POLITECNICO DI TORINO Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare



Tesi di Laurea Magistrale

Analisi ed ottimizzazione di catodi privi di cobalto per batterie litio-ione di nuova generazione

Relatori: Prof. Federico Bella Prof. Daniele Versaci

Candidato: Antonio Campanale

Anno accademico 2022 - 2023 Sessione di Laurea Marzo 2023

"Jive a gioca' a pallone 'ncoppa 'e quartiere Ma chilli tempi so' fernuti, tu si cagnato A verità è che si cresciuto che ce vuò fa' A signora 're pizze fritte nun ce sta cchiù".

Ringrazio i miei due relatori di tesi e i miei due dottorandi di fiducia, per la grande pazienza, per avermi fatto sentire parte di loro e avermi trasmesso tanto dell'elettrochimica. Dedico questo traquardo a mia madre e a mio padre, per avermi insegnato il valore delle cose, a guadagnarle, a mio fratello e mia sorella di una vita, che me la colorano, gioendo e preoccupandomi per loro. a Cami, per essere il mio modello di forza e determinazione ogni giorno, la mia musa, ai simpatici, la mia crew sin dall'oratorio, i primi a credere in me, a mettermi su un piedistallo, a Marco, un posto sicuro e tranquillo in cui approdare quando ne hai bisogno, a quei tre disgraziati meridionali, ricorrenti nei discorsi e nei ricordi, per essere diversi e così fuori di testa, ma profondi sognatori, ad Olivier Giroud, per essersi girato, a Dostoevskij, per avermi fatto riscoprire il piacere della letteratura, ad Andria e a Torino, per avermi insegnato come stare nel mondo, a me stesso, affinché mi ricordi di apprezzarmi.

Sommario

Nel corso degli ultimi anni sta assumendo sempre più rilevanza il tema della transizione energetica con il fine di contenere e ridurre i livelli di CO_2 emessi in atmosfera. La chiave consiste nell'abbandonare gradualmente le fonti di energia fossile per integrare completamente altre fonti energetiche primarie, rinnovabili ed inesauribili, come avviene già per alcune tecnologie, tra cui il solare fotovoltaico, l'eolico o l'idroelettrico. Quest'ultimi sistemi sono tuttavia soggetti alla forte intermittenza della loro disponibilità, non del tutto compatibile con la società attuale che si basa notevolmente su sistemi elettrici di potenza continui. In tale contesto operano i sistemi di stoccaggio, in particolare gli accumulatori elettrochimici, i quali immagazzinano energia al loro interno e ne cedono quando necessario, come avviene per i dispositivi elettronici portatili, per i veicoli elettrici o per i grandi pacchi di batterie di supporto alla rete elettrica. L'Europa rappresenta uno dei principali attori nell'ambito della transizione, promulgatrice di alcuni provvedimenti come il Grean Deal, il quale fornisce un ingente supporto allo sviluppo di batterie agli ioni di litio (LIBs) innovative e più performanti, soprattutto in ambito automotive. Le LIBs sono state commercializzate alla fine degli anni Novanta e presentano tutt'oggi un livello tecnologico molto importante, racchiudendo elevate densità energetiche e lunghe durate: esse però sono inserite in un mercato in rapida espansione, la cui continua domanda può non essere completamente soddisfatta dalla disponibilità di materie prime ed a causa delle considerazioni di impatto ambientale di alcuni dei materiali impiegati.

Ed è in questo ambito che vuole inserirsi il presente lavoro di tesi, coerente con le attuali linee di ricerca sperimentale, cercando di approfondire l'utilizzo di un materiale catodico come l'ossido di litio nickel manganese (LNMO) per la produzione di celle elettrochimiche ad alta energia, non tossiche e sostenibili. Infatti, il LNMO risulta essere un materiale capace di operare a dei potenziali elevati (fino a 4.9 V) e completamente privo di cobalto, elemento critico in quanto raro e caratterizzato da costi di estrazione alti, oltre a essere oggetto di indagini su lavoro minorile e diritti umani negati. Il secondo accento è posto sulla tipologia di solvente adoperata, tralasciando l'utilizzo di solventi organici e tossici come il N-metil-2-pirrolidone (NMP) e passando invece ad una formulazione acquosa. Tali accorgimenti hanno lo scopo di aumentare il tempo di vita medio di una cella, unito ad una conseguente diminuzione dei costi di produzione sostenuti. In tale contesto sono stati studiati tre diversi additivi polimerici commerciali - JSR SX8684(A)-64, TRD202A e TRD104A – in combinazione con carbossimetilcellulosa (CMC) per la preparazione di catodi a base LNMO in ambiente acquoso. Lo studio ha riguardato principalmente l'ottimizzazione del processo di miscelazione delle polveri e di fabbricazione degli elettrodi. Gli elettrodi così prodotti sono stati caratterizzati elettrochimicamente attraverso due configurazioni di celle principali: semicella a due elettrodi e cella a tre elettrodi. I risultati ottenuti hanno mostrato una buona stabilità in fase di ciclazione a diversi regimi di corrente applicata, conservando capacità di scarica significative a 1C in seguito all'implementazione di una coppia di accorgimenti: l'inserimento di uno strato sottile di carbonio tra collettore di corrente e catodo ed il passaggio da un processo di pressatura idraulica degli elettrodi ad un processo di calandratura delle stese. In particolare, una maggiore stabilità in termini di capacità specifica è stata osservata per due degli additivi (SX8684(A)-64 e TRD202A), mostrando la compatibilità di tali materiali con LNMO e il loro impiego nel processo di produzione degli elettrodi.

Questa tesi mostra quindi la concretezza dell'attuale attività della comunità scientifica volta a rendere più sostenibile la produzione di materiali per batterie al litio, e si colloca quindi bene nello scenario emergente in cui prenderanno vita le gigafactory in Europa.

Indice

A	bstra	let	1
El	lenco	delle figure	7
El	lenco	delle tabelle	9
1	Intr	roduzione	11
2	Bat	terie agli ioni di litio	15
	2.1	Tecnologia litio-ione: materiali e componenti	21
		2.1.1 Catodo	22
		2.1.2 Anodo	26
		2.1.3 Elettrolita	28
		2.1.4 Binder	30
		2.1.5 Materie prime e riciclo	31
	2.2	Obiettivo del presente lavoro di tesi	33
3	Mat	teriali d'interesse	35
	3.1	LNMO	35
		3.1.1 Preparazione, struttura e comportamento elettrochimico	36
	3.2	Binder ed additivi acquosi	40
		3.2.1 Proprietà binder adoperati	42
4	Met	todi sperimentali	47
	4.1	Formulazione chimica	47
		4.1.1 Mass loading	49
		4.1.2 Rapporto solido/liquido	50
	4.2	Procedimento e preparazione elettrodi	51
		4.2.1 Miscelazione magnetica dello slurry	51
		4.2.2 Stesa del catodo	53
		4.2.3 Taglio e campionamento	56

		4.2.4 Pressatura idraulica	57
		4.2.5 Calandratura	58
	4.3	Composizione e assemblaggio celle	60
		4.3.1 Cella a due elettrodi: Coin cell	61
		4.3.2 Cella a tre elettrodi: T-cell	62
	4.4	Caratterizzazione elettrochimica	63
5	Rist	ıltati e discussioni	67
	5.1	Monitoraggio del pH	68
	5.2	Voltammetria a scansione lineare	69
	5.3	Voltammetria ciclica	71
	5.4	Semi-celle iniziali LNMO/Litio	74
	5.5	Ottimizzazione con calandratura e alluminio rivestito con uno	
		strato carbonioso	77
		5.5.1 Semi-celle LNMO-TRD202A con elettrodi calandrati	78
		5.5.2 Prove di CV per LNMO su alluminio rivestito	81
		5.5.3 Semi-celle LNMO-SX8684(A)-64 su alluminio rivestito .	82
		5.5.4 Semi-celle LNMO-TRD202A su alluminio rivestito	84
		5.5.5 Prove di lunga ciclazione ed EIS	87
6	Con	clusioni	93
7	Apr	pendici	97
	7.1	Protocolli	97
	7.2	Lista celle	100
	7.3	Lista sigle	102
Bi	bliog	rafia	105

Elenco delle figure

1.1	Caratteristiche specifiche delle batterie ricaricabili. Figura trat- ta da [1]	1	3
2.1	Applicazioni delle LIBs nei tre principali ambiti. Figura tratta da [2]	1	5
2.2	Esempio di LIB in fase di scarica, in cui l'elettrodo negativo è formato da una struttura di grafene, mentre il catodo è dato da un ossido di metallo, caratterizzato da alti potenziali e da una		
	struttura a strati. Figura tratta da [1]	1	7
2.3	Livelli energetici degli orbitali nel caso di un catodo ricco di nickel. Figura tratta da [8].	1	9
2.4	Principali configurazioni per celle agli ioni di litio: (a) Design di cella cilindrica, tratto da [9], (b) Design di cella prismatica,		
	tratto da [4], (c) Design di cella pouch, tratto da [4]	2	0
2.5	Principali componenti di un elettrodo. Figura tratta da [10]. \therefore	2	1
2.6	Un riassunto dei principali materiali utilizzati per la coppia di elettrodo. Figura tratta da [4]	2	2
2.7	Strutture cristalline dei catodi di riferimenti. Figura tratta da [11]	2	4
2.8	Comparazione dei principali materiali catodici. Figura tratta da [15]	2	6
2.9	Strutture cristalline materiali anodici: (a) Grafite con ioni di		
	litio, (b) Titanato di litio. Figura tratta da [11]	2	7
3.1	Transizione struttura reticolare del LNMO oltre i 700 °C. Figura tratta da [37]	3	8
32	Profili di carica e scarica vs. Li fase disordinata (a) e ordinata	0	0
0.2	(b). Figura tratta da [38]	3	9
3.3	Schematica rappresentazione delle interazioni dei binder. Figura tratta da [43]	4	1

3.4	Curve di scarica e capacità di scarica di LNMO accoppiato con PVdE (in noro) con TBD202A (in rosso) o PVdE "osposto	
	all'acqua" (in blu). Figura tratta da [52]	44
4.1	Formulazione chimica catodo.	49
4.2	Rappresentazione schematica delle principali fasi di fabbricazio-	-
	ne di un elettrodo con i rispettivi parametri di interesse.	51
4.3	Slurry catodico in fase di miscelazione magnetica.	52
4.4	Strumento per la produzione di film su supporto e doctor blade.	54
4.5	Substrato di alluminio rivestito di carbonio.	54
4.6	Stufa UTF55 $^{\textcircled{R}}$ Memmert	55
4.7	Slurry con i 3 binder differenti dopo la fase di essiccazione.	56
4.8	Hole puncher da 15 mm	57
4.9	Pressa idraulica.	58
4.10	4" MSK-HRP-01 per la calandratura	59
4.11	Glovebox.	61
4.12	Struttura di una coin cell CR2032 [60]	62
4.13	Cella a 3 elettrodi di tipo Swagelok con un elettrodo di litio	
	come riferimento [61].	63
4.14	Strumentazione adoperata per caratterizzazione elettrochimica:	
	(a) Arbin Instrument, (b) Potenziostato.	64
4.15	Esempio di un grafico restituito dal galvanostato Arbin per una	
	prova di ciclazione in carica e scarica, a diversi C-rate	65
51	Prove di LSV per i 3 binder: (a) TRD202A (b) TRD104A (c)	
0.1	SX8684(A)-64	70
5.2	Nyquist plots pre-ciclazione della risposta di impedenza elettro-	10
0.2	chimica a sinistra calcolo della parte reale delle impedenze a	
	destra.	72
5.3	Circuito equivalente descrittivo.	72
5.4	Voltammetria ciclica a 0.1 mV/s delle combinazioni: (a) LNMO-	
	TRD104A, (b) LNMO-TRD202A, (c) LNMO-SX8684(A)-64 in	
	EC/DEC-1M LiPF ₆ .	73
5.5	Riepilogo dei risultati iniziali ottenuti per le 3 celle prese in	
	considerazione, una per ogni additivo: (a) TRD202A-CG1, (b)	
	TRD104A-CG1, (c) SX8684(A)-64-CG2.	75
5.6	Confronto delle capacità di scarica delle 3 celle analizzate e ri-	
	spettivi mass loading. (a) Capacità di scarica specifica delle	
	prime 3 celle. (b) Mass loading semi-celle	76
5.7	Curve di carica-scarica relative ai primi 3 cicli: (a) TRD202A,	
	(b) $SX8684(A)-64.$	76

5.8	Profili dQ/dV per i primi tre cicli: (a) TRD202A, (b) SX8684(A)-	
	64	77
5.9	Riepilogo dei risultati ottenuti dalla ciclazione galvanostatica	
	della cella LNMO/TRD202A-Calandrata CG1 presa in conside-	
	razione	79
5.10	Curve di carica-scarica riferite alla ciclazione della cella LNMO/TRI	D202A-
	Calandrata CG1 in funzione del numero di ciclo: (a) Primi 3 cicli	
	a C/10. (b) Capacità specifica carica-scarica.	79
5.11	Risultati ottenuti dalla lunga ciclazione della cella LNMO-TRD2024	4
	CG1 calandrata	80
5.12	Voltammetria ciclica degli elettrodi LNMO su alluminio carbon-	
-	coated: (a) TRD202A. (b) SX8684(A)-64.	81
5.13	Biepilozo delle prestazioni delle celle CG1 e CG2 per LNMO-	01
0.10	SX8684(A) 64 : (a) CC1 (b) CC2 (c) Parametri elettrochimici	
	CC1 (d) Dependent electrochimici $CC2$	<u>0</u> 9
514	Consistà anasifiche gunorfisieli delle colle LNMO $SY8684(\Lambda)$ 64	62
0.14	Capacita specificite superficial della cella $LNMO-5A8084(A)-04$	0.9
F 1 F	CG2 in funzione del numero del cicli.	83
5.15	Curve di carica-scarica vs capacita specifiche per la cella LNMO-	.
	SX8684(A)-64 CG2	84
5.16	Grafico relativo alla ciclazione galvanostatica della celle TRD202A-	
	Coated CG3.	85
5.17	Riepilogo delle prestazioni delle celle CG2 e CG3 per LNMO-	
	TRD202A: (a) Capacità specifiche CG2, (b) Capacità speci-	
	fiche CG3, (c) Parametri elettrochimici CG2, (d) Parametri	
	elettrochimici CG3	85
5.18	Capacità specifiche superficiali della cella TRD202A CG2 in	
	funzione del numero dei cicli.	86
5.19	Curve di carica-scarica vs capacità specifiche per la cella LNMO-	
	TRD202A CG2	87
5.20	Modello di circuito equivalente per semi-cella LNMO vs litio	87
5.21	Grafici di Nyquist per la cella CG3 LNMO-SX8684(A)-64: (a)	
	Andamento impedenze dopo il rest iniziale ed i primi 3 cicli a	
	C/10. (b) Andamento impedenze dopo i cicli ad 1C	88
5.22	Riepilogo capacità specifiche cella CG3 LNMO-SX8684(A)-64.	89
5 23	Grafici di Nyquist per la cella CG4 LNMO-TBD202A: (a) An-	00
0.20	damento impedenze dopo il rest iniziale ed i primi 3 cicli a $C/10$	
	(b) Andamento impedenze dono i cicli ad 1C	90
5 94	Riepilogo di capacità specifiche di collo SX8684(A) 64 CC5 o	50
0.24	TRD202A CC6 su lunga ciclagiono (a) Primi 50 cicli (b)	
	Secondo parte di provo elettrochimica	0.9
		34

Elenco delle tabelle

1.1	Vantaggi e svantaggi delle principali batterie in commercio. Fi- gura tratta da [5]	14
2.1	Componenti dell'elettrolita di una batteria litio-ione. Figura tratta da [19]	29
4.1 4.2	Quantità di materiali utilizzati per una stesa	50 60
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3 \\ 5.4$	Monitoraggio valori del pH	69 69 89 91
7.17.2	Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la carat- terizzazione delle semi-celle LNMO/Litio con elettrodi pressati su alluminio non rivestito (caratterizzazione catodica) Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la carat-	97
	terizzazione delle semi-celle LNMO/Litio (caratterizzazione ca- todica).	98
7.3	Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la carat- terizzazione delle semi-celle LNMO/Litio su lunghe ciclazioni (caratterizzazione catodica).	98
7.4	Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la carat- terizzazione delle semi-celle LNMO/Litio su lunghe ciclazioni e contestuali prove di EIS (Electrochemical Impedance Spectro-	
	scopy) (caratterizzazione catodica).	99
7.5	Lista delle semi-celle LNMO-TRD202A vs. litio assemblate 1	100
7.6	Lista delle semi-celle LNMO-SX8684(A)-64 vs. litio assemblate. 1	100
7.7	Lista delle semi-celle LNMO-TRD104A vs. litio assemblate. $\ .$. 1	101

1 Introduzione

L'inquinamento ambientale, il surriscaldamento globale e la dipendenza da fonti di energia fossili sono tra i problemi principali a cui la tecnologia e la scienza odierne cercano di porre rimedio. I cambiamenti epocali nei quali la nostra società si è trovata coinvolta a partire dalla rivoluzione industriale hanno portato a dei livelli tecnologici molto avanzati, che hanno determinato però dei modelli di consumo e sfruttamento di risorse insostenibile. A rendere non più tollerabile tutto ciò è la continua dipendenza della maggior parte dei sistemi produttivi, di trasporto e di attività comuni dalle fonti energetiche "sicure", ma inquinanti ed esauribili, come il petrolio, il carbone ed il gas naturale.

Unita alle preoccupazioni dovute ai livelli di inquinamento ambientali raggiunti e ai relativi disastri ambientali sempre più frequenti, c'è la complicazione che la società stia diventando fortemente dipendente da dispositivi elettronici portatili, sempre connessi alla rete Internet e che ci permettono di lavorare, studiare, comunicare con altre persone, da qualsiasi posizione del globo terrestre.

Tutto ciò ovviamente permette di confrontarsi in un mondo perennemente aggiornato ed efficiente, contrapposto però all'ingente costo nascosto che si ha nella continua produzione ed utilizzo di apparecchiature elettroniche, con il conseguente impatto sull'estrazione e reperibilità dei materiali costituenti.

Per quanto tale avanzamento tecnologico sia impressionante e abbia portato innumerevoli vantaggi, si tratta comunque di una situazione in taluni casi precaria, in quanto fortemente esposta al rischio di possibili blackout od interruzioni di corrente elettrica, le quali colpirebbero o hanno già colpito milioni di persone, come ad esempio nell'agosto 2003 in tutta la penisola italiana o nel settembre del 2011, in California e parte di Messico e Arizona.

Eventi di questo genere dimostrano come energia affidabile ed a buon prezzo sia necessaria per lo sviluppo economico o più semplicemente per la vita di tutti i giorni [1].

Diverse soluzioni sono state discusse e attuate dagli stati più industrializzati per contrastare l'irrefrenabile avanzamento dei danni che ogni giorno il mondo subisce, di cui il principale provvedimento, fino ad ora, risulta l'Accordo di Parigi (2015). Tale accordo ha definito l'impegno degli stati firmatari a non superare un aumento di 2 °C della temperatura media terrestre dai livelli pre-industriali entro il 2050 e allo stesso tempo di sforzarsi per contenere l'aumento previsto a 1.5 °C.

All'Accordo di Parigi è succeduto il *Green Deal*, con il quale l'Unione Europea ha dichiarato di voler diventare il primo continente ad impatto climatico zero entro il 2050, con un abbattimento significativo delle emissioni di gas inquinanti del 55% e finanziando in questo modo una transizione verso un'economia circolare e sostenibile. Per poter perseguire tale risultato, una serie di provvedimenti, leggi ed azioni politiche speciali sono state adottate dagli stati membri della UE, tra cui l'incentivazione ad un utilizzo sempre più massiccio di sistemi di accumulo elettrici stazionari o per auto elettriche (EV), le quali consentono di avere emissioni locali di gas inquinanti nulle. Si tratta perciò di uno sforzo comunitario atto a rendere l'energia pulita, flessibile e a disposizione di tutti, inglobando in questo modo anche un modello di trasporto sostenibile ed intelligente.

Tra i principali settori responsabili dell'emissione di gas serra a livello mondiale si inserisce sicuramente il settore dei trasporti, responsabile di circa un quarto delle sostanze gassose climalteranti presenti in atmosfera. Si tratta di uno dei comparti industriali più importanti e sviluppati a livello mondiale, il quale incide notevolmente sullo sfruttamento di combustibili fossili e la cui alternativa principale e maggiormente pronta da un punto di vista tecnologico è rappresentata da auto elettriche alimentate a batteria (BEVs).

Non si tratta di una scoperta recente, in quanto le prime auto elettriche commercializzate negli anni Settanta erano alimentate da batterie al piombo acido (prima generazione) e da batterie agli idruri di nickel-metallo (Ni-MH) (seconda generazione) con un'autonomia non maggiore ai 220 km [2].

Dal 1991 però, anno di lancio sul mercato delle batterie agli ioni di litio, ad oggi, l'attenzione mondiale è stata polarizzata grazie agli innumerevoli vantaggi introdotti, tra cui l'elevata densità energetica e di potenza erogabili, l'assenza dell'effetto di memoria e la durata estesa, insieme alla compattezza delle loro soluzioni. La loro commercializzazione ha raggiunto nel 2020 un valore complessivo di mercato pari a 40.5 miliardi di dollari, con la prospettiva di duplicare tale valore nei prossimi 3 anni, determinando una domanda sempre maggiore di auto elettriche e di conseguenti batterie [3]. Il numero di auto elettriche (EVs) è aumentato notevolmente negli ultimi anni e potrebbe raggiungere entro il 2030 più di 125 milioni di esemplari in circolazione in tutto il mondo [4]. Nei mercati economici mondiali riguardanti non solo le auto elettriche ma anche i dispositivi elettronici portatili (sensori, smartphones, notebooks), le batterie elettriche ricaricabili svolgono un ruolo fondamentale, potendo contare su una vasta scelta di soluzioni, con prestazioni variabili a seconda della tecnologia specifica, come evidenziato in Figura 1.1.



Figura 1.1: Caratteristiche specifiche delle batterie ricaricabili. Figura tratta da [1].

In Tabella 1.1, sono riportati i principali vantaggi e svantaggi delle batterie ricaricabili più comuni, dalla quale si può notare come le batterie agli ioni di litio siano le migliori in termini di potenza erogabile, efficienza, costi di mantenimento e durabilità, sebbene presentino alcune criticità in termini di costi iniziali, disponibilità di materiali e possibili fenomeni di thermal runaway.

