



**Università
di Genova**

Università degli Studi di Genova

Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in

SCIENZE CHIMICHE

Preparazione, implementazione e test di eco-anodi ad alta efficienza per batterie a ioni litio

Relatori:

Prof. Paolo Piccardo

Candidato

Noemi Vassallo

Correlatori:

Prof.ssa Elena Mora

Prof.ssa Cristina Artini

Anno Accademico 2023-2024

Indice

INTRODUZIONE.....	4
CAPITOLO 1.....	7
1.1 Stato dell'arte.....	7
1.2 Batterie a ioni litio.....	9
1.3 Aspetti chimico fisici delle batterie a ioni litio.....	11
1.3.1 Celle e mezze celle (<i>half cells</i>).....	11
1.3.2 Capacità e C_{rate}	11
1.3.3 Densità di energia.....	13
1.3.4 Potenza.....	14
1.3.5 Tempo di vita (<i>Life Cycle</i>).....	14
1.3.6 Curve di scarica.....	15
1.3.7 Efficienza coulombiana.....	18
1.4 Materiali delle batterie a ioni litio.....	20
1.4.1 Materiali anodici.....	23
1.5 Obiettivo del lavoro di tesi.....	31
1.6 Impronta ecologica del lavoro.....	32
1.6.1 Decarbonizzazione.....	33
1.6.2 Il ruolo del Si nel bambù.....	33
CAPITOLO 2.....	35
2.1 Nomenclatura dei campioni.....	35
2.2 Sintesi del materiale.....	37
2.3 Preparazione degli elettrodi.....	40
2.4 Assemblaggio delle batterie.....	45
2.5 Strumentazione e scopo delle analisi.....	47
CAPITOLO 3.....	48
3.1 Analisi SEM-EDS.....	48

3.2 Analisi TEM.....	57
3.3 Analisi XPS.....	63
3.4 Analisi XRPD.....	65
3.5 Test elettrochimici.....	67
3.5.1 Analisi delle batterie BA.....	67
3.5.2 Analisi delle batterie PE.....	75
3.5.3 Analisi delle batterie PJ.....	84
CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI.....	91
BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA.....	93

INTRODUZIONE

L'attività umana ha portato ad una realtà poco sostenibile, la continua e massiva introduzione di sostanze nocive nell'ambiente ha causato danni a lungo termine agli ecosistemi, alla fauna, alla flora e di conseguenza alla salute umana. Attualmente si ha un'emissione annua di gas serra che supera i 50 miliardi di tonnellate (figura 1a): le fonti principali di emissioni di gas serra sono le industrie, il settore dei trasporti, l'uso dei combustibili fossili, l'agricoltura e l'allevamento intensivi (figura 1b).

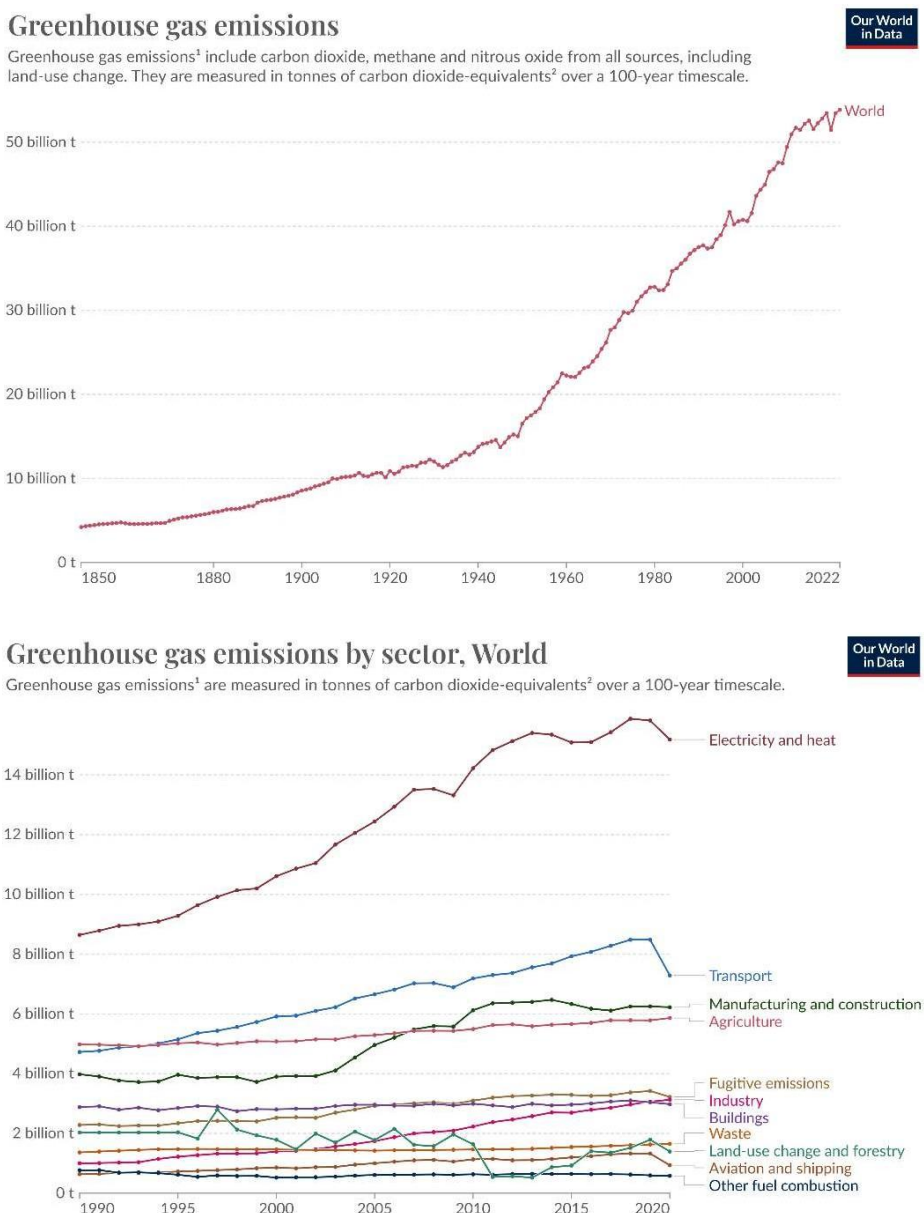


Figura 1) a emissione globale di gas serra dal 1850 al 2022. **b** emissione di gas serra in funzione del settore^[1].

Per limitare i problemi legati ai cambiamenti climatici, a lungo termine, l'Europa e gli Stati Uniti hanno deciso di investire 3000 miliardi di dollari per sviluppare strategie di decarbonizzazione che porteranno al contenimento dell'innalzamento delle temperature al di sotto di 1,5°C entro fine secolo, come da accordi di Parigi^[2]. Come obiettivo a medio termine, invece si è posto il traguardo di ridurre l'emissione dei gas clima alteranti del 55% rispetto ai valori del 1990 entro il 2030, per raggiungere il saldo netto zero in emissione di CO₂ entro il 2050^[3].

Il raggiungimento di questi obiettivi passa sicuramente dalla transizione energetica, in particolare dalla sostituzione delle sorgenti di energia a carbone e in generale quelle fossili con fonti maggiormente sostenibili come quelle rinnovabili. Il trend mondiale della produzione di energia tramite fonti rinnovabili è ben rappresentato dalla figura 2. Dal grafico si evince come ancora la fetta maggiore di energia sia prodotta da combustibili fossili quali carbone, petrolio e gas. Le sorgenti rinnovabili si occupano di una piccola percentuale di questo consumo energetico globale e questo è dovuto a dei limiti intrinseci tecnologici di questi sistemi.

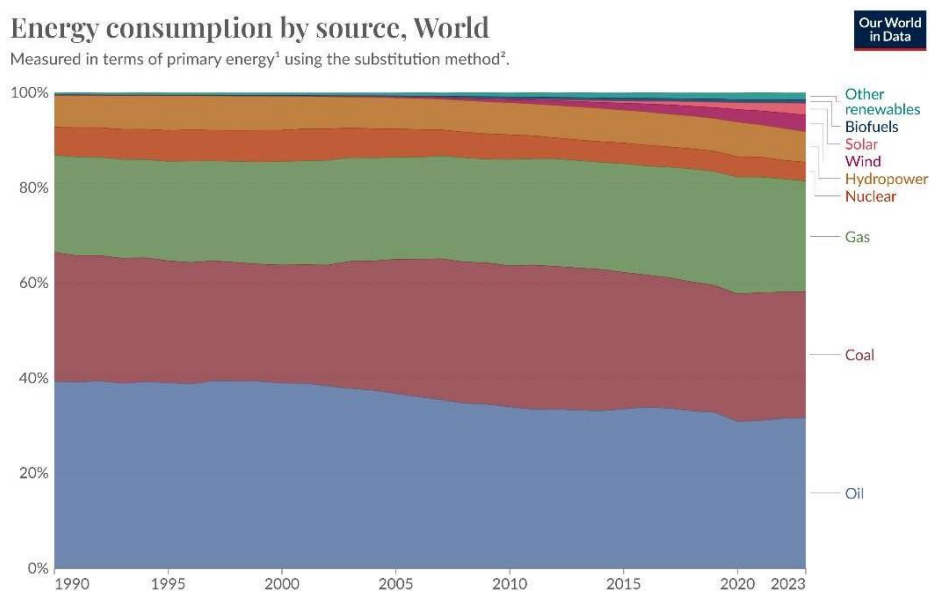


Figura 2) Consumo di energia per sorgente di produzione^[4].

È ormai ben noto che le sorgenti rinnovabili siano delle fonti energetiche intermittenti, questa variabilità non controllabile rende difficile affidarsi totalmente a questi sistemi senza avere delle soluzioni che permettano l'immagazzinamento efficiente dell'energia prodotta in eccesso e il conseguente rilascio solo in caso di necessità.

Entrano qui in gioco i sistemi di accumulo (batterie innovative) che potrebbero garantire una fornitura stabile e continua di energia una volta integrate insieme ai sistemi di produzione di energia rinnovabile.

Questi sistemi presentano delle problematiche relative al loro ciclo di vita e alle materie prime necessarie per produrle. L'estrazione di elementi come il litio, il cobalto e il nichel è estremamente impattante per motivi ambientali e geopolitici a causa della loro scarsa diffusione. L'estrazione del litio avviene in miniere sotterranee e si è stimato che per l'estrazione di una tonnellata di litio vi è la produzione di 15 tonnellate di CO₂. Nell'estrazione di questi elementi viene usata anche una grande quantità di acqua, in paesi dove l'approvvigionamento della stessa risulta essere una problematica di primaria importanza, e che spesso viene sversata con una grande quantità di inquinanti nell'ambiente^[5]. Per ottenere dei sistemi che effettivamente vadano a contrastare il cambiamento climatico è quindi necessario focalizzarsi su nuovi materiali che abbiano proprietà paragonabili o migliori a quelli attualmente disponibili, ma con un minor impatto sull'ambiente e quindi sulla società.

CAPITOLO 1

1.1 Stato dell'arte

Le prime batterie ricaricabili furono gli accumulatori di carica al piombo-acido, e vennero utilizzati principalmente per consentire l'avviamento di veicoli a motore. Relativamente economici ma con dimensioni e peso importanti, hanno dimostrato limiti in alcuni ambiti di applicazione. Nel campo dei dispositivi elettronici portatili, ad esempio, peso, dimensioni, densità di carica, sicurezza d'uso e tempo di vita sono fattori estremamente rilevanti.

La ricerca nel campo delle batterie è andata quindi accelerando a causa della grande richiesta da parte del mercato di accumulatori da usare nel campo dell'elettronica portatile, sempre più piccoli e performanti, e di sistemi di stoccaggio di corrente da poter accoppiare alle fonti di energia rinnovabile. La crescita della richiesta di questi sistemi di stoccaggio è da imputare alla volontà di allontanarsi dall'uso massiccio di fonti fossili per favorire una transizione a fonti non dannose per l'ambiente.

Per rispondere alle nuove esigenze del mercato, oltre alle batterie al piombo, troppo pesanti per i dispositivi portatili, sono stati ideati svariati accumulatori di carica, tra cui le batterie a base di nichel e cadmio, che si sono però rivelate tossiche e che soffrono di pesanti effetti memoria^[6].

La batteria a ioni di litio si è dimostrata essere la risposta a tutte queste necessità. Gli step fondamentali che hanno permesso di raggiungere i risultati ottenuti al giorno d'oggi sono riportati di seguito.

Nel 1970 venne assemblata la prima cella al litio non ricaricabile, questa tipologia di batterie fa parte delle cosiddette batterie primarie: si tratta di dispositivi nei quali la reazione elettrochimica non può essere invertita, alle quali è associato, quindi, un ΔG negativo^[7].

Negli stessi anni avvenne la fondamentale scoperta dei composti di intercalazione, si tratta di composti inorganici caratterizzati dalla possibilità di dare reazioni di intercalazione. Questo processo consiste nell'inserzione reversibile di specie (atomi, molecole, ioni) chiamati intercalari all'interno della struttura ospite. Questa struttura cristallina mantiene la sua struttura originaria ottenendo però nuove proprietà, le quali nel corso della storia risulteranno fondamentali per lo sviluppo di quelle che verranno identificate come batterie secondarie o ricaricabili^[8].

Nel 1972 si capisce con chiarezza che questi composti sarebbero diventati cruciali per ottenere dei sistemi di batterie ricaricabili. In questa seconda tipologia di batterie la reazione elettrochimica può essere invertita applicando un certo voltaggio alla batteria in direzione opposta a quella usata in scarica^[7].

La ExxonMobil® propose di impiegare un catodo di TiS_2 (il miglior composto intercalare a quei tempi) e un anodo di litio metallico e come elettrolita $LiClO_4$ in diossolano. La grossa limitazione di questa tipologia di batterie era che crescevano delle dendriti di litio all’anodo dopo molti cicli di carica e scarica, a causa della deposizione non omogenea degli ioni di litio sottoforma di litio metallico^[9]. Questa disomogeneità si manifesta nell’accrescimento di strutture ramificate aghiformi che perforano il separatore portando scarse condizioni di sicurezza come per esempio esplosioni.

I primi miglioramenti arrivarono da parte di *Bell Laboratory* che propose l’utilizzo di un catodo costituito da calcogenuri più pesanti di quello precedentemente utilizzato (TiS_2), e ossidi con voltaggi e capacità più elevati^[10].

Nel 1980 vennero scoperti i composti $LiMO_2$ (M= Co, Ni, Mn) ancora usati come catodi nelle batterie odierne^[11]. All’anodo vi era la necessità di sostituire il litio metallico con un altro sistema più sicuro. Nel 1982 Bruno Scrosati mise a punto la tecnologia *rocking chair*^[12], che consiste nell’impiegare litio come vettore, senza che questo subisca né reazioni di ossidazione né di riduzione, che invece interessano il metallo di transizione. Ci vollero effettivamente dieci anni per realizzare quanto appena descritto, fino a quando nel 1991 venne prodotta per la prima volta una batteria con elettrodi C/ $LiMO_2$.

A partire dagli anni 90 la ricerca sulle batterie è esplosa anche grazie alla necessità di dover alimentare un numero sempre maggiore di *devices* dalle dimensioni variabili, mentre attualmente la principale ricerca sulle batterie è anche spinta dall’esponenziale richiesta di sistemi per l’elettrificazione dei vicoli (figura 3).

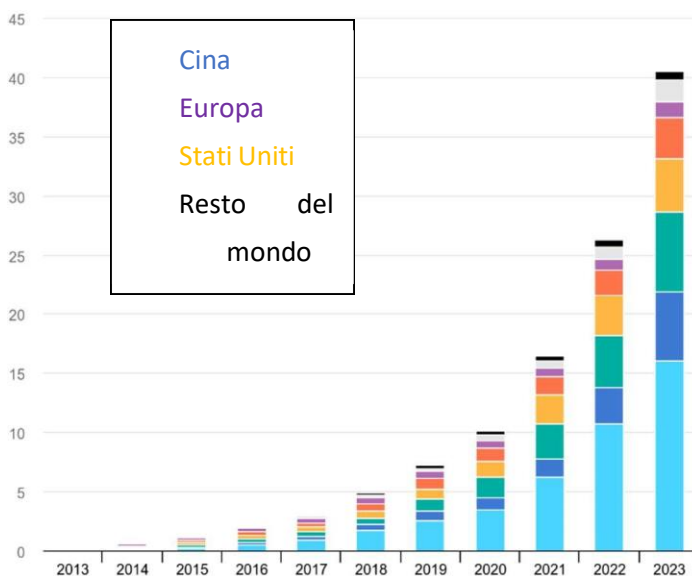


Figura 3) Stock mondiale di auto elettriche, sull’asse delle ordinate i valori sono espressi in milioni^[13].

1.2 Batterie a ioni litio

Le batterie sono dei trasduttori, ovvero dei dispositivi che permettono di convertire una forma di energia in un'altra, nello specifico convertono energia potenziale chimica in energia elettrica. Al giorno d'oggi sono usate come fornitori di energia per i dispositivi elettronici ma si vogliono implementare per i trasporti e lo stoccaggio di energia. Per ora i principali immagazzinatori di energia sono le batterie in particolare quelle al litio.

Nonostante le batterie rappresentino sicuramente degli ottimi *device*, bisogna comunque tenere in considerazione alcuni loro svantaggi^[14]:

- La carica e la scarica sono processi lenti;
- I componenti chimici si degradano nel tempo;
- La densità di potenza è bassa;
- Nel tempo perdono la loro abilità di stoccare energia.

Le batterie a ioni litio (figura 4) sono dispositivi di stoccaggio di energia ricaricabili, che accumulano e rilasciano energia attraverso il moto degli ioni litio tra due elettrodi con polarità opposta: catodo e anodo. Gli ioni litio si spostano tra i materiali elettrodici per mezzo di un elettrolita liquido che garantisce il moto degli ioni ^[15]. Il litio è stato scelto come materiale per queste batterie in quanto ha il potenziale standard di riduzione più negativo tra i metalli, è estremamente leggero (garantisce elevata densità energetica) e ha un raggio ionico molto piccolo, che favorisce la sua intercalazione.

Tra l'anodo e il catodo è posto un separatore polimerico che è necessario per evitare il contatto diretto dei due elettrodi andando così a prevenire corto circuiti della batteria. Ogni elettrodo è direttamente collegato ad un collettore di corrente che serve a trasferire gli elettroni tra gli elettrodi e il circuito esterno andando a fornire energia al dispositivo alimentato dalla batteria.

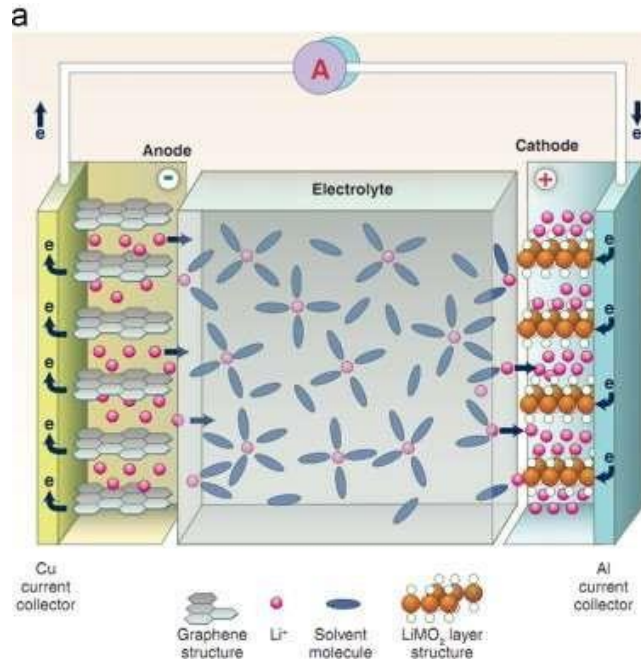


Figura 4) Schema di una batteria a ioni litio (LIB)^[16].

I tre componenti chiave per una batteria a ioni litio sono quindi l’anodo, il catodo e l’elettrolita. Sia il catodo che l’anodo sono materiali di intercalazione, ovvero strutture che permettono di ospitare gli ioni litio, i quali intercalano in specifici siti all’interno di questi materiali. Quando gli ioni litio sono ospitati nel catodo lo stato della batteria è scarico. Nel processo di carica gli ioni si spostano dal catodo all’anodo mediante l’elettrolita. Il processo inverso, ovvero il movimento degli ioni dall’anodo al catodo, avviene durante la fase di scarica della batteria che è il momento in cui l’energia elettrochimica viene convertita e rilasciata sotto forma di energia elettrica^[17].

1.3 Aspetti chimico fisici delle batterie a ioni litio

In questa sezione verranno trattate le basi teoriche chimico fisiche utili alla comprensione del mondo delle batterie a ioni litio e ai relativi test elettrochimici ^[18,19,20,21,22].

1.3.1 Celle e mezze celle (*half cells*)

Le celle elettrochimiche possono essere configurate come celle complete o mezze celle e vengono comunemente impiegate per studiare le proprietà elettrochimiche delle batterie. Una cella completa riproduce il funzionamento di una batteria con le reazioni chimiche che avvengono sia al catodo che all'anodo, consentendo una misurazione diretta delle proprietà e delle prestazioni della batteria. Andando ad utilizzare un elettrodo di riferimento, la cella completa può rilevare la differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi. Al contrario la mezza cella ha per definizione uno degli elettrodi che funziona da riferimento, facilita quindi l'analisi e la misurazione delle attività elettrochimiche al potenziale di lavoro. Questo approccio è molto utile per studiare proprietà fondamentali dei singoli materiali (anodo o catodo). Un classico esempio di mezza cella prevede l'uso di litio metallico come elettrodo di riferimento, accoppiato con la grafite o un materiale anodico per stimarne la massima capacità teorica.

1.3.2 Capacità e C_{rate}

La capacità nelle batterie è definita come il prodotto tra la quantità totale di carica, quando la batteria viene totalmente scaricata in condizioni note, e il tempo. La Capacità teorica (C_t) è determinata mediante la quantità di materiale attivo ed è definita dall'equazione 1:

$$C_t = xF \quad \text{equazione 1}$$

Dove:

- F : è la costante di Faraday (96.485 C/mol);
- x : sono le moli di elettroni prodotti dal processo di scarica.

La capacità sperimentale (C_s) è ovviamente minore rispetto a quella teorica perché le reazioni che avvengono agli elettrodi difficilmente hanno una resa del 100%. Un altro motivo per cui la capacità sperimentale è minore rispetto a quella teorica è dovuto al fatto che con l'aumento della velocità di

carica e scarica, C_s viene ridotta dalla diminuzione del potenziale elettrico (iR , *internal resistance, drop*) a causa dell'aumento della resistenza interna del sistema. L' iR *drop* può influenzare negativamente le prestazioni della batteria andando a causare una riduzione della tensione disponibile durante il funzionamento e ciò si traduce in un'inefficienza energetica del sistema.

In generale la velocità di carica e scarica viene definita C_{rate} . La capacità sperimentale e la corrente assorbita durante la carica/scarica sono correlate dalla equazione 2:

$$h = \frac{C_s}{i} \quad \text{equazione 2}$$

Dove:

- h : è il tempo in ore necessario per caricare (o scaricare) completamente la batteria;
- i : è la corrente assorbita [A]
- C_s : è la capacità sperimentale della batteria [Ah]

Il reciproco di h va a definire il C_{rate} : aumentando il C_{rate} il tempo necessario alla scarica (o carica) della batteria diminuisce. Usare elevate velocità di carica e scarica porta inevitabilmente ad una diminuzione della capacità del sistema.

La capacità della batteria può essere misurata in termini di capacità gravimetrica ([mAh/g]) o volumetrica ([Ah/L] o [mAh/cm³]).

Tabella 1) Relazione tra C_{rate} e il tempo relativo per ogni carica o scarica.

<i>C rate</i>	Tempo
20C	3 minuti
10C	6 minuti
4C	15 minuti
2C	30 minuti
1C	1 ora
0,5C	2 ore
0,2C	5 ore
0,1C	10 ore
0,05C	20 ore

1.3.3 Densità di energia

La densità energetica è un importante fattore per determinare le prestazioni della batteria, risulta essere la quantità di energia immagazzinata per unità di massa o volume. Andando a considerare una mole di reagente, la massima energia ottenibile viene descritta dall'equazione 3^[23]:

$$\Delta G = -FE = \varepsilon_t \quad \text{equazione 3}$$

Dove:

- E: è la forza elettromotrice della batteria [V];
- F: è la costante di Faraday
- ε_t : è l'energia teorica per la reazione di una mole di reagente in [Wh] (1 Wh= 3600 J).

L'energia reale del sistema viene descritta da un termine più complesso ε_s che è influenzato dal metodo di scarica e per una mole di reagente è descritto dall'equazione 4.

$$\varepsilon_s = \int E dq = \int (Ei) dt = -F(E_{eq} - \eta) \quad \text{equazione 4}$$

Dove:

- ε_s : è l'energia effettiva ottenuta dalla batteria durante la scarica per mole di reagente [Wh o J];
- E: è Il potenziale elettrico o la forza elettromotrice (EMF) istantanea della batteria durante la scarica [V];
- i : è la corrente istantanea di scarica [A];
- F: è la costante di Faraday;
- E_{eq} : è il potenziale di equilibrio della batteria, ovvero la forza elettromotrice senza corrente in circolazione [V];
- η : è l'*overpotential*, che rappresenta la perdita di potenziale dovuta a fenomeni resistivi e cinetici (come resistenza interna, polarizzazione o resistenza alla diffusione durante la scarica) [V].

Questa equazione mette in mostra come l'energia effettiva della batteria sia di fatto influenzata da perdite rispetto al potenziale di equilibrio. La sovratensione aumenta con l'aumentare della corrente di scarica andando a ridurre l'energia disponibile della batteria.

La densità di energia [Wh/Kg] è di solito ampiamente studiata per i materiali catodici e non viene considerata per gli anodi grafittici. Questo ragionamento vale in quanto la parte limitante per il funzionamento di una batteria è sempre il catodo che quindi deve avere la densità di energia più alta possibile.

1.3.4 Potenza

La potenza [W] di una batteria fa riferimento all'energia che può essere erogata per unità di tempo. La potenza P è definita come il prodotto tra la corrente i [A] e il potenziale elettrico E [V]:

$$P = i \cdot E \qquad \text{equazione 5}$$

La potenza elettrica rappresenta la quantità di corrente che fluisce ad un dato potenziale elettrico. Con l'aumentare della corrente la potenza cresce fino ad un raggiungimento di un valore di picco per poi diminuire. La tensione della batteria ha un ruolo attivo in questo processo; infatti, diminuendo al raggiungimento della corrente di soglia (corrente oltre la quale la tensione della batteria diminuisce, avviene il surriscaldamento e la degradazione della cella) porta alla diminuzione della potenza. Questo fenomeno è noto come polarizzazione ed è legato a fenomeni diffusivi complessi degli ioni litio e alla resistenza interna della batteria. Per migliorare le prestazioni della cella in termini di potenza è necessario aumentare la velocità di diffusione degli ioni litio e la conduttività elettrica dei materiali e delle interfacce tra di essi.

1.3.5 Tempo di vita (*Life Cycle*)

Il ciclo di vita di una batteria fa riferimento al numero di cicli di carica e scarica che può completare prima che la sua capacità si esaurisca ^[24]. Una batteria ad alte prestazioni dovrebbe mantenere la sua capacità pressoché inalterata dopo numerosi cicli di carica e scarica. Il ciclo di vita delle batterie secondarie al litio è fortemente dipendente dalla stabilità strutturale degli elettrodi della cella durante la carica/scarica. Durante i primi cicli si osserva una perdita di capacità irreversibile, traducibile in quantità di carica persa. Questo fenomeno è dovuto alla formazione di un'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita che impiega gli ioni litio per la sua stabilizzazione (SEI, *solid electrolyte interphase*).

A seguito di N cicli si può definire un parametro importante, la *Capacity Retention (%)*, che dà un'idea del tempo di vita della batteria. Mantenere la capacità stabile con l'aumentare dei cicli implica un ottimo funzionamento della batteria e di solito un lungo tempo di vita.

$$Capacity\ Retention\ \% = \frac{C_N}{C_1} \cdot 100 \quad \text{equazione 6}$$

Dove:

- C_N : è la capacità [mAh] della batteria dopo N cicli;
- C_1 : è la capacità [mAh] della batteria dopo il primo ciclo.

Il ciclo di vita è solitamente influenzato dalla scarica, nel caso in cui la batteria venisse scaricata in eccesso (*over-discharge*) questo porterebbe al deterioramento istantaneo della cella stessa.

1.3.6 Curve di scarica

I cicli ripetuti di carica e scarica influenzano le caratteristiche di scarica di una batteria, facendo sì che la curva di scarica assuma forme diverse a seconda delle condizioni del processo, delle proprietà elettriche e di altre variabili di misurazione. Le condizioni di scarica più comuni includono corrente costante (misura galvanostatica), potenza costante (misura potenziometrica) e resistenza esterna costante. Le proprietà elettriche che vengono misurate includono la tensione della batteria, la corrente e la potenza, mentre le variabili di misurazione comprendono il tempo di scarica, la capacità e l'occupazione degli ioni litio.

Anche utilizzando la stessa batteria, composta dagli stessi materiali e con lo stesso design della cella, si possono ottenere curve di scarica diverse in base alle condizioni di misurazione. Confrontare queste curve di scarica è essenziale per comprendere meglio le proprietà della batteria. Una batteria reale può generare un'ampia gamma di curve di scarica in funzione dei componenti della batteria e delle condizioni operative.

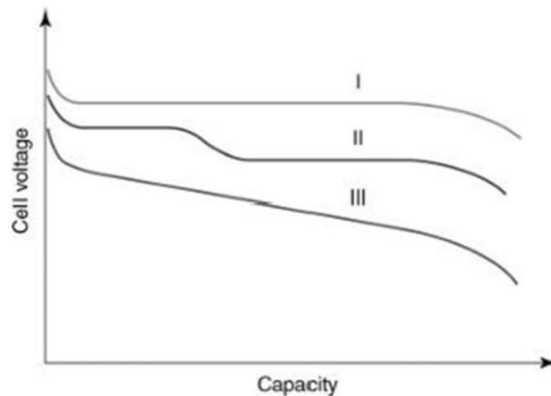


Figura 5) Curve di scarica in funzione di diversi fenomeni.

La figura 5 mostra un grafico delle variazioni della tensione della batteria in funzione della capacità quando la batteria viene scaricata con una corrente costante. Poiché la capacità è direttamente proporzionale al tempo in cui la corrente viene applicata, la figura 5 mostra la variazione della tensione in funzione del tempo trascorso. Inoltre, la tensione della batteria rappresenta la tensione a circuito aperto quando la batteria non è collegata a un carico esterno, o la tensione di lavoro quando il circuito è chiuso.

La tensione della batteria al punto in cui la scarica è completata è nota come tensione di cutoff (*cutoff voltage*), ovvero il livello minimo di tensione raggiunto prima che la scarica si interrompa per evitare danni o un'eccessiva scarica della batteria.

