow core-shell e york-shell oltre che le nanoparticelle)
- Design di silicio in forma porosa
- Nanostrutture quali nanoreti, nanotubi e nanofibre
- Composti a base di silicio

Tra queste ci si concentrerà maggiormente sulle strategie riguardanti l'utilizzo di nanoparticelle. Le monodimensionali (1D) nanoreti, nanotubi e nanofibre hanno il vantaggio di permettere l'espansione del silicio radialmente, in modo da minimizzare i possibili danni di rottura. Oltretutto, se è presente sulla superficie un rivestimento elettricamente conduttivo, queste nanoparticelle possono permettere il trasporto di elettricità lungo l'asse delle loro strutture mentre il trasporto di ioni di Litio può essere completato radialmente percorrendo distanze molto brevi. Questo può portare ad una alta capacità specifica e ad una lunga stabilità di ciclazione. D'altro canto, uno degli svantaggi dell'utilizzo di queste tecnologie è la metodologia di produzione dell'elettrodo, che è molto differente da quella utilizzata nella attuale tecnologia a base di polveri utilizzata per scopi commerciali. Necessitano nuove tecnologie di produzione a basso costo per questi materiali emergenti.

4.1.2.1. Nanostrutture

Recentemente [32] si è messa a confronto la performance di ciclazione tra particelle di Si micro-dimensionate (1–2 μm) e nano-dimensionate ($\sim 0.15 \mu\text{m}$) con e senza rivestimento in carbonio. Tali studi indicano chiaramente come le nanostrutture in Si possiedano una capacità specifica superiore ed una ritenzione di tale capacità migliore rispetto alle microstrutture in Si. Di queste, oltretutto, le nanostrutture con rivestimento in carbonio hanno le migliori performance.

La dissolvenza della capacità può essere ostacolata riducendo la dimensione delle particelle, riducendo così la tendenza alla rottura delle stesse dato il cambiamento di volume ridotto indotto in ogni ciclo. Considerando inoltre le proprietà di immagazzinamento del carbonio, un eventuale rivestimento può migliorare ulteriormente la ritenzione della capacità.

Le nanoreti, i nanotubi e le nanofibre monodimensionali (1D) hanno il vantaggio di permettere l'espansione del silicio in modo radiale per minimizzare la propensione alla rottura. Oltretutto, se è presente un rivestimento elettricamente conduttivo sulla superficie, queste nanostrutture possono presentare una robusta conduzione elettrica lungo il loro asse permettendo allo stesso tempo il trasporto degli ioni di litio radialmente accorciando di molto le distanze percorse.

Tali nanoreti, nanotubi e nanofibre possiedono quindi una alta capacità specifica ed un superiore rateo di capacità accompagnato da alta stabilità di ciclazione.

D'altro canto, uno degli svantaggi più importanti di tali nanostrutture è il processo di produzione degli elettrodi, di molto differente dal processo attualmente utilizzato commercialmente. Sono quindi necessarie nuove procedure a basso costo per lo sviluppo di questi nuovi materiali emergenti.

a. Nanoreti

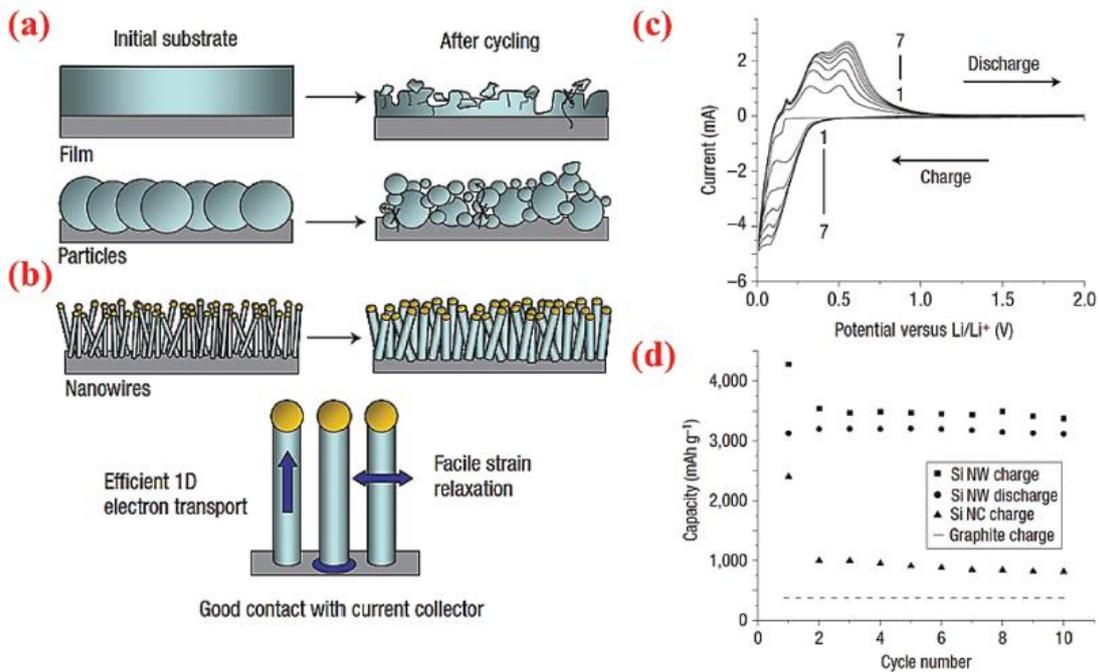


Figura 4.11 Confronto tra i cambiamenti della morfologia di (a) particelle di silicio e (b) nanofibre in silicio dopo la ciclazione. (c) CV di nanofibre in silicio per 7 cicli, (d) confronto delle performance elettrochimiche di SiNW, nanocristalli in silicio (SiNCs) e grafite dopo 10 cicli. [27]

Queste nanofibre permettono abbastanza spazio per l'espansione radiale del silicio. Possiedono inoltre l'interessante proprietà di avere sufficiente conduttività elettrica lungo il loro asse longitudinale e possono operare senza la presenza di carbonio.

La figura 4.11 a e b illustra le differenze tra nanoreti e design classici di silicio, mostrando i cambiamenti morfologici prima e dopo il ciclo di lavoro. Le performance elettriche sono mostrate in figura c e d. Nel voltagramma ciclico (CV) sono mostrati i picchi di ossidazione e riduzione del silicio. La capacità di scarica del primo ciclo è di 3124 mAhg^{-1} e la batteria può mantenere tale capacità per 10 cicli con moderata dissolvenza della capacità, segno di una solida morfologia e di nessuna perdita di materiale attivo.

b. Nanowalls

Sono recentemente stati introdotti e prodotti dei nanomuri (nanowalls) bidimensionali di silicio per cercare di ovviare alla larga perdita irreversibile di capacità durante il primo ciclo [33]. Siccome le strutture in 2D dei nanomuri possono ridurre la superficie specifica del 50% rispetto alle nanoreti, mantenendo comunque una simile geometria dimensionale, i nanomuri di silicio avranno meno materiale esposto all'elettrolita. Inoltre il design può ridurre l'impatto della reazione ausiliaria che intercorre tra la superficie dell'anodo e dell'elettrolita che porta alla formazione dello strato di SEI, ed ha migliorato l'efficienza coulombica all'83.4% [27]. Il processo di formazione di tali nanostrutture è rappresentato in figura 4.12 ed è implementato attraverso il metodo NIL, ovvero *nano imprinting lithography*, per "stampare" le strutture in silicio seguito da una DRIE (deep reactive ion etching) per definire la struttura in via definitiva. La struttura finale possiede una distribuzione relativamente omogenea dei pori anche dopo numerosi cicli di attività.

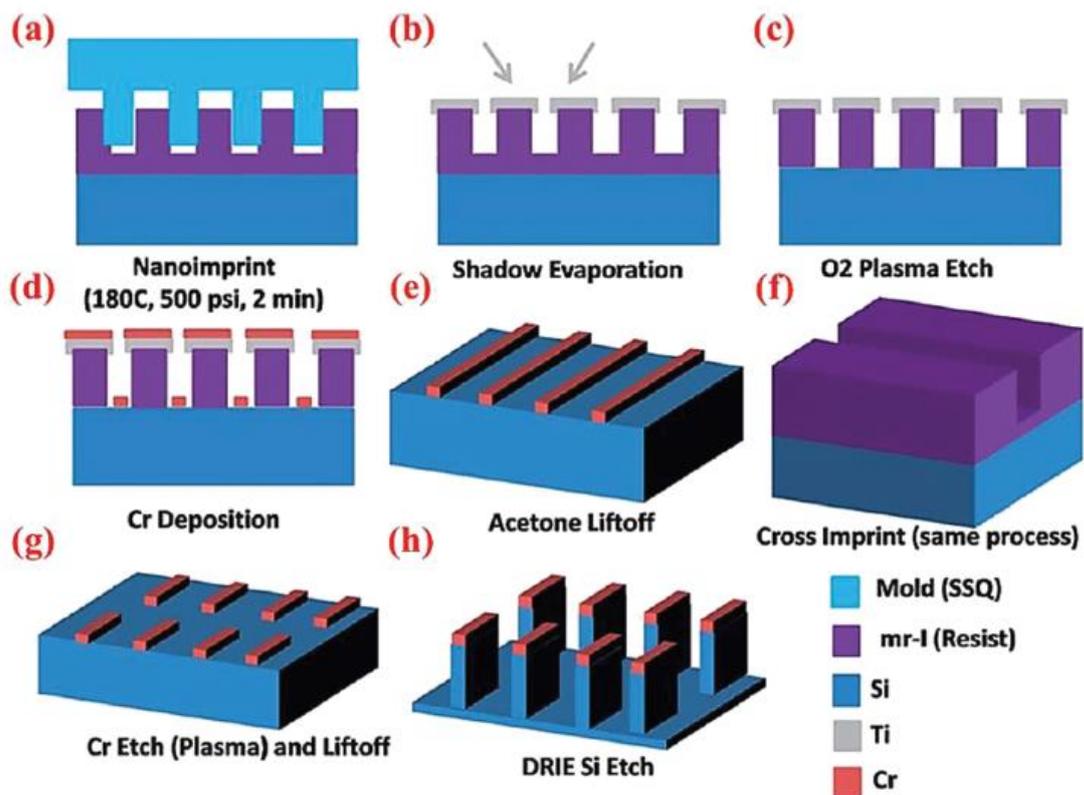


Figura 4.12 Schema del processo di formazione NIL per ottenere SiNWs. © 2014, The Royal Society of Chemistry

c. Nanotubi

I nanotubi di Silicio hanno suscitato crescente interesse in campo applicativo [34]. Sono dotati di un sottile strato di carbonio come rivestimento, e tramite questa conformazione si è permesso agli ioni di Litio di reagire sia con la superficie interna che con quella esterna dei tubi. (figura 4.13 a)

Alla corrente corrispondente ad un C-rate di 0.2C sono riportate delle capacità rispettivamente di 3648 e 3247 mAh g⁻¹ per i primi cicli di carica e di scarica. Queste capacità mostrano un'efficienza coulombica dell'89%, che è un risultato molto alto per il primo ciclo. Il sottile strato di carbonio è il principale responsabile di questo risultato. A differenti C-rate di carica e di scarica sono state misurate capacità specifiche di ~2700 mAh g⁻¹ anche dopo 200 cicli (figura 4.13 d,e).

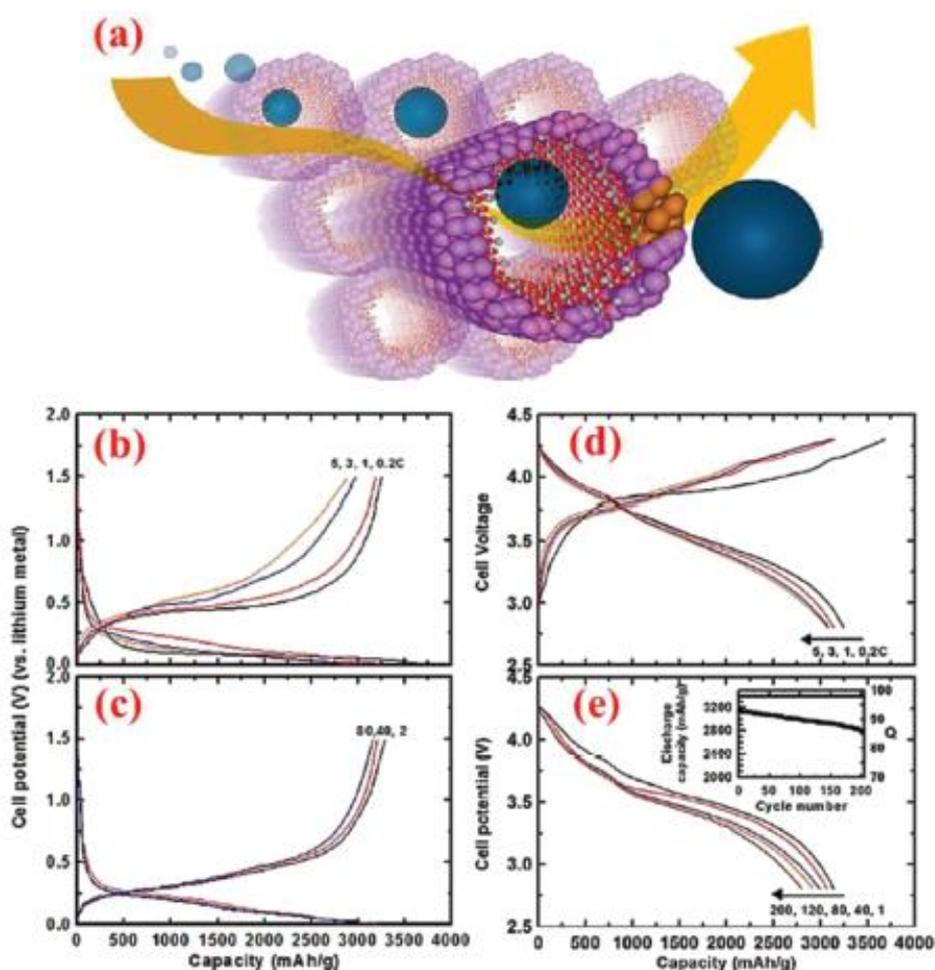


Figura 4.13 (a) Percorso simulato di ioni di Litio in SiNTs (b e c) profili di tensione di semicelle coin-type ad un rateo di carica di 1C ed un rateo di scarica compreso in un range tra 0.2C e 5C; (d ed e) profili di tensione di fuel cell di tipo pouch (avente come catodo LiCoO₂) per 200 cicli. ©2009, American Chemical Society

Altri materiali quali Ge, SiO_x, SnO₂ e TiO₂ sono stati depositati sulla superficie dei SiNT per formare la cosiddetta architettura di nanotubi in silicio a doppia- o tripla-muratura. Sfortunatamente, la maggior parte di queste architetture, ad eccezione del Ge, non migliorano significativamente l'efficienza coulombica di tali elettrodi di SiNT. D'altro canto, l'introduzione di questo strato extra di tali materiali sulla superficie dei SiNT può migliorare di molto la durabilità degli elettrodi [35]. I nanotubi di silicio double-walled combinano infatti tra loro due incredibili aspetti: la superficie esterna della struttura dona abbastanza spazio per una crescita stabile dello strato di SEI, mentre la superficie interna

provvede ad una sicura espansione del silicio durante la ciclazione. La struttura interna contiene Silicio mentre quella esterna è costituita di SiO_x . Gli ioni di Litio possono passare attraverso lo strato esterno di SiO_x , che è abbastanza forte da mantenere integra la struttura interna. Lo strato di SEI si forma uniformemente attorno al tubo esterno, e questo materiale è in grado di sostenere 6000 cicli a 12C senza significative perdite di capacità (88% di ritenzione della capacità).

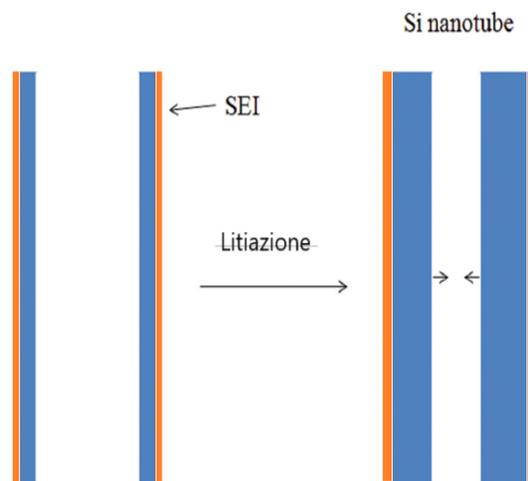


Figura 4.14 rappresentazione del processo di litiazione nei nanotubi in silicio

A onor del vero, quello di 6000 cicli è il più lungo ciclo finora apprezzato per quanto riguarda la letteratura degli anodi in silicio.

Concludendo, I nanotubi in silicio possono offrire una capacità specifica relativamente alta ed una migliore performance di ciclo rispetto ad altre nanostrutture in silicio dovuto alla presenza di maggior spazio vuoto al suo interno in grado di ospitare l'espansione del silicio durante la ciclazione. Questo impedisce la rottura del silicio e la deformazione dello strato SEI durante la carica e la scarica. Oltretutto, i nanotubi in silicio possiedono una maggiore superficie attiva e questo può produrre una maggiore densità di corrente.

d. Nanofibre

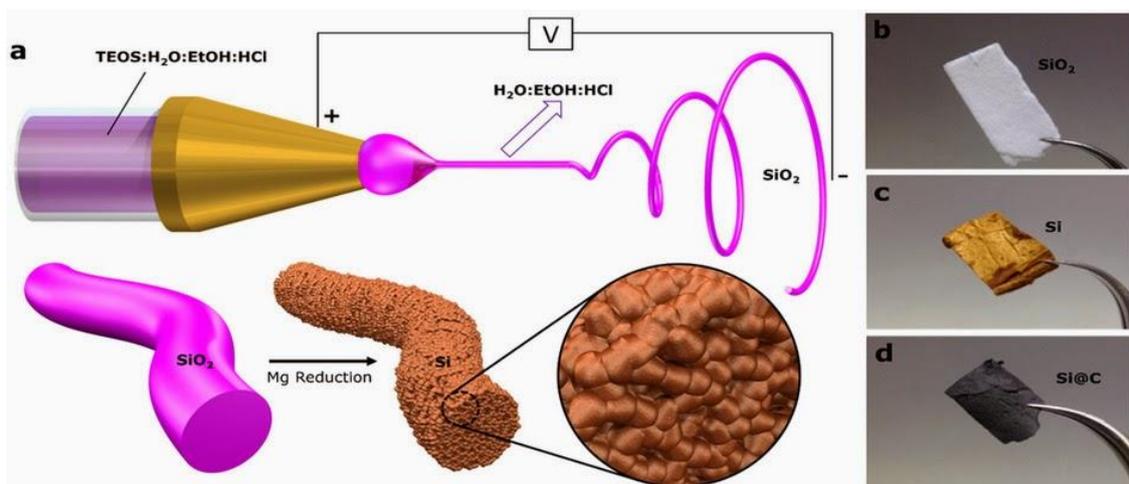


Figura 4.15 Processo di formazione delle nanofibre in silicio [127]

In alcuni recenti studi [36] sono state fabbricate delle nanofibre a elettrofilamenti dal nucleo in silicio. Nel loro processo di produzione la macchina di elettrospinning a doppio ugello è caricata sia con il polimero fungente da nucleo (contenente nanoparticelle in Si e polimetilmetacrilato (PMMA) dissolto

in N,N-dimetilformamide (DMF) e acetone) ed il polimero che fa da guscio (poliacrilnitrile (PAN) dissolto in DMF). Tali fibre monodimensionali sono formate in un singolo step. In seguito, le fibre sono carbonizzate per convertire il PAN a guscio in carbonio ed eliminare il PMMA dall'interno del nucleo in Si (Fig. 4.16). Le semicelle costituite di queste fibre nucleo-guscio Si@C possono ospitare circa 0.6 mg/cm^2 di materiale attivo. Un ampio spettro di densità di corrente è applicato alle batterie coin-cell fabbricate con tali materiali (da C/10 a 12C). Alla più bassa densità di corrente (C/10), le capacità riportate sono rispettivamente di 1491 e 1305 mAhg^{-1} nel processo di litiazione/delitiazione. Questa capacità è mantenuta piuttosto bene per 40 cicli. Inoltre, ad alta densità di corrente le celle possono ancora mantenere una capacità di $\sim 750 \text{ mAhg}^{-1}$, dimostrando alto rateo di capacità e una buona stabilità di ciclazione.

Un'altra metodologia leggermente differente di sintetizzare nanofibre nucleo-guscio in Si@C consiste nel premiscelare le nanoparticelle in Si con una soluzione di SiO_2 . Successivamente, con l'ausilio della macchina di elettrospinning, si vanno a formare nanofibre in Si/SiO₂ tramite sospensione. Per creare lo strato in carbonio, viene carbonizzato del polistirene. Lo strato in carbonio è molto sottile e non degenera la natura porosa del nucleo in Si/SiO₂. L'ultimo passo è quello di corrodere il SiO_2 con una soluzione di HF. L'intero metodo è modulabile e a basso costo. Oltretutto, le nanofibre nucleo-guscio in Si@C sono in grado di mantenere il 90% della loro capacità originale e di provvedere una capacità specifica di $\sim 870 \text{ mAhg}^{-1}$ dopo 200 cicli, dimostrando il vantaggio di incapsulare le nanoparticelle di silicio in nanofibre di carbonio [37].

Una interessante modifica delle nanofibre in Si è la versione PPy@Si. In questa versione le fibre in polipirrolo (PPy) sono prodotte dall'elettropolimerizzazione del monomero di pirrolo, in seguito tali fibre vengono rivestite uniformemente da uno strato di Si tramite la tecnica CVD (Chemical Vapor Deposition, deposizione chimica di vapore). Il nucleo in PPy è inattivo e si comporta come una spina dorsale per migliorare le proprietà meccaniche e aumentare la conduttività elettrica delle nanofibre. Questo materiale è utilizzato come materiale attivo per l'anodo in assenza di leganti o agenti conduttivi. La batteria è testata per 100 cicli e presenta più di 2800 mAhg^{-1} di capacità specifica. Queste sensazionali proprietà sono dovute alla conduttività ed alla rete porosa tridimensionale delle nanofibre, che è perfetta per l'espansione del silicio durante la ciclazione [38].

Un ulteriore metodo consiste nel [94] produrre nanofibre guscio-nucleo in Si utilizzando una macchina di elettrospinning equipaggiata di un ugello co-assiale con due cilindri concentrici. Il PAN (poliacrilnitrile) viene utilizzato come precursore carbonizzante mentre il SAN (stirene-co-acrilnitrile) come nucleo sacrificale. Le nanofibre ottenute sono inserite in un nucleo permanente. Le nanofibre ottenute sono testate con litiazione a contatto. I risultati indicano nessuna reazione tra carbonio e silicio e sia il guscio che il nucleo sono litiati separatamente. L'espansione del nucleo in silicio è completamente confinata all'interno del guscio in carbonio. La capacità di carica iniziale è riportata a 967 mAhg^{-1} a 0.5 Ag^{-1} di densità di corrente con ritenzione di capacità al 92% dopo 50 cicli [39].

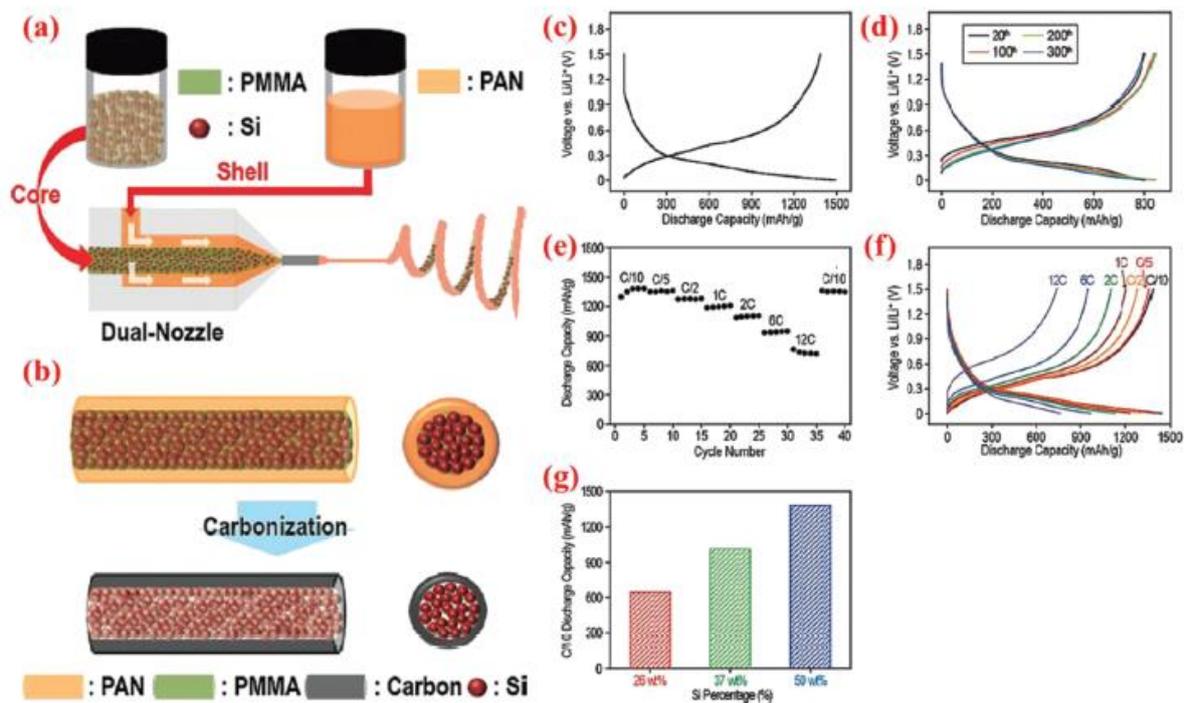


Figura 4.16 Nanofibre nucleo-guscio prodotte da (a) macchina di elettrospinning a doppio ugello, seguita da (b) step di carbonizzazione, (c-f) performance elettrochimica, e (g) capacità di scarica (misurata al rateo di C/10) vs. porzione in peso di silicio. © 2011, American Chemical Society

4.1.2.2. Composti Si/M (M: Materiali conduttivi attivi/inattivi)

In contrasto con i materiali tradizionali, le nanostrutture in puro Si hanno mostrato una migliore ritenzione della capacità. D'ogni modo, i materiali anodici nano-dimensionati in silicio sono ancora penalizzati dalla sua bassa conduttività

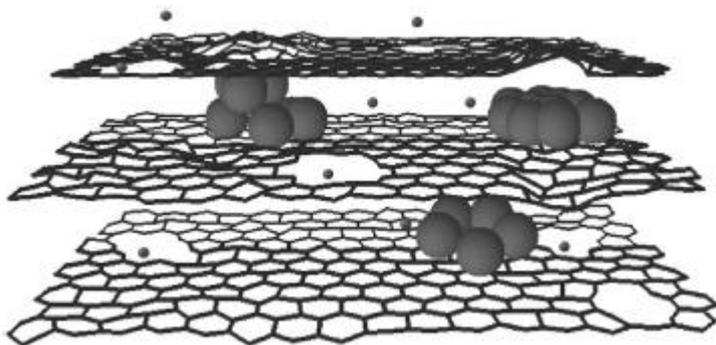


Figura 4.17 Disegno schematico di una sezione di materiale anodico composto costruito con impalcature di grafite dotate di difetti di vacanze di carbonio sui diversi piani [128]

Tuttavia accrescendo il contenuto degli additivi di conduzione si possono sensibilmente migliorare le performance della batteria tramite gli elettrodi [40]. Sono stati sviluppati diversi composti intermetallici contenenti Si quali il Mg_2Si , $CaSi_2$, $NiSi$, $FeSi_2$, $FeSi$, $CoSi_2$ e $NiSi_2$. In particolare la capacità di prima scarica del $NiSi$ è di 1.180 mAhg^{-1} , che corrisponde all'inserzione di 3,82 moli di Li, con efficienza coulombica iniziale dell'80%. In questo caso, il Ni si comporta da contenitore e da matrice di conduzione per la formazione di Li_xSi nei cicli successivi. Anche composti nano-Si/polipirrolo (PPy), che presenta una matrice conduttiva di natura polimerica, hanno mostrato dimostrato di aumentare la conduttività elettrica e di ammortizzare il cambiamento di volume [41].

Tuttavia accrescendo il contenuto degli additivi di conduzione si possono sensibilmente migliorare le performance della batteria tramite gli elettrodi [40]. Sono stati sviluppati diversi composti intermetallici contenenti Si quali il Mg_2Si , $CaSi_2$, $NiSi$, $FeSi_2$, $FeSi$, $CoSi_2$ e $NiSi_2$. In particolare la capacità di prima scarica del $NiSi$ è di 1.180 mAhg^{-1} , che corrisponde all'inserzione di 3,82 moli di Li, con efficienza coulombica iniziale dell'80%. In questo caso, il Ni si comporta da contenitore e da matrice di conduzione per la formazione di Li_xSi nei cicli successivi. Anche composti nano-Si/polipirrolo (PPy), che presenta una matrice conduttiva di natura polimerica, hanno mostrato dimostrato di aumentare la conduttività elettrica e di ammortizzare il cambiamento di volume [41].

Recentemente sono stati riportati alcuni lavori riguardanti composti Si-C. Quando grafite e carbonio pirolizzato sono utilizzati come matrice, si sono ottenuti risultati promettenti in termini di efficienza coulombica iniziale, con alta capacità reversibile e stabilità di ciclazione.

Il carbonio gioca un importante ruolo nell'affidabilità degli elettrodi grazie alla loro relativa morbidezza, alla loro piccola variazione di volume durante l'inserimento del Li, e per la buona conduttività elettrica.

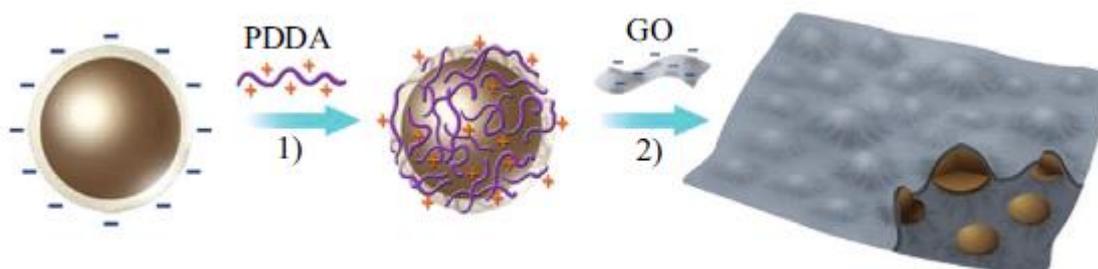


Figura 4.18 Processo schematico della fabbricazione di nanocomposti Si/grafite [42]

Tra i vari materiali carboniosi la grafite è un buon candidato per ospitare nanoparticelle attive data la sua alta superficie attiva, la superiore conduttività elettrica e la sua eccellente flessibilità meccanica [43]. In generale, gli strati di grafite nel materiale ibrido ottenuto possono funzionare come supporto di materiali attivi e provvedere canali conduttivi per gli elettroni attraverso l'elettrodo.

Tali composti in Si/grafite possono essere preparati sia miscelando semplicemente delle nanoparticelle di Si con la grafite [44] o sviluppando invece dei composti costruiti con impalcature in grafite dotate di vacanze di carbonio distribuite sui diversi piani della struttura [45].

La figura 4.18 mostra il disegno schematico. Le strutture tridimensionali in grafite hanno quindi dimostrato gli effetti benefici di vacanze planari nanodimensionali per il trasporto di ioni, e che possono essere fabbricate attraverso l'utilizzo di materiali ibridi, combinando così capacità di potenza e di stoccaggio per applicazioni di elettrodi di batterie.

4.1.2.3. Strutture composite Hollow e Yolk-Shell

Diminuire la dimensione delle strutture nell'ordine della nanoscala permette al materiale di sopportare il cospicuo stress dovuto alla delitiazione senza arrivare alla rottura. Ciononostante, il ciclo vita delle nanostrutture in Si è comunque limitato, data l'instabilità dello strato SEI sulla superficie. Sono quindi stati sviluppati dei composti in Si di tipo hollow e yolk-shell (letteralmente a guscio vuoto e a guscio d'uovo), dotati di un rivestimento costituito da materiale conduttivo e che dimostrano di essere efficienti nella risoluzione di tale problema [46].

Una nuova struttura secondaria per gli anodi in Si, come mostrato in figura 4.20. Questa tipologia di design presenta molteplici vantaggi:

1. La particella primaria nanodimensionata e lo spazio vuoto dimensionato permettono al silicio di espandersi;
2. La struttura in carbonio funge da pista elettrica così da avere tutte le nanoparticelle elettricamente attive;
3. Il carbonio incapsula completamente la particella secondaria limitando la formazione dello strato SEI sulla superficie esterna, non solo limitando l'espansione del SEI ma garantendo allo stesso tempo spazio vuoto per l'espansione del silicio.

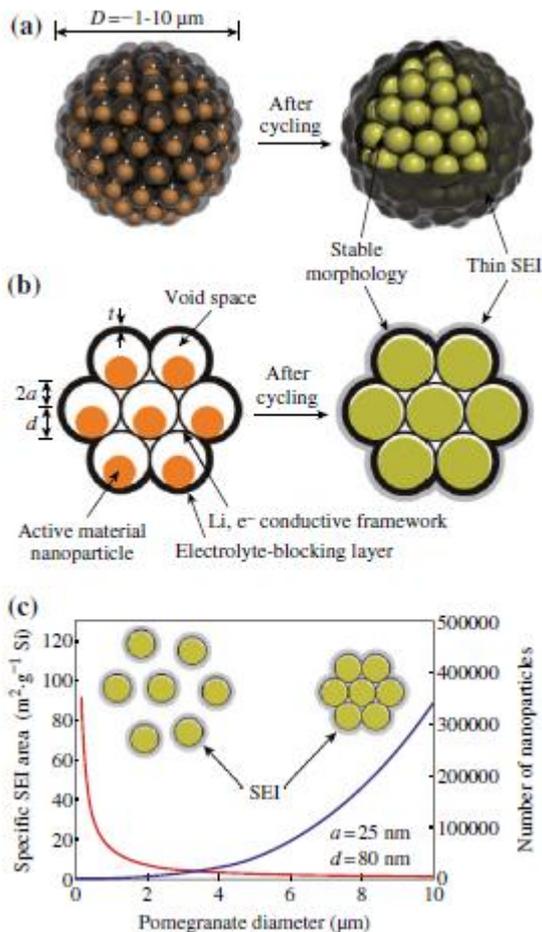


Figura 4.20 Schema di un design di tipo "a melograno". Vista 3D (a) e sezione 2D semplificata (b) di una microparticella pomelana prima e dopo il ciclo elettrochimico. (c) Area superficiale calcolata in contatto con l'elettrolita (area SEI specifica) ed il numero di nanoparticelle primarie in una melograno confrontate con il loro diametro [129]

La capacità reversibile ricavata sperimentalmente raggiunge i 2350 mAhg^{-1} ad un C-rate di C/20, e si mantiene sui 1160 mAhg^{-1} dopo 1000 cicli. L'efficienza coulombica media dal cinquecentesimo al millesimo ciclo nel "melograno" di silicio è del 99.87%, dimostrando come lo strato SEI sia molto stabile.



Figura 4.19 Schema di preparazione di nanoparticelle in Si dalla struttura cava e porosa [47]

Un semplice metodo per fabbricare nanoparticelle porose cave di Si (HPSi) è attraverso la riduzione magnesiotermica di nanoparticelle cave di SiO_2 poroso (HPSiO_2) [48]. Successivamente viene applicato un rivestimento in Ag alle nanoparticelle in modo da migliorare la conduttività. (Figura 4.19). L'anodo in HPSi ha mostrato una alta capacità reversibile (3762 mAhg^{-1}), una buona stabilità di ciclazione (oltre il 93% di ritenzione di capacità dopo 99 cicli) e buone performance elettrochimiche.