Battery type	Strengths	Weaknesses
Lead-acid	+ Relatively low initial cost	- Modest specific energy and power
	+ Mature technology	 Short cycle life
	+ Large number of manufacturers worldwide	 High O&M requirements
	+ Reliance on abundant cheap materials	 Performance sensitive to temperature
	+ Satisfactory round-trip efficiency	 Limited reliability
	+ No memory effect	 Long charging time
	+ Low self-discharge rate	 Safety concerns; gas release
	+ Proven efficiency of recycling schemes	 Reliance on hazardous lead^a
Li-ion	+ Outstanding specific energy and power	 High initial cost
	+ Long calendar and cycle lives	 Advanced BMS required
	+ High roundtrip efficiency	 Safety concerns; thermal runaway incidents
	+ Low O&M requirements	 Material bottleneck concerns; lithium and cobalt
	+ Satisfactory operating temperature ranges	 Currently weak recovery and recycling schemes
	+ High reliability	
	 + Technological diversity; several chemistries 	
	+ Intensive global R&D efforts	
	+ Chemistries with eco-friendly materials available	
	+ Reasonable self-discharge rate	
	+ Relatively fast recharge	
NIMH	+ Moderate initial cost	 High self-discharge rate
	 + Satisfactory specific energy and power 	 Slight memory effect
	+ Satisfactory round-trip efficiency	 Relatively short cycle life
	+ Low O&M requirements	 Currently weak recovery and recycling schemes
	+ High reliability	
	+ Reliance on eco-friendly materials	
	+ Good safety record	
	 + Satisfactory operating temperature ranges 	
	+ Relatively fast recharge	
NiCd	+ Relatively low initial cost	 Modest specific energy and power
	+ Outstanding calendar and cycle lives	 Memory effect
	+ Mature technology	 Relatively low round-trip efficiency
	+ High reliability	 Reliance on hazardous cadmium^a
	+ Low O&M requirements	
	+ Reasonable self-discharge rate	
	+ Good safety record	
	+ Extensive operating temperature ranges	
	+ Relatively fast recharge	

Tabella 1.1: Vantaggi e svantaggi delle principali batterie in commercio. Figura tratta da [5].

2 Batterie agli ioni di litio

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) forniscono le migliori prestazioni in termini di energia e potenza specifiche erogate, rappresentando la tecnologia più leggera da integrare e con i minor tempi di risposta.

Esse trovano applicazione in svariati ambiti, tra cui l'elettronica di consumo, con smartphones, tablet, laptop, il settore dei trasporti, con auto, bus e scooter elettrici, ed infine l'infrastruttura di rete elettrica, con sistemi stazionari di accumulo e di integrazione alle fonti energetiche rinnovabili.



Figura 2.1: Applicazioni delle LIBs nei tre principali ambiti. Figura tratta da [2].

Le batterie agli ioni di litio si differenziano dalle batterie più tradizionali in quanto nelle ultime le redox agiscono simultaneamente sulla superficie degli elettrodi, non prevedendo la diffusione interna di massa allo stato solido. In quelle agli ioni di litio, invece, le redox sono accompagnate da diffusione di massa e quindi da variazioni di volume [6].

Si tratta di una tecnologia di accumulo elettrochimico che converte l'energia chimica in energia elettrica e viceversa, tramite il verificarsi di reazioni di in-

tercalazione ed in cui il ruolo di vettore energetico è svolto dagli ioni di litio; è in questo modo un sistema molto versatile poiché è possibile scegliere la soluzione più adatta a seconda dell'utilizzo richiesto. Le batterie agli ioni di litio sono descrivibili mediante diversi parametri, indici delle condizioni operative e delle prestazioni massime e nominali.

Tra le caratteristiche fondamentali ci sono [7]:

- 1. Potenza ed energia specifiche: la prima considerazione importante è che le batterie possono essere ad alta potenza o ad alta energia, mai entrambe. Si esprimono rispettivamente in [W kg⁻¹] e [Wh kg⁻¹] ed è perciò possibile creare soluzioni con la stessa tecnologia ma caratteristiche diverse.
- 2. *Elevata durabilità*: in alcuni casi le aziende produttrici preferiscono aumentare il tempo di vita medio di una batteria, agendo sulla chimica interna, a discapito delle performance elettrochimiche. Tale parametro può essere espresso in numero di ciclazioni totali sopportabili.
- 3. *Voltaggio nominale*: indicato come il potenziale operativo per il funzionamento della batteria.
- 4. Voltaggio di cut-off: rappresenta il potenziale minimo raggiungibile e coincide con lo stato di carica minimo della batteria, in modo da preservare la sua integrità.
- 5. *Capacità*: si esprime in [A h] ed indica la quantità di corrente erogabile in un certo tempo di scarica; è variabile a seconda dell'intensità di corrente alla quale la batteria è scaricata (indicata con C-rate) e diminuisce all'aumentare di quest'ultima.
- 6. *Efficienza coulombica*: permette di quantificare l'efficienza di carica con la quale gli elettroni sono trasferiti in batteria ed è il rapporto tra la parte di carica realmente estratta in fase di scarica e la quantità di carica inserita nella stessa, in un ciclo completo. Le batterie litio-ione presentano i valori di efficienze coulombiche (CE) più elevati di tutte, i quali si stabilizzano a percentuali molto alte dopo i cicli iniziali di formatura.

All'interno di un pacco batterie, più moduli di batterie possono essere integrati. Ogni modulo, a sua volta, è composto da più celle elettrochimiche connesse tra di loro in serie ed in parallelo, aumentandone rispettivamente il voltaggio o la corrente, o in una combinazione delle due, in modo tale da garantire potenze adatte all'applicazione desiderata. Ogni cella immagazzina energia elettrica sottoforma di energia chimica in due elettrodi, un anodo ed un catodo, separati da un elettrolita che trasferisce gli ioni di litio interessati dalle reazioni chimiche all'interno della cella, impedendo il passaggio delle cariche elettriche per mezzo di una membrana di separazione, polimerica e microporosa. Gli elettroni sono in questo modo costretti a muoversi esternamente agli elettrodi, tramite un circuito elettrico.

Durante la fase di carica, la corrente erogata al sistema causa la migrazione di ioni di litio positivi, precedentemente bloccati nella struttura catodica (solitamente di ossidi di metallo), dall'elettrodo positivo all'elettrodo negativo in quanto attratti da quest'ultimo: tale movimento avviene attraverso la membrana semipermeabile e grazie all'azione diffusiva dell'elettrolita. Contemporaneamente al movimento di cariche positive Li⁺, un flusso di elettroni si muove nello stesso verso, ma esternamente, tramite il circuito esterno e garantendo l'elettronegatività totale del sistema.

Il passaggio opposto avviene invece durante la fase di scarica a causa della tendenza degli ioni di litio ad occupare nuovamente gli spazi interstiziali vuoti del catodo, in quanto ad un livello energetico inferiore, intercalandosi nella sua struttura, mentre gli elettroni viaggiano nel circuito esterno generando energia elettrica ceduta poi al carico. Una rappresentazione schematica di una cella litio-ione è riportata in Figura 2.2.



Figura 2.2: Esempio di LIB in fase di scarica, in cui l'elettrodo negativo è formato da una struttura di grafene, mentre il catodo è dato da un ossido di metallo, caratterizzato da alti potenziali e da una struttura a strati. Figura tratta da [1].

Da un punto di vista chimico, possiamo considerare a titolo di esempio una

cella costituita da LiCoO₂ al catodo e da un anodo di grafite per poter descrivere le reazioni che avvengono al suo interno. Considerando le due fasi separate, è possibile individuare due semi-reazioni reversibili: in fase di carica, l'ossido di metallo si libera di uno ione di litio e di un elettrone, i quali migrano tramite separatore e circuito elettrico all'elettrodo negativo, dove il Li⁺ si inserisce nella struttura di atomi di carbonio; in fase di scarica, invece, lo ione Li⁺ intercalato nell'anodo si sposta diffondendo nell'elettrolita fino al ricongiungimento con il materiale catodico, il quale si riduce.

Le reazioni di riferimento sono descritte in seguito: Anodo

 $\begin{array}{l} \text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{xLi}^+ + \text{xe}^-\\ \textbf{Catodo}\\ \text{C} + \text{xLi}^+ + \text{xe}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C} \end{array}$

Reazione completa LiCoO₂ + C \leftrightarrow Li_{1-x}CoO₂ + Li_xC

In una cella di questo genere, la capacità maggiore di immagazzinamento di ioni è fornita dall'anodo. Tale capacità, per una batteria dipendente da reazioni di intercalazione, è determinata da alcuni fattori fondamentali, tra cui la capacità del materiale a cambiare il suo stato di ossidazione, lo spazio fisico disponibile per accogliere ioni di litio, la reversibilità dei processi. La capacità di stoccaggio, unita al potenziale di scarica della cella, rappresentano i parametri fondamentali per la determinazione della densità energetica.

A tal proposito, è interessante introdurre il concetto di voltaggio di cella a circuito aperto, conosciuto anche come voltaggio di lavoro, dato dalla differenza dei potenziali chimici tra anodo e catodo:

 $V_{OC} = \frac{\mu_A - \mu_C}{e}$

dove è indicata con e la carica elettronica [6].

Questa formula permette di intuire come la coppia di elettrodi venga scelta in modo che il potenziale elettrico dell'anodo risieda al di sotto del valore del potenziale dell'orbitale di frontiera LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) e che il potenziale catodico sia invece al di sopra del potenziale dell'orbitale di frontiera HUMO (highest unoccupied molecular orbital), altrimenti si potrebbe andar incontro idealmente alla riduzione dell'elettrolita sull'anodo o all'ossidazione dello stesso sul catodo, portando anche all'eventuale formazione di un'interfase solida passivante di elettrolita (solid electrolyte interphase, o SEI). Tale differenza di potenziale tra anodo e catodo permette di definire una finestra di stabilità chimica dell'elettrolita, all'interno della quale quest'ultimo non va incontro a fenomeni di decomposizione. Infatti, affinché esso sia utilizzabile in tale contesto, deve verificarsi un salto energetico tra HOMO e LUMO maggiore del potenziale di cella in condizioni di circuito aperto.

Per tale ragione, il catodo possiede solitamente un potenziale elettrochimico μ_c basso, in quanto deve poter acquisire facilmente elettroni, e l'anodo deve essere invece descritto da un alto potenziale μ_A , con la possibilità di cedere facilmente elettroni.

Inoltre, la scelta della coppia catodo-anodo dipende fortemente dalla tipologia di applicazione prevista, rispettando i parametri di prestazione fondamentali richiesti. I potenziali inseriti nella formula di tensione di lavoro precedente sono riferiti alla coppia di riferimento Li/Li⁺ e, in accoppiamento con le capacità specifiche dei materiali ed i rapporti di quantità in peso, è possibile ottenere parametri come la capacità di cella.



Figura 2.3: Livelli energetici degli orbitali nel caso di un catodo ricco di nickel. Figura tratta da [8].

Lo strato di SEI è un componente preponderante delle batterie agli ioni di litio e si forma in seguito alla decomposizione di parte dell'elettrolita; esso è dovuto principalmente alle reazioni interfacciali di ossido-riduzione che intercorrono tra le particelle superficiali di anodo.

Si tratta di uno strato passivante molto importante che consuma del materiale ma stabilizza la cella, prevenendo un'ulteriore decomposizione dell'elettrolita e ne mantiene la sua capacità di ciclazione. Per cui, in alcuni casi si opera migliorando la formazione dello strato di SEI alle superfici degli elettrodi e, conseguentemente, la conduzione di ioni di litio tra particelle superficiali. L'interfase solida sulle superfici degli elettrodi si forma nei primi cicli di caricascarica ed ha uno spessore di alcune decine di nanometri.

Le celle interne alle batterie litio-ione sono assemblate principalmente in tre configurazioni, cilindrica, prismatica o pouch ("a borsetta"), riportate in Figura 2.4.



Figura 2.4: Principali configurazioni per celle agli ioni di litio: (a) Design di cella cilindrica, tratto da [9], (b) Design di cella prismatica, tratto da [4], (c) Design di cella pouch, tratto da [4].

In struttura cilindrica, gli strati di elettrodi sono laminati, avvolti e sigillati in un supporto metallico, mentre in configurazione pouch catodo, anodo e separatore sono impilati tramite strati rettangolari e sottili, disposti l'uno sopra l'altro. La prima conferisce un'ottima resistenza meccanica e buone performance energetiche, ma non garantisce una buona gestione della temperatura; la seconda configurazione invece eccelle per controllo del calore interno ed energia specifica erogata, ma perde in termini di robustezza meccanica.

2.1 Tecnologia litio-ione: materiali e componenti

Come già evidenziato nei capitoli precedenti, le batterie litio-ione hanno raggiunto negli ultimi decenni la posizione di indiscusso leader di mercato negli ambiti di dispositivi elettronici portatili e del settore automobilistico. Nonostante le reazioni di inserzione degli ioni di litio siano le più comuni a tutte le soluzioni, esistono molteplici tipologie di celle chimicamente diverse tra di loro, tutte appartenenti alla stessa categoria. A differenziarle sono principalmente i materiali utilizzati o la loro combinazione adoperata nei costituenti principali di ogni cella elettrochimica. Ognuno di questi ha una funzione ben specifica e la seguente sezione ha il compito di elencare i componenti principali.

Le batterie agli ioni di litio sono formate da quattro elementi principali:

- catodo,
- $\bullet\,$ anodo,
- elettrolita,
- separatore,

i quali svolgono ognuno un ruolo fondamentale nella struttura di una cella elettrochimica.

Il *catodo* e l'*anodo* rappresentano i due elettrodi attivi chimicamente, nei quali avvengono le reazioni di ossido-riduzione e di inserimento del litio, e sono costituiti principalmente da una miscela di materiale attivo, di agente conduttivo e di un legante, applicato ad un collettore di corrente di riferimento, come evidenziato in Figura 2.5.



Figura 2.5: Principali componenti di un elettrodo. Figura tratta da [10].

Anodo e catodo si differenziano tra di loro nella tipologia di materiale attivo contenuto, in quanto nell'anodo sono presenti solitamente dei materiali carboniosi (grafite) o il silicio, mentre nel catodo si utilizzano maggiormente ossidi di litio-cobalto (LiCoO₂, LCO), ossidi di litio-nickel (LiNiO₂, LNO), fosfati di litio-ferro (LiFePO₄, LFP) o diossidi di litio-manganese (LiMnO₂, LMO).

In Figura 2.6 è riportata una sintesi dei principali materiali attualmente studiati ed impiegati in elettrodi positivi e negativi. Di ogni materiale è riportato il potenziale elettrochimico calcolato in semicella contro l'elettrodo di riferimento. Il voltaggio di cella della batteria scelta è calcolato come differenza dei due potenziali di catodo ed anodo, considerando anche i processi di perdita di potenziale irreversibili, tra cui la necessità di un sovrapotenziale necessario per iniziare la reazione (polarizzazione di attivazione), la resistenza alla diffusione di ioni all'interno della batteria (polarizzazione ohmica), l'eventuale gradiente di concentrazione di ioni in prossimità di un elettrodo (polarizzazione di concentrazione).



Figura 2.6: Un riassunto dei principali materiali utilizzati per la coppia di elettrodo. Figura tratta da [4].

2.1.1 Catodo

In una batteria, la principale risorsa di ioni di litio attivi è rappresentata dall'elettrodo positivo (catodo). Si tratta solitamente di un materiale molto versatile, in grado di modificare la propria struttura chimica conseguentemente alle reazioni redox. Le applicazioni attuali e future richiedono soluzioni ad alte prestazioni in termini di densità di energia gravimetrica e volumetrica, per cui la ricerca in questo ambito sta optando per celle ad alto potenziale e con capacità elevate. A tal proposito, diventa fondamentale la scelta della coppia di elettrodi, optando su di un catodo ad alti potenziali standard vs. litio ed un relativo anodo che permetta di ottenere un potenziale di cella abbastanza esteso.

È la scelta combinata della parte attiva di ioni di litio e della parte negativa a determinare tali proprietà, con materiali a potenziali standard vs. litio i più alti possibili, come l'ossido di litio nickel manganese (LNMO).

Un catodo di intercalazione è dato da una struttura solida in grado di ospitare ioni facilmente inseribili o rimovibili da quest'ultima. Nelle batterie agli ioni di litio, tale ruolo è svolto principalmente dagli ossidi di metalli di transizione, i quali possono essere classificati in base alle diverse strutture cristalline, mostrate in Figura 2.7:

- ossidi stratificati,
- ossidi di tipo spinello,
- ossidi di tipo olivina,
- ossidi di tipo tavorite o silicati.

Tipicamente tali materiali forniscono capacità specifiche tra i $100 e 200 \text{ mAh g}^{-1}$ e potenziali di funzionamento tra i 3 e i 5 V vs. Li/Li⁺.

A livello attuale, la soluzione tecnologica maggiormente adoperata nell'ambito dell'elettronica di consumo è rappresentata dall'ossido di litio cobalto $LiCoO_2$ (LCO), ambito in cui sono richieste delle energie specifiche molto alte. Strutturalmente, il cobalto ed il litio occupano strati alterni, formando una struttura simmetrica esagonale a strati. Il LCO presenta così un'ottima capacità teorica di circa 140 Ah kg⁻¹ ed un valore di potenziale di circa 3.9 V vs. Li/Li^+ , risultando però incompatibile per applicazioni in ambito automobilistico, a causa della sua instabilità intrinseca, disponibilità limitata e relativo costo elevato [2]. Infatti, le batterie con LCO hanno un range di intensità di correnti applicabili molto limitato, in contrasto con lo stato attuale delle ricariche veloci, e possono essere soggette ad uno stress termico elevato, necessitando in questo modo di sistemi di protezione da eventuale sovra-riscaldamento [12].

Un materiale con configurazione strutturale molto simile al LCO è il LiNiO₂ (LNO), con il quale si è voluto sostituire il cobalto con un altro elemento simile



Figura 2.7: Strutture cristalline dei catodi di riferimenti. Figura tratta da [11].

come il nickel. Nonostante l'elevata capacità e costo contenuto rispetto all'ossido di cobalto, presenta un'importante limitazione a causa delle dimensioni molto piccole dello ione Ni²⁺, il quale tende a sostituire gli ioni di litio negli spazi di intercalazione durante le fasi di sintesi e di delitiazione.

Ha acquisito grande interesse invece un altro materiale derivante dal LNO, il LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA), con il quale si è preferito sostituire parte del nickel con atomi di cobalto per migliorare il disordine strutturale, mentre una quantità più piccola di nickel è modificata con dell'alluminio, capace di conferire una maggiore stabilità termica e migliori proprietà elettrochimiche [11]. Nonostante tali modifiche, la chimica NCA presenta ancora alcune problematiche, tra cui una sicurezza limitata e la necessità di speciali sistemi di monitoraggio, i quali aumentano i costi inevitabilmente. Tra i principali utilizzatori di batterie NCA nelle proprie auto elettriche c'è Tesla, con "Model 3" e "Model S", con un contenuto di cobalto totale pari solo al 15% [13].

Il terzo elemento preponderante per le batterie agli ioni di litio composte da ossidi di metallo di transizione, oltre a nickel e cobalto, è sicuramente il manganese. Il suo composto più noto è il LiMn_2O_4 (LMO), formato da una struttura tridimensionale a spinello, la quale concede tanto spazio e facilita il flusso di

ioni, con una resistenza interna totale molto bassa. Grazie a questo, la tecnologia è in grado di sopportare facilmente cariche veloci ad elevati valori di corrente, cedendola poi nelle medesime condizioni. Tuttavia, le prestazioni elettrochimiche sono ridotte a causa di un importante rilascio di manganese - fenomeno conosciuto come "leaching" - durante le fasi di ciclazioni, unita alla forte solubilità dello ione Mn^{2+} nell'elettrolita, causando un incremento di concentrazione dello ione in quest'ultimo e nello strato di SEI, aumentando conseguentemente l'impedenza dell'anodo.

Attualmente, molte aziende produttrici di batterie stanno concentrando i loro sforzi su di una miscela catodica composta da nickel-manganese-cobalto (NMC), con l'obiettivo di combinare l'elevata energia specifica del nickel con la stabile struttura a spinello del manganese. Una tecnologia di questo genere è in grado di garantire un'elevata densità energetica ed erogare contemporaneamente potenza ad alta intensità, diminuendo anche il rischio di autoriscaldamento ed il costo complessivo, avendo ridotto la quantità di cobalto [12]. La sua formula generica è LiNi_xCo_yMn_zO₂, anche se la soluzione più venduta a livello commerciale è LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂, con una capacità di scarica di 154 Ah kg⁻¹ a 0.1C [4].

Un'altra soluzione, priva di cobalto e con struttura non più a strati, ma a spinello, è in fase di approfondimento da parte della comunità scientifica, la quale contiene solo nickel e manganese, ottenendo il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ (LNMO). E' caratterizzato da un elevato potenziale contro Li/Li^+ di circa 4.75 V e la sua struttura e caratteristiche saranno discusse largamente nel capitolo successivo.

Oltre ai metalli di transizione, grande attenzione è rivolta verso i composti di polianioni, cioè materiali a base di fosfati strutturati con olivine, in cui grandi molecole $(XO_4)^{3-}$ aumentano il potenziale redox di un catodo e la sua stabilità. Tra i materiali principali c'è il LiFePO₄ (LFP), caratterizzato da un forte legame covalente nel polianione ed il quale fornisce ottime prestazioni elettrochimiche grazie ad una resistenza interna contenuta ad elevati regimi di corrente applicati e per lunghe ciclazioni. Queste batterie hanno dei range di temperatura applicabile molto ampi, tra -30 °C e +60 °C, grazie all'azione del fosfato, e si dimostrano insensibili ad agenti come acqua o umidità [14]. Il materiale LFP ha un potenziale relativamente basso pari a 3.3 V vs. Li/Li⁺, ma capacità specifica teorica di 170 mAh g⁻¹, risultando stabile in ciclazione grazie ad un legame molto forte come Fe-P-O; è poco conduttivo, ma particolarmente economico, nonostante alcune criticità in fase di sintesi, complessa in quanto richiede di superare la bassa conducibilità elettronica e ionica del materiale.

In Figura 2.8, è riportata una sintesi efficace delle principali alternative Cofree discusse per materiali catodici con le loro caratteristiche principali. Si può evincere come, nonostante la buona stabilità termica e basso costo di realizzazione, il LFP e LMO non siano i migliori candidati: per il LiFePO₄, i principali punti a sfavore sono il basso voltaggio operativo (3.3 V) e la piccola conduttività elettrica, riducendone la densità d'energia erogabile, mentre per il LiMn₂O₄ esso può andar incontro ad una accentuata variazione di volume durante la ciclazione. Ha acquisito un largo interesse negli ultimi anni la fase disordinata dell'ossido di litio manganese e nickel con struttura a spinello, grazie alla diffusione in eccesso di ioni di litio; nonostante questo, un ordine interno a corto raggio può condurre all'impedimento del trasporto degli ioni di litio, riducendo la capacità del materiale. Per tali ragioni, è fondamentale sviluppare ulteriormente i materiali liberi da cobalto, ricchi di nickel con ossidi stratificati o con una struttura a spinello, come il LNMO [15].



Figura 2.8: Comparazione dei principali materiali catodici. Figura tratta da [15].

2.1.2 Anodo

Allo stato attuale, i materiali anodici maggiormente utilizzati sono gli anodi di grafite, con ottima conducibilità elettrica, buona resistenza alle lunghe ciclazioni e grande disponibilità in natura. L'anodo carbonioso, o grafite, è il primo ad essere stato commercializzato ed è utilizzato tutt'oggi nella maggior parte delle applicazioni soprattutto in accoppiamento con elettroliti liquidi e grazie anche ad una buona attività elettrochimica, garantita dalla struttura ordinata in piani esagonali paralleli di grafene, nella quale uno ione di litio è in grado di intercalarsi facilmente ogni 6 atomi di carbonio (Figura 2.9.a). Tale struttura permette inoltre di contenere le variazioni di volume a valori al di sotto del 10% quando la grafite è soggetta alle fasi di litiazione-delitiazione, rappresentando anche un'ottima scelta in termini di basso costo e di non tossicità.

