POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Elettroliti polimerici innovativi da nanospugne di ciclodestrine per batterie ad alta energia

Relatore
prof. Amici Julia Ginette Nicole

Candidato
Claudia Torchio

Dicembre 2019

Indice

1. Introduzione 1
1.1. Tipologie di batterie al litio 1
1.1.1. Batterie agli ioni di litio 6
1.1.2. Batterie al litio metallico con meccanismo a conversione 7
1.2. Batterie Litio-Aria 9
1.2.1. Anodo 11
1.2.2. Catodo 12
1.2.3. Catalizzatori 13
1.2.4. Elettrolita acquoso 14
1.2.5. Elettrolita non acquoso 15
1.2.6. Elettrolita solido 17
1.3. Obiettivo della tesi 21
2. Materiali e metodi 23
2.1. Materiali 23
2.1.1. Reagenti 23
2.1.2. Altri materiali 24
2.1.3. Sintesi BMA10PEGDA 25
2.1.4. Sintesi BMA10PEGDAxNS 26
2.1.5. Preparazione del gel polimerico 27
2.2. Strumenti 27
2.2.1. GloveBox 27
2.2.2. Vibromulino 28
2.2.3. Essicatore sottovuoto 29
2.2.4. Misuratore di permeabilità 29
2.2.5. Ciclatore e Arbin Pro 30
2.2.6. Electrochemical Analyzer/Workstation 31
2.2.7. Flussimetro 32
2.3. Caratterizzazione 32
2.3.1. Electrolyte Uptake Ratio (EUR) 32
2.3.2. Immagini FESEM 33
2.3.3. Spettroscopia ATR/FT-IR 33
2.3.4. Analisi Termogravimetrica (TGA) 35
2.3.5. X-Ray Diffraction (XRD) 35
2.3.6. Permeabilità O_2 36

2.4. Caratterizzazione elettrochimica 37
2.4.1. Assemblaggio cella 37
2.4.2. Spettroscopia d'impedenza 39
2.4.3. Conducibilità ionica 43
2.4.4. Stabilità interfacciale 45
2.4.5. Finestra di stabilità 46
2.4.6. Plating/Stripping del litio 46
2.4.7. Full Discharge 48
2.4.8. Ciclaggio 49
3. Risultati 53
3.1. Caratterizzazione 53
3.1.1. Aspetto della membrana 53
3.1.2. Electrolyte Uptake Ratio (EUR) 54
3.1.3. Immagini FESEM 56
3.1.4. Spettroscopia ATR/FT-IR 61
3.1.5. Analisi termogravimetrica (TGA) 65
3.1.6. X-Ray Diffraction (XRD) 66
3.1.7. Permeabilità O_2 68
3.2. Caratterizzazione elettrochimica 68
3.2.1. Conducibilità ionica 68
3.2.2. Stabilità interfacciale 70
3.2.3. Finestra di stabilità 73
3.2.4. Plating/Stripping del litio 75
3.2.5. Full Discharge 84
3.2.6. Ciclaggio 86
4. Conclusioni 89
5. Liste simboli, sigle, figure e tabelle 91
5.1. Lista dei simboli 91
5.2. Lista delle sigle 93
5.3. Lista delle figure 94
5.4. Lista delle tabelle 98
6. Bibliografia 99
7. Ringraziamenti 105

1. Introduzione

L'International Energy Agency nel 2012 tramite il suo rapporto annuale ha stimato un incremento del fabbisogno energetico globale di più di un terzo nell'arco di venti anni.

Lo stesso documento ha evidenziato l'aumento della componente di energia proveniente da fonti rinnovabili, che per loro natura sono aleatorie e necessitano di essere stoccate. [1] Un ulteriore fenomeno da considerare è lo sviluppo del mercato elettrico e ibrido nel settore dell'autoveicolo, a cui si richiedono prestazioni comparabili ai combustibili tradizionali e una autonomia maggiore. Da queste considerazioni nasce la necessità di sviluppare sistemi di stoccaggio e conversione di energia, le batterie, che garantiscano prestazioni sempre più elevate. Le batterie agli ioni di litio, ad oggi tra le più impiegate e con i migliori risultati in termini di prestazioni, non risultano adatte a soddisfare le esigenze energetiche sul lungo periodo. È quindi necessario lo sviluppo di nuove tecnologie.