4.1.3. Ossidi a base di titanio

Negli ultimi anni gli ossidi a base di silicio hanno raccolto attorno a loro molto interesse perché permettono il design di strumenti operativi senza particolari preoccupazioni in termini di sicurezza. Oltretutto, questa classe di materiali attivi presenta altre interessanti caratteristiche quali: basso costo, bassa tossicità, bassa espansione volumetrica (2-3%) sia per la litiazione che per la delitiazione, oltre che ad un eccellente ciclo vita [49]. D'altro canto, mostra anche una bassa capacità teorica, nel range di 175-330 mAhg⁻¹, oltre che una bassa conduttività elettrica. Le performance elettrochimiche e la capacità di inserimento/deinserimento del litio degli ossidi a base di titanio dipendono in maggior parte dalla loro struttura, morfologia e dimensione. In particolare, è stato appurato come gli ossidi di titanio nanostrutturati portino ad una migliore capacità, ad un ciclo vita più lungo e ad una capacità più alta rispetto ai materiali sfusi [50]. Sono stati fatti dunque molteplici sforzi in questa direzione, cercando di sviluppare materiali basati su nanostrutture di ossidi di metalli più efficienti. In particolar modo sono stati estensivamente studiati il diossido di titanio in varie forme allotropiche e lo spinello di Li₄Ti₅O₁₂.

4.1.3.1. Spinello di Li₄Ti₅O₁₂

Lo Spinello di Li₄Ti₅O₁₂ è considerato come il più appropriato tra gli ossidi di titanio per lo stoccaggio a base di litio perché mostra una eccellente reversibilità ed un alto potenziale operativo di 1.55 V vs. Li/Li⁺. L'inserzione/estrazione di litio nelle LTO avviene per litiazione dello spinello Li₄Ti₅O₁₂ cedendo sali di tipo Li₇Ti₅O₁₂. Durante il processo di inserimento, la simmetria dello spinello e la sua struttura rimangono per la maggior parte inalterate. L'alto potenziale operativo garantisce condizioni di sicurezza, infatti la formazione del SEI è mitigata e non vi è sviluppo di dendriti, tipica problematica degli anodi a base di carbonio [51]. D'altro canto, la bassa capacità teorica di 175 mAhg⁻¹ e la bassa conduttività elettronica di ~10⁻¹³ Scm⁻¹ limita la piena capacità ad alti ratei di carica/scarica e riduce la diffusione degli ioni di litio [52]. Per ovviare a questi inconvenienti due approcci possono essere seguiti: il primo è di migliorare la conduttività elettronica delle LTO attraverso trattamenti della superficie [53], il secondo consiste nel migliorare la diffusività degli ioni di litio restringendo le LTO alla nanoscala. LTO nanocristallini, con particelle dalle dimensioni comprese tra i 20 e i 50 nm, sono stati sintetizzati mediante semplice combustione in brevi periodi di tempo (meno di 1 minuto) [54]. La capacità di scarica misurata sperimentalmente ad un C-rate di 0.5C è di 170 mAhg⁻¹, molto vicina al massimo valore teorico, mentre capacità stabili di 140 e 70 mAhg⁻¹ sono state osservate ad alti C-rate di carica/scarica

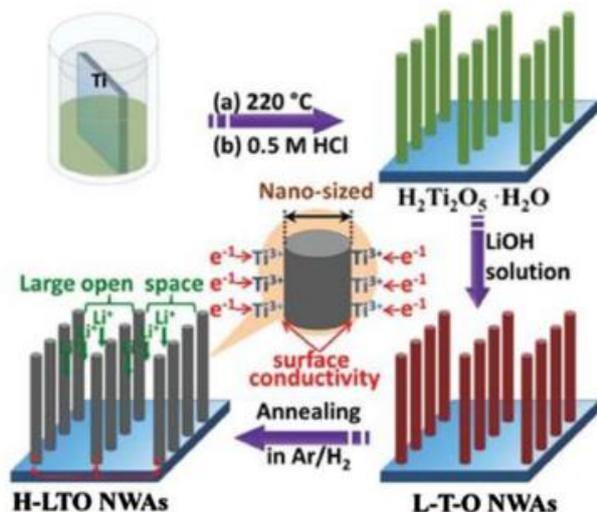


Figura 4.21 Schema di fabbricazione delle LTO-idrogenate [122]

rispettivamente di 10C e di 100C. Il drogaggio di materiali a bassa conduttività, come le LTO, è una delle più promettenti tecniche per migliorare la conduttività elettrica. Una metodologia consiste nel creare direttamente delle nanoreti di LTO su fogli di titanio e successivamente migliorare la loro conduttività elettronica introducendo ioni di Ti³⁺ attraverso idrogenazione [55]. Queste nanoreti contenenti fogli di Ti sono state utilizzate direttamente come elettrodi in assenza di additivi conduttivi e leganti, ed hanno esibito delle ottime performance raggiungendo valori di capacità vicini a quello teorico, come 173 mAhg⁻¹ ad un rateo di 0.2C con una buona stabilità di ciclazione. Questi buoni risultati sono dovuti al miglioramento della conduttività elettronica.

4.1.3.2. Biossido di titanio (TiO_2)

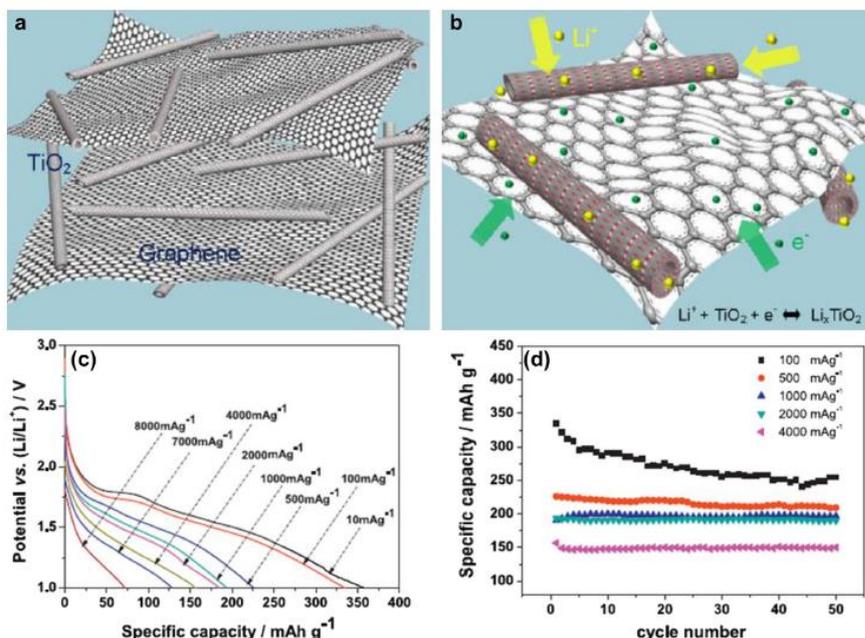


Figura 4.22 Illustrazione schematica di (a) composti nanotubi TiO_2 /grafite; (b) trasporto di elettroni attraverso la grafite e la diffusione degli ioni nel TiO_2 tubulare; (c) capacità iniziale di scarica degli elettrodi composti TG a diverse densità di corrente da 10 a 8000 mA h g^{-1} ; (d) Stabilità di ciclazione a densità di corrente da 100 a 4000 mA h g^{-1} (range di tensione: 1,0-3,0 V) [130]

Queste caratteristiche fanno del biossido di titanio un buon candidato per essere materiale anodico delle future LIB, in special modo per applicazioni riguardanti veicoli elettrici ibridi. Il biossido di titanio può ospitare 1 mole di Litio per mole di TiO_2 con una capacità teorica di 330 mA h g^{-1} . D'ogni modo, lo sfruttamento completo dell'intera capacità è una delle maggiori sfide sperimentali. Il processo di litiazione/delitiazione nel biossido di titanio dipende dalla sua cristallinità, dimensione delle particelle, struttura e area superficiale [57]. I miglioramenti nella capacità e nella diffusione degli ioni di Litio sono legati alla nanoscala utilizzata ed alla alta area superficiale. In particolare, la riduzione delle dimensioni delle particelle facilita la litiazione/delitiazione degli ioni ed il raccoglimento di elettroni all'anodo migliorando la diffusione degli ioni di Li e accorciando il processo di carica. Successive implementazioni in termini di densità di potenza e di ciclo vita per il TiO_2 possono essere integrate combinando la nanostruttura del biossido di titanio con una matrice costituita di un materiale conduttivo come il carbonio o la grafite [58]. A titolo di esempio, come mostrato in figura 4.22, si illustra un composto ibrido di TiO_2 e grafite ottenuto attraverso un processo idrotermico. La struttura ottenuta consiste in nanotubi in biossido di titanio di 10 nm di diametro, lunghi dalle poche centinaia alle migliaia di nanometri, costruiti su uno strato di grafite. La capacità specifica è più di 300 mA h g^{-1} nel range potenziale da 1.0 a 3.0 V vs Li/Li^+ . La stabilità di questi composti ibridi è stata provata su migliaia di cicli di carica/scarica con basse ed alte correnti, da 10 mA g^{-1} a 8000 mA h^{-1} ed è stata comprovata da una buona efficienza coulombica. I promettenti risultati sono dovuti alla morfologia dei nanotubi ed alle interazioni con i componenti ibridi.

Il biossido di titanio è un materiale molto promettente per applicazioni anodiche nel campo di applicazioni delle batterie LIB: è infatti adatto alla produzione di massa ed ha costi contenuti. In più, mostra eccellenti caratteristiche di sicurezza e stabilità ai potenziali operativi di 1.5 V vs. Li/Li^+ . Oltretutto, il TiO_2 possiede altri vantaggi quali una alta elettroattività, una forte capacità di ossidazione, una buona capacità chimica, ed infine una grande abbondanza e diversità strutturale [56].

4.2. CATODI

4.2.1. Materiali catodici di intercalazione

Un catodo di intercalazione è una rete solida di accoglienza, che può immagazzinare in sé degli ioni ospiti, che possono essere inseriti e rimossi in modo reversibile. In una batteria a ioni di litio, lo ione ospite è il Li^+ e la rete che lo accoglie è costituita da composti quali calcogenuri metallici, ossidi di metalli di transizione e composti polianionici i quali hanno diverse strutture cristalline: lamellari, spinello, olivina e tavorite. (Figura 4.23). I metalli calcogenuri inclusi TiS_3 e NbSe_3 sono stati studiati molto tempo fa come possibili materiali catodici [59]. Mentre il TiS_3 esibisce solo una parziale reversibilità data il cambiamento irreversibile di struttura durante la litiazione, NbSe_3 mostra un comportamento elettrochimicamente reversibile. Tra le varie tipologie di calcogenuri, il LiTiS_2 (LTS) è stato ampiamente studiato data la sua alta densità energetica gravimetrica unita ad un lungo ciclo vita (1000+ cicli) e fu infine commercializzato dalla Exxon [60] D'ogni modo, la maggior parte della ricerca verte su metalli di transizione e su composti polianionici dato il loro maggiore potenziale operativo e la risultante capacità di immagazzinamento energetico più alta. (Tabella 4-2)

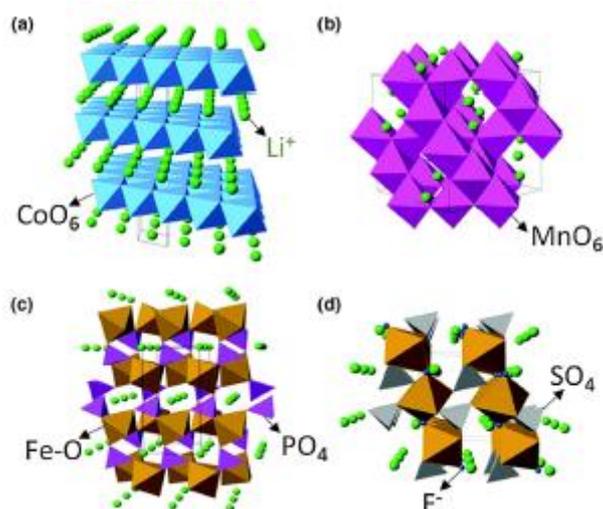


Figura 4.23 Struttura cristallina e profili di scarica di catodi di intercalazione: struttura (a) lamellare (LiCoO_2), (b) spinellare (LiMnO_2), (c) olivina (LiFePO_4) e (d) tavorina (LiFeSO_4) [76]

Tabella 4-2 Tabella riassuntiva dei materiali catodici attualmente più utilizzati

Crystal structure	Compound	Specific capacity (mAh g^{-1}) (theoretical/experimental/typical in commercial cells)	Volumetric capacity (mAh cm^{-3}) (theoretical/ typical in commercial cells)	Average voltage (V)	Level of development
Layered	LiTiS_2	225/210	697	1.9	Commercialized
	LiCoO_2	274/148	1363/550	3.8	Commercialized
	LiNiO_2	275/150	1280	3.8	Research
	LiMnO_2	285/140	1148	3.3	Research
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	280/160	1333/600	3.7	Commercialized
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	279/199	1284/700	3.7	Commercialized
	Li_2MnO_3	458/180	1708	3.8	Research
Spinel	LiMn_2O_4	148/120	596	4.1	Commercialized
	LiCo_2O_4	142/84	704	4.0	Research
Olivine	LiFePO_4	170/165	589	3.4	Commercialized
	LiMnPO_4	171/168	567	3.8	Research
	LiCoPO_4	167/125	510	4.2	Research
Tavorite	LiFeSO_4F	151/120	487	3.7	Research
	LiVPO_4F	156/129	484	4.2	Research

4.2.2. Ossidi metallici di transizione

Le LCO, composte da LiCoO_2 , furono introdotte da Goodenough [61] nella prima e di successo forma di tale catodo. Fu originariamente messa in commercio dalla SONY, e questo materiale è tuttora usato dalla maggior parte delle batterie Li-ion. Il Co e il Li, localizzati in siti ottaedrici, occupano strati alternati e formano una simmetria esagonale (figura 4.23 a). Le LCO sono materiali catodici molto popolari a causa della loro relativamente alta capacità specifica teorica di 274 mAh g^{-1} , la sua alta capacità volumetrica di 1363 mAh cm^{-3} , la bassa autoscarica e la buona performance di ciclazione [62].

Gli inconvenienti più evidenti sono d'altro canto l'alto costo, la bassa stabilità termica e la rapida dissipazione di capacità ad alti ratei di corrente o durante cicli di scarica profondi. Il costo elevato è causato dal prezzo del cobalto (Figura 4.24).

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
6.32E-3	1.36E-4	1.22E-4	1.06E-3	6.2E-2	2.90E-5	9.90E-5	6.80E-5
5-15	10-20	3-7	1-2	0.1-0.25	10-25	5-15	1-5

Figura 4.24 Metalli di transizione comunemente utilizzati per elettrodi di intercalazione. Le tre righe di ciascun pannello descrivono (1) l'elemento, (2) la frazione disponibile sulla crosta terrestre e (3) il range di prezzo in 5 anni (USD lb^{-1})

La bassa stabilità termica si riferisce ai rilasci esotermici di ossigeno quando il catodo è riscaldato oltre un certo punto, risultando in una reazione incontrollata in cui la cella può andare in fiamme. La fuoriuscita termica è la maggiore delle preoccupazioni nelle applicazioni delle batterie Li-ione, risultando, ad esempio, nel mantenimento a terra di tutti gli aerei Boeing 787 nel 2013 [63].

Le LNO, con LiNiO_2 , hanno la stessa forma cristallina del LiCoO_2 ed una simile capacità specifica di 275 mAhg^{-1} . La sua relativamente alta densità energetica ed il basso costo se confrontato con i materiali a base di Co sono le maggiori forze di spinta in questa direzione. Tuttavia, i catodi puri LNO non sono convenienti perché gli ioni Ni^{2+} tendono a sostituire i siti Li^+ durante la sintesi e la delitiazione, bloccando il percorso di diffusione del Li. Le LNO sono oltretutto ancora più termicamente instabili delle LCO perché il Ni^{3+} si riduce molto più facilmente del Co^{3+} . Una soluzione è la parziale sostituzione del Ni con il Co, in modo da ridurre il disordine cationico [64].

Come risultato, i catodi NCA di $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ si sono diffusi ampiamente per scopi commerciali, ad esempio con Panasonic e gli EV Tesla. L'NCA possiede una alta capacità di scarica ($\sim 200 \text{ mAhg}^{-1}$) ed un alto ciclo vita rispetto ai convenzionali catodi a base di cobalto. D'altro canto la dissolvenza di capacità è repentina ad elevate temperature ($40\text{-}70^\circ\text{C}$) per la crescita incontrollata del SEI ed alla rottura conseguente dei legami [65].

Le LMO, in LiMnO_2 , possono allo stesso modo essere promettenti perché il Mn è molto più economico e meno tossico di Co e Ni. Tuttavia, la performance di ciclazione delle LMO non è soddisfacente a causa di due fattori: a) durante l'estrazione del litio la sua struttura lamellare ha la tendenza a modificarsi in spinellare e b) il Mn tende a fuoriuscire dalla LMO durante la ciclazione. La stabilizzazione delle LMO mediante drogaggio cationico è riuscita solo parzialmente a risolvere tali problematiche, perché la stabilità di ciclazione risultava ancora piuttosto scarsa [66].

Nella famiglia delle LMO vengono racchiusi anche gli spinelli di $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [67], che allo stesso modo beneficiano dell'abbondanza, del costo e del basso impatto ambientale del Mn. Il litio occupa siti tetraedrici 8a mentre il Mn è localizzato in siti ottaedrici 16d in una matrice ccp di anioni di ossigeno (Figura 4.23 b). Lo ione Li^+ può diffondersi nella struttura tridimensionale attraverso vacanze tetraedriche e ottaedriche interstiziali. La ciclabilità a lungo termine insufficiente è da attribuirsi alle irreversibilità generate con l'elettrolita, alla perdita di ossigeno dal delitiato LiMn_2O_4 , la dissoluzione

del Mn, e la formazione di $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ tetragonale sulla superficie, specialmente a rapidi C-rates [68]. Utilizzando nanoparticelle, la performance di tali catodi può essere migliorata di molto dato il percorso di diffusione più breve degli ioni Li^+ e ad un migliore trasporto di elettroni [69].

La continua ricerca di un materiale catodico meno costoso delle LCO portò alla formulazione delle NMO, costituite da $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$. Le NMO possono essere un materiale attrattivo perché possono mantenere una densità energetica molto simile alle LCO, riducendo al contempo il costo per l'utilizzo di metalli di transizione disponibili a minor prezzo. Oltretutto la presenza del Ni permette una maggiore capacità di estrazione del litio. D'ogni modo l'utilizzo di catodi compositi può causare una bassa diffusività del litio e può risultare in una capacità poco soddisfacente [70].

L'aggiunta di Co alle $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ può essere una tattica vincente per raggiungere una maggiore stabilità strutturale [71]. Le NMC, costituite in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, possono raggiungere capacità specifiche simili o maggiori delle LCO e tensioni operative di tensione circa equivalenti, ottenute ad un costo minore dato il basso contenuto di Co. La sua forma più comune è $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ed è ampiamente utilizzata nel mercato delle batterie.

4.2.3. Composti polianionici

I larghi polianioni di tipo $(\text{XO}_4)^{3-}$ di cui X che può essere S, P, Si, As, Mo, W, incrementano il potenziale redox del catodo stabilizzando allo stesso modo la struttura.

I materiali catodici di tipo LFP, in LiFePO_4 , sono i materiali più rappresentativi delle strutture olivine, noti per la loro stabilità termica [72] e la alta capacità di potenza. Nelle LFP, gli ioni Li^+ e Fe^{2+} occupano siti ottaedrici, mentre il P è localizzato in siti tetraedrici formando una matrice di ossigeno di tipo esagonale leggermente distorta (Figura 4.23 c). Le maggiori debolezze dei catodi in LiFePO_4 sono il potenziale medio relativamente basso e bassa conduttività elettrica e ionica.

La riduzione delle dimensioni delle particelle combinato con un rivestimento in carbonio e del drogaggio cationico possono migliorare sensibilmente le performance [73].

In generale, comunque, la bassa densità degli elettrodi nanostrutturati LFP ed il loro basso potenziale medio limitano la densità energetica delle celle LFP.

Un ulteriore interessante materiale catodico è l'LFSF, costituito in LiFeSO_4F , data la sia alta tensione di cella ed una capacità specifica piuttosto interessante (151 mAhg^{-1}) [74]. Fortunatamente le LFSF hanno una buona conduttività ionica ed elettronica e non necessitano quindi di rivestimenti in carbonio e/o nanoparticelle. Possono oltretutto essere economiche poiché prodotte partendo da risorse abbondanti. Il LiFeSO_4F è composto da due ossifluoridi leggermente distorti di $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4\text{F}_2$ ottaedrici connessi in posizione trans dai vertici in F, formando catene lungo l'asse c, con gli ioni Li^+ localizzati lungo le direzioni (1 0 0), (0 1 0) e (1 0 1). (Figura 4.23 d).

I materiali a struttura tavoritica con canali di diffusione 1D esibiscono una bassa energia di attivazione, permettendo la carica e la scarica di materiali quali $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{F}$ e $\text{V}(\text{PO}_4)\text{F}$ a dei ratei molto alti, comparabili con quelli osservati nelle particelle olivine $\text{Fe}(\text{PO}_4)$. In particolare i materiali contenenti vanadio, ossia $\text{LiV-PO}_4\text{F}$, hanno buone performance di ciclazione, alta tensione e capacità [75] ma preoccupano per la loro tossicità e per il loro impatto ambientale.

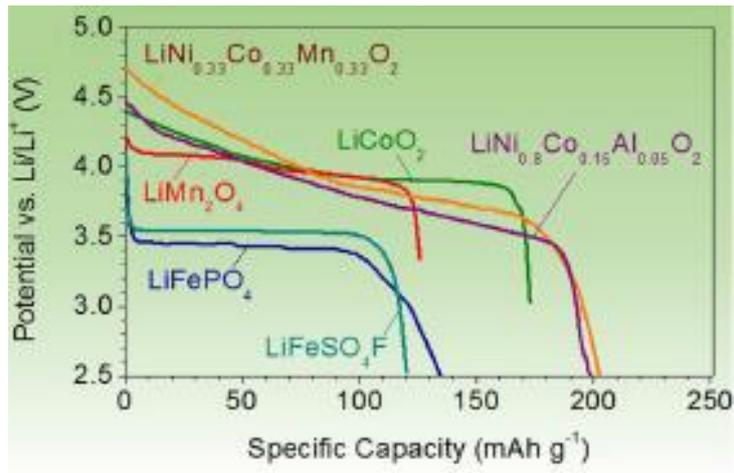


Figura 4.25 tipico profilo di scarica dei catodi citati in precedenza [76]

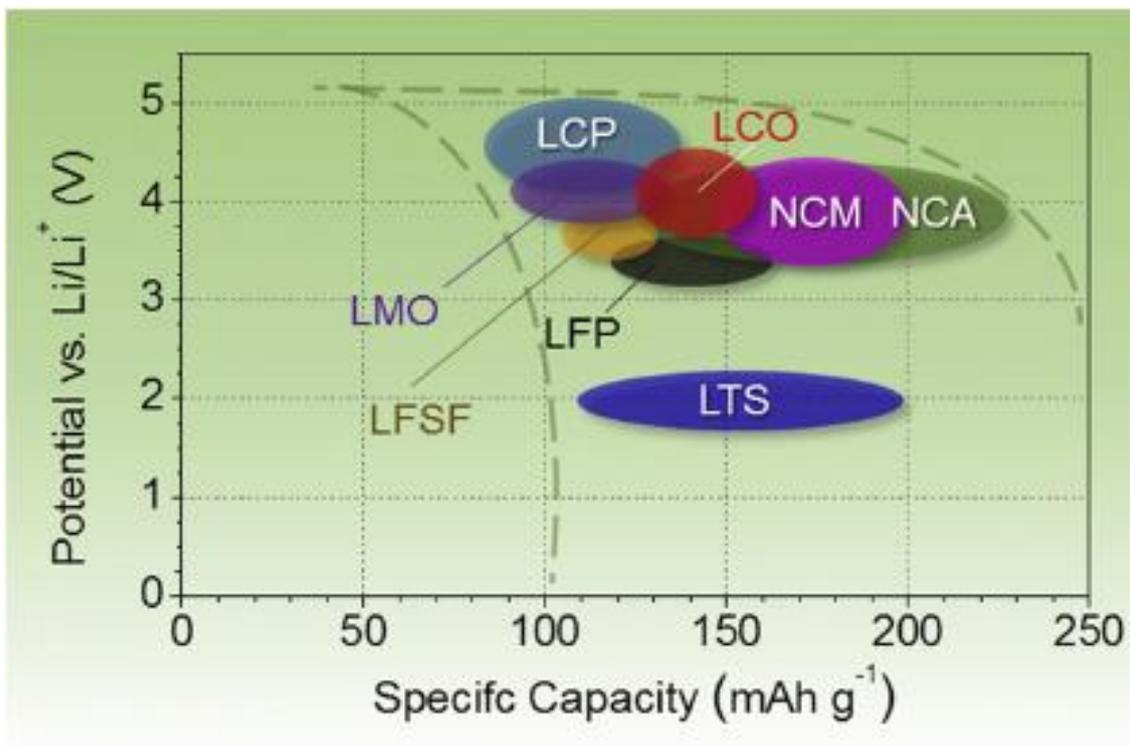


Figura 4.26 Range approssimativo dei potenziali medi di scarica e della capacità specifica dei più comuni catodi a intercalazione [76]

4.3. ELETTROLITI

All'interno di una batteria, gli elettrodi (ed in particolare i catodi) sono i fattori limitanti in termini di capacità globale e determinano caratteristiche fondamentali quali densità energetica e ciclabilità; i progressi svolti per migliorare tali componenti sono innumerevoli, come evidenziato nei paragrafi precedenti. L'elettrolita, d'altro canto, ha il compito di trasportare gli ioni da un elettrodo all'altro durante i cicli di carica e scarica della cella mantenendo allo stesso tempo l'elettroneutralità del sistema.

Questo fa sì che l'elettrolita determini di conseguenza la densità di corrente (e quindi la potenza complessiva), la stabilità nel tempo e la sicurezza delle batterie. Questo è dovuto alla sua intima interazione con tutti i componenti che ne determinano la sua struttura, inclusi catodo, anodo e separatore. In particolare l'interfaccia dell'elettrolita sia all'elettrodo negativo che all'elettrodo positivo determina la stabilità chimica e limita di conseguenza in modo preciso l'utilizzo del materiale.

Le batterie dovrebbero preferibilmente avere grandi densità di energia e quindi ampi potenziali di cella ed un primo limite tecnologico per la realizzazione di celle ricaricabili è dato proprio dal gap energetico dell'elettrolita e dalla posizione di questa rispetto ai potenziali di anodo e catodo, parametri che definiscono la "finestra" elettrochimica dell'elettrolita. V_{OC} sarà quindi limitata a valori dati dalla relazione:

$$V_{OC} = \mu_A - \mu_C \leq E_g \quad 2.4.1$$

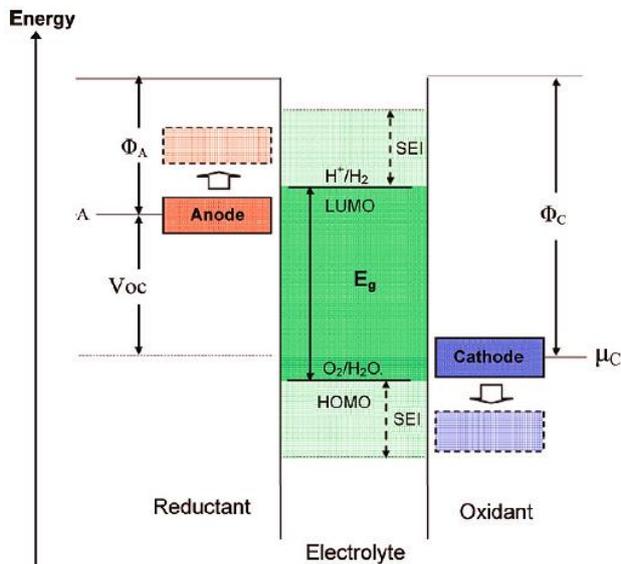


Figura 4.27 Schema del diagramma energetico a circuito aperto per una cella a elettrolita acquoso.

Dove E_g è l'intervallo energetico tra HOMO e LUMO dell'elettrolita. Questo limite rappresenta un problema, soprattutto nelle batterie al litio, a causa della natura altamente elettropositiva del litio che mina la stabilità dell'elettrolita rispetto alla riduzione da parte dell'anodo. Un secondo limite imposto dall'elettrolita è la densità di corrente trasportabile. Infatti la densità di elettroni nel circuito esterno deve essere bilanciata da quello di ioni nella cella attraverso l'elettrolita, ma questa è limitata sia dalla diffusività ionica, sia dal trasferimento all'interfaccia. Per migliorare questo aspetto, gli elettrodi devono avere elevata area superficiale e bassi spessori per ridurre la densità di corrente nell'elettrolita.

La compatibilità chimica è assicurata dalla formazione di uno strato solido di passivazione, denominato SEI (solid electrolyte layer), e che si forma all'interfaccia tra l'elettrolita ed il collettore di corrente [77]. Il SEI modifica la posizione dei livelli energetici (come mostrato in Figura 4.27), aumenta il gap ed impedisce la continua decomposizione dell'elettrolita.

Permette inoltre il solo passaggio di ioni, rimuovendo lo strato solvatante ed evitando l'esfoliazione a causa della co-intercalazione del solvente. Questo processo è tipico dei primi cicli di carica-scarica della cella. Il film passivante è un conduttore ionico discreto ma anche un isolante elettronico, che quindi aumenta l'impedenza della cella. Uno schema della formazione del SEI è mostrato in figura 4.28.

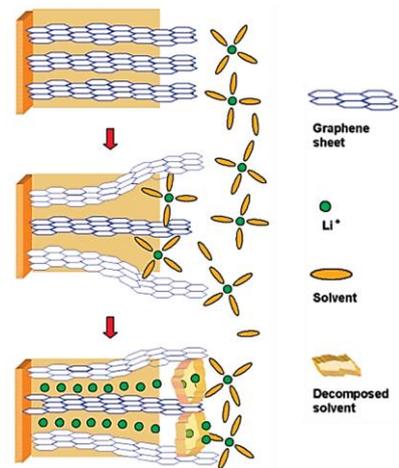


Figura 4.28 Schema di formazione dell'interfase solido-elettrolita (SEI) [131]

Generalmente, un buon elettrolita deve possedere le seguenti caratteristiche [78]:

- 1) Deve essere un buon conduttore ionico ed un altrettanto buon isolante elettrico, così che il trasporto di ioni Li^+ possa essere facilitato e che l'autoscarica sia mantenuta al minimo.
- 2) Deve possedere un'ampia finestra elettrochimica, così che la degradazione dell'elettrolita non occorra nel range di potenziali all'interno del quale lavorano anodo e catodo.
- 3) Deve essere inerte ai restanti componenti della cella compresi i separatori, gli elettrodi e gli involucri della cella.
- 4) Deve essere termicamente stabile, nel caso di elettroliti liquidi sia la temperatura di fusione che la temperatura di ebollizione devono essere ben al di fuori delle temperature operazionali.
- 5) Deve avere bassa tossicità e deve rientrare nei parametri di basso impatto ambientale.
- 6) Deve essere basato su una chimica sostenibile, gli elementi che lo compongono devono essere quindi abbondanti ed il processo di sintesi deve avere il minimo impatto possibile sull'ambiente.
- 7) Deve infine essere economico dal punto di vista globale, e quindi sia i materiali che la produzione devono essere a basso prezzo.

Gli elettroliti di maggiore interesse per batterie Li-ion a temperatura ambiente possono essere classificati in:

- a) Elettroliti non-acquosi: sali di litio solubilizzati in un solvente organico o in una miscela di solventi
- b) Soluzioni acquose: sali di litio disciolti in acqua.
- c) Liquidi ionici (ILs): sali organici (R^+X^-) drogati con una frazione equivalente di sali di litio (Li^+X^-). Possiedono alti potenziali di ossidazione ($\sim 5.3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$), non sono infiammabili, hanno una bassa tensione di vapore, una migliore stabilità termica, una bassa tossicità, un alto punto di ebollizione ed una elevata solubilità di sali di litio. Sfortunatamente possiedono anche una elevata viscosità che abbassa la conducibilità ionica. Per questo motivo sono generalmente usati in compositi con carbonati per avere delle proprietà intermedie.
- d) Elettroliti polimerici, sia solidi che sotto forma di gel. Questa tipologia di elettrolita agisce anche da separatore. Possiedono una minore conducibilità ionica rispetto ai liquidi ed è direttamente dipendente dalla temperatura. Un esempio di polimeri solidi sono gli ossidi di

polietilene (PEOs) contenenti sali di litio [79]. Sono economici, non tossici e stabili. Un esempio di elettrolita a gel (gel polymer electrolyte (GPE)) è il PVdF-HFP, in cui la fase amorfa di HFP aiuta ad intrappolare l'elettrolita mentre quella cristallina di PVDF funge da supporto meccanico.

- e) Solidi inorganici. Elettroliti solidi ceramici ad alta conducibilità ionica ($\sim 10^{-3}$ S cm⁻¹) come i sistemi Li₃N, Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃, Li_{0.5-3x}La_{0.5+x}TiO₃ and Li_{4-x}Ge(or Si)_{1-x}P_xS₄. Molto fragili e non particolarmente resistente alla ciclazione, in particolar modo in caso di forti espansioni volumetriche degli elettrodi.

Componenti dell'elettrolita

La maggior degli elettroliti per LIB sono costituiti da uno o più sali di litio disciolti in uno od in una miscela di solventi, va detto formulazioni a singolo solvente sono una rarità a causa dei requisiti spesso contrapposti (per esempio una bassa viscosità e un'elevata costante dielettrica).

Solventi

Il compito fondamentale di tali solventi aprotici/non acquosi è quello di disciogliere completamente i sali di litio. I gruppi polari più adatti nello svolgere tale mansione sono quindi i gruppi carbonili (C=O), nitrili (N≡O), solfonili (S=O) ed eteri (-O-). I solventi più comuni sono quindi quelli facenti parte delle famiglie degli esteri e degli eteri. I principali sono elencati nella tabella sottostante, integrati con le loro caratteristiche principali.

Tabella 4-3: Carbonati esteri usati come solventi nelle formulazioni di elettroliti per LIBs

Solvent	Structure	M. Wt	T _m / °C	T _b / °C	η/cP 25 °C	ε 25 °C	Dipole Moment/debye	T _f / °C	d/gcm ⁻³ , 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
BC		116	-53	240	3.2	53			
γBL		86	-43.5	204	1.73	39	4.23	97	1.199
γVL		100	-31	208	2.0	34	4.29	81	1.057
NMO		101	15	270	2.5	78	4.52	110	1.17
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC		118	-74.3 ^a	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC		104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006
EA		88	-84	77	0.45	6.02		-3	0.902
MB		102	-84	102	0.6			11	0.898
EB		116	-93	120	0.71			19	0.878

Propilen carbonato (PC) ed etilen carbonato (EC)

Il litio può essere elettrodepositato da una soluzione di LiClO_4 in PC. Tuttavia la decomposizione del PC non è sufficiente a proteggere la grafite dall'essfoliazione a $\sim 0.70 \text{ V vs. Li}^+$. L'etilen carbonato (EC) permette invece di avere intercalazione reversibile di ioni litio a potenziali prossimi a quelli del litio metallico, grazie alla formazione di un SEI uniforme e compatto (di 2,5-10nm), diventando di fatto un componente essenziale negli elettroliti moderni per le batterie a ioni di litio [80].

L'interfaccia elettrodo-elettrolita cambia la sua chimica e le sue proprietà a causa della passivazione, modificando quindi le cinetiche di interfaccia. La resistività del SEI è quindi maggiore rispetto al materiale di partenza, riducendo le correnti erogabili.