La capacità specifica di questo materiale è di circa 360 Ah kg⁻¹, con un potenziale in media molto basso (di 120 mV vs. Li/Li⁺), mentre la grafite perde in termini di capacità volumetrica limitata (in media 380 mAh cm⁻³). A limitare la capacità reale della grafite ma allo stesso tempo a preservare l'elettrodo da eventuali inserimenti di ioni di litio solvatati è la formazione del SEI, cioè del film di passivazione che si deposita sulla superficie dell'elettrodo. Come anche descritto in precedenza, è un film sottile che si crea in seguito a reazioni di decomposizione dell'elettrolita e svolge anche la funzione di conduttore ionico per l'inserimento reversibile di Li⁺.



Figura 2.9: Strutture cristalline materiali anodici: (a) Grafite con ioni di litio, (b) Titanato di litio. Figura tratta da [11].

Insieme alla grafite, tra i materiali carboniosi impiegati come anodi ci sono anche i cosiddetti "carboni duri": essi sono composti da piccoli grani di grafite molto disordinati e con difetti interni, della dimensione di alcuni nanometri, nei quali gli ioni Li⁺ diffondono e determinano una capacità gravimetrica in eccesso. Contrapposta ad una buona capacità c'è una formazione di uno strato di SEI più spesso e meno stabile, riducendo notevolmente l'efficienza coulombica con il susseguirsi dei cicli carica-scarica.

La seconda tipologia di composti maggiormente utilizzata come elettrodo negativo è data dai titanati di litio con formula $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), in Figura 2.9.b. Si tratta anche in questo caso di un materiale con struttura a spinello, il quale mostra una discreta capacità specifica ed elevati valori di corrente sopportabili, operando a 2.4 V, anche in condizioni di temperatura molto bassa e con una durabilità maggiore di quella della grafite [16]. Viene accoppiato solitamente con LMO o NMC ed è in grado di non subire una variazione di volume significativa durante la fase di litiazione, garantendo in questo modo un esteso tempo di funzionamento. La sua principale criticità deriva da una conducibilità elettronica limitata, con una conseguente diffusione di ioni Li⁺ frenata: tale comportamento determina una potenza specifica in output non elevata, richiedendo l'applicazione di alcuni accorgimenti chimici, come la tecnica di doping o di coating della superficie [4]. A questo va aggiunto un potenziale operativo elevato, che tende a ridurre la finestra di stabilità della cella.

Una soluzione più recente e ancora in fase di sviluppo è rappresentata dalle leghe di litio-metallo ed in particolare di litio-silicio. In condizioni ideali, il suo composto $Li_{15}Si_4$ presenta una capacità specifica molto alta di 4200 Ah kg⁻¹, ma è facilmente interessata da fenomeni di variazione di volume dell'elettrodo, arrivando fino ad un cambio del 280%, generando degli sforzi interni importanti [17]. Alla formazione di eventuali fratture del materiale anodico c'è da considerare anche una diffusione limitata dei Li⁺ ed un'elevata resistenza elettrica.

Un'ulteriore alternativa è il litio metallico, il cui utilizzo si sta rivelando per le batterie di nuove generazione come uno degli approcci più promettenti: è stato uno dei primi materiali ad essere adoperato nell'ambito della ricerca nel secolo scorso, ma una serie di problemi legati alla sicurezza del suo impiego ne hanno frenato lo sviluppo. Infatti, tra le principali problematiche, c'è la tendenza del litio a depositarsi in forma dendritica più del dovuto, con un preoccupante accumulo di atomi di "litio morto", i quali possono condurre a corto-circuiti interni ed eventualmente al thermal runaway della batteria, con conseguenti esplosioni.

La richiesta sempre più incessante di batterie agli ioni di litio ha permesso di riconsiderare l'utilizzo del litio metallico, con i dovuti accorgimenti chimici, grazie alla sua grande capacità (3860 Ah kg⁻¹) ed il potenziale elettrochimico negativo più basso (-3.04 V vs. il riferimento standard di elettrodo ad idrogeno) [18].

2.1.3 Elettrolita

Nonostante si tratti di un materiale inattivo elettrochimicamente, l'elettrolita svolge un ruolo molto importante all'interno di una cella, in quanto è il mezzo disperdente incaricato della diffusione di ioni di litio da un elettrodo all'altro, durante i cicli di carica e scarica. Allo stesso tempo, deve risultare elettronicamente isolante (con valori minori di $10^{-10} \,\mathrm{S}\,\mathrm{cm}^{-1}$ per evitare fenomeni di autoscarica) e stabile da un punto di vista termico e chimico.

Nella batteria agli ioni di litio, l'elettrolita è solitamente composto da una soluzione liquida, contenente una miscela di carbonati con il ruolo di solventi organici, da un sale di litio (tra cui l'esafluorofosfato di litio, LiPF_6 , è una delle possibilità) e da alcuni additivi in piccole concentrazioni. I carbonati possono essere ciclici, come il carbonato di etilene (EC), o lineari, come il dimetilcarbonato (DMC), il carbonato di etile metile (EMC) o il carbonato di dietile (DEC); si utilizzano molto spesso delle miscele di EC e DMC, con un rapporto in peso pari a 3:7 o 1:1, per combinare i diversi stati fisici dei carbonati alla stessa temperatura. Tra gli additivi principalmente adoperati, ci sono il carbonato di vinilene o il LiPO_2F_2 , i quali sono consumati per formare parte del SEI e quindi contribuiscono alla stabilità della batteria. In Tabella 2.1, sono riportati i componenti principali dell'elettrolita, con le relative percentuali in peso e prezzo a tonnellata.

Tabella 2.1: Componenti dell'elettrolita di una batteria litio-ione. Figura tratta da [19].

Electrolyte Component	Purpose	Weight in Electrolyte	Price (USD/ tonne)
Ethylene Carbonate (EC) Dimethyl Carbonate (DMC)	Organic Solvent Organic Solvent	~25% ~60%	\$2712 \$1570
LiPF ₆ Vinylene Carbonate LiPO ₂ F ₂	Conductive Salt Additive Additive	$\sim 10\%$ $\sim 1-3\%$ $\sim 1-2\%$	\$96 200 \$50 000 \$100 000

Tra le caratteristiche principali del sale conduttivo LiPF₆ ci sono una buona solubilità in soluzioni di carbonati, un'elevata conducibilità ionica (maggiore di 10⁻²S cm⁻¹) e la stabilità dell'anione (PF₆)⁻ in ossidazione, che sono alla base del largo utilizzo di tale sale, anche se non mancano alcune caratteristiche negative come una possibile decomposizione termica a temperature relativamente basse (circa 105 °C) e la facile infiammabilità dei carbonati [20]. Una possibile soluzione a tale problematica è rappresentata dall'uso di liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs), i quali mitigano il problema dell'infiammabilità e volatilità degli elettroliti organici, presentando comunque un'ottima conducibilità ionica (anche se minore di quella dei liquidi organici a causa di una viscosità accentuata) ed un'ampia finestra di stabilità elettrochimica.

L'utilizzo di elettroliti organici liquidi accentua un alto il rischio di contaminazione ambientale dovuto ad eventuali perdite, associato al pericolo di infiammabilità: a tal proposito, lo sviluppo di elettroliti polimerici solidi può rappresentare un'alternativa importante [4]. Alcune ricerche più recenti hanno anche integrato materiali ceramici come il LiSICONs (lithium super ion Conductors), importanti per la loro maggiore conduttività.

Tra gli elettroliti liquidi ci sono anche quelli acquosi, i quali sono ancora molto lontani dall'applicazione in ambito commerciale a causa di una ristretta finestra elettrochimica di voltaggio operativo, causando facilmente la reazione indesiderata dei materiali anodici con acqua, liberando molecole di idrogeno. Tali materiali sono stati però rivalutati nel momento in cui si è pensato di creare delle soluzioni acquose con alte concentrazioni di sale in modo tale da allargare il range di applicabilità e poter operare in cella [21].

2.1.4 Binder

I leganti utilizzati per il catodo sono solitamente dei polimeri che influenzano notevolmente le performance e la durata delle batterie, nonostante siano inattivi dal punto di vista delle redox e non conduttivi elettronicamente. Essi sono in grado di determinare delle proprietà caratteristiche molto importanti, tra cui la densità di energia, la durata del ciclo di vita ed il grado di capacità. La percentuale in peso in uno slurry catodico è solitamente compresa tra l'1 ed il 5%, ma, nonostante la piccola percentuale, esso svolge un ruolo fondamentale per conservare la struttura fisica del materiale attivo.

Nelle batterie odierne il legante utilizzato maggiormente è il polivinilidenfluoruro (PVdF), grazie all'ottima stabilità elettrochimica ed affinità con elettrodi ed elettrolita; esso però difetta in termini di resistenza meccanica durante i continui cambi di volume dovuti all'alternarsi di cicli di carica e scarica, che portano alla deformazione degli strati del catodo.

Il PVdF predilige l'accoppiamento con un solvente organico ed infiammabile come il N-metil-2-pirrolidone (NMP), utilizzato come mezzo disperdente per le molecole del legante [22]. Tale accoppiamento determina delle problematiche non indifferenti relative al costo elevato di produzione, alla sua tossicità e insicurezza per l'ambiente. Inoltre, il PVdF ad alte temperature può reagire con il litio metallico formando un composto insaturo fluorurato, (-CH=CH-F)-, tramite un processo esotermico che può condurre ad un *thermal runaway*. In alcuni casi il PVdF può decomporsi liberando acido fluoridrico (HF), il quale può reagire con il sale di litio e liberare calore nella cella, causando una forte perdita di capacità della batteria [3]. I problemi connessi al PVdF non riguardano soltanto il funzionamento di cella e la sua possibile decomposizione all'interno della stessa, ma anche le successive operazioni di riciclo e rimozione del solvente organico e del binder a fine vita della cella. Tipicamente tali processi richiedono una quantità di energia non indifferente, aumentando notevolmente i costi totali associati alla batteria. A tal proposito, risulta necessario indirizzarsi verso alternative green ed elettrodi a base acquosa, per ridurre anche l'impatto ambientale ed utilizzare solventi più sicuri e meno impattanti.

Alcuni passi in avanti sono già stati ottenuti con gli elettrodi negativi a base di grafite, per i quali è stato possibile sostituire il PVdF con una gomma di stirene butadiene (styrene-butadiene-rubber, o SBR), cioè un polimero solubile in acqua, in coppia con un legante come la carbossimetilcellulosa (CMC). Tale sostituzione permette di guadagnare in termini di massima elongazione e forza di adesione dell'elettrodo rispetto alla configurazione più semplice con PVdF e NMP [23]. Molto importante è anche la formazione di un sottile strato passivante in presenza del binder SBR e CMC, il quale permette di mantenere la capacità totale della cella più stabile.

Uno studio dettagliato del life cycle assessment (o LCA) di una batteria NMCgrafite ha dimostrato una riduzione dell'energia di produzione totale del pacco batterie di circa il 40% utilizzando un procedimento acquoso anziché un solvente organico [24]. Inoltre, gli elettrodi fabbricati con solventi acquosi dimostrano delle performance di capacità e durata di funzionamento comparabili ai più tradizionali metodi con solventi organici [25].

Gli additivi polimerici svolgono anche la funzione di protezione dalla eventuale formazione di una decomposizione ossidativa dell'elettrolita in corrispondenza dell'interfaccia con il catodo (CEI). E' stato dimostrato come il PVdF non sia in grado di garantire un'appropriata protezione contro le reazioni parassite che possono avvenire su tale interfaccia, soprattutto a causa della mancanza di alcuni gruppi funzionali in grado di interagire chimicamente [26].

2.1.5 Materie prime e riciclo

La filiera economica delle batterie litio-ione è molto vasta e non si limita alla sola produzione finale di celle elettrochimiche, ma comprende diversi settori industriali:

• industria estrattiva per l'ottenimento di materie prime (litio, alluminio, rame, grafite, cobalto ...);

- industria chimica inorganica per l'ottenimento dei materiali attivi catodici con i parametri desiderati;
- industria chimica organica per l'elettrolita o polimerica per additivi e separatori;
- industria metallica per il rivestimento esterno e per i fogli di elettrodi;
- industria elettronica per i sistemi di monitoraggio.

Ognuno di questi settori ha un ruolo ben preciso ed una sua rilevanza specifica nella catena produttiva complessiva, con alcuni attori industriali che sono in grado di agire in maniera significativa su più settori. In particolar modo, molte di queste grandi compagnie produttive si concentrano in poche nazioni, come il Giappone (con Panasonic, Sony), Corea (con LG Chem, Samsung), Cina (con ATL e Lishen) e USA (con Tesla) [5]. Questo accentramento dei diversi comparti produttivi di LIBs potrebbe comportare nell'immediato futuro dei problemi geopolitici non marginali, nella vendita di prodotti necessari per la transizione energetica, come già avvenuto nella recente crisi dei materiali.

L'egemonia nella produzione di LIBs deriva anche dalla distribuzione dei materiali sul globo terrestre: il litio è un elemento abbastanza abbondante, non presente in natura allo stato elementare a causa della sua grande reattività, ma soprattutto non distribuito uniformemente. In particolare, due paesi come Cina e Cile detengono circa il 75% delle loro risorse. Si tratta perciò di una risorsa davvero importante e sfruttabile, anche attraverso metodi di estrazione alternativi: ad esempio, è stato dimostrato come sia presente in quantità illimitate in acqua di mare, con la possibilità di concentrarlo tramite l'utilizzo di fonti rinnovabili [27].

Per quanto riguarda il cobalto, invece, si tratta di un materiale più abbondante del litio, ma le sue riserve sono molto minori. La sua estrazione avviene per lo più in nazioni come la Repubblica Democratica del Congo e il Marocco, con annesse problematiche ambientali. Il Congo infatti provvede per circa il 54% della domanda mondiale di cobalto, mentre altri stati come Cina, Canada, Russia coprono circa il 5% ciascuno. A destare grande preoccupazione sono i metodi estrattivi adoperati nella maggior parte dei casi in Africa, estraendo a mano e in assenza di sistemi di sicurezza, esponendo la comunità locale ad alti livelli di metalli tossici tramite l'inquinamento delle acque o dell'aria [28].

La produzione annuale di batterie litio-ione è in costante crescita e solo nel decennio 2000-2010 ha visto un aumento di più dell'800%, specialmente dovuto alla maggiore richiesta di dispositivi elettronici portatili. Tale trend in
crescita è stato confermato anche nel decennio successivo, con la penetrazione nel mercato automobilistico di auto elettriche. Un consumo così importante di risorse necessita inevitabilmente di un recupero dei materiali costituenti. Tale recupero però non è semplice e deve essere effettuato in completa sicurezza, a causa della presenza di sostanze nocive con potenziale attività cancerogena, di vapori tossici come acido fluoridrico e litio metallico potenzialmente esplosivo. Infatti, nonostante tale esigenza, i tassi di recupero globali di metalli come ferro, manganese, rame e cobalto (materiale critico e quindi prezioso) sono di circa il 50% mentre per il litio è solo pari al 1% [29]. Si tratta perciò di un processo ancora in fase di sviluppo, che richiede l'adozione di provvedimenti mirati per giungere ad una soluzione sostenibile.

2.2 Obiettivo del presente lavoro di tesi

Le sezioni fino ad ora trattate hanno permesso di ottenere una panoramica dello stato dell'arte del mercato delle batterie odierno ed in particolare delle batterie agli ioni di litio, con l'individuazione di criticità e future opportunità. Tali batterie hanno raggiunto un livello tecnologico elevato, il quale consente di ottenere delle prestazioni importanti in un range di applicazione molto ampio. La durata del loro funzionamento si è estesa nel corso del tempo, portando ad una buona ed apprezzata indipendenza delle auto elettriche o dei dispositivi elettronici che alimentano.

I processi di produzione hanno raggiunto dei livelli di efficienza non indifferenti che consentono di massimizzarne la resa con un dispendio economico limitato ed ottenere dei prodotti finiti vendibili sul mercato.

Nonostante i tanti vantaggi di questa tecnologia, ci sono ancora alcuni punti negativi da risolvere o migliorare, tra cui su tutti l'ottenimento di prestazioni comparabili con le più tradizionali auto a combustione interna (ICE) e la scelta dei materiali: nelle celle di ogni batteria vengono utilizzati dei metalli come il litio e metalli di transizione come manganese, nickel e cobalto, i quali non sono disponibili in quantità infinita sul globo terrestre. Tra questi, il cobalto è un materiale raro, con dei costi di estrazione non indifferenti, non solo dal punto di vista economico, ma anche della sostenibilità e dei diritti umani.

Un'altra criticità importante è rappresentata dal solvente adoperato negli elettrodi: la tecnologia attuale prevede un legante come il PVdF, il quale è solubile in un solvente organico e tossico come NMP. Questi materiali sono dannosi se riversati in ambiente e vengono prodotti tramite dei processi non sostenibili. Nel presente lavoro, invece, ci si allinea con l'impegno di transizione energetica verso forme di energia rinnovabili e a bassa emissione di anidride carbonica, con l'utilizzo limitato di materiali critici. La ricerca mondiale nel campo delle batterie promuove l'utilizzo di materiali anche riciclabili in modo da non impattare ulteriormente su di una ormai attuale crisi dei materiali nei mercati internazionali.

Per queste ragioni, il lavoro di tesi ha lo scopo di studiare additivi polimerici, racchiudendo l'attenzione all'ambiente, unita ad una facile reperibilità del materiale e alla realizzazione di elettrodi il più solidi possibili. In aggiunta, si è operato nell'ottica di batterie che non richiedono l'utilizzo di cobalto, in modo da poter diminuire anche i costi associati all'estrazione e lavorazione di questo materiale [30].

Inoltre, l'attenzione è rivolta all'elettrodo catodico di una cella elettrochimica, portando avanti lo studio di sperimentazione già avviato dal gruppo di lavoro. In particolare, il materiale costituente la parte attiva del catodo è stato individuato nel LNMO (ossido di litio nickel manganese), prodotto dalla NEI Corporation e con formulazione chimica $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ [31].

Il materiale in questione si differenza da altri catodi sfruttati maggiormente a livello commerciale, come il LCO o il NCM, nei quali l'elemento cobalto è presente in buona quantità. LNMO ha caratteristiche elettrochimiche tali da renderlo un ottimo materiale per batterie agli ioni di litio di nuova generazione: in particolare presenta un costo contenuto, una densità energetica elevata (maggiore di 130 mAh g⁻¹), una buona stabilità ciclica e la possibilità di lavorare a potenziali elevati (fino a 5 V).

In aggiunta all'analisi dell'adeguatezza di un materiale attivo green e privo di cobalto, è stata condotta un'approfondita analisi sulle caratteristiche e performance elettrochimiche di tre diversi binder acquosi. I binder, o leganti, determinano alcune delle caratteristiche di un catodo, tra cui la densità energetica e il ciclo di vita della batteria agli ioni di litio. Per tali ragioni, la loro applicabilità chimica e la conseguente caratterizzazione di celle derivanti sono state ritenute fondamentali per poterne valutare l'effettivo utilizzo in futuro per le batterie di nuova generazione.

3 Materiali d'interesse

Il capitolo precedente è servito ad inquadrare l'argomento inerente il lavoro di tesi, con una panoramica sui principali materiali utilizzati per la realizzazione delle odierne batterie agli ioni di litio, delle problematiche a loro associate e delle imminenti sfide per le soluzioni di nuova generazione.

La presente sezione riprende la precedente, ma sposta l'attenzione sui materiali adoperati nelle miscele catodiche realizzate in questo lavoro di tesi, allineandosi con le principali linee di ricerca europee, ma anche testando nuove possibilità sostenibili.

3.1 LNMO

Il raggiungimento di migliori prestazioni elettrochimiche, unite ad una diminuzione sostanziale dei costi di produzione di un materiale privo di cobalto e ricco di manganese rispetto ai più tradizionali catodi in commercio, condurrebbe ad un'importante decrescita del costo totale di un'automobile elettrica, di cui il materiale attivo del catodo di una cella convenzionale NMC/grafite ha un'incidenza nel costo finale del 45%. In questo modo si creerebbe una soluzione tecnologica completamente indipendente dal costo variabile e fluttuante del cobalto, cioè di un materiale raro [32].

L'ossido di litio nickel manganese $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) è un materiale derivante dal LiMn_2O_4 , ottenuto attraverso la sostituzione di alcuni atomi di manganese con altrettanti di nickel. Presenta anch'esso una struttura a spinello, derivante cioè da una classe di materiali dalla formula chimica AB_2X_4 , con l'anione X solitamente dato da ossigeno o zolfo, inserito in un reticolo cubico compatto, ed i cationi A e B che occupano alcuni dei siti ottaedrici o tetraedrici.

Si tratta di uno dei materiali catodici privi di cobalto più promettenti tra quel-

li precedentemente indicati per poter svolgere il ruolo di parte attiva in una batteria agli ioni di litio, grazie ad alcuni vantaggi fondamentali:

- alti potenziali di processo (4.7 V vs. Li/Li⁺);
- elevata stabilità strutturale grazie all'espansione/contrazione isotropica in ciclazione;
- buona stabilità termica;
- impatto ambientale limitato;
- costi di produzione contenuti.

Nonostante i precedenti vantaggi, il LNMO presenta ancora molti limiti che ne hanno frenato la sua completa commercializzazione, tra cui un importante deterioramento in seguito a molti cicli di carica-scarica ed una capacità teorica (147 mAh g^{-1}) inferiore rispetto alle soluzioni attuali di batterie. Inoltre, la morfologia delle particelle influisce sulla decomposizione dell'elettrolita ad alti potenziali, conducendo al leaching del manganese che si stacca dal catodo, diminuendo la capacità e portando in alcuni casi ad una eccessiva formazione di interfaccia passivante catodo-elettrodo (CEI) [33].

A rendere promettente tale materiale è il vantaggio di essere ottimo per la ciclazione, determinando un plateau esteso di corrente a 4.7 V, con una densità energetica di 650 Wh kg⁻¹, il 20% più alta di quella del LCO e superando di circa 3 volte quella del NCM, operativo ad un potenziale medio di 4.33 vs. Li/Li⁺ [30]. Combinando perciò una capacità leggermente inferiore con un potenziale operativo elevato, è possibile ottenere delle prestazioni simili ed in alcuni casi migliori dei catodi già largamente utilizzati. Per tali ragioni, il catodo con struttura a spinello LNMO è stato anche inserito nell'Agenda per la Ricerca Strategica per le batterie dall'Unione Europea per la prossima generazione Gen 3b [34].

3.1.1 Preparazione, struttura e comportamento elettrochimico

Le prestazioni elettrochimiche del LNMO dipendono notevolmente dalla dimensione delle particelle ottenute al termine del processo di sintesi: particelle piccole, ma con area superficiale estesa sono molto più soggette al verificarsi di reazioni secondarie, le quali determinano delle perdite di capacità importanti; allo stesso modo, particelle più grandi possono accumularsi in certi siti, riducendo la diffusività degli ioni di litio e conseguentemente la capacità di scarica [35]. Tra i metodi di sintesi principali del LNMO ci sono le reazioni allo stato-solido, in cui i componenti sono fatti reagire a caldo subito dopo la miscelazione, o i metodi derivanti dalla chimica in soluzione ('wet chemistry'), considerando la formazione di un precursore in una soluzione, come per la co-precipitazione, o la soluzione in gel [33]. In particolare, gli ultimi sono in grado di produrre delle particelle con una grande omogeneità chimica e di piccole dimensioni, molto vicine tra loro e con un miglioramento morfologico, ma risultano metodi complessi e costosi, a causa della richiesta di particolari precursori; i metodi allo stato solido sono invece più economici e brevi, ma possono condurre a disomogeneità o impurezze a causa delle temperature di calcinazione molto alte [36].