Una possibile alternativa è costituita da batterie secondarie che utilizzano il litio metallico come anodo. Sebbene in fase di studi da alcuni decenni, presentano tuttora alcune criticità che ne impediscono la diffusione a livello commerciale. Nonostante le problematiche irrisolte, l'attrattiva è elevata considerando le potenzialità in termini di prestazioni. Infatti, tale tecnologia consente di superare il limite intrinseco dovuto al quantitativo di litio che può essere intercalato in un elettrodo di una batteria convenzionale per unità di peso o di volume.

1.1. Tipologie di batterie al litio

Con il termine batterie al litio si intendono i dispositivi elettrochimici in grado di fornire energia elettrica sfruttando reazioni elettrochimiche che coinvolgono il litio. Attualmente sono disponibili sul mercato, o sono oggetto di studio, varie tipologie di batterie al litio, le quali possono essere classificate sulla base dei materiali che le compongono, sulla base del tipo di elettrolita impiegato o sulla ciclabilità.

Uno dei criteri impiegabili per la classificazione delle batterie a base di litio è il meccanismo di funzionamento. Si possono distinguere batterie a intercalazione e batterie a conversione diretta. L'intercalazione (o inserzione) è una reazione solitamente reversibile che si basa sull'introduzione di una o più specie in una struttura senza che questa venga alterata da un punto di vista strutturale e chimico. La specie che viene inserita occupa posizioni precise all'interno della struttura. Al contrario, il meccanismo a conversione avviene quando, a seguito di una reazione che coinvolge il materiale originario, la struttura chimica della struttura viene alterata. [2] Si riporta un elenco delle categorie suddivise per meccanismo di reazione per chiarire la terminologia impiegata.

Rientrano all'interno delle batterie che sfruttano intercalazione: le batterie agli ioni di litio (LIB), le batterie ai polimeri (LPB) e le batterie al litio (LB).

Le batterie agli ioni di litio (LIB, *Lithium-Ion Battery*) sono dispositivi secondari che sfruttano un meccanismo di intercalazione dello ione litio tra un anodo di grafite e un catodo a base di ossidi metallici (olivine, fosfolivine, spinelli…). In tali sistemi lo ione litio migra dall'anodo al catodo durante il processo di scarica, mentre l'elettrolita è costituito da una soluzione di un sale di litio in un solvente organico. Tale tecnologia è impiegata a livello commerciale a partire dai primi anni '90. Nonostante ciò, il margine di sviluppo è ancora ampio, dunque attrae ancora molto interesse in ambito di ricerca. [3]

Le batterie ai polimeri (LPB, *Lithium Polymer Battery*) sono dispositivi secondari che sfruttano il meccanismo a intercalazione. A differenza delle LIB l'anodo è composto da litio metallico, mentre il catodo è un ossido metallico analogo a quello impiegato nella tipologia LIB. La presenza di litio metallico, che può dare luogo a fenomeni di instabilità e insicurezza, è compensato dalla presenza di un elettrolita solido. L'elettrolita è costituito da un sale di litio in una matrice polimerica. [2]

Le batterie al litio (LB, *Lithium Battery*) sono dispositivi primari (non ricaricabili) che utilizzano l'anodo di litio metallico e ossidi metallici al catodo. La non ricaricabilità è dettata appunto dall'impossibilità di garantire una deposizione omogenea del litio. La tecnologia è ad uno stadio commerciale a partire dagli anni '70. [2]

Le batterie litio-aria (LAB) e le batterie litio-zolfo (LSB) sfruttano invece il meccanismo di conversione. Le batterie litio-aria ($Li-O_2$ o LAB, *Lithium Air Battery*) sono dispositivi in cui l'anodo è in litio metallico e al catodo l'ossigeno diffonde attraverso un elettrodo poroso, tecnologia ad uno stadio sperimentale.

Le batterie litio-zolfo (Li-S o LSB, *Lithium Sulfur Battery*) sono dispositivi in cui l'anodo è il litio metallico e il catodo ha come materiale attivo lo zolfo, tecnologia ad uno stadio sperimentale.