Nel caso della curva I (in figura 5) si osserva che la tensione della batteria è quasi indifferente alle reazioni che si verificano all'interno della batteria durante il processo di scarica, indicando un comportamento stabile. La curva II mostra due zone di *plateaux* a causa di un cambio del meccanismo di reazione. Nella curva III i reagenti, i prodotti e la resistenza interna della batteria si modificano lungo tutto il tempo del processo di scarica, indicando una minore stabilità.

Per le batterie a ioni litio la variazione della tensione dopo i cicli di carica e scarica viene descritta dall'equazione di Armand:

$$E_{\text{cella}} = E^0_{\text{cella}} \frac{nRT}{F} \ln \left(\frac{y}{1-y} \right) + ky \quad \text{equazione 7}$$

Dove:

- E_{cell} : è la tensione della cella [V];
- E_{cell}^0 : è la tensione standard della cella [V];
- n : è il numero di elettroni coinvolti nella reazione elettrochimica;
- R : è la costante dei gas (8.314 J/mol·K);
- T : è la temperatura assoluta [K];
- F : è la costante di Faraday;
- y : è la frazione di siti occupati dagli ioni di litio;
- k : è un parametro empirico che rappresenta l'effetto delle interazioni tra gli ioni di litio intercalati sulla tensione della batteria.

In questa equazione, y rappresenta il grado di intercalazione degli ioni di litio nel materiale dell'elettrodo. Il termine ky riflette l'influenza delle interazioni tra gli ioni di litio che sono intercalati nell'anodo o nel catodo, e come queste interazioni possono influire sulla tensione complessiva della batteria.

L'equazione di Armand descrive quindi come la tensione della batteria varia in funzione della quantità di ioni di litio inseriti o estratti durante il processo di carica e scarica, considerando anche le interazioni tra di essi.

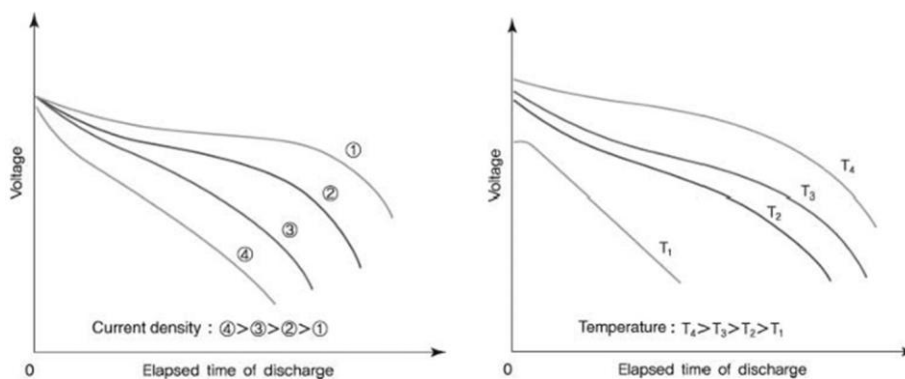


Figura 6) A sinistra l'effetto della densità di corrente sulle curve di carica e scarica; A destra l'effetto della temperatura sulle curve di carica e scarica.

Aumentando la densità di corrente, il voltaggio della batteria diminuisce durante il processo di scarica (figura 6). Questo avviene a causa dell'aumento dei fenomeni resistivi che portano ad una maggiore

polarizzazione (che implica un maggior *overpotential*).

Quando una batteria viene scaricata a bassa temperatura si va a ridurre l'attività chimica del processo portando così a un aumento intrinseco di resistenza nel sistema. La bassa temperatura porta ad una perdita di tensione e conseguente riduzione della capacità. A temperature più alte la capacità aumenta per i fenomeni opposti a quanto scritto in precedenza; tuttavia, se la temperatura risultasse essere troppo elevata si potrebbe arrivare ad una situazione di autoscarica per l'insorgenza di reazione parallele non desiderate.

Una delle tipologie di curve di scarica più studiate è quella che rappresenta la capacità gravimetrica dell'elettrodo in funzione del numero di cicli (figura 7)

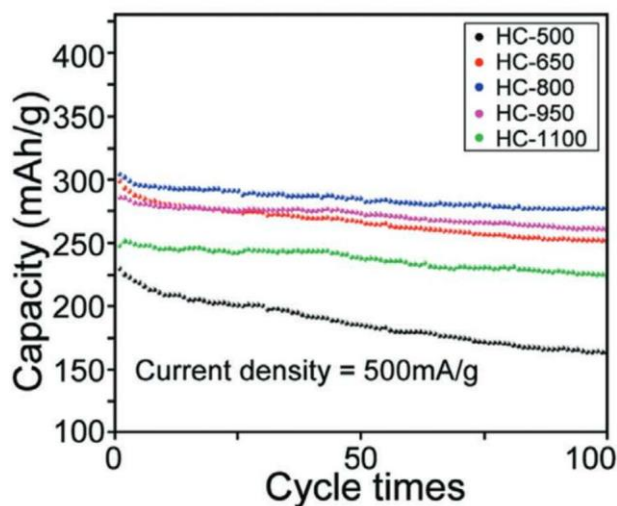


Figura 7) Esempio di curve di scarica per matrici hard carbon differenti^[25].

In figura 7 sono riportate le curve di scarica per differenti materiali hard carbon, si può notare come i valori di capacità siano compresi tra i 250 e i 350 mAh/g per i primi 25 cicli. Questi grafici ci permettono di valutare la capacità degli elettrodi e lo stato di salute dopo N cicli.

1.3.7 Efficienza coulombiana

L'efficienza coulombiana (CE) per una batteria a ioni litio è la misura dell'efficacia della reversibilità del processo di carica e scarica. In particolare, la carica immessa nel processo di scarica deve essere il più simile possibile a quella che viene restituita durante il processo di carica ^[26]. Questo parametro è valutabile attraverso i valori di capacità (equazione 8).

$$CE = \frac{C_{scarica}}{C_{carica}} \cdot 100$$

equazione 8

Dove:

- $C_{scarica}$: è la capacità in scarica della batteria [mAh/g];
- C_{carica} : è la capacità in carica della batteria [mAh/g].

I valori ottimali per le efficienze coulombiane nell'ambito delle batterie sono maggiori del 97%, i valori sotto questa percentuale non sono considerati ottimali per la commercializzazione delle batterie. Questo parametro è fondamentale per valutare le prestazioni della cella, un'elevata efficienza implica che la batteria è in grado di rilasciare la maggior parte della carica immagazzinata. La CE è utile per valutare la durata della batteria: una bassa efficienza coulombiana è associata a fenomeni di degradazione, formazioni di interfacce (SEI) o deposizione del litio metallico.

L'efficienza coulombiana è influenzata dai materiali elettrodi utilizzati, dalla presenza di reazioni parallele indesiderate e la condizione in cui vengono effettuati i cicli (C_{rate} , temperature, etc).

1.4 Materiali delle batterie a ioni litio

Le caratteristiche dei materiali per i tre componenti chiave, catodo, anodo ed elettrolita, sono riportate di seguito ^[27]:

- Materiali catodici per batterie a ioni litio ^[28]: il catodo in una LIB deve possedere tre caratteristiche fondamentali: avere un'elevata tensione di scarica, avere un'alta capacità energetica e una densità di potenza alta. Un altro parametro sempre più richiesto risiede nella leggerezza del materiale che possibilmente deve avere lunga durata in termini di vita (numero di cicli di carica e scarica). Uno dei materiali maggiormente diffusi è l'ossido di litio-cobalto (LiCoO_2 , LCO), un ossido che funge da struttura di intercalazione per gli ioni litio (figura 8). La sua struttura è molto simile a quella del TiX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$), ma l'ossido, in questo caso CoO_2 , non è stabile a causa dell'elevata differenza di elettronegatività tra l'ossigeno e il metallo. Per stabilizzare questa struttura una parte del litio delle batterie viene impiegato per formare il LiCoO_2 : senza il litio nella struttura questo ossido collapserebbe nel processo di carica e scarica. Nella struttura del LCO gli ottaedri di CoO_6 formano degli strati in cui intercalano gli ioni litio.

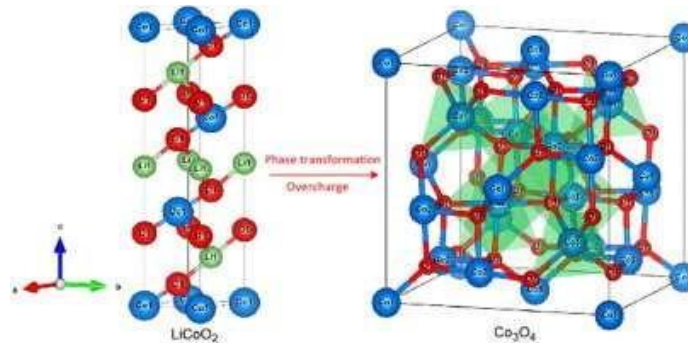


Figura 8) Struttura cristallina del LiCoO_2 ^[29].

Questo materiale è ampiamente utilizzato in quanto presenta delle buone proprietà:

1. Alta capacità volumetrica e gravimetrica teorica;
2. Alta tensione operativa;
3. Elevato numero di cicli di carica/scarica.

Tuttavia, presenta delle criticità non indifferenti come la presenza del Co che è un elemento molto delicato in termini geopolitici ed è caratterizzato da una bassa stabilità termica a temperature superiori a 200°C . Superata questa temperatura avviene il *thermal runaway*^[30] dell'ossigeno che può portare all'incendio della cella elettrochimica.

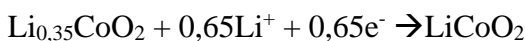
Recentemente sono stati sviluppati nuovi sistemi catodici come il LiNiO_2 ^[31], il quale però non viene particolarmente sfruttato in quanto il Ni è un elemento che tende ad ostacolare il moto degli ioni litio. Per sistemare questa problematicità allora sono stati sviluppati i sistemi $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_2$ in cui il compito dell'alluminio è quello di facilitare il trasferimento del litio compensando la presenza del nichel. Un altro sistema ampiamente diffuso è $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ^[32] che viene principalmente utilizzato per limitare l'uso del cobalto in questi sistemi.

Per ultimo sono utilizzate anche le olivine LiMPO_4 (dove M= Fe, Mn, Ni) che trovano una bassa applicazione in questo settore perché hanno bassa densità energetica e basso stoccaggio di energia.

- Materiali elettrolitici per batterie a ioni litio^[33]: l'elettrolita è un componente fondamentale, esso funge da conduttore ionico tra il catodo e l'anodo. Si tratta di un sale di litio disciolto in un solvente organico ma esistono anche elettroliti allo stato solido. Le caratteristiche necessarie per un buon elettrolita sono l'inerzia chimica, in quanto non deve reagire con i materiali anodici e catodici, deve avere elevata conducibilità ionica, basso costo e basso impatto ambientale. Il sistema maggiormente utilizzato è il litio esafluorofostato (LiPF_6), disciolto in carbonato di etilene e carbonato di dietile. Un aspetto determinante per l'elettrolita è la sua *voltage window* (un intervallo di tensione in cui risulta stabile) che va a determinare, come conseguenza, gli elettrodi da utilizzare e quindi le applicazioni della batteria stessa.
- Materiali anodici per batterie a ioni litio: anche questi materiali necessitano di proprietà ben definite, la primaria per importanza è un'elevata capacità di ospitare gli ioni litio all'interno della propria struttura, un'elevata efficienza nel rilasciarli durante i cicli di carica e scarica e quindi un'eccellente ciclabilità oltre che una bassa reattività nei confronti dell'elettrolita. I materiali più utilizzati come anodi nelle batterie a ioni litio sono la grafite (372 mAh/g)^[34] e il cosiddetto *hard carbon* (una forma amorfa della grafite, $250\text{-}350 \text{ mAh/g}$)^[35]. Nella grafite gli ioni Li si intercalano tra gli strati di grafene. La grafite è il materiale maggiormente utilizzato in quanto naturalmente abbondante, economico ed offre un basso potenziale di de-intercalazione utile durante il processo di scarica. Un aspetto cruciale della grafite (anche dell'*hard carbon*) è la bassa espansione volumetrica^[36] che ha durante il processo di carica e scarica della batteria. Mediamente la grafite intercala uno ione litio ogni 6 atomi di carbonio.

Il processo di funzionamento generico di una batteria a ioni litio ($\text{LCO}/\text{C}_{\text{graf}}$) può essere descritto come segue:

- Reazione al catodo (riduzione del cobalto IV a cobalto III):



- Reazione all'anodo:



- Reazione totale:

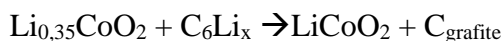


Tabella 2) Capacità teoriche di batterie a ioni litio, sono mostrati i diversi componenti con le relative capacità teoriche e il valore per la cella assemblata^[37].

Batteria	Anodo (capacità [mAhg ⁻¹])	Catodo (capacità [mAhg ⁻¹])	Capacità della cella [mAhg ⁻¹]
LIB	LiC ₆ (372)	LiNi _{0,33} Co _{0,33} Mn _{0,33} O ₂ (278)	159
LIB	LiC ₆ (372)	LiCoO ₂ (139)	100

Le problematiche principali per le batterie ricaricabili risultano essere la durata operativa e la tendenza a scaricarsi quando rimangono inutilizzate (i veicoli ibridi garantiscono un ciclo di vita di circa 8-10 anni)^[38]. Le basse temperature, inoltre, rallentano la cinetica delle reazioni elettrochimiche rendendo così più complesso il processo di carica. Il tempo di carica è uno dei punti deboli e per le batterie a ioni litio variando da 1 a 3 ore (comunque molto migliore di quello delle batterie al Pb, 14 h)^[39].

Nonostante queste problematiche le LIBs offrono un'elevata densità di energia rispetto alle altre batterie, sono caratterizzate da un alto voltaggio e hanno una bassa autoscarica (perdono circa il 5% di carica al mese). Come svantaggi principali però le LIBs presentano un elevato costo, superiore al 40% rispetto alle altre tecnologie, e presentano delle questioni relative alla sicurezza delicate (possono portare ad incendio).

	Component	Material/characteristics	Example
Electrode	Cathode active material	Transition metal oxide/ cell capacity	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂ , LiFePO ₄
	Anode active material	Carbon/noncarbon alloy/ reversion reaction with electrodes	Graphite, hard (soft) car- bon, Li, Si, Sn, lithium alloy
	Conductive agent	Carbon/electron conductivity	Acetylene black
	Binder	Polymer/binding property	Polyvinylidene fluoride (PVdF), SBR/CMC
	Current collector	Metal film/formation of pole plates	Cu (-), Al (+)
Electrolyte	Separator	Polymer/separation of cathode and anode, pre- vention of short circuits	Polyethylene (PE), poly- propylene (PP), PVdF
	Lithium salt	Organic and inorganic lithium compound/ion conduction	LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiAsF ₆ , LiClO ₄ , LiCF ₃ SO ₃ , Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N
	Electrolyte solvent	Nonaqueous organic solvent/dissolution of lithium salt	Ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate (EMC)

Figura 9) Schema dei classici materiali componenti delle batterie a ioni litio ^[18].

1.4.1 Materiali anodici

Nei paragrafi precedenti sono stati introdotti i diversi materiali per le batterie a ioni litio, in questa sezione ci si focalizzerà maggiormente sui sistemi utilizzati negli anodi, in quanto il lavoro di tesi prevede la fabbricazione di anodi per LIBs.

- **Il litio metallico:** il Li ha una struttura cubica a corpo centrato, forte tendenza alla ionizzazione e un raggio atomico di 0,76 Å. È un elemento molto leggero, ha bassa densità (0.534 g/cm³), è caratterizzato da un potenziale elettrodico molto basso (- 3.04V rispetto al potenziale standard a idrogeno) e presenta una capacità gravimetrica molto elevata di 3860 mAh/g. Le batterie a litio metallico non sono commercializzate in quanto il litio ha un basso punto di fusione (180.54°C) e nei processi di carica e scarica porta alla formazione di strutture dendritiche che forano il separatore portando a corto-circuiti ^[40]. Un metodo utilizzato per tentare di stabilizzare le batterie a litio metallico prevede l'utilizzo di un rivestimento polimerico nel tentativo di stabilizzare il litio, tutto ciò però non ha limitato i problemi di sicurezza quale il rischio di esplosioni .

- La grafite:** nella grafite i piani di grafene risultano conduttivi con il carbonio che è ibridizzato sp^2 lungo i piani esagonali. Gli elettroni π danno un'interazione di van der Waals tra i piani di grafene e vista la libertà di movimento di questi elettroni π tra i *layers* grafenici, la grafite presenta una buona conducibilità elettronica. La grafite ha solitamente una struttura esagonale con impilamento del tipo ABAB lungo l'asse c ma può anche assumere una struttura romboedrica con stacking dei piani del tipo ABCABC^[41]. Durante la carica il materiale carbonioso partecipa alla reazione di riduzione degli ioni litio formando i composti Li_xC_6 (capacità gravimetrica teorica 372 mAh/g). Durante la scarica avvengono invece le reazioni di ossidazione con la rimozione degli ioni litio dalla grafite.

Nelle reazioni di carica e scarica il potenziale di reazione e la capacità di immagazzinamento del litio tendono a variare in base alla cristallinità del sistema. Nella grafite gli ioni litio vengono intercalati attraverso difetti strutturali sui piani basali o attraverso i piani di bordo. Come è visibile in figura 10 la maggior parte dell'intercalazione avviene per potenziali inferiori a 0.25 V.

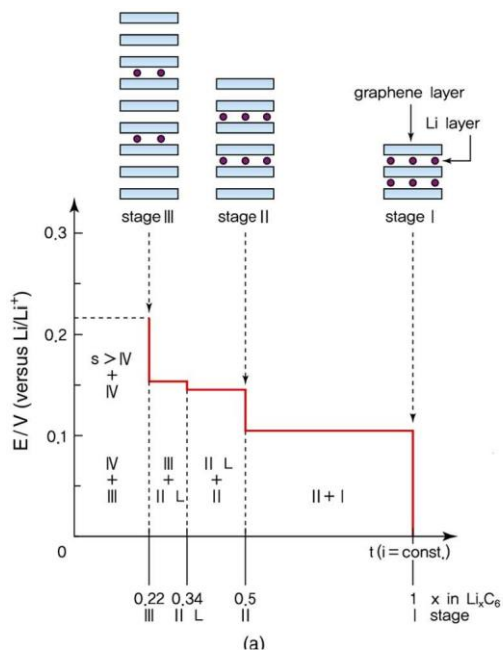


Figura 10) Intercalazione del Litio nella struttura grafite^[42].

Inizialmente, quando si ha una bassa concentrazione di ioni litio, si forma un singolo strato di litio e l'intercalazione non avviene mai per strati adiacenti di grafene. Con l'aumentare degli ioni litio diminuisce la quantità di strati grafenici vuoti fino al raggiungimento della struttura LiC_6 .

dove si ha la massima occupazione da parte del litio della struttura grafittica in cui anche piani adiacenti grafenici sono occupati dal litio (figura 11).

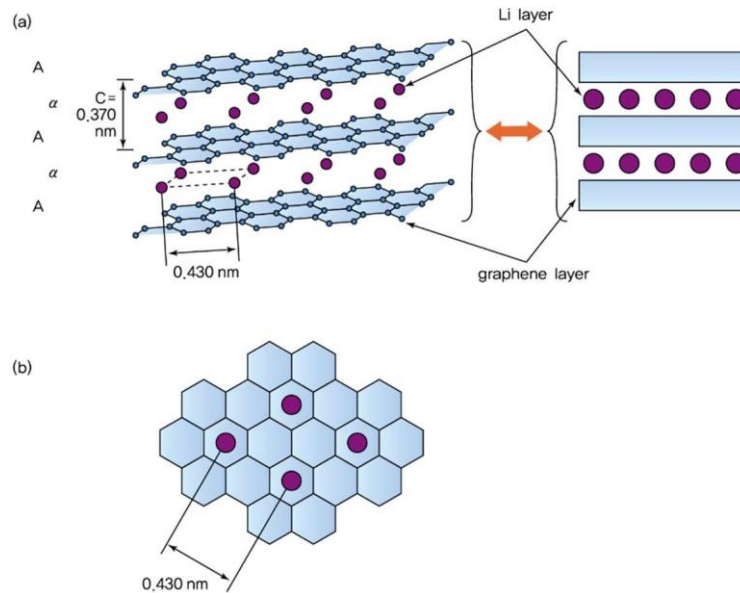


Figura 11) a struttura della grafite intercalata; b sezione vista dall'alto del *layer* grafittico intercalato^[43].

- Hard carbon:** il carbonio non grafittico è composto da porzioni di sistema amorfe e altre cristalline, in particolare non vi è uno sviluppo ordinato lungo l'asse c come per la grafite (figura 12). Questo materiale può essere utilizzato come anodo per batterie a ioni litio (capacità gravimetrica teorica tra i 250-350 mAh/g), in particolare presenta una elevata abbondanza naturale e la sua produzione risulta essere più economica rispetto a quella della grafite cristallina. Nel processo di intercalazione degli ioni litio entra in gioco principalmente la componente cristallina della matrice carboniosa, la quale riesce a rilasciare reversibilmente il litio nel processo di carica e scarica. La componente amorfa, al contrario, tende a saturarsi irreversibilmente con gli ioni litio senza poi riuscire a rilasciarli. Questo processo avviene principalmente nel primo ciclo ovvero durante la formazione della SEI, in questi casi si può avere una perdita in capacità fino al 30% tra la prima carica e la scarica della batteria. Una delle più promettenti applicazioni del hard carbon come materiale anodico risiede nell'utilizzarlo come spugna che compensa l'espansione volumetrica di elementi, come il Si, che sono caratterizzati da capacità gravimetriche molto elevate ^[44].

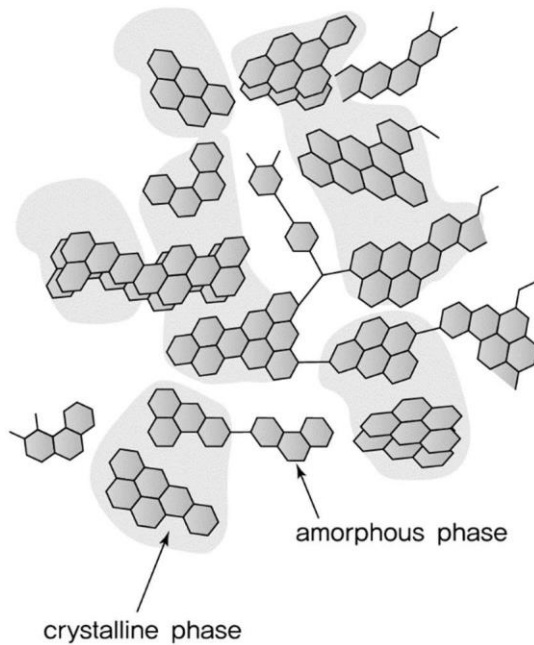


Figura 12) Struttura ibrida degli hard carbon utilizzati come materiali per le LIB ^[42].

La grafite, il litio metallico e l'*hard carbon* non sono gli unici materiali anodici utilizzati come anodi per le LIBs, recentemente la ricerca si sta focalizzando su nuovi elementi promettenti da utilizzare come anodi nelle batterie a ioni litio. Nella figura 13 sono riportate le capacità specifiche di alcuni di questi elementi.

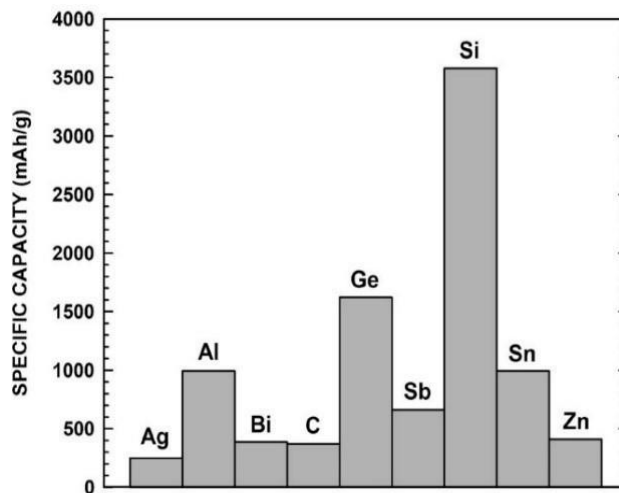


Figura 13) Grafico della capacità gravimetrica di diverse alternative alla grafite ^[45].

Alluminio: questo elemento è considerato un valido candidato per sostituire l'anodo grafítico; infatti, è un materiale economico e offre una capacità di immagazzinare il litio notevole grazie alla formazione della fase β -LiAl che presenta una capacità teorica di 993 mAh/g. Questa fase presenta dei limiti nel processo di carica e scarica, in particolare non risulta essere riproducibile avendo valori di efficienza molto bassi. Questa scarsa ciclabilità è dovuta alla formazione di una fase stabile vetrosa Li-Al-O principalmente causata dalla presenza di ossido superficiale sull'alluminio. La fase Li-Al-O oltre ad essere un pessimo conduttore elettronico tende a favorire la formazione di fasi a maggior concentrazione di litio come Li_3Al_2 e Li_9Al_4 andando quindi a rimuovere irreversibilmente il litio attivo nella cella elettrochimica^[46] (figura 14). Recentemente sono state condotte ricerche sull'uso di particelle di alluminio su scala nanometrica. Questo approccio aumenta la superficie esposta, il che porta a una maggiore quantità di litio consumata nella reazione con l'allumina; tuttavia, lo strato formatosi agisce da barriera protettiva, prevenendo ulteriori ossidazioni dell'alluminio a contatto con l'elettrolita e funzionando come una sorta di SEI con eccellente conducibilità ionica^[47]. Tuttavia, all'interno di questo strato vetroso, l'alluminio, a causa dei significativi cambiamenti di volume dovuti alla litiazione (circa del 95%), tende a frammentarsi, provocando una graduale perdita di capacità.

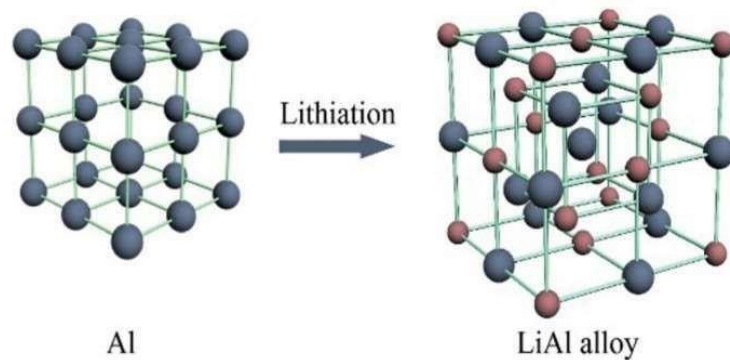


Figura 14) Processo di litiazione dell'alluminio^[46].

- **Silicio:** un altro materiale ampiamente studiato come componente per gli anodi è il silicio. Il suo basso costo, l'elevata disponibilità e la sua capacità gravimetrica (e volumetrica), che è la più elevata tra tutti gli elementi studiati in questo settore, lo rendono estremamente interessante. A temperatura ambiente, il silicio può essere litiato fino a formare la fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, la quale offre una capacità gravimetrica teorica di 3579 mAh/g. Tuttavia, la fase con la capacità maggiore si ottiene sopra ai 415°C, quando si forma la fase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, che raggiunge una capacità gravimetrica di 4212

mAh/g^[48]. Il silicio presenta un significativo aumento di volume durante la litiazione: del 280% per la fase Li₁₅Si₄ e del 310% per la fase Li₂₂Si₅. Queste notevoli variazioni volumetriche causano molteplici problematiche agli anodi (figura 15) portando ad una rapida perdita di capacità rispetto alla grafite, rendendo il silicio non adatto all'uso in batterie commerciali. L'espansione volumetrica porta alla rottura meccanica della cella e conseguenti rischi in termini di sicurezza. Una possibile soluzione a questa problematica sembra poter essere la riduzione delle particelle di silicio in dimensioni nanometriche, con un diametro critico di circa 150 nm, evitando così possibili fratture^[49].

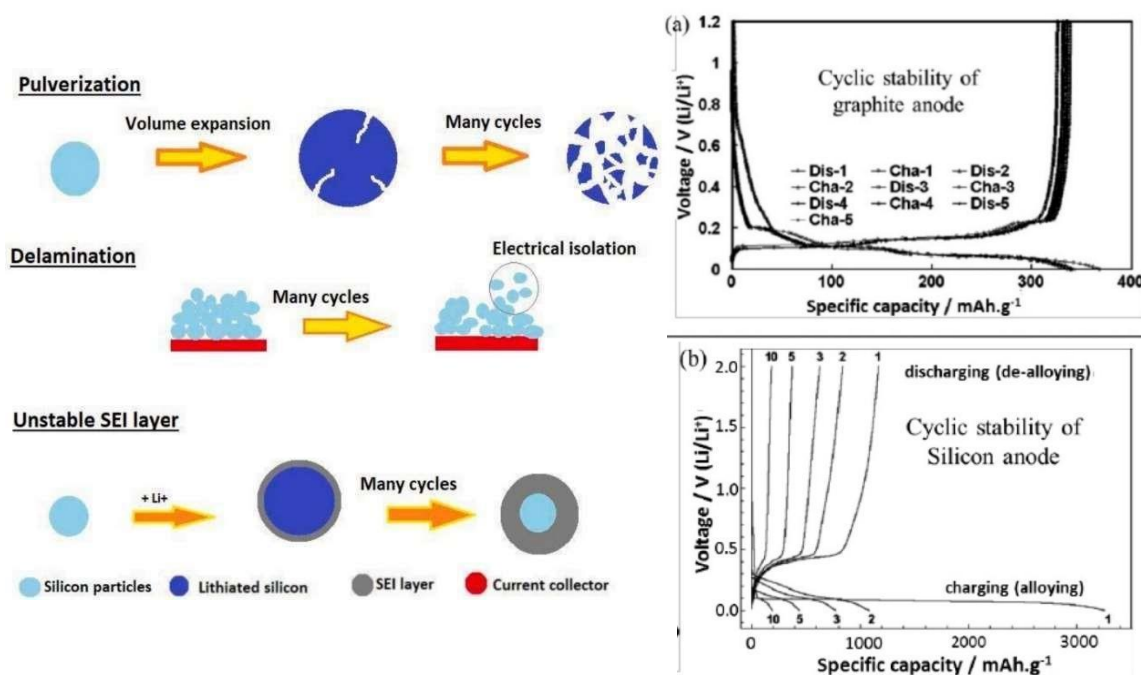


Figura 15) A sinistra sono riportate le problematiche dell'uso del silicio come anodo. A destra (a) curve di voltaggio vs. capacità specifica per la grafite da mettere in paragone con la figura (b) che rappresenta lo stesso grafico per il Si. Si notano gli elevati valori di capacità per il silicio ma anche la sua instabilità rispetto alla grafite^[48].