Il LNMO può presentarsi in due strutture cristallografiche principali definite ordinata e disordinata, le quali si differenziano per la distribuzione di Ni e per i diversi gradi di ordine del Mn. Il reticolo disordinato è caratterizzato da una struttura a spinello cubica a facce centrate (FCC) del gruppo spaziale Fd-3m, molto simmetrica, mentre la struttura ordinata è caratterizzata da un reticolo a spinello cubico semplice (SC) del gruppo spaziale P4 $_332$. I cationi Ni²⁺ e $Mn^{4+/3+}$ occupano rispettivamente i siti ottaedrici di Wyckoff 4b e 12d nel LNMO ordinato, mentre il sito 16d è occupato in modo casuale da entrambi gli ioni nella struttura disordinata; il Li⁺ e l'ossigeno O²⁻ occupano invece, per entrambe le configurazioni, i siti tetraedrici 8a e 32e [35]. Durante il processo di carica, la diffusione degli ioni di litio è tridimensionale, con quest'ultimi in grado di migrare verso il sito ottaedrico adiacente: per il LNMO, ci sono due percorsi di diffusione del litio a causa della sostituzione nickel con manganese in alcuni siti. Questo genera un plateau di potenziale molto ampio grazie all'elevata energia interstiziale del Li⁺, al centro del sito tetraedrico: la distanza litio-metallo di transizione aumenta e conseguentemente si riduce la repulsione coulombica tra cationi adiacenti, conferendo al litio una maggior libertà di movimento [30].

Il grado di ordine della struttura dipende principalmente dalla temperatura di calcinazione alla quale viene sintetizzato il materiale: se quest'ultima è di circa 700 °C, allora la forma con la quale si presenta è ordinata, diventando disordinata a temperature più alte. Il cambiamento di fase è riportato in Figura 3.1, per cui tramite la migrazione di ioni nickel o manganese nel sito interstiziale 16c, che causano conseguentemente lo spostamento del litio al sito ottaedrico ed una relativa vacanza di ossigeno, è possibile passare dalla struttura a spinello a quella "rock-salt", in maniera reversibile. In questo modo, il processo di trasformazione dalla fase ordinata (P4 $_3$ 32) alla fase disordinata (Fd-3 m)

avviene tramite una vacanza di ossigeno e la riduzione del catione Mn^{4+} a Mn^{3+} , in modo tale mantenere la neutralità elettrica del sistema.



Figura 3.1: Transizione struttura reticolare del LNMO oltre i 700 °C. Figura tratta da [37].

Da un punto di vista elettrochimico, le due fasi presentano delle differenze importanti in termini di capacità di scarica. In particolare, per la fase disordinata Fd-3m e per il primo ciclo di carica è possibile osservare un primo plateau a circa 4.1 V vs. Li, per il quale un elettrone è rimosso dall'orbitale corrispondente alla coppia Mn^{3+}/Mn^{4+} fino alla completa ossidazione di Mn^{3+} in Mn^{4+} . Un secondo plateau più esteso avviene invece a 4.7 V, in cui 2 elettroni sono rimossi ad un livello energetico più alto, determinando la doppia transizione delle coppie redox Ni^{2+}/Ni^{3+} e Ni^{3+}/Ni^{4+} (Figura 3.2.a). Il Mn^{3+} può dare origine ad una reazione di dismutazione e produrre conseguentemente Mn^{2+} e Mn⁴⁺, con il primo che si dissolve nell'elettrolita deteriorando le performance di cella. Il LNMO ordinato P4 32 presenta invece un unico plateau a circa 4.7 V, dovuto alla doppia reazione di fase concernente il nickel (Figura 3.2.b) [38]. In questo modo, è riconosciuto come la fase disordinata abbia una conduttività elettrica maggiore di quella ordinata per uno stato di carica basso della batteria, riequilibrandosi con l'avanzamento della ciclazione. La fase ordinata, invece, risulta maggiormente stabile termicamente [39].

Entrambe le strutture presentano però delle criticità quando accoppiate con elettroliti liquidi, in quanto quest'ultimi possono reagire ad alti voltaggi operativi e a livello superficiale con il catione Mn^{4+} altamente ossidante, causando un piccolo substrato inerte depositato sulla superficie dell'elettrodo, contenente ioni Li⁺, oppure causando la dissoluzione dei metalli di transizione [40]. La decomposizione ossidativa dell'elettrolita a base organica con la superficie catodica determina un conseguente incremento di resistenza interna ed è con-



Figura 3.2: Profili di carica e scarica vs. Li fase disordinata (a) e ordinata (b). Figura tratta da [38].

siderata come una delle principali motivazioni della rapida perdita di capacità nelle celle agli ioni di litio ad alti potenziali. Sebbene tale decremento capacitivo sia comunque contenuto in semicella contro litio metallico (80-90% dopo alcune centinaia di cicli), esso diventa molto più rapido ed importante in cella completa.

In alcuni casi si ricorre al metodo di doping del catione al fine di migliorare le prestazioni elettrochimiche del LNMO. Si tratta di un metodo di modificazione molto adoperato in fase di ricerca, in cui si inserisce una certa quantità di ioni di metalli di transizione, come il Cr, Al, Mg, Co, W, Cu e così via. Kocak et al. [34] hanno provato ad utilizzare due elementi dopanti come il boro e il vanadio, inserendoli nella struttura chimica del LNMO in diverse percentuali e sostituendo parte del nickel, determinando delle ottime performance in termini di stabilità ciclica (> 1000 cicli) a 50 °C e 1C grazie ad una minore degradazione dell'elettrolita.

Un metodo simile con il quale si cerca di stabilizzare l'interfase che si crea tra elettrolita ed elettrodo, riducendo l'importanza di reazioni parassite e la dissoluzione dei metalli, è quello dell'applicazione di coating superficiali [30]. Tale metodo di modificazione consiste nel rivestire la superficie di LNMO di un piccolo strato di separazione dall'elettrolita, in modo tale da mantenere alto il tasso di recupero di capacità. In generale, il contributo di tale strato nell'impedenza totale di cella deve essere minimo, così come non deve incidere nelle caratteristiche di diffusione ionica e conduttività elettronica. Tra i principali materiali utilizzati come coating, ci sono gli ossidi di metallo, i fosfati, materiali organici o fluoruri.

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato un materiale convenzionale per l'elettrolita, come il sale $LiPF_6$ in concentrazione 1 M disciolto in una miscela organica di EC e DEC, in un rapporto in peso pari a 1 a 1: tale scelta ha permesso di valutare l'accoppiamento di LNMO e binder acquosi con una soluzione elettrolitica largamente utilizzata, in modo tale da rilevare la sua idoneità in condizioni standard. Un'ulteriore ottimizzazione della fabbricazione di celle elettrochimiche potrebbe riguardare proprio l'elettrolita adoperato, in quanto esso è instabile ad alti potenziali a causa della decomposizione del LiPF_6 o dei carbonati come EC [30]. Questa instabilità influisce sulle prestazioni ad alte ciclazioni, in quanto si ottengono LiF e PF₅ con tracce di acqua, i quali possono formare acido fluoridrico (HF), attaccando il materiale catodico e causando la dissoluzione dei metalli di transizione [41]. Ad ogni modo, la composizione dell'elettrolita dipende dai materiali anodici e catodici utilizzati in cella, di cui l'EC è sicuramente il carbonato più utilizzato, spesso combinato con un altro carbonato per rendere stabile la miscela in un range di temperature più alto. Per ovviare ai problemi di degradazione chimica dell'elettrolita, spesso si ritiene necessario l'adozione di alcuni additivi, come ad esempio l'additivo comprendente una struttura dell'estere fluorurata, in grado di stabilizzare gli elettroliti a base di carbonati ad alti potenziali [42].

3.2 Binder ed additivi acquosi

Come già evidenziato nel paragrafo 2.1.4, il binder svolge un ruolo fondamentale all'interno di una miscela catodica, in quanto lega insieme le particelle di materiale attivo ed agente conduttivo tramite delle forze di coesione, agendo anche come un collante tra i componenti dell'elettrodo ed il relativo collettore di corrente. In Figura 3.3, sono riportate le principali interazioni del binder all'interno della struttura catodica, rispettivamente con la superficie di collettore (a), con gli altri componenti catodici (b) e a livello reticolare (c).

Le attuali LIBs prevedono l'utilizzo di PVdF in solvente organico NMP, tuttavia per rendere la preparazione dell'elettrodo più economica e sostenibile, è necessario passare a delle alternative "green". Recentemente, alcuni binder polimerici solubili in acqua hanno acquisito interesse per la produzione di celle elettrochimiche soprattutto per gli elettrodi negativi a base di grafite, tali leganti hanno già raggiunto evidenze di buon funzionamento ed una larga applicazione commerciale. Per tali ragioni diventa necessario integrare



Figura 3.3: Schematica rappresentazione delle interazioni dei binder. Figura tratta da [43].

dei processi acquosi anche per la realizzazione di catodi, per i quali ci sono ancora molti problemi da superare, tra cui il leaching del litio, una degradazione superficiale accentuata del materiale attivo, la deposizione di impurità superficiali, l'aumento del pH dello slurry catodico con un conseguente rischio di corrosione del substrato di alluminio [3].

La graduale transizione da solventi e binder come NMP e PVdF a binder "green" e solventi acquosi condurrebbe non solo all'abbandono di composti rischiosi, irritanti e teratogeni, ma anche ad una sostanziale riduzione delle emissioni di CO_2 in atmosfera. In aggiunta a questo, un'analisi dei costi attuali dimostrerebbe comunque un maggior vantaggio dei processi acquosi: il NMP è piuttosto costoso, con 1-3 g^{-1} se comparato con i 0.015 L^{-1} dell'acqua, così come il PVdF, arrivando a 8-10 g^{-1} contro i 2-5 g^{-1} di uno dei binder acquosi più comuni come la CMC [14].

In passato, sono stati effettuati diversi studi che testano dei binder acquosi per elettrodi positivi, tra cui *Guerfi et al.*, con l'accoppiamento di SBR e CMC con un materiale attivo di LiFePO₄, mostrando buone flessibilità ed adesione, così come buone capacità di scarica al variare dei regimi di corrente [44], o nel caso di *Li et al.*, nel quale è stato dimostrato l'accoppiamento della CMC con materiali funzionanti ad alti voltaggi operativi, come il Li₂MnO₃-LiMO₂, esibendo performance di ciclazione maggiori di quelle relative al PVdF [45]. In aggiunta, anche l'accoppiamento della proprietà di elasticità di una gomma acrilica (AR) e la robustezza della CMC è stato testato con LNMO ad alti potenziali (fino a 5 V), mostrando delle capacità reversibili quasi teoriche ed una efficienza coulombica iniziale maggiore del 91%, principalmente grazie all'assenza del doppio legame C=C e ad una maggiore protezione dello strato superficiale di elettrodo [46].

Questi studi dimostrano come questa via, oltre che auspicabile, sia anche percorribile, al netto di alcune ottimizzazioni nel processo di produzione degli elettrodi.

3.2.1 Proprietà binder adoperati

La carbossimetil cellulosa è un polimero derivante dalla cellulosa in cui alcuni gruppi ossidrili (–OH) sono stati sostituiti da carbossimetili (–CH₂–COOH–). La CMC agisce da legante all'interno della struttura reticolare dell'elettrodo ed è spesso utilizzato un sale di CMC (in particolare di sodio, Na-CMC) in unione ad un additivo liquido, per ridurre al minimo la sedimentazione del materiale attivo. Inoltre, la densità intrinseca della CMC è maggiore di quella del PVdF (1.7 g cm⁻³ vs. 1.5 g cm⁻³), determinando in questo modo una minore quantità richiesta nello slurry (solitamente attorno al 5%) e conferendo alla cella una densità volumetrica energetica maggiore, preferendone il suo utilizzo [3].

Si tratta di un componente elettrochimico inattivo, ma ha l'importante funzione di rendere la cella in grado di conservare una buona percentuale di capacità iniziale dopo un numero elevato di cicli, tramite la formazione di un sottile strato di SEI/CEI [41]. Da un punto di vista meccanico, la CMC presenta una forza di tensione maggiore del PVdF, permettendole di sopportare delle sollecitazioni ripetute per un numero maggiore di cicli. In aggiunta, uno dei meccanismi principali di degradazione delle batterie litio-ione è la perdita del contatto tra parte attiva e collettore, dovuta allo swelling del binder organico sull'elettrolita e alla relativa variazione di volume molto ampia, processi di deterioramento però inibiti dalla buona elasticità della CMC [43].

Alcuni articoli scientifici riportano l'utilizzo della CMC con LNMO, come nel caso di *Wang et al.*, in cui il catodo contenente i due materiali è stato in grado di conservare una capacità di scarica a 0.2C maggiore del 25% rispetto all'elettrodo a base di PVdF (rispettivamente 146 mAh g⁻¹ contro 120 mAh g⁻¹), con un tasso di perdita di capacità dopo 100 cicli pari all'89% [47]. Sebbene un cospicuo numero di articoli scientifici abbia dimostrato i vantaggi della CMC come un binder potenzialmente a basso costo ed impatto ambientale ridotto, alcune problematiche come un'eccessiva rigidità, fragilità ed una elongazione limitata (tra il 5-8%) ne riducono in alcuni casi le prestazioni: infatti, la CMC può creare delle fratture accentuate sulla superficie dell'elettrodo e può spaccarsi facilmente dal collettore durante la fase di essiccazione o di fabbricazione della cella [48]. Inoltre, può verificarsi a potenziali maggiori di 4.5 V una parziale ossidazione della CMC, riducendo la forza di adesione e rendendo il suo utilizzo non completamente consono all'alternarsi di molti cicli di carica e scarica [49].

Per tali motivazioni è ritenuto necessario l'utilizzo di nuovi binder, come testato da *Pieczonka et al.*, in cui è stato adoperato un acido poliacrilico di litio (LiPAA) come binder per catodi ad alti potenziali, oppure integrare alcuni additivi acquosi in combinazione della CMC, per poter migliorare la viscosità e l'elasticità dello slurry catodico in presenza di sola CMC.

Nel primo caso, è stato dimostrato come il LiPAA sia in grado di stabilizzare il CEI e donare degli ioni di litio extra che compensano la perdita degli stessi durante le fasi di ciclazione. Infatti, l'acido poliacrilico è molto reattivo al contatto con le particelle di carbon black a potenziali elevati, creando un'effettiva barriera fisica in grado di mitigare l'ossidazione dell'elettrolita in soluzione e diminuire l'impedenza di cella [26].

Tra le prime soluzioni riportate, invece, per il miglioramento delle prestazioni di CMC c'è l'adozione della gomma di stirene-butadiene (SBR) in accoppiamento con la cellulosa in questione, come già avviene per gli elettrodi negativi a base di grafite, ottenendo delle caratteristiche migliori del PVdF in termini di massima elongazione e forza di adesione. Sebbene la CMC sia un polimero saturo e stabile a livello ossidativo, l'aggiunta di SBR diventa fondamentale per migliorare la fragilità della CMC dovuta alla sua anelasticità [50]. La gomma SBR è stata anche già testata in soluzione con LNMO ad alti potenziali da Isozumi et al., con alcune modifiche interne: diminuendo la densità di reticolazione e introducendo un gruppo funzionale nitrile (-CN) all'interno della SBR è stato possibile aumentare l'assorbimento del solvente di batteria e disperdere facilmente le particelle di LNMO nello slurry acquoso a base di SBR/CMC [22]. Nonostante ciò, l'insufficiente stabilità ossidativa di un polimero insaturo come la SBR con un doppio legame C=C nella sua struttura diventa però un limite importante, rendendola parzialmente ossidabile a potenziali maggiori di $4.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ [51].

Per il presente lavoro di tesi in miscela catodica si è scelto di studiare i seguenti additivi polimerici acquosi e commerciali, prodotti dalla JSR Corporation (Japan):

- SX8684(A)-64
- TRD202A
- TRD104A

I tre binder presentano delle proprietà fisiche molto simili, di cui una densità di 1.01 $g \,\mathrm{cm}^{-3}$ ed un contenuto solido pari al circa 41.3 wt%. Il SX8684(A)-64 è un polimetilmetacrilato, capace di fornire elasticità allo slurry per accomodare i cambi di volume dovuti alle reazioni di intercalazione del litio, mentre

il TRD202A è un polimero acrilico e fluorurato, con buone proprietà di adesione. Il TRD104A è, invece, un'emulsione della gomma SBR, con pH neutro, testato nelle prove in cella elettrochimica, ma di cui ci si aspetta una perdita di stabilità ad alti potenziali.

Tra i tre additivi considerati, la TRD202A è stata già testata in precedenza con LNMO, le cui prestazioni elettrochimiche sono riportate in Figura 3.4 [52]. Nelle Figure 3.4.a e 3.4.b sono riportati i profili di scarica dopo il primo ed il decimo ciclo, mentre in Figura 3.4.c sono invece riportate le capacità di scarica. L'accoppiamento di LNMO con TRD202A è stato perciò confrontato con PVdF e PVdF "esposto all'acqua", indicando nell'ultimo caso una procedura di miscelazione delle particelle di LNMO, disperse per 12 h in acqua con un agitatore magnetico. Dai grafici si può evincere come il PVdF abbia determinato delle prestazioni capacitive migliori del polimero acquoso TRD202A; in questo caso però, l'additivo ha presentato un rapporto in peso con CMC pari a 3:1, diverso da quello utilizzato nel presente lavoro, e lo slurry non è stato steso su di un alluminio rivestito a protezione.



Figura 3.4: Curve di scarica e capacità di scarica di LNMO accoppiato con PVdF (in nero), con TRD202A (in rosso) e PVdF "esposto all'acqua" (in blu). Figura tratta da [52].

Tali binder presentano complessivamente una migliore adesione al collettore di corrente, una minor resistenza di processo ed una lunga vita media di ciclazione. Proprio a causa della grande adesione si potrebbe necessitare di trattamenti termici per il riciclo a termine vita della batteria, facilitato però dalla sua solubilità in acqua.

Il loro utilizzo potrebbe determinare una riduzione della rate capability, ma un'assenza di corrosione del collettore di corrente e una ciclazione stabile è stata osservata anche da *Bresser et al.* [14].

Gli ostacoli per sviluppare dei binder polimerici acquosi per LIBs sono ancora tanti: ulteriori miglioramenti sono necessari per aumentare la resistenza all'ossidazione elettrochimica e alla dissoluzione degli ossidi di metallo in acqua.

3.2. BINDER ED ADDITIVI ACQUOSI

4 Metodi sperimentali

L'iniziale miscelazione dei materiali costituenti il catodo e la successiva fabbricazione degli elettrodi rappresentano le due fasi fondamentali della produzione di celle per batterie agli ioni di litio. Per questa ragione, il presente progetto di tesi concentra la sua attenzione su entrambi i processi, al fine di ottenere dei protocolli ottimizzati e replicabili.

Dopo aver condotto alcuni test preliminari con lo scopo di determinare le proporzioni più adatte dei materiali adoperati e stabilite le durate ideali e necessarie per ognuno degli step, i due processi di miscelazione e fabbricazione ottimizzati sono stati ripetuti per le successive prove.

Le due fasi appena descritte sono state propedeutiche per la successiva fase di caratterizzazione elettrochimica, la quale ha permesso di determinare le prestazioni delle celle realizzate.

Questa sezione ha lo scopo di descrivere i passaggi fondamentali che hanno condotto alle analisi di dati ed ottenimento di risultati, riportando la metodologia con la quale è stato possibile fabbricare gli elettrodi, assemblare le celle ed effettuare le dovute prove di caratterizzazione.

4.1 Formulazione chimica

Per qualsiasi tipologia di elettrodo considerato, la composizione è data sempre da un materiale attivo (AM), da un agente conduttivo (CA) e da un binder polimerico (PB) miscelati in proporzioni definite e per un rapporto specifico solido/liquido.

Il materiale attivo chimicamente rappresenta il costituente principale dell'elettrodo poiché partecipa direttamente alla reazione di intercalazione o deintercalazione degli ioni litio; inoltre, esso fornisce le caratteristiche elettrochimiche fondamentali, come la capacità e la densità energetica ottenibile. In questo caso, come già evidenziato nelle sezione precedenti, la parte attiva è rappresentata dall'ossido di litio nickel manganese (LNMO), nel quale gli ioni di litio sono liberi di intercalare e de-intercalare dalla struttura reticolare e diffondere nel mezzo elettrolita, mentre il nickel e il manganese danno vita a reazioni di ossido-riduzione.

L'agente conduttivo ha invece il compito di creare un percorso preferenziale per gli elettroni dal materiale attivo fino al collettore di corrente ed in seguito al circuito esterno o viceversa, migliorando in questo modo la conduttività elettrica della miscela. Tale compito è svolto dal Carbon Black C45, cioè un additivo conducente che si presenta sotto forma di una fine polvere nera, largamente utilizzata in ambito di ricerca, prodotta dalla Timical graphite & carbon [53]. Si tratta di una polvere molto voltatile e con una discreta superficie specifica (45 m²/g), la quale si inserisce nella struttura reticolare e migliora le relazioni elettriche superficiali tra le particelle di materiale attivo.

Il binder polimerico è invece un materiale non conduttivo elettricamente e non attivo dal punto di vista delle redox; agisce superficialmente, fornendo una maggior adesione al collettore di corrente e miglior resistenza meccanica. Quest'ultima caratteristica è dovuta al ruolo fondamentale che tale costituente esercita, cioè quello di incrementare le forze di coesione tra le particelle di materiale attivo e dell'additivo conduttivo. Il binder può incidere notevolmente nelle performance elettrochimiche e determina un'estensione del ciclo di vita della batteria maggiore.

Tra i binder maggiormente adoperati in ambito commerciale c'è il PVdF, il quale ha bisogno di un mezzo disperdente organico come l'NMP; ma, come evidenziato anche nei precedenti paragrafi, nel caso del presente lavoro di tesi l'attenzione è rivolta a dei binder polimerici solubili in acqua, combinati alla carbossilmetilcellulosa (CMC).

In seguito ad un'approfondita analisi in letteratura dei materiali attivi utilizzati, delle proporzioni solitamente adoperate e partendo dalla disponibilità di tre diversi binder acquosi è stata adottata la composizione percentuale in peso dei componenti dello slurry catodico raffigurata in Figura 4.1.

Le percentuali indicate si riferiscono alla sola parte solida della miscela, considerando 4 g di solido totale. Le quantità di materia utilizzate per il LNMO, il C45 e la CMC sono comuni e costanti per le soluzioni contenenti i tre diversi additivi e nelle successive ripetizioni delle stese, ciò che invece è variabile in ogni prova sono le quantità di acqua come solvente adoperate, a causa delle diverse densità di ognuno dei leganti e della conseguente diversa necessità di



Figura 4.1: Formulazione chimica catodo.

acqua per raggiungere il rapporto solido/liquido prefissato.

In generale, la stabilità di uno slurry è fortemente influenzata dal contenuto di solido presente al suo interno: una maggiore quantità di porzione solida a discapito di quella liquida determina dei tempi di essiccazione minori, migliorando l'efficienza del processo e il mass loading, con conseguente incremento di densità energetica. In particolare, concentrazioni di solvente in difetto o in eccesso determinano proprietà reologiche della miscela differenti, causando rispettivamente delle tensioni di snervamento o gradienti di concentrazione dovuti alla sedimentazione delle particelle [54], determinando una conseguente caduta delle prestazioni elettrochimiche.