Per quanto riguarda le batterie primarie con litio metallico, esse racchiudono una categoria molto ampia di dispositivi con parametri energetici variabili, le più comuni (anodo di litio metallico e catodo di ossido di manganese) hanno energia specifica teorica di 280 Wh/kg. Anche con il termine batterie ai polimeri si intende una categoria di dispositivi con energia specifica simile o superiore a quella delle batterie agli ioni di litio. Per le altre tipologie di batterie si riepilogano i valori di energia specifica teorica in Tabella 1.1 per fornire un miglior confronto tra le categorie in termini numerici. [4] L'energia specifica teorica dipende dalla reazione elettrochimica di cella, ovvero dal potenziale, e dal peso. La tensione a sua volta dipende dalla differenza di energia libera di Gibbs tramite l'equazione di Nernst. Il litio è un elemento leggero (densità pari a 0,534 g/cm^3 a 20°C) e reattivo (potenziale elettrochimico standard E_0=-3,045 V), per cui è estremamente promettente. [5]

Come si può notare in Tabella 1.1 (fonte [6]), le batterie agli ioni di litio hanno un'energia specifica teorica pari a 387 Wh/kg, molto inferiore a quella delle batterie al litio metallico (litio-aria e litio-zolfo). Per quanto riguarda le batterie litio-aria, talvolta in letteratura è riportata un'energia specifica pari a 11586 Wh/kg, calcolata a partire dalla massa del litio metallico. Più di frequente il valore indicato è di circa 3500 Wh/kg, ottenuto considerando la massa dei prodotti. [4]

A causa del maggiore contenuto di litio per unità di volume, le batterie a litio metallico possono aumentare l'energia specifica del 35% e la densità energetica del 50% rispetto alle batterie agli ioni di litio convenzionali. [5] I valori riportati in Tabella 1.1 sono teorici, quindi necessitano di un coefficiente correttivo per restituire un valore pratico applicabile in realtà. Non è possibile prevedere con esattezza l'entità di tale correzione, dato lo scarso sviluppo della tecnologia e i numerosi fattori che possono contribuire. Le prestazioni in termine di densità energetica sono influenzate da tutti gli elementi (interni ed esterni) che contribuiscono a formare la massa della cella, ma non da un punto di vista energetico. Tra gli elementi "inerti" interni si ha la massa del litio in eccesso, l'elettrolita ed eventuali separatori. Un secondo aspetto da valutare è il peso dei dispositivi accessori esterni quali ad esempio i compressori, i collettori di corrente, l'involucro, mass flow ed eventuali serbatoi. A seconda degli elementi considerati in letteratura si trovano valori molto variabili. Le stime forniscono un valore di circa 20-45% di energia effettivamente ottenibile a partire dal valore teorico. Anche con tale correzione, il valore di energia specifica per le Li-Aria risulta

maggiore di 1000 Wh/kg, molto superiore al valore soglia stimato per le Li-ione e uno dei più elevati ottenibili da una reazione elettrochimica. [4] Nel caso dell'energia specifica delle batterie agli ioni di litio, essendo già presenti sul mercato, il coefficiente correttivo non è una stima e può essere determinato con precisione.

Tabella 1.1 Energia specifica teorica per le batterie al litio. Fonte **[6]**.

Tipologia	Reazione	Tensione [V]	Energia specifica teorica [Wh/kg]
Ioni di litio convenzionale	$\mathbf{0,5C_6Li + Li_{0,5}CoO_2 \rightleftharpoons 3C + LiCoO_2}$	3,8	387
Li-aria non acquoso	$\mathbf{2Li + O_2 \rightleftharpoons Li_2O_2}$	3,0	3505
Li-aria acquoso	$\mathbf{2Li + {}^{1}/_{2}\, O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2LiOH}$	3,2	3582
Li-zolfo	$\mathbf{2Li + S \rightleftharpoons Li_2S}$	2,2	2567

L'incremento è evidente anche per quanto riguarda la densità energetica teorica, ovvero l'energia per unità di volume. Il miglioramento in termini di prestazioni è inferiore rispetto all'energia specifica a causa della bassa densità del litio (0,534 g/cm^3). In Figura 1.1 è possibile osservare la variazione di energia specifica su base volumica, considerando il maggiore quantitativo di litio contenuto a parità di volume o, viceversa, il minor ingombro a parità di materiale attivo. [5]