- Germanio:** il germanio presenta problemi legati ai grandi cambiamenti di volume così come il silicio, in particolare raggiunge una espansione del 300% durante i cicli di carica e scarica, con la formazione della fase Li₂₂Ge₅^[50]. Questo aspetto, insieme al suo costo elevato rispetto ad altri materiali ha notevolmente ridotto l'interesse scientifico nei suoi confronti. Tuttavia il Ge offre alcuni vantaggi significativi rispetto ai sistemi presentati fino ad ora. Pur non avendo una capacità teorica alta come quella del silicio, il germanio raggiunge valori di capacità

gravimetrica di 1624 mAh/g^[51], un valore notevolmente superiore rispetto a quello della grafite. Inoltre, possiede una conducibilità elettronica 104 volte maggiore rispetto al Si e una conducibilità ionica per gli ioni litio superiore di 400 volte. Questi dati sono promettenti per un suo possibile impiego futuro con morfologie innovative come nanocristalli e nanofili incorporati in una matrice grafitica che può compensare elasticamente i drastici cambiamenti di volume.

- **Stagno:** lo stagno analogamente al silicio e al germanio può accettare ioni litio fino alla formazione della fase $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, con una conseguente espansione volumetrica del 260% e una capacità gravimetrica di circa 992 mAh/g^[52]. Questo valore non è stato ancora raggiunto sperimentalmente e soprattutto non è stato mantenuto durante la carica e scarica a causa della fragilità della fase $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ^[53]. L'espansione volumetrica, infatti, provoca la frammentazione delle particelle di stagno con una conseguente incapacità di accettare reversibilmente gli ioni litio. A differenza del silicio lo stagno sembra avere un diametro critico sotto il quale si evitano questi problemi strutturali. Dei buoni risultati sono stati ottenuti incapsulando particella di stagno di dimensioni nanometriche all'interno di una matrice carboniosa. Questo si realizza disperdendo nanoparticelle di SnO_2 in una matrice polimerica, con conseguente processo di carbonizzazione del materiale (figura 16). Con questo metodo è possibile ottenere strutture porose che mantengono capacità stabili, nell'ordine di 648-715 mAh/g.

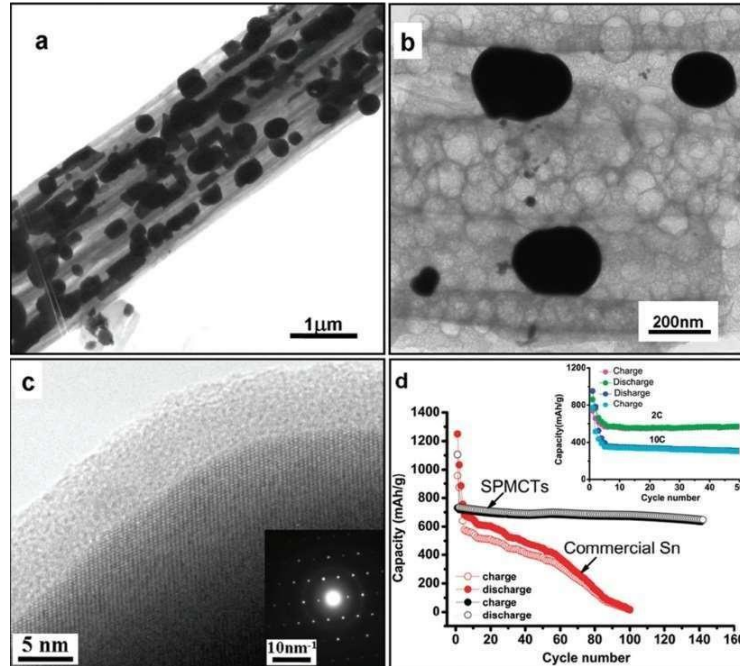


Figura 16) *a/b* micrografia TEM del microtubo di carbonio funzionalizzato con lo stagno; *c* immagine TEM e analisi di diffrazione sulla particella di stagno; *d* grafico riguardante la stabilità dei cicli dell'anodo Carbonio/stagno rispetto ad un anodo commerciale di stagno^[54].

1.5 Obiettivo del lavoro di tesi

L'obiettivo principale del lavoro di tesi risiede nella preparazione di eco-anodi per batterie a ioni di litio a partire da scarti vegetali, che abbiano proprietà migliori dei classici sistemi di intercalazione ottenibili con la grafite. Come precedentemente indicato, tra i materiali alternativi al carbonio si ha il silicio che presenta una capacità di immagazzinamento circa 10 volte maggiore di quella della grafite ma che, per il suo utilizzo, necessita di risolvere la criticità legata alla sua variazione in volume durante il processo di carica-scarica. La comunità scientifica impegnata su questo fronte sta cercando di utilizzare cristalli di silicio di dimensioni ridotte, idealmente a livello nanoscopico, ricoperti di strati grafenici o graficiti che assorbano in parte o totalmente le sollecitazioni dovute al cambio di volume del Si^[55]. Alcuni lavori recenti mostrano che è possibile che questo effetto sia molto ridotto con dimensioni nanometriche delle particelle di Si, ottenibili anche a partire da scarti vegetali ricchi di questo elemento, come il bambù.

La strategia selezionata per ottenere un anodo ricco di Si prevede la carbonizzazione di materia organica. In questo caso si dovrebbe ottenere della grafite funzionalizzata con silicio che dovrebbero implementare le proprietà di carica e scarica dell'anodo. In particolare, questo processo tenta di sfruttare la ricchezza intrinseca delle piante in termini di Si per cercare di ottenere delle matrici carboniose che abbiano un'elevata efficienza come anodi per batterie a ioni litio. L'aspetto innovativo del progetto risiede sicuramente nell'ottimizzare la via di preparazione del materiale carbonioso (la più economica). In questo lavoro saranno utilizzate diverse fonti primarie di origine vegetale appartenenti alla famiglia del bambù per andare a preparare anodi da utilizzare in batterie a ioni litio. In questo modo sarà possibile valutare quale sia effettivamente il contributo di ciascun materiale di partenza per quanto riguarda la morfologia, presenza del Si negli elettrodi e proprietà elettrochimiche della grafite ottenuta. Ci si dovrebbe aspettare che in base al precursore organico di partenza ci possa essere un maggiore o minore contenuto di Si nelle matrici carboniose. Quindi, diventa di rilevante importanza cercare di determinare quale pianta porti al miglior compromesso tra incremento della densità di capacità dell'anodo e mantenimento dell'elevata ciclabilità offerta dalla grafite. Il processo produttivo, perché la batteria finale possa essere classificata come eco-batteria, deve garantire la massima sostenibilità e il minor impatto ambientale possibile (idealmente nullo).

Una volta ottimizzata la procedura di preparazione i sistemi devono essere caratterizzati attraverso analisi SEM-EDS, TEM, XDR e XPS per valutare la morfologia dell'elettrodo. Le migliori batterie saranno quindi sottoposte a cicli di carica e scarica con varie velocità (C_{rate}) per verificarne la risposta a carichi operativi funzionali all'uso con relativa valutazione dell'efficienza coulombiana.

1.6 Impronta ecologica del lavoro

Il bambù è una pianta della famiglia delle Poaceae, sottogruppo delle Bambusoideae, che racchiude 1662 specie. Tra le varietà si trovano: il *Bambusa vulgaris*, il *Bambusa tulsa*, *Bambusa ventricosa*, il *Dendrocalamus giganteus* e il *Phyllostachys nigra*.

In questo lavoro di tesi sono stati recuperati, grazie ad una collaborazione attiva con l'orto botanico dell'Università degli Studi di Genova, tre diverse tipologie di bambù:

1. *Phyllostachys Edulis*
2. *Bambusa Arundinacea*
3. *Pseudosasa Japonica*

La scelta del bambù non è stata casuale, esso presenta mediamente una concentrazione di silicio più abbondante rispetto alla media delle altre piante e risulta avere molteplici vantaggi che saranno sviscerati successivamente.

La notevole capacità del bambù di assorbire il carbonio lo rende un fattore chiave nella lotta contro il cambiamento climatico e nella riduzione dell'effetto serra, contribuendo alla salvaguardia dell'ambiente e in particolare al ripristino dell'equilibrio terrestre^[56]. Alcune specie di bambù hanno un impressionante tasso di crescita, superando i 91 cm in 24 ore. Questo si traduce in un tasso di crescita di quasi 4 centimetri ogni ora, ovvero 1 millimetro ogni 90 secondi. Le piante di bambù impiegano circa 6-7 anni per raggiungere la maturità, mentre gli alberi richiedono mediamente 20-30 anni^[57]. Queste straordinarie caratteristiche rendono il bambù la pianta con la crescita più veloce al mondo. Il bambù è una risorsa rinnovabile, poiché può essere raccolto con un impatto ambientale minimo e si rigenera velocemente.

Il bambù, largamente utilizzato nell'edilizia in Asia, sta acquisendo una crescente popolarità anche in Europa e negli Stati Uniti. In paesi come Cina e India, è impiegato come materiale da costruzione, mentre nei mercati occidentali si è recentemente diffuso per la realizzazione di pavimenti, piani cucina, taglieri e arredamento di design. Tuttavia, l'impiego strutturale del bambù in occidente è ancora limitato, spesso per mancanza di normative o richieste di trattamenti chimici e termici che ne aumenterebbero i costi. Nonostante ciò, il bambù presenta caratteristiche che ne aumentano il valore e la versatilità, come la sua elevata resistenza meccanica e la sua natura velocemente rinnovabile. Ogni parte della pianta del bambù ha un'applicazione specifica: i colmi, i germogli, le foglie e le radici vengono utilizzati in diversi settori (mobilio, industria edile, industria alimentare), tutte queste

applicazioni portano ad una significativa quantità di scarto industriale.

1.6.1 Decarbonizzazione

Il bambù presenta un tasso di crescita quattro volte superiore rispetto alla maggior parte delle piante e supera gli alberi nella capacità di assorbire carbonio. Questo rapido sviluppo avviene quando i singoli colmi raggiungono il picco durante la stagione di crescita. Un bosco di bambù ben gestito è in grado di produrre dal 30 al 35% in più di ossigeno rispetto ad una foresta di pari dimensioni. Durante la fotosintesi, il bambù assorbe biossido di carbonio (CO_2) dall'atmosfera e rilascia ossigeno (O_2).

Il processo di assorbimento del carbonio da parte del bambù è strettamente legato alla fotosintesi, un meccanismo naturale in cui la pianta sfrutta la luce solare, l'acqua e l'anidride carbonica per produrre sostanze nutritive, in particolare zucchero. Il ruolo del bambù nella fotosintesi è particolarmente efficace, poiché esso agisce come un vero e proprio filtro naturale, abbattendo le quantità di CO_2 nell'aria, migliorandone la qualità ^[58].

Oltre alla sua funzione di assorbimento, il bambù immagazzina il carbonio sequestrato all'interno delle sue radici e della biomassa emersa (colmo, foglie).

Il bambù ha una maggiore capacità di convertire la CO_2 in O_2 rispetto ad altri tipi di vegetazione. Secondo una ricerca giapponese, il bambù può assorbire 12 tonnellate di CO_2 per ettaro all'anno, mentre le stime cinesi suggeriscono un valore inferiore di circa cinque tonnellate per ettaro. I numeri mostrano variazioni significative^[59].

1.6.2 Il ruolo del Si nel bambù

Un aspetto estremamente interessante del bambù risiede nella sua elevata capacità di immagazzinare silicio sotto forma di acido silicico dall'acqua, questo sistema viene poi trasformato nelle radici in silice che viene diffusa nel fusto e nelle foglie. Oltre alle predominanti forme inorganiche del silicio, questo è presente anche sotto forma di silicio organico. I polisaccaridi, la lignina e le proteine, presenti nella pianta, possono legare covalentemente il silicio formando delle specie labili termicamente. In seguito ad un trattamento termico in condizioni opportune (1000°C , ambiente inerte di Ar), è possibile ottenere la rottura dei legami covalenti con conseguente rilascio di Si nella matrice^[60].

Essendo il silicio un elemento estremamente interessante per la sua applicazione nelle batterie a ioni litio, si è pensato che utilizzare questi precursori per la produzione di grafite possa essere una chiave di lettura innovativa e *green* in questo settore.

Risiede qui la peculiarità di questo progetto in cui lo scarto del bambù viene valorizzato come anodo per le batterie a ioni litio. Viene quindi trasformato permanentemente in un sistema carbonioso, idealmente ricco in silicio, che possa anche immagazzinare energia e funzionare da sistema di accumulo efficiente. Quindi, un processo che permetta di mantenere la maggior parte del carbonio del materiale organico trasformandolo in grafite garantisce che il gas serra sequestrato sia stabilizzato nella forma solida e non torni nel ciclo naturale divenendo, così, un processo a impronta di carbonio negativa.

La possibilità di utilizzare, quindi, lo scarto vegetale per andare ad ottenere componenti utili in batterie e quindi per accumulare energia è sicuramente un obiettivo sfidante, ma centrale nelle tematiche *green* emerse nel corso degli ultimi cinque anni.

CAPITOLO 2

In questo capitolo vengono riportati i materiali e le metodologie sperimentali utilizzati nel corso di questo lavoro di tesi.

2.1 Nomenclatura dei campioni

Per il lavoro di tesi sono stati preparati e caratterizzati diversi anodi a base di grafite prodotta tramite la carbonizzazione di materiali derivanti da tre diverse tipologie di bambù. Come prima cosa è opportuno chiarire la sistematica ed il significato della nomenclatura impiegata per identificare i diversi campioni. Le nomenclature che verranno riscontrate nel lavoro di tesi sono le seguenti:

- BA_1000_BM_doppio
 - PE_1000_BM_doppio
 - PJ_1000_BM_doppio
-
- **BA, PE, PJ**→ sono le sigle delle tre diverse tipologie di bambù, Bambusa Arundinacea (BA), Phyllostachys Edulis (PE), Pseudosasa Japonica(PJ).
 - **1000**→ indica la temperatura massima che è stata raggiunta dalla matrice durante il trattamento termico.
 - **BM**→ è l'acronimo di *Ball Milled*, e indica che le polveri dei campioni in questione hanno subito il relativo step durante il processo di sintesi.
 - **Doppio**→ identifica il tipo di trattamento termico subito dai campioni, che nello specifico caso prevede due rampe: una prima a 500°C e una seconda fino ad una T_{max} di 1000°C. Questa nomenclatura permette di distinguere i suddetti campioni da quelli indicati con il termine *singolo*. In quest'ultimo caso il trattamento termico prevede un unico step direttamente a 1000°C. In questo lavoro di tesi è stato scelto di non proporre il paragone fra i campioni ottenuti impiegando le due differenti tecniche di sintesi.

Nella figura 17 sono riportate le foto delle piante di bambù utilizzate per questo lavoro di tesi.



a



b



c

Figura 17) *a* *Bambusa Arundinacea*, *b* *Phyllostachys Edulis*, *c* *Pseudosasa Japonica*. Foto fatte all'orto botanico dell'Università Degli Studi di Genova.

2.2 Sintesi del materiale

Il processo parte con la preparazione del campione, il fusto del bambù viene porzionato all'altezza dei vari nodi e poi ridotto in tocchetti di dimensioni simili. Il primo step riguarda l'essiccazione della massa organica: il bambù viene riposto all'interno di una muffola a 100°C per 24-48 ore per rimuovere l'umidità presente nei precursori, ed evitare la formazione di muffe o la degradazione della matrice organica prima del trattamento.

Il materiale secco viene pesato su bilancia tecnica ed una quantità nota di esso viene posta in un'apposita navicella di allumina per essere "grafitizzato" in un forno tubolare (*CARBOLITE GHA12/300*). È importante sottolineare che il prodotto che si ottiene in seguito a questo tipo di trattamento non è grafite, in quanto il processo di grafittizzazione solitamente avviene a livello industriale a $T > 2000^{\circ}\text{C}$ negli altiforni. In questo caso, durante i trattamenti termici svolti all'interno del forno tubolare, la massima temperatura raggiunta è di 1000°C di conseguenza il prodotto che si ottiene è un ibrido hard carbon-grafite. Nonostante ciò, per facilità, in questo testo si continuerà a parlare di materiale grafitico o ibrido carbonioso.

Il materiale viene posto all'interno del forno tubolare avendo cura di posizionare il precursore al centro del forno. In questo modo si garantisce che tutto il campione sia sottoposto ad una temperatura di trattamento uniforme.

Il trattamento avviene sotto costante flusso di argon (0.8 l/min), flusso che serve per mantenere un'atmosfera inerte all'interno del forno ed evitare quindi la combustione del secco. L'assenza di combustione con ossigeno in questi passaggi fa inoltre sì che non vi sia produzione di CO₂.

Il trattamento termico prevede due rampe, la prima va dalla temperatura ambiente a 500°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/min, una volta raggiunti i 500°C si ha un *plateaux* di 2 ore. Terminato questo, la rampa di riscaldamento riprende sempre con una velocità di 10°C/min fino al raggiungimento di 1000°C, temperatura alla quale il campione resterà per 2 ore e 30 minuti. Una volta terminato questo processo avviene il raffreddamento termico (non controllato), sempre in flusso di Ar, fino a temperatura ambiente (figura 18).



Figura 18) Programma termico per l’approccio di sintesi adottato.

Il materiale grafítico così ottenuto viene estratto dal forno, pesato, e tritato finemente al mortaio; questo step però non è sufficiente a raggiungere una granulometria perfettamente omogenea. In particolare, la granulometria ottimale della grafite per la sua applicazione nelle batterie a ioni litio varia dai 5 ai 10 micron ^[61]. Per far ciò le polveri vengono sottoposte ad un ultimo step di macinatura tramite *ball-miller* (*Retsch-MM 500 nano*), un particolare tipo di mulino a palle.

La procedura ottimizzata per la macinatura prevede che 5 g di campione vengano inseriti all’interno di una giara di zirconia con un egual volume di isopropanolo e sfere sempre di zirconia dal diametro di 2 mm. Per utilizzare lo strumento è necessario che venga preparata una seconda giara riempita solo con isopropanolo e le sfere, affinché ci sia un bilanciamento in termini di peso (figura 19). Il programma prevede 8 cicli di vibrazione ad alta energia (17 Hz), della durata di 15 minuti ciascuno dei quali è alternato ad un ciclo di stop (15 minuti) per evitare l’eccessivo surriscaldamento del sistema. Una volta terminato questo processo, le polveri vengono recuperate, fatte asciugare e setacciate con un setaccio da 44 micron.

Questo step di *ball milling* è cruciale perché l’omogeneità e la finezza della granulometria sono due fattori importanti per ottenere buone prestazioni dalla batteria. Una migliore interfaccia all’interno della batteria tra elettrodo ed elettrolita aiuta a formare una SEI qualitativamente superiore, e un elevato rapporto superficie–volume aumenta la capacità di scambio di ioni litio dell’anodo.



Figura 19) Ball miller caricato con le giare per il trattamento di macinazione della grafite.

I pesi ottenuti nei vari passaggi di sintesi sono utilizzati per valutare la perdita di massa da parte del materiale, i passaggi di grafitizzazione sono quelli che comportano la maggiore perdita, con una riduzione di circa il 60% del peso del materiale di partenza. Lo schema dell'intero processo è riportato in figura 20.

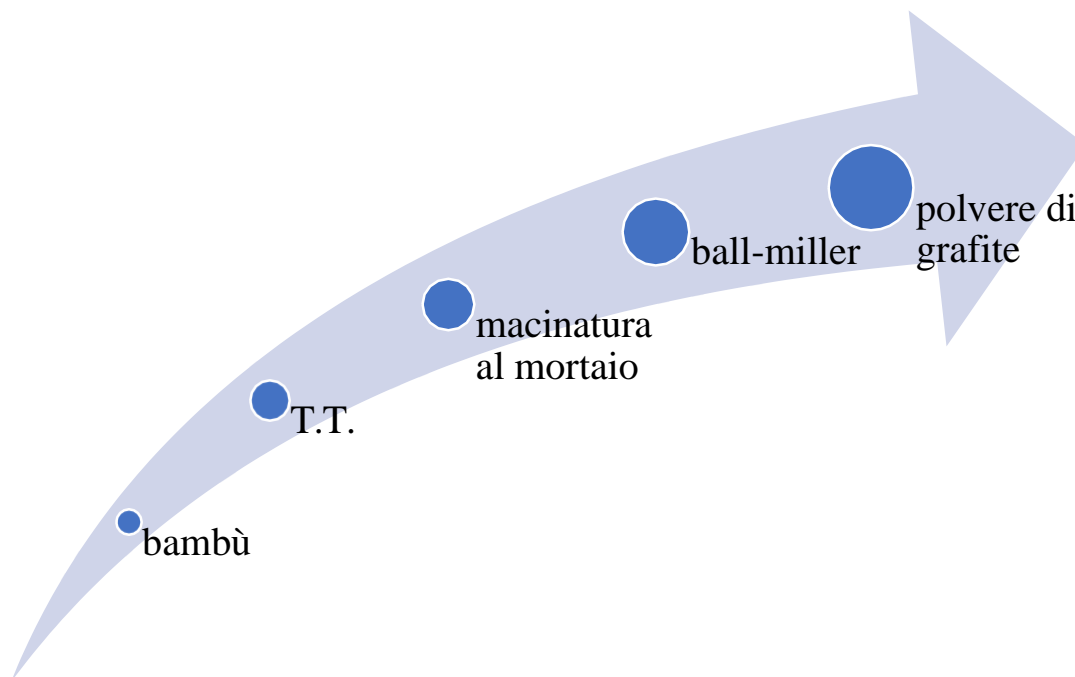


Figura 20) Schema riassuntivo degli step effettuati per la sintesi.

2.3 Preparazione degli elettrodi

Gli elettrodi sono composti da un inchiostro conduttivo a base polimerica comunemente chiamato *slurry*, il quale viene depositato su una lamina di rame ricoperta di grafite.

Lo *slurry* è composto da tre componenti principali: grafite, *carbon black* (CB) e un legante polimerico (*binder*). La grafite agisce come materiale attivo sia nello *slurry* che nel futuro elettrodo, poiché è il responsabile dello scambio degli ioni litio. Il *carbon black*, invece, ha una funzione di supporto per la conduzione elettronica, in particolare facilita il trasporto degli elettroni dal collettore di corrente alla grafite disperdendosi nel polimero. Infine, il *binder* polimerico ha una funzione principalmente meccanica tenendo insieme i diversi componenti e non permettendone la separazione.

Il binder selezionato per la preparazione dello *slurry* è la carbossimetilcellulosa (CMC, figura 21), un polimero della cellulosa in cui alcuni gruppi ossidrilici (-OH) sono sostituiti da gruppi carbossimetilici (-CH₂-COOH). Il grosso vantaggio nell'uso della CMC risiede nell'utilizzare l'acqua milliQ come solvente. Generalmente i binder maggiormente utilizzati per gli anodi delle batterie a ioni litio sono il polivinilidene fluoruro (PVDF), l'acido poliacrilico (PAA) e il politetrafluoroetilene (PTFE), a differenza del CMC che usa acqua come solvente gli altri sistemi gli altri materiali vengono solubilizzati con N-metil-2-pirrolidone (NMP) che, nonostante sia di uso comune nell'industria manifatturiera delle batterie, è noto per avere numerose controindicazioni per la salute umana.

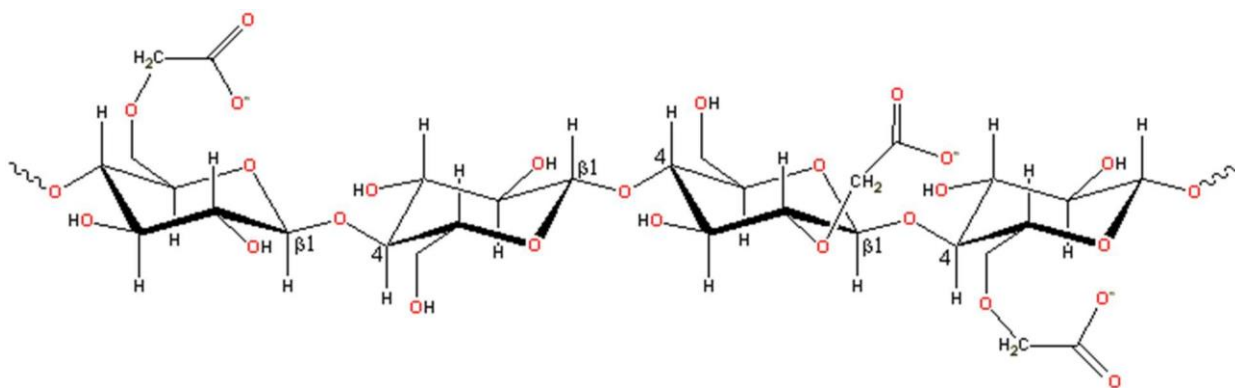


Figura 21) Struttura della carbossimetilcellulosa ^[62].

Le quantità utilizzate per la preparazione dello *slurry*^[63] sono riportate nella tabella 3.

Tabella 3) Componenti e percentuali dello *slurry*

Componenti	Percentuali	Fornitore
Grafite	85%	autoprodotta
CB	10%	IMERYS
CMC	5%	MTI Corp

Per preparare lo *slurry* si pesano tutti i componenti per un totale di 500 mg, la CMC viene posta in un becher con 1,5 mL di acqua milliQ (tramite micropipetta) e posta sotto agitazione su piastra magnetica. La solubilizzazione del polimero è un processo che richiede circa mezz'ora, contemporaneamente in un mortaio d'agata si mescolano la grafite il *carbon black*. Questo processo permette di mescolare intimamente le polveri dei due agenti conduttivi portando ad una dispersione uniforme di questi elementi nello *slurry*.

Una volta solubilizzata la CMC si procede con l'aggiunta del mix di polveri, questo processo necessita di alcune accortezze: le aggiunte devono essere di un quantitativo di polvere molto piccolo (una punta di spatola), ogni aggiunta va intervallata dal tempo necessario per cui le polveri siano disperse. Il processo totale di aggiunta dura circa un'ora, talvolta è necessario aggiungere delle gocce di acqua nel caso lo *slurry* risulti eccessivamente viscoso.

Alla fine delle aggiunte è necessario lasciare sotto agitazione lo *slurry* (figura 22) per avere una distribuzione omogenea dei componenti introdotti in soluzione. Si sono sperimentati diversi tempi di agitazione con ancoretta magnetica passando da 2h, 8h, fino a 24h. Il risultato migliore è stato raggiunto per una agitazione di un giorno, lo *slurry* infatti al seguito di queste ore risulta essere estremamente omogeneo e adatto per la deposizione.



Figura 22) *Slurry* posto sotto agitazione, la superficie riflettente è indice di una omogenizzazione ottimale delle polveri.

Lo *slurry* viene quindi depositato manualmente sul collettore di rame grazie ad un rullo con spessore calibrato, la deposizione può essere di 50, 100, 150 o 200 micron. Si è optato per una deposizione manuale in quanto la quantità di materiale ottenuta con il processo di sintesi risulta essere insufficiente per una deposizione automatizzata su piastra riscaldante. È di estrema importanza che la deposizione avvenga senza interruzioni, con una pressione sulla lamina ed una velocità di movimento costanti, in questo modo il depositato risulterà omogeneo e con una superficie liscia (figura 23).

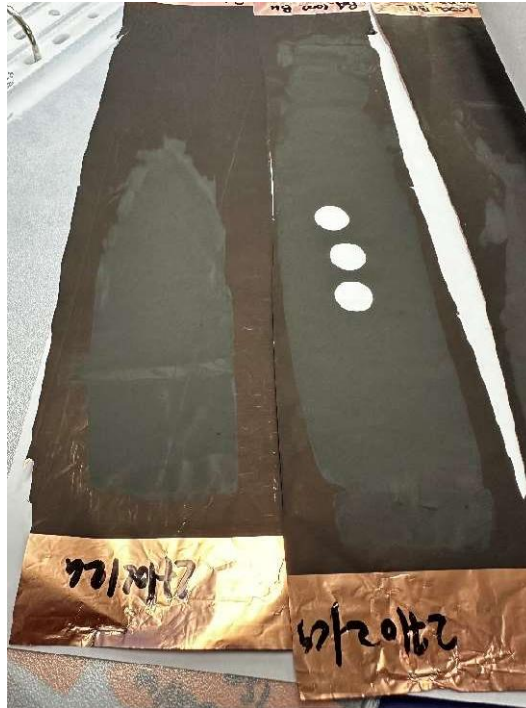


Figura 23) Strisce depositate del campione BA_1000_BM_doppio.

La scelta di depositare gli *slurry* a 100 micron non è casuale, ma si basa su test precedentemente effettuati in cui si è verificato che con deposizioni a spessore maggiore (150-200 micron) si otteneva un depositato troppo spesso rispetto al valore ottimale indicato in letteratura (30-50 micron)[]. Al contrario, con deposizioni a 50 micron si otteneva un elettrodo troppo sottile e non adatto dal punto di vista della stabilità di contatto con gli altri componenti della batteria.

Quindi, a seguito della deposizione a 100 micron si lasciano asciugare le strisce in stufa a 45°C per 24 ore, questo processo porta all'evaporazione del solvente e all'ottenimento di un elettrodo (depositato + collettore) spesso mediamente 48 micron. Questo spessore può essere verificato mediante l'uso di un calibro. Per conoscere lo spessore del solo depositato è necessario sottrarre lo spessore del collettore di rame (pari a 9 micron) dall'elettrodo preparato. Ottenere questo valore di 48 micron è sicuramente un buon risultato raggiunto, visto che le batterie a ioni litio commerciali hanno l'elettrodo anodico con spessore variabile intorno ai 50 micron ^[64].

Successivamente, i singoli elettrodi vengono tagliati dal foglio deposto (figura 23) utilizzando la tagliatrice EL-CUT da 12 mm di diametro (*El-Cell*), dimensione ideale per l'assemblaggio delle batterie a bottone (*coin cell*). Dopo il taglio, gli elettrodi vengono pesati e conservati in appositi contenitori dentro una stufa a 45°C.

Successivamente va valutato il peso netto dello *slurry* deposto, in seguito all'asciugatura, pesando il dischetto tagliato, su bilancia analitica, e sottraendogli il peso medio relativo ad un dischetto della medesima dimensione del solo collettore di rame. Una volta ottenuto il peso netto dello *slurry* è possibile calcolare la quantità di materiale attivo, come riportato in esempio:

Dati

- Peso dischetto + depositato ($P_{\text{elettrodo}}$): 0.0093 g
- Peso medio dischetto solo collettore ($P_{\text{collettore}}$): 0.0085g
- Quantità di materiale attivo nello slurry (grafite): 85% in peso di 500 mg.

$$\begin{aligned} \text{peso del depositato} &= (P_{\text{elettrodo}} - P_{\text{collettore}}) = \\ &= 0.0093 \text{ g} - 0.0085 \text{ g} = 0.0008 \text{ g di slurry} \end{aligned}$$

$$\text{Quantità di materiale attivo} = 0.0008 \cdot 85\% = 0.00068 \text{ g} = 0.68 \text{ mg di grafite}$$

Questo dato è essenziale per determinare la capacità gravimetrica della grafite.