Le celle elettrochimiche ottenibili dalle diverse stese necessitano di una concentrazione di solido dello slurry catodico e di valori di mass loading finali simili tra loro per poter essere paragonabili, per cui nella produzione di ogni stesa si è tenuto fisso il primo parametro, agendo sul secondo, rendendolo il più costante possibile.

4.1.1 Mass loading

Il concetto di mass loading (ML, calcolato in mg/cm²) è indice della quantità di materiale disponibile per una cella elettrochimica a parità di superficie dell'elettrodo, ed è dato dal rapporto tra la massa del catodo, al netto del peso del collettore di alluminio, e la superficie dello stesso elettrodo, tenendo conto però solo della frazione di parte attiva in polvere inserita nello slurry iniziale, nel nostro caso pari al 92%. Il calcolo di questo parametro è stato effettuato per un numero finito di elettrodi ottenuti da ogni stesa, in modo tale da determinare una stima - al netto di errori sperimentali - della quantità di materiale attivo presente per ogni elettrodo. A titolo di esempio, in Tabella 4.1 è riportata la formulazione catodica relativa al binder JSR-SX8684(A)-64, campionata mediante degli elettrodi di diametro 15 mm.

Sono stati ottenuti valori di mass loading compresi tra $10.5 \text{ e } 14.5 \text{ mg/cm}^2$.

Tabella 4.1: Quantità di materiali utilizzati per una stesa

Rapporto	Massa AM [mg]	Massa CA [mg]	Massa PM [mg]	Massa AB [mg]	Mass loading [mg cm ⁻²]
92:3:1:4	3.680,0	120,00	800,0	387,00	14,98

Si tratta di un range abbastanza ampio e con valori relativamente elevati, i quali possono essere spiegati con l'ambizione del progetto di tesi di trasferire i risultati di laboratorio ad applicazioni eventualmente industriali e commerciali, per le quali il raggiungimento di mass loading più alti è di particolare importanza. Come già trattato nella sezione di introduzione, ogni cella elettrochimica contiene una quantità di materiali che contribuiscono all'accumulo di energia elettrica, tramite reazioni reversibili, ed altri che invece influiscono sulla stabilità della cella, ma risultano chimicamente inattivi, come i separatori e l'elettrolita, contribuendo in alcuni casi anche al 60% del peso totale della cella [55]. Nonostante questo, diversi articoli in letteratura riportano la necessità di aumentare i valori di mass loading il più possibile, per avere dei vantaggi in termini di densità energetiche e costi, come dimostrato nel lavoro di Zhao [15], dove un aumento del mass loading da 5 a 20 mg/cm², corrispondente ad un relativo incremento di materiale attivo, ha contribuito ad un miglioramento della cella di più del 100%.

4.1.2 Rapporto solido/liquido

Per le ragioni elencate nel paragrafo precedente, si è proceduto utilizzando una quantità di materiale attivo elettrochimicamente elevata, pari al 92% del composto catodico; inoltre, per ottenere un mass loading elevato, una maggior densità energetica ed una capacità di scarica profonda, l'adozione di una quantità di solvente acquoso più bassa possibile è stata ritenuta necessaria.

Il range di rapporto solido/totale appropriato è stato individuato tra il 50 e 55%, permettendo alle particelle di catodo di disperdersi uniformemente in miscela, con forze di interazione tra molecole di parte attiva e binder polimerico moderate.

Le prime prove sono state condotte perciò con il 55% del totale di concentrazione solida iniziale nello slurry, con il completamento a 100 costituito da acqua ultra-pura deionizzata Milli-Q, utilizzata come solvente. Una prima fase di ottimizzazione della miscela catodica ha permesso di trovare un optimum in termine di viscosità e facilità di stesa pari al 52% di materiale solido e 48% di materiale liquido, quest'ultimo comprendente non solo il solvente, ma anche le frazioni acquose contenute nella CMC e nell'additivo.

4.2 Procedimento e preparazione elettrodi

La fabbricazione delle celle analizzate è suddivisa principalmente in due fasi, concernenti la preparazione dell'elettrodo e l'assemblaggio delle celle elettrochimiche. Una rappresentazione schematica è riportata in Figura 4.2.



Figura 4.2: Rappresentazione schematica delle principali fasi di fabbricazione di un elettrodo con i rispettivi parametri di interesse.

4.2.1 Miscelazione magnetica dello slurry

La prima fase dell'attività di preparazione degli elettrodi ha riguardato la preparazione delle miscele catodiche partendo dalle polveri di LMNO e C45 e dalle soluzioni di CMC ed additivo, utilizzando un processo di miscelazione magnetica lenta in becker da 25 mL tramite un agitatore magnetico rotante azionato a 700 rpm e ad una temperatura della piastra di 50 °C. In Figura 4.3 è riportato un esempio di slurry catodico in fase di miscelazione.



Figura 4.3: Slurry catodico in fase di miscelazione magnetica.

La miscelazione è uno step fondamentale per il controllo delle proprietà reologiche dello slurry catodico e conseguentemente delle prestazioni dell'elettrodo, in quanto una corretta miscelazione permette l'adeguata dispersione delle particelle.

Tale processo risulta essere uno dei primi aspetti critici a causa delle densità specifiche molto diverse delle polveri e della quantità di materiale attivo adoperata. Ciò ha reso inizialmente difficile la completa omogeneizzazione degli elementi, i quali, nelle prime prove e a causa di una concentrazione di solvente liquido troppo bassa, hanno dato vita ad agglomerati di particelle solide non ben disperse. In questo modo, come anche espresso nella sezione precedente, la quantità di solvente applicata è stata aumentata al 48%.

Una volta fissate le proporzioni solido/liquido, è stato possibile ottenere nella maggioranza dei casi delle stese uniformi e senza particolari cricche o difetti superficiali, anche grazie ad una particolare attenzione rivolta al raggiungimento di un grado adeguato di viscosità dello slurry. Quest'ultima proprietà è ottenuta anche grazie all'applicazione della CMC, che agisce come addensante nella realizzazione degli elettrodi e, in combinazione con gli additivi, riduce la mobilità delle particelle nello slurry, prevenendo un'eventuale sedimentazione [3].

Questo primo processo si è articolato secondo le tempistiche e fasi qui di seguito:

1. miscelazione preliminare di CMC con H₂O Milli-Q per 30 min,

- 2. aggiunta di C45 ed ulteriore miscelazione per 30 min,
- 3. aggiunta della parte attiva LMNO e miscelazione per 4 h,
- 4. aggiunta finale dell'additivo acquoso e miscelazione finale per 1 h.

E' stato adottato un processo di sintesi dello slurry molto lento, dando la possibilità alle particelle polverose di disperdersi in maniera omogenea nel solvente e riducendo al minimo la formazione di grumi e grandi agglomerati di cluster solidi.

4.2.2 Stesa del catodo

Successivamente, dopo aver raggiunto un grado di viscosità della miscela adatto, la stessa è stata depositata su un collettore di corrente mediante l'utilizzo di uno strumento per la produzione di film su supporto (modello AB4120 della TQC Sheen[®]). Si tratta fondamentalmente di un processo di film coating di un materiale allo stato liquido su di un substrato adeguato.

La superficie di vetro dello strumento è trattata preliminarmente con dell'etanolo, per poter migliorare la successiva adesione del foglio di collettore. In seguito, si posiziona lo strato di materiale designato come collettore di corrente, corrispondente inizialmente all'alluminio AL-1085 Hitachi: quest'ultimo è trattato superficialmente con acqua deionizzata per creare una superficie propedeutica alla distribuzione dello slurry.

La miscela è adagiata sul substrato e, tramite l'applicazione di un doctor blade regolabile, si determina lo spessore dello strato di stesa desiderato (di 200 μ L) con l'azionamento del macchinario, operante alla velocità di 50 mm/s. Il doctor blade consente di realizzare una stesa geometricamente uniforme e, a differenza di altri strumenti simili, è facilmente regolabile tramite l'impostazione dello spessore desiderato.

Entrambi gli strumenti adoperati sono riportati in Figura 4.4.

La scelta del substrato di stesa dipende dall'elettrodo investigato e dalla decisione di utilizzare almeno inizialmente un materiale standard come l'alluminio non trattato. Tuttavia, è noto che uno strato di alluminio possa essere soggetto a facile corrosione nel caso di binder polimerici a base acquosa, poiché gli ossidi di metallo catodici contenenti un'alta percentuale di ioni Ni²⁺, come nel caso dello spinello LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, vanno incontro ad una possibile degradazione chimica. In particolare, a verificarsi è la riduzione dello ione Ni³⁺ in Ni²⁺ che, se in contatto con acqua, dà vita a carbonati di litio ed idrossidi di litio sulla superficie dell'elettrodo, i quali si dissolvono in soluzione acquosa e



Figura 4.4: Strumento per la produzione di film su supporto e doctor blade.

aggrediscono il collettore di alluminio, compromettendo la sua funzione [52]. Per questa ragione, in una seconda fase di ottimizzazione del processo di produzione dell'elettrodo, è stata ritenuta fondamentale l'applicazione di uno strato di coating tra il collettore di alluminio e la parte attiva catodica, allo scopo di inibire la degradazione e la riduzione delle performance elettrochimiche e meccaniche. Si è passati perciò all'utilizzo di un foglio di alluminio rivestito di carbonio come substrato, fornito dalla MTI Corporation e riportato in Figura 4.5.



Figura 4.5: Substrato di alluminio rivestito di carbonio.

Al termine della procedura di stesa, l'elettrodo ancora umido viene adagiato

su di un sostegno metallico ed inserito in una stufa convenzionale, mostrata in Figura 4.6, a 50 °C e per 1 h, con l'obiettivo di far evaporare il solvente acquoso in tempi brevi. Lo step di evaporazione costituisce un passaggio fondamenta-le, in quanto è necessario ottenere un film catodico ben adeso al substrato di alluminio, agendo tramite i due parametri della temperatura e del tempo di essicazione.



Figura 4.6: Stufa UTF55[®] Memmert.

Infatti, la temperatura alla quale si fa evaporare il solvente influisce notevolmente sulla distribuzione del binder polimerico e sulla sua affinità con gli alti elementi del catodo. In particolare, l'evaporazione avviene in due fasi successive, di cui un iniziale step di warm-up dovuto al passaggio dalla temperatura ambiente alla temperatura del forno ed una conseguente fase di evaporazione completa, nella quale il binder polimerico solidifica e le particelle di elettrodo si riaggregano per dar vita alla struttura reticolare 3D definitiva. Quest'ultima fase è accelerata se condotta a temperature più elevate, in quanto le catene polimeriche avrebbero sufficiente spazio per occupare lo spazio libero lasciato dalle molecole di solvente, garantendo compattezza alla struttura [56]. Contrariamente, un innalzamento spropositato della temperatura di evapora-

contrariamente, un innaizamento spropositato della temperatura di evaporazione determinerebbe una distribuzione non uniforme del binder nella miscela catodica [57]. Per questa ragione e secondo le pratiche di laboratorio, è stata utilizzata una temperatura media di 50 °C, ma con un tempo prolungato.



Figura 4.7: Slurry con i 3 binder differenti dopo la fase di essiccazione.

In Figura 4.7 sono invece riportate le prime tre stese ottimizzate, una per tipo di binder, subito dopo l'operazione di asciugatura in forno.

4.2.3 Taglio e campionamento

Dopo la fase di asciugatura, dai fogli di elettrodi è stata effettuata l'operazione di taglio dei dischetti circolari con diametro di 10 e 15 mm tramite l'utilizzo di un hole puncher da banco e di diversi cutters, con lo scopo di ricavare degli elettrodi da impiegare nelle analisi elettrochimiche in coin-cell (celle a due elettrodi) o in T-cell (celle a tre elettrodi) per le successive prove di caratterizzazione elettrochimica. Ogni dischetto è campionato, registrando le informazioni riguardo massa e spessore totali del singolo elettrodo tramite bilancia analitica e spessimetro, calcolando successivamente il mass loading di ciascun elettrodo ed i valor medi per ogni stesa, al netto degli errori sperimentali.



Figura 4.8: Hole puncher da 15 mm.

4.2.4 Pressatura idraulica

La fase precedente di campionamento di dischetti catodici è stata condotta non solo per ottenere delle informazioni circa le proprietà fisiche delle stese contenenti i tre diversi binder, ma anche per poter imprimere successivamente una pressione superficiale direttamente sugli elettrodi da caratterizzare. Quest'operazione è stata possibile al termine dell'operazione di taglio e campionamento, nella quale i dischetti sono stati pressati singolarmente in una pressa idraulica da banco (Figura 4.9), imponendo una pressione finale di 10 tonnellate, applicata per 5: quest'attività è fondamentale per poter conferire all'elettrodo una certa stabilità in termini di prestazioni elettrochimiche, soprattutto considerando i mass loading elevati. La pressatura è un processo alternativo alla calandratura, largamente utilizzato in ambito industriale, di cui sarà discusso in seguito.

La fase di pressatura inoltre è attuata allo scopo di diminuire ulteriormente lo spessore di ogni singolo elettrodo, migliorando il contatto elettrico tra particelle di materiale attivo, carbon black e collettore, conferendo una maggiore densità, e di ridurre la porosità interna. Tuttavia, una eccessiva pressatura può ostacolare la migrazione degli ioni di litio all'interno di ogni elettrodo, per cui è necessario ridurre il quantitativo di bolle d'aria formatesi per ogni slurry. La porosità degli elettrodi non pressati, pressati e calandrati è stata calcolata utilizzando la formula seguente:

$$Porosity = \frac{L - W \cdot ((C_1/D_1)^+ (C_2/D_2)^+ (C_3/D_3)^+ (C_4/D_4))}{L}$$

in cui L rappresenta lo spessore del solo strato di catodo (in cm), W è la massa superficiale di ogni elettrodo (in g/cm^2), C₁, C₂, C₃ e C₄ sono rispettivamente le composizioni percentuali del materiale attivo LMNO, dell'additivo polimerico, del binder CMC e dell'agente conduttivo C45, mentre con D_i sono indicate le diverse densità degli stessi materiali [58].



Figura 4.9: Pressa idraulica.

Al termine della pressatura, i dischetti vengono sottoposti ad un ulteriore processo di riscaldamento e condizionamento per eliminare completamente il solvente acquoso e per poter rendere gli elettrodi adatti all'inserimento in un ambiente protetto come quello della glovebox, in cui si opera nella fase di assemblaggio delle celle. In questo caso, tale operazione di condizionamento è stata condotta tramite un forno riscaldante programmabile BUCHI[®] Glass Oven B-585, dotato di una pompa a vuoto BUCHI[®] V-300, per un intervallo di tempo totale pari a 4 h e a 120 °C, secondo il programma specifico riportato nel protocollo per catodi.

4.2.5 Calandratura

Per poter migliorare il contatto tra le particelle del catodo ed aumentare l'adesione di quest'ultimo sullo strato di alluminio, l'operazione di calandratura è fondamentale. Si tratta di un processo adoperato in larga scala in applicazioni commerciali, utilizzato per controllare al meglio la porosità dell'elettrodo e la coesione tra particelle. In questo modo si agisce sulla compattezza dei componenti, riducendo lo spessore ed aumentando la densità energetica.

Al pari della pressatura, la calandratura si applica successivamente alla fase di evaporazione del solvente, utilizzando un macchinario a due rulli compattanti in acciaio inossidabile. In aggiunta, i rulli sono riscaldati ad una temperatura media allo scopo di migliorare la compressione, anche se è dimostrato come un eventuale innalzamento eccessivo della temperatura dei rulli contribuisce in maniera ininfluente rispetto ad altre proprietà fisiche dell'elettrodo, come porosità, densità e spessore [59].

Nel presente lavoro di tesi è stato ritenuto necessario cambiare metodo di compattazione degli elettrodi, passando dalla pressatura idraulica alla calandratura, per ottenere prestazioni elettrochimiche migliori (come meglio evidenziato in seguito).

Il macchinario utilizzato per la calandratura disponibile in laboratorio e riportato in Figura 4.10 è un Hot Rolling Press MSK-HRP-01 prodotto dalla MTI Corporation, di 4 pollici di spessore. La calibrazione del macchinario è fondamentale per ottenerne un appropriato funzionamento, agendo sullo spessore tra rulli e portandolo al valore di default iniziale di 15 μ m.



Figura 4.10: 4" MSK-HRP-01 per la calandratura.

I tre parametri sui quali è stato possibile agire sono la velocità di calandratura, la distanza tra i rulli e la loro temperatura. Quest'ultima è stata fissata a 50 °C, quindi al di sotto delle temperature di sopportazione massime dei materiali in catodo. Il gap tra i rulli è invece impostato a seconda della riduzione di spessore desiderato per ogni stesa, al massimo del 30% dello spessore iniziale per ognuna. Infine, per quanto riguarda la velocità di azionamento dei rulli, si è utilizzata la seguente configurazione:

- per spessori minori di 150 μ m, la velocità è di 0.05 mm/s;
- per spessori maggiori o uguali di 150 μ m, la velocità è invece di 0.1 mm/s.

Per assicurarsi una corretta ed effettiva implementazione della fase di calandratura, ogni stesa è stata inserita tra i rulli tramite le funzioni forward e backward di quest'ultimi, per un totale di 10 ripetizioni.

In questo modo si determina un benefit in termini di densità di energia volumetrica, poiché quest'operazione diminuisce lo spessore del catodo, rendendolo meno poroso, ma conservando il mass loading complessivo.

Per poter confrontare l'effetto dei due diversi metodi di pressatura su spessore e porosità degli elettrodi, è stata condotta un'analisi di comparazione di otto campioni estrapolati da 5 stese diverse coated e uncoated, prima e dopo le operazioni di pressatura e calandratura.

La comparazione delle diverse proprietà fisiche sono riportate in Tabella 4.2.

Stoca		Spessore total	Porosità		
Jlesa	Iniziale	Dopo pressatura	Dopo calandratura	Iniziale	Dopo calandratura
TRD202A	146	72	108	54%	26%
SX8684(A)-64	108	64	75	49%	19%
TRD104A	134	76	110	57%	46%
TRD202A_Coated	161	84	117	48%	30%
SX8684(A)-64_Coated	150	78	106	48%	23%

Tabella 4.2: Confronto delle diverse riduzioni di spessori e porosità per 5 diverse stese dei 3 binder.

Questo confronto ha permesso di evidenziare come l'operazione di calandratura non riduca di molto lo spessore degli elettrodi, preservando la loro integrità fisica. Come sarà mostrato nella sezione di risultati e discussioni, la combinazione di slurry catodici applicati su di un substrato di alluminio carbon-coated e successivamente calandrati ha permesso di ottenere le migliori prestazioni delle celle elettrochimiche.

4.3 Composizione e assemblaggio celle

Terminata l'ulteriore fase di asciugatura in Buchi, i batch di elettrodi sono inseriti in glovebox in atmosfera inerte controllata in argon, dove sono assemblate le celle elettrochimiche. La corretta operazione di questa fase è fondamentale in quanto è importante realizzare delle celle idealmente chiuse, che non interagiscono con aria ed umidità, i quali potrebbero compromettere significativamente l'adeguato funzionamento. Per tale ragione, la produzione di celle a 2 e a 3 elettrodi è realizzata sempre in ambiente controllato nei parametri di temperatura e pressione: nel presente progetto di tesi, è stato possibile utilizzare una glovebox modello UNIlab plus ad argon della MBraun[®], riportata in Figura 4.11.



Figura 4.11: Glovebox.

Due tipologie di celle principali sono state realizzate: le celle a due elettrodi coin-cell CR2032, larghe 20 mm e spesse all'incirca 3 mm, e le celle a tre elettrodi T-cell.

4.3.1 Cella a due elettrodi: Coin cell

Le coin cells sono state realizzate tutte in semicella seguendo la medesima procedura per ognuna, lavorando a strati e aggiungendo un elemento per volta partendo dal case negativo. In Figura 4.12 è possibile apprezzare la struttura di una tipica coin cell, nella quale sono aggiunte inizialmente una molla ed uno spacer spesso 5 mm, entrambi di acciaio al di sopra del bottom; subito dopo è inserito il dischetto di litio metallico, il quale funge da anodo, a diretto contatto con il separatore. Ogni cella presenta la medesima tipologia di membrana di separazione, in particolare un dischetto di Whatman[®] spesso 0.65 mm e di diametro 18 mm, impregnato dall'elettrolita LIPF₆ EC:DEC 1 M, in volume di 250 μ L. A contatto con la membrana c'è l'elettrodo positivo contenente la parte attiva, a contatto con il case di cella positivo mediante l'inserimento di altri due spacer di acciaio di 5 mm e 2 mm, per garantire una miglior chiusura ed evitare l'ingresso di sostanze indesiderate.



Figura 4.12: Struttura di una coin cell CR2032 [60].

Molteplici celle sono state riprodotte utilizzando gli stessi parametri di composizione ed assemblaggio per replicare e confermare le prove sulla base di un certo numero di ripetizioni.

4.3.2 Cella a tre elettrodi: T-cell

In contemporanea all'assemblaggio delle coin cell, è stato possibile produrre e caratterizzare anche le celle a tre elettrodi composte da catodo, anodo e terzo elettrodo di riferimento in litio. Da un punto di vista geometrico, sono descritte da un accoppiamento a forma di T (Figura 4.13), dato da un materiale inerte elettricamente e riempite con gli elettrodi, con i separatori Whatman[®] spessi 0.26 mm e di diametro 10 mm e con elettrolita.

La connessione elettrica con il potenziostato e la stabilità strutturale sono garantiti da tre cilindri di acciaio, mentre l'isolamento del sistema dall'esterno è invece definito dall'utilizzo di guarnizioni e ghiere.



Figura 4.13: Cella a 3 elettrodi di tipo Swagelok con un elettrodo di litio come riferimento [61].

4.4 Caratterizzazione elettrochimica

La trattazione ha fino a qui spiegato nel dettaglio la metodologia con la quale si è agito nella preparazione dei catodi, partendo dalla formulazione chimica degli slurry fino ad arrivare all'assemblaggio delle semicelle. Una volta assemblate in glovebox, le celle elettrochimiche sono state testate e analizzate.

La loro completa caratterizzazione è resa possibile mediante l'utilizzo di due strumenti fondamentali, un galvanostato multicanale $BT-2000^{\ensuremath{\mathbb{R}}}$ della Arbin Instrument ed il potenziostato $VSP-3e^{\ensuremath{\mathbb{R}}}$ della Biologic (entrambi in Figura 4.14). I due strumenti in questione sono stati adoperati per effettuare prove di ciclazione galvanostatica e di impedenza elettrochimica su coin cell vs. litio, o di reversibilità dei processi del catodo e dell'eventuale polarizzazione interna in T-cell.

Ognuna di queste prove di caratterizzazione è realizzata mediante l'utilizzo di protocolli specifici, riportati in maniera estensiva in appendice. Per le prove di impedenza, effettuate al potenziostato, si sottopone la coin cell vs. litio o la T-cell ad una scansione completa di frequenza, che varia solitamente da 1.000-100 kHz a 100 mHz e permette di determinare i contributi resistivo ed induttivo dell'impedenza di cella. In questo modo si stabilisce quanto una cella si oppone alla diffusione di ioni di litio, caratteristica determinata anche dall'effettiva diffusione dell'elettrolita.