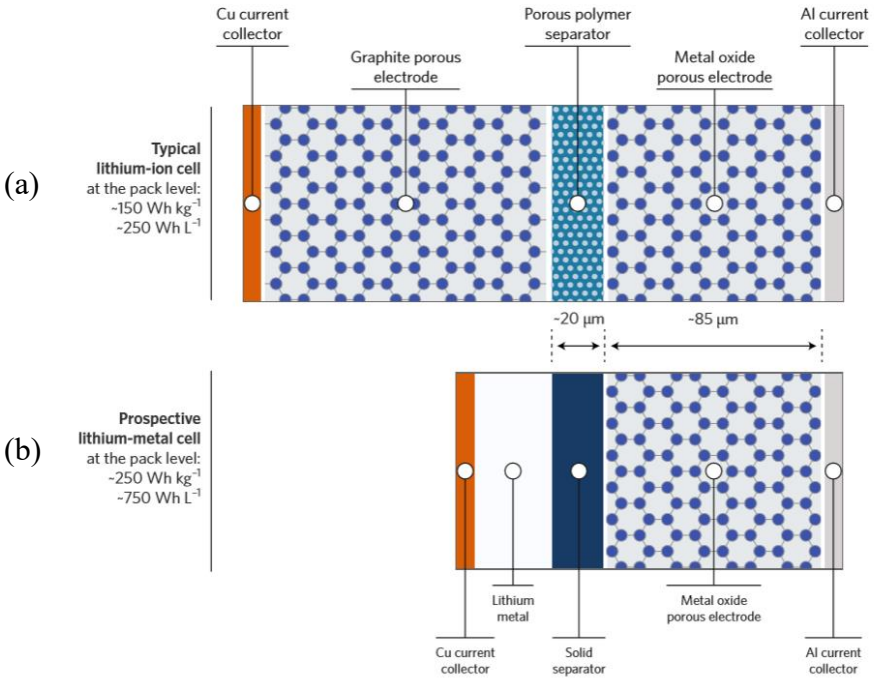


Figura 1.1 Struttura delle celle agli ioni di litio (a) e al litio metallico (b). L'immagine vuole mostrare come, a parità di materiale attivo, sia possibile ottenere una cella più compatta. Figura con modifiche tratta da **[5]**.

Per quanto riguarda le Li-ione l'energia specifica effettiva è di circa 150 Wh/kg, mentre la densità energetica è di 250 Wh/L. [5] Si stima che tale valore possa al massimo essere raddoppiato a causa dei limiti citati in precedenza. Nel settore automobilistico il target è fissato a 300 miglia (poco meno di 500 km) di autonomia, pari a quella garantita con un pieno di combustibile tradizionale. Per impieghi non stazionari, in particolare nel settore dell'autoveicolo, parametri come l'energia per unità di peso e di volume sono di primaria importanza. Si stima che per garantire il target sia necessario un valore di densità energetica pari a 500 Wh/kg. Le batterie agli ioni di litio potranno quindi difficilmente essere sviluppate sul lungo periodo per garantire le prestazioni crescenti richieste dal settore. Da qui la necessità di sviluppare tecnologie alternative che possano garantire densità energetiche più elevate. In Figura 1.2 si vuole dare l'idea delle potenzialità delle batterie Li-O_2 in termini di densità energetica, che risulta comparabile con il combustibile tradizionale al fine di sostenerne l'utilizzo nel settore dell'autoveicolo. [7]