Durante tutte queste fasi descritte e schematizzate in figura 25, è fondamentale evitare la contaminazione o il danneggiamento della superficie dell'elettrodo, perché questi porterebbero inevitabilmente ad una perdita di capacità gravimetrica (come vedremo nella sezione dei test elettrochimici).



Figura 24) Elettrodo tagliato (la carta oleate impiegata come protezione è stata rimossa per la foto).

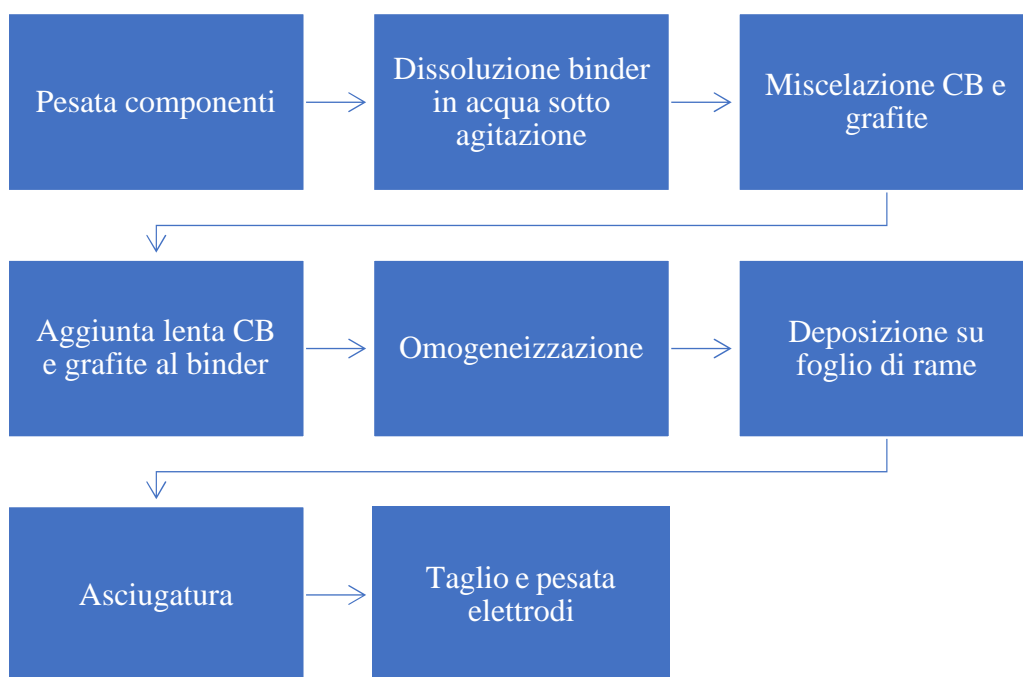


Figura 25) Schema riassuntivo della preparazione degli elettrodi

2.4 Assemblaggio delle batterie

Le diverse batterie sono state assemblate in camera a guanti sotto forma di semi-celle, ovvero celle in cui uno dei due elettrodi, solitamente il catodo, viene sostituito da un elettrodo di litio metallico. L'uso della camera a guanti è necessario per impedire che il litio reagisca con l'aria o l'umidità dell'atmosfera e anche per evitare la degradazione dell'elettrolita che risulta essere estremamente igroscopico.

Nelle batterie montate, gli elettrodi grafiteici da noi preparati non agiscono più come anodi come accadrebbe in una batteria completa (es. LCO-elettrolita-grafite). Questo avviene perché l'uso del litio provoca un'inversione di polarità: l'anodo è l'elettrodo dove avviene l'ossidazione, e nel caso del litio metallico, è quest'ultimo che ossidandosi libera Li^+ (agendo di fatto come sorgente infinita di ioni litio).

Per assemblare una *coin cell* è necessario inserire nella camera a guanti i seguenti componenti: due dischi spaziatori, un anello per la chiusura sotto pressione, le due parti dell'involucro esterno e l'elettrodo. L'introduzione degli oggetti avviene attraverso un'apposita anticamera, che collega l'ambiente esterno con l'interno della camera a guanti tramite due pareti apribili. Dopo aver collocato i componenti nell'anticamera, questa deve essere sottoposta a un ciclo di vuoto e riempimento con argon per tre volte, prima di poter aprire la chiusura che comunica con l'interno della camera. Questo passaggio è fondamentale per evitare contaminazioni all'interno della camera a guanti.

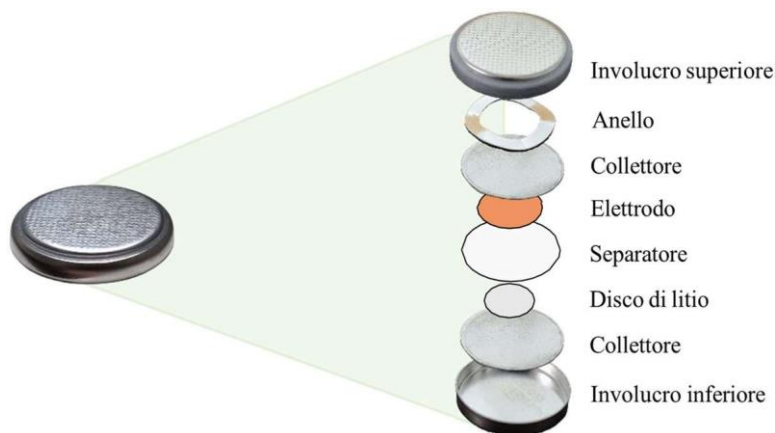


Figura 26) Componenti delle *semi-celle* preparate per il lavoro di tesi.

L'assemblaggio inizia posizionando uno dei due collettori metallici sul fondo della base della batteria. Successivamente, si prende il foglio di litio già presente all'interno della camera a guanti e, utilizzando una leggera abrasione meccanica, si rimuove lo strato superficiale di ossido che si forma a causa di lievi contaminazioni, anche in atmosfera controllata. Una volta ripulito il foglio su entrambi i lati, si procede a punzonarlo, creando un piccolo disco di litio che viene posizionato sopra il collettore,

esercitando una lieve pressione per mantenerlo stabile e impedire che si sposti durante i passaggi successivi.

A questo punto, si preleva un separatore dal suo contenitore e lo si colloca sopra il dischetto di litio. Con una micropipetta, si dosano 100 μL di elettrolita, prelevandolo dal barattolo apposito conservato nella camera a guanti, e si applica goccia a goccia sul separatore, distribuendo il liquido in modo uniforme su tutta la sua superficie. Dato che l'elettrolita è soggetto a evaporazione relativamente rapida, è importante coprirlo velocemente con l'elettrodo di sintesi, facendo attenzione a posizionare il lato attivo a contatto con l'elettrolita.

Per completare l'assemblaggio, si posiziona il secondo collettore sopra l'elettrodo e si aggiunge la molla ad anello necessario per la chiusura ermetica sotto pressione. Infine, il coperchio superiore della batteria viene applicato, esercitando una leggera pressione per ottenere una chiusura iniziale e prevenire l'ingresso di ossigeno nelle fasi successive al di fuori della camera a guanti (figura 26).

Terminata questa procedura le batterie sono portate fuori dalla camera a guanti e sigillate definitivamente applicando, tramite una apposita pressa, una pressione di 5 GPa per circa 5 secondi.

2.5 Strumentazione e scopo delle analisi

Tabella 4) Tecniche utilizzate per caratterizzare i campioni, parametri strumentali e scopo delle analisi.

Tecnica	Strumento	Parametri strumentali	Scopo delle analisi
Microscopia elettronica a scansione accoppiata con una sonda a dispersione di energia (SEM-EDS)	Microscopio Zeiss EVO 40 SEM (Carl Zeiss SMT Ltd.) Sonda stereoscan 200 Electron Probe MicroAnalysis (EPMA) Cambridge Instrument, England	Tensione di lavoro: 20 kV Magnificazioni utilizzate: 1000x, 5000x, 10000x.	SEM: determinazione granulometria e omogeneità delle polveri EDS: determinazione qualitativa degli elementi presenti
Microscopia elettronica a trasmissione olografico (HoloTEM)	JEOL® JEM-ARM200F NEOARM Transmission Electron Microscope 200 kV with Cold-FEG source and aberration correctors	Tensione di lavoro: 200kV Modalità di acquisizione STEM ADF, STEM BF.	Valutazione della componente amorfa e cristallina dei campioni. Analisi HR-EDS: determinazione qualitativa degli elementi presenti. Mapping elementare per valutare la distribuzione di questi elementi nell' <i>hard carbon</i> .
Spettroscopia fotoelettrica a raggi X (XPS)	PHI ESCA 5600, equipaggiato con analizzatore sferico e un neutralizzatore	Sorgente in Al monocromatica ($\lambda=1486,6$ eV).	Valutazione della purezza del campione. Valutazione degli elementi visibili in superficie del campione. Valutazione dell'ibridizzazione del carbonio nel sistema preparato.
Diffrazione di raggi X (XRD)	Philips X'Pert MPD con goniometro verticale con geometria θ - 2θ , un monocromatore a cristallo di grafite e un detector PIXcel 1D	Radiazione caratteristica del rame usata (Cu K α $\lambda=1.5406$ Å) Eccitato a 40 kV e 30mA	Valutazione del grado di cristallinità della matrice grafite preparata. Attribuzione dei picchi caratteristici sia della matrice che degli elementi secondari.
Test elettrochimici	Neware® battery testing system, CT 4800 TN- 5V 100mA-164	Misure galvanostatiche, <i>Cut off voltage</i> scarica: 0.05V. <i>Cut off voltage</i> in carica: 2V.	Misure di capacità gravimetrica. Misure di efficienza coulombiana %. Valutazione della stabilità e resilienza delle semi celle.

CAPITOLO 3

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati ottenuti con le tecniche di caratterizzazione utilizzate ed elencate in tabella 4.

3.1 Analisi SEM-EDS

Le analisi di microscopia elettronica accoppiata alla sonda EDS risultano essere fondamentali nel settore delle batterie a ioni litio, in particolare permettono di valutare la granulometria delle particelle e anche, seppur semi-quantitativamente, le specie presenti nel campione.

Il primo step del trattamento termico dei materiali prevede una carbonizzazione a 500°C, sono state effettuate delle analisi per valutare la struttura della matrice organica degradata.

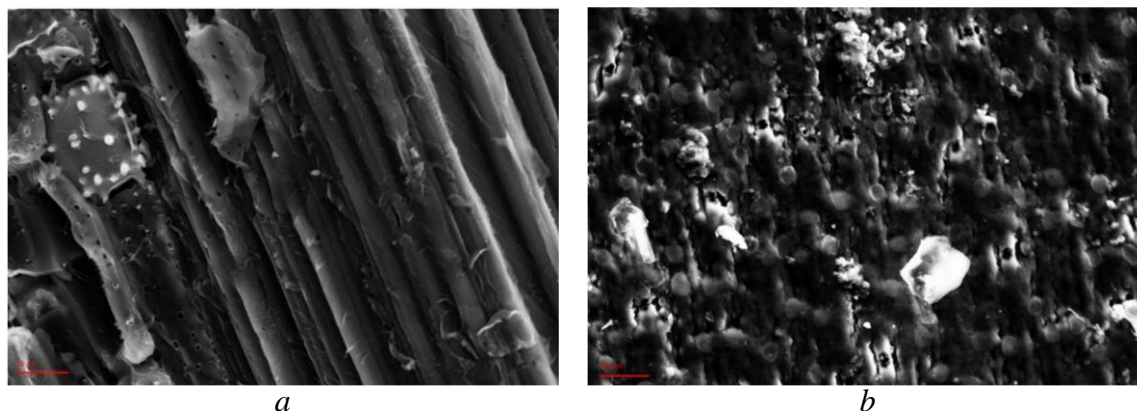


Figura 27) *a* bambù BA sottoposto al trattamento di 500°C; *b* bambù PJ dopo il trattamento a 500°C.

Dalla figura 27 è possibile notare la caratteristica struttura fibrosa del bambù, caratterizzata da strutture simili a tubi spessi 10 micrometri. Questo campione sottoposto a macinatura è stato nuovamente analizzato al SEM per determinare la dimensione della grafite ottenuta con la macinazione manuale.

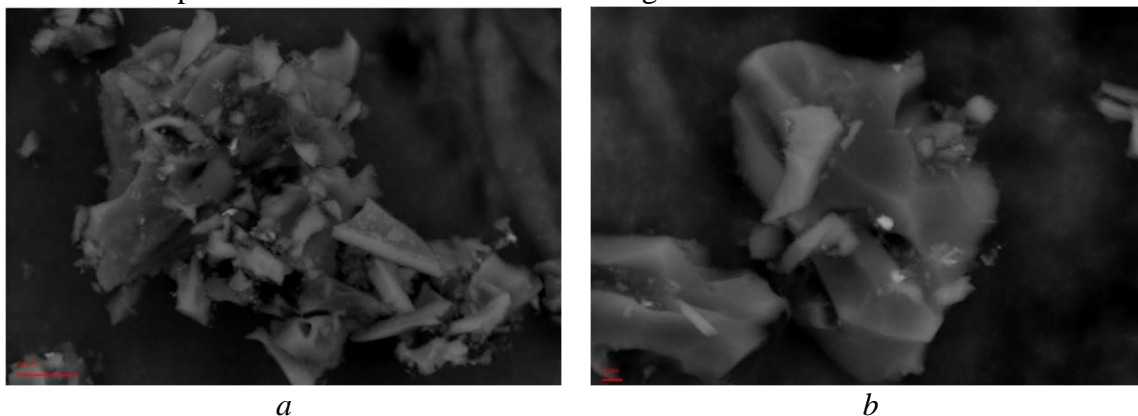


Figura 28) Analisi in elettroni secondari del BA macinato manualmente.

Come si nota dalla figura 28 la dimensione del materiale preparato varia dai 22 micron ai 60 micron, ma questa granulometria è eccessiva per l'applicazione di queste polveri grafittiche nella preparazione degli elettrodi. Una dimensione maggiore dei 15 μm non permette una dispersione omogenea nella preparazione dello *slurry* e di conseguenza porterebbe alla fabbricazione di un elettrodo con una superficie non sufficientemente omogenea e ben distribuita in termini di materiale attivo. Avendo determinato che la macinazione manuale non fosse sufficiente per l'applicazione della grafite per le batterie a ioni litio, si è proceduto con la macinazione tramite mulino a palle con conseguenti analisi per la granulometria e EDS.

3.1.1 Analisi SEM-EDS BA_1000_BM_doppio

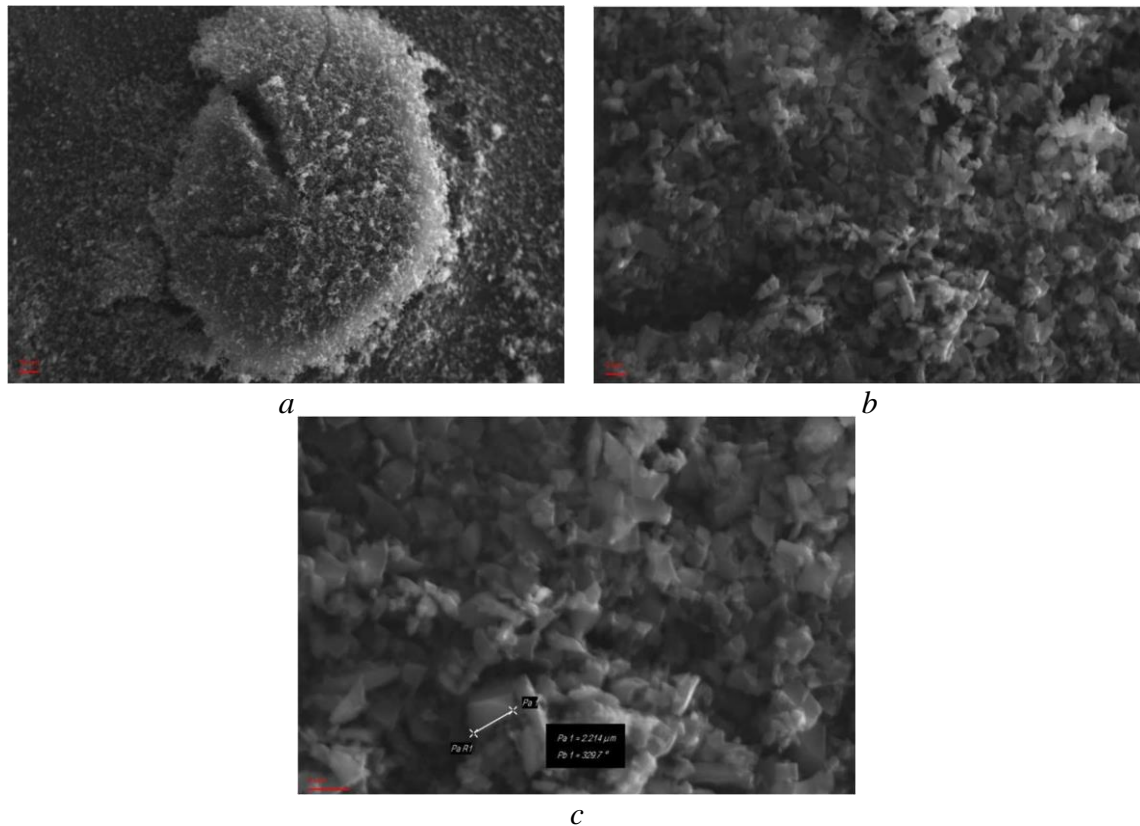


Figura 29) Analisi SEM per il campione BA_1000_BM_doppio. *a* 1000x, *b* 5000x, *c* 10000x.

Analizzando la figura 29 si può chiaramente notare come il processo di macinazione tramite *ball miller* abbia portato ad una polvere fine, la dimensione dei cristalli è poco superiore ai 2 micron e mediamente uniforme. Queste dimensioni ridotte delle particelle permettono di avere un sistema con una reattività migliore, vista l'ampia superficie disponibile, che potrebbe portare alla formazione di un'interfaccia

tra l'elettrolita e elettrodo ottimale e quindi ad un processo di immagazzinamento del litio molto efficace.

Su questo campione sono state effettuate delle analisi EDS (figura 30) per capire il grado di purezza del campione ed effettuare delle valutazioni, seppur semiquantitative, specialmente sulla presenza del silicio. Per applicare queste polveri al settore delle batterie è infatti necessario che siano pulite e senza troppe impurezze che potrebbero agire nocivamente sulla batteria stessa.

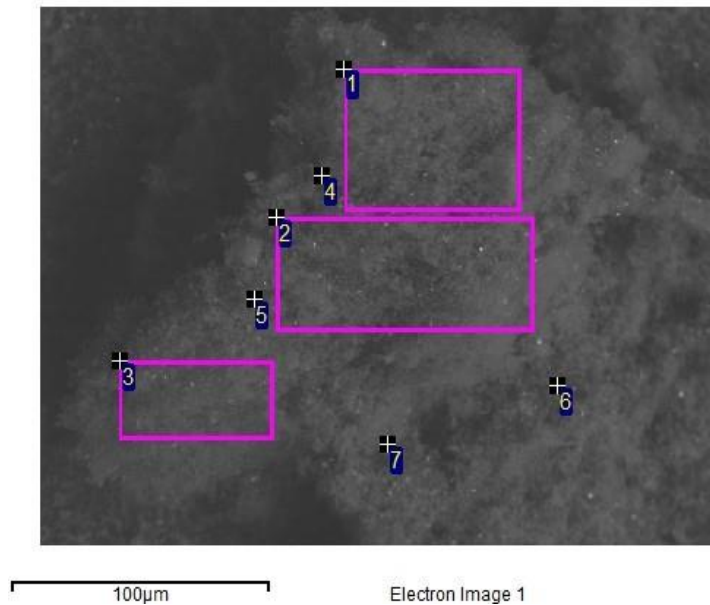


Figura 30) Immagine in BSD a 1000x utilizzata per analisi ad area e puntuali del campione BA_1000_BM_doppio tramite sonda EDS.

Tabella 5) Analisi EDS del campione BA_1000_BM_doppio, tutti i valori sono in peso%

Spettro	C	O	Mg	Si	P	K	Zr	Totale
1	81	13	1	3	1	1	-	100
2	82	13	1	2	1	1	-	100
3	81	14	1	2	1	1	-	100
4	81	12	1	2	-	1	4	100
5	81	14	1	2	1	1	-	100
6	74	9	-	1	-	-	16	100
7	84	7	1	4	2	2	-	100

Dalle analisi EDS si nota che il campione contiene silicio, come atteso. Il BA risulta essere comunque contaminato da altri elementi come: O, Mg, P, K e Zr. Per quanto riguarda il fosforo e il magnesio, essi sono i classici nutrienti presenti nelle piante e hanno rispettivamente un ruolo attivo nella produzione di ATP e delle pareti cellulari. La criticità principale del campione risiede nell'alto contenuto di ossigeno. È quindi chiaro che sia presente sottoforma di ossidi di magnesio e silicio. Il fatto che questi elementi siano presenti come ossidi ne spiega la loro persistenza nel campione nonostante un trattamento termico che raggiunge i 1000°C.

Il silicio nel bambù è presente anche sottoforma di organo-silicio, queste specie degradandosi ad alte temperature, in ambiente inerte, possono portare al rilascio di silicio.

Lo zirconio, invece, è un residuo del trattamento di *ball millig*. Avendo utilizzato le giare in zirconia è possibile che ci possa essere stata una contaminazione minima del campione.

3.1.2 Analisi SEM-EDS PE_1000_BM_doppio

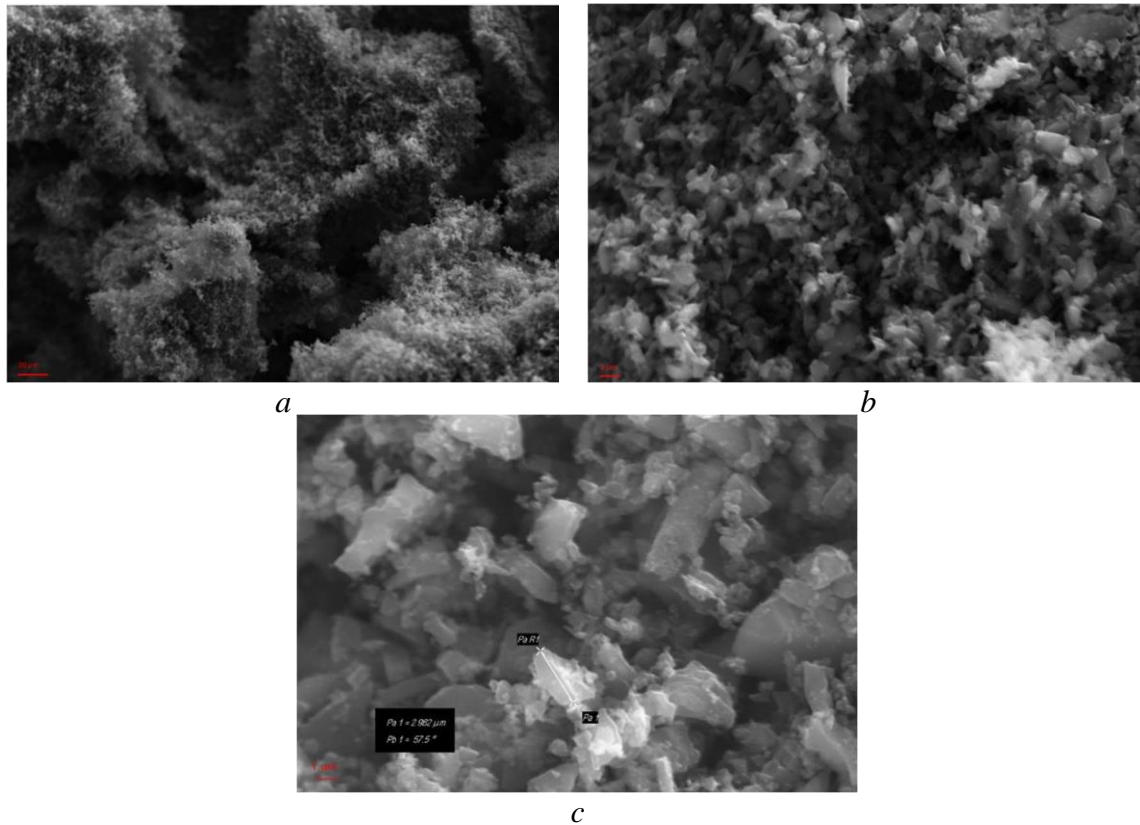


Figura 31) Immagini in elettroni secondari del campione PE_1000_BM_doppio. a 1000x, b 5000x, c 10000x.

Avendo utilizzato lo stesso trattamento di macinazione meccanica tramite mulino, anche in questo caso si è raggiunta la granulometria desiderata tra i 2 e i 10 micron (figura 31). Le particelle hanno una dimensione ridotta ed uniforme, andando ad alte magnificazioni, inoltre, non si notano difetti o imperfezioni dei cristalli. In alcuni casi è possibile notare una struttura esfoliata tipica di un ibrido hard carbon-grafite.

Sul medesimo campione sono state effettuate analisi con sonda EDS (figura 32) in modo tale da valutare la pulizia del campione e l'eventuale presenza di silicio.



Figura 32) Aree e punti di analisi tramite sonda EDS per il campione PE_1000_BM_doppio.

Dalla tabella 6 è possibile notare come questo campione abbia una quantità di elementi secondari minore rispetto al BA. Tutti gli elementi sono presenti, quasi sicuramente, come ossidi. In questo campione è presente una quantità di potassio maggiore rispetto a quanto visto fino ad ora, il potassio è un elemento che potrebbe essere critico per le batterie a ioni litio se presente in alte concentrazioni. Questo elemento potrebbe intercettare a reazioni di intercalazione concorrenti a quelle del litio portando alla distruzione della struttura grafitea nel caso intercalasse nell'anodo, viste le sue dimensioni.

Per quanto riguarda il silicio invece si ipotizza che questo non sia assente nel campione, bensì la sua concentrazione sia inferiore al limite di rilevabilità del SEM-EDS. Questo ci porta a concludere che, seppur con valutazioni semi-quantitative, la concentrazione di silicio nel campione PE sia inferiore rispetto al BA.

Tabella 6) Analisi EDXS del campione PE_1000_BM_doppio, tutti i valori sono in peso%

Spettro	C	O	Si	P	K	Totale
1	85	6	-	1	7	100
2	86	8	-	1	5	100
3	84	9	1	1	5	100

3.1.3 Analisi SEM-EDXS PJ_1000_BM_doppio

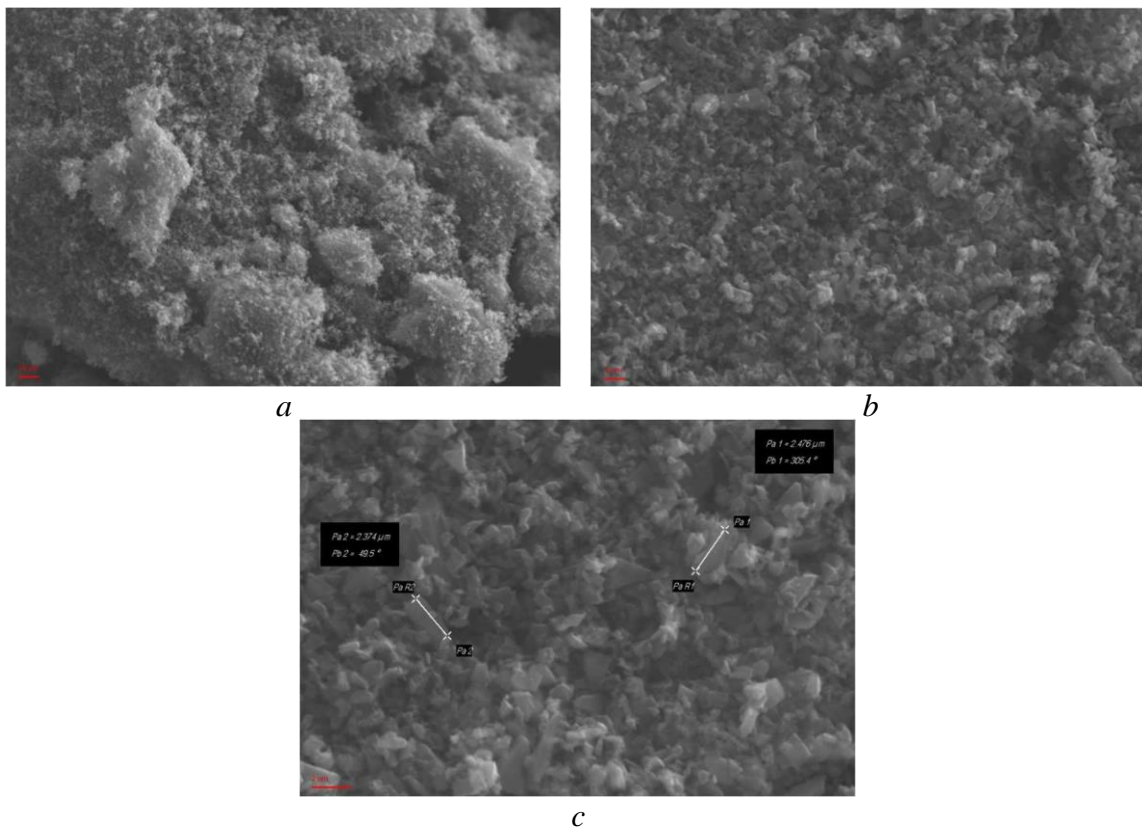


Figura 33) Immagini in SE del campione PE_1000_BM_doppio. a 1000x, b 5000x, c 10000x.

La dimensione dei grani varia tra i 2 e i 10 micron anche per questo terzo campione (figura 33) , confermando che il trattamento pensato per questo materiale sia effettivamente efficace. Ad alti ingrandimenti si può notare come la grafite sia tendenzialmente uniforme e priva di difetti

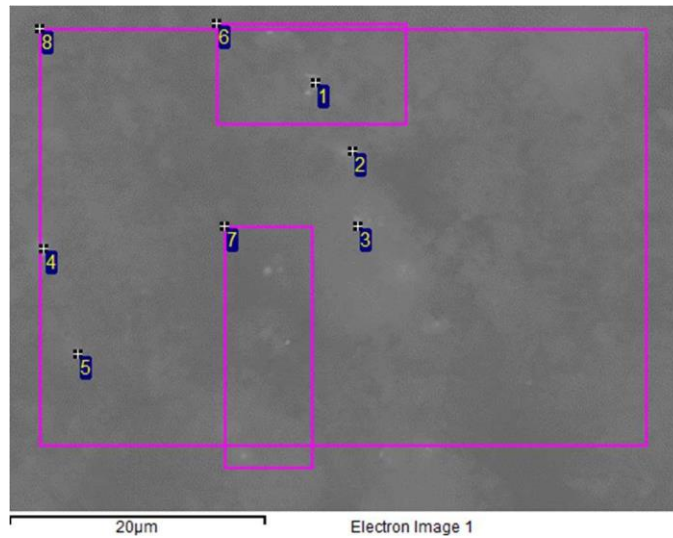


Figura 34) Immagine in BSD 1000x del campione PJ_1000_BM_diretto con relative aree di analisi EDXS.