In aggiunta alla prova di resistenza superficiale, è stata effettuata una scansione ciclica variando differenza di potenziale erogata, compresa tra 3.0 V = 5.0 V, registrando la risposta della T-cell in termini di corrente in microampere.



Figura 4.14: Strumentazione adoperata per caratterizzazione elettrochimica: (a) Arbin Instrument, (b) Potenziostato.

Tale scansione permette di individuare i potenziali ai quali si determinano le reazioni di ossidazione e riduzione, individuabili tramite dei picchi all'interno del grafico.

Il galvanostato Arbin è adoperato principalmente per la ciclazione delle semicelle in coin cell attraverso dei cicli galvanostatici (GV), alternando cicli di carica e scarica a differenti C-rate, nei quali si monitorano i valori di tensione di una cella tramite l'input di una corrente costante (CC) o, al contrario, i valori di corrente espressi mantenendo costante l'input in tensione (CV). La C-rate è una misura dell'intensità di corrente alla quale la batteria è caricata o scaricata relativamente alla sua massima capacità e quindi in funzione della sua corrente nominale, indicata con 1C. Per il materiale catodico considerato in questo lavoro di tesi (LMNO), la capacità specifica teorica di 147 mAh g⁻¹ è stata considerata. Per determinare i diversi valori di C-rate ai quali caricare o scaricare la cella elettrochimica, si calcola innanzitutto la corrente nominale 1C, cioè l'intensità di corrente che scarica completamente la batteria in circa 1 h, tramite la formula seguente:

$$I_{1C} = Massa_{attiva} \cdot Capacita_{teorica} [mAh/g]$$

Da qui è possibile calcolare le C-rate, come il rapporto tra la corrente applicata e la corrente nominale 1C:

$$C - rate = \frac{I_{appl}}{I_{1C}} \tag{4.1}$$

In Figura 4.15 è riportato un esempio di grafico in uscita dal galvanostato Arbin, in cui si possono apprezzare i diversi cicli all'interno dei quali si eroga un'intensità di corrente costante in carica o scarica, con la conseguente risposta in termini di potenziale da parte della cella, determinandone il tipico andamento. Sull'asse delle ascisse è invece riportato il tempo progressivo di implementazione del test.



Figura 4.15: Esempio di un grafico restituito dal galvanostato Arbin per una prova di ciclazione in carica e scarica, a diversi C-rate.

4.4. CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

5 Risultati e discussioni

Sostituire un solvente organico con uno acquoso rappresenta un grande vantaggio in termini di sostenibilità, oltre alla possibilità di riduzione dei costi di produzione. Allargando il campo di applicazione di tale studio in quello dell'economia circolare, un legante acquoso non ha bisogno di trattamenti termici o di post-combustione per poter essere recuperato e riciclato, facilitando in questo modo la sua riconversione.

Nonostante i molti punti a favore, la completa sostituzione di un solvente a base organica come il NMP non è immediata o semplice a causa delle criticità chimiche che si manifestano quando i materiali catodici entrano in contatto con acqua: leaching di ioni di litio e formazione di idrossidi su tutti.

Tali motivazioni, unite ad un primo studio in ambito di ricerca di due dei tre binder acquosi adoperati in accoppiamento con LNMO, hanno condotto ad uno studio elettrochimico mirato, volto in primo luogo a valutare l'adeguatezza chimica e fisica di tali materiali e successivamente a caratterizzare le celle elettrochimiche prodotte. Dopo una prima fase di screening del comportamento in fase di miscelazione degli additivi e dell'effettivo contributo in termini di viscosità e basicità, i vari test sono stati condotti sulle celle a due e tre elettrodi.

Nella sezione seguente saranno riportati e discussi i risultati ottenuti dalle prove elettrochimiche, considerando gli obiettivi iniziali del suddetto progetto. E' importante sottolineare che sono state prodotte in totale 12 stese di slurry catodico e 3 stese di miscela in assenza di LNMO (mantenendo la proporzione in peso CMC:additivo = 1:4), quest'ultime per la valutazione della degradazione chimica dei binder. Si tratta di un numero di ripetizioni modesto, ma consistente con la considerazione che è stato utilizzato un procedimento di miscelazione lenta in becker di 4 h, a cui va aggiunto il tempo necessario per l'asciugatura dei fogli di elettrodi, della campionatura dei dischetti e della pressatura o calandratura degli stessi. Inoltre, la prima fase ha interessato il raggiungimento di un processo ottimale, il che ha portato a scartare alcune prove di stesa iniziali in quanto inadeguate.

Dalle stese sono state ottenute un totale di 30 coin cell e 11 T-cell. Infatti,

per poter essere considerata valida e replicabile, ogni prova è stata ripetuta su celle simili almeno 3 volte: indubbiamente, un numero di ripetizioni maggiore avrebbe avuto una maggiore consistenza statistica, ma considerando il fine dimostrativo della tesi, il tempo a disposizione e che in media ogni prova ha impiegato un numero di giorni compreso tra 7 e 11, si possono considerare sufficienti per valutarne l'attendibilità.

Per maggiore chiarezza, ogni semi-cella è contrassegnata da un codice alfanumerico contenente le lettere "CG" - in riferimento a test di ciclazione galvanostatica - ed una cifra numerica ad indicare, per ciascuna stesa utile, la progressione cronologica con la quale ogni test è stato riprodotto su celle assemblate secondo il medesimo ordine.

In questo capitolo sono riportate dapprima le analisi effettuate sulle celle a tre elettrodi per i 3 binder, per poi passare invece alle coin cell, separando la trattazione tra collettori coated o uncoated, elettrodi pressati o calandrati.

5.1 Monitoraggio del pH

La prima analisi effettuata sugli additivi acquosi si esplica con un monitoraggio completo e a step dei valori di pH dello slurry catodico durante la fase di miscelazione, dopo l'aggiunta di ogni singolo componente alla soluzione iniziale di CMC. La misura del pH è avvenuta dopo 30 min dall'aggiunta del singolo materiale alla soluzione iniziale di CMC, in modo da far decorrere un tempo minimo per una buona miscelazione.

Il monitoraggio del pH è importante in quanto i materiali catodici come il LN-MO in questione presentano una forte natura basica se immersi in soluzione acquosa, per cui quando stesi sull'alluminio possono attaccare e corrodere lo strato di ossido a protezione e stabile in un range limitato di pH. A tal proposito, dei valori di pH vicino alla neutralità sono desiderati, in quanto in questo modo si diminuirebbe l'aggressività dello slurry.

Le misurazioni di pH hanno condotto ai risultati riportati in Tabella 5.1, per ogni intervallo di miscelazione.

I valori per i materiali miscelati prima dell'aggiunta del binder TRD104A non sono stati registrati, ma sono considerati, per approssimazione, equivalenti ai corrispettivi delle altre stese, ottenuti miscelando nelle stesse proporzioni. E' interessante notare come tali prove portino a dei valori di pH molto più bassi di quanto ci si aspettasse: in alcuni studi estrapolati dalla letteratura, il solo LNMO riporta valori di pH pari a 10.3 in dispersioni acquose di elettrodi [62].
Materiali	SX8684_1	SX8684_2	TRD202A_1	TRD202A_2	TRD104A_1	TRD104A_2
CMC+H ₂ O	8.2	8.8	8.5	8.3	-	-
C45	8.1	8.5	8	8	-	-
LMNO	7.4	8.1	7.4	7.2	-	-
Water-based binder	7.3	7.8	7.4	7.3	7.6	7.5

Tabella 5.1: Monitoraggio valori del pH.

Per verificare o confutare il carattere non troppo basico ottenuto dalla miscela ricca di LNMO, un'ulteriore prova è stata condotta, utilizzando uno slurry composto solo da CMC, acqua ultrapura deionizzata Milli-Q e LNMO, mantenendo il medesimo rapporto solido liquido 52:48. I risultati ottenuti da tale prova sono in linea con i valori di pH ottenuti dagli slurry precedenti (Tabella 5.2).

Tabella 5.2: Monitoraggio pH solo con CMC, C45 e LNMO.

CMC e H20	1h	2h	3h	4h	24h
Milli-q + LMNO	8.8	8.4	7.8	7.8	8

5.2 Voltammetria a scansione lineare

Le analisi riportate in questa sezione sono state condotte con delle celle a tre elettrodi, in cui due elettrodi di litio metallico svolgono il ruolo uno di controelettrodo e uno di riferimento, e consistono in un metodo voltammetrico di scansione lineare (LSV) in cui la corrente di un elettrodo è misurata in risposta alla variazione lineare del potenziale imposto alla cella. Lo strumento utilizzato per tale analisi è il potenziostato VSP $-3 e^{\mbox{\sc model}}$ della Biologic, impostando una velocità di scansione pari 0.1 mV/s, all'interno del range tra 3.0 V e 6.0 V (con quest'ultimo valore volutamente al di sopra del massimo potenziale operativo dal catodo).

Gli elettrodi testati contengono solo C45, CMC in solvente acquoso ed i tre diversi additivi, stesi sull'alluminio in assenza di rivestimento carbonioso, in modo tale da individuare il potenziale operativo al quale il materiale inizia la degradazione elettrochimica, cioè il punto in cui l'andamento della corrente varia la propria pendenza. A partire dal potenziale di ossidazione, la corrente elettrica in risposta aumenta in maniera irreversibile, come evidenziato in Figura 5.1.



Figura 5.1: Prove di LSV per i 3 binder: (a) TRD202A, (b) TRD104A, (c) SX8684(A)-64.

Dalle figure è possibile osservare come nessuna delle celle presenti dei valori significativi di corrente anodica al di sotto di 4.4 V. Considerando 0.1 mA come il valor minimo di corrente per cui si ha il distaccamento del profilo di corrente dall'asse delle ascisse, è possibile osservare come il TRD202A e il SX8684(A)-64 siano capaci di sopportare potenziali operativi elevati, subendo un processo di ossidazione a partire da 5.55 e 5.6 V. Al contrario, il TRD104A presenta invece il distaccamento a 4.6 V fino ad un primo picco di corrente del valore di 0.2 mA a 4.74 V, seguito da un periodo di corrente stazionaria, e continuando poi la degradazione in maniera irreversibile.

I test condotti in questa fase hanno permesso di comprendere l'adeguatezza dell'utilizzo dei due binder TRD202A e SX8684(64)-A nella finestra di potenziale operativo consigliato per il LNMO (3-5 V). Al contempo, hanno dimostrato come il terzo binder TRD104A possa essere soggetto a degradazione al di sotto dei 5 V, essendo chimicamente molto simile al co-polimero SBR, compromettendone la stabilità chimica in fase di ciclazione con parte attiva.

5.3 Voltammetria ciclica

Un'analisi dettagliata della corretta affinità del materiale attivo LNMO con i tre additivi acquosi è ottenibile tramite i test di voltammetria ciclica, condotti anch'essi con il potenziostato e all'interno del range di potenziali applicati in fase di ciclazione. La prova di CV è importante per ottenere l'intensità di corrente rilevata ad ogni potenziale: con un processo di scansione temporale di aumento in voltaggio costante, le reazioni redox sono state monitorate. Tali prove sono state condotte anche in questo caso su celle a tre elettrodi di tipo Swagelok, in cui il LNMO è selezionato come l'elettrodo di lavoro, mentre il litio metallico fa sia da contro-elettrodo che da riferimento. Per tali prove l'elettrodo di lavoro è composto da una miscela completa di LNMO con i tre additivi: SX8684(A)-64, TRD104A e TRD202A. Le misure sono state processate con una scansione temporale lineare di 0.1 mV/s, all'interno dell'intervallo di valori da 3 a 5 V e successivamente da 5 a 3 V. La scansione è stata ripetuta per 5 cicli complessivi ed in questo modo è stato possibile valutare la reversibilità dei processi elettrochimici degli elettrodi contenenti LNMO. Ogni prova di CV è stata preceduta e succeduta da un test per misure di impedenze elettrochimiche spettroscopiche (EIS), con l'applicazione di un segnale con ampiezza di 10 mV nel range di frequenza tra 1 MHz e 100 mHz. Tali misure permettono invece di comprendere meglio il grado di resistenza interna della cella.

Questo set di esperimenti è stato ripetuto almeno due volte per ogni cella, in modo tale da garantirne la riproducibilità dei dati elettrochimici, ottenendo dei risultati molto simili tra le ripetizioni di ogni cella. In Figura 5.2 sono riportati gli andamenti relativi alla risposta in frequenza delle T-cell, una per ogni additivo, dopo un periodo di rest di 10 min.

In tabella a destra sono invece riportati i valori di resistenza al trasporto di carica in soluzione (R_{sol}) e di resistenza alla polarizzazione e trasferimento di carica all'interfase (R_{ct}). Tramite l'utilizzo del software ZView[®], è stato possibile estrapolare i profili in frequenza di ogni prova EIS ed ottenere un circuito elettrico equivalente che sia in grado di proiettare l'andamento dei risultati. Per tali misurazioni, il circuito equivalente in Figura 5.3 è stato considerato.



Figura 5.2: Nyquist plots pre-ciclazione della risposta di impedenza elettrochimica a sinistra, calcolo della parte reale delle impedenze a destra.



Figura 5.3: Circuito equivalente descrittivo.

Il sistema è stato descritto in questa fase come la somma di alcuni fenomeni fisici che avvengono internamente alla cella: una prima resistenza al trasporto di ioni esercitata dalla soluzione; una seconda parte di resistenza al trasferimento di cariche dovuto all'interferenza con catodo e quindi con il CEI, descritta da un circuito RC con una resistenza ed un capacitore in parallelo; un terzo impedimento alla diffusione di reagenti e prodotti al/dall'elettrodo, rappresentato da una retta di Warburg [63]. Dall'analisi effettuata, si può comprendere come la soluzione comprendente il binder TRD104A si opponga maggiormente al trasferimento di cariche rispetto agli altri due subito dopo l'assemblaggio delle celle, in quanto descrive un grafico di Nyquist in pre-ciclazione con un diametro di semicerchio più ampio, relativo ad una maggior resistenza interna.

In Figura 5.4, sono invece riportati i grafici di voltammetria ciclica per i 3 additivi analizzati, i quali forniscono un'importante informazione sull'effettivo verificarsi di reazioni redox per il nickel e il manganese ai potenziali d'interesse. Per i 3 additivi, è facilmente visibile il picco a potenziale basso di circa 4.0 V per l'ossidazione del catione Mn^{3+} , il quale rimane stabile con l'alternarsi dei cicli. Ad alti potenziali invece non è possibile individuare i 2 classici picchi per Ni²⁺ e Ni³⁺, ma ne è visibile chiaramente solo uno. Idealmente i profili di CV



Figura 5.4: Voltammetria ciclica a 0.1 mV/s delle combinazioni: (a) LNMO-TRD104A, (b) LNMO-TRD202A, (c) LNMO-SX8684(A)-64 in EC/DEC-1M LiPF₆.

avrebbero dovuto presentare i due picchi in riduzione ed ossidazione agli stessi potenziali o leggermente traslati, mentre in questo caso i due profili tendono ad allontanarsi con il passare dei cicli. A spiegare ciò è molto probabilmente il verificarsi di un fenomeno di polarizzazione, il quale rallenta le reazioni di elettrodo e dà luogo a cadute di tensione: in alcuni casi l'elettrodo non viene attraversato da corrente, a prescindere dal potenziale applicato, diminuendo sensibilmente l'efficienza di cella. In questo modo, una maggiore resistenza interna della cella genera dei sovra-potenziali che spostano la reazione verso potenziali più elevati, determinando una maggiore richiesta di energia per far avvenire le la stessa.

5.4 Semi-celle iniziali LNMO/Litio

Lo studio iniziale delle semi-celle verso litio ha come obiettivo quello di analizzare il comportamento dei 3 additivi utilizzati nello slurry catodico a parità di tutti gli altri fattori, per comprendere la loro compatibilità e il loro effetto sulle performance di cella. In questa prima fase, è stato importante capire come si comportano gli elettrodi preparati quando sottoposti a test di ciclazione galvanostatica (CG) ad alti potenziali e quanto risentono della variazione di corrente applicata nel passaggio ad un ciclo successivo.

Il protocollo con il quale le celle sono state testate è riportato in Appendice 7.1. In Figura 5.5, sono riportate le prestazioni di una cella per ogni additivo, scelta tra le 3 testate per ognuno. Da un primo confronto dei dati ottenuti applicando le medesime "rate capability" in successione è evidente come gli elettrodi testati non siano in grado di sopportare correnti più elevate come quelle erogate ad 1C e 2C, con una risposta nulla in termini di capacità di scarica.

I primi 3 cicli a C/10 sono importanti in quanto determinano la formazione dello strato del CEI sulla superficie del catodo e conferiscono la capacità di carica-scarica iniziale. I risultati descritti evidenziano come i due binder SX8684(A)-64 e TRD202A garantiscano delle capacità di scarica maggiori a C/10, perdendo il 14% a C/5 e rispettivamente il 46% e 38% della loro capacità iniziale a C/2. Le prestazioni calano notevolmente a 1C, con una sola cella di TRD202A in grado di garantire una capacità di scarica di 15 mAh g⁻¹.

Le prestazioni in termini di capacità di scarica sono decisamente peggiori se si analizza il comportamento del binder TRD104A, il quale parte con una capacità minore degli altri due, intorno ai 100 mAh g⁻¹, per poi ridursi di quasi il 50% a C/5 ed azzerarsi a C/2.

I tre cicli di ritorno a C/10 sono stati importanti per valutare la stabilità elettrochimica delle celle, le quali riescono a tornare a dei valori di capacità molto vicini a quelli iniziali per i due binder SX8684(A)-64 e TRD202A. Inoltre, un comportamento simile denota come, variando le correnti imposte alle semicelle, non si sono verificate delle reazioni irreversibili che avrebbero potuto alterare o danneggiare la struttura chimica, confermando solamente il verificarsi delle redox interessanti il nickel ed il manganese.

In Figura 5.6 sono riportate le prestazioni di cella considerate in un unico grafico, insieme ai valori di mass loading. E' possibile osservare come l'elettrodo con il binder TRD104A abbia determinato delle prestazioni peggiori a parità di condizioni di miscelazione, anche a causa della determinazione di valori di



Figura 5.5: Riepilogo dei risultati iniziali ottenuti per le 3 celle prese in considerazione, una per ogni additivo: (a) TRD202A-CG1, (b) TRD104A-CG1, (c) SX8684(A)-64-CG2.

mass loading molto variabili a causa di una probabile minor efficienza di distribuzione dei diversi componenti presenti nel catodo, con il verificarsi di alcuni fenomeni di segregazione di particelle solide.

A causa dell'accentuata polarizzazione a cui sono sottoposte le celle contenenti TRD104A (come riportato in sezione 5.3) e delle perdite totali di capacità a C-rates moderati come C/2, l'additivo in questione è stato scartato dallo studio successivo delle proprietà elettrochimiche.

Il confronto tra i profili di potenziale durante i primi 3 cicli di formazione a C/10 è riportato in Figura 5.7.

Per entrambe le celle TRD202A e SX8684(A)-64 CG2 sono osservabili nitida-



Figura 5.6: Confronto delle capacità di scarica delle 3 celle analizzate e rispettivi mass loading. (a) Capacità di scarica specifica delle prime 3 celle. (b) Mass loading semi-celle.

mente i flessi relativi alla coppia redox dei cation
i $\rm Mn^{3+}-Mn^{4+}$, per tutti e tre i cicli. La reazione del catione manganese è visibile anche tramite la proiezione delle curve dQ/dV (Figura 5.8) relative alle medesime celle, per le quali il picco di reazione per Mn^{3+} risulta molto stabile, mentre un paio di picchi per Ni^{2+}-Ni^{3+} sono visibili tra i 4.7 e 4.85 V.



Figura 5.7: Curve di carica-scarica relative ai primi 3 cicli: (a) TRD202A, (b) SX8684(A)-64.







Figura 5.8: Profili $\mathrm{dQ/dV}$ per i primi tre cicli: (a) TRD202A, (b) SX8684(A)-64

5.5 Ottimizzazione con calandratura e alluminio rivestito con uno strato carbonioso

Come espresso in precedenza, è stato ritenuto necessario concentrare l'attenzione sui due soli binder che hanno fornito inizialmente le prestazioni più promettenti - SX8684(A)-64 e TRD202A - considerando anche il passaggio da un metodo di pressatura idraulica dei singoli dischetti di elettrodi, adatto per un processo di caratterizzazione elettrochimica in scala da laboratorio, ad una calandratura diretta delle stese catodiche asciutte, per avvicinarsi maggiormente ad una pratica di livello commerciale. Come evidenziato anche nel paragrafo 4.2.5, con l'operazione di calandratura è stato possibile controllare meglio due parametri fisici importanti come lo spessore e la porosità: in particolare, per il primo si è imposta una riduzione di circa il 30% dello spessore totale, mentre per la porosità si è ottenuto un sostanziale dimezzamento della quantità iniziale di pori interni, proteggendo anche l'integrità fisica dei singoli elettrodi. Un sostanziale miglioramento delle prestazioni elettrochimiche è stato raggiunto in combinazione all'utilizzo di un substrato di alluminio rivestito con carbonio, in grado di inibire la degradazione chimica dell'elettrolita e salvaguardare le caratteristiche elettrochimiche e meccaniche.

5.5.1 Semi-celle LNMO-TRD202A con elettrodi calandrati

In questa sezione sono riportati e discussi i dati relativi agli elettrodi realizzati con l'additivo TRD202A, il cui slurry è stato adagiato su di un substrato di alluminio convenzionale e successivamente calandrato. Il protocollo di ciclazione galvanostatica applicato è riportato in Appendice 7.1. Come è possibile osservare dalla Figura 5.9, la cella considerata CG1 è stata in grado di fornire una capacità reversibile di carica-scarica a C/10 molto vicina al valore teorico del LNMO (147 mAh g⁻¹), conservando un'ottima rate capability anche a C-rates più alti.

Dal grafico si può evincere come il processo di calandratura abbia determinato un significativo miglioramento sulle prestazioni di cella, conferendo stabilità elettrochimica alla variazione di C-rates ed una efficienza coulombica che, dopo i 3 cicli iniziali di formazione, si stabilizza a dei valori molto vicini al 100%. Tale cella è stata in grado di determinare le migliori prestazioni in termini di capacità specifiche erogate e stabilità elettrochimica.

In Figura 5.10, è possibile analizzare le curve di carica-scarica (potenziale vs capacità specifica) relativa alla cella in questione. In particolare, la Figura 5.10.a riporta i primi 3 cicli svolti a C/10, in cui è possibile osservare i plateau caratteristici delle coppie redox $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ (~ 4.1 V), $Ni^{2+}-Ni^{3+}$ (~ 4.75 V) e $Ni^{3+}-Ni^{4+}$ (~ 4.8 V) tipici di una struttura LNMO disordinata. In Figura 5.10.b, sono invece riportate le curve di carica-scarica all'ultimo ciclo di ogni gruppo di C-rate. Da tale grafico si intuisce come all'aumentare della



Figura 5.9: Riepilogo dei risultati ottenuti dalla ciclazione galvanostatica della cella LNMO/TRD202A-Calandrata CG1 presa in considerazione.



Figura 5.10: Curve di carica-scarica riferite alla ciclazione della cella LNMO/TRD202A-Calandrata CG1 in funzione del numero di ciclo: (a) Primi 3 cicli a C/10. (b) Capacità specifica carica-scarica.

corrente erogata, la capacità di scarica finale a 3.5 V risulta diminuire, ottenendo ad 1C un valore di 127.87 mAh g⁻¹. La curva di scarica torna però a sovrapporsi alle curve di formatura iniziale nel momento in cui si torna a C/10.