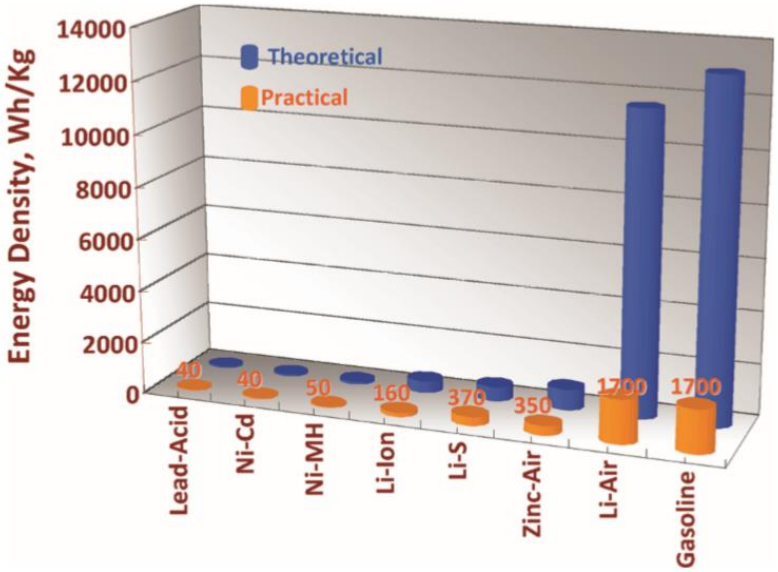


Figura 1.2 Densità energetica per unità di peso per i vari sistemi di accumulo ricaricabili applicabili nel settore dell'autoveicolo paragonati al combustibile tradizionale. Il valore teorico è calcolato sulla base della termodinamica (istogramma blu), mentre il valore pratico viene stimato per i sistemi di accumulo ed è un valore effettivo (*tank-to-wheel efficiency*) per il combustibile tradizionale. Figura tratta da **[8]**.

Gli elettrodi sono in genere i componenti che limitano la capacità totale di cella, quindi la densità energetica e il numero di cicli di carica e scarica (durata). L'elettrolita è il componente determinante la densità di corrente, la stabilità e la sicurezza. [9]

L'elettrolita deve avere una buona stabilità nei confronti degli elettrodi senza dare luogo a reazioni chimiche parassite. I requisiti richiesti sono [9]:

- Conduzione ionica per garantire il trasporto di ioni di Li^+;
- Isolamento elettrico per evitare il cortocircuito della cella;
- Finestra di stabilità ampia che garantisca la non degradazione nell'intervallo di potenziale in cui operano gli elettrodi;
- Inerzia nei confronti degli altri componenti della cella;
- Stabilità termica;
- Bassa tossicità e pericolosità ambientale;
- Sostenibilità (sfruttamento di elementi abbondanti e processi a basso impatto);
- Economicità.

Molti tra gli aspetti elencati saranno investigati nel corso dell'elaborato e illustrati nei capitoli seguenti.

La stabilità della cella è garantita anche attraverso la formazione del SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) all'interfaccia elettrolita-elettrodo. Tale strato, formato durante i primi cicli della cella, forma una sottile superficie di passivazione che impedisce la continua reazione tra l'elettrodo e l'elettrolita che porterebbe alla perdita di materiale attivo. [9]

Il SEI presenta una composizione variabile a seconda dell'elettrolita impiegato e delle impurezze presenti agli elettrodi. In generale risulta costituito da sali inorganici formati dalla reazione tra l'elettrodo e l'elettrolita che, essendo insolubili, si depositano sulla superficie dell'elettrodo all'interfaccia tra i due. Le sostanze più comuni sono: HCOLi, $Li_2C_2O_4$, LiOH, Li_2O, LiF, R-OLi, Li_2CO_3, R-OCO_2Li, $(CH_2OCO_2Li)_2$. Durante il ciclaggio il SEI varia per composizione e spessore. Il SEI inoltre influisce non solo sulla stabilità della

cella durante il ciclaggio, ma anche per quanto riguarda lo stoccaggio. Le proprietà ricercate nel SEI sono elevata conduttività ionica verso Li^+ e bassa conducibilità elettrica. È auspicabile che la sua composizione sia uniforme e la sua morfologia sia omogenea. La presenza di specie stabili quali Li_2CO_3 è preferibile rispetto a specie più instabili (R-OLi e R-OCO_2Li). [10]

1.1.1. Batterie agli ioni di litio

La maggior parte dei dispositivi commerciali è formata da un elettrodo negativo costituito da un composto di intercalazione carbonioso, solitamente grafite naturale o sintetica e da un elettrodo positivo costituito da un composto formato da litio e un ossido metallico, in genere a base di cobalto ($LiCoO_2$), manganese ($LiMn_2O_4$) o nickel ($LiNiO_2$). Gli elettroliti comunemente impiegati contengono sali di litio, come ad esempio esafluorofosfato di litio ($LiPF_6$) o tetrafluoborato di litio ($LiBF_4$) in una miscela contenente un solvente aprotico come carbonato di etilene (EC), carbonato di propilene (PC) o dimetilcarbonato (DMC). [3]