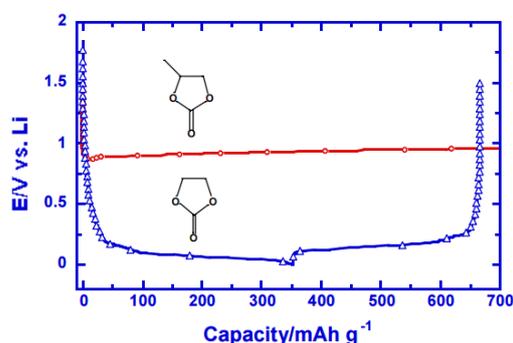


Figura 4.29: Differenze tra la risposta di una semicella usando PC ed EC (linea rossa)

Carbonati lineari

Preso singolarmente il dimetil carbonato (DMC) è stabile solo fino a $\sim 4 \text{ V vs Li/Li}^+$. Tuttavia utilizzando il DMC come co-solvente in combinazione con l'EC si può raggiungere la stabilità all'ossidazione fino a $\sim 5 \text{ V}$ [81], ottenuta abbassando la T_m e la viscosità e guadagnando quindi in conducibilità ionica, diventando uno standard nelle batterie litio-ione attuali. Possono essere utilizzati altri carbonati lineari con risultati sono circa uguali alla combinazione EC+DMC.

Solvent	Structure	M. Wt	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$	η/cP 25 $^\circ\text{C}$	ϵ 25 $^\circ\text{C}$	Dipole Moment/debye	$T_f/^\circ\text{C}$	d/gcm^{-3} , 25 $^\circ\text{C}$
DMM		76	-105	41	0.33	2.7	2.41	-17	0.86
DME		90	-58	84	0.46	7.2	1.15	0	0.86
DEE		118	-74	121				20	0.84
THF		72	-109	66	0.46	7.4	1.7	-17	0.88
2-Me-THF		86	-137	80	0.47	6.2	1.6	-11	0.85
1,3-DL		74	-95	78	0.59	7.1	1.25	1	1.06
4-Me-1,3-DL		88	-125	85	0.60	6.8	1.43	-2	0.983
2-Me-1,3-DL		88			0.54	4.39			

Tabella 4-4: Eteri utilizzati come solventi nelle formulazioni di elettroliti per LIBs

Soluti: sali di litio

Il soluto ideale deve possedere i seguenti requisiti:

- Deve essere in grado di disciogliersi e dissociarsi nel solvente e gli ioni solvatati dovrebbero avere elevata mobilità.
- L'anione deve essere mobile e stabile alla decomposizione ossidativa al catodo e deve essere inerte al solvente;
- Anione e catione devono essere inerti agli altri componenti della cella (separatore, elettrodi, collettori e packaging) ed essere stabili termicamente.

I soluti più utilizzati sono in assoluto i sali di litio, di cui i principali sali di litio sono elencati in tabella 4-5 ed in seguito ci si limiterà a illustrare quelli più utilizzati.

Tabella 4-5 Sali di litio usati come soluto nelle formulazioni di elettroliti per LIBs [82]

Salt	Structure	M. Wt	T _m / °C	T _{decomp.} / °C in solution	Al-corrosion	σ /mScm ⁻¹ (1.0 M, 25 °C)	
						in PC	in EC/DMC
LiBF ₄		93.9	293 (d)	> 100	N	3.4 ^a	4.9 ^c
LiPF ₆		151.9	200 (d)	~ 80 (EC/DMC)	N	5.8 ^a	10.7 ^d
LiAsF ₆		195.9	340	> 100	N	5.7 ^a	11.1 ^e
LiClO ₄		106.4	236	>100	N	5.6 ^a	8.4 ^d
Li Triflate	Li ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	155.9	>300	>100	Y	1.7 ^a	
Li Imide	Li ⁺ [N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	286.9	234 ^b	>100	Y	5.1 ^a	9.0 ^e
Li Beti	Li ⁺ [N(SO ₂ CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻				N		

Perclorato di litio (LiClO₄)

Il perclorato di litio (LiClO₄) è poco igroscopico (esposto all'aria assorbe poca umidità) ed è abbastanza economico. Possiede una buona solubilità, coniugata con alta conducibilità e stabilità anodica (fino a 5,1V vs Li). Il SEI che si genera possiede un'impedenza più bassa rispetto ad altri sali come il LiPF₆ poiché non si può formare HF. Tuttavia in condizioni critiche di temperatura o correnti il cloro può reagire violentemente con altre specie organiche, rendendolo di fatto inadatto per applicazioni di livello industriale [83].

Litio esafluorofosfato (LiPF₆)

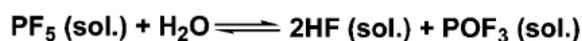
Tra i vari sali disponibili il LiPF₆ è ad oggi il più globalmente utilizzato [84]. Confrontandolo con altri sali, il LiPF₆ occupa posizioni intermedie, costituendo un buon compromesso di caratteristiche.

Mobilità ionica media: LiBF₄ > LiClO₄ > **LiPF₆** > LiAsF₆ > LiTf > LiIm

Costante di dissociazione: LiTf < LiBF₄ < LiClO₄ < **LiPF₆** < LiAsF₆ < LiIm

Questo sale, in combinazione con solventi quali EC/DMC 1:1 presenta una buona conducibilità ionica di 10.7 mScm⁻¹, con costante dielettrica e costante di dissociazione. Inoltre resiste ad ossidazione fino a 5.1V vs Li e passiva adeguatamente la superficie del collettore di Al [85].

Le batterie a ioni di litio utilizzate commercialmente contengono infatti LiPF_6 come sale nell'elettrolita, anche se come impurità contiene acqua per decine di ppm. Tali impurità accelerano la decomposizione del sale poiché va a minare la stabilità del già fragile legame P-F, soprattutto se ad alti potenziali (>4 V vs. Li/Li+) e/o ad alte temperature (>40°C). Il sottoprodotto di tale decomposizione è HF [86], che corrode i collettori di corrente e oltretutto reagisce all'elettrodo positivo formando ulteriore acqua che di conseguenza accelera la decomposizione del sale, degradando le prestazioni della cella.



4.3.1.

Tale sottoprodotto abbassa inoltre pericolosamente il pH rendendo instabile l'alluminio del collettore di corrente che, ossidandosi, aumenta notevolmente la resistenza interna della cella.

Esiste inoltre un equilibrio, anche a temperature ambiente, che produce la specie gassosa PF_5 :



4.3.2.

In presenza di solventi aprotici il PF_5 tende a decomporre il solvente per clivaggio dei ponti etere come mostrato in figura 4.30.

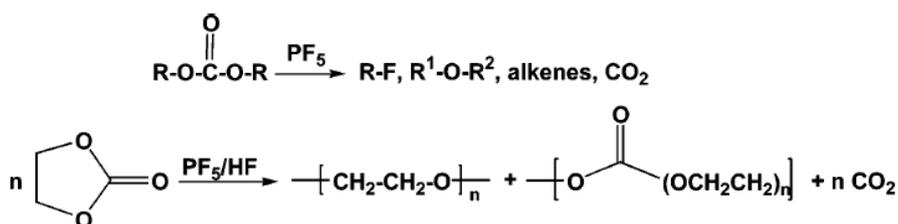


Figura 4.30: Decomposizione dei carbonati ad opera del PF_5 .

La migliore combinazione è data quella del LiPF_6 , EC ed un carbonato lineare come DMC, DEC o EMC per migliorare la viscosità e le prestazioni. Queste combinazioni hanno comunque delle limitazioni:

- Temperatura limite inferiore di -20°C, imposta dall'EC. Se oltrepassata risulta in una riduzione temporanea della capacità della cella.
- Temperatura limite superiore di 50°C, imposta dal LiPF_6 . Se sfiorata porta ad una perdita irreversibile di capacità e può produrre sostanze gassose che possono condurre a rigonfiamenti della cella ed esplosioni.

Tabella 4-6 Elettroliti non acquosi per batterie litio-ione [87]

Electrolytes	Example of classical electrolytes	Ionic conductivity ($\times 10^{-3}$ s/cm) at room temp	Electrochemical window (V) vs Li^+/Li^0		Remark
			Reduction	Oxidation	
Liquid organic	1M LiPF_6 in EC:DEC (1:1)	7	1.3	4.5	Flammable
	1M LiPF_6 in EC:DMC (1:1)	10	1.3	> 5.0	
Ionic liquids	1M LiTFSI in EMI-TFSI	2.0	1.0	5.3	Non-flammable
	1M LiBF_4 in EMI- BF_4	8.0	0.9	5.3	
Polymer	LiTFSI-P(EO/MEEGE)	0.1	< 0.0	4.7	Flammable
	LiClO_4 -PEO ₈ + 10 wt % TiO_2	0.02	< 0.0	5.0	
Inorganic solid	$\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($x = 0.75$)	2.2	< 0.0	> 5.0	Non-flammable
	$0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 0.57\text{Li}_2\text{S} + 0.38\text{SiS}_2$	1.0	< 0.0	> 8.0	
Inorganic liquid	$\text{LiAlCl}_4 + \text{SO}_2$	70	-	4.4	Non-flammable
Liquid organic + Polymer	$0.04\text{LiPF}_6 + 0.2\text{EC} + 0.62\text{DMC} + 0.14\text{PAN}$	4.2	-	4.4	Flammable
	$\text{LiClO}_4 + \text{EC} + \text{PC} + \text{PVdF}$	3.0	-	5.0	
Ionic liquid + Polymer	1M LiTFSI + $\text{P}_{13}\text{TFSI} + \text{PVdF-HFP}$	0.18	< 0.0	5.8	Less flammable
Ionic liquid + Polymer + Liquid organic	56 wt % LiTFSI- $\text{Py}_{24}\text{TFSI} + 30$ wt % PVdF-HFP + 14 wt % EC/PC	0.81	1.5	4.2	Less flammable
Polymer + Inorganic solid	2 vol % LiClO_4 -TEC-19 + 98 vol% $95(0.6\text{Li}_2\text{S} + 0.4\text{Li}_2\text{S}) + 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$	0.03	< 0.0	> 4.5	Non-flammable
Ionic liquid + Liquid organic		-	-	-	Non-flammable

4.4. LEGANTI

Sebbene i leganti occupino solo il 2-5% della massa di una configurazione di un elettrodo commerciale, il materiale legante è uno dei componenti più cruciali dell'elettrodo per migliorare la performance della cella, specialmente per quanto riguarda il ciclo vita. Senza i leganti, il materiale attivo perde di contatto col collettore di corrente, risultando in una perdita di capacità.

I classici leganti utilizzati nelle batterie Li/Na sono sommati nella tabella sottostante. Il legante polivinildenfluoruro (PVDF) è il più utilizzato per le celle Li-ion. Questo è dovuto alla buona stabilità elettrochimica e la capacità di legame, così come la sua abilità nell'assorbire l'elettrolita per facilitare il trasporto degli ioni di litio fino alla superficie del materiale attivo. L'inconveniente è che il PVDF richiede l'utilizzo di solventi tossici e costosi. D'altro canto, le altre tipologie di leganti sono naturalmente abbondanti e possono essere dissolti in acqua, il che consente all'intero processo di preparazione dell'elettrodo economico e friendly dal punto di ambientale. Recentemente, i leganti acquosi stanno gradualmente rimpiazzando il legante PVDF per gli anodi [88]. I vantaggi dei leganti acquosi sono le seguenti:

- a) Basso costo;
- b) Nessun problema di inquinamento;
- c) Aumento del materiale attivo all'interno della cella dovuto alla riduzione del contenuto di leganti;
- d) Nessuna necessità di un regime di controllo d'umidità durante il processo
- e) Rapida velocità di deumificazione nella fabbricazione dell'elettrodo.

Le caratteristiche del materiale legante sono quindi di vitale importanza per il corretto funzionamento di una batteria. Alcune delle caratteristiche più rilevanti dei leganti sono:

- Buone proprietà adesive;
- Idrofilia;
- Alta conducibilità ionica;
- Alta resistenza a trazione;
- Temperature caratteristiche che permettano il normale funzionamento della cella;
- Buone proprietà di dissoluzione;

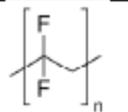
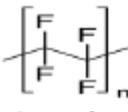
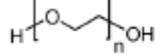
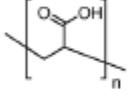
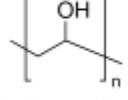
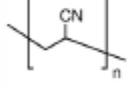
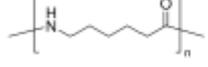
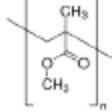
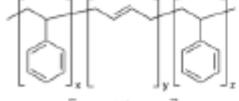
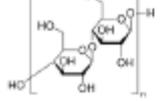
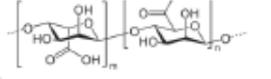
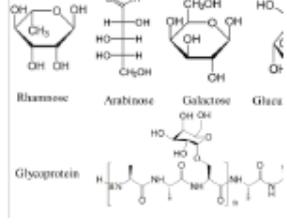
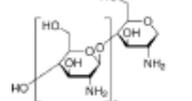
Category	Binder	Molecular structure	Glass transition temperature ($T_g/^\circ\text{C}$)
Chemical products	Polyvinylidene fluoride (PVDF)		-35
	Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)		115
	Polyethylene glycol (PEG)		-53 to -45
	Polyacrylic acid (PAA)		106
	Polyvinyl alcohol (PVA)		85
	Polyacrylonitrile (PAN)		95
	Polyamide (PA)		47-60
	Poly methyl methacrylate (PMMA)		105
	Styrene butadiene rubber (SBR)		-65
	Natural products	CMC	
Alginate			N/A
Gum arabic			N/A
Chitosan			N/A

Tabella 4-7 Principali leganti attualmente utilizzati commercialmente

Il ruolo fondamentale del legante in un elettrodo è quello di permettere la coesione tra i suoi componenti e garantire l'adesione con il collettore di corrente durante le operazioni della cella. Il legante ha quindi un ruolo fondamentale nella stabilità meccanica degli elettrodi in silicio e nella loro stabilità di ciclazione sul lungo periodo. In questo contesto, raggiungere una forte adesione tra legante e particelle di silicio può essere un buon punto di partenza per il design di leganti polimerici. L'adesione dei polimeri è strettamente associata alla loro natura chimica. I legami chimici possono essere divisi in tre categorie in base alla loro reversibilità ed alla loro forza: interazioni intermolecolari deboli, interazioni intermolecolari forti (inclusi legami di coordinazione), e legami covalenti. Queste tre categorie rispondono in modo diverso agli stress meccanici. A differenza dei legami covalenti, le interazioni intermolecolari possiedono una natura internamente reversibile; sotto sforzo tendono a dissociarsi anziché rompersi e una volta rimosso lo stress tendono a riformarsi.

Il legante deve tuttavia garantire l'accesso degli ioni di litio fino alla superficie del materiale attivo. Per raggiungere una stabilità di lungo periodo è necessario che il legante abbia delle interazioni deboli con l'elettrolita. Se infatti un solvente arriva alla superficie del materiale attivo si decompone [89, 90, 87] ed i prodotti di tale decomposizione vanno a posarsi all'interfaccia legante-materia attiva, portando alla degradazione dell'anodo. Oltretutto elevati assorbimenti di elettrolita/solvente causano una riduzione della rigidità dello stesso legante [91].

Il legante deve infine favorire la formazione di un'interfase solido-elettrolita stabile. In mancanza di tale stabilità potrebbe condurre ad un consumo continuo di litio, aumentando la rugosità e riducendo l'efficienza coulombica (CE) ad ogni ciclo [92].

Infine deve essere alta la resistenza a trazione. Il legante deve infatti essere in grado di sopportare gli stress dovuti al cambiamento di volume del silicio durante i processi di litiazione/delitiazione.

4.4.1. PVDF

Il poli(vinilidene fluoruro) è un fluoropolimero di tipo semi-cristallino, con un grado di cristallinità che si aggira intorno al 50-60%. Come tutti gli elementi di tale famiglia ha la caratteristica di mantenersi stabile, anche in ambienti aggressivi dal punto di vista chimico e termico. Presenta inoltre un comportamento inerte per molti acidi, composti alifatici ed aromatici, solventi clorurati ed alcoli. Da menzionare le proprietà piezoelettriche, il polimorfismo (quattro fasi cristalline) e la resistenza all'usura grazie ai bassi coefficienti di attrito [93]. Si tratta del legante maggiormente utilizzato per le LIBs grazie alla buona stabilità elettrochimica, alle buone proprietà leganti ed alla capacità di adsorbire elettrolita, che facilita il trasporto ionico alla superficie del materiale attivo [94].

Tuttavia la procedura di produzione dell'elettrodo richiede per il PVDF l'utilizzo di solventi organici tossici e costosi quali l'N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). L'NMP è un composto eterociclico che è liquido a temperatura ambiente ($T_{\text{fusione}} = -24^{\circ}\text{C}$) e bolle a circa 200°C . Il suo campo di infiammabilità è tra 1,3% e 9,5% in volume. L'NMP è un composto organico volatile (VOC) ed è un irritante per gli occhi, per il sistema respiratorio e per la pelle [95]. L'Unione Europea lo ha classificato come tossico (categoria 2 delle tossicità riproduttiva) e non può essere liberato in ambiente e pertanto deve essere recuperato durante la fase di essiccamento.

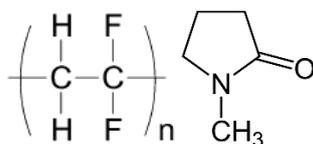


Figura 4.31 Formula del PVDF e del solvente NMP

Data la presenza di fluoro in tale polimero, il PVDF mostra una certa reattività nei confronti del litio (sia metallico che sotto forma di grafite litiata Li_xC_6), e produce LiF e $\text{C}=\text{CF}$ sulla superficie dell'elettrodo, soprattutto ad elevate temperature. Questo processo di degradazione che riduce la vita della cella [96].

4.4.2. CMC-SBR

Negli ultimi anni l'utilizzo di VOC nei processi produttivi è stato fortemente ridotto per contrastare l'inquinamento ambientale. Come conseguenza si è cercato di sostituire il PVDF con leganti solubili in acqua o sospensioni acquose, soluzioni economiche ed in grado di soddisfare i parametri ambientali [97].

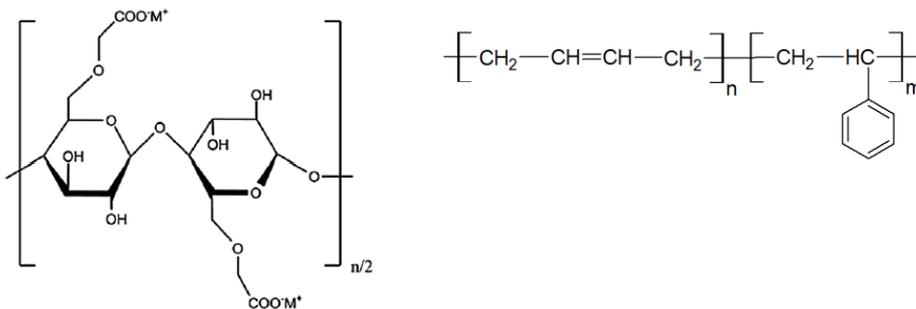


Figura 4.32 Unità ripetitiva del CMC e dell'SBR.

Tra questi la carbossimetil-cellulosa (CMC) è uno dei leganti più rappresentativi. Si tratta di un polimero che presenta forti legami non covalenti come le interazioni ione-dipolo e legami a idrogeno. Il CMC è un polisaccaride di tipo lineare, è un derivato della cellulosa ed è venduto sotto forma di sale sodico con diversi gradi di sostituzione dei gruppi -OH con gruppi $-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Si tratta di un materiale economico (1-2 EUR/kg), solubile in acqua, non inquinante ed ha dimostrato di essere un adeguato sostituto del PVDF per quanto riguarda l'elettrodo anodico (grafite).

Combinando il CMC con il copolimero stirene-butadiene (SBR) si porta ad una microstruttura più omogenea e meno porosa. Il CMC-SBR risulta più flessibile e maggiormente legante, con migliori performance di ciclazioni. Purtroppo i doppi legami presenti nella molecola di SBR sono facilmente ossidabili e quindi tale combinazione può essere usato solo per l'elettrodo negativo in atmosfera riducente [98].

Per gli anodi in silicio l'utilizzo di CMC/SBR accresce la capacità specifica in confronto al PVDF, ma le efficienze di ciclazione sono all'incirca simili. Infatti sebbene tale combinazione sia ottima per anodi in grafite grazie alle interazioni idrofobiche tra i due materiali, risulta ancora troppo poco flessibile per quelli contenenti silicio, e quindi non ancora in grado di sopportare i loro larghi cambiamenti di volume [99].

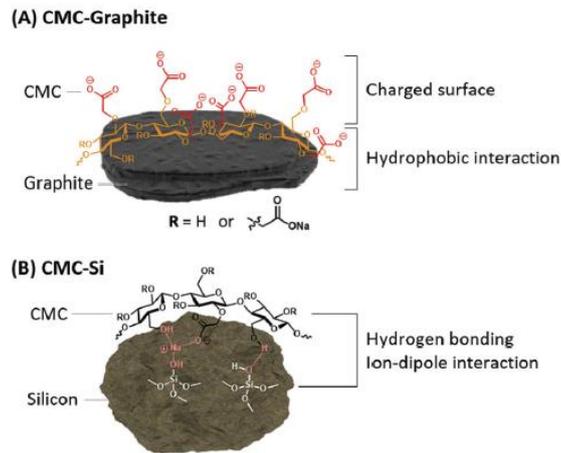


Figura 4.33 Caratteristiche strutturali e interazioni del CMC con il materiale attivo: (A) grafite con superficie idrofobica e (B) silicio con superficie idrofila [95].

4.4.3. Acido Poliaccrilico

Polimero acrilico per la preparazione di sistemi solvent-gel e di acquosi ad alta viscosità per la pulitura dei dipinti. Il PAA è composto da acidi carbossilici che possono formare forti legami a idrogeno. Le proprietà meccaniche del PAA prima e dopo le interazioni con l'elettrolita non cambiano di molto, mantenendo quindi una buona adesione. Anche se le interazioni con il silicio sono simili, se confrontato con il CMC il PAA mostra migliori performance di ciclazione grazie alla maggiore densità delle porzioni di acido carbossilico del PAA. In definitiva mostra una maggiore vita operativa data la forte adesione dovuta ai legami ad idrogeno, al limitato rigonfiamento nell'elettrolita ed alla minore induttanza elettrica [99].

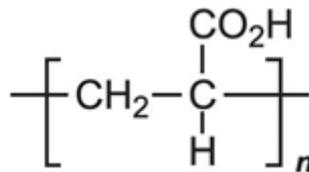


Figura 4.34 Unità ripetitiva del PAA

4.4.4. Gomma Tragacanth

La gomma tragacanth è uno dei tre più importanti essudati, insieme alla gomma arabica ed alla gomma karaya. Tale essudato secco è ricavato dai fusti e dai rami di alcune specie di leguminose *Astragalus Gummifer*, diffuse in diverse zone del Medio Oriente quali Iran, Turchia e Siria. Oltre che dalle piante, può essere ottenuta anche sinteticamente. Si tratta di un polisaccaride eterogeneo, complesso, dall'elevato peso molecolare ed altamente ramificato. Si distingue in due frazioni principali: traganthina, solubile in acqua; e bassorina, insolubile ma che aiuta la ritenzione idrica [100]. La differenza principale è che la componente solubile ha una catena principale acida.

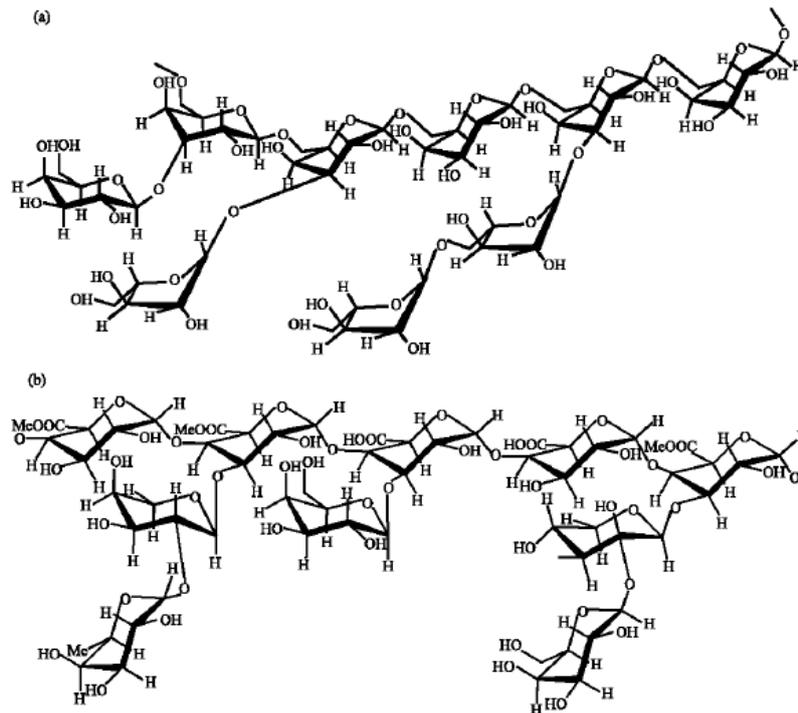


Figura 4.35: Componente rigonfiabile in acqua (a) e solubile in acqua (b)

La gomma tragacanth è utilizzata da centinaia di anni in molti e diversi campi industriali quali quello tessile, quello farmaceutico ed alimentare. In particolare risulta non pericolosa all'indigestione e non presenta alcuna tossicità [101].

4.4.5. Chitosano

Il chitosano (CS) è uno dei più diffusi biopolimeri naturali ottenuti da intercalazioni di N-acetyl-D-glucosamina, come mostrato in figura 4.36. Può essere direttamente estratto dal carapace di alcuni crostacei e si tratta di un polisaccaride biocompatibile, biodegradabile e non tossico.

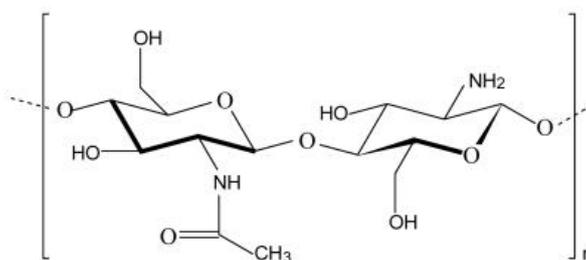


Figura 4.36: Unità ripetitive del chitosano.

Può essere solubile in acqua con pH superiori a 6.2, questo grazie alla natura idrofila dei gruppi idrossili e amini.

4.4.6. Alginato

L'alginato è uno dei più promettenti leganti per gli anodi in silicio. Si tratta di un polisaccaride naturale costituito da acido β -D-mannuronici e acido α -L-guluronico ed estratto da alghe brune sotto forma di sale sodico dell'acido alginico. L'estrazione avviene tramite dissoluzione dei componenti per riscaldamento delle alghe in una soluzione di Na_2CO_3 .

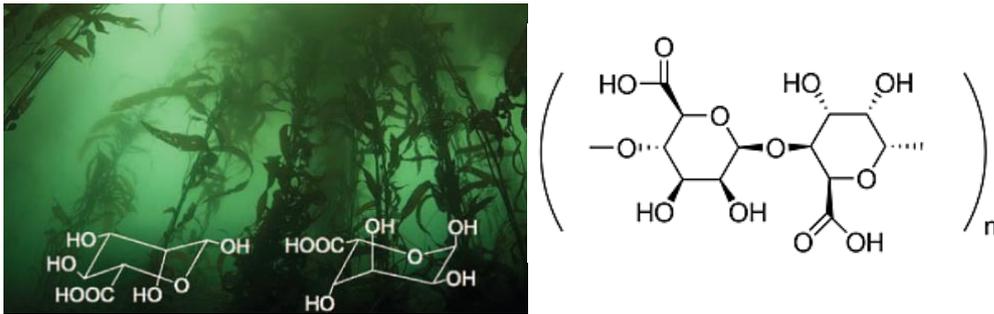


Figura 4.37: Alga bruna e monomero dell'alginato.

Analogamente al CMC, l'alginato incorpora gruppi carbossili e idrossili. Questi gruppi funzionali possono formare legami a idrogeno e interazioni ione-dipolo tra le catene del polimero e con le particelle in silicio. Tali gruppi carbossilici sono naturalmente presenti e uniformemente distribuiti lungo la catena polimerica, mentre nel CMC sono aggiunti sinteticamente, e la loro distribuzione è casuale. Un gruppo carbossilico ad alta densità nell'alginato porta ad una forte adesione, poiché aumenta i punti di contatto tra polimero e silicio. Viene quindi migliorato il trasporto di ioni litio, il materiale attivo è ricoperto più uniformemente e la formazione del SEI è più stabile ed omogenea.

4.4.7. Gelatina

La gelatina è un forte agente di dispersione, largamente utilizzato in campo alimentare e nell'industria farmaceutica e fotografica. Si tratta di una miscela di peptidi e proteine prodotte dall'idrolisi parziale di collagene estratto dalla pelle, ossa e tessuti connettivi di animali. Nella fattispecie è un polielettrolita anfotero prodotto dalla denaturazione acida o alcalina di collageni che contengono gruppi ionizzabili come COOH e NH₂ che lo rendono idrofilo e sostanzialmente insolubile nei solventi organici elettrolitici comunemente utilizzati. L'idrolisi porta alla riduzione delle fibrille proteiche in peptidi più piccoli ad alta distribuzione dei pesi molecolari, che lo rendono altamente viscoso ed adatto per essere un aderente tra le particelle.

5. INQUADRAMENTO GENERALE

5.1. IL MECCANISMO DI DEGRADAZIONE

Sebbene il silicio abbia la più alta capacità teorica, le sue performance di ciclazione sono piuttosto scarse. La figura 5.1 mostra il tipico profilo di carica/scarica di un anodo di polvere di silicio ad una densità di corrente di 100 mA g^{-1} . Solitamente si riscontra una larga parte di irreversibilità dopo il primo ciclo, dopodiché la capacità diminuisce gradualmente con il proseguire dei cicli di carica/scarica fino ad avere ben poca efficacia dopo una decina di cicli.

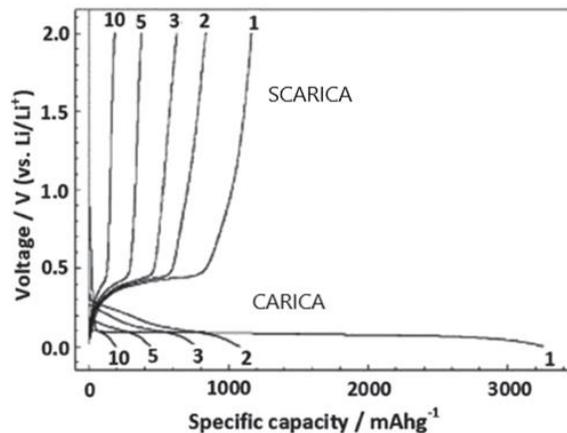


Figura 5.1 Tipico profilo di tensione di carica/scarica per un anodo a base di polvere di silicio

Per capire le ragioni della poca stabilità di ciclazione negli anodi di silicio, è stato indagato da diversi gruppi di ricerca il meccanismo di degradazione. [102]

Le conclusioni possono essere riassunte di seguito:

- Il grande cambiamento di volume negli anodi di silicio, che aumenta la resistenza interna e la perdita di area di contatto tra il Si ed il materiale conduttivo, è considerato come il principale motivo per la rapida perdita di capacità. La Figura 5.2 mostra uno schema riassuntivo dei cambiamenti morfologici che occorrono nel Si durante la ciclazione elettrochimica. Il volume degli anodi di Si cambia circa del 400% durante la ciclazione. Di conseguenza, lo strato di Si e le particelle in gioco tendono a polverizzarsi durante il ciclo. La maggior parte del materiale perde di contatto con il collettore di corrente, risultando in uno scarso trasporto di elettroni.

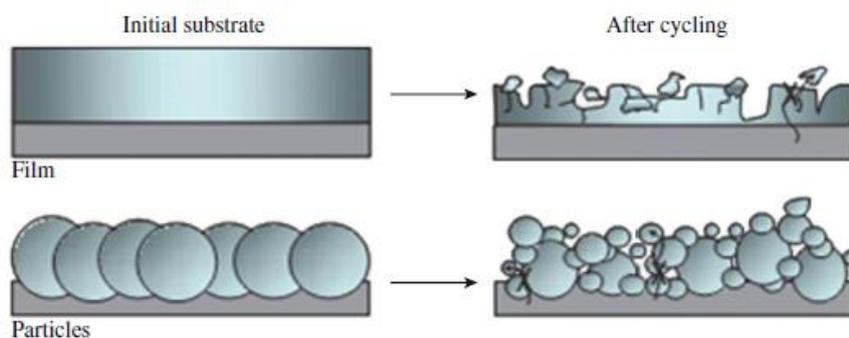


Figura 5.2 Schema dei cambiamenti morfologici che occorrono nel Si durante la ciclazione elettrochimica [103]

b) La stabilità dell'interfase solida elettrolitica (SEI) all'interfaccia tra il silicio e l'elettrolita liquido è allo stesso modo responsabile del fallimento all'interno dell'anodo in silicio. Lo strato di SEI è formato durante la scarica della batteria, ed è dovuto alla decomposizione dell'elettrolita sulla superficie dell'anodo a basso potenziale. Come mostrato in Figura 5.3, un sottile strato di SEI si forma nello stato litiato ed espanso. Durante la delitiazione le particelle di Si si contraggono facendo sì che lo strato di SEI si rompa in molteplici pezzi separati, esponendo così lo strato di Si all'elettrolita liquido. Nei cicli successivi, nuovi strati di SEI si formano sulla superficie del Si che ciclicamente continua ad esporsi all'elettrolita. Lo strato SEI è un isolante elettronico ma un conduttore di ioni di Li, e così la sua crescita termina dopo aver raggiunto un certo spessore. Lo strato SEI diventato spesso è dannoso per il ciclo vita, perché può causare una crescita non desiderata dell'impedenza/polarizzazione dell'elettrodo e far calare in concomitanza la sua reattività elettrochimica.

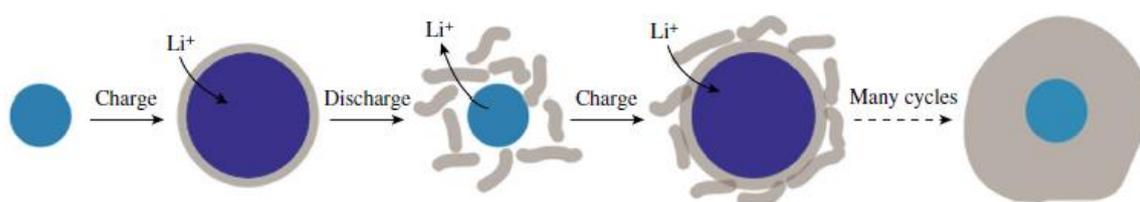


Figura 5.3 Schematica della formazione del SEI sulla superficie di silicio [104]

Quando si studiano nuove chimiche di elettrodi è importante capire come i profili standard di ciclazione industriale (e.g. 3.0-4.2 V) possano influenzare le performance della cella. Questo è vero in special modo quando si utilizzano elettrodi che hanno alti profili di litiazione (e.g. > 0.2 V vs Li/Li⁺). Ipotizzando una tensione di carica di 4.2 V, se la tensione all'anodo alla fine della carica è > 0.2 V vs. Li/Li⁺, la tensione al catodo sarà > 4.4 V vs. Li/Li⁺. La maggior parte dei catodi non cicla con alta efficienza sopra i 4.4 V vs. Li/Li⁺, e la degradazione dell'elettrolita risulta accelerata ad alte tensioni. Gli elettrodi in silicio hanno un profilo di tensione in pendenza. Durante la ciclazione la capacità viene perduta ad ogni ciclo. Così come la capacità si perde c'è meno disponibilità di litio attivo al successivo ciclo di carica/scarica. Se meno Si reagisce con l'elettrodo in silicio, si accede di conseguenza a un profilo di tensione minore. L'innalzamento della tensione di carica al catodo risulterà inizialmente nella liberazione di nuovo litio dal catodo, La tensione di carica più alta riappiana alcune delle perdite di Litio perpetrate nei cicli precedenti. D'altro canto, c'è un prezzo da pagare per questa nuova diponibilità di litio. Tensioni più alte al catodo risultano in efficienze di ciclazione più basse, che causano il dissipamento della capacità, che si accentua ulteriormente alla fine della carica. Questo fenomeno è auto-propagante:

1. Con la perdita di capacità risulta un'efficienza complessiva minore del 100%;
2. La perdita di capacità risulta una più alta tensione di fine carica;
3. Alte tensioni di fine carica portano ad efficienze di ciclazione più basse;
4. Efficienze più basse portano a perdita di capacità;
5. E così via, ripartendo dal punto 2.