In questo caso l'immagine ha una qualità non ottimale in quanto il detector dei BSD, al momento dell'analisi, era danneggiato (figura 34).

In questo campione la quantità di elementi presenti (Tabella 7) è più simile a quella del BA, i valori del silicio sono nettamente maggiori rispetto agli altri sistemi studiati.

L'aspetto più promettente di questo campione risiede nell'ossigeno, il quale, come è visibile in tabella 7, risulta essere assente. Questa valutazione è molto importante perché gli ossidi, in particolare quelli di silicio hanno un effetto negativo sui primi cicli di carica e scarica.

Tabella 7) Analisi EDXS del campione PJ_1000_BM_doppio, tutti i valori sono in peso%.

Spettro	C	O	Si	P	K	Ca	Total
1	69	-	10	5	12	4	100
6	70	-	6	3	21	-	100
7	66	-	5	4	26	-	100
8	74	-	4	3	19	-	100

Dalle analisi SEM è emerso che si è ottenuta una matrice grafitica, che in seguito al trattamento con il *ball miller* ha una granulometria ottimale per la sua applicazione nelle batterie a ioni litio e che risulta ben omogenea indipendentemente dal precursore utilizzato.

Seppur con un'analisi che è semi-quantitativa, l'EDS ci ha fornito informazioni importanti: questi sistemi presentano diversi elementi, probabilmente sotto forma di ossidi, che potrebbero essere degli interferenti per il funzionamento dell'elettrodo. Il contenuto di silicio è sicuramente apprezzabile ed è probabile che sia presente in buona quantità sottoforma di silicio elementare, visti quelli che saranno gli ottimi risultati dei test elettrochimici

3.2 Analisi TEM

Questa misura è stata effettuata con un *Holographic Electron microscopy* (HoloTEM, figura 35), presso il dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università del Salento.

In questo lavoro verrà riportata l'analisi di un solo campione esemplificativo di tutti e tre quelli trattati.



Figura 35) HoloTEM utilizzato per le analisi.

Queste analisi hanno avuto lo scopo di comprendere più a fondo l'effettiva struttura del materiale grafítico prodotto e anche l'eventuale presenza di silicio nanocristallino che possa funzionare da promotore di capacità nel sistema.

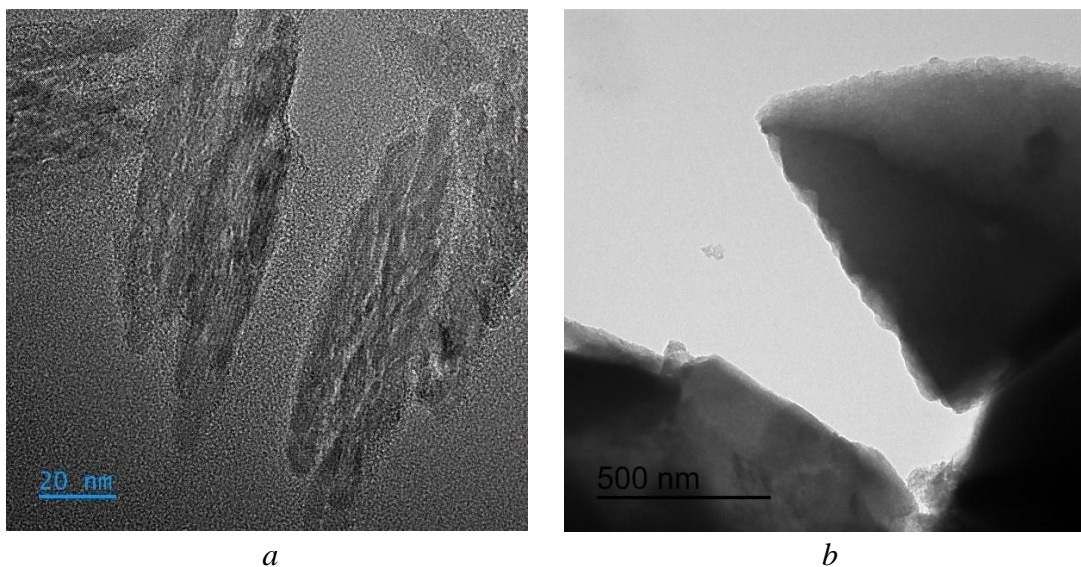


Figura 36) Immagini acquisite al TEM del campione grafítico PE_1000_BM_doppio.

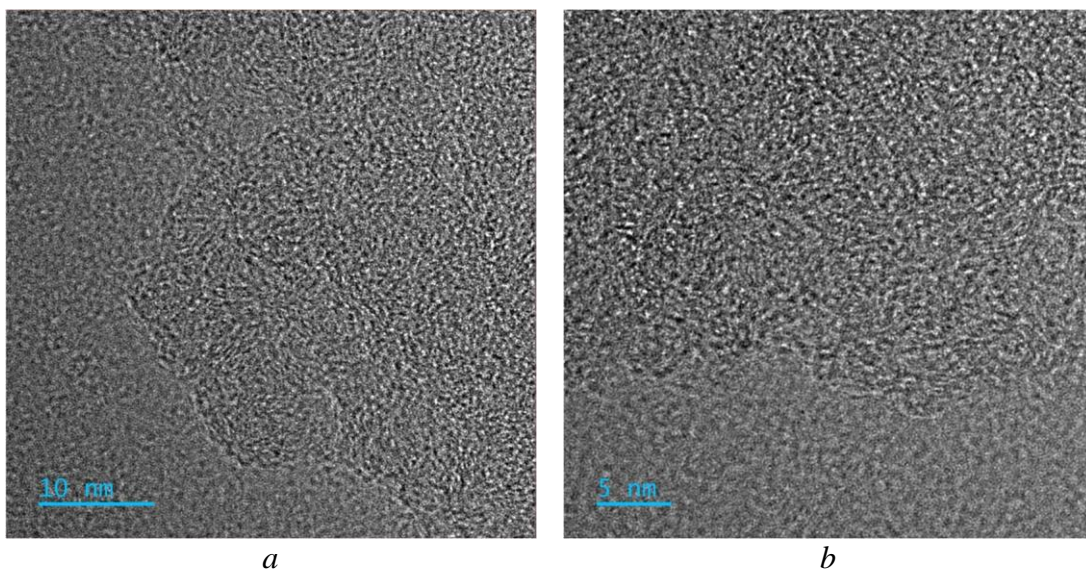


Figura 37) Immagini acquisite al TEM del campione grafico PE_1000_BM_doppio.

Dalla figura 37 si può facilmente notare il mix di strutture che caratterizzano questi campioni; in particolare vi è alternanza di fase grafite ordinata, caratterizzata da *layers* equidistanti, con delle strutture a basso ordine come *nano-onions* (facilmente apprezzabili nella figura 37b). Queste strutture si possono formare a temperature superiori ai 1000°C. Con la permanenza del campione a questa temperatura, il carbonio tende a organizzarsi (parziale grafittizzazione) in una disposizione a strati esagonali, tipica del grafene. Gli strati di grafene si dispongono in modo ordinato attorno al nucleo iniziale, formando strutture concentriche.

Avere delle strutture *nano-onions like* è sicuramente un aspetto non atteso, nonostante ciò, riscontrano interesse in quanto avendo un'elevata superficie disponibile (sono strati concentrici grafenici o fullerenici) possono migliorare il contatto con l'elettrolita e offrono maggiori siti di intercalazione per gli ioni litio. Inoltre, grazie alla loro natura tridimensionale e aperta il percorso diffusivo degli ioni litio risulta essere mediamente più corto^[65]. Questo si dovrebbe tradurre in una velocità di carica e scarica maggiore visto il minor percorso che gli ioni devono attraversare. Una lettura chiave per queste strutture risiede anche nella loro elasticità meccanica; infatti, possono facilmente espandersi andando a compensare gli aumenti volumetrici del silicio (naturalmente presente in questa matrice) durante i cicli di carica e scarica della batteria.

Avere un mix di queste strutture potrebbe certamente portare beneficio al funzionamento dell'elettrodo come matrice carboniosa che agisca da spugna contro l'espansione volumetrica del silicio.

Effettuando delle analisi EELS (*Energy Loss Spectroscopy*) si è verificata la presenza della componente grafiteca (ordinata) vera e propria.

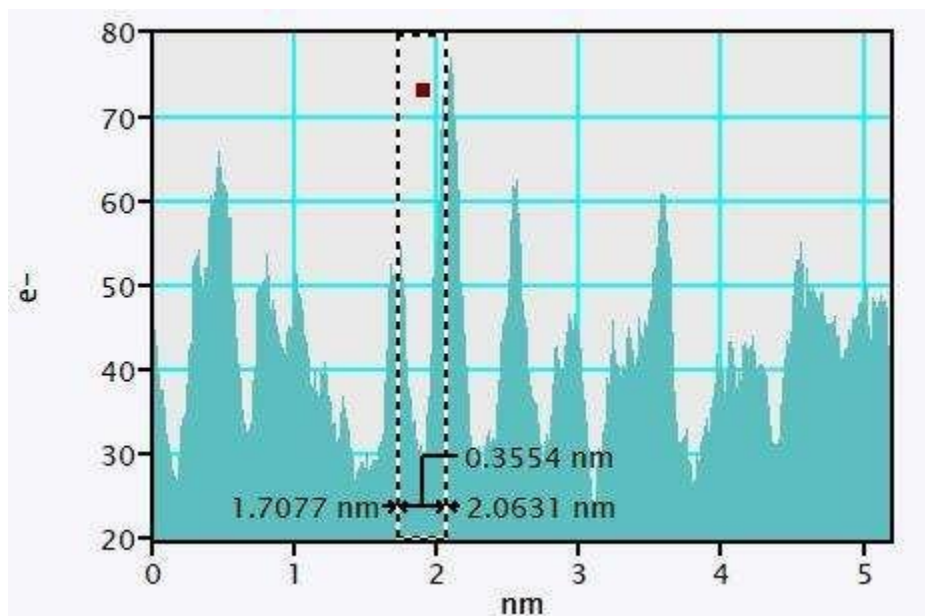


Figura 38) Analisi EELS del campione PE_1000_BM_doppio. Sull'asse delle x vi è una scala spaziale in nanometri, sull'asse delle y vi è il conteggio elettronico.

Il grafico (figura 38) mostra un andamento periodico, dove i picchi più alti indicano i *layers* grafiteci. Considerando i segnali evidenziati infatti si ha una distanza di 0.3554 nm, un valore molto simile alla distanza di due strati grafiteci $d(002)$ che è pari a 0.335 nm. La leggera variazione tra questi due valori potrebbe essere dovuta ad un minor ordine medio della grafite o alla presenza di strutture più aperte come *nano-onions*, tutti fenomeni evidenziati dalle analisi effettuate.

Sul campione sono state effettuate anche delle analisi EDS per verificare la presenza degli elementi già individuati tramite l'analisi SEM-EDS della grafite.

Come si evince dalla figura 39 sono stati rilevati pochi elementi, tra cui il potassio, uno dei più abbondanti, il cloro, il fosforo, il rame e il silicio seppur in bassa quantità. La presenza del rame è dovuta all'uso di griglie di rame utilizzate come supporto del campione.

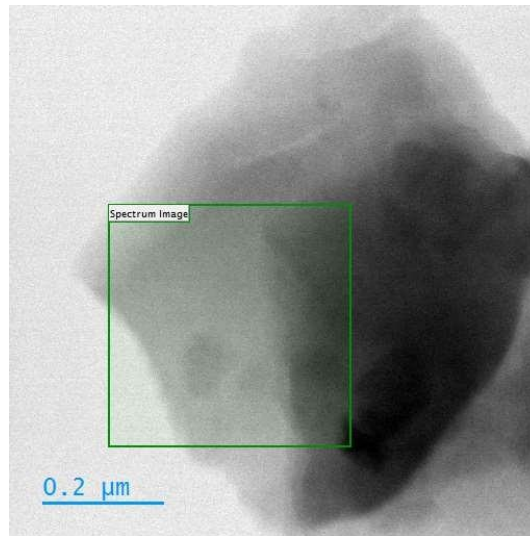


Figura 39) Area selezionata per l'analisi EDS ad alta risoluzione.

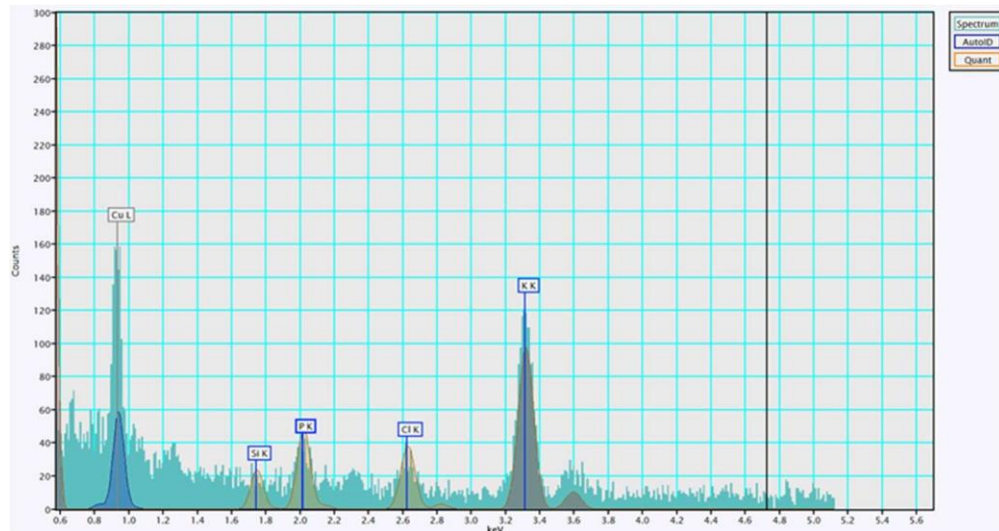
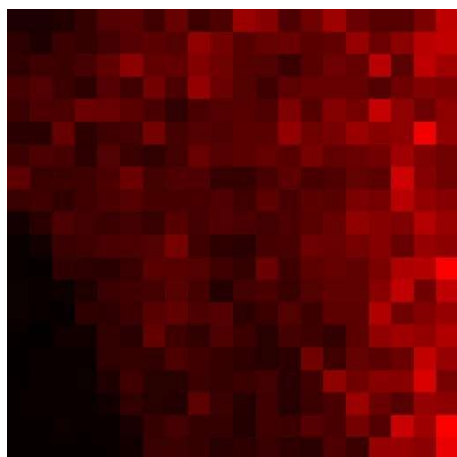
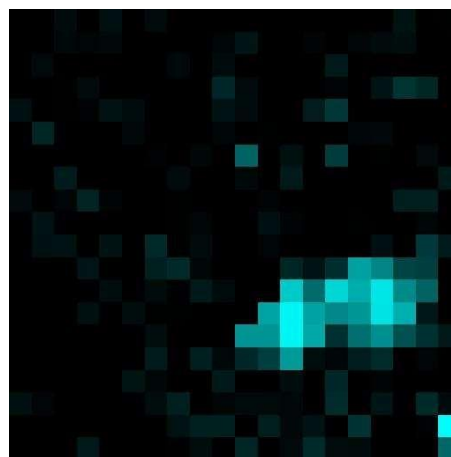


Figura 40) Risultato dello spettro HR-EDS della porzione di campione evidenziata della figura 39.

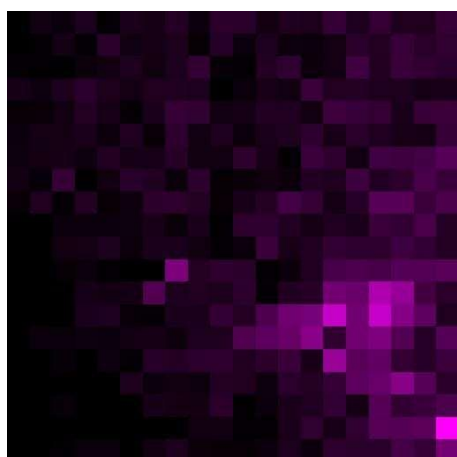
In seguito all'analisi HR-EDS (figura 40) e alla sua scarsa informazione per quanto concerne la presenza di silicio (visto che è stata effettuata su una piccola porzione di campione), si è proceduto con un *mapping* elementare. In questo modo si sono evidenziati tutti gli elementi presenti, la loro abbondanza relativa e la loro distribuzione nel campione.



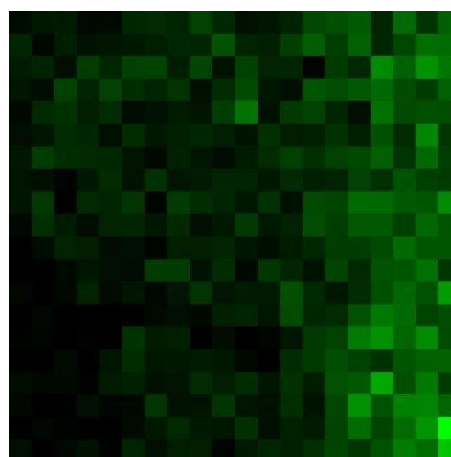
Segnale del C



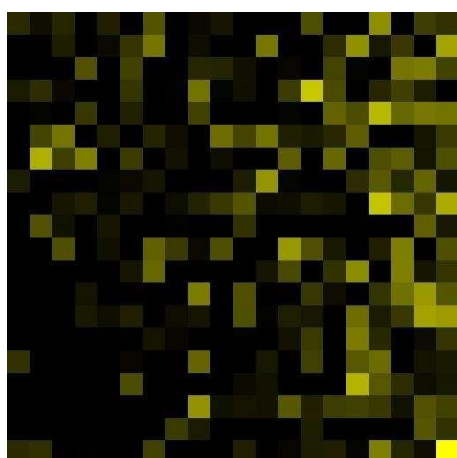
Segnale del Cl



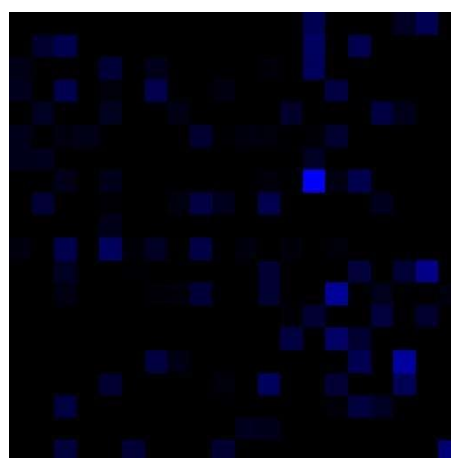
Segnale del K



Segnale del O



Segnale del P



Segnale del Si

Figura 41) Mapping elementare della grafite.

Dal *mapping* elementare si nota una coerenza con le analisi SEM-EDS, in particolare l'ossigeno risulta essere estremamente abbondante, il silicio invece è ben presente ma risulta essere uno degli elementi meno abbondanti.

Come si nota dalla figura 41 il rame non compare nel *mapping* e questo conferma il fatto che il segnale visto con l'analisi EDS avesse risentito del rame della cella porta campione.

3.3 Analisi XPS

In questa sezione saranno trattate le analisi XPS di un campione rappresentativo del materiale utilizzato poi nelle batterie a ioni litio.

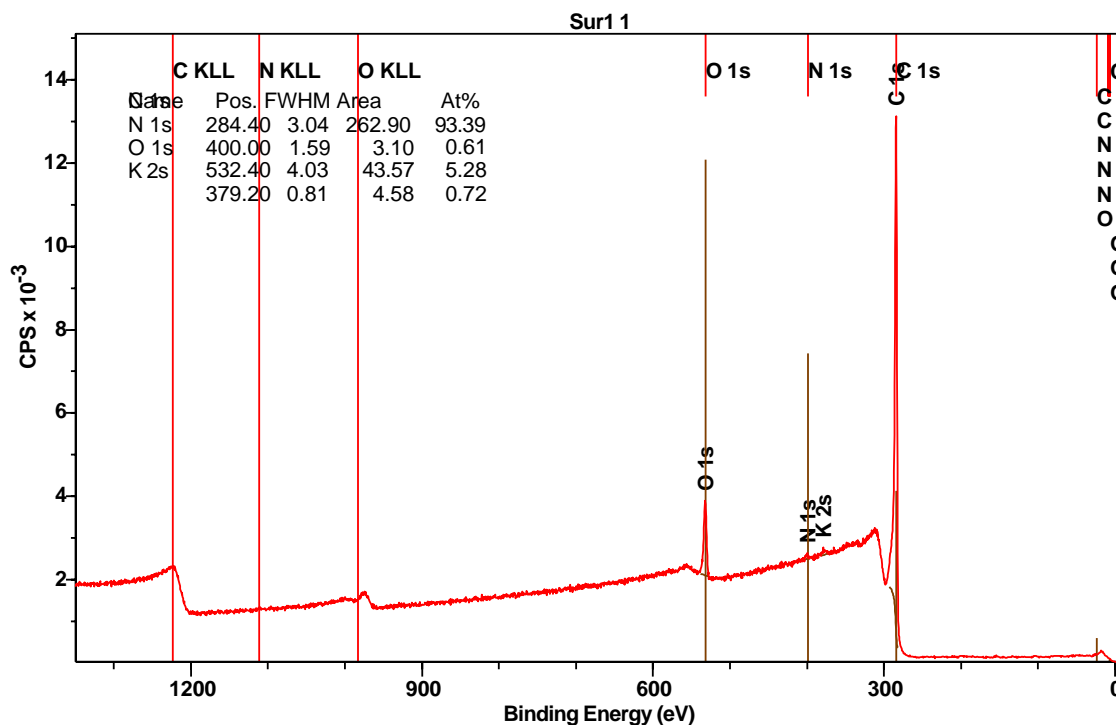


Figura 42) Survey scan della grafite prodotta, in questo caso PE_1000_BM_doppio.

In questo spettro (figura 42) viene fornita una panoramica generale della composizione chimica superficiale del campione. In particolare, il campione grafítico risulta essere composta al 93% da carbonio, un 5% di ossigeno, meno del 1% di azoto e meno del 1% di potassio. L'alta percentuale di ossigeno può essere associata a difetti della matrice carboniosa. L'azoto è in bassissima percentuale ed essendo "captato" in superficie si pensa che sia dovuto ad una contaminazione proveniente dall'esposizione all'aria del campione. Il potassio, come ampiamente detto, è naturalmente presente nella pianta da cui deriva questa grafite. Essendo questa tecnica di superficie, il mancato rilevamento del silicio si suppone che sia dovuto ad una sua distribuzione interna alla matrice di carbonio, oppure ad una quantità estremamente bassa di questo elemento nella matrice (come dimostrato in seguito dalle analisi mediante ICP-OES).

Le linee di fotoemissione principali sono state analizzate con scansioni ad alta risoluzione. Per la linea C 1s si nota una lunga coda con una struttura *shakeup* (plasmoni π). La forma asimmetrica di questo picco suggerisce anche una predominanza di legame del tipo sp^2 per il carbonio, tipico per le strutture hard carbon e grafitiche.

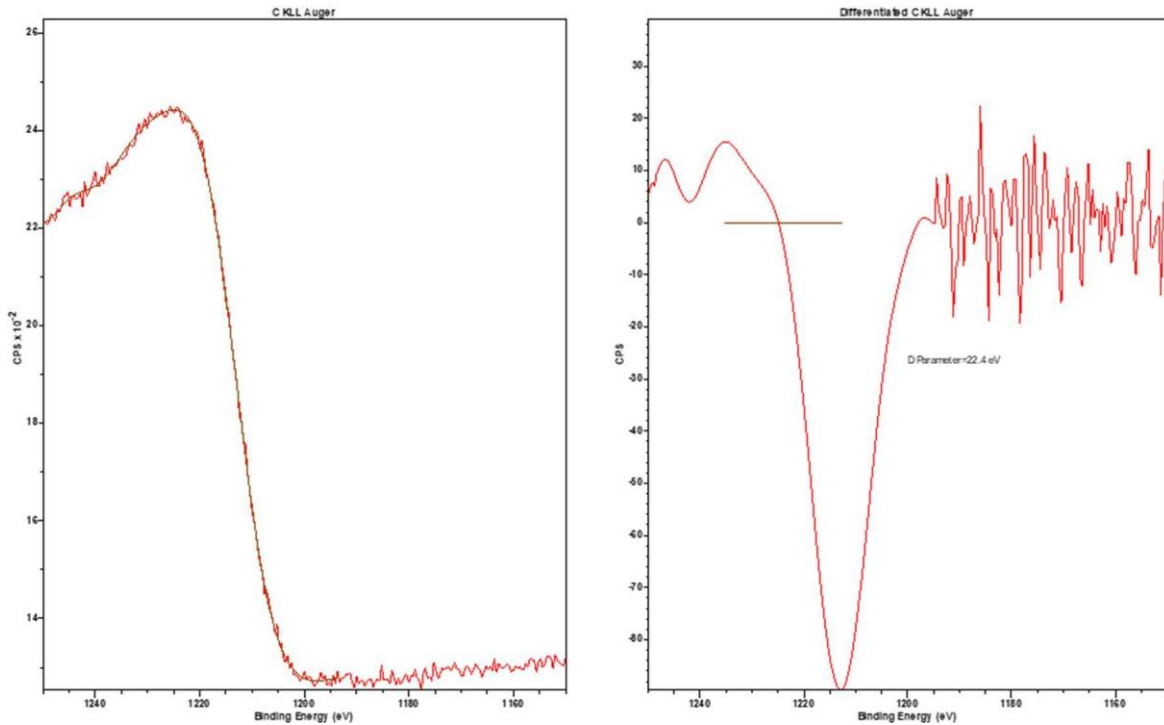


Figura 43) Picco C KLL Auger (sinistra) e parametro D (destra).

Una stima più affidabile può essere ottenuta dall'analisi del picco del C KLL Auger (10.3390/c7030051). Il parametro D (figura 43) ottenuto dai dati è di circa 22,4 eV, il che indica che circa il 100% del carbonio è in una configurazione sp^2

3.4 Analisi XRPD

La polvere di hard carbon/grafite è stata analizzata mediante diffrazione di raggi X su polveri (Philips X'Pert MPD) con goniometro verticale, usando la radiazione caratteristica del rame ($\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) eccitato a 40 kV e 30 mA con geometria θ - 2θ , un monocromatore a cristallo di grafite, un detector PIXcel1D e con uno *step size* di $0,02 \theta$ da 5° a 80° .

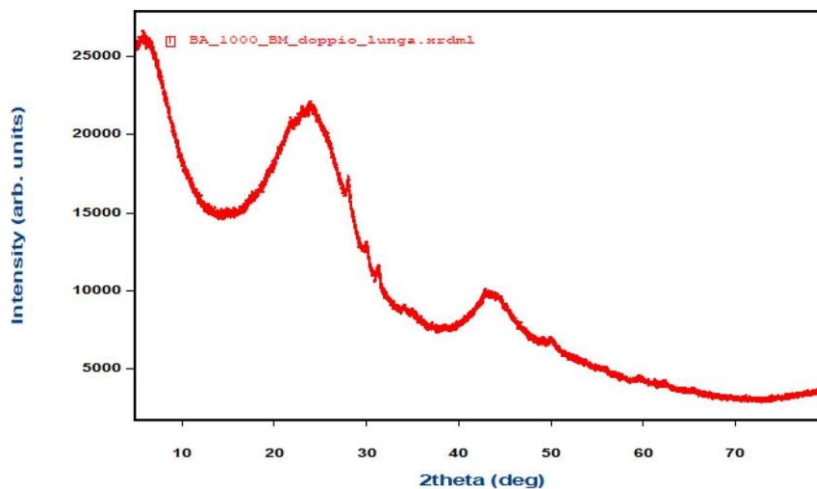


Figura 44) Pattern XRD del campione BA_1000_BM_doppio.

Dal pattern in figura 44 è chiaro come la matrice preparata sia decisamente amorfa, nonostante questo dettaglio è possibile identificare e attribuire dei picchi tipici della grafite/hard carbon e di alcuni ossidi presenti nel campione (in conferma alle analisi EDS). Il picco intorno a valori di 2θ di 26° è tipico per i sistemi a base di carbonio (grafite) e corrisponde ai piani (002), anche il picco a 45° corrisponde alla famiglia di piani (101) per la grafite. Per quanto riguarda i picchi netti che sono presenti, seppur poco intensi, essi probabilmente appartengono agli ossidi presenti nella matrice organica di partenza. Il picco a $28,23^\circ$, così come quello a $30,15^\circ$ potrebbero appartenere alla zirconia delle giare che ha contaminato la grafite prodotta. I picchi a 32° e a circa 53° invece potrebbero essere inerenti alla presenza di ossido di calcio (CaO , riflessi (111) e (220)).

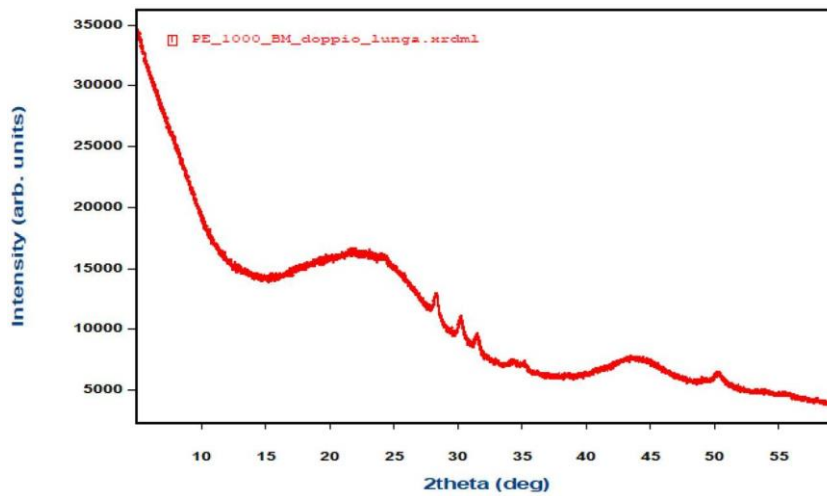


Figura 45) Pattern XRD del campione PE_1000_BM_doppio.

Questo pattern (figura 45) sembra essere quello che mostra il comportamento più amorfo di tutti, i picchi risultano molto più slargati rispetto agli altri due campioni preparati. Questo fattore sarà anche confermato dai test elettrochimici in quanto questo campione fornirà i peggiori risultati in termini di capacità gravimetrica.