Successivamente, a partire dalle buone prestazioni fornite dal binder TRD202A, è stato possibile sottoporre la medesima cella ad un processo di ciclazione lunga a 1C, in seguito a 3 cicli iniziali a C/10, per valutare la stabilità quando

5.5. OTTIMIZZAZIONE CON CALANDRATURA E ALLUMINIO RIVESTITO CON UNO STRATO CARBONIOSO

sottoposta a più cicli di carica-scarica ed un conseguente stress maggiore. In questo modo, la ciclazione attuale, di cui i risultati sono riportati in Figura 5.11, è stata condotta per 3 cicli a C/10 e 147 cicli ad 1C. A valle del test, è possibile osservare come la cella si mantenga stabile in termini di capacità specifica, mostrando un valore finale pari a circa 90 mAh g⁻¹, contro i 127.87 mAh g⁻¹ espressi nel primo ciclo ad 1C, conservando circa il 70% della capacità specifica. Considerando le prestazioni iniziali del binder in accoppiamento a LNMO, i risultati appena discussi si sono mostrati migliori di quanto ci si aspettasse, specialmente in termini di stabilità elettrochimica nei primi 50 cicli; una piccola decrescita delle proprietà è visibile in seguito, anche a causa del deterioramento di altri componenti della cella, tra cui l'elettrolita.



Figura 5.11: Risultati ottenuti dalla lunga ciclazione della cella LNMO-TRD202A CG1 calandrata.

5.5.2 Prove di CV per LNMO su alluminio rivestito

Nel paragrafo corrente sono analizzati gli effetti dei due additivi TRD202A e SX8684(A)-64 se combinati in miscele catodiche con LNMO stese sul substrato di alluminio carbon-coated. La reversibilità degli elettrodi positivi alle reazioni di inserzione e de-inserzione di ioni di litio è studiata ancora una volta tramite una prova di CV. Le celle elettrochimiche sono state montate allo stesso modo delle T-cell e anche i parametri elettrochimici applicati sono rimasti costanti, in modo tale da confrontare le prestazioni seguenti con quelle ottenute nelle prove di CV al paragrafo 2.3.

In Figura 5.12 sono riportati i due grafici che mostrano la risposta in corrente del sistema al variare dei potenziali tra $3 \text{ V} \in 5 \text{ V}$. Il grafico per il SX8684(A)-64 è un pò rumoroso, ma non ha influito sul successo della prova: la capacità di intercalazione del LNMO è descritta da un profilo molto nitido per la reazione Ni²⁺/Ni⁴⁺, tra 4.7 e 4.9 V, mentre tra i potenziali operativi di 3.9 e 4.2 Vè invece individuabile la reazione Mn³⁺/Mn⁴⁺, ma con minor intensità. Per entrambe le celle, ma in particolar modo per la TRD202A, è visibile come il profilo iniziale di corrente non è ben definito nel primo ciclo, ma tende poi a stabilizzarsi dal secondo in poi, presentando in questo caso due picchi per il nickel corrispondenti (uno in ossidazione e l'altro in riduzione) ben definiti. Per entrambe le celle si è raggiunti un grado di reversibilità elettrochimica molto buono, non osservabile per le T-cell su elettrodi non rivestiti.



Figura 5.12: Voltammetria ciclica degli elettrodi LNMO su alluminio carboncoated: (a) TRD202A, (b) SX8684(A)-64.

5.5.3 Semi-celle LNMO-SX8684(A)-64 su alluminio rivestito

A questo punto della trattazione sperimentale è importante discutere dei risultati e miglioramenti ottenuti con l'accoppiamento del metodo di calandratura e dell'utilizzo di alluminio rivestito con strato carbonioso. In prima istanza è analizzata la ciclazione galvanostatica al variare delle C-rates, con le celle in grado di mostrarsi stabili con delle ottime rate capability (Figura 5.13). In alcuni casi, sono stati ottenuti dei valori di efficienza coulombica più alti del 100%, dovuti ad un campionamento strumentale non preciso.



Figura 5.13: Riepilogo delle prestazioni delle celle CG1 e CG2 per LNMO-SX8684(A)-64: (a) CG1, (b) CG2, (c) Parametri elettrochimici CG1, (d) Parametri elettrochimici CG2.

Dai parametri elettrochimici calcolati ed espressi nelle tabelle si può evincere come i mass loading ottenuti per gli elettrodi coated e calandrati sono maggiori e più uniformi di quelli ottenuti nella prima fase sperimentale, a parità di condizioni di miscelazione: in questo caso è stato possibile ottenere catodi con mass loading di circa 15 mg cm⁻², mentre i primi catodi hanno presentato dei

5.5. OTTIMIZZAZIONE CON CALANDRATURA E ALLUMINIO RIVESTITO CON UNO STRATO CARBONIOSO

valori in un intorno di 12 mg cm⁻². Dai grafici invece si possono apprezzare gli ottimi valori di efficienza coulombica, con una capacità specifica ad 1C che rimane al di sopra di 100 mAh g⁻¹. Le prestazioni ottenute con le due celle sono molto simili e questo indica una sostanziale riproducibilità dei risultati ottenuti.

In Figura 5.14, è invece riportata la ciclazione completa della semicella CG2, il cui test è stato prolungato per altri 129 cicli. In questo caso si verifica un'importante criticità caratteristica del sistema, dovuta al decremento della capacità che si realizza sulle lunghe ciclazioni: se per la cella LNMO-TRD202A calandrata vista in precedenza - applicando lo stesso protocollo di ciclazione la perdita di capacità è stata del 30% rispetto al primo ciclo a 1C, in questo caso tale perdita è maggiore, arrivando al 60% della capacità iniziale. Tale perdita di capacità è dovuta probabilmente ad una eccessiva decomposizione dell'elettrolita sulla superficie catodica, creando uno strato di passivazione che riduce la cinetica degli ioni di litio, polarizzando la cella. L'aumento dei valori di resistenza sarà approfondito maggiormente più avanti, con una prova mirata allo studio delle impedenze sulle lunghe ciclazioni.



Figura 5.14: Capacità specifiche superficiali della cella LNMO-SX8684(A)-64 CG2 in funzione del numero dei cicli.

In Figura 5.15 sono invece riportate le curve di carica-scarica analizzate con il passare dei cicli ed in funzione delle capacità specifiche, in linea con il comportamento tipico del LNMO.



Figura 5.15: Curve di carica-scarica vs capacità specifiche per la cella LNMO-SX8684(A)-64 CG2.

5.5.4 Semi-celle LNMO-TRD202A su alluminio rivestito

Nella presente trattazione sono riportati i risultati ottenuti dai test di breve e lunga ciclazione effettuati su semi-celle vs litio con LNMO e TRD202A come additivo.

Un esempio dei profili dei potenziali espressi in funzione alle correnti fornite alle celle è riportato in Figura 5.16.

Le celle si sono mostrate molto stabili a bassi C-rates, con una rate capability maggiore del 91% a C/2 (Figura 5.17). Ad 1C, la cella CG3 presenta una migliore capacità di scarica con 107.83 mAh g⁻¹. Dopo i 5 cicli a 1C, la cella recupera quasi interamente la capacità specifica iniziale, mostrando per tutta la prova delle efficienze coulombiche molto stabili.

5.5. OTTIMIZZAZIONE CON CALANDRATURA E ALLUMINIO RIVESTITO CON UNO STRATO CARBONIOSO



Figura 5.16: Grafico relativo alla ciclazione galvanostatica della celle TRD202A-Coated CG3.



Figura 5.17: Riepilogo delle prestazioni delle celle CG2 e CG3 per LNMO-TRD202A: (a) Capacità specifiche CG2, (b) Capacità specifiche CG3, (c) Parametri elettrochimici CG2, (d) Parametri elettrochimici CG3.

Anche in questo caso è stata stressata la cella CG2 per un numero elevato di cicli ad 1C (Figura 5.18), mostrando però una certa instabilità dopo poche decine di cicli: la ciclazione galvanostatica si è conclusa a 150 cicli con una capacità specifica di carica pari a circa 60 mAh g^{-1} , relativamente migliore di

quanto espresso dalla cella CG2 con SX-8684(A)-64 ma molto meno della cella con elettrodo calandrato CG1 con TRD202A.



Figura 5.18: Capacità specifiche superficiali della cella TRD202A CG2 in funzione del numero dei cicli.

Un ulteriore studio sulla perdita di capacità a diversi C-rates può essere effettuato analizzando le curve di carica/scarica (potenziale operativo vs capacità specifica) della semi-cella CG3 (la più stabile in termini di performance elettrochimiche per le soluzioni con TRD202A) in Figura 5.19. La differenza maggiore si ha tra la capacità fornita al ciclo 3 (C/10) e quella espressa al ciclo 18 (1C). Osservando i primi 3 cicli svolti a C/10 è inoltre possibile identificare i plateau caratteristici delle coppie redox $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ (~4.0 V), $Ni^{2+} - Ni^{3+}$ (~4.75 V) e $Ni^{3+} - Ni^{4+}$ (~4.875 V) caratteristici di una struttura LNMO disordinata.



Figura 5.19: Curve di carica-scarica vs capacità specifiche per la cella LNMO-TRD202A CG2.

5.5.5 Prove di lunga ciclazione ed EIS

Nel paragrafo corrente è analizzata un'importante prova effettuata per monitorare la variazione della resistenza interna delle celle in funzione dei numeri di cicli. Tale prova ha interessato delle semi-celle contenenti LNMO vs litio metallico, in accoppiamento con i 2 binder TRD202A e SX8684(A)-64. Le celle sono state sottoposte ad un processo di 200 cicli di carica-scarica ad 1C, in seguito ad un periodo di formatura iniziale a C/10, il cui protocollo completo è riportato in Appendice 7.1. Al completamento dei cicli 1, 2, 3, 6, 11, 51, 101 e 201 sono state effettuate delle prove di impedenza elettrochimica (EIS) con frequenze comprese tra 1 MHz e 100 mHz, ognuna preceduta da un periodo di corrente in scarica al ciclo precedente. Il seguente circuito elettrico equivalente è stato ottenuto dal fitting dei risultati ottenuti dalle prove di EIS.



Figura 5.20: Modello di circuito equivalente per semi-cella LNMO vs litio.

5.5. OTTIMIZZAZIONE CON CALANDRATURA E ALLUMINIO RIVESTITO CON UNO STRATO CARBONIOSO

Dalla Figura 5.20 è possibile notare come il sistema sia stato modellato con il verificarsi di due fenomeni principali, dati dalla serie di due circuiti RC (resistenza e capacitore reale in parallelo). Il primo circuito RC, indicato con R_{ct} e C_{ct}, simula la resistenza determinata dalla cella al trasferimento di cariche e alla relativa cinetica di ioni Li⁺, la quale aumenta all'aumentare del numero di cicli. In Figura 5.21 (semi-cella LNMO-SX8684(A)-64 CG3), è descritta dal secondo semicerchio di ogni andamento, il quale tende ad allargare il proprio diametro in seguito all'alternarsi di molte ciclazioni [35], come avviene a partire dal ciclo 6. Il secondo parallelo RC è solitamente interpretabile con la formazione di uno strato di interfaccia catodo-elettrolita (CEI) o con la resistenza di contatto elettrico tra il materiale attivo e il collettore di corrente [64]. Questo piccolo circuito RC è invece determinato dal primo semicerchio, il quale tende invece a ridurre la propria estensione. Per ogni grafico di Nyquist è possibile osservare anche R_s , la quale indica la resistenza esercitata dell'elettrolita. Solitamente, dopo un rest iniziale abbastanza ampio, tale contributo è limitato. In Figura 5.21.a è riportata anche l'impedenza misurata dopo un giorno di rest della cella a circuito aperto.



Figura 5.21: Grafici di Nyquist per la cella CG3 LNMO-SX8684(A)-64: (a) Andamento impedenze dopo il rest iniziale ed i primi 3 cicli a C/10. (b) Andamento impedenze dopo i cicli ad 1C.

In Tabella 5.3, sono riportati i valori di resistenze calcolati tramite l'interpolazione dei dati, in linea con gli andamenti descritti precedentemente dal grafico 5.21. Da quest'ultima si può notare come le resistenze al trasferimento di carica e al film passivante diminuiscono in maniera progressiva passando dal ciclo 1 al ciclo 3, indice di come la cella si sia stabilizzata dopo essere sottoposta ad

R_{sol} , R_f e R_{ct} [Ω] dall'analisi EIS delle T-cell di LNMO in accoppiamento con SX8684(A)-64 su alluminio carbon-coated						
	R _{sol}	R_f	R _{ct}			
Cycle1	5.45	97.3	142			
Cycle2	5.48	98.83	121.7			
Cycle3	5.55	94.8	104.3			
Cycle6	5.34	47.1	134.3			
Cycle11	6.31	43.75	72.72			
Cycle51	7.34	33.3	78.42			
Cycle101	9.44	33.84	143.6			
Cyclo201	10.94	24.11	108.2			

Tabella 5.3: Parametri di circuito equivalente dallo spettro di frequenze.



Figura 5.22: Riepilogo capacità specifiche cella CG3 LNMO-SX8684(A)-64.

alcuni cicli di corrente.

La prova in questione ha permesso di valutare anche le prestazioni della cella su una lunga ciclazione, la quale tuttavia non ha fornito una eccelsa stabilità elettrochimica, riportando una capacità di scarica finale pari al 20% di quella iniziale (Figura 5.22).

In seguito è stato analizzato invece il comportamento di una cella campione per il binder TRD202A per la prova combinata di ciclazione lunga e test di impedenza. Le prime differenze dei due binder si possono osservare dalla risposta alla prova di EIS nella lunga ciclazione e riepilogata in Figura 5.23.

5.5. OTTIMIZZAZIONE CON CALANDRATURA E ALLUMINIO RIVESTITO CON UNO STRATO CARBONIOSO

L'andamento dell'impedenza nel test precedente all'applicazione di corrente è molto simile a quello visto per la SX8684(A)-64, il quale mostra però un primo semicerchio molto più stretto dopo i cicli 2 e 3, determinando una resistenza equivalente di interfaccia di circa 20 Ohm, inferiore a quanto visto per la cella precedente. Il primo ciclo, in grigio, è descritto in questo caso da 3 semicerchi e quindi tre differenti fenomeni fisici che avvengono internamente alla cella: in particolare, il piccolo semicerchio in mezzo ai due più grandi è probabilmente espresso da un contributo maggioritario del SEI, mentre negli altri test di impedenza è spesso inglobato nel contributo di resistenza interfacciale [32]. L'andamento delle impedenze ad un numero di cicli maggiore è in linea con la cella di SX8684(A)-64, con l'accentuarsi del secondo semicerchio dovuto ad una decrescita del trasporto di carica.



Figura 5.23: Grafici di Nyquist per la cella CG4 LNMO-TRD202A: (a) Andamento impedenze dopo il rest iniziale ed i primi 3 cicli a C/10. (b) Andamento impedenze dopo i cicli ad 1C.

In Tabella 5.4 sono invece riportati i valori calcolati di resistenza superficiale per la cella CG4, anche in questo caso determinati tramite il software ZView[®]. Anche in questo caso, si può osservare come gli andamenti d'impedenza si stabilizzano nei primi 3 cicli quando subiscono una correnta di formatura, chiudendo progressivamente il primo semicerchio d'interfaccia e allargando il secondo relativo alla conducibilità di ioni. In fase di lunga ciclazione, invece, quest'ultimo contributo è più variabile, determinando complessivamente una riduzione alla resistenza dopo molti cicli.

$R_{sol}, R_f, R_{ct} \in R_{SEI} [\Omega] {\rm dall'analisi} {\rm EIS} {\rm delle} {\rm T-cell} {\rm di} {\rm LNMO} {\rm in} {\rm accoppiamento} {\rm con} \\ {\rm TRD202A} {\rm su} {\rm alluminio} {\rm carbon-coated} \\$						
	R _{sol}	R_f	R _{ct}	R _{sei}		
Cycle1	11.02	62.17	93.47	25.88		
Cycle2	10.93	18.7	116	-		
Cycle3	9.58	18.56	104.2	-		
Cycle6	9.62	24.11	116.1	-		
Cycle11	12.93	23.66	75.32	-		
Cycle51	7.88	22.35	61.39	-		
Cycle101	8.82	19.69	92.43	-		
Cycle201	12.27	18.09	80.74	-		

Tabella 5.4: Parametri di circuito equivalente dallo spettro di frequenze.

Nella figura successiva (Figura 5.24) è invece riportato un confronto di prestazioni capacitive di due celle ancora in fase di ciclazione al momento di scrittura, per cui sono stati considerati solamente i primi 125 cicli. Anche in questo caso le celle risultano molto stabili per i primi 50 cicli, determinando una capacità specifica piuttosto costante. La capacità specifica diminuisce invece in maniera piuttosto netta all'aumentare del numero di cicli, anche a causa di altri fenomeni di degradazione elettrochimica interna alla cella, tra cui sicuramente l'apporto negativo dato dall'elettrolita. Delle due celle, la SX8684(A)-64 CG5 esprime le capacità più alte, con circa il 20% di differenza quasi costante.



Figura 5.24: Riepilogo di capacità specifiche di celle SX8684(A)-64-CG5 e TRD202A-CG6 su lunga ciclazione. (a) Primi 50 cicli, (b) Seconda parte di prova elettrochimica.

6 Conclusioni

Il presente lavoro di tesi affronta il tema dell'integrazione di materiali innovativi e di nuova generazione come uno degli aspetti fondamentali per il continuo progresso tecnologico dei sistemi di accumulo elettrochimici agli ioni di litio. L'obiettivo posto è di supportare la ricerca nell'adozione completa di nuovi materiali per lo sviluppo di soluzioni alternative alle più tradizionali, con la prospettiva di trasferire i risultati di laboratorio ad applicazioni industriali e pienamente commerciali.

Negli ultimi anni un grande interesse si è intensificato nei confronti di materiali catodici privi di cobalto, un elemento per cui, nonostante le buone prestazioni ed il largo utilizzo attuale, è necessario ridurre o eliminare completamente l'impiego in celle elettrochimiche. Si tratta infatti del primo metallo tra nickel, manganese e litio ad essere stato etichettato come "critico" a causa dei suoi metodi di estrazione e raffinazione. A tal proposito, un ossido di litio nickel manganese (LNMO) è stato studiato in questo progetto di tesi.

Alle problematiche relative al cobalto, nel presente lavoro è stato posto l'interesse nei confronti di leganti polimerici solubili in acqua, al fine di sostituire un binder più tradizionale ma tossico e costoso come il polivinilidenfluoruro (PVdF) in accoppiamento con un solvente organico come il N-metil-2-pirrolidone (NMP), con un importante riduzione dei costi totali e dell'impatto ambientale nella produzione di elettrodi per batteria a ioni di litio. Per tali ragioni, il presente lavoro si pone nella scia di altri progetti di articoli scientifici che hanno già integrato i binder e gli additivi polimerici nella formulazione chimica dell'elettrodo negativo, ma spostando l'attenzione sulla combinazione con il catodo, per il quale la letteratura a proposito non è riuscita ancora a trovare un'unica e definitiva soluzione.

Gli additivi individuati per lo studio sono 3 additivi polimerici commerciali SX8684(A)-64, TRD104A e TRD202A, prodotti dalla JSR Corporation, utilizzati in accoppiamento con la carbossimetilcellulosa (CMC) per aumentare la viscosità e l'elasticità della miscela. Il presente lavoro di tesi è suddiviso in due fasi principali:

- una prima fase di fabbricazione dell'elettrodo, per il quale si sono ottenuti dei processi ottimizzati e replicabili;
- una seconda fase di caratterizzazione elettrochimica dei componenti catodici, assemblati in celle a due elettrodi o a tre elettrodi.

La prima fase di ottimizzazione ha visto il ripetersi di molte prove di miscelazione di slurry catodici e successive stese sul collettore di corrente, con l'utilizzo di strumenti e componenti diversi, in proporzioni e con tempi di processo differenti, depositati su collettori di corrente rivestito o non rivestito di uno strato carbonioso. In tutti i tentativi di produzione di slurry, sono stati tenuti costanti i rapporti in percentuale in peso dei componenti, con la scelta mirata di adoperare un'alta percentuale di materiale attivo (pari al 92%) ed un quantitativo solido totale di CMC ed additivo polimerico del 5% (il rapporto in peso dei due è di 1:4). Questa scelta dipende principalmente dagli obiettivi posti in fase iniziale con l'ottenimento di mass loading molto alti, che si avvicinassero ai valori di materiale attivo consigliato per applicazioni commerciali del LNMO (di 16.0 mg cm⁻² ± 5%).

In questa fase, è stato possibile osservare come il substrato più indicato su cui far aderire la miscela catodica è un alluminio rivestito con uno strato carbonioso in quanto, rispetto all'alluminio non trattato, conferisce alcune proprietà fondamentali come una maggior adesione tra collettore e componenti, una distribuzione omogenea della parte attiva, una migliore conducibilità elettronica che incrementa la resa energetica complessiva, la riduzione di una parziale corrosione superficiale dell'alluminio (fenomeni di pitting).

Dopo aver raggiunto un optimum dalla prima fase, si è passati al secondo step, in cui gli elettrodi sono stati ricavati e assemblati in celle a due o a tre elettrodi. L'analisi elettrochimica è stata condotta tramite delle ciclazioni galvanostatiche con sistemi in cui il litio metallico ha svolto il ruolo di controelettrodo, mentre l'elettrolita liquido adoperato è la soluzione di sali di litio LiPF₆ EC:DEC 1 M. I risultati ottenuti hanno permesso in primo luogo di scartare uno dei tre binder, il TRD104A, in quanto si è mostrato instabile nelle prove di ciclazione a diversi C-rates, non in grado di sopportare regimi di corrente applicata equivalenti a C/2. Per tale ragione si è concentrati maggiormente sugli altri due binder, osservando come la combinazione di collettore rivestito ed elettrodi calandrati abbia portato a dei risultati migliori. In particolare, quest'ultima tecnica di pressatura ha permesso di controllare e ridurre lo spessore degli slurry del 30% in maniera uniforme, ottenendo una conseguente diminuzione della porosità ma preservando l'integrità fisica del catodo. Tra le varie prove, il binder che ha determinato le prestazioni migliori è stato in assoluto il TRD202A: in particolare, l'elettrodo di LNMO non rivestito e calandrato ha ottenuto una capacità di scarica specifica molto vicina al valore teorico fornito dal LNMO di 147 mAh g⁻¹ in ciclazione tra 3.5 e 5 V. Insieme a questo, tale soluzione si è mostrata molto stabile anche su una lunga ciclazione a 1C, esprimendo una rate capability del 65% dopo 150 cicli. Il binder ha fornito ottimi risultati anche se accoppiato a LNMO su substrato rivestito, con ottime efficienze coulombiche, maggiori del 99%, ed una rate capability di circa 80% ad 1C. In questo caso la capacità specifica in seguito alla fase di formatura iniziale è di circa 130 mAh g⁻¹, inferiore alle prestazioni del postcalandratura, ma spiegabile con un mass loading medio molto elevato di circa 15 mg cm⁻².