Si cerca quindi di focalizzare l'attenzione sulla produzione di elettrodi che presentino nanostrutture in grado di opporsi alle problematiche presentate in precedenza.

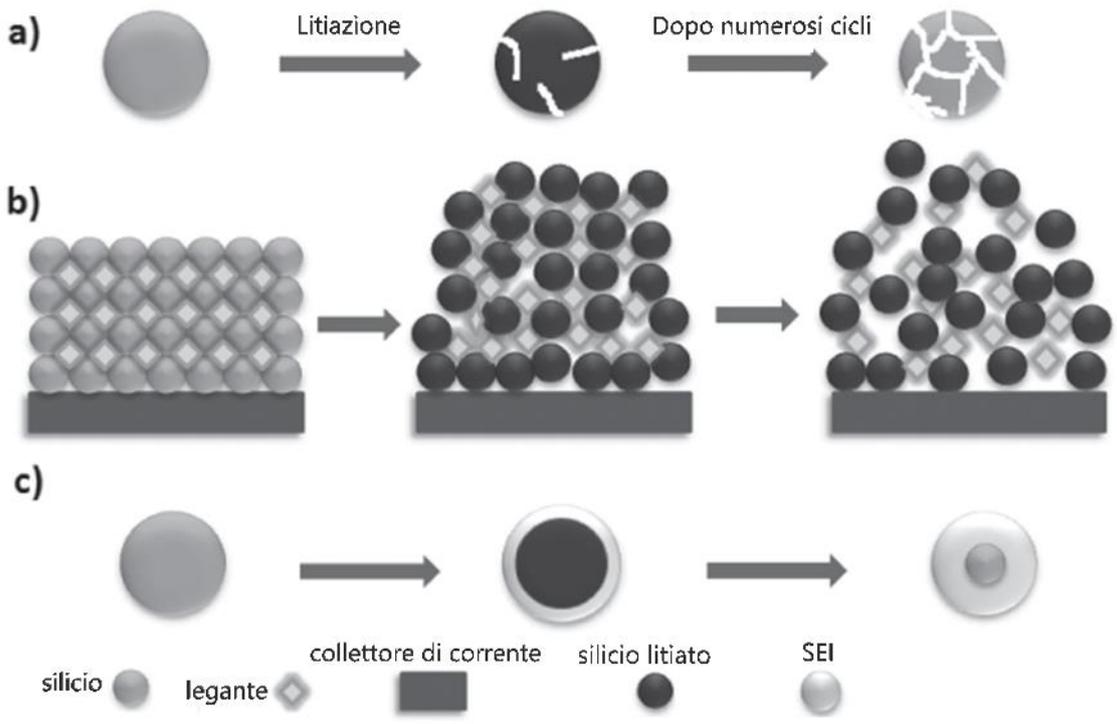


Figura 5.4 Schematizzazione della degradazione che subiscono leganti e particelle di silicio alla litiazione.

5.2. IL SEI SUL Si

Il SEI determina quindi le performance elettrochimiche delle batterie Li-ion, incluse l'efficienza coulombica, la performance di ciclazione, il ciclo vita, il rateo di auto-scarica ed infine la sicurezza.

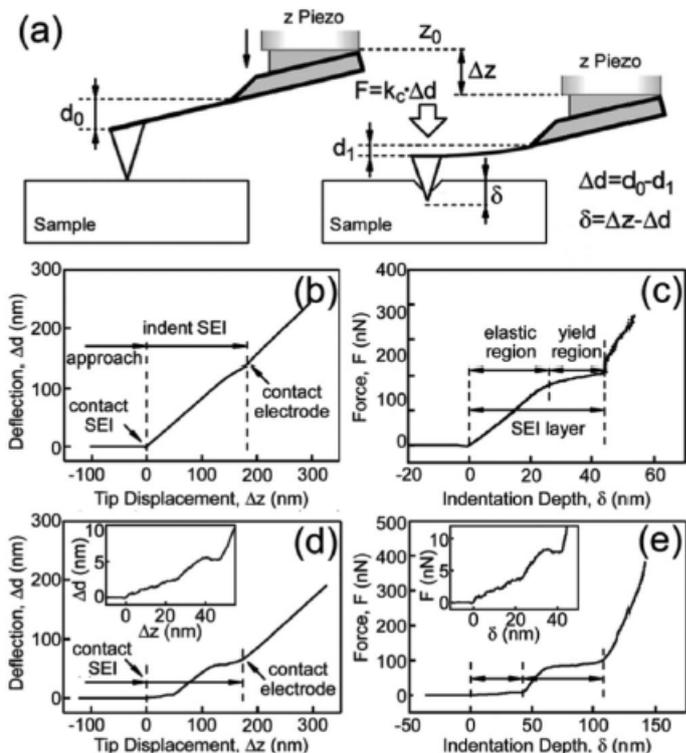


Figura 5.5 Illustrazione schematica della misurazione di forze spettroscopica AFM. Quando il punteruolo spinge il campione oltre il punto di contatto della distanza Δz , la sua punta dovrebbe essere affondata nel campione per una profondità δ e di conseguenza la leva dovrebbe flettersi verso l'alto con una distanza Δd , dove $\Delta z = \delta + \Delta d$. (b,d) [18]

la superficie dell'elettrodo in modo da ridurre il continuo consumo dell'elettrolita e la resistenza complessiva del SEI. Ci si aspetta anche che il SEI sia elettrochimicamente, chimicamente e termicamente stabile durante i cicli di litiazione/delitiazione. Questo SEI stabile e sottile può essere formato sugli anodi in grafite. [54]

D'altra parte, questo sembra difficoltoso per gli anodi in Si. Questo significa che la formazione, la struttura e le proprietà di trasporto del SEI sugli anodi in Si è differente. Spessore, omogeneità e copertura della superficie di passivazione per gli anodi in Si delle batterie Li-ion hanno influenze decisive sulle performance di ciclazione e sulla efficienza coulombica, ma le suddette informazioni sono molto difficili da reperire, in special modo durante la ciclazione. Per ottenere le informazioni sopra citate, è stato sviluppato un metodo basato sulla microscopia della forza atomica, la scanning force spectroscopy (AFM-FS), in modo da investigare il comportamento del SEI. Questo metodo è stato sviluppato inizialmente per studiare il SEI di anodi MnO. Lo schema della misurazione è mostrato in figura 5.4. La deformazione del SEI è rappresentata da δ . F è la forza del punteruolo applicato sulla superficie. Sia δ che F sono simultaneamente registrati dall'AFM durante il processo di interazione. Basandosi quindi sulla misurazione della spettroscopia della forza su una determinata area, lo spessore e la copertura del SEI possono essere ottenute. Le proprietà meccaniche del SEI, ed in particolar modo

Grandi sforzi sono stati fatti in modo da capire il meccanismo di formazione del SEI.

La composizione chimica del SEI sugli anodi è stata identificata attraverso tecniche differenti, come ad esempio FTIR, XPS, SIMS, EELS, XAS, NMR, TG-DSC-MS e SERS [105] [106]. Il modello globalmente accettato suggerisce che il SEI sull'anodo consista di due strati: uno interno che ricopre il materiale dell'elettrodo e che contiene Li_2CO_3 , Li_2O , LiF e LiOH ed uno strato esterno di natura organica e polimerica, che contiene LiOR , ROCO_2Li e PERO-Li . Questa complessa struttura è stata ricostruita attraverso una simulazione molecolare dinamica (MD) [107]. Lo strato SEI dovrebbe essere sia un isolante elettrico che un conduttore di ioni di litio, e non dovrebbe superare i 2-3 nm di spessore. [108]

Sarebbe desiderabile che il SEI sia sottile e che ricopra completamente

il modulo di Young, che rappresenta il modulo di elasticità del materiale ed è definito come il rapporto tra lo sforzo applicato e la deformazione che ne deriva, è stato conseguentemente calcolato [63,64].

Si è quindi sviluppato un modello della formazione dinamica del SEI sugli anodi in silicio. Ne deriva una mappatura tridimensionale che rappresenta la formazione del SEI durante il primo ciclo.

Si può osservare come gli additivi possano giocare un ruolo molto importante nella copertura del SEI.

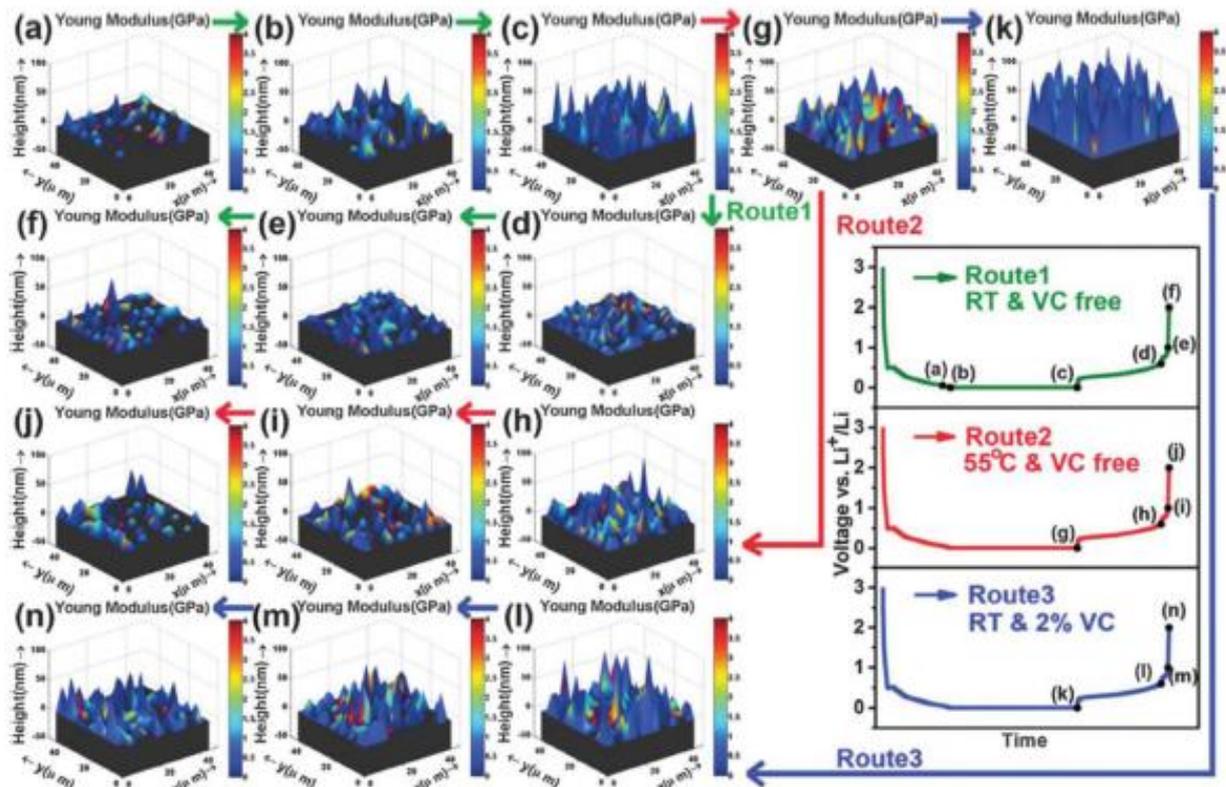


Figura 5.6 Grafici tridimensionali di diversi campioni (a e b, scaricati a 0.05 V, 0.005 V, RT, VC free, c, scaricato a 0.005 V e mantenuto a 0.005 V per 48 h, VC free, RT, d-f, scaricato a 0.6 V, 1 V, 2 V, RT, VC free, g, scaricato a 0.005 V e mantenuto a 0.005 V per 48 h, 55 °C, VC free, h-j, caricato a 0.6 V, 1 V, 2 V, RT, VC free, k, scaricato a 0.005 V e mantenuto a 0.005 V per 48 h, RT, 2 wt% VC). I substrati neri indicano leghe Si-Li a diversi stati, x e y sono le coordinate, e z da lo spessore dello strato SEI. La barra di colori da 0-4 GPa rappresenta il modulo di Young dello strato SEI. [18]

5.3. L'EFFETTO DELL'ELETTROLITA

Gli anodi in nanostrutture di Si hanno dimostrato miglioramenti nella capacità di ritenzione delle LIB data la loro alta superficie specifica. D'altro canto, i grandi cambiamenti sulla superficie di contatto consumano addizionalmente l'elettrolita data la continua generazione di SEI durante la ciclazione elettrochimica. In più, il SEI deve sopportare i larghi cambiamenti di volume dell'anodo in Si durante la ciclazione, perché altrimenti potrebbe incappare in rotture interne del SEI, risultando in una continua decomposizione dell'elettrolita e altrettanto continua formazione di SEI. Dunque, lo sviluppo di uno stabile film superficiale sulla superficie dell'elettrodo è critico per raggiungere nelle LIB lunghi cicli vita. Lo sviluppo di nuovi elettroliti e l'incorporazione di additivi è uno dei metodi per generare SEI stabili e migliorare l'intero ciclo vita dell'anodo in Si. La tipica composizione degli elettroliti utilizzati nelle LIB include solventi non acquosi come il carbonato di etilene (EC), il dimetilcarbonato (DMC) ed il dietilene carbonato (DEC), ed additivi come il carbonato di vinilene (VC), il fluoroetilene carbonato (FEC), l'anidride succinico ed infine i Sali LiPF_6 . D'ogni modo i sali LiPF_6 si riducono decomponendosi in uno strato di passivazione inattiva costituito principalmente da LiF , PF_5 e LiCO_3 , di natura isolante [109]. Si noti come la decomposizione sia processata nel seguente ordine: $\text{LiPF}_6 > \text{FEC} > \text{VC} > \text{EC} > \text{DEC}$, basandosi sui potenziali di riduzione dei diversi componenti dell'elettrolita. Per esempio l'aggiunta del fluoroetilene carbonato (FEC) o del vinilcarbonato (VC) è stata provata come benefica per la stabilità di ciclazione degli anodi a base di Si [110].

Esistono altri Sali di litio considerati come soluti di elettroliti per LIBs, come il LiClO_4 , LiAsF_6 e LiSO_3CF_3 , ma il loro utilizzo è ostacolato dalla tossicità, dal pericolo di esplosioni e/o incendi, la bassa conduttività, ed infine il costo [110]. Liquidi ionici a temperatura ambiente (Room temperature ionic liquids, RTILs) sono particolarmente interessanti per la loro bassa volatilità, la pressione di vapore trascurabile, l'ampia finestra di stabilità ad alta tensione e la sufficiente conduttività ionica [111].

La concentrazione dei vari componenti dell'elettrolita gioca un ruolo importante nella formazione del SEI. Questo è dovuto al trasferimento degli elettroni di riduzione, che sono innescati dalla disponibilità di siti attivi di Li sulla superficie di Si. Lo sviluppo di elettroliti nelle LIBs che utilizzino elettrodi in Si è un campo promettente che maggiori ed estesi sforzi di ricerca. In vari studi è stato dimostrato come gli elettroliti che contengono VC e FEC favoriscano la formazione di uno strato SEI più stabile negli elettrodi in Si. Addizionalmente, anche i RTIL hanno mostrato di essere dei candidati promettenti come elettroliti per elettrodi in Si. D'ogni modo, sono necessari ulteriori ricerche per finalizzare un elettrolita commercialmente avviabile che sia sicuro e a basso costo [112].

5.4. L'EFFETTO DEL LEGANTE

Oltre al materiale attivo ed all'elettrolita, i leganti influenzano direttamente la capacità ed il ciclo vita dell'elettrodo. Come menzionato in precedenza, durante il processo di carica/scarica si presenta un grande cambiamento di volume nelle nanoparticelle di silicio. Quindi i leganti utilizzati in queste tipologie di elettrodi giocano un ruolo critico in confronto a quelli utilizzati per altri materiali anodici. Il legante normalmente utilizzato per usi commerciali è il PVDF, utilizzato per elettrodi in grafite e LiCoO_2 con una buona combinazione di proprietà. Tuttavia a causa della formazione massiccia di SEI il PVDF non può sopportare i grandi cambiamenti di volume che occorrono durante la ciclazione elettrochimica degli anodi a base di silicio e questo porta alla perdita di contatto, all'abrasione di materiale attivo e ad una rapida perdita di capacità. Oltretutto il PVDF è dannoso dal punto di vista ambientale. Sono stati quindi presi in esame molteplici polimeri da utilizzare come leganti per elettrodi a nanoparticelle di silicio.

In diversi studi è stato comprovato come i polimeri contenenti gruppi carbossilici, come l'acido poliacrilico (PAA) e la cellulosa di carbossimetile (CMC), dimostrino promettenti caratteristiche come leganti per anodi a base di Si [113]. I legami polari a idrogeno tra i gruppi carbossilici del legante e la SiO_2 sulla superficie di Si esibiscono degli effetti di auto-guarigione e tendono a riformarsi quando spezzati. L'alginate in elettrodi formati da nanostrutture in Si ha dimostrato di rendere l'anodo stabile durante la ciclazione [114]. Come mostrato in figura 5.7, la performance di carica/scarica con capacità di inserzione di Li limitata a 1200 mAhg^{-1} si dimostra stabile per più di 1300 cicli. Ad una densità di corrente di 4200 mAhg^{-1} , la capacità specifica di estrazione reversibile di Li di un anodo di Si a base di alginate si stanza tra i 1700 e i 2000 mAhg^{-1} (Fig 5.7 b).

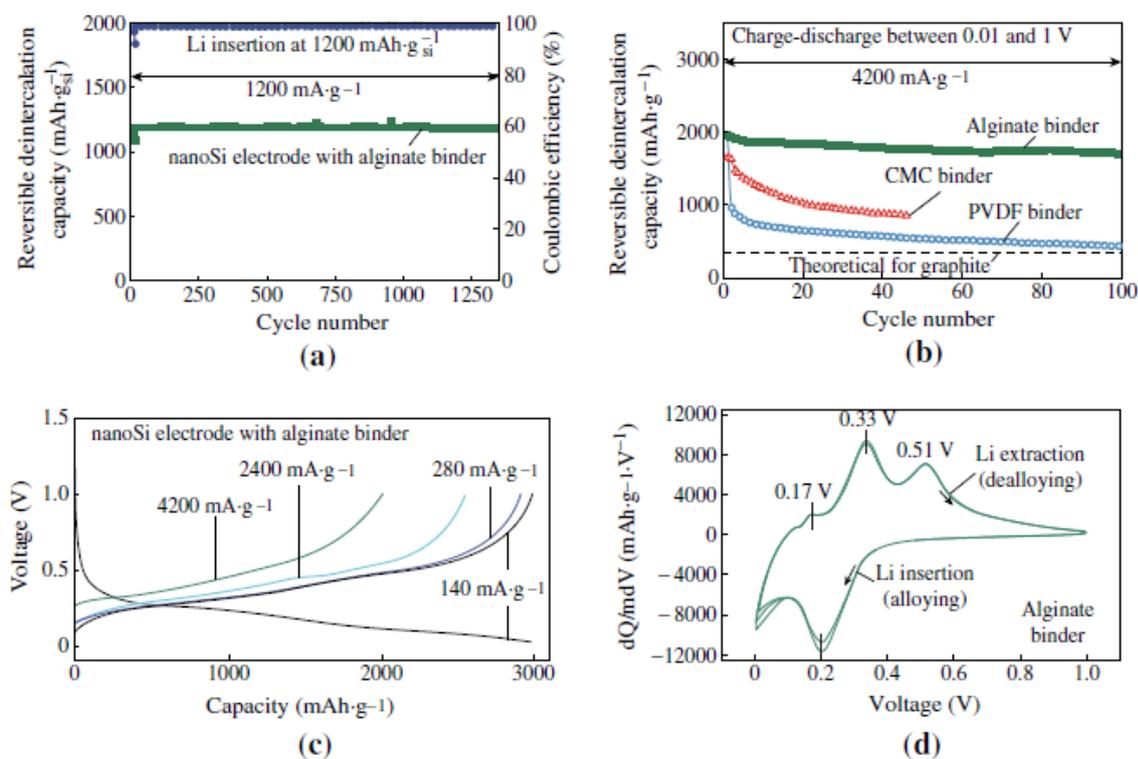


Figura 5.7 Performance elettrochimiche di un elettrodo nano-Si a base di alginate. (a) Capacità reversibile di estrazione e CE di elettrodi nano-Si rapportato al numero di cicli per livello di inserzione di Litio fissato a 1200 mAhg^{-1} (b) Capacità di estrazione reversibile di elettrodi a nano-Si con leganti di alginate, CMC e PVDF rapportato al numero di cicli per densità di corrente di

4200 mAhg⁻¹ per celle ciclata nella finestra di potenziale di 0.01-1 V vs Li/Li⁺. (c) Profili di scarica galvanostatica degli elettrodi a nano-Si nella finestra di potenziale di 0-1 V vs Li/Li⁺ al rateo di 0.025 mVs⁻¹ dopo il primo ciclo di carica-scarica [67]

Alla densità di corrente più bassa di 140 mA g⁻¹ (Fig. 5.7 c), la capacità specifica dell'anodo in silicio raggiunge 3040 mAhg⁻¹. Le buone performance della batteria possono essere attribuite a diverse ragioni. In primo luogo, all'interazione molto debole tra legante ed elettrolita che previene l'accesso di molecole di solvente al legame Si-legante. Nel caso particolare dell'alginato, tale legante può provvedere all'accesso degli ioni di Li sulla superficie di Si in quanto è un conduttore di ioni. Infine, può anche dare supporto alla formazione di uno strato stabile e deformabile di SEI sulla superficie del Si.

Per migliorare la performance dei leganti per nanoparticelle in silicio, sono stati modificati diversi gruppi funzionali. Sono stati ad esempio utilizzati carbonili ed esteri metilbenzoici per modificare il legante, in modo da migliorare la sua conduttività e la resistenza meccanica. La capacità specifica degli elettrodi a nanoparticelle di silicio con polimeri conduttivi e gruppi funzionali può mantenersi per il doppio del tempo rispetto a quelli senza gruppi funzionali [115]. In definitiva, passando a setaccio diversi leganti e modificando le nanoparticelle in silicio, si può migliorare in modo importante il ciclo vita della batteria. Il legante, che è rigido, inerte all'elettrolita, conduttivo per gli ioni di litio e utile per stabilizzare il SEI, può migliorare di conseguenza la performance di ciclazione delle nanoparticelle in silicio. In conclusione, un ultimo aspetto che assume cruciale importanza in fase di produzione è il costo dei leganti, che deve fare in modo che il gioco valga la candela.

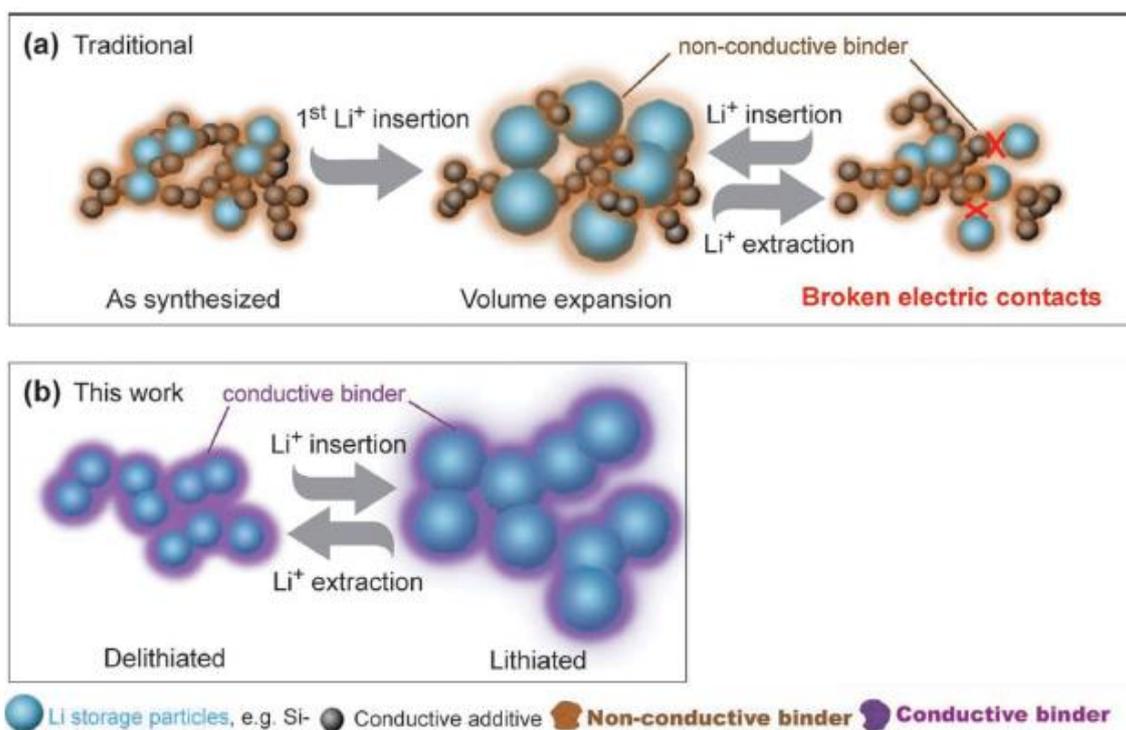


Figura 5.8 Schematica per il miglioramento dei leganti mediante l'utilizzo di gruppi funzionali per indirizzare il cambiamento di volume delle nanoparticelle in silicio. a) Meccanismo di fallimento dei leganti tradizionali b) Utilizzo di polimeri conduttivi che hanno la duale funzione di mantenere sia l'integrità elettrica che meccanica degli elettrodi a nanoparticelle in silicio durante la performance di ciclazione. [115]

6. PARTE SPERIMENTALE

6.1. Preparazione del materiale attivo e del legante

Il materiale attivo anodico designato per questa fase sperimentale è costituito da nanofibre in silicio, premiscelate con una soluzione di SiO_2 e prodotte tramite elettrospinning.

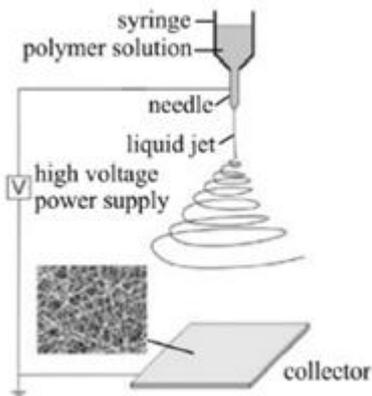


Figura 6.1 Rappresentazione schematica del processo di elettrospinning

Per la preparazione del bagno dell'elettrospinning è stato disperso in dimetilformaldeide (DMF) del poliacrilico nitrile (PAN) (MW 150000, Sigma Aldrich) 10% in peso. Sono state aggiunte nanoparticelle in silicio (<100nm, Sigma Aldrich) 15% in peso del PAN alla miscela da ora denominata SSCNF. All'atto pratico, 8 g di PAN sono stati dissolti in 70g di DMF tramite agitazione meccanica per 12 ore a 60°C. In altri 10g di DMF sono state dispersi 1.2g di nanoparticelle tramite ultrasuoni per 30 minuti. Successivamente le due soluzioni sono miscelate tramite agitazioni per altre 12 ore in modo da ottenere una miscela omogenea. Tale miscela è in seguito esposta ad ulteriori 30 minuti di ultrasuoni appena prima il processo di spinning. L'elettrospinning è effettuato ad alta tensione (29.9 kV) tramite tre ugelli (MECC Co. LTD., modello NF-103) impostati ad un flusso di 2-2.2 mlh⁻¹. L'umidità relativa è mantenuta al 65% con una temperatura di circa 25°C. La distanza tra ugello e collettore è mantenuta a 17 cm. Il trattamento termico effettuato al prodotto si divide in due passaggi: la stabilizzazione e la carbonizzazione. Nella stabilizzazione il materiale è sottoposto all'aria a 280°C per 5 ore con riscaldamento progressivo di 1°C/min. Questo passaggio contribuisce alla formazione di uno spesso strato di SiO_2 attorno alle nanoparticelle. Successivamente si effettua la carbonizzazione a 1000°C per un'ora al riscaldamento progressivo di 5°C/min.

Tale procedura è altamente vantaggiosa non solo dal punto di vista procedurale, poiché semplice ed ecosostenibile, ma può essere espansa facilmente a livello industriale, data la sua alta modularità.

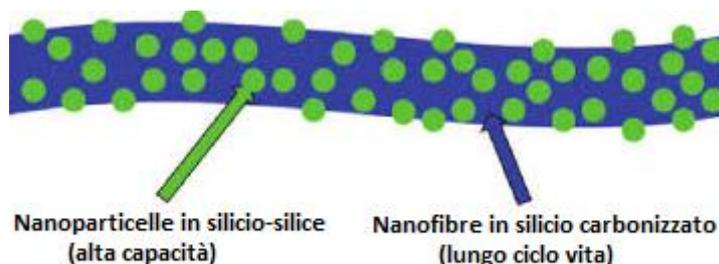


Figura 6.2 Rappresentazione schematica delle SiCNF

In seguito alla preparazione del materiale attivo è stata effettuata la dispersione. Tale procedura è effettuata in due step:

- Aggiunta del solvente. Per il PVDF è stato utilizzato NMP (Aldrich), mentre per i restanti leganti è stata utilizzata acqua distillata Milli-Q.
- Dispersione di materiale attivo e carbon black C45 (Imerys Graphite & Carbon).

Tabella 6-1 Leganti utilizzati per la fase sperimentale e relativi rapporti di peso

Binder	Rapporti in peso %	Note
PVDF	94:2:4	Kynar 761
CMC+SBR	94:2:4	(Daicel 2200/JSR TRD102A) Rapporto tra CMC e SBR di 1:2
PAA	94:2:4	(Aldrich)
Gelatina	94:2:4	(food grade gelatin leaf, 200 bloom) shear thinning, @50 °C
Alginato	94:2:4	(Aldrich-180,947)
Tragacanth	94:2:4	(Aldrich-G1128)
Chitosano	94:2:4	(ldrich-419,419) + 2,5ml 0,1M Ac. Acid + 1ml H2O @ 50°C

I leganti utilizzati e le loro composizioni in peso sono riportati nella tabella soprastante.

1. Innanzitutto si pesa il legante e lo si aggiunge al solvente in un becher.
2. Successivamente si lascia la miscelazione in agitazione per 4 ore (eventualmente condotta a 50°C, per facilitare il processo), in modo da distendere uniformemente il polimero.
3. Si prepara la miscela solida pesando il materiale attivo costituito da nanofibre in silicio con l'additivo conduttivo *carbon black C45*, miscelandola in un mortaio.
4. Tramite un'ancoretta magnetica si introduce progressivamente la miscela solida nella soluzione contenente il legante, soggetta nel frattempo ad agitazione. Tale procedura è effettuata in modo graduale per favorire una migliore dispersione.
5. Si sigilla il becher in modo da evitare il più possibile l'evaporazione del solvente e lo si sottone ad agitazione per altre 4 ore e mezzo.

6.2. Preparazione delle stese anodiche

Successivamente alla miscelazione del materiale attivo e del legante si realizza la stesura degli anodi. Tale procedura è effettuata tramite *solvent tape casting*. Si deposita cioè la miscela su di un sottile foglio di rame (spessore nominale 150 μ m) che funge da collettore di corrente. La stesura è effettuata tramite stratificatore automatico (modello Sheen 1133N) ed un Dr. Blade a luce regolabile. (Figura 6.2)



Figura 6.3 Fotografia di un Dr. Blade a luce regolabile (sopra) e dello stratificatore automatico Sheen 1133N (sotto).

Prima di effettuare la deposizione è opportuno pulire il rame con acetone. Successivamente si deposita la miscela sul collettore di rame impostando una velocità di 50 mm/s ed uno spessore di 200 μ m sul Dr. Blade. La viscosità della miscela è di cruciale importanza in questa fase: un'eccessiva viscosità rende la superficie non uniforme, con difetti e spazi vuoti; una bassa viscosità rende poco uniforme lo spessore della stesa, facendo variare sensibilmente la quantità di materiale attivo in contatto. La stesa è in seguito lasciata sotto cappa per una notte. Successivamente tramite punzonatore di 18 mm di diametro si intagliano i dischi anodici. Tali dischi sono infine lasciati essiccare per 4 ore in un forno Büchi Glass Oven B-585, mantenendole sotto vuoto ed alla temperatura di 120°C. Al termine dell'essiccazione si pone il materiale anodico in una glove-box in atmosfera.



Figura 6.4 Esempio di elettrodo dopo la stesura del materiale attivo.

In alcuni casi la scarsa adesione tra materiale attivo e collettore porta ad una ulteriore pressatura della stesa. Questa è effettuata tramite una pressa modello PM 20/200, a 100 bar ed alla temperatura di 70°C, mantenendo in pressione per un quarto d'ora.

6.3. Assemblaggio delle celle

Si è infine proceduto con la fabbricazione vera e propria del campione. Per lo studio di tale tesi sono state fabbricate delle “semicelle” litio-ione, ovverosia composte da una cella costituita dall'anodo come elettrodo di lavoro e da un controlettrodo di Li metallico.

Le “semicelle” lito-ione sono state assemblate all'interno della *glove-box*, in assenza di ossigeno e umidità (< 1 ppm). Questo per evitare contaminazioni e reazioni indesiderate con l'ambiente circostante. Sono state assemblate progressivamente in coin-cells, cambiando di volta in volta l'anodo utilizzato, ed in particolar modo i leganti presenti in tale anodo.

I dischi di litio sono ricavati da un foglio di litio metallico ad elevata purezza (Chemetall Foote Corporation). Viene utilizzata inoltre una membrana in fibra di vetro (Whatmann GF/A).

L'elettrolita utilizzato è costituito da una soluzione 1M di litio esafluorofosfato (LiPF_6 , Sigma Aldrich) in una soluzione 1:1 in peso di etilene carbonato (EC) e VC (DMC) + 1% di vinil carbonato (VC).

La procedura di assemblaggio è di seguito riportata:

1. Dopo aver prelevato il capo e la coda della coin-cell, comunemente denominato *maschio* per il top case e *femmina* per il bottom case, viene posizionato uno spacer sul fondo del case maschio;
2. Si preleva il litio, lo si appiattisce e lo si taglia mediante l'utilizzo di un cilindro metallico avente l'opportuno diametro. Il litio avanzato viene tagliato e depositato nell'apposito contenitore. Si faccia notare come la gestione e la manutenzione del litio richieda strumenti appositi che non vengano contaminati da altri materiali e non possano contaminarne altri. In pratica vengono utilizzate apposite pinze e forbici per l'attuale procedura, che non potranno più essere adoperate in seguito se non per maneggiare, appunto, il litio.
3. Si preleva il separatore, costituito da fibra di vetro.
4. Si preleva l'anodo in silicio utilizzato, e dopo averlo pesato con l'opportuna bilancia di precisione, lo si posiziona nel case maschio, al di sopra dello spacer.
5. Si posiziona il separatore al di sopra dell'anodo
6. Una volta poggiato il separatore, si posizionano quattro gocce di elettrolita sulla superficie del separatore, facendole cadere in modo da coprire la maggior quantità possibile di separatore.
7. Successivamente si posiziona il litio sul separatore imbevuto di soluzione elettrolitica, cercando di mantenere il disco di metallo il più centrato possibile rispetto alla struttura totale della cella, sempre mediante l'utilizzo delle apposite pinze da litio.
8. Posizionare un secondo spacer sulla superficie del Li, dopodiché attuare una leggera pressione sull'intera struttura, in modo da aumentare il contatto tra tutti i componenti e permettere la chiusura della coin-cell.
9. Posizionare uno stantuffo (o molla, o spring) sull'intera struttura, e successivamente chiudere l'intera cella poggiando il case femmina sulla batteria e pressare leggermente in modo da fare aderire tutti i componenti tra loro.
10. Sigillare la cella in modo da non avere evacuazioni indesiderate.