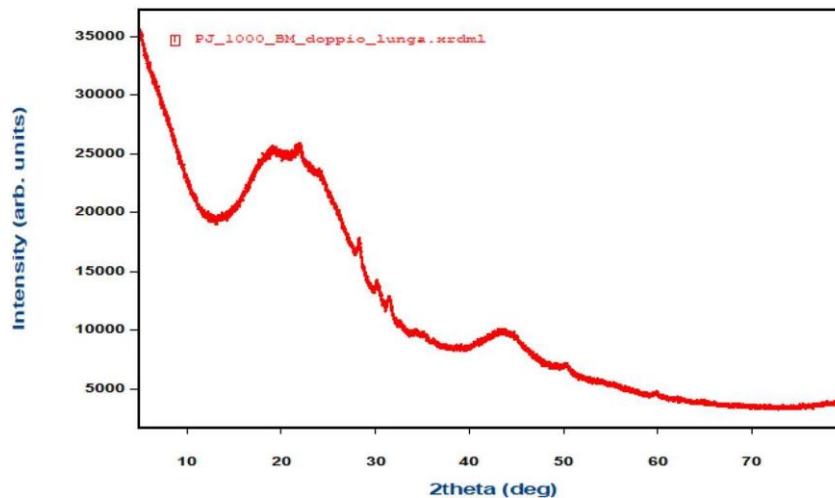


Figura 46) Pattern XRD del campione PJ_1000_BM_doppio.

Nel campione PJ_1000_BM_doppio si possono notare gli stessi picchi per quanto riguarda la fase carboniosa (figura 46), ma è di fondamentale importanza notare che a $21,8^\circ$ ci sia un picco netto. Questo picco potrebbe effettivamente essere dovuto ai piani (101) dell'ossido di silicio (picco più intenso). Per gli altri picchi è ragionevole sempre considerare la contaminazione da parte della zirconia.

3.5 Test elettrochimici

I test sulle semi-celle prodotte sono stati eseguiti utilizzando il *battery testing system*, modello CT 4800 TN- 5V 100mA-164 dell'azienda *Neware*[®].

3.5.1 Analisi delle batterie BA

In questa sezione sono riportati tutti i test elettrochimici per le batterie preparate con la grafite BA_1000_BM_doppio.

Tutte le batterie prima di iniziare il processo di carica sono state sottoposte ad un periodo di riposo di 8,5 h in modo tale che la tensione del sistema si stabilizzasse, che la semi-cella raggiungesse l'equilibrio e che l'elettrolita impregnasse al meglio gli elettrodi. Questa accortezza permette di avere una migliore riproducibilità nei test elettrochimici effettuati.

Analisi della batteria BA_1

Tabella 8) Parametri di test batteria BA_1.

Data inizio test	17/05/2024	
Tempo di riposo pre carica/scarica	8. ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,013 mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	0,74 mg	

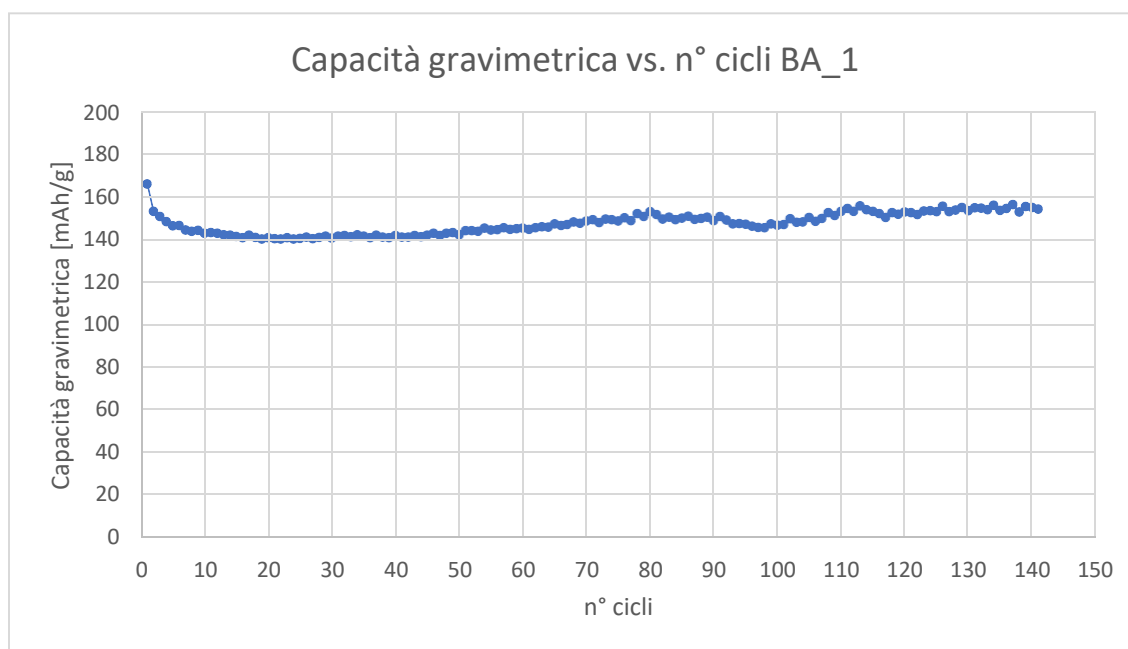


Figura 47) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria BA_1.

Nella fase iniziale (fino a circa 10 cicli), si osserva un piccolo decremento della capacità gravimetrica,

che passa da un valore iniziale intorno a 170 mAh/g ad un valore intorno ai 140 mAh/g (figura 47). Questo fenomeno è tipico delle batterie a ioni litio ed è dovuto a processi quali la formazione dell'interfaccia solido-elettrolita e la stabilizzazione del materiale attivo durante i primi cicli.

Dopo la fase iniziale si osserva una stabilizzazione della capacità gravimetrica che si assesta intorno a valori di 145 mAh/g.

Con l'aumentare del numero di cicli si osserva un aumento dei valori di capacità, la quale rimane comunque decisamente bassa per avere un'applicazione pratica nelle batterie a ioni litio. Questo trend crescente potrebbe essere dovuto ai mesi estivi in cui la batteria si è trovata in test. Infatti, con l'aumento della temperatura ambiente e con il fatto che i test non avvengono in ambiente termostato, è normale che vi sia un aumento delle prestazioni delle batterie.

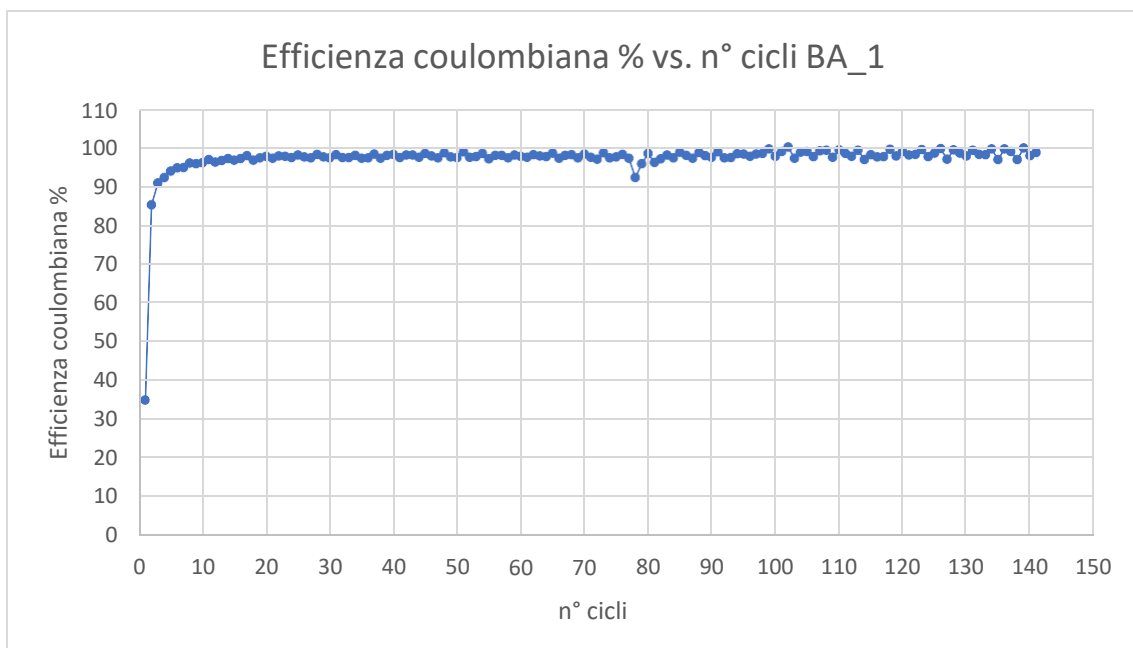


Figura 48) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria BA_1.

I primi cicli di test delle batterie a ioni litio sono sempre caratterizzati da bassi valori di efficienza coulombiana (figura 48). Ci sono due motivi principali per spiegare questo fenomeno:

- Formazione della SEI: l'interfaccia solido elettrolita si forma sempre durante i primi cicli di vita della batteria, questo strato è di fondamentale importanza per garantire il corretto funzionamento delle LIBs. Questa interfaccia garantisce la formazione di canali di trasporto preferenziali di ioni litio, andando a diminuire la difficoltà nella diffusione di intercalazione degli ioni litio e quindi aumentando l'efficienza dei cicli. In seguito a molti cicli la SEI si deteriora andando a far gradualmente diminuire le proprietà della batteria. Nella sua formazione tende ad intrappolare in modo irreversibile gli ioni litio, andando quindi a sottrarli dal processo di carica e scarica, questo è uno dei motivi per cui si ha un basso valore di efficienza nei primi cicli.

- Anodo ibrido hard carbon/grafite: avere una componente importante amorfa fa sì che una parte del litio venga sequestrata irreversibilmente da parte della componente disordinata dell'elettrodo. Un sistema hard carbon può portare fino alla sottrazione irreversibile del 30%^[66] del litio disponibile durante il processo (avendo a che fare con un elettrodo a base di litio metallico non è un grosso problema). Tutto ciò porta, durante i primi cicli, ad una scarsa efficienza.
- Presenza di ossidi: gli ossidi (inclusa la silice) hanno un ruolo negativo nelle LIBs, sequestrando irreversibilmente il litio durante la prima carica del materiale carbonioso.

Tutti questi fattori sono comuni alle batterie testate, e sono valide ragioni per cui le capacità non risultano essere elevatissime e le efficienze coulombiane risultano basse nei primi cicli di vita delle batterie.

Dopo i primi cicli, l'efficienza coulombiana si stabilizza attorno al 100%, con fluttuazioni minime che indicano un'ottima efficienza nella gestione della carica e scarica della batteria. Questo è indice di batterie che operano in condizioni ottimali e indica l'assenza di perdite di carica nei processi di carica/scarica.

Analisi della batteria BA_2

Tabella 9) Parametri di test della batteria BA_2.

Data inizio test	31/05/2024	
Tempo di rispo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,011 mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	0,63 mg-	

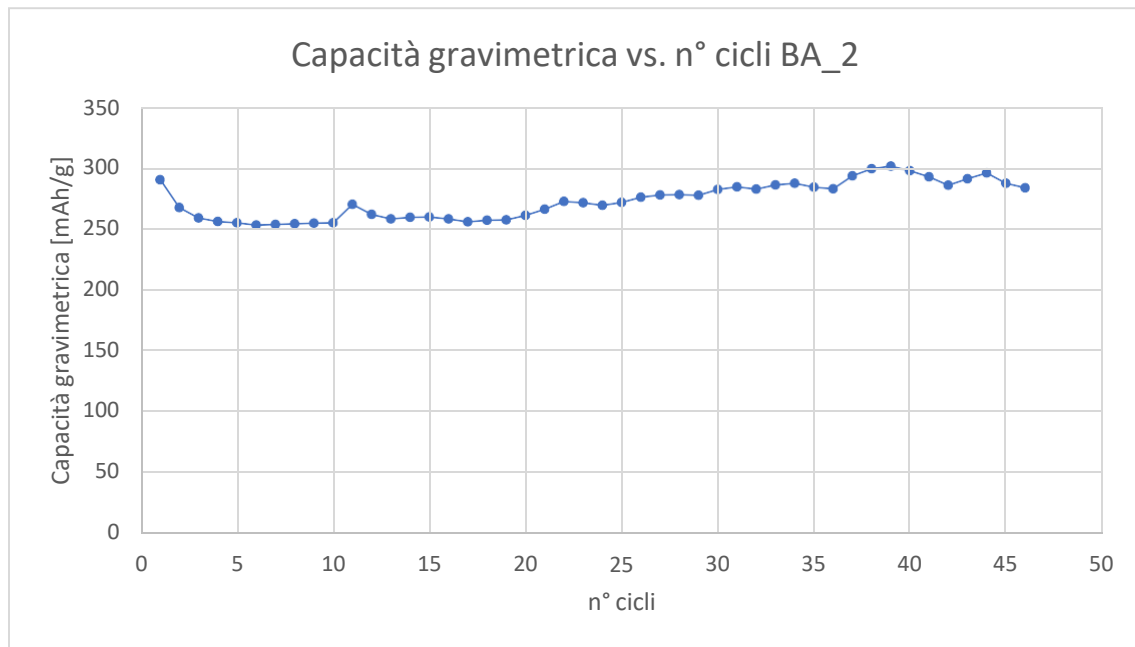


Figura 49) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria BA_2.

Nella fase iniziale si osserva un calo significativo della capacità gravimetrica (figura 49), che passa da 300 mAh/g a 250 mAh/g. Questo comportamento iniziale è simile a quello presentato da altre batterie a ioni litio, dove nei primi cicli si trova sempre l'influenza della SEI e una stabilizzazione del materiale attivo.

Dopo il calo iniziale, la capacità gravimetrica si stabilizza attorno a 250-260 mAh/g per circa 20 cicli, con qualche leggera oscillazione. Questa fase nel complesso riflette comunque una buona stabilizzazione delle prestazioni della batteria, senza variazioni significative.

Intorno al ciclo 30, si nota un leggero aumento che raggiunge valori superiori ai 270 mAh/g. Questa crescita potrebbe essere legata a fenomeni di attivazione del materiale elettrodico o a condizioni specifiche di utilizzo, come un miglioramento della conduttività o una redistribuzione dell'elettrolita.

Infine, dopo il quarantesimo ciclo, la capacità mostra un lieve declino scendendo verso valori di 250 mAh/g. In questo caso si pensa che la motivazione possa essere correlata ad un inizio di un processo di degradazione della batteria, nonostante la diminuzione sia comunque lieve.

In conclusione, il primo incremento osservato potrebbe essere interpretato come un effetto temporaneo, mentre il calo finale come un lieve degrado.

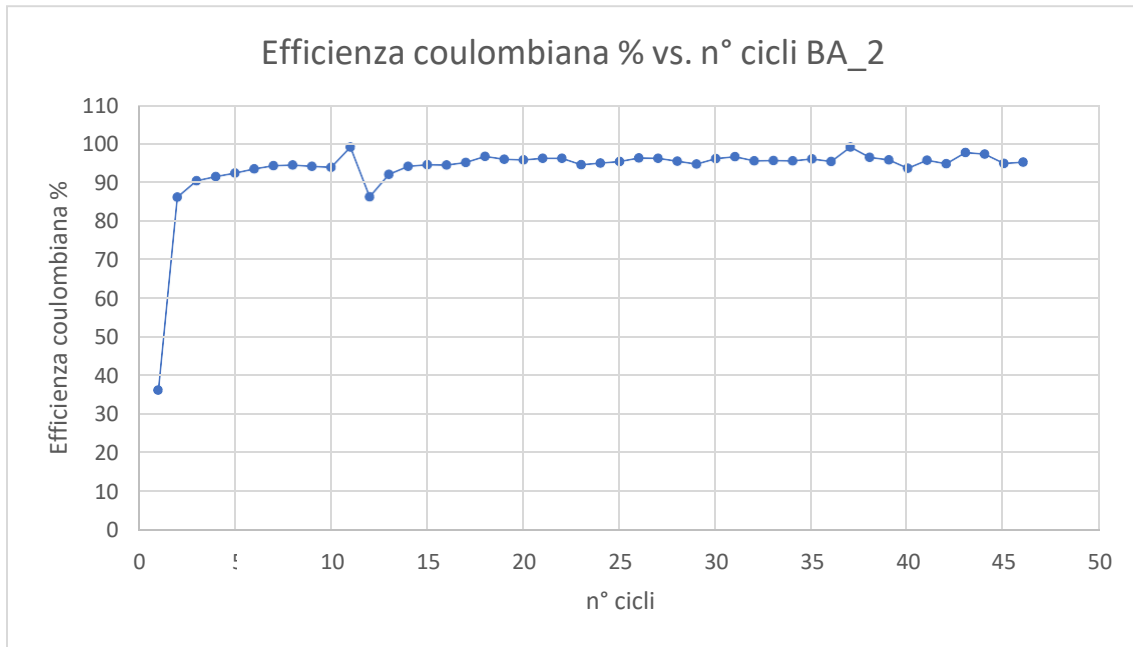


Figura 50) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria BA_2.

Inizialmente nei primi cicli l'efficienza coulombiana parte da un valore piuttosto basso, intorno al 40%, e aumenta rapidamente durante i primi cicli, raggiungendo valori vicini al 90% già nei primi 5 cicli. Questo comportamento osservato può essere indicatore di una fase di “assestamento” della batteria, dove logicamente l'efficienza migliora man mano che il sistema raggiunge la stabilità (figura 50).

Dopo il primo rapido aumento iniziale, l'efficienza si stabilizza intorno al 95-100% per il resto dei cicli, con piccole fluttuazioni. Questo significa che la batteria mantiene una buona efficienza durante i cicli con un'ottima conservazione della carica.

Si può osservare come ci sia una significativa fluttuazione dell'efficienza per i cicli 11 e 12, dove scende al di sotto del 90%, per poi risalire immediatamente. Questa variazione è infatti legata al ciclo 11 in cui si è avuto un aumento di capacità (figura 49) che ha portato ad un incremento dell'efficienza. Contrariamente per il ciclo 12 si osserva un ritorno a valori di capacità leggermente più bassi, evidentemente accompagnati da un processo di scarica più efficiente che ha portato ad una diminuzione importante dei valori di efficienza.

Analisi della batteria BA_3

Tabella 10) Parametri di test della batteria BA_3

Data inizio test	1/03/2024	
Tempo di rispo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,008mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	0,46 mg	

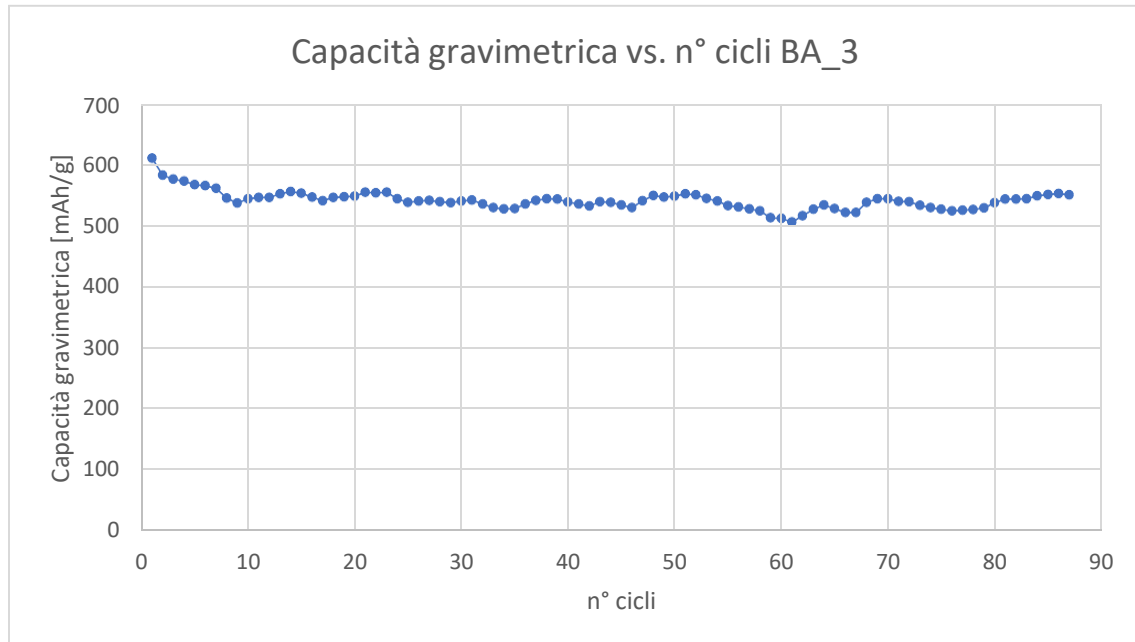


Figura 51) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria BA_3.

Come è evidenziato in figura 51, nei primi cicli, la capacità gravimetrica ha dei valori estremamente elevati, intorno ai 600 mAh/g, ma, nei cicli successivi si nota poi una progressiva riduzione di tale valore fino a stabilizzarsi intorno ai 550 mAh/g nei primi 15 cicli. Questo andamento riscontrato nella fase iniziale può essere dovuto ad una fase di adattamento del materiale.

Dopo i primi cicli l'andamento mostra una fase di relativa stabilità dove si riscontrano alcune fluttuazioni intorno ai 520-550 mAh/g, la batteria riesce quindi a mantenere valori di capacità quasi costanti durante il resto dei cicli.

Questa batteria mostra valori di capacità che sono decisamente elevati, in particolare, tenendo conto che un materiale *hard carbon* ha valori di capacità compresi tra i 250 e i 350 mAh/g (in funzione della sua porzione cristallina). Aver ottenuto dei valori così elevati potrebbe essere indice della presenza di elementi e strutture che possano incrementare la capacità gravimetrica del materiale. Alcuni esempi

potrebbero essere la presenza di silicio (naturalmente presente nella pianta) e la presenza di strutture più aperte come *nano onions*.

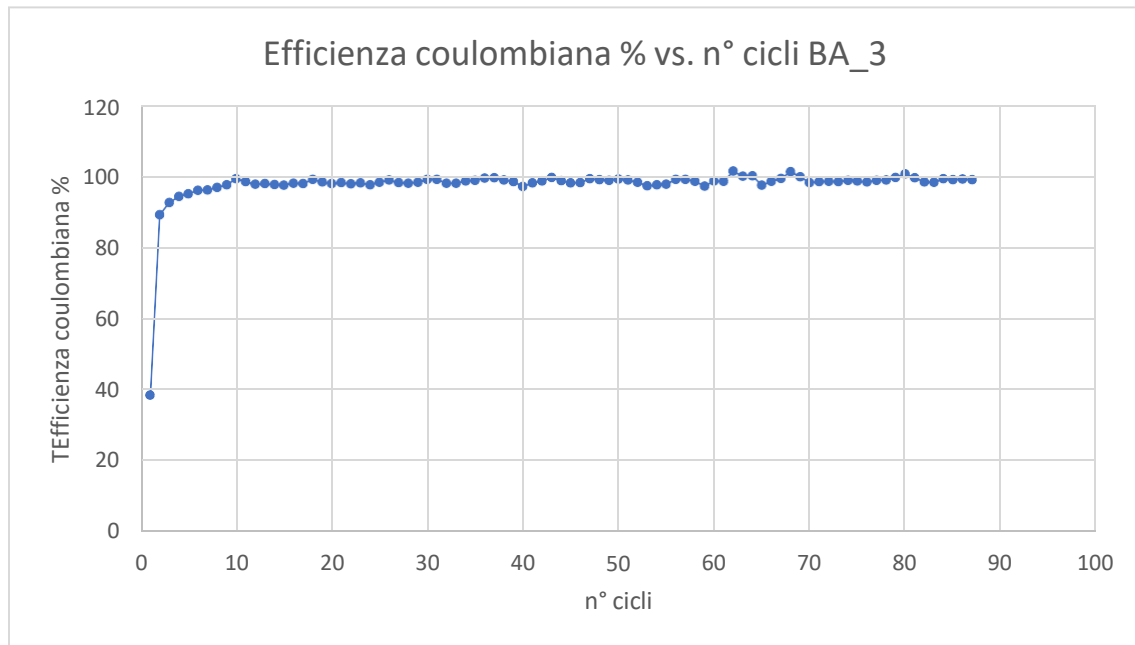


Figura 52) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria BA_3.

Nei primi cicli si osserva un rapido aumento dell'efficienza coulombiana, il valore iniziale è piuttosto basso ma sale rapidamente nei primi 10 cicli, oltre il 95% (figura 52).

Dopo questo aumento iniziale, l'efficienza coulombiana si stabilizza su un valore vicino al 100%, indice che quasi tutta la carica immagazzinata durante la fase di carica viene restituita durante la scarica, il che senza ombra di dubbio indica un buon stato di salute della batteria.

Come nei casi precedenti sono presenti piccole fluttuazioni, ma in questo caso risultano essere davvero minime, non influenzando le prestazioni generali della batteria, in quanto possono essere dovute esclusivamente a piccole variazioni del processo elettrochimico.

L'efficienza coulombiana prossima al 100% conferma l'eccezionale funzionamento di questa batteria, non è semplice attribuire i valori così elevanti di capacità e stabilità di questo sistema. Si suppone che, oltre all'eventuale presenza di elementi utili, lo *slurry* potesse essere più omogeneo così come la deposizione manuale dell'elettrodo migliore (più sottile).

Le tre batterie presentano un comportamento capacitivo caratterizzato da una scarsa riproducibilità. La batteria BA_1 ha un valore medio di capacità di 150 mAh/g ovvero il 50% più bassa dei valori di letteratura (considerando il valore medio tra 250-350 mAh/g). La semi-cella BA_2 ha un valore medio di capacità gravimetrica di 275 mAh/g, questo dato è in linea con i sistemi *hard carbon*. La BA_3 ha

un valore medio di capacità gravimetrica di 540 mAh/g, ovvero l'80% più alto rispetto a quello medio teorico considerato.

L'andamento della prima batteria può essere attribuito con sicurezza ad un assemblaggio non ottimale, e anche ad una deposizione dell'elettrodo non omogenea, entrambe operazioni manuali, che ne hanno condizionato il funzionamento.

Per quanto riguarda le altre due batterie la differenza riscontrata a livello di capacità gravimetrica è correlabile alla differenza di materiale attivo nei due elettrodi (per BA_2= 0,63 mg; per BA_3= 0,46 mg). La differenza di materiale attivo è traducibile in un diverso spessore dell'elettrodo, maggiore è la quantità di materiale, maggiore sarà il suo spessore. Anche considerando un elettrodo con un quantitativo di materiale attivo differente, il volume esposto all'intercalazione degli ioni litio rimane circa costante. La quantità di grafite in eccesso si traduce in una resistenza interna che ostacola il moto di diffusione degli elettroni e del litio. Questo implica che: anodi con uno spessore maggiore saranno associati a valori inferiori di capacità gravimetrica nonostante appartengano allo stesso sistema.

3.5.2 Analisi delle batterie PE

In questa sezione sono riportati tutti i test elettrochimici per le batterie preparate con la grafite PE_1000_BM_doppio.

Tutte le batterie prima di iniziare il processo di carica sono state sottoposte ad un periodo di riposo di 8,5 h in modo tale che la tensione del sistema si stabilizzasse e che l'elettrolita impregnasse al meglio il sistema. Questa accortezza permette di avere una migliore riproducibilità nei test elettrochimici effettuati.

Analisi della batteria PE_1

Tabella 11) Parametri di test della batteria PE_1

Data inizio test	19/01/2024	
Tempo di riposo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,023 mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	1,34 mg	

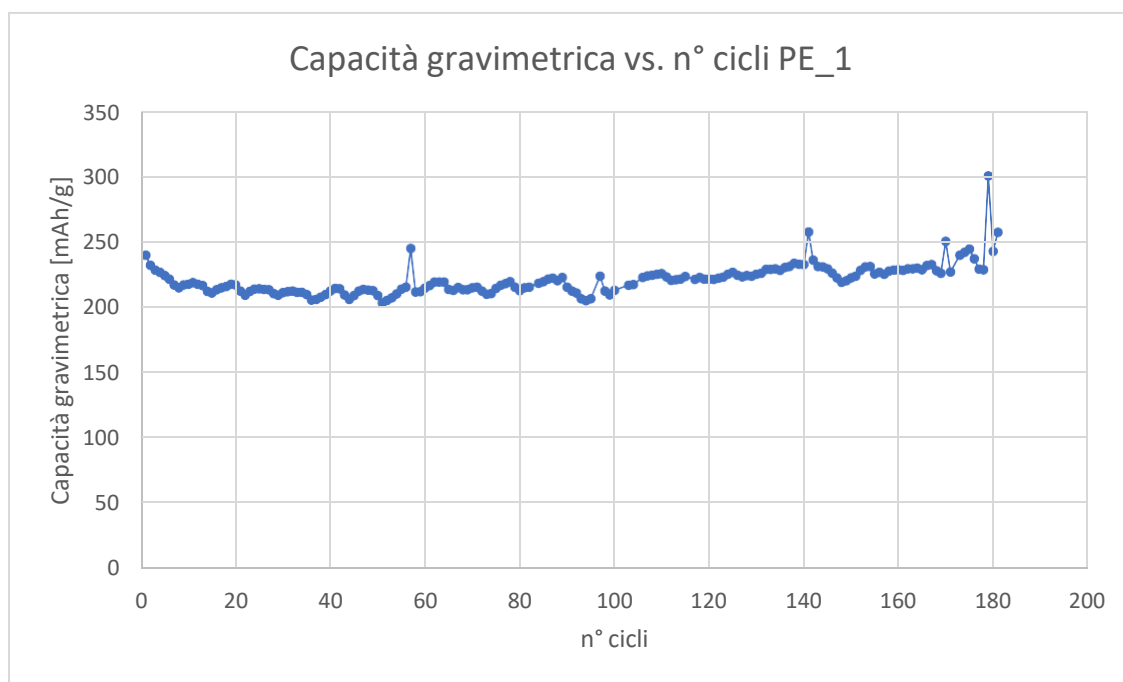


Figura 53) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria PE_1.

Nelle prime fasi di test la capacità gravimetrica si stabilizza intorno ai 200-220 mAh/g dopo un breve periodo di assestamento, questo comportamento è abbastanza normale per le prime fasi di test della batteria. Dopo il primo assestamento, la capacità gravimetrica si mantiene relativamente stabile, con lievi fluttuazioni intorno ai 200 mAh/g fino al ciclo 150. Tuttavia, in questa fase, si osservano dei

picchi isolati (*spikes*, figura 53), come quelli presenti intorno al ciclo 60, 100 e 130, dove la capacità gravimetrica ha dei massimi relativi attribuibili a degli eventi aleatori.