Il secondo additivo più performante, il SX8684(A)-64, si è mostrato anch'esso molto stabile fino ad 1C, con efficienze coulombiche molto vicine all'unità e con delle rate capability a correnti più alte maggiori del 80%. Sulle lunghe ciclazioni in semi-cella, il binder ha contribuito ad un'assoluta conservazione della capacità specifica per 50 cicli, perdendo però parte della stessa nei cicli successivi.

I risultati finali sono in questo modo in linea con le attuali linee di ricerca, le quali non hanno ancora individuato un binder ottimale da accoppiare con il LNMO in soluzione acquosa: con le analisi appena effettuate, si contribuisce all'individuazione di due possibili soluzioni in tal senso.

Il presente lavoro ha tuttavia mostrato alcuni limiti, a causa di un deterioramento dei parametri di caratterizzazione elettrochimica di cella quando sottoposta ad un processo di lunga ciclazione, riscontrando capacità di carica-scarica inferiori a 60 mAh g⁻¹ dopo 200 cicli. Lo studio svolto ha permesso anche di approfondire come evolve l'impedenza di cella all'aumentare dello stress elettrochimico, osservando come la resistenza al trasferimento di cariche tende generalmente ad aumentare dopo molti cicli. Questa parziale decrescita delle performance può essere in ogni caso attribuita anche ad altri fattori di cella, tra cui su tutti la decomposizione dell'elettrolita sulla superficie del catodo, un aspetto non indagato in questo studio.

A valle delle prove condotte, è possibile riscontrare perciò l'adeguatezza degli additivi studiati in composizioni catodiche e l'ottenimento di una buona stabilità elettrochimica. Le prove elettrochimiche condotte sono state molte e differenti, le quali potrebbero essere completate da uno studio più mirato sulle prestazioni di cella per garantire una maggior riproducibilità dei risultati prodotti, anche in cella completa. Tra i possibili risvolti futuri del lavoro di tesi c'è sicuramente un approfondimento ulteriore sull'elettrolita adoperato: in questo caso, si è utilizzato uno largamente diffuso in ambito commerciale, ma una futura caratterizzazione con elettroliti ai sali di litio con l'aggiunta di alcuni additivi o con una composizione di solventi differente, potrebbe sicuramente ridurre la polimerizzazione sulle lunghe ciclazioni e migliorare ulteriormente le performance di cella.

7 Appendici

7.1 Protocolli

Tabella 7.1: Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la caratterizzazione delle semi-celle LNMO/Litio con elettrodi pressati su alluminio non rivestito (caratterizzazione catodica).

- 1. Rest 1 h
- 2. Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
- 3. Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
- 4. 3 cicli 2-3
- 5. Carica CC a C/5 fino a 4.9 V
- 6. Scarica CC a C/5 fino a 3.5 V
- 7. 5 cicli 5-6
- 8. Carica CC a C/2 fino a 4.9 V
- 9. Scarica CC a C/2 fino a 3.5 V
- 10. 5 cicli 8-9
- 11. Carica CC a 1C fino a 4.9 V $\,$
- 12. Scarica CC a 1C fino a 3.5 V $\,$
- 13. 5 cicli 11-12
- 14. Carica CC a 2C fino a 4.9 V $\,$
- 15. Scarica CC a 2C fino a 3.5 V
- 16. 5 cicli 14-15
- 17. Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
- 18. Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
- 19. 3 cicli 17-18

Tabella 7.2: Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la caratterizzazione delle semi-celle LNMO/Litio (caratterizzazione catodica).

1.	Rest 24 h
2.	Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
3.	Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
4.	3 cicli 2-3
5.	Carica CC a C/5 fino a 4.9 V
6.	Scarica CC a C/5 fino a 3.5 V
7.	5 cicli 5-6
8.	Carica CC a C/2 fino a 4.9 V
9.	Scarica CC a C/2 fino a 3.5 V
10.	5 cicli 8-9
11.	Carica CC a 1C fino a 4.9 V
12.	Scarica CC a 1C fino a 3.5 V
13.	5 cicli 11-12
14.	Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
15.	Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
16.	3 cicli 14-15

Tabella 7.3: Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la caratterizzazione delle semi-celle LNMO/Litio su lunghe ciclazioni (caratterizzazione catodica).

Rest 24 h
 Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
 Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
 3 cicli 2-3
 Carica CC a 1C fino a 4.9 V
 Scarica CC a 1C fino a 3.5 V
 147 cicli 5-6

Tabella 7.4: Protocollo GC (Galvanostatic Cycling) utilizzato per la caratterizzazione delle semi-celle LNMO/Litio su lunghe ciclazioni e contestuali prove di EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) (caratterizzazione catodica).

- 1. Rest 24 h
- 2. Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
- 3. Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
- 4. Rest 15 min
- 5. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto
- 6. Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
- 7. Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
- 8. Rest 15 min
- 9. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto
- 10. Carica CC a C/10 fino a 4.9 V
- 11. Scarica CC a C/10 fino a 3.5 V
- 12. Rest 15 min
- 13. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto
- 14. Carica CC a 1C fino a 4.9 V
- 15. Scarica CC a 1C fino a 3.5 V
- 16. 5 cicli 14-15
- 17. Rest 15 min
- 18. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto
- 19. Carica CC a 1C fino a 4.9 V
- 20. Scarica CC a 1C fino a 3.5 V
- 21. 5 cicli 19-20
- 22. Rest 15 min
- 23. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto
- 24. Carica CC a 1C fino a 4.9 V
- 25. Scarica CC a 1C fino a 3.5 V $\,$
- 26. 40 cicli 24-25
- 27. Rest 15 min
- 28. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto
- 29. Carica CC a 1C fino a 4.9 V
- 30. Scarica CC a 1C fino a 3.5 V $\,$
- 31. 50 cicli 29-30
- 32. Rest 15 min
- 33. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto
- 34. Carica CC a 1C fino a 4.9 V $\,$
- 35. Scarica CC a 1C fino a 3.5 V
- 36. 100 cicli 34-35
- 37. Rest 15 min
- 38. EIS tra 1 MHz e 100 mHz a circuito aperto

7.2 Lista celle

Tabella 7.5: Lista delle semi-celle LNMO-TRD202A vs. litio assemblate.

Data	Cella	Nome	Massa catodo (mg)	Mass loading medio	Mass loading catodo
25/11/2022	CG1	LNMO_TRD202A	30,1	12,07	10,82
25/11/2022	CG2	LNMO_TRD202A	29,8	12,07	10,66
19/12/2022	CG3	LNMO_TRD202A	29,6	12,07	10,56
19/12/2022	CG4	LNMO_TRD202A	34,1	12,07	12,90
23/01/2023	CG1	LNMO_TRD202A_Coated	35,4	14,89	14,62
23/01/2023	CG2	LNMO_TRD202A_Coated	35,6	14,89	14,72
27/01/2023	CG5	LNMO_TRD202A	34,8	12,07	13,27
27/01/2023	CG1	LNMO_TRD202A_Calandrata	31,6	13,43	11,60
03/02/2023	CG2	LNMO_TRD202A_Calandrata	34,8	13,43	13,27
07/02/2023	CG3	LNMO_TRD202A_Coated	34,1	14,89	13,94
09/02/2023	CG4	LNMO_TRD202A_Coated	34,8	14,89	14,31
16/02/2023	CG5	LNMO_TRD202A_Coated	37,4	14,89	15,66
22/02/2023	CG6	LNMO_TRD202A_Coated	37,7	14,89	15,82
23/02/2023	CG7	LNMO_TRD202A_Coated	37,7	14,89	15,82

Tabella 7.6: Lista delle semi-celle LNMO-SX8684(A)-64 vs. litio assemblate.

Data	Cella	Nome	Massa catodo (mg)	Mass loading medio	Mass loading catodo
25/11/2022	CG1	LNMO_SX8684	32,2	14,98	11,91
25/11/2022	CG2	LNMO_SX8684	31,6	14,98	11,60
19/12/2022	CG3	LNMO_SX8684	32,7	12,42	12,17
19/12/2022	CG4	LNMO_SX8684	32,2	12,42	11,91
23/01/2023	CG1	LNMO_SX8684_Coated	34,8	14,46	14,31
23/01/2023	CG2	LNMO_SX8684_Coated	35,6	14,46	14,72
03/02/2023	CG1	LNMO_SX8684_Calandrata	28,7	8,96	10,09
03/02/2023	CG2	LNMO_SX8684_Calandrata	27,4	8,96	9,41
07/02/2023	CG3	LNMO_SX8684_Calandrata	27	8,96	9,20
09/02/2023	CG3	LNMO_SX8684_Coated	35,9	14,46	14,88
22/02/2023	CG5	LNMO_SX8684_Coated	36,6	14,46	15,24
23/02/2023	CG6	LNMO_SX8684_Coated	34,2	14,46	13,99

Data	Cella	Nome	Massa catodo (mg)	Mass loading medio	Mass loading catodo
01/12/2022	CG1	LNMO_TRD104A	36,1	16,08	13,94
01/12/2022	CG2	LNMO_TRD104A	37,7	16,08	14,78
16/12/2022	CG3	LNMO_TRD104A	35,8	14,15	13,79
16/12/2022	CG4	LNMO_TRD104A	34,8	14,15	13,27

Tabella 7.7: Lista delle semi-celle LNMO-TRD104A vs. litio assemblate.

7.3 Lista sigle

LIB Lithium ion battery

LNMO Lithium nickel manganese oxide

NMP N-Methyl-2-pyrrolidone

CMC Carboxymethyl cellulose

EV Electric vehicle

ICE Internal Combustion Engine

UE European union

BEV Battery electric vehicle

CE Coulombic efficiency

LUMO Lowest unoccupied molecular orbital

HUMO Highest unoccupied molecular orbital

SEI Solid electrolyte interphase

LCO Lithium cobalt oxide

LNO Lithium nickel oxide

NCA Lithium nickel cobalt aluminium oxide

LMO Lithium manganese oxide

NMC Lithium nickel manganese cobalt oxide

LFP Lithium iron phosphate

LTO Lithium titanate

- ${
 m EC}\ Ethylene\ carbonate$
- DMC Dimethyl carbonate
- EMC Ethyl methyl carbonate
- RTIL Room-temperature ionic liquid
- PVdF Polyvinylidene fluoride
- HF Hydrogen fluoride
- SBR Styrene butadiene rubber
- LCA Lice cycle assessment
- CEI Cathode electrolyte interface
- FCC Cubic face centered
- SC Cubic simple
- AM Active material
- CA Conductive agent
- PB Polymeric binder
- ML Mass loading
- GV Galvanostatic Cycle
- CC Constant current
- CV Constant voltage
Bibliografia

- B. Dunn, H. Kamath e Jean-Marie Tarascon. "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices". In: SCIENCE 334 (2011), pp. 928– 935.
- [2] Y. Ding, Z. P. Cano e A. Yu et al. "Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives". In: *Electrochemical Energy Reviews* 2 (2019), pp. 1–28.
- [3] A. M. Pillai et al. "Aqueous Binders for Cathodes: A Lodestar for Greener Lithium Ion Cells". In: *Energy Fuels 2022, American Chemical Society* 36, 10 (2022), pp. 5063–5087.
- [4] Y. Miao et al. "Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements". In: *Energies* 12, (6) (2019), pp. 1–20.
- [5] G. Zubi, R. Dufo-Lopez e M. Carvalho et al. "The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89 (2018), pp. 292–308.
- [6] C. Liu, Z. G. Neale e G. Cao. "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries". In: *Materials Today* 19, (2) (2016), pp. 109–123.
- [7] MIT Electric Vehicle Team. A guide to Understanding Battery Specifications. 2008.
- [8] I. Takahashi, H. Kiuchi e A. Ohma et al. "Cathode Electrolyte Interphase Formation and Electrolyte Oxidation Mechanism for Ni-Rich Cathode Materials". In: *The journal of physical chemistry* 124 (2020), pp. 9243– 9248.
- [9] H. Wang, X. Li e F. Li et al. "Formation and modification of cathode electrolyte interphase: A mini review". In: *electrochemistry Communications* 122, 106870 (2020).

- [10] R. Gonçalves, S. Lanceros-Mèndez e C.M. Costa. "Electrode fabrication process and its influence in lithium-ion battery performance: State of the art and future trends". In: *Electrochemistry Communications* 135 (2022).
- [11] N. Nitta e F. Wu et al. "Li-ion battery materials: present and future". In: *Materials Today* 18, (5) (2015), pp. 252–264.
- [12] M. A. Hannan, M. Hoque e A. Hussain et al. "State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations". In: *IEEEAccess* 6 (2018), pp. 19362–19378.
- [13] G. Bower. Tesla Panasonic Quietly Outmaneuver All Lithium Battery Manufacturers. https://insideevs.com/news/338268/tesla-panasonic-quietly-outmaneuverall-lithium-battery-manufacturers/. 2018.
- [14] D. Bresser et al. "Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage-the transition to aqueous electrode processing and bioderived polymers". In: *ChemElectroChem* 11, (11) (2018), pp. 3096– 3127.
- [15] Y. Chen, B. Zhao e Y. Yang et A. Cao. "Toward High-Areal-Capacity Electrodes for Lithium and Sodium Ion Batteries". In: Adv. Energy Mater. 12, 2201834 (2022), pp. 1–39.
- [16] T. Akintola e A. Shellikeri et al. "The Influence of Li4Ti5O12 Preparation Method on Lithium-Ion Capacitor Performance". In: *Batteries* 7, (2) (2021).
- [17] M. N. Obrovac e L. Christensen. "Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction". In: *Electrochemical Solid-State Letters* 7, (A93) (2004).
- [18] D. Lin, Y. Liu e Y. Cui. "Reviving the lithium metal anode for highenergy batteries". In: *NATURE NANOTECHNOLOGY* 12 (2017).
- [19] S. Vanderburgt, R. M. Santos e Chiang Y. W. "Is it worthwhile to recover lithium-ion battery electrolyte during lithium-ion battery recycling?" In: *Resources, Conservation & Recycling* 189 (2023).
- [20] M. Armand e P. Axmann et al. "Lithium-ion batteries Current state of the art and anticipated developments". In: *Journal of Power Sources* 479 (2020).
- [21] L. Suo e O. Borodin et al. ""Water-in-salt" electrolyte enables highvoltage aqueous lithium-ion chemistries". In: *Science* 350 (2015), pp. 938– 943.

- [22] H. Isozumi, K. Kubota e R. Tatara et al. "Impact of Newly DevelopedStyrene-Butadiene-Rubber Binder on the Electrode Performance of High Voltage LiNi0.5Mn1.5O4 Electrode". In: ACS Applied Energy Materials 3, (8) (2020), pp. 7978–7987.
- [23] M. Tian, X. Chen e S. Sun et al. "A bioinspired high-modulus mineral hydrogel binder for improving the cycling stability of microsized silicon particle-based lithium-ion battery". In: Springer Nature 2019 12, (5) (2019), pp. 1121–1127.
- [24] C. Yuan, H. Cao e K. Shen et al. "Water-based manufacturing of lithium ion battery for life cycle impact mitigation". In: CIRP Annals -Manufacturing Technology 70 (2021), pp. 25–28.
- [25] J. Li, Y. Lu e T. Yang et al. "Water-Based Electrode Manufacturing and Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Electrodes—A Green and Sustainable Manufacturing System". In: *iScience 23* 101081 (2020), pp. 1– 8.
- [26] N. P. W. Pieczonka, V. Borgel e B. Ziv et al. "Lithium Polyacrylate (Li-PAA) as an Advanced Binder and a Passivating Agent for High-Voltage Li-Ion Batteries". In: Adv. Energy Mater. 5, 1051008 (2015).
- [27] L. A. Gil-Alana e M. Monge. "Lithium: Production and estimated consumption. Evidence of persistence". In: *Resources Policy* 60 (2019), pp. 198– 202.
- [28] A. P. Dias e D. Blagoeva et al. "Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility". In: JRC Science for Policy report, European Commission (2018).
- [29] D. De Angelis. "Caratterizzazione dei materiali di celle litio-ione da trattare e opzioni tecnologiche attualmente esistenti per il loro recupero". In: Enea (2014).
- [30] J. Chen, Z. Huang e W. Zeng. "Synthesis, Modification, and Lithium-Storage Properties of Spinel LiNi0.5Mn1.5O4". In: *ChemElectroChem*, 2021 Wiley-VCH GmbH 8 (2021), pp. 608–624.
- [31] NEI Corporation. NANOMYTE® SP-10 (LMNO). 2015.
- [32] L. Rao, X. Jiao e C. Yu et al. "Multifunctional Composite Binder for Thick High-Voltage Cathodes in Lithium-Ion Batteries". In: ACS Applied Materials and Interfaces 14, (1) (2022), pp. 861–872.
- [33] M. Borner e P. Niehoff et al. "Comparison of Different Synthesis Methods for LiNi0.5Mn1.5O4—Influence on Battery Cycling Performance, Degradation, and Aging". In: *Energy Technol.* 4 (2016), pp. 1631–1640.

- [34] T. Kocak, L. Wu e A. Ugur et al. "Effect of doping amount on capacity retention and electrolyte decomposition of LiNi0.5Mn1.5O4-based cathode at high temperature". In: *Journal of Solid State Chemistry* 310 (2022).
- [35] F. U. Okudur e S. Mylavarapu et al. "LiNi0.5Mn1.5O4 (LNMO) as Cofree cathode for lithium ion batteries via solution-gel synthesis: Particle size and morphology investigation". In: *Journal of Alloys and Compounds* 892 (2022).
- [36] H. Dong e Y. Zhang et al. "Improved High Temperature Performance of a Spinel LiNi0.5Mn1.5O4 Cathode for High-Voltage Lithium-Ion Batteries by Surface Modification of a Flexible Conductive Nanolayer". In: ACS Omega 4 (2019), pp. 185–194.
- [37] J. Song e D. W. Shin et al. "Role of Oxygen Vacancies on the Performance of Li[Ni0.5-xMn1.5+x]O4 (x = 0, 0.05, and 0.08) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries". In: *Chemistry of Materials* 24 (2012), pp. 3101–3109.
- [38] H. Zhao, W. Lam e L. Sheng et al. "Cobalt-Free Cathode Materials: Families and their Prospects". In: Advanced Energy Materials 12, (16) (2022).
- [39] B. Aktekin e F. Massel et al. "How Mn/Ni Ordering Controls Electrochemical Performance in HighVoltage Spinel LiNi0.44Mn1.56O4 with Fixed Oxygen Content". In: ACS Appl. Energy Mater. 3 (2020), pp. 6001–6013.
- [40] Y. Liu, Y. Zhu e Y. Cui. "Challenges and opportunities towards fastcharging battery materials". In: *Nature Energy* 4 (2019), pp. 550–560.
- [41] G. D. Salian, J. Højberg e C. F. Elkjær et al. "Investigation of Water-Soluble Binders for LiNi0.5Mn1.5O4-Based Full Cells". In: *Chemistry* Open 11, (6) (2022), pp. 1–8.
- [42] A. von Cresce e K. Xu. "Electrolyte Additive in Support of 5 V Li Ion Chemistry". In: Journal of The Electrochemical Society 158, (3) (2011).
- [43] P. S. Salini et al. "Toward Greener and Sustainable Li-Ion Cells: An Overview of Aqueous-Based Binder Systems". In: ACS Sustainable Chem. Eng. 8 (2020), pp. 4003–4025.
- [44] A. Guerfi et al. "LiFePO4 water-soluble binder electrode for Li-ion batteries". In: Journal of Power Sources 163, (2) (2007), pp. 1047–1052.
- [45] J. Li et al. "Investigations on cellulose-based high voltage composite cathodes for lithium ion batteries". In: *Journal of Power Sources* 196, (18) (2011), pp. 7687–7691.

- [46] S. Hitomi et al. "Application of Acrylic-Rubber-Based Latex Binder to High-Voltage Spinel Electrodes of Lithium-Ion Batteries". In: *ChemElectroChem* 6, (19) (2019), pp. 5070–5079.
- [47] Z. Wang et al. "CMC as a binder in LiNi0.4Mn1.6O4 5V cathodes and their electrochemical performance for Li-ion batteries". In: *Electrochimica Acta* 62 (2012), pp. 77–83.
- [48] N. Lingappan, L. Kong e M. Pecht. "The significance of aqueous binders in lithium-ion batteries". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 147, 111227 (2021).
- [49] K. Notake et al. "The application of a water-based hybrid polymer binder to a high- voltage and high-capacity Li-rich solid-solution cathode and its performance in Li-ion batteries". In: Journal of Applied Electrochemistry 46, (3) (2016), pp. 267–278.
- [50] J. Chong et al. "A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO4 electrodes and cells". In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), pp. 7707–7714.
- [51] N. Yabuuchi et al. "Electrochemical Properties of LiCoO2 Electrodes with Latex Binders on High-Voltage Exposure". In: *Journal of The Elec*trochemical Society 162, (4) (2015), A538–A544.
- [52] T. Tanabe, T. Gunji e Y. Honma et al. "Preparation of Water-Resistant Surface Coated High-Voltage LiNi0.5Mn1.5O4 Cathode and Its Cathode Performance to Apply a Water-Based Hybrid Polymer Binder to Li-Ion Batteries". In: *Electrochimica Acta* 224 (2017), pp. 429–438.
- [53] TIMCAL GRAPHITE & CARBON. SUPER C45 Technical Data Sheet.
- [54] L. Ouyang, Z. Wu e J. Wang et al. "The effect of solid content on the rheological properties and microstructures of a Li-ion battery cathode slurry". In: *The Royal Society of Chemistry* 10 (2020), pp. 19360–19370.
- [55] A. W. Golubkov, D. Fuchs e J. Wagner et al. "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes". In: *The Royal Society of Chemistry 2014* 4, 3633 (2014).
- [56] N. Susarla, S. Ahmed e D. W. Dees. "Modeling and analysis of solvent removal during Li-ion battery electrode drying". In: *Journal of Power Sources* 378 (2018).
- [57] A. Gören, D. Cintora-Juarez e P. Martins et al. "Influence of Solvent Evaporation Rate in the Preparation of Carbon-Coated Lithium Iron Phosphate Cathode Films on Battery Performance". In: *Energy Technology* 4 (2016), pp. 573–582.

- [58] P. Smyrek et al. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Laser-Structured Li(NiMnCo)O2 Electrodes for Lithium-Ion Batteries". In: J. Electrochem. Soc. 163 A19 (2016).
- [59] M. F. Niri, G. Apachitei e M. Lain et al. "The Impact of Calendering Process Variables on the Impedance and Capacity Fade of Lithium-Ion Cells: An Explainable Machine Learning Approach". In: *Energy Technology* 10, 2200893 (2022), pp. 1–16.
- [60] A. Zulke, Yi Li e P. Keil et al. "High-Energy Nickel-Cobalt-Aluminium Oxide (NCA) Cells on Idle: Anode- versus Cathode-Driven Side Reactions". In: *Batteries & Supercaps* 4 (2021), pp. 934–947.
- [61] M. J. Loveridge e M. J. Lain et al. "Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon- Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO4 Cathodes". In: *Scientific Reports* 6, 37787 (2016).
- [62] W. Bauer et al. "Effects of pH control by acid addition at the aqueous processing of cathodes for lithium ion batteries". In: *Electrochimica Acta*, *Elsevier Ltd* 317 (2019), pp. 112–119.
- [63] T. Doi et al. "Electrochemical insertion and extraction of lithium-ion at nano-sized LiMn2O4 particles prepared by a spray pyrolysis method". In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), pp. 8064–8069.
- [64] W. Li et al. "Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries". In: *nature communications* 8, 14589 (2017).