Figura 6.5 Esempio di coin-cell

L'intera procedura va attuata con estrema cautela e precisione, in quanto anche un piccolo errore di posizionamento o di contaminazione potrebbe inficiare l'intera coin-cell e provocare dei cortocircuiti indesiderati che causeranno il cestinamento dell'intera struttura. Da considerare anche come sia opportuno maneggiare con cura la cella anche successivamente la sua chiusura, data la sua particolare sensibilità, ed evitare inoltre il contatto tra più celle.

Dopo aver fabbricato la coin-cell è opportuno misurare la tensione di corto circuito della cella mediante multimetro, in modo da controllare che non si siano verificati dei cortocircuiti.



Figura 6.6 Fotografia di componenti principali della coin cell: cap maschio e femmina (in alto), esempio di tre spacer in metallo (al centro a sinistra), del separatore in fibra di vetro (in centro a destra) e dello spring (in basso a destra)



Figura 6.7 Glove box all'interno del quale sono state fabbricate le celle

Sono state fabbricate due celle per ciascun legante preso in considerazione.

6.4. Caratterizzazione dei campioni

Ciclazione galvanostatica

Sono stati infine effettuati i test di ciclazione tramite l'ausilio di un galvanostato multicanale BT-2000 della Arbin Instrument. Sono stati effettuati dei cicli galvanostatici (GC) a diverse correnti costanti (CC) (differenti C-rate). Le celle sono quindi scaricate e ricaricate monitorando nel contempo la tensione in funzione del tempo in una finestra di potenziale compresa tra 0,01 e 2,5 Volt. Lo strumento procede a calcolare la capacità (Q) integrando il flusso di corrente all'interno del processo completo di scarica/carica.

La corrente da fornire è calcolata di volta in volta per ciascuna cella. Questo perché tale corrente è calcolata tramite il rapporto del peso del materiale attivo all'anodo con la capacità teorica del silicio (3590 mAhg^{-1}).

$$I_{1C}[\text{mAh}] = \text{peso materia attiva [g]} \times \text{capacità teorica} \left[\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right] \quad 4.4.1$$

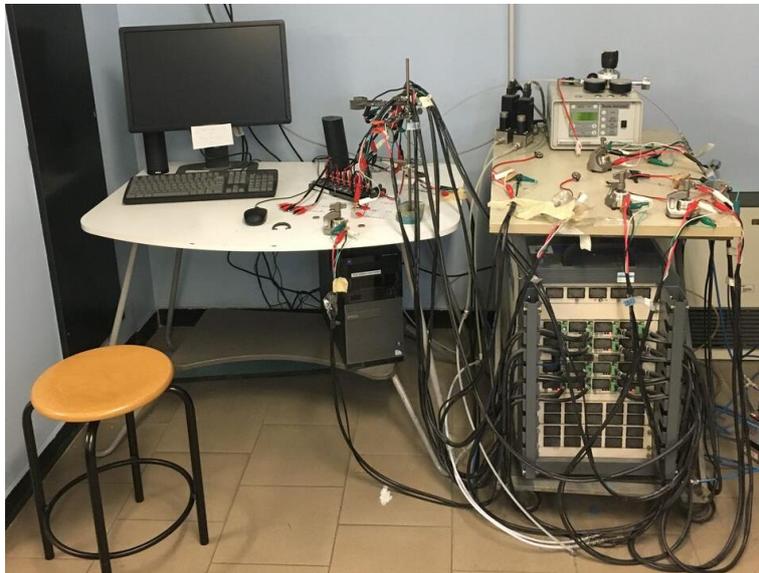


Figura 6.8 Foto della postazione con ARBIN BT-2000

Per quanto riguarda la programmazione dell'ARBIN si è scelto di operare il primo ciclo di scarica/carica ad un rateo di C/10, per poi proseguire con i cicli rimanenti al rateo di C/5.

La programmazione dell'ARBIN è avvenuta facendo eseguire alla macchina i seguenti passaggi:

1. Pausa di 3 minuti prima di procedere con la prima ciclazione, questo per dare la possibilità di ricontrrollare la programmazione dell'ARBIN ancora una volta onde evitare di danneggiare definitivamente la cella
2. Prima scarica a C/10 fino alla tensione di 0,01 V;
3. Prima carica a C/10 fino alla tensione di 2,5 V;
4. Pausa di un minuto, prima di procedere con i successivi cicli;
5. Scarica a C/5 fino alla tensione di 0,01 V;
6. Carica a C/5 fino alla tensione di 2,5 V, da ripetere per almeno 100 cicli.

Le prove sono state ripetute per ognuna delle due celle fabbricate con ciascun legante.

7. RISULTATI E DISCUSSIONE

7.1. Caratteristiche strutturali e morfologiche dell'elettrodo al Si con PVDF come legante

La "semicella" completa si configura come nella fotografia in figura 7.1, ovvero sotto forma di coin-cell. Al suo interno sono presenti tutti gli elementi necessari alle reazioni elettrochimiche che governano i cicli di carica-scarica. Ricapitolando, i componenti fondamentali che compongono tale batteria sono: controlettrodo in litio metallico ad elevata purezza (Chemetall Foote Corporation). Separatore in fibra di vetro (Whatmann GF/A) imbevuto dell'elettrolita liquido, una soluzione 1M di litio esafluorofosfato (LiPF_6 , Sigma Aldrich) in una soluzione 1:1 in peso di etilene carbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC) + 1% di vinil carbonato (VC).



Figura 7.1 esempio di coin cell

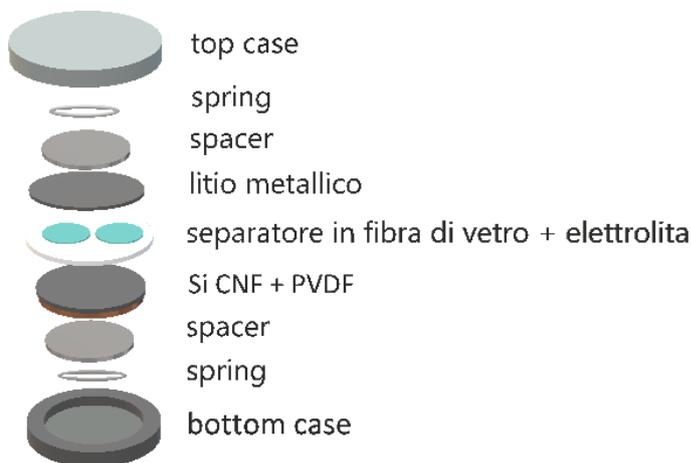
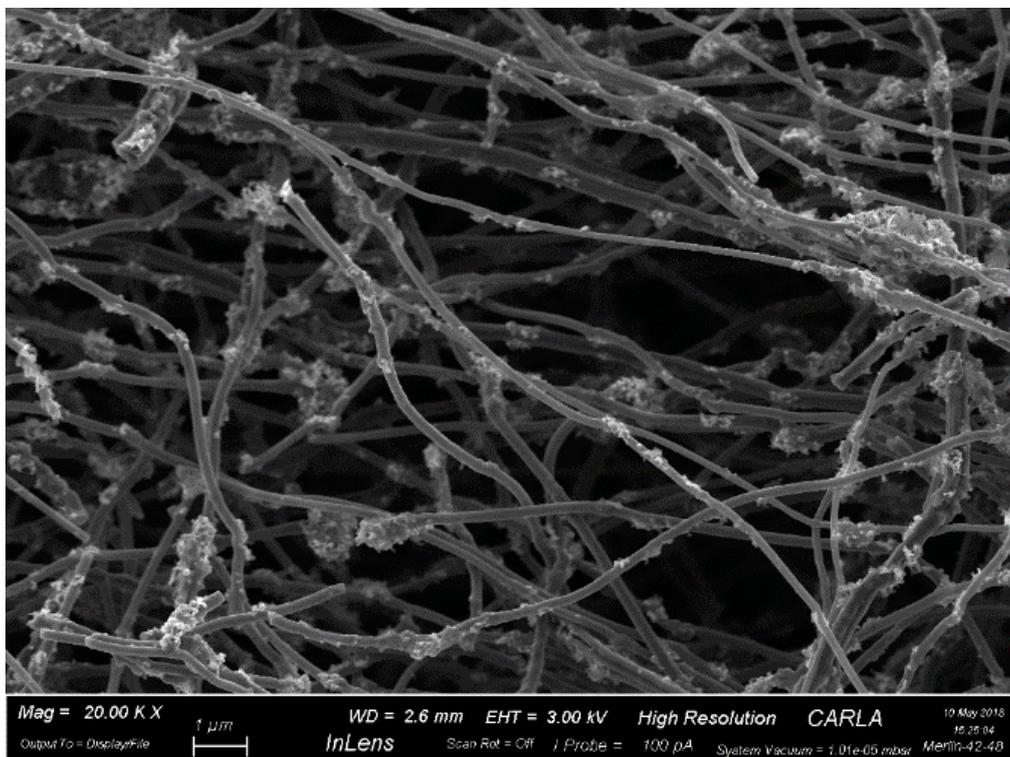
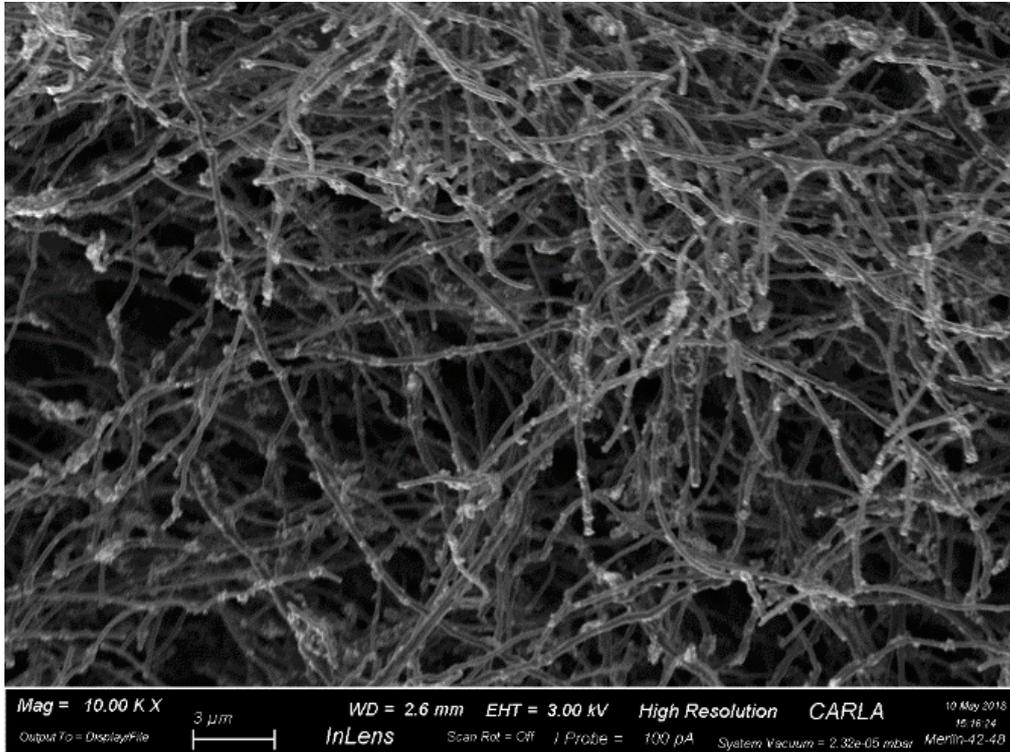


Figura 7.2 Schematizzazione dell'elettrodo

Infine il componente più critico, sul quale si è concentrato lo studio di tale tesi, ovvero l'elettrodo di lavoro, l'anodo per cella a ioni di litio in studio. Come detto, l'anodo preso in considerazione è costituito da nanofibre carbonizzate in silicio, che presentano agglomerati di $\text{Si}+\text{SiO}_2$, prodotto attraverso elettrospinning e che è stato fornito dal gruppo di lavoro del dipartimento di elettrochimica del Politecnico di Torino. Attraverso questa morfologia l'espansione del nucleo in silicio è completamente confinata all'interno del guscio in carbonio, garantendo teoricamente buone prestazioni elettrochimiche sul lungo

periodo. I conglomerati in silicio e silice contribuiscono invece ad aumentare la capacità globale del composto, senza aumentare eccessivamente l'ingombro totale e limitando sensibilmente l'espansione. Parte fondamentale dell'anodo, anche se occupa il 2-5% del peso totale, è il legante. Nella prima sperimentazione si è utilizzato quello commercialmente più utilizzato, ovvero il PVDF. Si tratta del legante maggiormente utilizzato nelle batterie a ioni di litio, per la buona stabilità elettrochimica, per le sue proprietà leganti e per la sua capacità di adsorbire elettrolita, che facilita il trasporto ionico alla superficie del materiale attivo. Il poli(vinilidene fluoruro) si mantiene inerte e stabile in ambienti aggressivi, sia dal punto di vista chimico che termico. Possiede inoltre buone proprietà piezoelettriche, polimorfismo ed un basso coefficiente di attrito. Tuttavia, come detto in precedenza, richiede come solvente l'*N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), di natura tossica. Dai campioni preparati ci si aspetta una prestazione elettrochimica superiore a quella delle celle aventi grafite come anodo. In particolare si spera che la particolare morfologia delle nanofibre sia in grado di garantire una capacità specifica all'incirca costante sul lungo periodo (circa 100 cicli). Sono state preparate due celle aventi tale composizione, valutando in seguito le loro prestazioni elettrochimiche.

Dalle seguenti micrografie effettuate tramite caratterizzazione FESEM (Zeiss Supra 40) è possibile apprezzare le nanoparticelle carbonizzate in silicio, puntellate da conglomerati di Si+SiO₂, che insieme al silicio puro costituiscono il 60% circa del materiale, per un totale di 36% costituito da Si+SiO₂ ed un 18% di Si. Si può notare come la disposizione delle nanofibre sia non ordinata, con un grado di ramificazione altamente diffuso. Tale disposizione permetterà di contenere l'espansione del silicio, in modo da mantenere il più a lungo possibile una capacità soddisfacente.



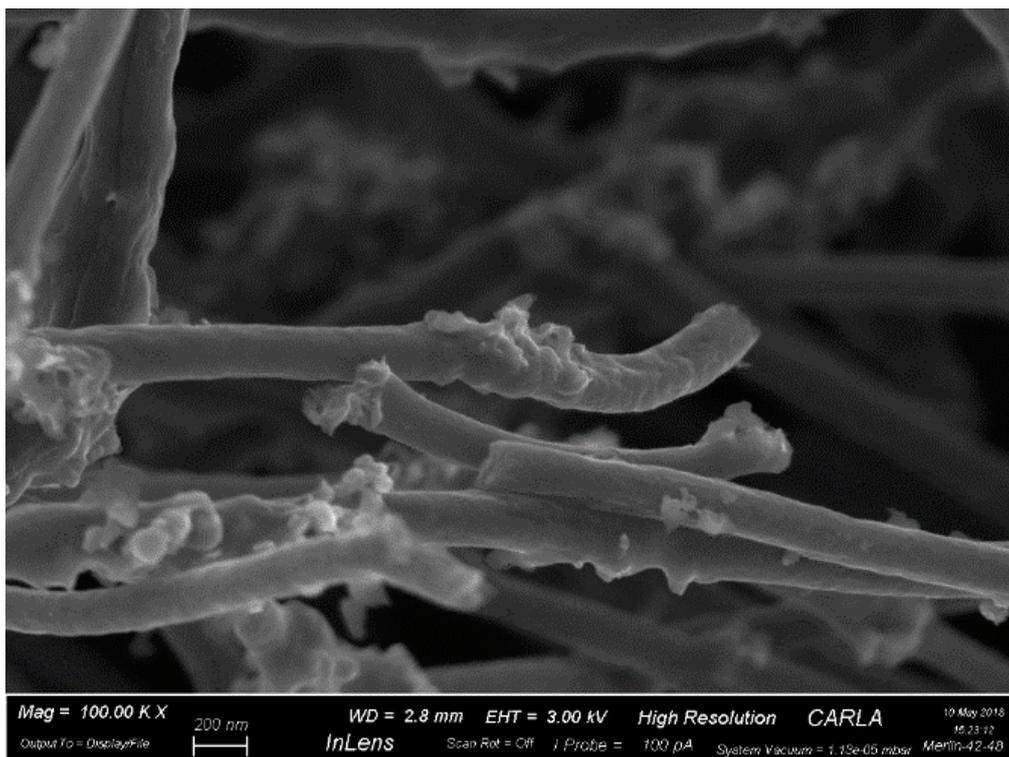
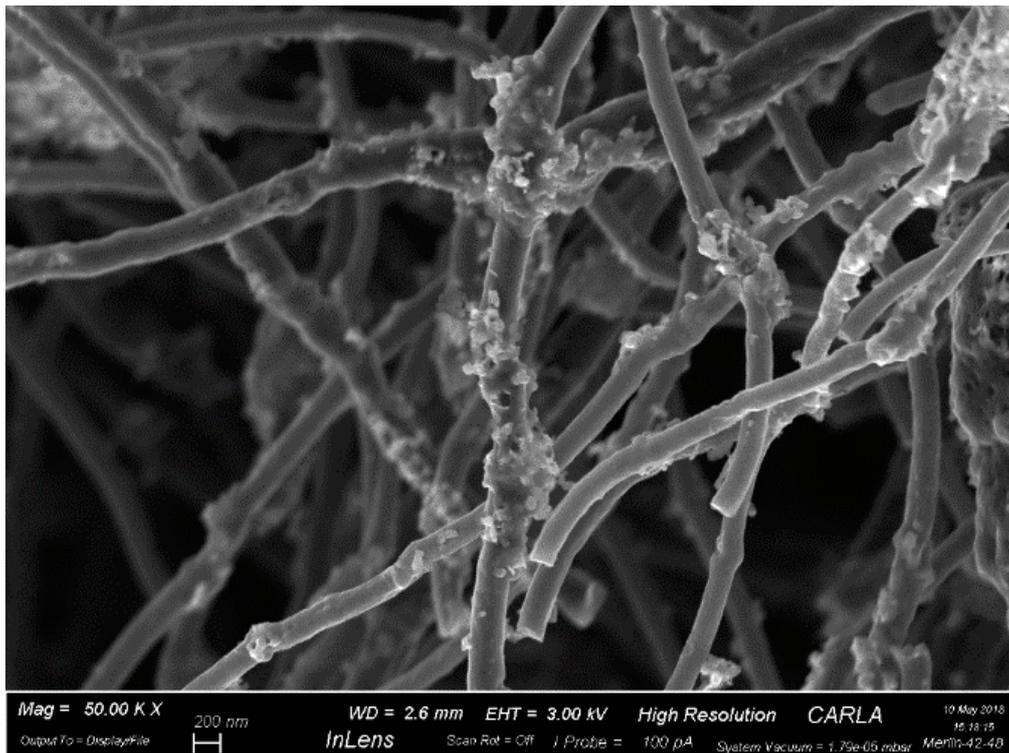


Figura 7.3 Caratterizzazione FESEM a ingrandimenti di 10KX, 20KX, 50KX e 100KX delle nanofibre in silicio carbonizzate e miscelate con Si+SiO₂

7.2. Prestazioni elettrochimiche

Sono state valutate le prestazioni degli elettrodi attraverso ciclazioni galvanostatiche ripetute, come riferito in precedenza, al C-rate di C/10 per il primo ciclo e successivamente al C-rate di C/5 per i restanti cicli performati. I test sono stati ripetuti due volte per ogni legante utilizzato nella fabbricazione della coin-cell.

Di seguito vengono riportati come esempio i risultati riguardanti uno dei test per il legante comunemente utilizzato, ossia il PVDF.

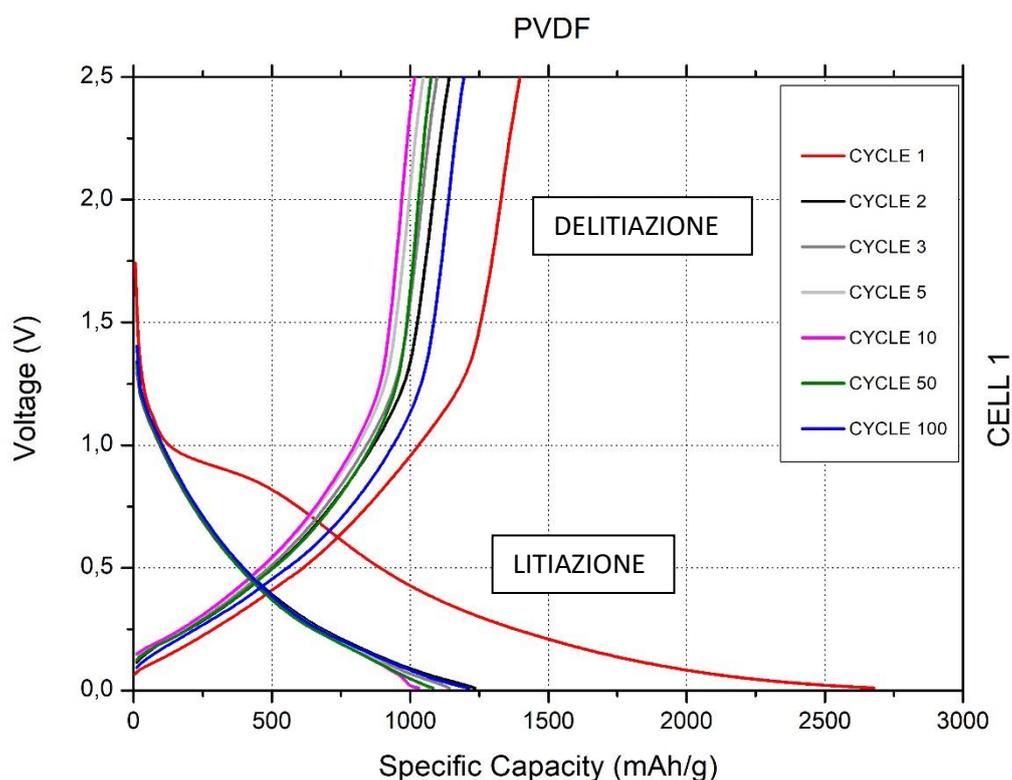


Figura 7.4 GC degli elettrodi contenenti PVDF

Dal grafico del potenziale di cella durante la litiazione (carica, nel caso di una cella a ioni di litio) e delitiazione (scarica, nel caso di una cella a ioni di litio) dell'elettrodo in studio si può notare come le celle presentino un comportamento all'incirca simile per quanto riguarda i primi cicli, per poi differenziarsi nelle fasi finali della ciclazione. Durante la prima litiazione, corrispondente all'inserimento degli ioni Litio nella materia attiva dell'elettrodo di lavoro, abbiamo una prima variazione di potenziale dal potenziale a circuito aperto fino a 0,01 V limite inferiore di ciclazione. Successivamente avviene la delitiazione con risalita del potenziale sempre più rapida man mano che il processo di delitiazione si completa.

La prima litiazione appare diversa dalle successive perché presenta un arresto di potenziale circa a circa 0,9 V corrispondente alla formazione irreversibile (non si presenta durante la successiva delitiazione). Si tratta della formazione dello strato SEI (solid electrolyte interface) sulla superficie dell'elettrodo per reazione del Li^+ con l'elettrolita e con la materia attiva anodica. La formazione del SEI non è però la sola reazione irreversibile che ha luogo, infatti la entità della perdita di capacità tra la prima e la seconda litiazione indica che in parte è la stessa formazione di composti Li-Si, con la variazione di volume che comporta ad essere irreversibile.

I risultati ottenuti sono stati valutati cercando di enfatizzare le variazioni di carica rispetto al variare del potenziale, derivando quindi la carica rispetto alla tensione e esponendola in un grafico dQ/dV vs V . che presenta tale derivata sull'asse delle ordinate e la tensione su quelle delle ascisse.

In particolare tale valutazione è stata fatta con lo scopo di mettere in evidenza e di valutare la formazione del SEI ed il suo comportamento durante la ciclazione dell'elettrodo.

Anche in tali grafici sono rappresentati i cicli di carica-scarica degli elettrodi presi in considerazione. In particolare si può notare come tale rappresentazione sia sostanzialmente divisa in due parti rappresentanti, appunto, le due distinte fasi di carica/scarica. In particolare la curva inferiore rappresenta la fase di scarica e la percorre da destra a sinistra; viceversa la curva superiore di carica si districa da sinistra verso destra. Procedendo quindi da destra verso sinistra e percorrendo il ciclo dalla scarica e poi nuovamente da sinistra verso destra per la successiva carica si rappresenta rispettivamente l'inserimento e l'estrazione degli ioni di litio.

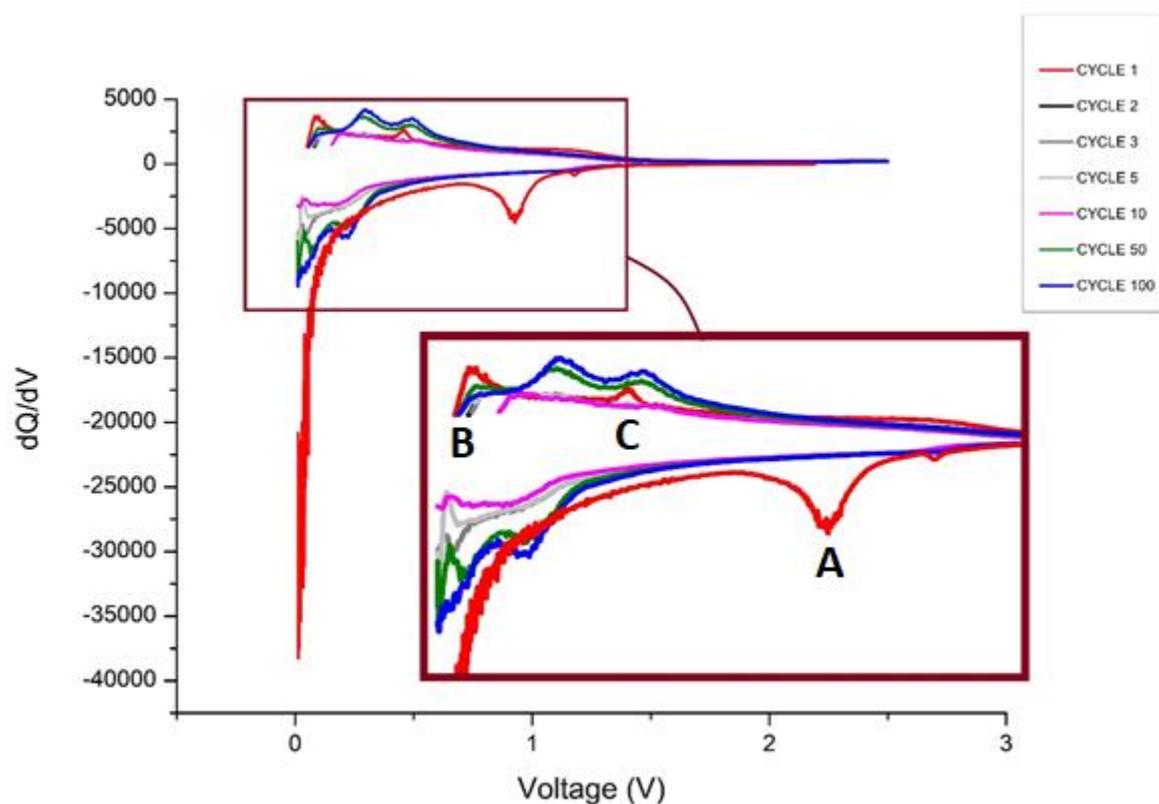


Figura 7.5 zoom delle tipiche curve di litiazione/delitiazione di un grafico dQ/dV vs V .

In particolare si può notare come ancora una volta il primo ciclo si differenzi sensibilmente rispetto ai cicli successivi. Questo è dovuto sia alla differente corrente di scarica/carica che all'effetto del primo ciclo di scarica in sé, con la formazione dello strato di SEI. Nei cicli successivi, come già visto in precedenza, si nota una graduale diminuzione della capacità specifica dovuta tra le altre cose al progressivo inspessimento dello strato di SEI.

In particolare si può dire che in tutte le celle si riscontra un determinato pattern di picchi, che progredisce in un determinato comportamento con l'avanzare della ciclazione. Prendendo come riferimento l'ingrandimento della figura 7.5, si può dire che il percorso di litiazione/delitiazione può essere riassumibile nelle seguenti componenti:

- Una prima curva rappresentante il primo ciclo di carica/scarica: il suo profilo è nettamente più marcato rispetto ai successivi cicli, in particolare nella prima fase di scarica. Questo è dovuto al processo di formazione del SEI, che viene a formarsi nell'evolversi di tale ciclo. Si nota in particolar modo un comportamento particolarmente discendente a basse tensioni nella fase di scarica, comportamento che si evidenzia solo in questa fase.
- Una seconda fase, rappresentata rispettivamente dai cicli 2,3,5 e 10. In questo caso la curva tende a presentare un profilo molto più appiattito. In tale fase infatti lo strato di SEI è sufficientemente sottile da creare le condizioni ideali per il funzionamento della cella.
- Un terza fase, rappresentata dai cicli 50 e 100, dove si ripresentano picchi più pronunciati in particolar modo nella fase di carica. Tali picchi tendono ad differenziarsi come comportamento dal pattern precedente: sia in fase di scarica, dove tendono nuovamente a pronunciarsi verso il basso, sia appunto in fase di carica. Tale comportamento è probabilmente nuovamente allo strato di SEI ed al suo progressivo incremento di spessore che, come descritto in precedenza, porta la cella ad un graduale disfacimento dal punto di vista della capacità specifica.

Facendo riferimento alla figura 7.5 si può dire che l'irreversibilità rappresentata dal picco A rappresenta la formazione del SEI durante la prima fase di scarica. Questo comportamento è collegato alla prima interazione Li-Si, quando a temperatura ambiente la struttura cristallina del silicio è convertita nella lega amorfa $a\text{-Li}_x\text{Si}_y$ [116]. A livello di letteratura si nota come per quanto riguarda la fase di carica i picchi dovrebbero essere tre: il primo ed il terzo rappresentanti la fase di lisciviazione selettiva (separazione di uno o più componenti solubili da una massa solida mediante un solvente) della lega Li-Si, mentre quello centrale descrive la transizione bifase [117]. In tale sperimentazione si nota come siano visibili unicamente due picchi durante la prima carica, mentre nelle cariche più avanzate se ne notano tre. Questo potrebbe significare che la scelta della tensione minore di cut-off possa aver impedito la delineazione del primo picco. Si suppone quindi che il picco B rappresenti la transizione bifase, mentre il picco C una delle fasi di lisciviazione selettiva.

Si noti come la tendenza sia di appiattimento di tali picchi nelle fasi di carica e scarica dei cicli successivi il primo, per poi ripresentarsi più accentuati nei cicli 50 e 100. Come già detto, tale comportamento potrebbe essere dovuto al SEI e all'aumentare del suo spessore, che porta a delle irreversibilità sempre più pronunciate. In tal senso sono preferibili materiali leganti che tendano a far tardare questo fenomeno e che quindi presentino questa traslazione di picchi superiori il più tardi possibile.

In tal caso le irreversibilità nella prima scarica risultano più pronunciate nella cella n°2, probabilmente perché ricalca il differente profilo di scarica. Se infatti nella cella n°1 si nota un unico picco di irreversibilità; nella cella n°2 i picchi sono 4, dimostrando come tale fase di scarica abbia un percorso costituito da più passaggi. Viceversa nelle restanti fasi di carica/scarica i picchi presenti denotano un andamento all'incirca simile per entrambe le celle.

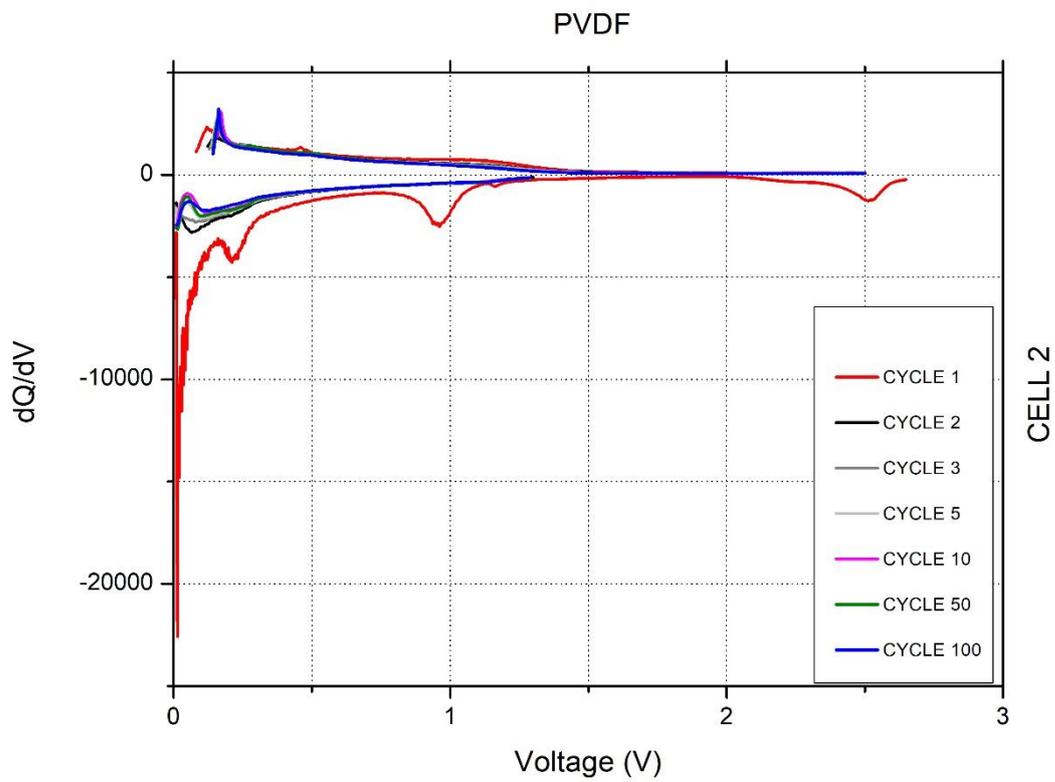
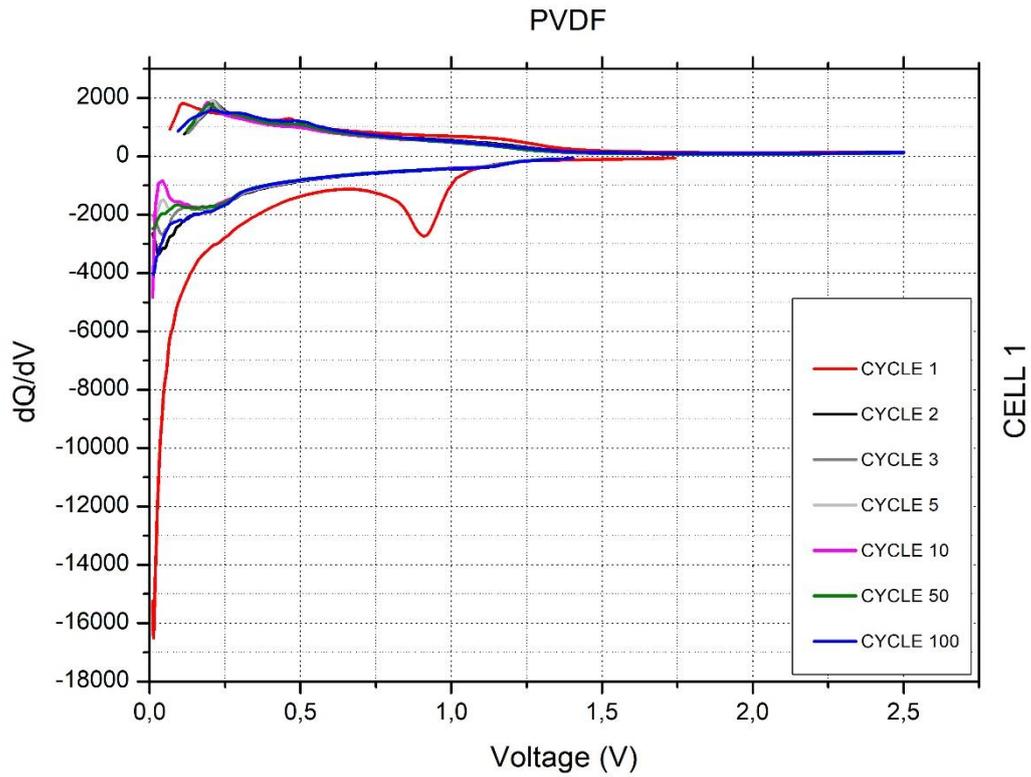


Figura 7.6 dQ/dV vs V . degli elettrodi contenenti PVDF

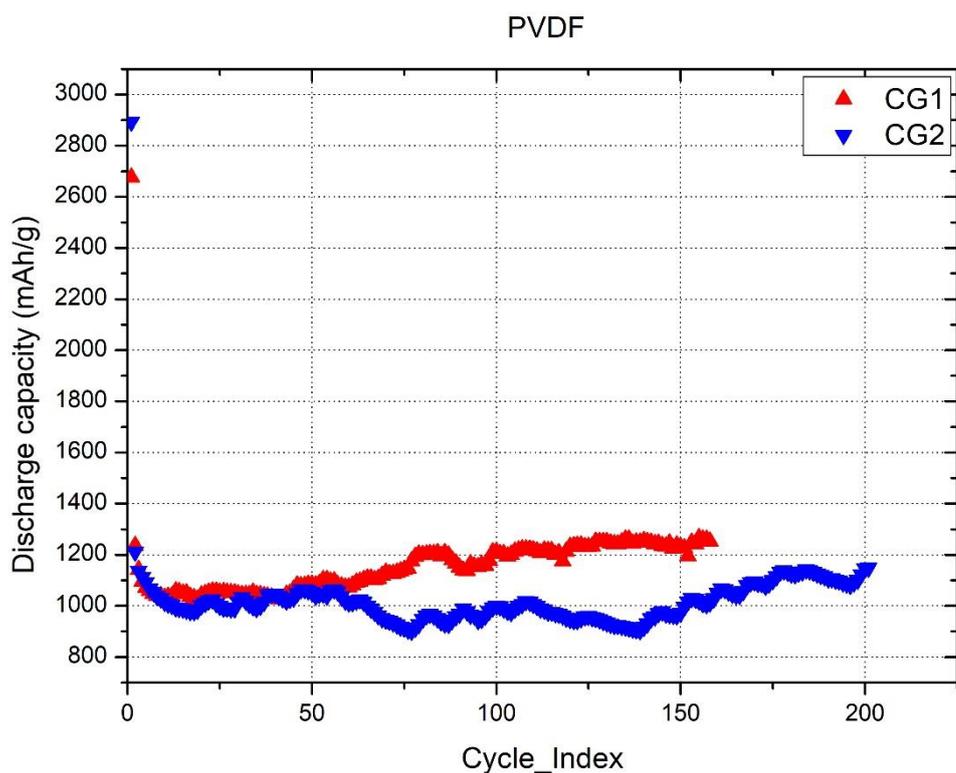


Figura 7.7 Profilo di capacità degli elettrodi contenenti PVDF

Si è infine disposta in un unico grafico il profilo della capacità specifica di litiazione con l'avanzare dei cicli. In tal caso si nota come l'andamento sia piuttosto simile per entrambe le celle. La capacità specifica alla prima scarica è piuttosto simile per entrambe le celle, intorno ai 2800 mAhg^{-1} , per poi proseguire con andamento altalenante ma circa costante. In particolare si nota un andamento crescente a partire dal ciclo 50 per la prima cella, mentre la seconda lo denota a partire dal ciclo 150.