Dopo il ciclo 150, l'andamento mostra una serie di fluttuazioni molto più accentuate, si riportano di seguito in maniera più approfondita quelle che si pensa possano essere le ipotesi più accreditate:

- Formazione e crescita della SEI (Solid Electrolyte Interphase).
- Dissoluzione del litio e deposizione irregolare: durante la ciclazione, potrebbe non essere depositato in maniera uniforme, portando ad una variazione della quantità di litio che realmente risulta essere disponibile per le reazioni elettrochimiche. Questo può portare a delle fluttuazioni tipiche, come quelle osservate in questo andamento. Solitamente questo fenomeno avviene nei cicli più avanzati a causa del deterioramento della superficie dell'elettrodo.
- La deposizione non omogenea del litio metallico: nelle semi-celle con litio metallico, alcuni dei problemi principali sono la dendritizzazione o la formazione di depositi di litio durante i cicli di carica e scarica. La deposizione del litio può presentare delle disomogeneità e questo può portare a dendriti o depositi che occupano volume sulla superficie attiva disponibile. Questo comporta che alcune aree dell'elettrodo potrebbero non essere completamente utilizzate causando una diminuzione della capacità (quando il litio si deposita in maniera irregolare) ma anche aumenti improvvisi (quando parte del litio depositato diventa nuovamente disponibile).
- Contatto fra gli elettrodi instabile: nelle semi-celle, ciò che risulta fondamentale per una buona capacità gravimetrica è un buon contatto fra l'elettrodo di grafite e il litio metallico. Tuttavia, questo contatto, con il passare dei cicli, potrebbe subire delle variazioni a causa di diversi fenomeni, tra cui l'espansione volumetrica dell'elettrodo di grafite o crescita di dendriti di litio. La variazione della stabilità di contatto può portare a delle fluttuazioni della capacità come quelle osservate nel nostro andamento.

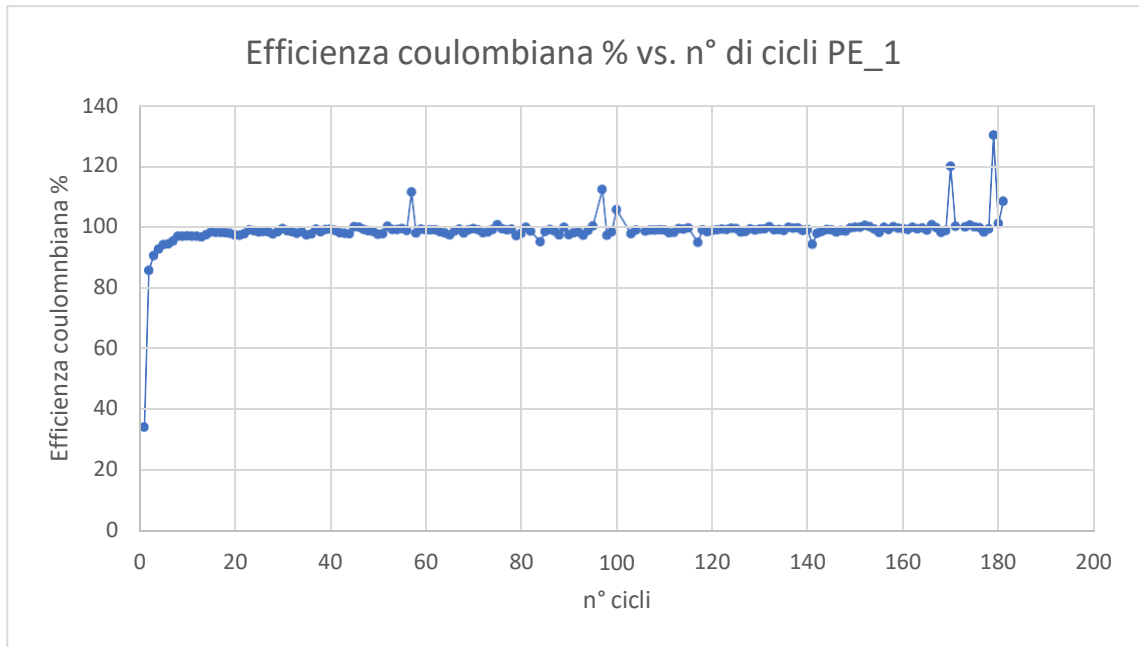


Figura 54) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria PE_1.

Nei primi 10 cicli l'efficienza aumenta rapidamente da un valore iniziale molto basso fino a stabilizzarsi vicino al 100% (figura 54). Questo testimonia che dopo la formazione della SEI la batteria ha raggiunto un comportamento ciclico stabile; quindi, che quasi tutto il litio depositato durante la carica viene rimosso efficacemente durante la scarica, senza perdite rilevanti.

Come nei precedenti casi riscontriamo fluttuazioni minime e anomalie tra i cicli 100 e 130 e poi vicino al ciclo 180, questi valori potrebbero essere giustificati con le motivazioni viste in precedenza.

Invece, per quanto riguarda le fluttuazioni finali più marcate, queste potrebbero essere un segnale che la cella sta cominciando a deteriorarsi, mediante processi di dissoluzione o deposizione del litio metallico. Quindi sostanzialmente questo potrebbe rappresentare un inizio di instabilità della batteria.

È importante notare che gli *spikes* hanno ripercussione sul grafico e i valori della CE, ma non risultano assolutamente significativi in quanto eventi casuali scarsamente interpretabili.

Tabella 12) Parametri di test della batteria PE_2

Data inizio test	19/01/2024	
Tempo di riposo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,031 mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	1,76 mg	

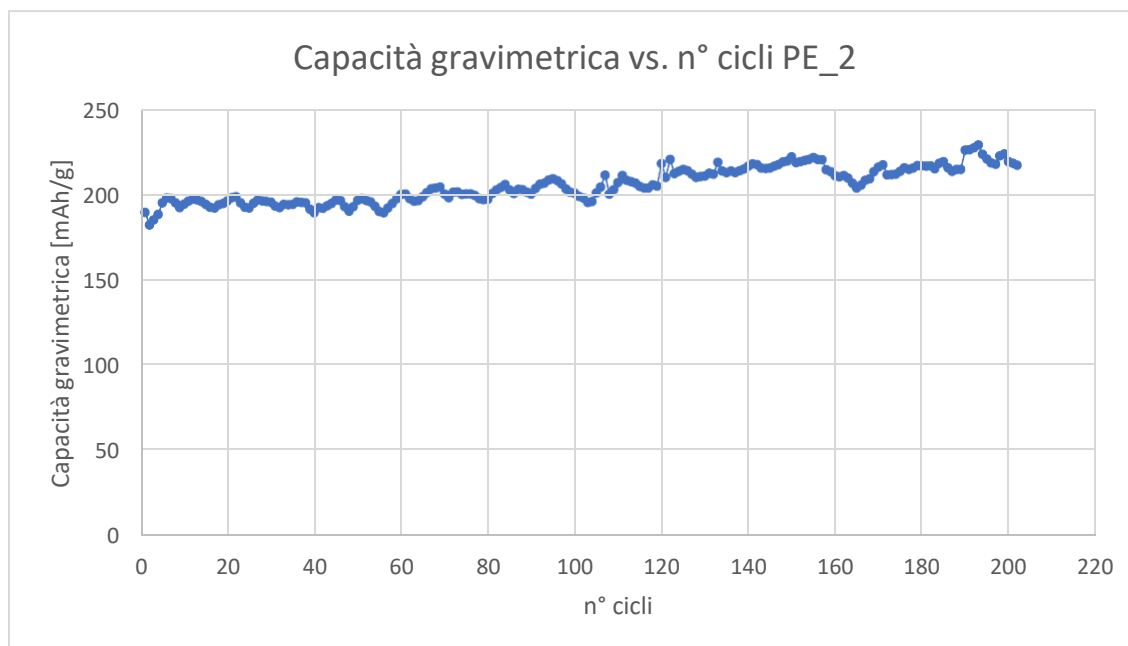


Figura 55) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria PE_2.

Dopo i primi cicli, la capacità rimane relativamente stabile, con lievi fluttuazioni. Dopo circa 100 cicli si osserva un lieve aumento della capacità gravimetrica con valori che si spingono oltre i 200 mAh/g, questo potrebbe essere dovuto ad un migliore accesso agli interstizi del materiale o ad un miglioramento dell'efficienza del SEI.

Dopo i 150 cicli la capacità continua a mostrare un andamento crescente, sempre con qualche oscillazione, questo potrebbe indicare cambiamenti locali nel comportamento dell'elettrodo.

Si noti che l'aumento di capacità dopo un lungo numero di cicli è raro e quindi molto interessante, perché è indicativo di un miglioramento delle prestazioni nel tempo, piuttosto che un degrado, come è più comune riscontrare (figura 55).

Si sono fatte alcune ipotesi su un simile comportamento:

- Accesso a nuovi siti di intercalazione: l'elettrodo ibrido hard carbon/grafite possiede diversi siti di intercalazione per il litio. Con il progredire dei cicli, l'elettrodo si stabilizza migliorando l'accesso ai suddetti siti. Inizialmente può accadere che non tutti i canali di intercalazione siano facilmente accessibili e che con il tempo le microstrutture potrebbero modificarsi permettendo al litio di penetrare a fondo nei pori o nei difetti strutturali che prima risultavano inaccessibili.
- Effetto della polarizzazione: un altro fattore che potrebbe contribuire ad incrementare la capacità gravimetrica durante i cicli di carica e scarica è una riduzione della polarizzazione. La polarizzazione può essere causata da diversi fenomeni quali la crescita della SEI, la resistenza interna. Può capitare che però questi fenomeni si riducano con il passare del tempo, e questo potrebbe portare ad un miglior trasferimento degli ioni, il che ovviamente porta ad una maggiore capacità.
- Incorporazione del litio nell'elettrodo: l'*hard carbon* è un materiale che possiede una struttura porosa e, all'interno di questi pori, gli ioni litio possono essere stoccati. All'inizio del processo questi pori però potrebbero non essere immediatamente disponibili, a mano a mano che l'elettrodo viene "ciclato", però, il litio viene stoccato sempre in maggior quantità dentro le suddette cavità. È possibile con il progredire dei cicli che questa quantità di litio stoccata possa tornare disponibile nel processo di carica e scarica. Di conseguenza, questo aumenta la capacità gravimetrica al passare del tempo.

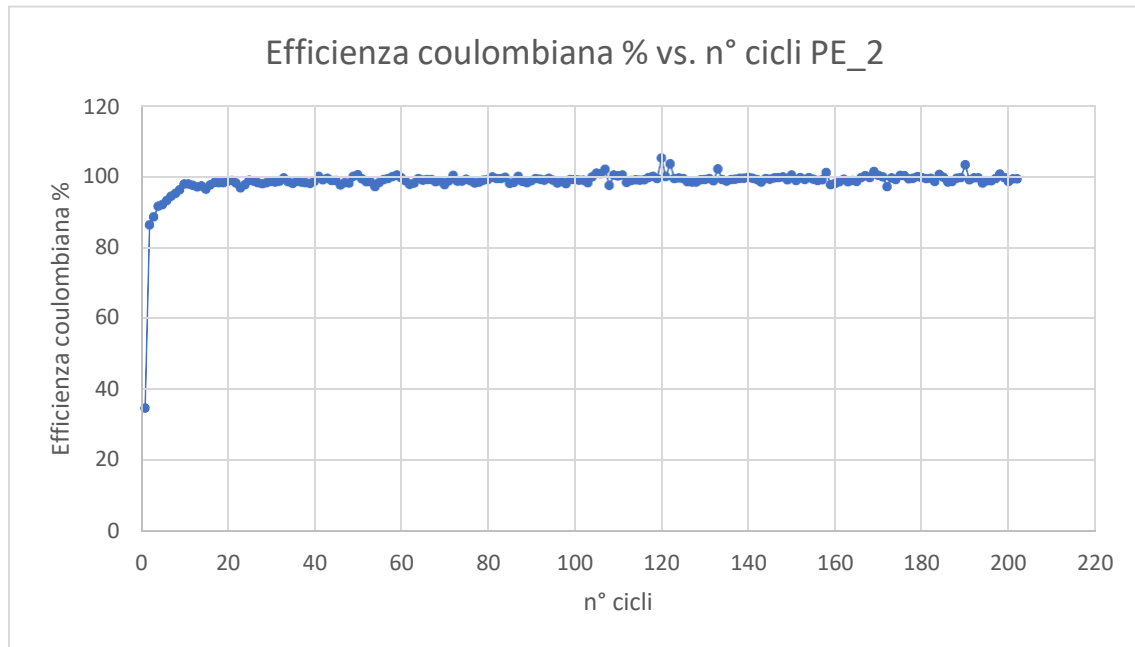


Figura 56) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria PE_2.

Nei primi cicli, l'efficienza coulombiana parte da un valore piuttosto basso (40% circa) e successivamente aumenta all'aumentare del numero di cicli, che, come abbiamo già visto, è un comportamento tipico nelle prime fasi di vita delle semi-celle (figura 56).

Dopo i primi 10-15 cicli l'efficienza si stabilizza intorno al 98-100%. Un'efficienza coulombiana così alta implica che le perdite dovute ad effetti collaterali siano trascurabili. Si osserva una buona costanza nel tempo sul lungo numero di cicli (fino a 200).

Analisi della batteria PE_3

Tabella 13) Parametri di test della batteria PE_3

Data inizio test	19/04/24	
Tempo di riposo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,027 mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	1,54 mg,	

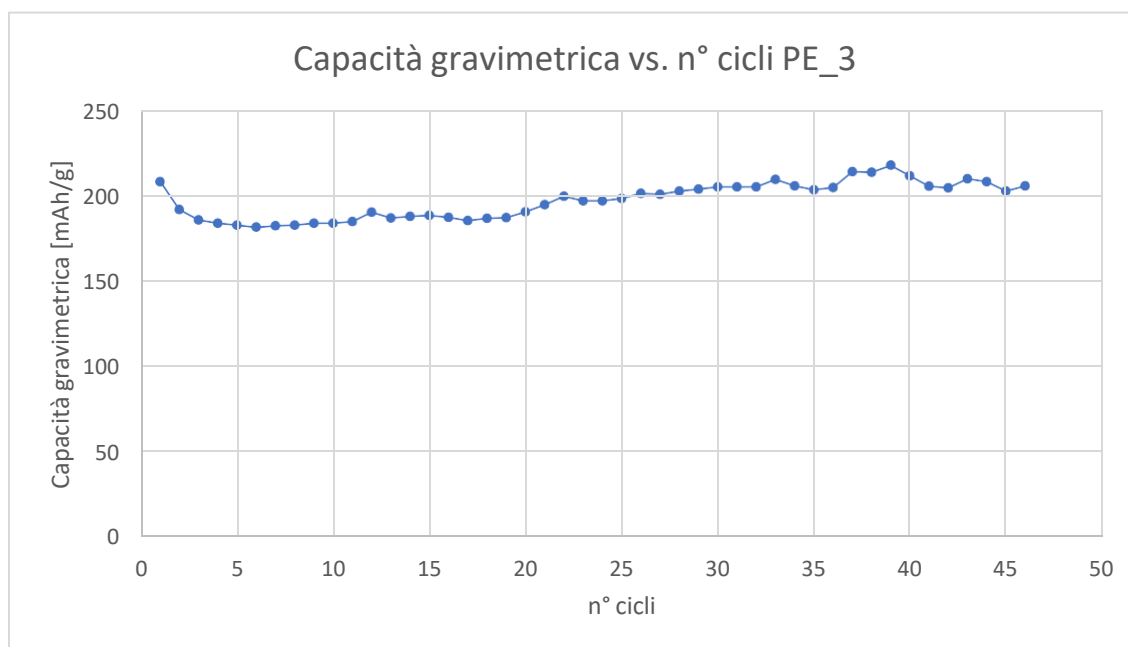


Figura 57) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria PE_3.

Già nei primi cicli la capacità gravimetrica è intorno ai 200 mAh/g. Questo comportamento è tipico in elettrodi ibridi di questo tipo vista l'intermedia capacità di immagazzinamento del litio, soprattutto nella fase iniziale.

Dopo i primi dieci cicli la capacità gravimetrica subisce una leggera diminuzione probabilmente a causa della contemporanea formazione della SEI, il che comporta una iniziale consumo di litio al quale corrisponde appunto ad una diminuzione della capacità gravimetrica.

Successivamente, dopo i primi 10 cicli, si ha una stabilizzazione, attorno ai 180-200 mAh/g, seppur con piccole fluttuazioni.

Verso la fine, dopo 35-40 cicli, osserviamo nuovamente un aumento di capacità, al quale possiamo associare le giustificazioni viste in precedenza (figura 57).

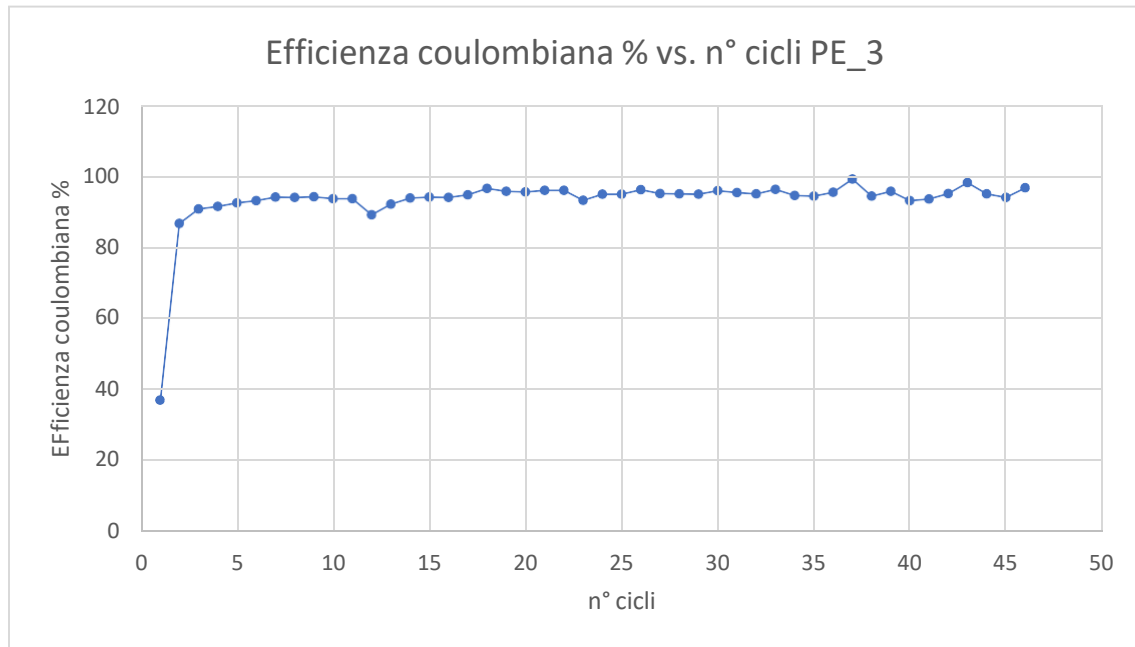


Figura 58) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria PE_3.

Come riportato in figura 58, in questo caso si ha un basso valore iniziale di efficienza coulombiana e successivamente un rapido aumento oltre il 90%. A differenza delle altre semi-celle analizzate in precedenza, in questo caso i valori dell'efficienza non sono molto buoni, in quanto si possono definire tali quando superano il 97-98%. In questo caso si è ipotizzato che la spiegazione di questo fenomeno potesse essere correlata in parte anche alla costruzione manuale della cella.

Le motivazioni di questo andamento non soddisfacente di efficienza coulombiana si attribuiscono a:

- Contaminazione durante l'assemblaggio della batteria: le contaminazioni possono essere correlate a umidità e altre specie, che possono dare reazione con il litio metallico o con l'elettrolita, portando al loro deterioramento. Questo fenomeno porta alla conseguente diminuzione dell'efficienza coulombiana. Si noti che anche piccole quantità di contaminanti possono portare ad una significativa riduzione delle prestazioni della cella.
- Assemblaggio e sigillatura: essendo la semi-cella costruita manualmente potrebbe presentare sicuramente piccole variazioni relative al posizionamento dei diversi componenti, oppure sigillature meno efficienti e precise. Questo potrebbe influenzare il contatto fra i diversi elettrodi riducendo eventualmente l'efficienza della cella.
- Peggior SEI: in una cella assemblata manualmente ci può essere una maggiore probabilità che la SEI non si formi in maniera uniforme sugli elettrodi, portando ad una maggiore perdita di litio e, complessivamente, ad una riduzione dell'efficienza.

- Problemi nella deposizione dello *slurry*: la deposizione manuale dello *slurry* rappresenta sicuramente uno step a cui possono essere associate diverse disomogeneità degli elettrodi finali, che a loro volta influiscono sul contatto con il litio metallico e quindi sull'efficienza complessiva. Queste disomogeneità possono anche essere in termini di spessore degli elettrodi sulla stessa striscia di materiale depositato.

I valori medi di capacità gravimetrica per queste semi-celle sono tendenzialmente bassi: PE_1=220 mAh/g, PE_2= 205 mAh/g, PE_3= 200 mAh/g. La riproducibilità è sicuramente la migliore vista fino ad ora, sicuramente i tre valori dei materiali attivi (rispettivamente 1,34 mg, 1,76 mg, 1,54 mg) molto alti hanno inficiato le prestazioni di questa famiglia di batterie.

Per i sistemi PE si può notare come la quantità di materiale attivo sia tendenzialmente maggiore rispetto alle altre semi-celle, avere più materiale attivo implica avere uno spessore medio dell'elettrodo maggiore. Questa grossa quantità di materiale è sicuramente dovuta ad una mal preparazione dello *slurry* che ha portato ad una scarsa dispersione delle polveri che sono rimaste agglomerate durante la fase di deposizione sul collettore di rame. Con uno spessore elevato può succedere che solo la superficie e una piccola parte dello spessore dell'anodo siano attivi al processo di intercalazione, in quanto più risulta essere spesso il materiale meno è probabile la diffusione degli ioni litio al suo interno. In questo modo si ha un anodo che non risulta attivo in tutto il suo spessore e che provoca una resistenza nel moto delle cariche significativa.

Nel complesso si può sempre affermare che una batteria prodotta manualmente, rispetto a quelle prodotte industrialmente, presenterà un'efficienza peggiore.

3.5.3 Analisi delle batterie PJ

In questa sezione sono riportati tutti i test elettrochimici per le batterie preparate con la grafite PE_1000_BM_doppio.

Tutte le batterie prima di iniziare il processo di carica sono state sottoposte ad un periodo di riposo di 8,5 h in modo tale che la tensione del sistema si stabilizzasse e che l'elettrolita impregnasse al meglio il sistema. Questa accortezza permette di avere migliore riproducibilità nei test elettrochimici effettuati.

Analisi della batteria PJ_1

Tabella 14) Parametri di test della batteria PJ_1

Data inizio test	22/03/2024	
Tempo di riposo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,020 mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	1,17 mg	

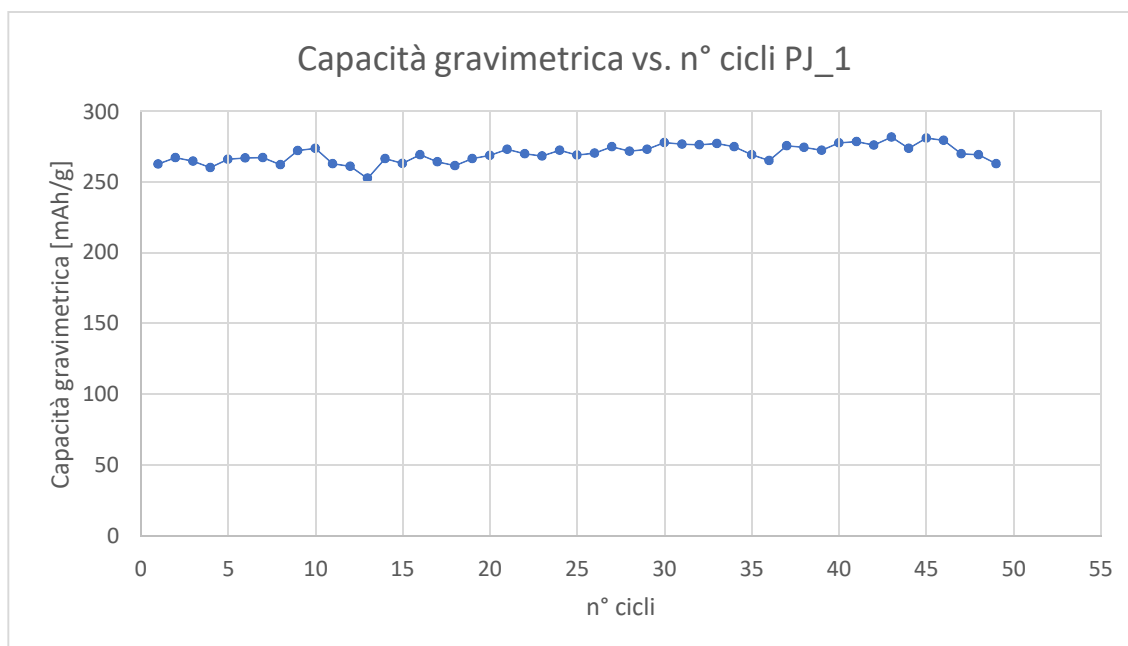


Figura 59) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria PJ_1.

Guardando l'andamento della capacità gravimetrica riportato in figura 59, possiamo osservare una complessiva stabilità, nel corso dei diversi cicli, con valori intorno ai 250 mAh/g, che risulta essere un valore in linea con il range teorico dei sistemi hard carbon.

Si ha sempre la presenza, come nei casi precedenti, di lievi fluttuazioni, tipiche di questi sistemi.

Verso la fine, si osserva un leggero calo della capacità che potrebbe essere associato ai fenomeni già ampiamente discussi in precedenza. Anche se il calo non è troppo marcato dopo i 50 cicli, questo potrebbe essere comunque indicativo di una leggera instabilità a lungo termine, tipica delle semi-celle con elettrodi di litio metallico.

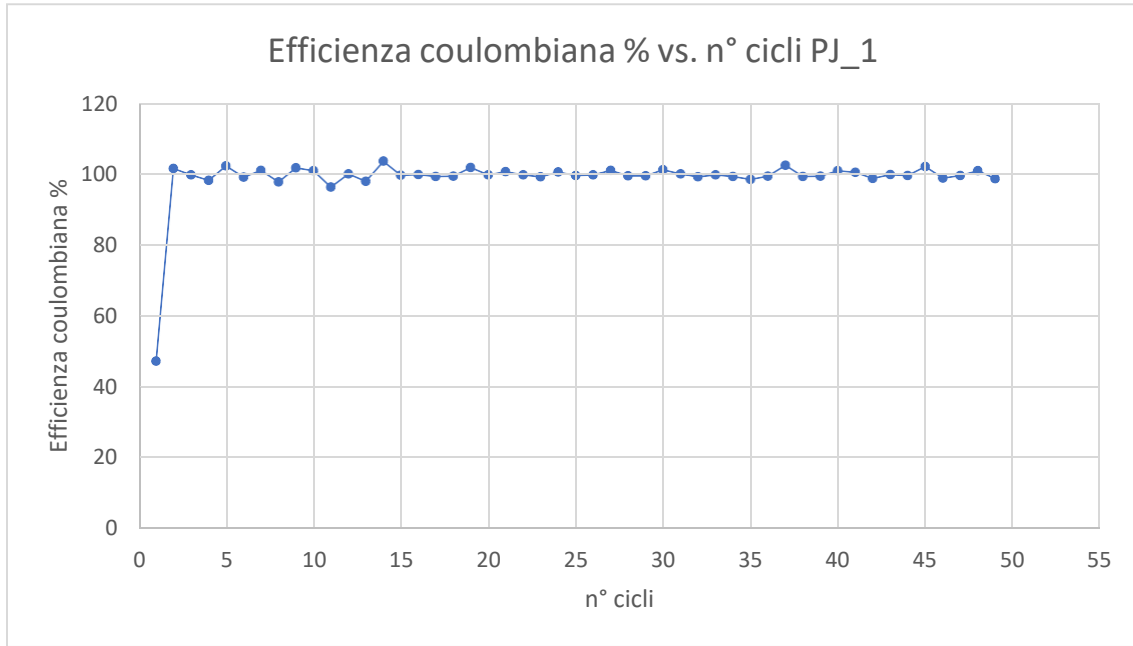


Figura 60) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria PJ_1

Inizialmente si osserva che l'efficienza coulombiana ha dei valori bassi, intorno al 50%, successivamente sale rapidamente raggiungendo valori circa del 100% già del secondo ciclo, valori su cui si manterrà stabile per il resto del test (figura 60). Come già spiegato, questo comportamento indica che, una volta stabilizzatasi la SEI, il sistema in questione diventa molto efficiente.

Si ha sempre la presenza, come nei casi precedenti, di lievi fluttuazioni, tipiche di questi sistemi, ma l'efficienza si aggira sempre su valori del 100% per i successivi 50 cicli. Le oscillazioni non sono comunque sufficientemente rilevanti da influire significativamente sulle prestazioni della cella.

Questo sistema presenta quindi una buona reversibilità elettrochimica e, nonostante le piccole fluttuazioni presenta buone prospettive di durabilità nel tempo.

Tabella 15) Parametri di test della batteria PJ_2

Data inizio test	15/03/2024	
Tempo di rispo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,017mA	$C_{rate}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	0,98	

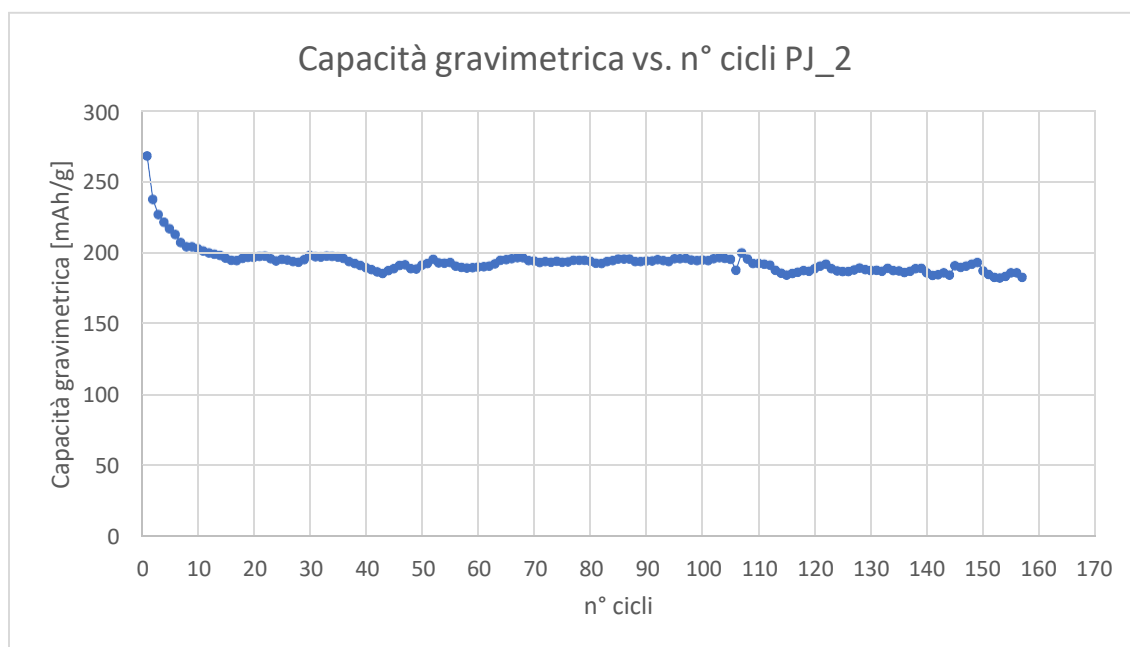


Figura 61) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria PJ_2.