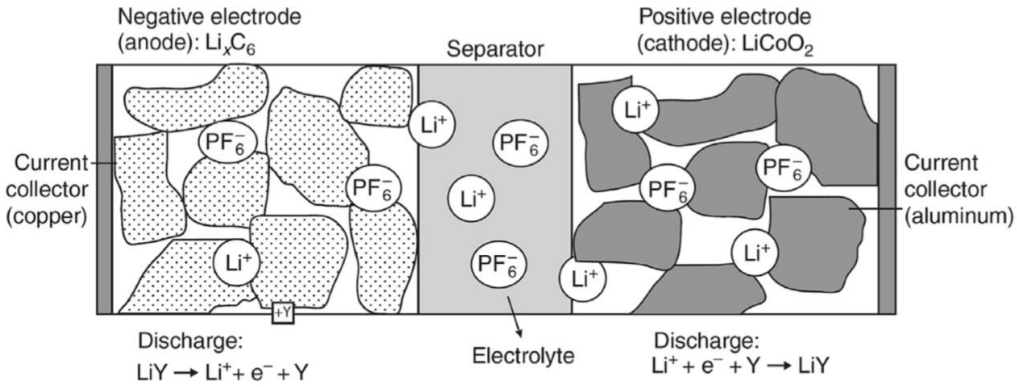


Figura 1.3 Struttura generica di una cella agli ioni di litio convenzionale, con anodo a base di un composto carbonioso e catodo di ossido di cobalto. Durante la scarica gli ioni di litio migrano dall'anodo verso il catodo attraverso la soluzione elettrolitica. Y indica il composto di intercalazione con cui il litio reagisce, rispettivamente Y=C all'anodo e Y=CoO_2 al catodo. Figura tratta da **[3]**.

Durante la scarica il catodo si comporta da accettore di elettroni dando luogo alla riduzione elettrochimica, allo stesso tempo l'anodo si comporta da donatore di elettroni facendo avvenire un'ossidazione elettrochimica. In questo processo gli ioni di litio provenienti dall'anodo attraversano l'elettrolita e si vanno ad intercalare al catodo. Si ha quindi intercalazione al catodo e contemporanea deintercalazione all'anodo.

Il meccanismo di reazione è illustrato dalle semireazioni seguenti (rispettivamente al catodo e all'anodo). Durante la scarica le reazioni procedono da sinistra verso destra, durante la carica avviene in processo opposto. Il simbolo *M* indica genericamente il metallo presente sotto forma di ossido metallico all'elettrodo.

$$\boldsymbol{Li_{1-x}M^{IV}O_2 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LiM^{IV}_{1-x}M^{III}_xO_2} \tag{1.1}$$

$$\boldsymbol{Li_xC_6 \rightleftharpoons C_6 + xLi^+ + xe^-} \tag{1.2}$$

In Figura 1.4 si riporta lo schema di funzionamento generico di una batteria agli ioni di litio, in questo caso con catodo a base di ossido di cobalto.

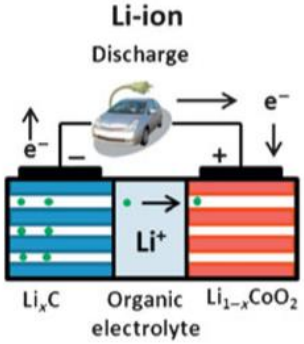


Figura 1.4 Schema di funzionamento delle batterie agli ioni di litio convenzionali, anodo a base di carbonio e catodo a base di ossidi di cobalto. Figura tratta da **[4]**.

Le batterie agli ioni di litio possono essere ulteriormente suddivise in due categorie a seconda del tipo di elettrolita impiegato: liquido o polimerico. Nel primo gruppo l'elettrolita liquido è mantenuto nei pori degli elettrodi per capillarità, nel secondo gruppo è impiegato un polimero conduttivo verso gli ioni di litio o reso conduttivo grazie all'aggiunta di un elettrolita liquido. L'assenza di liquido garantisce una maggiore sicurezza, quindi minore necessità di dispositivi di sicurezza, che rendono la batteria più leggera e di minori dimensioni. [3]

La tensione decresce con la scarica in quanto il potenziale di cella all'equilibrio dipende dalla concentrazione degli ioni di litio stessi. Tipicamente la tensione nominale è 3,7V e il potenziale a fine scarica è 2,7V. [3]