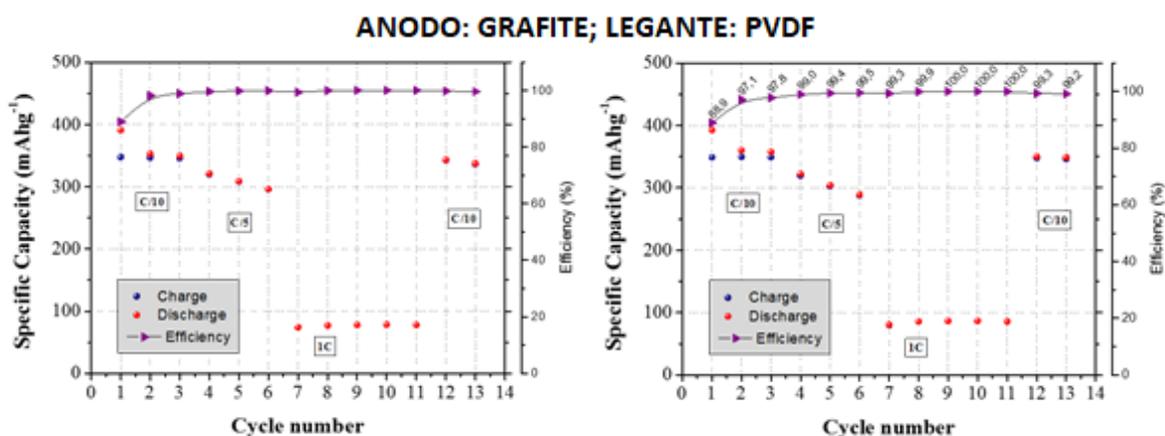


Figura 7.8 Profilo di capacità di due semicelle identiche a quelle utilizzate con la differenza che come elettrodo si è utilizzata la grafite. Come legante si è utilizzato anche in questo caso il PVDF [118]

Mettendo a confronto le prestazioni elettrochimiche della semicella avente come anodo nanofibre in silicio carbonizzate con una semicella avente come anodo la classica grafite e mantenendo sempre il

PVDF come legante si può notare come i risultati siano decisamente a favore dell'anodo costituito da nanofibre. Si può notare infatti come sia nel caso di C-rate a C/10 che C/5 il valore della capacità specifica nel caso di anodi in silicio siano rispettivamente 7 e 3 volte più elevati rispetto a quelle registrate per anodi in grafite. Questo conferma come il silicio sia un materiale estremamente vantaggioso dal punto di vista delle prestazioni elettrochimiche e come sia in grado di offrire dei risultati di molto superiori a quelli della classica grafite. Questo sempre se si è in grado di far fronte al grande cambiamento di volume che subisce il silicio durante il processo di litiazione/delitiazione. Cosa avvenuta in tale esperimento grazie all'adozione delle nanofibre.

In generale quindi si può dire che il PVDF si dimostra un legante ancora piuttosto affidabile, anche in caso di anodi costituiti da nanoparticelle di silicio. In attesa di alternative più ecosostenibili può comunque sostenere i suoi doveri di leganti, dimostrando una buona stabilità alla ciclazione ed in generale buone performance elettrochimiche.

7.3. Studio di leganti alternativi al PVDF

Il PVDF offre buone prestazioni ma costituisce un impedimento per l'espansione di tale tecnologia. La necessità di utilizzare l'NMP come solvente lo rende infatti un materiale non solo non sostenibile dal punto di vista ambientale, ma anche costoso. Negli anni si è infatti cercato di valutare nuove possibili alternative a tale legante, in particolare sono stati proposti leganti che utilizzino della semplice acqua come solvente. Questo ovviamente sarebbe un grande vantaggio per una ipotetica industrializzazione, data la semplicissima reperibilità di tale prodotto, che oltretutto risulterà ovviamente conforme alle regole ambientali. Si è quindi cercato di valutare l'affidabilità di sei materiali leganti, tutti accomunati dalla loro solubilità in acqua: alginato, CMC-SBR, chitosano, gelatina, PAA ed infine gomma tragacanth. Scopo di tale sperimentazione era quella di proporre un legante alternativo al PVDF, che quindi sia in grado di coniugare buone performance elettrochimiche, e quindi nella fattispecie di offrire una buona costanza di capacità specifica ed efficienza coulombica, oltre che garantire una buona stabilità della cella, sopportando in modo soddisfacente i carichi di stress che della ciclazione, e quindi l'espansione/contrazione del silicio.

Si è quindi proseguito nella valutazione dei restanti leganti, cercando di valutare quello che meglio si coniuga con la tipologia di anodi utilizzati per questo esperimento. Per ciascuno dei binder vengono riportati i grafici GC di una delle prove e i profili di entrambe le prove effettuate. Per completezza vengono riportati anche i grafici dQ/dV vs. V .

7.3.1. Alginato

L'alginato è un polisaccaride naturale estratto da alghe brune sotto forma di sale sodico dell'acido alginico e possiede gruppi carbossili e idrossili. Tali gruppi funzionali formano legami a idrogeno e interazioni ione-dipolo tra le catene del polimero e con le particelle in silicio. Questo teoricamente porta ad una forte adesione, aumentando i punti di contatto tra polimero e silicio. Viene quindi migliorato il trasporto di ioni litio, il materiale attivo è ricoperto più uniformemente e la formazione del SEI è più stabile ed omogenea.

Partendo dal profilo di capacità si può notare come nella prima semicella i risultati siano stati meno lineari rispetto a quelli della seconda. Sebbene ci si aspetti un leggero aumento della capacità con il progredire dei cicli, i risultati appaiono comunque insoliti, con un aumento dai 1700 mAhg^{-1} ai circa 3000 mAhg^{-1} che si registrano tra il cinquantesimo ed il sessantesimo ciclo, a fronte di un'ottima capacità iniziale di prima scarica di 4500 mAhg^{-1} . Per quanto riguarda la seconda cella i risultati sono stati soddisfacenti, poiché a fronte di un aumento di capacità molto leggero tra il ventesimo ed il trentesimo ciclo, il valore della capacità specifica è rimasto contenuto tra i 1500 mAhg^{-1} ed i 1000 mAhg^{-1} , per un percorso di ciclazione che è proseguito addirittura per 200 cicli.

Per quanto riguarda i grafici GC si nota alla prima litiazione la presenza del processo irreversibile di formazione del SEI unito ad una litiazione iniziale in parte irreversibile per i fenomeni di variazione di volume già detti. E' da notare inoltre l'aumento della capacità in delitiazione nel caso dei cicli 50 e 100, valore superiore alla capacità del primo ciclo, fenomeno ancora da spiegare.

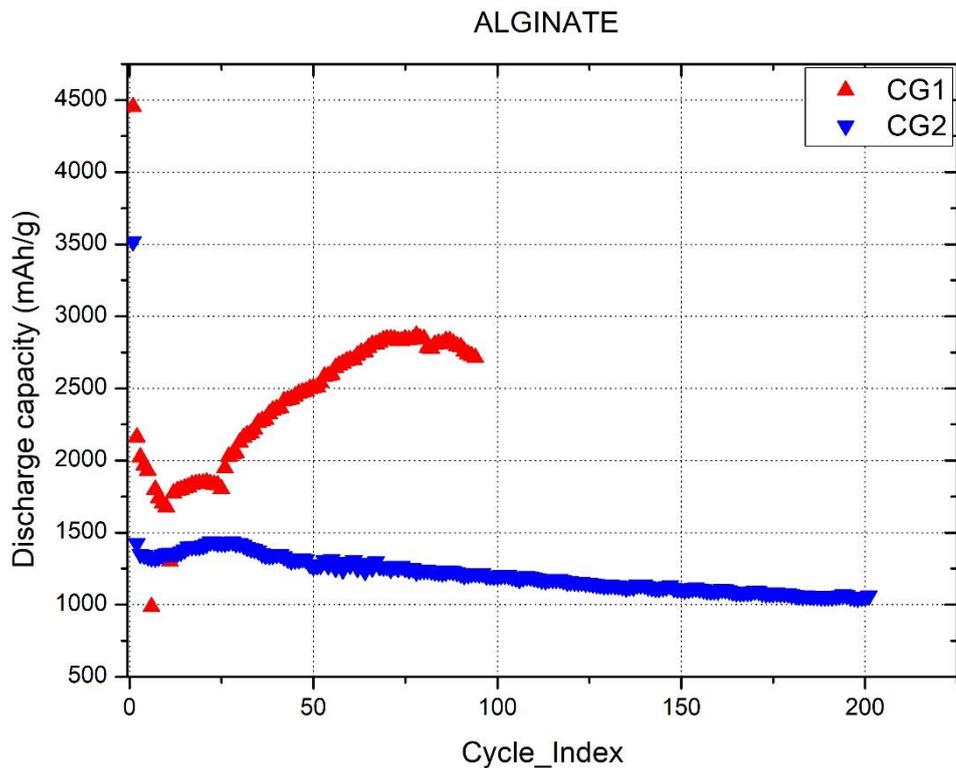


Figura 7.9 Profilo di capacità di litiazione delle semicelle contenenti alginato

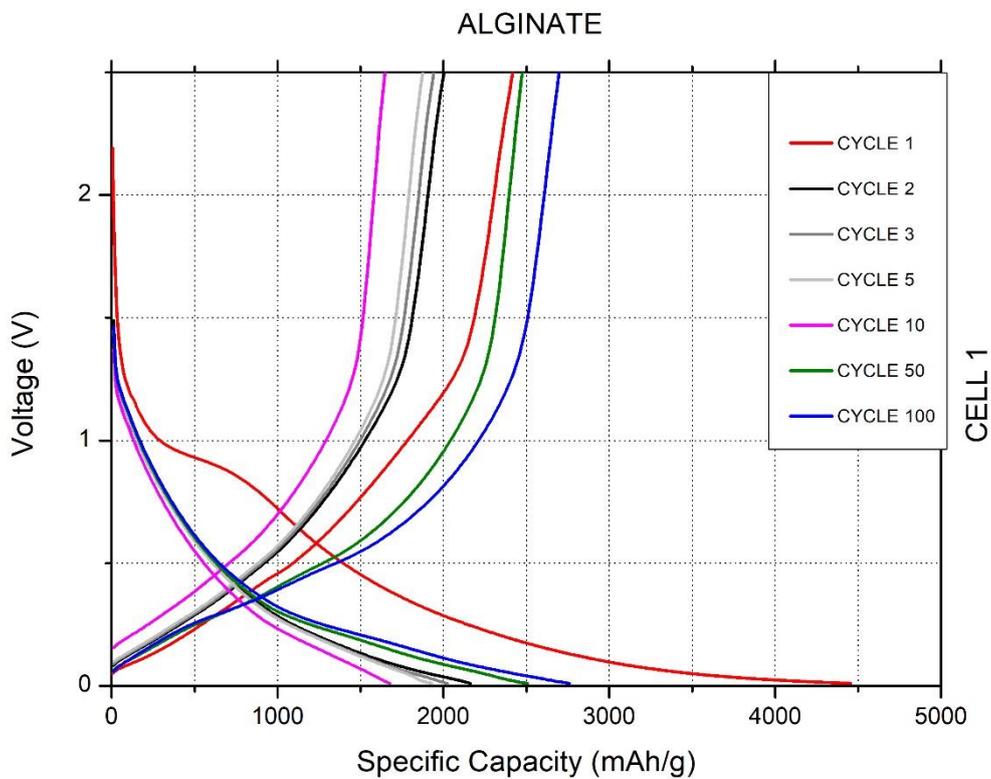


Figura 7.10 GC della semicella avente alginato come legante

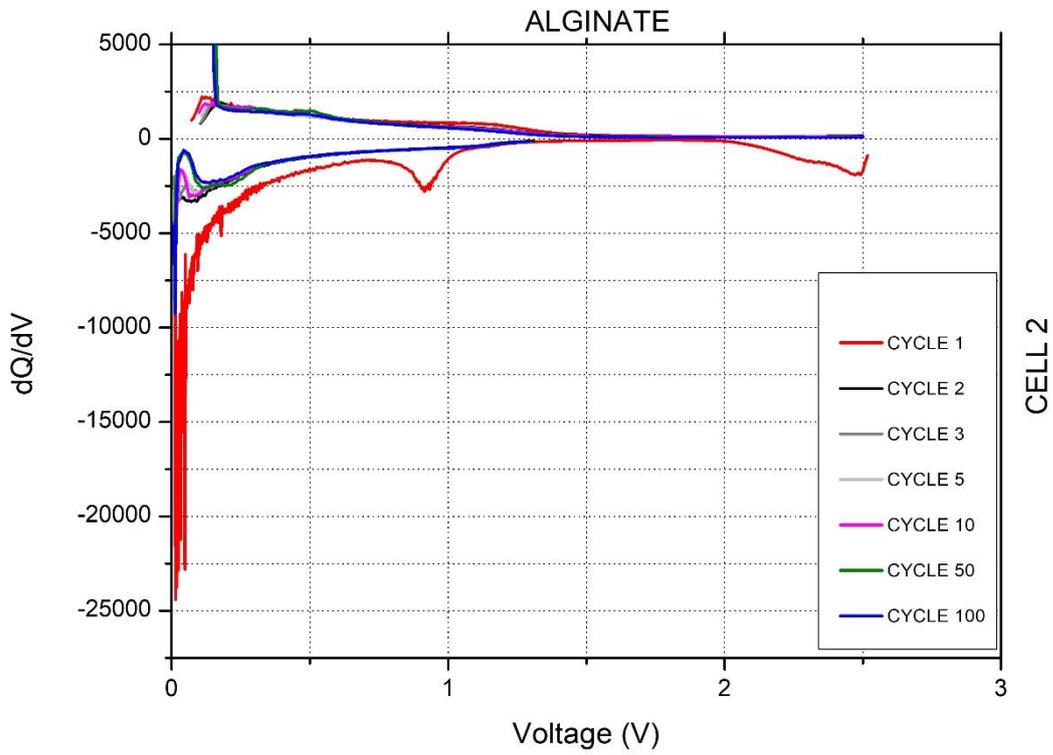
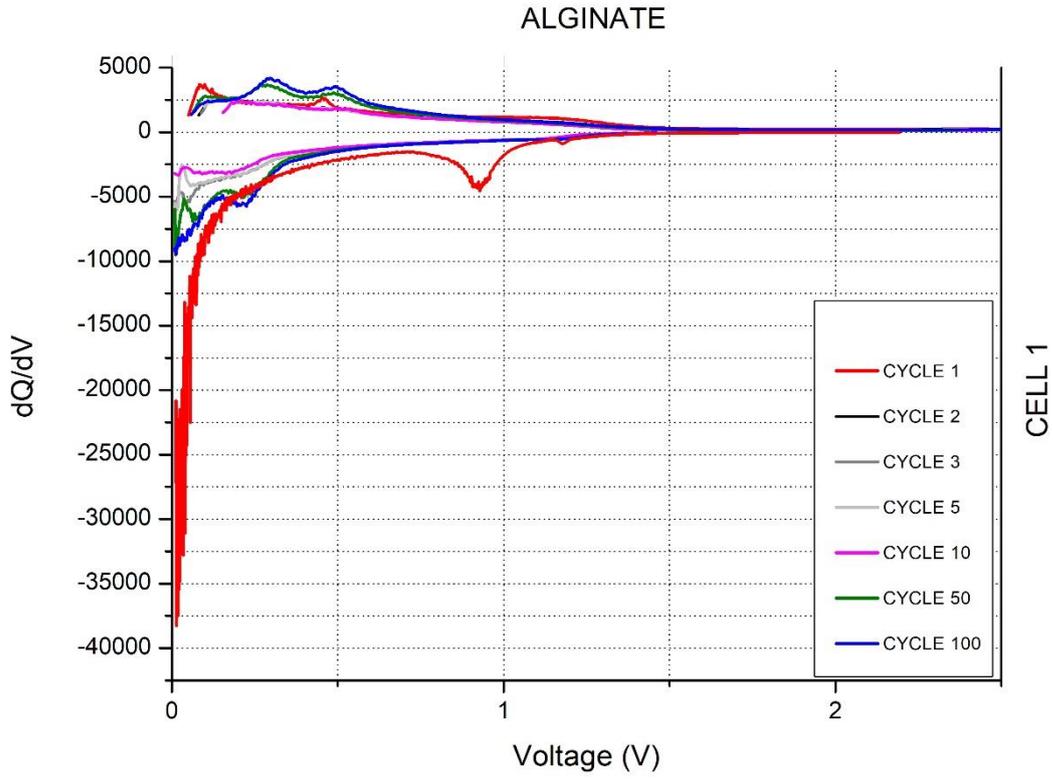


Figura 7.11 dQ/dV vs V delle semicelle aventi alginato come legante

7.3.2. Chitosano

Il chitosano (CS) è un biopolimero naturale biocompatibile, biodegradabile e non tossico. Ci si aspetta da tale biopolimero una reazione associata alla formazione del SEI molto meno pronunciata rispetto a quella del PVDF [119]. Dai risultati ottenuti si può affermare che le sue prestazioni siano in effetti migliori di quelle delle celle che utilizzano come legante il PVDF.

Innanzitutto il profilo di capacità mostra un andamento crescente in entrambe le celle, ed in entrambi i casi la capacità specifica risultante all'ultimo ciclo è superiore a quella corrispondente al secondo ciclo. In entrambi i casi la capacità specifica al C-rate di C/5 è all'incirca compresa tra i 1500 mAhg^{-1} ed i 2000 mAhg^{-1} . I diagrammi GC rispecchiano tale trend: si può notare infatti come il profilo di carica dei cicli n° 1 e n°100 non si discosti di molto. Per quanto riguarda i restanti cicli si può dire che siano piuttosto uniformi sia durante la litiazione che durante la delitiazione. In particolare per la cella n°2.

Nei grafici dQ/dV vs. V si vede come i picchi siano piuttosto contenuti in entrambe le celle, e che, eccezion fatta per alcune zone di rumore, i profili si mantengano piuttosto uniformi per entrambe le celle. Ulteriore indizio di come la formazione del SEI sia piuttosto uniforme ed in generale non troppo invasiva.

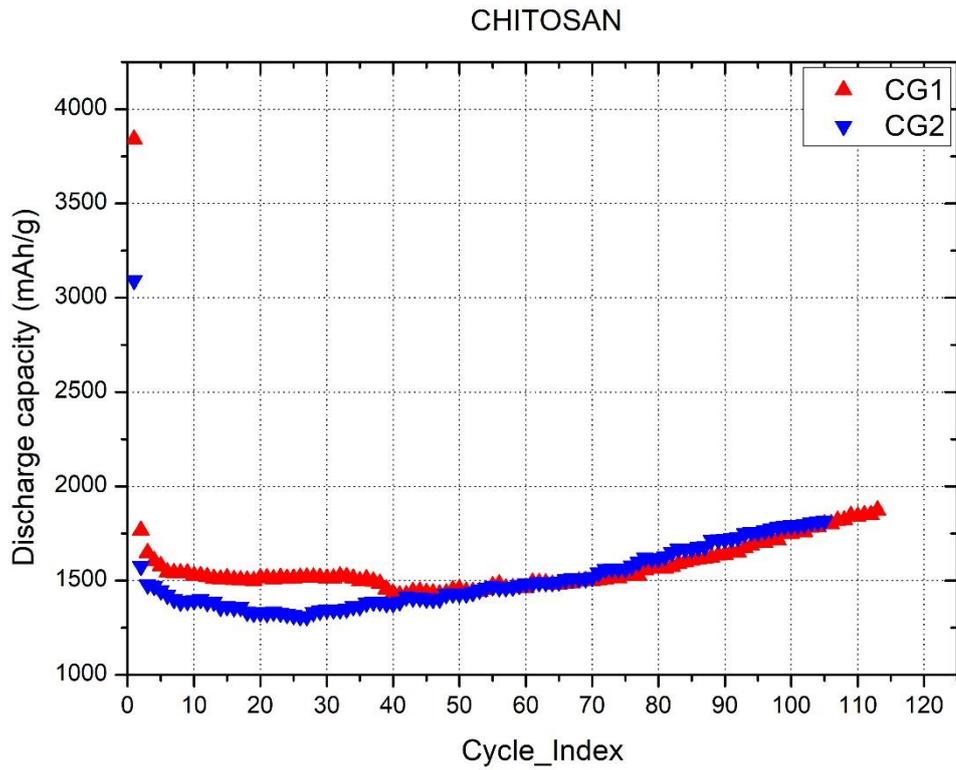


Figura 7.12 Profilo di capacità di litiazione delle semicelle aventi chitosano come legante

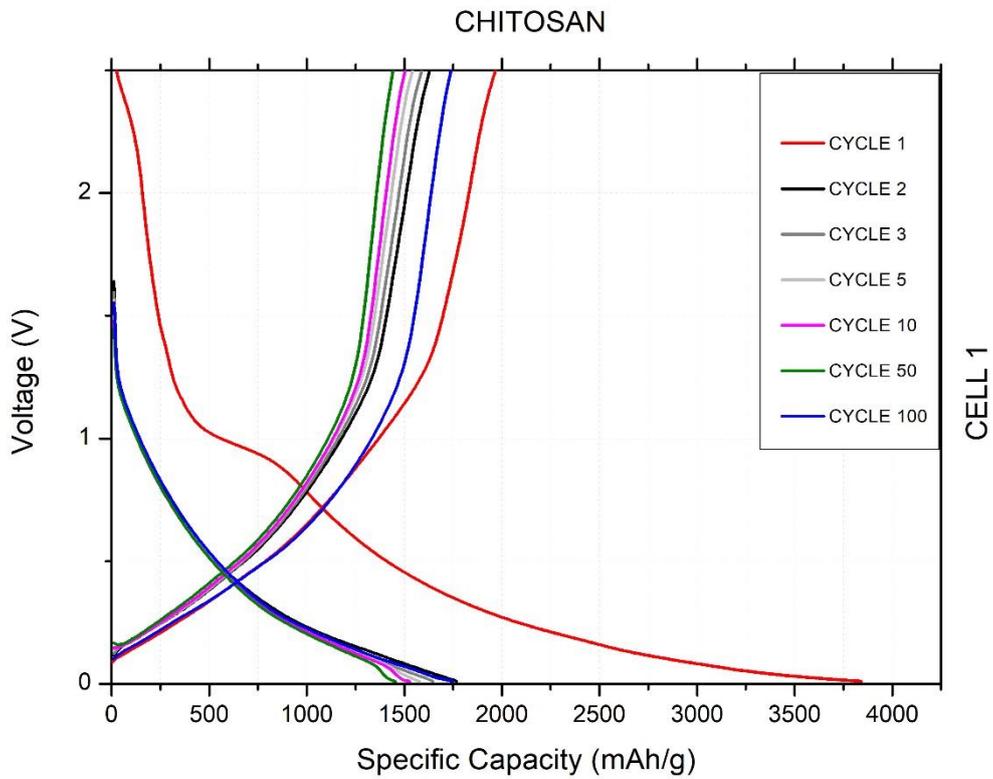


Figura 7.13 GC della semicella avente chitosano come legante

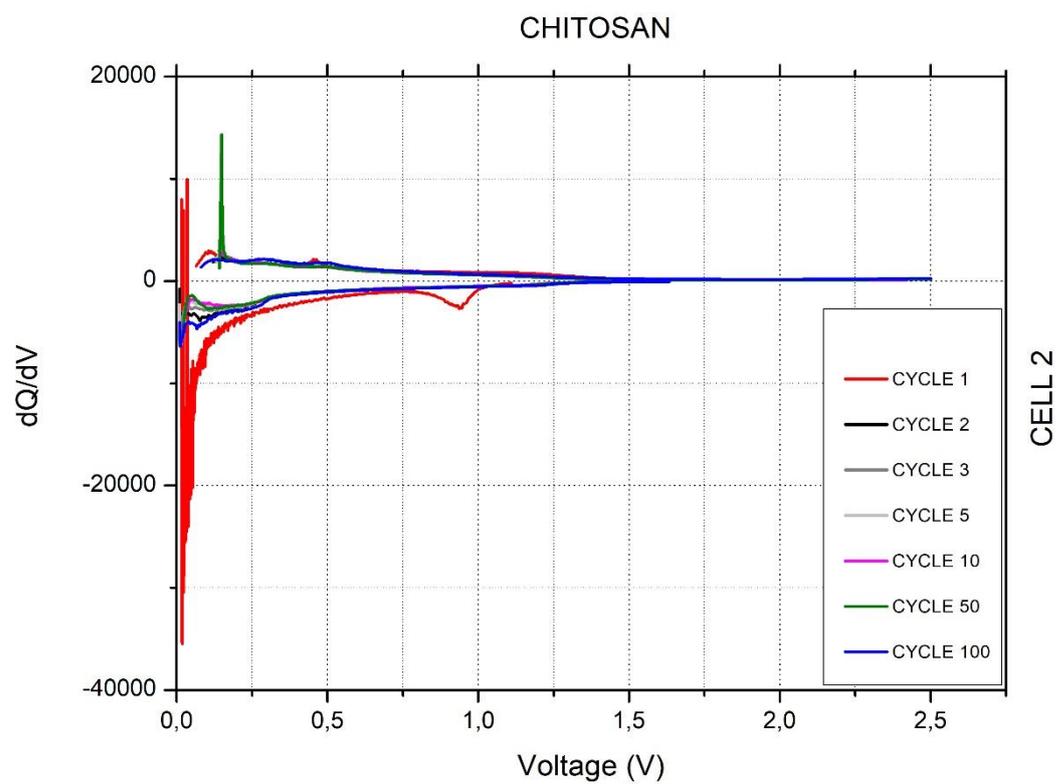
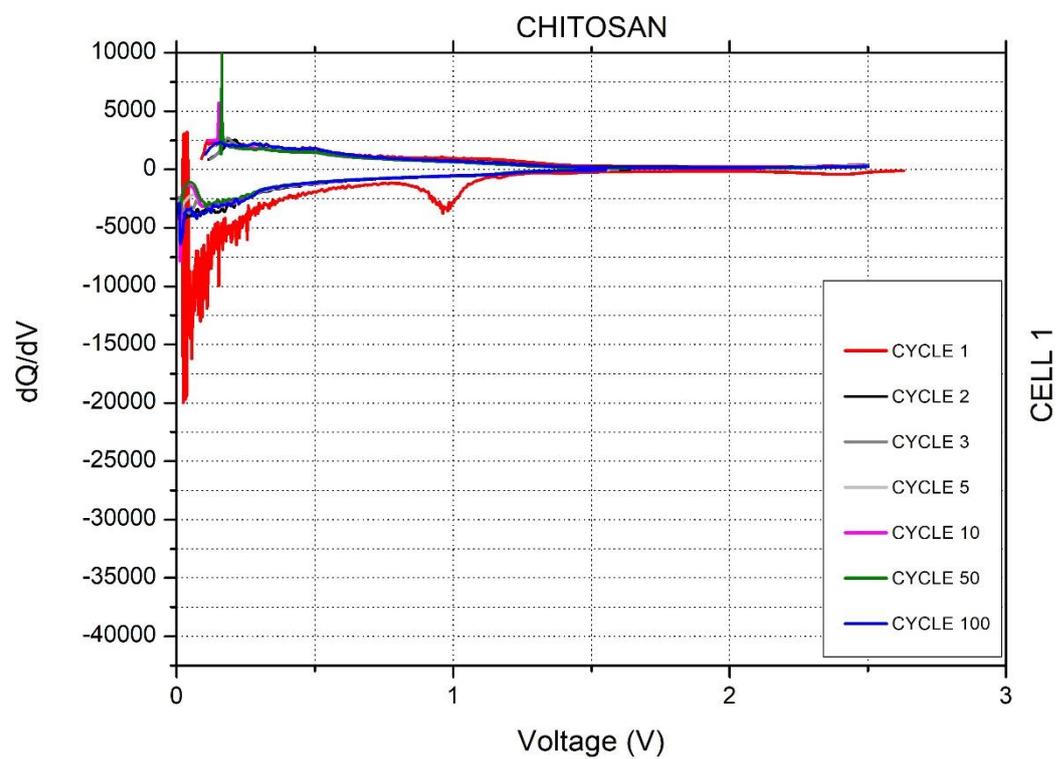


Figura 7.14 dQ/dV vs V . delle semicelle aventi chitosano come legante

7.3.3. CMC-SBR

In confronto al PVDF, il CMC/SBR possiede proprietà meccaniche migliori. Tali proprietà migliorano l'adesione e la capacità di mantenere stabili gli anodi in silicio.

Si può notare come l'andamento del profilo di capacità sia soggetto a dei rumori che impediscono di apprezzarne la linearità. Tuttavia si può notare come il trend delle celle sia quello di mantenersi circa stabile per tutta la durata del test di ciclazione, mantenendosi in un range compreso tra i 1500 mAhg^{-1} ed 1000 mAhg^{-1} . Dal grafico GC è possibile vedere questo comportamento viziato, in particolare con la curva di carica del ciclo 100, che appare molto distanziata rispetto alle altre, che invece appaiono molto più omogenee. Confrontando sul profilo di capacità il ciclo sopramenzionato si può notare come faccia parte della zona dove si presenta il rumore, e che tale andatura non si sarebbe vista se si fosse considerato un ciclo addirittura più avanzato.

Infine dai diagrammi dQ/dV vs. V si può apprezzare come in entrambe le celle i profili dei cicli successivi il primo siano piuttosto appiattiti ed uniformi. Per quando riguarda il primo ciclo si può notare come nella cella n°1 siano presenti due picchi distinti ben pronunciati, mentre nella seconda cella è presente unicamente un picco. Questo potrebbe essere sintomo di una formazione più uniforme dello strato di SEI.