Nei primi cicli la capacità scende rapidamente da 280 mAh/g a circa 200 mAh/g, questo calo iniziale nuovamente presenta un comportamento comune in questi sistemi, si era già notato nelle celle precedenti.

Dopo il calo iniziale, la capacità gravimetrica si stabilizza intorno ai 200 mAh/g, mantenendo un andamento costante per i seguenti 150 cicli (figura 61).

Nuovamente questo sistema presenta una capacità gravimetrica al di sotto del livello teorico del *hard carbon* di 250/352 mAh/g. Si riscontrano ancora una volta comportamenti classici come fluttuazioni (dopo i primi 100 cicli) e qualche leggera diminuzione che potrebbero essere sintomo di degrado.

Dopo la fase iniziale di calo, la stabilizzazione del sistema a circa 200 mAh/g è sicuramente una buona indicazione del comportamento del materiale.

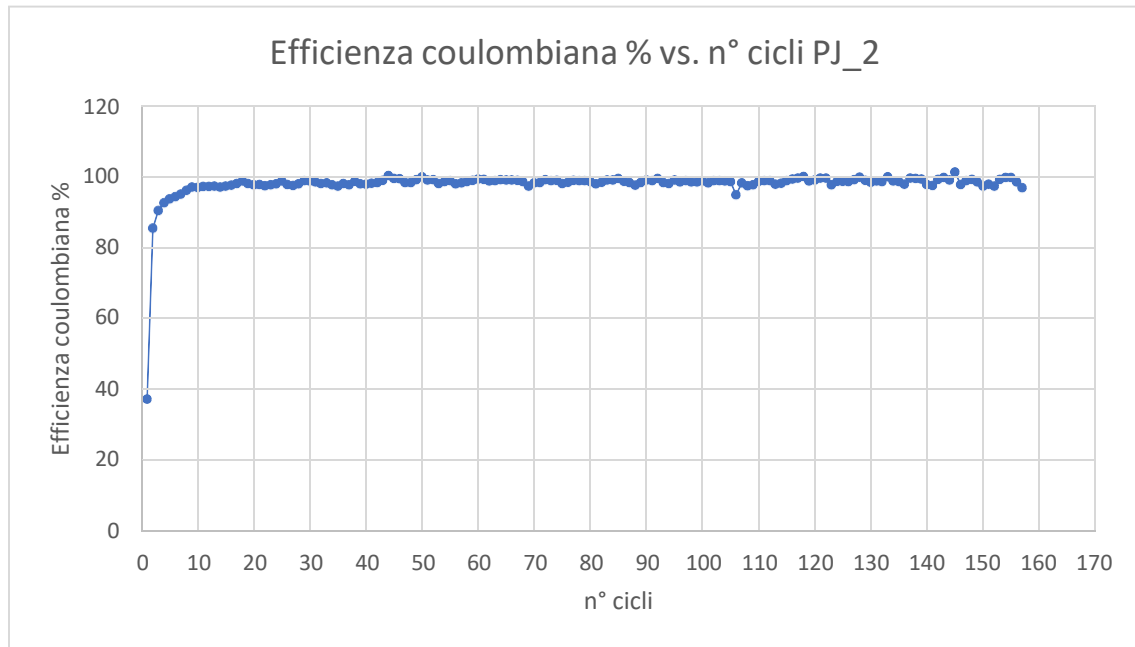


Figura 62) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria PJ_2

Nel primo ciclo l'efficienza coulombiana è piuttosto bassa, intorno al 40%, comportamento comune in questi sistemi. Dopo si nota il classico aumento rapido dell'efficienza coulombiana riscontrabile anche negli altri sistemi, raggiungendo valori intorno al 100% già dal quinto ciclo mantenendosi poi costante fino alla fine del test (figura 62).

Sono presenti le classiche lievi fluttuazioni ma queste variazioni non sono affatto un'anomalia grave e rientrano nelle normali oscillazioni sperimentali. La stabilità si osserva per oltre 150 cicli e questo sicuramente indica una buona efficienza.

Facendo una comparazione con il grafico della capacità gravimetrica, possiamo notare che nonostante la capacità tenda a stabilizzarsi su valori inferiori dopo i primi cicli, l'efficienza coulombiana rimane, invece, stabile. Quindi questo sicuramente indica che, anche se la capacità del sistema è limitata, l'efficienza rimane alta, indicando una buona reversibilità del processo di carica-scarica.

Tabella 16) Parametri di test della batteria PJ_3

Data inizio test	17/05/24	
Tempo di riposo pre carica/scarica	8 ore e 30 minuti	
Carica/scarica a corrente continua	0,010mA	$C_{rate_iniziale}: 0,05C$
Quantità di materiale attivo	0,59 mg	

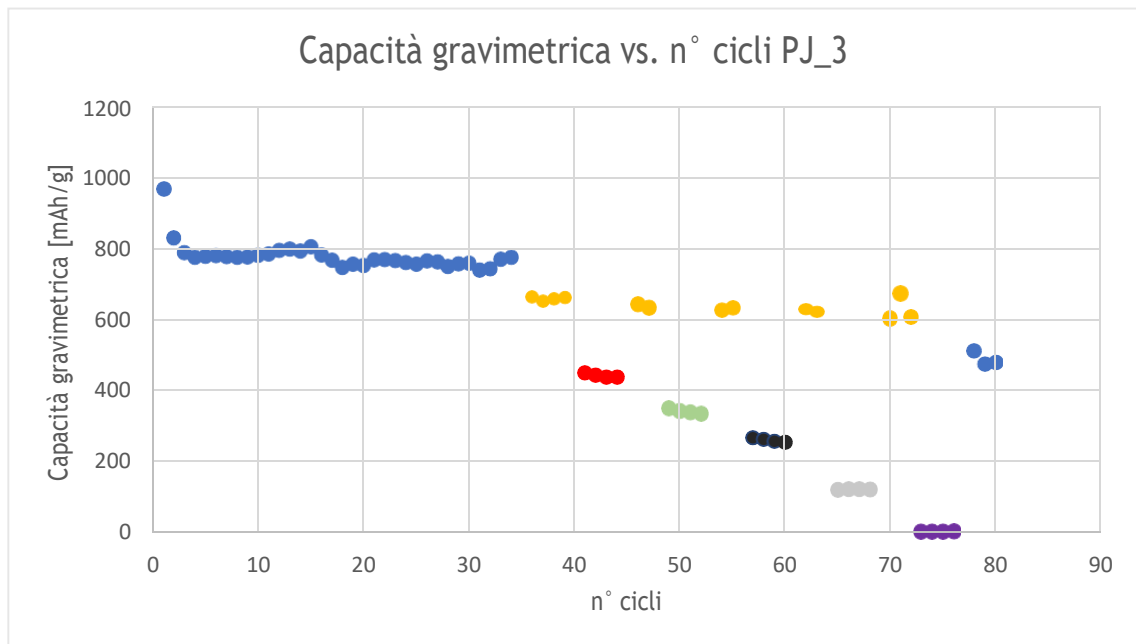


Figura 63) Andamento della capacità gravimetrica rispetto al numero di cicli della batteria PJ_3.

Questa batteria ha mostrato fin dai primi cicli una capacità fuori dal comune, che si assesta su valori medi intorno a 779 mAh/g, questo valore risulta essere decisamente elevato e probabilmente dovuto ad un assemblaggio ottimale della cella e ad una ipotetica maggiore concentrazione di elementi utili (Si) in questo elettrodo. La stabilità mostrata per i primi 34 cicli a 779 mAh/g ha portato ad effettuare un'analisi sotto stress della batteria. In particolare, si è deciso di aumentare di volta in volta il C_{rate} di carica e scarica (e quindi la corrente del processo). A seguito dei cicli a C_{rate} maggiore sono stati effettuati 2/3 cicli a 0,1C in modo tale da valutare la stabilità e la resilienza della batteria.

In Tabella 17 sono riassunti tutti i C_{rate} utilizzati durante questi cicli di carica e scarica, riportati con colori diversi in figura 63. Si può osservare come questa batteria mantenga valori di capacità superiori alla capacità teorica degli *hard carbon* (generalmente calcolata a 0,1C) anche a 2C.

L'aspetto più significativo per questa batteria risiede nella sua resilienza: in seguito ai cicli ad alta velocità è ritornata a valori medi di capacità superiori a 600 mAh/g (doppiamente maggiori della capacità teorica commerciale).

L'ultimo aspetto degno di nota è che dopo aver fatto 4 cicli a 10C, una velocità di stress estremamente elevata, è tornata a "ciclare" a 0,05C con valori di capacità intorno a 450 mAh/g.

Tabella 17) Variazione dei C_{rate} nel test della batteria PJ_3

Colore	C_{rate}	Tempo di carica/scarica corrispondente	Valore medio di capacità
Blue	0,05	1200 minuti	779 mAhg ⁻¹
Yellow	0,1C	300 minuti	630 mAhg ⁻¹
Red	0,5C	120 minuti	439mAhg ⁻¹
Green	1C	60 minuti	343 mAhg ⁻¹
Black	2C	30 minuti	261 mAhg ⁻¹
Grey	5C	15 minuti	115 mAhg ⁻¹
Purple	10C	6 minuti	4 mAhg ⁻¹

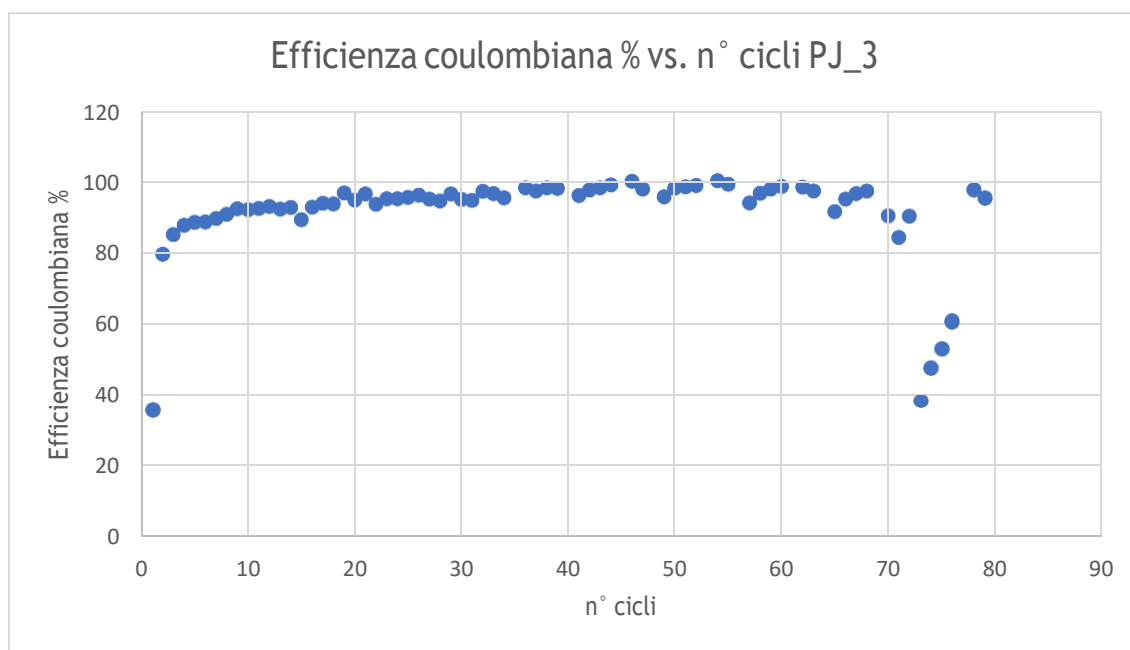


Figura 64) Andamento dell'efficienza coulombiana % rispetto al numero di cicli della batteria PJ_3.

L'andamento dell'efficienza coulombiana per questa batteria risulta chiaramente complesso (figura 64). Nei primi cicli, con la formazione della SEI ovviamente si hanno dei valori di efficienza molto bassi, in seguito questo valore sale fino ad assestarsi intorno al 100% a partire dal ciclo 21. È molto importante notare come nonostante i cambi repentini di velocità di carica e scarica (Tabella 17) le efficienze siano sempre ottime (superiori al 95%). I valori bassi in efficienza sono quelli attribuibili ai

cicli ad estrema velocità di carica e scarica. Quando si “cicla” a 5-10C, infatti, non si dà il tempo agli ioni litio di tornare reversibilmente da un elettrodo all’altro e questo si traduce, ovviamente, in valori di efficienza coulombiana molto bassi. L’aspetto positivo risiede nel fatto che in seguito ai cicli a 10C, ~~come~~ l’efficienza torna a valori prossimi al 100%, dimostrando una stabilità e resilienza della cella notevoli.

Queste tre batterie sembrano presentare nuovamente la scarsa riproducibilità che ha caratterizzato le batterie BA. I valori medi di capacità risultano essere: PJ_1= 270 mAh/g, PJ_2= 195 mAh/g, PJ_3= 779 mAh/g. per quanto riguarda la semi-cella PJ_2 vi sono, quasi sicuramente, problemi legati alla procedura manuale.

Per la PJ_1 si hanno dei valori perfettamente in linea con le matrici *hard carbon*. Il risultato stupefacente della semi-cella PJ_3 può essere attribuito alla bassa quantità di materiale attivo che essa presenta.

Per giustificare i diversi risultati ottenuti tra le tre specie di bambù è necessario introdurre i valori di concentrazione di silicio contenuti nei tre diversi precursori. Questi dati sono stati determinati dal gruppo di ricerca, grazie alle sue collaborazioni attive con la sezione di Chimica Analitica del Dipartimento di Chimica dell’Università Degli Studi di Genova.

Tabella 18) Valori in ppm della concentrazione di silicio nei tre diversi bambù.

Specie di bambù	Concentrazioni %
BA	2,0 ± 0,3 %
PE	1,9 ± 0,3 %
PJ	3,3 ± 0,2 %

Dalla tabella 18 è possibile notare come il PJ abbia un maggiore contenuto di silicio rispetto a BA e PE. Il fatto che il PE abbia il contenuto più basso di questo prezioso elemento permette di giustificare (oltre alla questione del materiale attivo) la sua scarsa capacità.

Il diverso contenuto di silicio tra PJ e BA permette di spiegare come mai l’elettrodo con minor quantità di materiale attivo (BA_3= 0,46 mg) presenti una capacità gravimetrica, seppur ottima, inferiore alla capacità gravimetrica di PJ_3 (materiale attivo = 0,56 mg). Il maggior contenuto di silicio del PJ, infatti, permette di giustificare questo comportamento.

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

I risultati ottenuti sono piuttosto promettenti per l'applicabilità dell'ibrido hard carbon/grafite, ottenuto da precursori vegetali, in batterie a ioni litio. Dallo studio condotto è stato possibile trarre le seguenti conclusioni:

1. Per quanto riguarda la sintesi, l'ottimizzazione della stessa ha portato a concludere che un trattamento termico a 500°C, seguito da uno a 1000°C permette di ottenere un ibrido *hard carbon/grafite* utilizzabile per le LIBs.
Successivamente, è stato necessario dover diminuire la granulometria delle particelle, tramite l'uso del *ball-miller*, che ha permesso di ottenere polveri con granulometria dai 2 ai 10 micron. Infine, la realizzazione di uno *slurry*, con le proporzioni proposte e un tempo di *stirring* di 24h ed una deposizione a 100 micron ha permesso di ottenere uno spessore di 40 micron, ottimale per gli elettrodi grafici.
2. Per quanto riguarda le caratterizzazioni è stato possibile trarre le seguenti conclusioni:
 - a. SEM-EDXS → si sono verificate la granulometria e l'omogeneità delle particelle ottenute, confermando che l'uso del *ball-miller* porti a vantaggi significativi per l'applicazione di queste polveri. Dalle analisi EDS si è ottenuta una stima semi quantitativa degli elementi (anche utili, come il Si) presenti nella matrice, i quali risultano essere presenti anche come ossidi.
 - b. TEM → si è confermata la presenza sia di parti amorfe sia cristalline nella matrice carboniosa. Inoltre, si è appurata la presenza di strutture *nano-onions* che potrebbero avere una buona applicazione in questo settore.
 - c. XPS → si è osservata una buona pulizia del campione (non si riscontrano particolari impurezze) e si è valutato come il C sia presente prevalentemente sotto forma di C-sp².
 - d. XRPD → si è ottenuta la conferma che la componente amorfa della matrice è più abbondante di quella cristallina, e si è osservata la presenza di picchi dovuti probabilmente ad ossidi di Ca, Si e Zr (a causa di contaminazioni della giara in zirconio del *ball-miller*).

3. Dai test elettrochimici, invece, è stato possibile trarre le seguenti conclusioni:
- a. La semi-cella che presenta i migliori risultati in termini di capacità gravimetrica è la PJ_3 con valori che si attestano inizialmente sugli 800 mAh/g, questi valori di capacità sono dovuti al fatto che il PJ contiene più silicio degli altri bambù e alla piccola quantità di materiale attiva di questo elettrodo. Invece, quella che presenta risultati peggiori è la BA_1 con valori di capacità intorno ai 145 mAh/g, quasi sicuramente per problematiche di assemblaggio. Mediamente invece le batterie presentano dei valori compresi tra 200 e 250 mAh/g. Si deve citare anche il caso della batteria BA_3 che presenta valori intorno ai 550 mAh/g, una capacità superiore rispetto al range tipico delle *hard carbon* (250-350 mAh/g).
 - b. Valori di efficienza coulombiana molto stabili, in tutti i sistemi analizzati, prossimi al 100%.
 - c. Complessiva buona stabilità delle prestazioni della batteria anche dopo circa 200 cicli il che è un ottimo risultato visto che viene usato il Li metallico come anodo.
 - d. In generale, si nota una scarsa riproducibilità dei test elettrochimici.

Gli obiettivi futuri si focalizzeranno su:

1. Migliorare la riproducibilità dei test elettrochimici.
2. Puntare all'ottenimento di un materiale grafítico privo di ossidi e possibilmente con silicio elementare nella matrice (effettuando una riduzione con H₂ della SiO₂ durante il trattamento termico).
3. Infine, quantificare accuratamente, mediante ICP-OES la presenza di silicio sia all'interno del "verde" (ovvero il bambù prima del trattamento) sia all'interno della matrice grafítica per correlare un eventuale effettivo aumento di capacità in funzione della quantità di silicio presente nel campione. Attualmente questo tipo di valutazioni sono in corso, e si spera che nel breve termine questi risultati permetteranno poi di effettuare una selezione a priori sulla tipologia di precursore da impiegare.

BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA

- [1] [Greenhouse gas emissions - Our World in Data](#)
- [2] <https://ec.europa.eu/clima/2>
- [3] Piano per la ripresa dell'Europa | Commissione europea
- [4] [Energy consumption by source, World \(ourworldindata.org\)](#)
- [5] [How much CO2 is emitted by manufacturing batteries? | MIT Climate Portal](#)
- [6] R. Moshtev, B.J. Johnson “*State of the Art of Commercial Li-ion Batteries*”, Journal of Power Sources, 91, 86-91, **2000**
- [7] C. Zu, H. Li, “*Thermodynamic analysis on energy densities of batteries*”, Energy & Environmental Science, 4, 2614, **2011**
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, “*Intercalation compounds of graphite*”, Advanced in Physics (online publication), 30, 139-326, **2006**
- [9] A. Ramanan, “*Development of lithium-ion batteries-2019 Nobel Prize for Chemistry*”, Current Science, 117, 1416-1418, **2019**
- [10] R. Prasanth, F.M. Jabeen, A. Jou-Hyeon, “*The Great Nobel Prize History of Lithium-Ion Batteries*”, Polymer Electrolytes for Energy Storage Devices, 1, 21, **2021**
- [11] H. Yu, H. Zhou, “*High-Energy Cathode Materials (Li₂MnO₃-LiMO₂) for lithium-Ion Batteries*”, The Journal of Physical Chemistry Letters, 4, 8, 1268-1280, **2013**
- [12] S. Megahed, B. Scrosati, “*Lithium-ion resargeable batteries*”, Journal of Power Sources, 51, 79-104, **1994**
- [13] [Trends in electric cars – Global EV Outlook 2024 – Analysis - IEA](#)

- [14] J. Li, D. Wood, “*Material processing for lithium-ion batteries*”, *Journal of Power Sources*, 196, 2452-2460, **2011**
- [15] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, “*30 Years of Lithium-ion Batteries*”, *Advanced Materials*, 30-33, **2018**
- [16] Y. Li, J. Song, J. Yang. “*A review on structure model and energy system design for lithium-ion battery in renewable energy vehicle*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 627-633, **2014**
- [17] D. Deng, “*Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*”, *Energy Science & Engineering*, 3, 385-418, **2015**
- [18] J-K. Park, “*Principles and Application of Lithium Secondary Batteries*”, Wiley-VCH, **2012**
- [19] G-A. Nazri, G. Pistoia, “*Lithium Batteries Science and Technology*”, Springer, **2009**.
- [20] J. T. Warner, “*Lithium-Ion Battery Chemistries A Primer*”, Elsevier, **2019**
- [21] J. Jiang, C. Zhang, “*Fundamentals and Applications of Lithium-ion Batteries in Electric Drive Vehicles*”, Wiley, **2015**
- [22] A. J. Bard, L.R. Faulkner, H. S. White, “*Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*”, Third edition, Wiley, **2022**
- [23] X. Yang, A. L. Rogach, “*Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial Nonelectrochemists*”, *Advanced Energy Materials*, 9, 25, **2019**
- [24] X-G Yang, C-Y Wang, “*Understanding the Trilemma of Fast Charging, Energy Density and Cycle Life of Lithium-Ion Batteries*”, *Journal of Power Sources*, 402, 489-498, **2018**
- [25] L. Xie, C. Tang, Z. Bi, M. Song, Y. Fan, C. Yan, X. Li, F. Su, Q. Zhang, C. Chen, “*Hard Carbon Anodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Review and Perspective*”, *Advanced Energy Materials*, 11, **2021**

- [26] J. Xiao, Q. Li, Y. Bi, M. Cai, B. Dunn, T. Glossmann, J. Liu, T. Osaka, R. Sugiura, B. Wu, J. Yang, J-G. Zhang, M. S. Whittingham, “ *Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries*”, Nature Energy, 5, 561-568, **2020**
- [27] R. Korthauer, “Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications”, Springer, **2019**
- [28] A. O. Soge, A. A. Willoughby, O. F. Dairo, O. O. Onatoyimbo, “ *Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Brief Review*”, Journal of New Materials for Electrochemical System, 4, 229-246, **2021**
- [29] Z. E. H. Guo, G. Yan, J. Wang, R. Feng, Z. Wang, X. Li, “ *Evolution of the morphology, structural and thermal stability of LiCoO₂ during overcharge*”, Journal of Energy Chemistry, 55, 524-532, **2021**
- [30] J. Weng , D. Ouyang, Y. Liu, M. Chen, Y. Li, X. Huang, J. Wang, “ *Alleviation on battery thermal runaway propagation: Effects of oxygen level and dilution gas*” Journal of Power Sources, 509, **2021**
- [31] S. Yamada, M. Fujiwara, M. Kanda, “ *Synthesis and properties of LiNiO₂ as cathode material for secondary batteries*”, Journal of Power Sources”, 52, 209-213, **1995**
- [32] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, “ *Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries*”, Materials Science and Engineering: Reports, 73, 51-65, **2012**
- [33] G. E. Blomgren, “ *Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries*”, Journal of Power Sources”, 119, 326-329, **2003**
- [34] N. Soltani, A. Bahrami, L. Gieber, T. Gemming, D. Mikhailova, “ *Progress and challenges in using sustainable carbon anodes in rechargeable metal-ion batteries*”, Progress in Energy and Combustion Science, 87, **2021**
- [35] A. Pendashteh, B. Oracyech, H. Suhard, M. Jauregui, J. Ajuria, B. Silvàn, S. Clarke, F. Bonilla, D. Saurel, “ *Boosting the performance of soft carbon negative electrode for high power Na-ion batteries and Li-ion capacitors through a rational strategy of structural and morphological manipulation*”, Energy Storage Materials, 46, 417-430, **2022**

- [36] Z. Liang, D. Gong, J. Shang, H. Cheng, X. Pu, D. Wang, L. Zhang, C. Wang, C-S. Lee, Y. Tang, “*Low volume expansion carbon-coated Fe₂P₄O₁₂ anode material for high performance sodium dual-ion battery*” *Energy Storage Materials*, 53, 331-339, **2022**
- [37] A. Eftekhari, “*On the Theoretical Capacity/Energy of Lithium Batteries and Their Counterparts*”, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, 7, 3684-3687, **2019**
- [38] M. Etxandi-Santolaya, L. C. Casals, C. Corchero, “*Extending the electric vehicle battery first life: Performance beyond the current and of life threshold*”, *Heliyon*, 10, **2024**
- [39] S. Ma, M. Jiang, P. Tao, C. Song, J. Wu, J. Wang, T. Deng, W. Shang, “*Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review*”, *Progress in Natural Science: Materials International*, 28, 653-666, **2018**
- [40] J-F. Ding, Y-T. Zhang, R. Xu, R. Zhang, Y. Xiao, S. Zhang, C-X. Bi, C. Tang, R. Xiang, H.S. Park, Q. Zhang, J-Q Huang, “*Review on lithium metal anodes towards high energy density batteries*”, *Green Energy & Environment*, 8, 1509-1530, **2023**
- [41] H. O. Piereson, “*Handbook of Carbon, graphite, Diamonds and Fullerenes Processing, Properties and Applications*”, Noyes Publications, **1994**
- [42] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novàk, “*Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*”, *Advanced Materials*, 10, 725-763, **1999**
- [43] W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, “*Advances in Lithium-Ion Batteries*”, Kluwer Academic Publishers, **2002**
- [44] G. Lener, A. A. Garcia-Blanco, O. Furlong, M. Nazzarro, K. Sapag, D. E. Barraco, E. P. M. Leiva, “*A silica/carbon composite as anode for lithium-ion batteries with a large rate capability: Experiment and theoretical considerations*”, *Electrochimica Acta*, 279, 289-300, **2018**
- [45] M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le, J. R. Dahn, “*Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes*”, *Journal of the Electrochemical Society*, 154, A849, **2007**
- [46] T. Zheng, J. Zhang, W. Jin, S. T. Boles, “*Utilization of rich Phases in Aluminum Anodes for Improved Cycling Performance through Strategic Thermal Control*”, *Applied Energy Materials*, 6, 1845-1852, **2023**

- [47] S. Gao, S. Hao, Z. Huang, Y. Yuan, S. Han, L. Lei, X. Zhang, R. Shahbazian-Yassar, J. Lu, “*Synthesis of high-entropy alloy nanoparticles on supports by the fast moving bed pyrolysis*”, *Nature communications*, 11, **2020**
- [48] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu, “*Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery*”, *Advanced Energy Material*, 7, **2017**
- [49] X. H. Liu, J. Y. Huang, “*In situ TEM electrochemistry of anode materials in lithium ion batteries*”, *Energy & Environmental Science*, 4, 3844-3860, **2011**
- [50] D. Li, K. H. Seng, D. Shi, Z. Chen, H. K. Liu, Z. Guo, “*A unique sandwich-structured C/Ge/graphene nanocomposite as an anode material for high power lithium ion batteries*”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 14115-14121, **2013**
- [51] H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He, W. Han, “*high capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries*”, *Journal of Materiomics*, 1, 153-169, **2015**
- [52] N. Nitta, G. Yushin, “*High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active particles*”, *Particle & Particle Systems Characterization*, 31, 317-336, **2014**
- [53] Y. Liu, T. Chen, J. Xie, Z. Wang, J. Xing, A. Zhou, J. Li, “*Three-dimensional lithiophilic Li₂₂Sn₅ alloy skeleton for dendrite-free and ultralight-capacity Li metal anode*”, *Electrochemical Acta*, 405, **2022**
- [54] Y. Yu, L. Gu, C. Zhu, P. A. van Aken, J. Maier, “*Tin nanoparticles encapsulated in porous multichannel carbon microtubes: preparation by single-nozzle electrospinning and application as anode material for high-performance Li-based batteries*”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 15984-15985, **2009**
- [55] L. Wang, B. Gao, C. Peng, X. Peng, J. Fu, P. K. Chu, K. Huo, “*Bamboo leaf derived ultrafine Si nanoparticles and Si/C nanocomposites for high-performance Li-ion battery anodes*”, *Royal Society of Chemistry*, 7, 13840-13847, **2015**
- [56] A. S. Devi, K. S. Singh, “*Carbon storage and sequestration potential in aboveground biomass of bamboos in North Est India*”, *Scientific Reports*, 11, **2021**

- [57] L. Long, Y. Minghui, Y. Wenjing, D. Yulong, L. Shuyan, “*Research advance in growth and development of bamboo organs*”, Industrial Corps and Products, 205, **2023**
- [58] M. Huang, A. Zhao, X. Ding, J. Li, J. Zhang, R. Ma, Z. Xiao, H. Cai, A. Wang, Y. Bi, “*the “Oxygen Sink” of Bamboo Shoots Regulates and Guarantees the Oxygen Supply for Aerobic Respiration*”, Forests, 14, 944, **2023**
- [59] K. K. Kouk, M. K. Bin Bakri, C. P. Chan, M. R. Rahman, M. Namakka, K. A. M. Said, M.M. Rahman, “*Merits of bamboo utilization in earth preservation, water and wastewater treatment: A mini review*”, BioResources, 19, 3921-3944, **2024**
- [60] S. D. Genieva, S Ch. Turmanova, A. S. Dimitrova, L. T. Vlaev, “*Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere*”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 93, 387-396, **2008**
- [61] V. S. Channu, R. Bobba, R. Holze, “*Graphite and graphene oxide electrodes for lithium ion batteries*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 436, 245-251, **2013**
- [62] [Carboxymethylcellulose \(lsbu.ac.uk\)](http://lsbu.ac.uk)
- [63] Y. Wen, H. Liu, X. Jiang, “*A strategy to integrate the preparation of graphene with the preparation of electrode slurry for lithium-ion batteries*”, Material Science and Engineering B, 297, **2023**
- [64] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, “*Thick Electrodes for High Lithium Ion Batteries*”, Journal of the Electrochemical Society, 162, **2015**
- [65] F-D. Han, B. Yao, Y-J. Bai, “*Preparation of Carbon Nano-Onions and Their Application as Anode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*”, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 8923-8927, **2011**
- [66] E. Buiel, J. R. Dahn, “*Reduction of the Irreversible Capacity in Hard-Carbon Anodes Materials Prepared from Sucrose for Li-Ion Batteries*”, journal of The Electrochemical Society, 145, **1977**