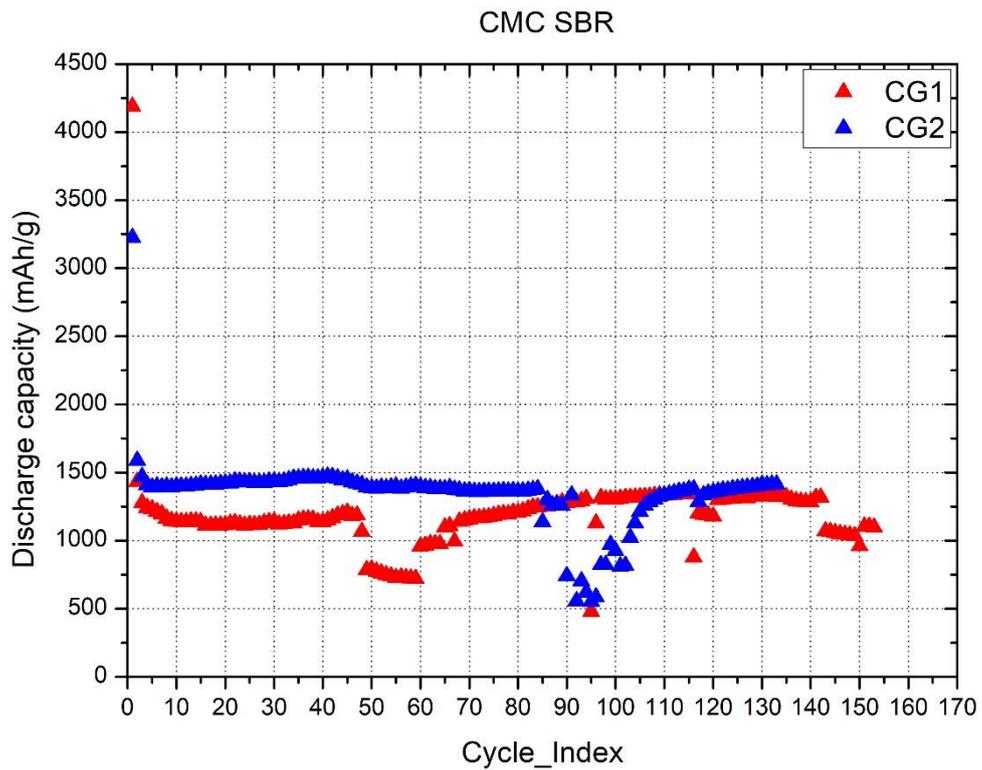


Figura 7.15 Profilo di capacità di litiazione delle semicelle aventi CMC-SBR come legante

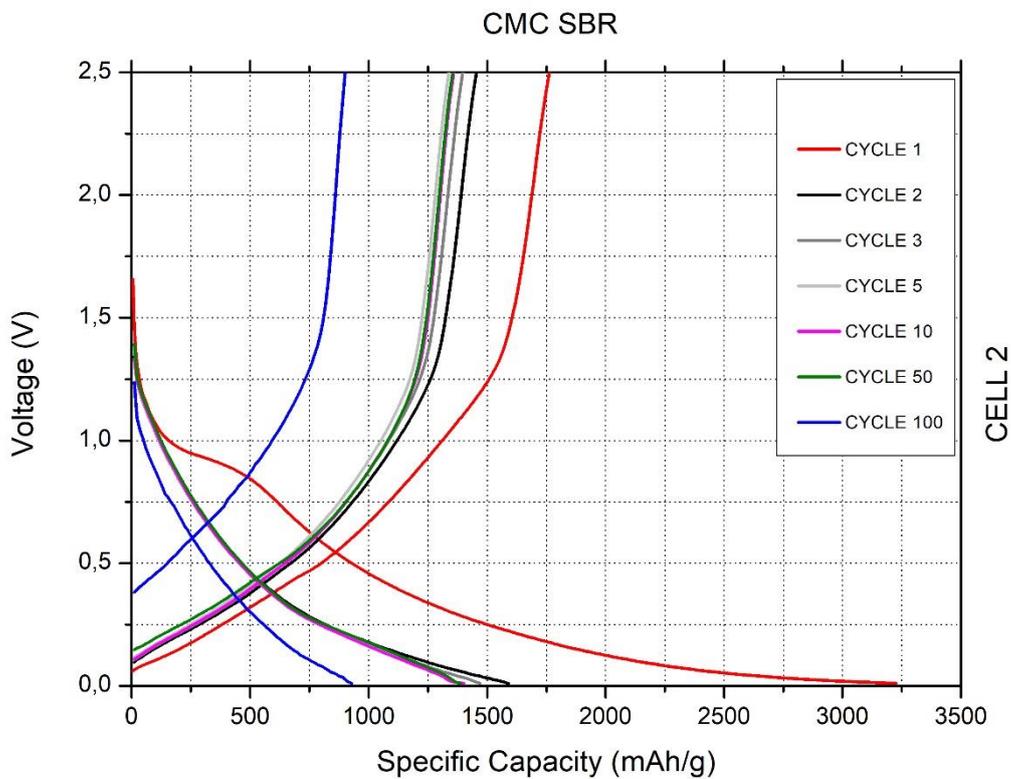


Figura 7.16 GC delle semicelle aventi CMC-SBR come legante

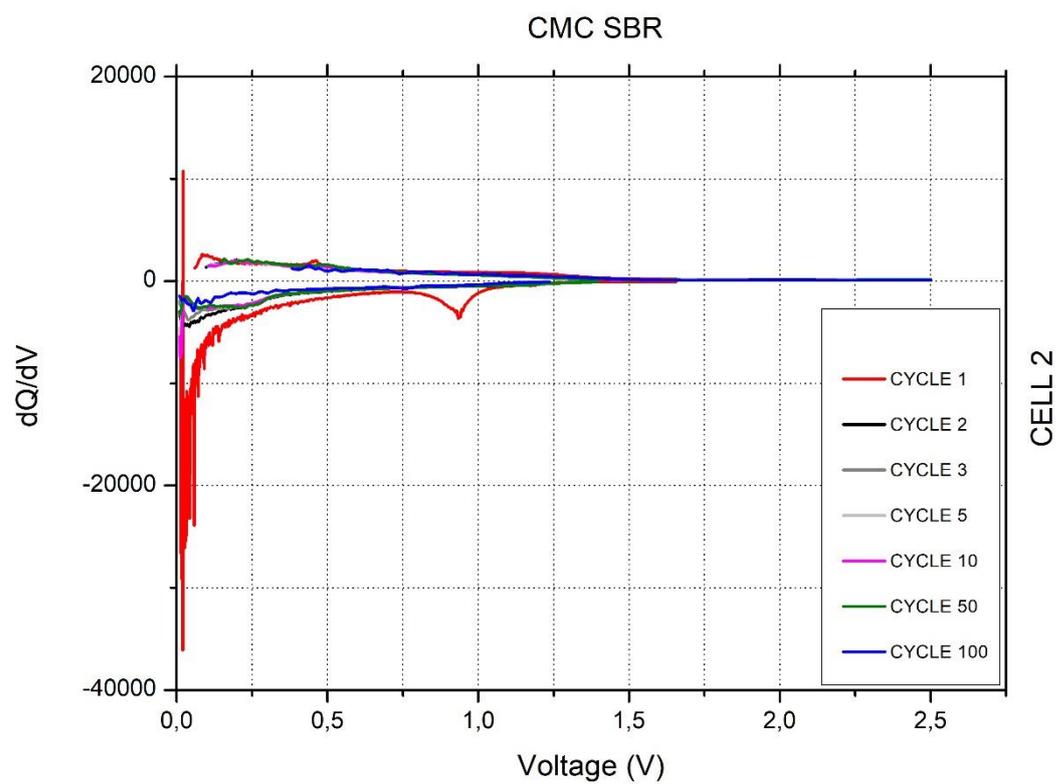
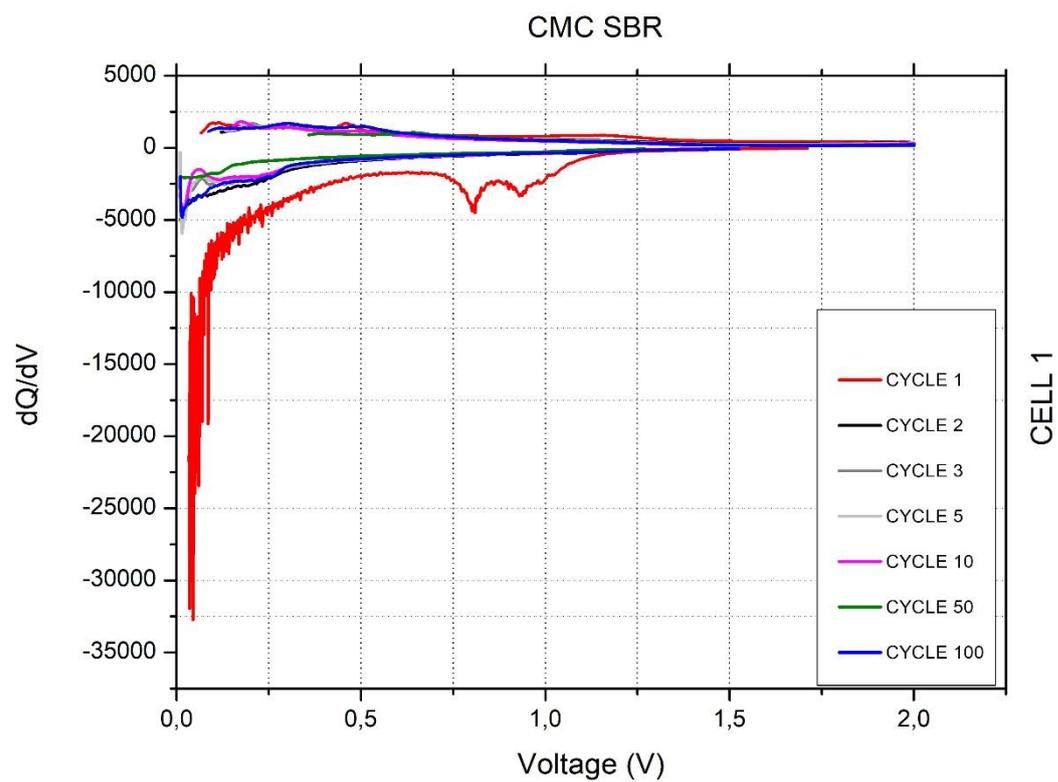


Figura 7.17 dQ/dV vs V . delle semicelle aventi CMC-SBR come legante

7.3.4. Gelatina

La gelatina è un polielettrolita anfotero altamente viscoso ed adatto per essere un aderente tra le particelle; è prodotto dall'idrolisi parziale di collagene estratto dalla pelle, ossa e tessuti connettivi di animali. Contiene gruppi ionizzabili come COOH e NH₂ che lo rendono idrofilo e sostanzialmente insolubile nei solventi organici elettrolitici comunemente utilizzati. Tra tutti i leganti presi in considerazione la gelatina è quella che ha mostrato i risultati più soddisfacenti. Le celle con gelatina come legante non solo hanno mostrato performance di ciclazione stabili per tutto il test, ma possedevano capacità specifiche comprese tra i 1500 mAhg⁻¹ ed i 2000 mAhg⁻¹. I grafici GC avvalorano questi risultati, confermando come i profili di litiazione/delitiazione siano piuttosto stabili al C-rate C/5.

I buoni risultati appena discussi farebbero intuire una formazione di un SEI non troppo spesso. Tuttavia dai diagrammi dQ/dV vs. V si può notare come i picchi in realtà siano piuttosto pronunciati, lasciando intuire che la formazione del SEI abbia prodotto delle irreversibilità tutto sommato importanti. Questo potrebbe essere spiegato ricordando la natura stessa del legante. Probabilmente l'alta viscosità della gelatina ha garantito con buona costanza l'adesione del legante con il collettore di corrente, favorendo la stabilità di ciclazione osservata.

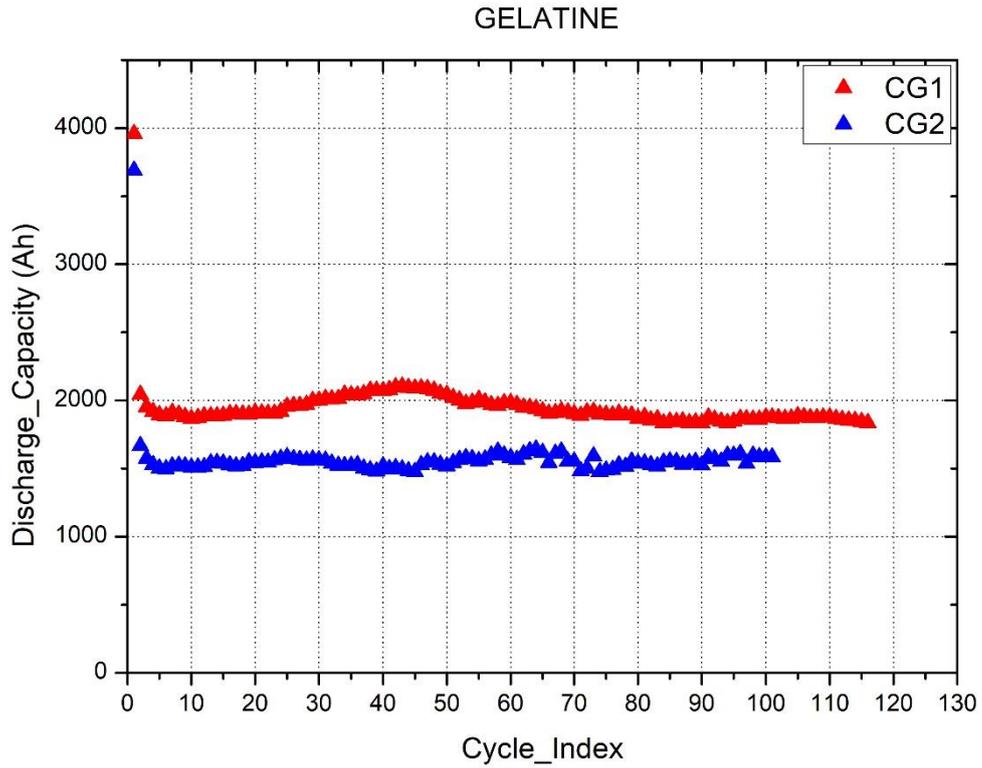


Figura 7.18 Profilo di capacità di litiazione delle semicelle aventi gelatina come legante

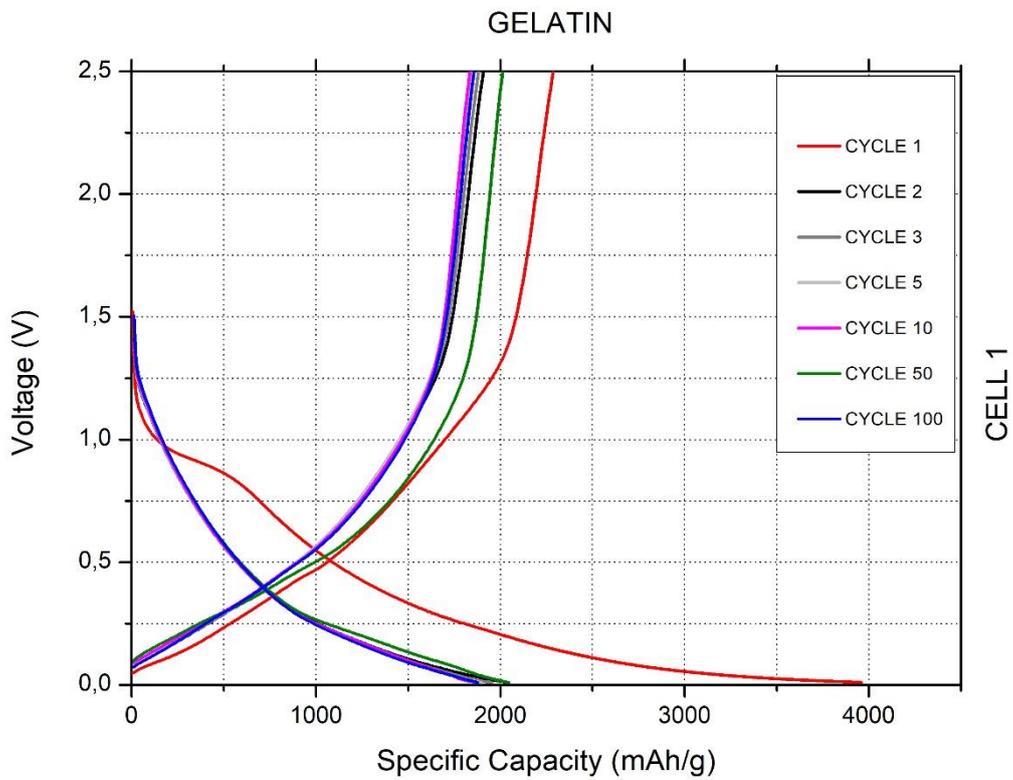


Figura 7.19 GC della semicella avente gelatina come legante

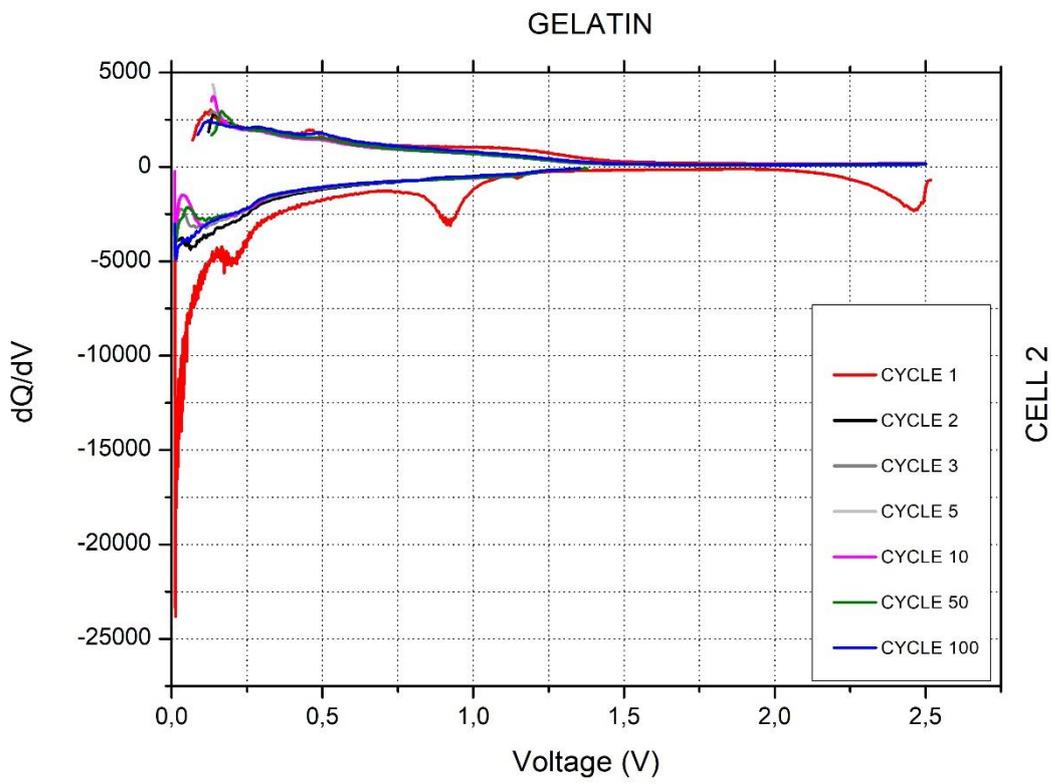
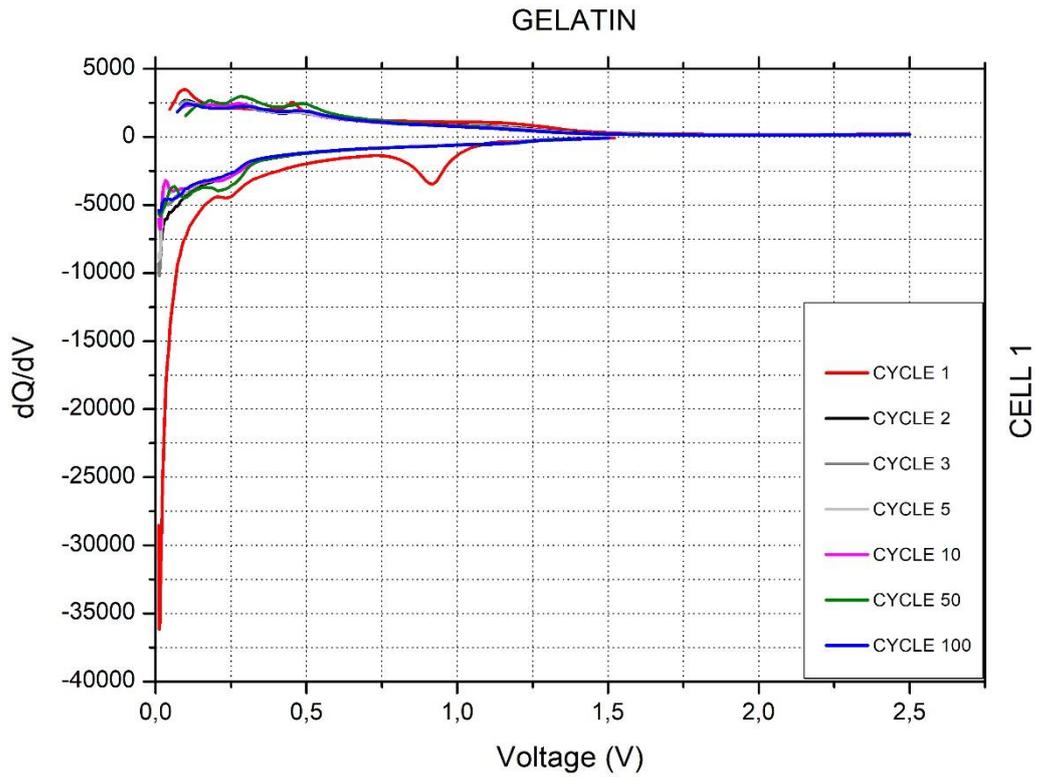


Figura 7.20 dQ/dV vs V. delle semicelle aventi gelatina come legante

7.3.5. Acido poliacrilico

Il PAA è un composto di acidi carbossilici che può formare forti legami a idrogeno. Le proprietà meccaniche del PAA prima e dopo le interazioni con l'elettrolita non cambiano di molto, mantenendo quindi una buona adesione. In generale ci si aspetta una maggiore vita operativa data la forte adesione dovuta ai legami ad idrogeno, al limitato rigonfiamento nell'elettrolita ed alla minore induttanza elettrica [99]. Dai risultati ottenuti si può dire che tale aspettativa è stata mantenuta in parte, data la diversa risposta delle celle. Nella prima cella si è visto in effetti un comportamento molto stabile, con la capacità di scarica che si è mantenuta costante sui 1500 mAhg⁻¹ per tutta la durata del test, risultato visibile anche sul corrispettivo diagramma GC. Da segnalare come le capacità specifiche misurate al primo ciclo a C/10 siano relativamente uguali e poco al di sotto i 3500 mAhg⁻¹.

Infine dai diagrammi dQ/dV vs. V si può notare come la stabilità di ciclazione influenzi la disposizione delle curve. In particolare nella prima cella i picchi presenti sono ben definiti, e dal secondo ciclo in poi seguono più o meno tutte lo stesso pattern, sovrapponendosi sia per la litiazione che per la delitiazione. Viceversa nella cella n°2 tali curve sono più irregolari. In particolare la curva corrispondente al primo ciclo appare molto diversa rispetto a quella della cella n°1.

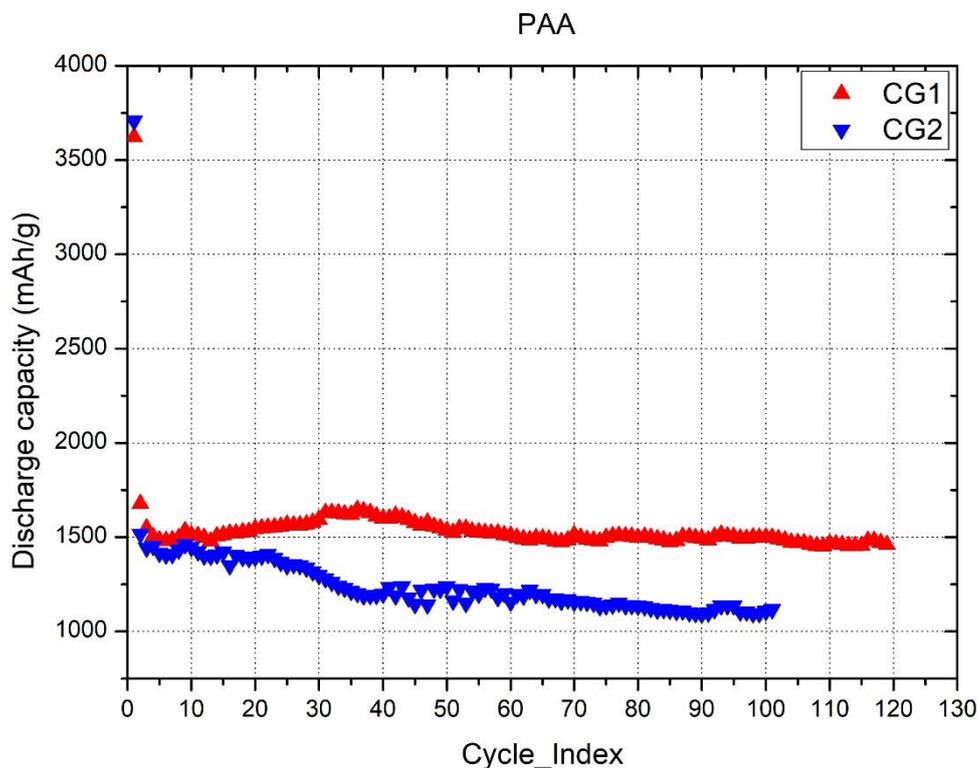


Figura 7.21 Profilo di capacità di litiazione delle semicelle aventi PAA come legante

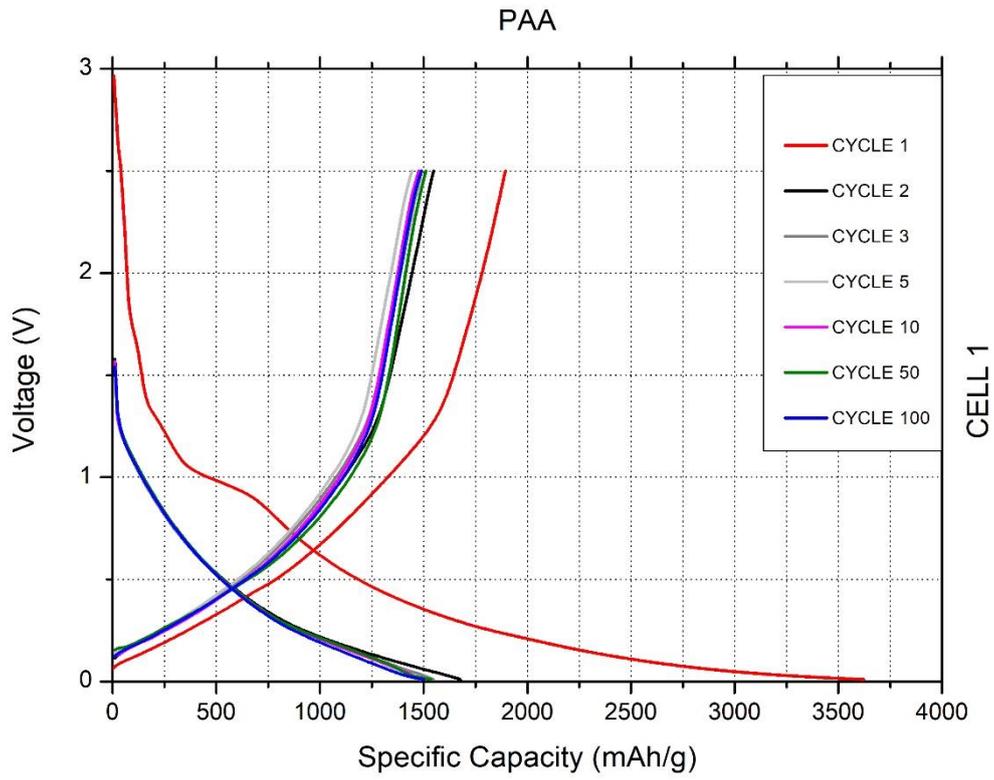


Figura 7.22 GC delle semicelle aventi PAA come legante

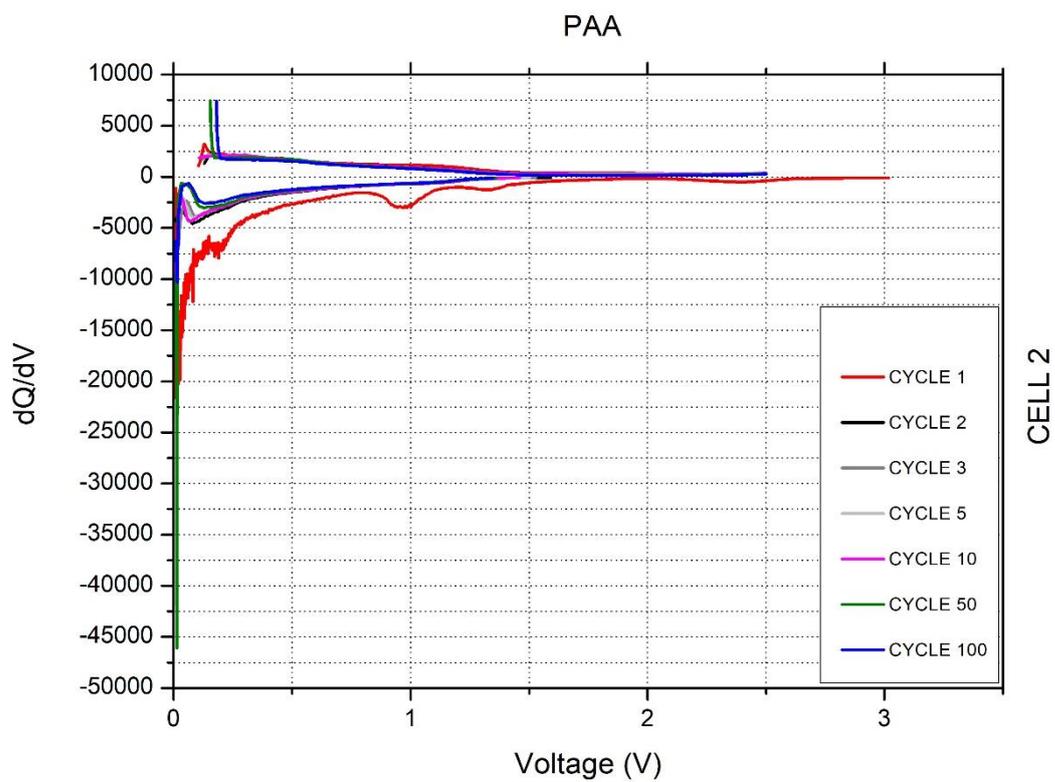
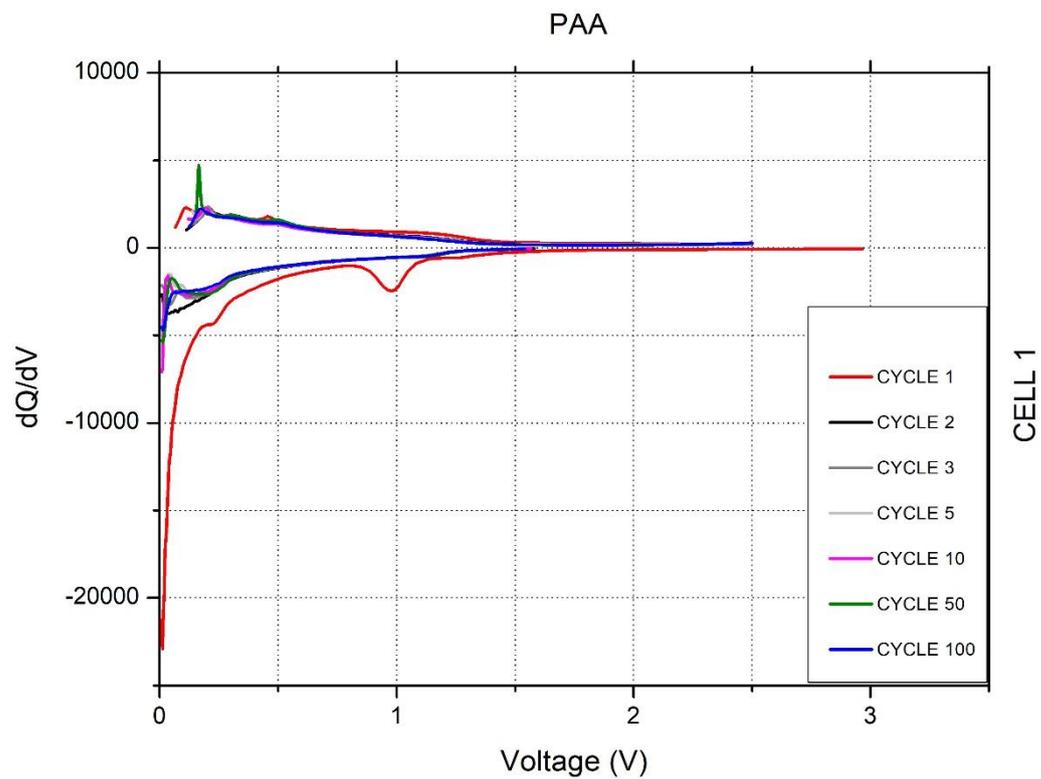


Figura 7.23 dQ/dV vs. V delle semicelle aventi PAA come legante

7.3.6. Gomma Tragacanth

La gomma tragacanth è un essudato secco, ricavato dai fusti e dai rami di alcune specie di leguminose ma può essere ottenuta anche sinteticamente. Si distingue in due frazioni principali: tragantina, che ha una catena principale acida ed è solubile in acqua; e bassorina, insolubile ma che aiuta la ritenzione idrica [100]. Tale polisaccaride è eterogeneo, complesso, dall'elevato peso molecolare ed altamente ramificato.

Dai risultati ottenuti si può notare come le celle contenenti questo legante abbiano avuto un comportamento stabile per tutta la durata del test, con capacità specifiche di scarica a C/5 che si aggirano intorno ai 1200-1500 mAhg⁻¹. Per quanto riguarda la capacità di scarica a C/10 si può notare come sia all'incirca uguale per entrambi i campioni, intorno ai 3000 mAhg⁻¹. I diagrammi GC confermano questa tendenza per entrambe le celle. I diagrammi dQ/dV vs. V invece mostrano dei picchi abbastanza pronunciati per quanto riguarda il primo ciclo di litiazione/delitiazione, indicando come il processo di formazione del SEI abbia delle irreversibilità piuttosto cospicue. Tuttavia progredendo con il numero di cicli si nota come le curve abbiano un pattern piuttosto simile in entrambe le fasi, facendo intuire come la formazione del SEI abbia sì delle irreversibilità cospicue alla sua formazione, ma che poi si mantenga all'incirca costante per tutta la durata del test. Questa affermazione potrebbe essere confermata dal comportamento costante del profilo di capacità.

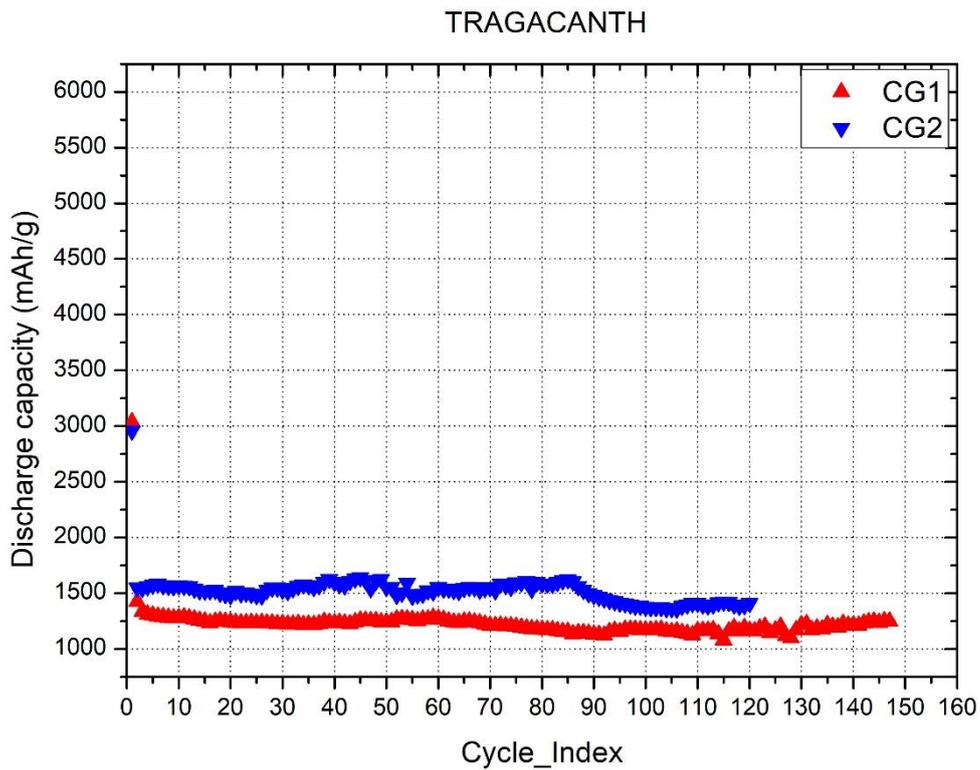


Figura 7.24 Profilo di capacità di litiazione delle semicelle aventi tragacanth come legante

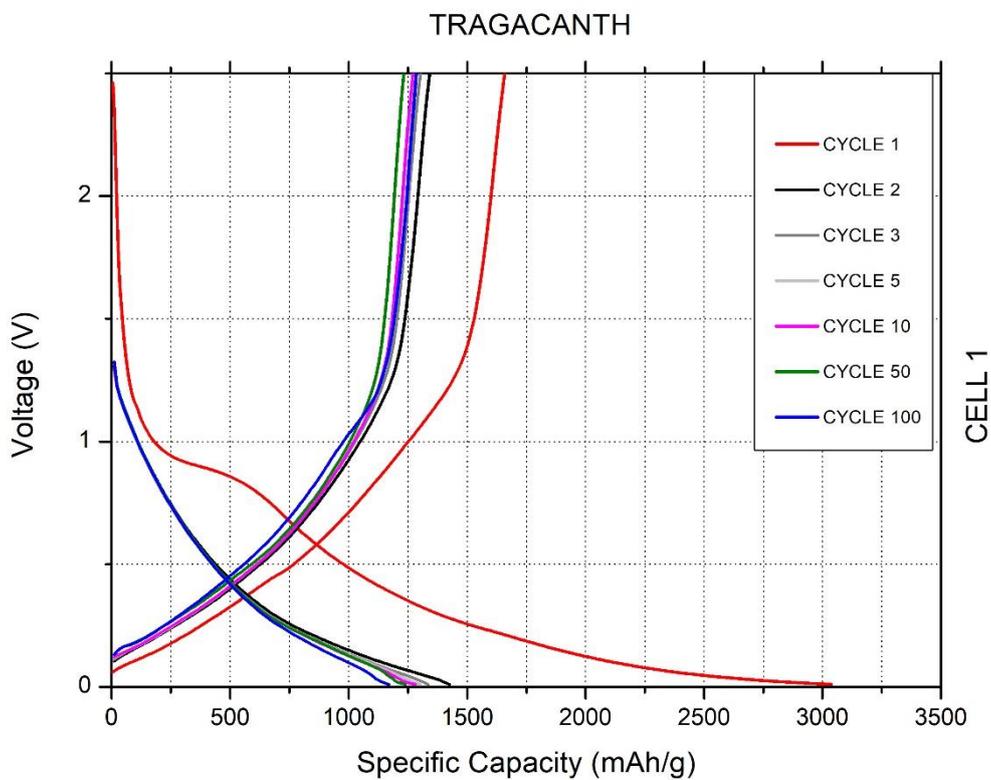


Figura 7.25 GC delle semicelle aventi tragacanth come legante

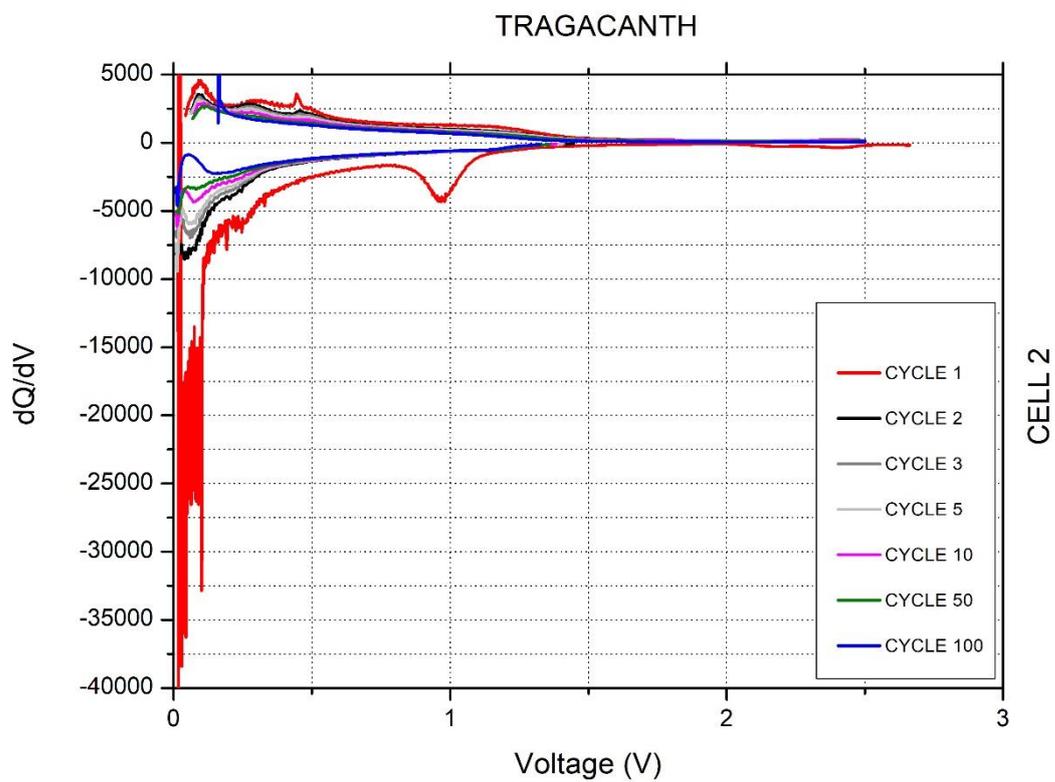
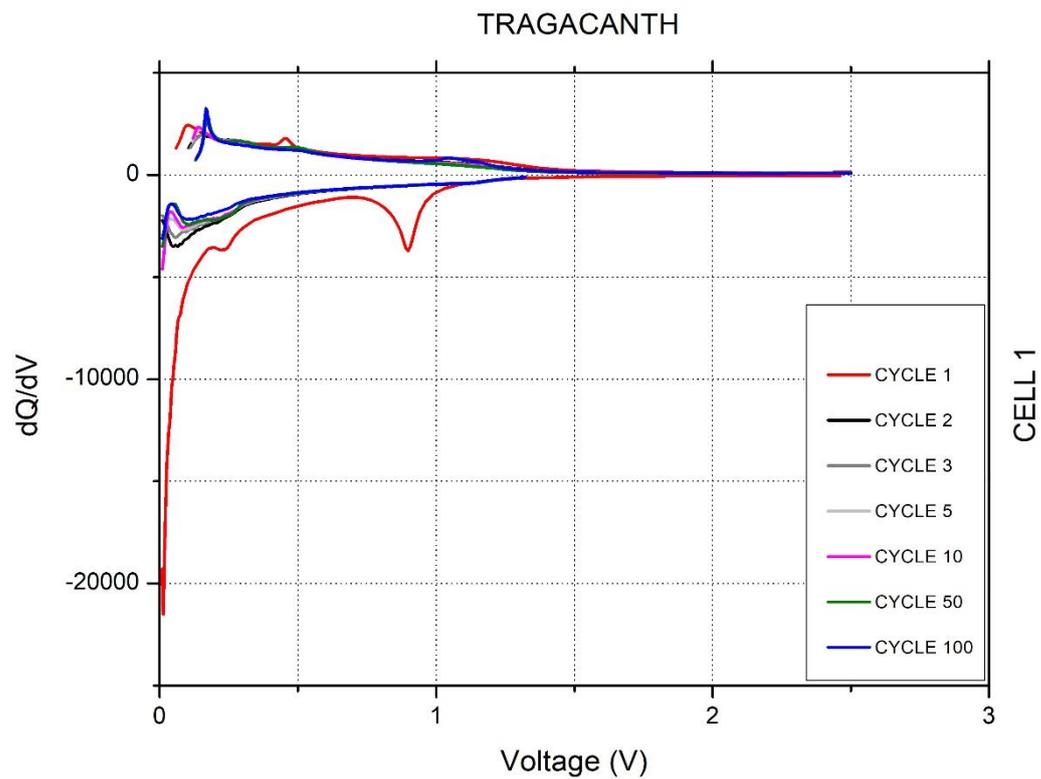


Figura 7.26 dQ/dV vs. V delle semicelle aventi tragacanth come legante

7.4. Confronto delle prestazioni

Si è infine disposto in un unico grafico il profilo di capacità in litiazione di ciascun legante utilizzato, cercando quindi di valutare quale legante si sia comportato meglio in quanto a prestazioni elettrochimiche. Da questo grafico è stato possibile formulare due considerazioni piuttosto interessanti.

- In primo luogo è possibile vedere come il più scarso tra tutti i leganti sia proprio il PVDF, che presenta un profilo di capacità inferiore a tutti i restanti leganti. Questo significa che le alternative al PVDF sono reali e ben definite, e questo potrebbe migliorare di molto la messa a punto di prototipi commercialmente vantaggiosi ed applicabili a livello industriali.
- In secondo luogo si può notare come il comportamento delle celle testate sia all'incirca stabile per tutti i cicli di litiazione/delitiazione effettuati.

Poco al di sopra del PVDF (che si mantiene sui 1000 mAhg⁻¹), sono presenti i profili delle celle contenenti alginato, PAA, Tragacanth, Chitosan e CMC-SBR. Tutte queste celle si sono mantenute su capacità specifiche nell'intorno dei 1500 mAhg⁻¹; un risultato più che soddisfacente. Tuttavia il migliore tra tutti i leganti è risultata la gelatina, che non solo è stabile ma possiede la più alta capacità specifica sia a C/10 che a C/5. Per il primo ciclo si registra infatti il valore più alto di capacità specifica, con 4000 mAhg⁻¹. Per i cicli successivi la capacità si assesta sui 2000 mAhg⁻¹, ovvero circa il doppio rispetto a quella del PVDF.

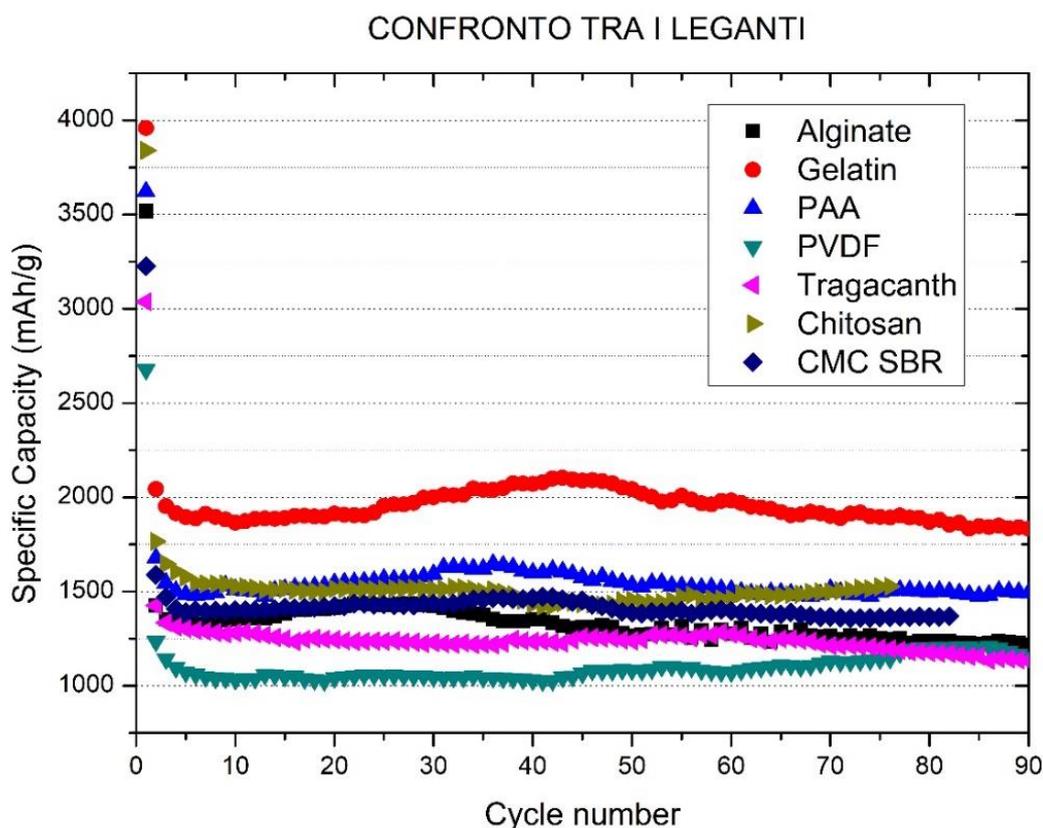


Figura 7.27 Confronto Capacità specifica/numero di cicli tra le semicelle aventi differenti leganti.

8. CONCLUSIONI

In questa esperienza di tesi si sono valutate le prestazioni elettrochimiche di anodi per celle agli ioni di litio in sostituzione dei tradizionali anodi di grafite aventi basse prestazioni e problemi relativi alla sicurezza della cella. Gli elettrodi in studio erano costituiti da nanofibre carbonizzate in silicio, messe a punto dal Gruppo di Elettrochimica del Politecnico di Torino. Con tali elettrodi sono state fabbricate delle "semicelle" (coin cell) aventi come elettrodo di lavoro l'elettrodo in studio e come contro elettrodo una lamina di Litio. Oltre allo studio sperimentale del comportamento elettrochimico dell'elettrodo, una parte importante del lavoro di tesi ha riguardato gli effetti della sostituzione del legante PVDF con altri materiali più ecosostenibili. Il PVDF (o meglio il suo soluto, l'NMC) presenta infatti delle problematiche piuttosto consistenti sia dal punto di vista ambientale che dal punto di vista dei costi.

I leganti presi in considerazione sono stati: l'alginato, il chitosano, il CMC-SBR, la gelatina, il PAA ed infine la gomma tragacanth. Tutti questi leganti sono ecosostenibili e solubili in acqua.

I risultati del lavoro sperimentale hanno messo in evidenza che:

- Gli elettrodi di lavoro, in tutte le celle prese in considerazione, indipendentemente dal legante utilizzato, hanno mostrato delle performance di molto superiori agli anodi in grafite, normalmente utilizzata a livello industriale.
- Le nanofibre carbonizzate in silicio con conglomerati di silicio e silice, fabbricati mediante la tecnica dell'elettrospinning [37], hanno rivelato notevoli vantaggi: la struttura delle nanofibre ha permesso alla cella di mantenersi stabile per tutta la durata dei test, che comprendeva almeno 100 cicli di litiazione/delitiazione. Le dimensioni in scala nanodimensionale e la carbonizzazione hanno efficacemente attutito l'impatto dell'espansione/costrizione delle particelle di silicio durante la litiazione/delitiazione, ed i conglomerati in silicio e silice hanno aumentato la capacità specifica del materiale attivo.
- La tecnica utilizzata è relativamente a basso costo se rapportata ad una produzione massiccia, garantendo allo stesso tempo modularità e semplicità nella fase di produzione. Inoltre sono utilizzati materiali completamente ecosostenibili e dal basso impatto ambientale.
- Tutti i leganti solubili in acqua presi in considerazione hanno evidenziato prestazioni elettrochimiche migliori del PVDF. Gli elettrodi con alginato, chitosano, CMC-SBR, PAA e gomma tragacanth si sono infatti mantenuti stabili ed hanno inoltre dimostrato una capacità specifica di circa 1500 mAhg⁻¹.
- Il risultato migliore è stato ottenuto con gli elettrodi aventi la gelatina come legante. Questo composto derivato da animali ed a basso costo si è infatti dimostrato stabile per entrambi i campioni presi in considerazione e la capacità specifica misurata era al migliore dei risultati di 2000 mAhg⁻¹, circa il doppio rispetto a quella degli elettrodi con PVDF.

Alla luce dei risultati ottenuti appare quindi possibile la sostituzione a livello industriale, nelle celle a ioni di litio, dell'anodo di grafite con un anodo a base di silicio e la cui massa è tenuta insieme da un legante solubile in soluzione acquosa che non presenta problemi di tossicità come quello utilizzato attualmente nella pratica industriale.

La ricerca in questo ambito continua con l'ottimizzazione delle condizioni sperimentali e con la applicazione dell'anodo studiato ad una cella a ioni di litio completa.

Lista dei simboli

Simbolo	Grandezza	Unità di misura
ΔG^0	Variazione energia libera di Gibbs	J
F	Costante di Faraday	C
E	Forza elettromotrice	V
N	n° di elettroni	-
T	Temperatura	K
a	Attività	-
μ_x	Potenziale elettrochimico	V
V_{OC}	Tensione di circuito aperto	V
W_S	Energia teorica specifica	Wh/kg
m_i	Coefficiente stechiometrico	-
M_i	Peso molecolare	u
W_{vol}	Densità energetica teorica	Wh/dm ³
P_S	Potenza teorica specifica	Wh/kg
Q	Capacità specifica	mAhg ⁻¹
I	Intensità di corrente	A
V	Tensione	V
ξ_j	Coefficiente di utilizzazione	-
Y	Efficienza di carica	%

Lista degli acronimi

Acronimo	Significato
PVDF	Poli(vinilidene fluoruro)
NMP	N-methyl-2-pyrrolidone
CMC	Carbossimetil-cellulosa
SBR	Gomma styrene-butadiene
PAA	Acido poliacrilico
DMF	Dimetilformaldeide
PAN	Poliacrilico nitrile
EC	Etilene carbonato
DMC	Dimetilcarbonato
VC	Vinilcarbonato
LiPF ₆	Litio esafluorofosfato
DOD	Profondità di scarica
CE	Efficienza coulombica
SEI	Interfaccia solida elettrolitica
SiCNF	Nanofibre carbonizzate in silicio
LIB	Batterie a ioni di litio

Bibliografia

- [1] J.-M. T. M. Armand, «Building better batteries,» *Nature*, vol. 451, pp. 652-657, 2008.
- [2] T. J. M. C. W. e. a. B. A. Boukamp, «All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128, p. 725, 1981.
- [3] K. W. E. R. L. T. L. J. K. a. J. L. Y. Beaulieu, «Colossal reversible volume changes in lithium alloys,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, n. 9, pp. A137-A140, 2001.
- [4] B. L. J. Z. G. C. K. Z. H. L. X. H. a. L. C. Fei Luo, «Review—Nano-Silicon/Carbon Composite Anode Materials,» *Journal of The Electrochemical Society* 162, pp. A2509-A2528, 2015.
- [5] T. A. M. M. J. T. J.S. Bridel, «Chem. Mater.,» vol. 22, p. 1229, 2010.
- [6] J. Li, D. Le, P. P. Ferguson e J. R. Dahn, «Electrochim. Acta,» vol. 55, p. 2991, 2010.
- [7] B. Lestriez, «C. R. Chim.,» vol. 1341, p. 13, 2010.
- [8] B. Z. A. M. B. H. Z. M. R. B. I. L. a. G. Y. I. Kovalenko, *Science*, n. 334, p. 75–79, 2011.
- [9] S. H. L. M. C. J. K. a. Y. L. C. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, n. 8, p. 2658–2665, 2016.
- [10] a. D. J. S. Nitin Kumar, «Interface-Induced Renormalization of Electrolyte Energy Levels in Magnesium Batteries,» *J. Phys. Chem. Lett.*
- [11] N. K. e. J. Maier, *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2664-2680, 2009.
- [12] R. Franklin, *Proc. R. Soc (Lond)*, vol. A209, p. 196, 1951.
- [13] D. N. e A. Herold, *C.R. Acad. Sci.*, vol. C286, p. 373, 1969.
- [14] C. Sole, N. E. e D. a. L. J. Hardwick, «In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite,» *Faraday Discuss*, vol. 172, pp. 223-237, 2014.
- [15] J. M. T. a. M. Armand, *Nature*, n. 414, pp. 359-367, 2001.
- [16] S. B. M. M. K. E. J.-C. J. a. J.-M. T. D. Larcher, *J. Mater. Chem*, n. 17, p. 3759–3772, 2007.
- [17] M. O. a. L. Krause, *J. Electrochem. Soc*, n. 154, p. A103–A108., 2007.
- [18] B. L. J. Z. G. C. K. Z. H. L. X. H. L. C. Fei Luo, «Review-Nano-Silicon/Carbon Composite Anode Materials Toward Practical Application for Next Generation Li-ion batteries,» *J. of Electrochemical Society*, p. 2512, 2015.
- [19] H. P. G. L. K. M. X. F. Z. R. A. H. a. Y. C. C. K. Chan, *Nat. Nanotechnol*, n. 3, pp. 31-35, 2008.
- [20] D. L. M. M. B. S. a. J.-M. T. S. D. Beattie, *J. Electrochem. Soc*, n. 155, p. A158–A163, 2008.

- [21] Q. W. , J. L. , X. X. , A. L. , W. L. , B. W. S. , J. W. X. Su, *Adv. Energy Mater*, n. 4, p. 1300882, 2014.
- [22] L. W. , Y. G. Y. Yin, *Chin. Sci. Bull*, n. 57, p. 4104, 2012.
- [23] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus*, n. 30, p. 118, 2009.
- [24] X. H. , L. C. , G. Z. , Z. Z. , D. Y. , Y. J. M. N. P. H. Li, *Solid State Ionics*, n. 135, p. 181, 2000.
- [25] L. C. M. Obrovac, *Electrochem. Solid-State Lett.*, n. 153, p. A2314, 2004.
- [26] J. D. J. Li, *J. Electrochem. Soc.*, n. 154, p. A156, 2007.
- [27] Q. H. L. L. S. Maziar Ashuri, «Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter,» *Royal Society of Chemistry*, pp. 75-76, 2015.
- [28] L. M. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.*, 2007.
- [29] Y. J. N. J. D. Y. M. C. P. Limthongkul, *J. Power Sources*, 2003.
- [30] Z. L. J. Z. M. M. H.-W. L. W. Z. Y. C. N. Liu, *Nat. Nanotechnol.*, pp. 187-192, 2014.
- [31] H. P. G. L. K. M. X. F. Z. R. A. H. Y. C. C. K. Chan, *Nat. Nanotechnol.*, pp. 31-35, 2008.
- [32] M. G. H. P. J. W. Y. L. D. Wang, *J. Power Sources*, pp. 190-199, 2014.
- [33] A. F. K. J. Z. X. H. Y. C. N. M. N. F. S. L. T. L. J. G. L. H. J. Wan, *J. Mater. Chem. A*, pp. 6051-6057, 2014.
- [34] M. K. J. J. K. K. J. K. S. A. Y. C. J. C. M.H. Park, *Nano Lett.*, pp. 3844-3847, 2009.
- [35] G. C. J. C. I. R. Y. Y. M. M. S. L. A. J. Y. Y. L. H. Y. C. H. Wu, *Nat. Nanotechnol.*, pp. 310-315, 2012.
- [36] Y. L. B. K. J. S. J. C. T. Hwang, *Nano Lett.*, pp. 802-807, 2011/12.
- [37] G. Z. N. L. T. J. C. Y. Y. a. Y. C. H. Wu, *Nano Lett.*, n. 12, pp. 904-909, 2012.
- [38] S. Z. Y. L. J. Z. R. L. a. T. J. Z. Du, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 11636–11641, 2012.
- [39] S.-B. S. K.-M. P. J.-H. S. S.-H. L.-S. C. K.-H. O. a. W.-R. Y. B.-S. Lee, *J. Power Sources*, n. 206, pp. 267-273, 2012.
- [40] Z. G. W. Y. D. S. H. W. M. Y. N. W. W.R. Liu, «Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive,» *J. Power Sources* 140, pp. 139-144, 2005.
- [41] Z. G. J. W. J. C. P. M. S. N. L. Z. H. L. S.Y. Chew, «Novel nano-silicon/polypyrrole composites for lithium storage,» *Electrochem. Commun.* 9(5), p. 941–946, 2007.
- [42] Y. Y. L. W. Y. G. X. Zhou, «Self-assembled nanonocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium ion batteries,» *Adv. Energy Mater.* 2(9), p. 1086–1090, 2012.

- [43] J. C. F. W. Z. S. X. X. Y.G. Zhou, «A facile approach to the synthesis of highly electroactive Pt nanoparticles on graphene as an anode catalyst for direct methanol fuel cells.,» *Chem. Commun.* 46, p. 5951–5953, 2010.
- [44] J. W. M. C. H. L. J. S. S. D. S.L. Chou, «Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite,» *Electrochem. Commun.* 12(2), p. 303–306, 2010.
- [45] C. H. M. K. H. K. X. Zhao, «In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries,» *Adv. Energy Mater.* 1(6), p. 1079–1084, 2011.
- [46] Z. L. J. Z. M. M. H. L. W. Z. Y. C. N. Liu, «A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes.,» *Nat. Nanotechnol.* 9(3), p. 187–192, 2014.
- [47] Z. C. A. H. Delong Ma, «Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review,» *Nano-Micro Lett.* , p. 347–358, 2014.
- [48] X. M. G. J. M. L. J. X. J. L. J. L. D. Chen, «Reversible lithium-ion storage in silver-treated nanoscale hollow porous silicon particles,» *Angew. Chem. Int. Ed.* 51(10), p. 2409–2413, 2012.
- [49] G.-T. K. D. B. K. R. E. P. R. M. M. W. S. P. A. Moretti, *J. Power Sources* 221, pp. 419-426, 2013.
- [50] Z. L. F. P. A. A. C. G. P. B. Y. Ren, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, pp. 2164-2167, 2012.
- [51] J. A. K. L. I. S. A. Mahmoud, *Electrochim. Acta* 93, pp. 163-172, 2013.
- [52] L. C. Y.-G. W. C.-X. W. R.-C. C. Y.-Y. X. G.-N. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 23, pp. 163-172, 2013.
- [53] X.-M. L. H. Y. X.-D. S. J. Wang, *J. Alloys Compd.* 509, pp. 712-718, 2011.
- [54] P. M. K. R. M. S. J. T. A. S. A.S. Prakash, *Chem. Mater.* 22, pp. 2857-2863, 2010.
- [55] E. U. X. Z. G. C. L. Shen, *Adv. Mater.* 24, pp. 6502-6506, 2012.
- [56] I. B. Y. S. K. A. Z. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 23, pp. 959-969, 2013.
- [57] E. P. E. B. S. M. S. M. W. S. P. D.Bresser, *J. Power Sources* 206, pp. A59-A62, 2012.
- [58] Y.-J. K. H. L. S.-J. Park, *J. Power Sources* 196, pp. 5133-5137, 2011.
- [59] F. T. D.W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 1976, n. 123 (7), p. 960.
- [60] M. Whittingham, *Science* 192, p. 1126, 1976.
- [61] K. Mizushima, *Mater. Res. Bull.* 15 (6), p. 783, 1980.
- [62] A. D. Pasquier, *J. Power Sources* 115 (1) (2003) 171., vol. 1, n. 115, p. 171, 2003.
- [63] N. Williard, *Energies* 6, p. 4682, 2013.
- [64] N. K. P. Kalyani, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2005.
- [65] e. a. I. Bloom, «*J. Power Sources* 124 (2),» p. 538, 2003.

- [66] S. M. G. Ceder, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (11), p. 550, 1999.
- [67] e. a. M.M. Thackeray, *J. Mater. Chem.* 17 (30), p. 1, 1997.
- [68] M. Thackeray, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (12), p. 3347, 1999.
- [69] e. a. Y. L. Ding, «*Adv. Funct. Mater.* 21,» p. 348, 2011.
- [70] e. a. E. Rossen, *Solid State Ionics* 57 (3-4), p. 311, 1992.
- [71] T. O. Y. Yabuuchi, *J. Power Sources* 119-121, p. 171, 2003.
- [72] E. R. D. Doughty, *Electrochem. Soc. Interface* 21 (2), p. 35, 2012.
- [73] e. a. S.-Y. Chung, *Nat. Mater.* 1 (2), n. 1, p. 23, 2002.
- [74] e. a. N. Recham, *Nat. Mater.* 9 (1), p. 68, 2010.
- [75] e. a. J. Barker, *J. Electrochem. Soc.* 150 (10), p. A1394, 2003.
- [76] F. W. J. T. L. G. Y. Naoki Nitta, «Li-ion batteries materials: present and future,» *Materials Today*, n. 5, p. 254, 2015.
- [77] J. R. Dahn, U. von Sacken e R. Fong, «Extended Abstracts of the 178th Electrochemical Society Meeting,» in *Electrochemical Society: Pennington NJ, Seattle WA, Oct. 14-19, 1990;*
- [78] K. Xu, *Chem. Rev.* 104, pp. 4303-4418, 2004.
- [79] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda e Kojiya, *S. Electrochim. Acta*, vol. 43, p. 1177, 1998.
- [80] G. Pistoia, M. de Rossi e B. Scrosati, «Study of the Behavior of Ethylene Carbonate as A Nonaqueous Battery Solvent. J,» . *Electrochem. Soc.*, Vol. %1 di %2117,, pp. 500-502, 1970,.
- [81] D. Guyomard e J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. %1 di %2140, , p. 3071., 1993.
- [82] J. T. Dudley, D. P. Wilkinson, G. Thomas, R. LeVae, S. Woo, H. Blom, C. Horvath, M. W. Juzkow, B. Denis, P. Juric, P. Aghakian e J. R. Dahn, *J. Power Sources* , 1991.
- [83] R. Jasinski e S. Carroll, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, p. 218, 1970.
- [84] G. J. Methlie.U.S. Patent Brevetto 3,415,687, 1968.
- [85] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch e R. J. Atanasoski, *Power Sources* , vol. 68, p. 320, 1997.
- [86] A. D., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, p. 906, 1989.
- [87] J. B. Goodenough e Y. Kim, *Chem. Mater.*, Vol. %1 di %222,, p. 587, 2010.
- [88] S. L. U. P. a. Y. M. C. J. H. Lee, *J. Power Sources*, 147, p. 249, 2005.
- [89] D. G. G. A. V. E. E. Peled, *Electrochim. Acta*, vol. 40, p. 2197, 1995.

- [90] D. Aurbach, *J. Power Sources*, vol. 89, p. 206, 2000.
- [91] J. Yoon, D. X. Oh, C. Jo, J. Lee e D. S. Hwang, «Improvement of Desolvation and Resilience of Alginate Binders for Si-based Anodes in a Lithium Ion Battery by Calcium-mediated Cross-linking.,» *Phys. Chem.*, vol. 16, p. 25628–25635., 2014.
- [92] J. W. e. a. Choi, *Nano Lett.*, vol. 10, p. 1409, 2010.
- [93] [Online]. Available: <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/engineering-plastics/pvdf.aspx>.
- [94] A. Fedorkova, R. Orinakova, A. Orinak, I. Talian, A. Heile, H. D. Wiemhofer, K. D. e A. H. F., *J. Power Sources*, vol. 195, p. 3907, 2010.
- [95] «Commission Directive 2009/2/EC 31st Adaptation to Technical Progress to the Dangerous Substances Directive.,» *Official Journal of the European Union*, vol. L11/15., n. Annex 1 of the Dangerous Substances Directive (67/548/EEC),, 2009.
- [96] H. Maleki, G. Deng, I. Kerzhner-Haller, A. Anani e J. Howard, «Thermal stability studies of binder materials in anodes for lithium-ion batteries.,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, p. 4470–4475, 2000.
- [97] S. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini e M. Winter, «Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries.,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, p. A320–A325., 2010.
- [98] H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, V. C. e P. Novak, *J. Power Sources*, vol. 161, pp. 617-622, 2006.
- [99] J. W. C. A. C. Tae-woo Kwon, «The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes.,» *Royal Society of Chemistry*, 2017.
- [100] R. Khajavi e S. Hossein Mossavi Pourgharbi, «Gum Tragacanth Fibers from Astragalus gummifer Species: Effects of Influencing Factors on Mechanical Properties of Fibers.,» *Journal of Applied Sciences*, vol. 7, pp. 2861-2865, 2007.
- [101] «Direttiva 2008/84/CE della Commissione.,» 27 agosto 2008.
- [102] N. D. D. M. N. D. J. G. P. M. P. S. B. L. D. G. Y. Oumelall, «The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries.,» *J. Mater. Chem./21*, pp. 6201-6208, 2011.
- [103] H. P. G. L. K. M. X. Z. R. H. Y. C. C.K. Chan, «High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires.,» *Nat. Technol.* 3, pp. 31-35, 2008.
- [104] G. C. J. C. I. R. Y. Y. M. M. S. L. A. J. Y. Y. L. H. Y. C. H. Wu, «Stable cycling of double walled-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control.,» *Nat. Nanotechnol.* 7, pp. 310-315, 2012.
- [105] B. M. M. D. L. E. L. A. S. M. M. Y. C. D. Aurbach, *J. Power Sources*, 81, p. 95, 1999.
- [106] L. H. M. Y. C. L. H. X. L. Guifeng, «*J. Power Sources*, 104.,» p. 190, 2002.

- [107] A. v. D. V. S. S.-P. Kim, *J. Power Sources*, 196, p. 8590, 2011.
- [108] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, 126, p. 2047, 1979.
- [109] M. Z. Q. ,. X. Y. H. ,. Z. L. Y. M. Q. Li, *Electrochim. Acta*, n. 54, p. 4506, 2009.
- [110] Y. T. ,. B. M. ,. E. M. ,. E. Z. ,. L. A. ,. J. S. G. ,. H. J. K. D. Aurbach, *Electrochim. Acta*, n. 50, p. 247, 2004.
- [111] S. J. ,. G. K. ,. S. P. ,. M. W. ,. M. S. G. A. ,. R. M. ,. D. M. ,. V. B. A. Balducci, *J. Power Sources*, n. 196, p. 9719 , 2011.
- [112] F. A. S. ,. P. B. B. J. M. Martinez de la Hoz, *J. Phys. Chem.*, n. 119, p. 7060, 2015.
- [113] B. Z. I. K. B. H. Z. M. R. B. C. H. T. F. I. L. G. Y. A. Magasinski, «Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid,» *ACS Appl. Mater. Inter.* 2, pp. 3004-3010, 2010.
- [114] B. Z. A. M. B. H. Z. M. R. B. I. L. G. Y. I. Kovalenko, «A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries,» *Science* 334, pp. 75-79, 2011.
- [115] Q. W. J. L. X. X. A. L. W. L. B. W. S. J. W. Xin Su, «Silicon based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review,» *Adv. En. Mat.* 4, 2014.
- [116] Y.-I. J. N. D. Y.-M. C. P. Limthongkul, *Acta Mater.* 51, p. 1103, 2013.
- [117] R. R. A. B. G. C. R. T. F. C. R. M. F. N. F. Maroni a, «Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications,» *J. of Power Sources* 269, pp. 873-882, 2014.
- [118] S. B. M. A. D. M. S. N. P. D. V. Roberto Nasi, *Anodi ecocompatibili per batterie litio-ione*, 2016.
- [119] Q. Q. Z. L. S. M. Z. L. Z. H. Chai L, «2013,» *Electrochim Acta*, n. 105, p. 378–383.
- [120] J. Goodenough e Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.*, vol. 22, 2010, p. 587–603.
- [121] S. O. E. T. V. G. M. R. M. L. Terranova, *J. Power Sources*, pp. 167-177, 2014.
- [122] E. M. F. D. A. E. D. F. R. Z. C. C. S. Goriparti, «Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,» *J. of Power Sources* 257, pp. 426-428, 2014.
- [123] e. a. J.R. Dahn, *Solid State Ionics* 69, p. 265, 1994.
- [124] *. Y. P. J.-Z. W. H.-K. L. a. S.-X. D. Shu-Lei Chou, «Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries,» *Royal Society of Chemistry*, 2014.
- [125] M.-H. Y. H.-C. W. S. M. C. Wei-Ren Liu, «Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2), pp. A101-A103, 2005.
- [126] N. Penazzi, *Electrochemical Power Sources, Basic concepts*, Appunti Politecnico di Torino.

- [127] H. H. B. Z. M. K. A. R. I. R. Y. M. O. & C. S. O. Zachary Favors, «Towards Scalable Binderless Electrodes: Carbon Coated Silicon Nanofiber Paper via Mg Reduction of Electrospun SiO₂ Nanofibers,» *Nature*, 2015.
- [128] C. H. M. K. H. K. X. Zhao, «In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries,» *Adv. Energy Mater.* 1(6), p. 1079–1084, 2011.
- [129] Z. L. J. Z. M. M. H. L. W. Z. Y. C. N. Liu, «A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume change lithium battery anodes,» *Nat. Nanotechnol.* 9(3), p. 187–192, 2014.
- [130] E. M. F. D. A. E. D. F. R. P. Z. C. C. Subrahmanyam Goriparti, «Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, n. 257, pp. 421-443, 2014.
- [131] K. Xu, «Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries.,» *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4303- 4418, 2004.

Ringraziamenti

Un sentito grazie ai miei genitori Paola e Sandro, che mi hanno dato la possibilità di crearmi un futuro. Un grazie speciale per il vostro amore ma soprattutto per la vostra pazienza.

Grazie alle mie sorelle, Anna e Angelica, che sono la mia forza e la mia ispirazione, nonché aspirazione.

Grazie a zia Renata e a Fabrizio; ai nonni Irene, Giepe e Domenica, per il loro amore e supporto incondizionato.

Un grazie sentito alla professoressa Bodoardo, ai dottori Zubair e Versaci ed infine al professor Penazzi, per la loro disponibilità e cortesia e per avermi dato la possibilità di affrontare questa tesi.

Infine grazie agli amici di una vita: Lore, Lurans, Massi, Matia, Geno e a tutti i ragazzi di paese, senza i quali oggi non sarei quello che sono.