La prima versione di batterie ricaricabili al litio iniziò ad essere commercializzata verso la fine degli anni '80 dall'azienda canadese *"Moli"*. La cella era costituita da elettrodi di litio metallico (anodo) e ossido di molibdeno (MoO_2, catodo). Dopo un breve periodo di permanenza sul mercato, nel 1989 il dispositivo venne ritirato a causa di problemi di sicurezza legati all'utilizzo dell'elettrodo di litio metallico. Infatti, durante il processo di scarica il litio si ossida mentre lo ione litio si riduce durante il processo di carica. La deposizione non uniforme del litio metallico durante il processo di carica dà luogo ad una deformazione dell'elettrodo e alla crescita di dendriti, i quali possono portare la cella a cortocircuito. Per evitare le problematiche legate al litio metallico, i dispositivi successivi vennero realizzati utilizzando elettrodi che utilizzano il meccanismo a intercalazione. *"Sony"* nel 1991 commercializzò le prime batterie ricaricabili degli ioni di litio con anodo di grafite e catodo di ossido di litio e cobalto ($LiCoO_2$). [3]

1.1.2. Batterie al litio metallico con meccanismo a conversione

Le batterie secondarie ricaricabili al litio metallico (che sfruttano il meccanismo di conversione) non vanno confuse con le batterie primarie (LB) non ricaricabili al litio metallico. Le prime non hanno ancora raggiunto uno sviluppo sufficiente che ne consente l'immissione sul mercato. Rientrano all'interno di questa categoria le batterie litio-zolfo (Li-S) e le batterie litio-aria (Li-O_2), queste ultime descritte nei paragrafi seguenti nel dettaglio.

Le batterie Li-S sono dispositivi secondari costituiti da un anodo di litio metallico e un catodo a base di zolfo. Lo zolfo è un elemento abbondante, di basso costo e basso impatto ambientale, inoltre è ottenibile come scarto dalla lavorazione dei combustibili fossili. Un ulteriore vantaggio è costituito dalle prestazioni promettenti in termini di densità energetica.

Nonostante il dispositivo sia stato studiato fin dagli anni ’40, alcune problematiche che verranno accennate in seguito (produzione di composti isolanti che limitano la ciclabilità e la capacità effettiva, perdita di materiale attivo dovuta alla dissoluzione di polisolfuri in elettrolita) unite alla difficoltà di creare un’interfaccia stabile e controllabile, non hanno ancora reso possibile il suo impiego a livello commerciale. [6]

In Figura 1.5 si illustra lo schema di funzionamento di una generica batteria Li-S. Essendo lo zolfo isolante, questo necessita dell’aggiunta di un componente conduttivo, tipicamente a base di carbonio. I due materiali, insieme ad ulteriori additivi, sono legati tramite l’utilizzo di un polimero. I binder più comuni sono *polyvinylidene difluoride* (PVDF), il “*Nafion*” e *Carboxymethyl cellulose* (CMC). Durante la scarica lo zolfo contenuto nel catodo si riduce progressivamente formando solfuri di litio secondo la seguente reazione:

$$\boldsymbol{S + 2Li^{+} \rightarrow Li_2S + 2e^{-}} \tag{1.3}$$

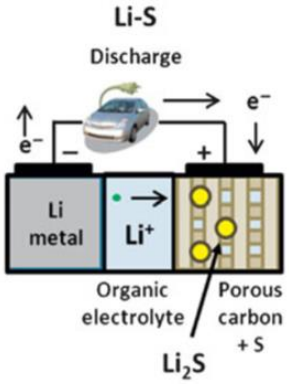


Figura 1.5 Schema di funzionamento delle batterie Li-S, anodo di litio metallico, elettrolita organico e catodo a base di carbonio, figura tratta da **[4]**.

Partendo dallo zolfo elementare, la progressiva successione di reazioni prosegue coinvolgendo nell’ordine: S_8, Li_2S_8, Li_2S_6, Li_2S_4, Li_2S_3, Li_2S_2, Li_2S. Durante la carica Li_2S forma ioni polisolfuro S_x^{2-} che diffondono attraverso l’elettrolita. Il processo è rappresentato in Figura 1.6. La presenza dei vari tipi di solfuri dipende dalla profondità di scarica (DoD, *depth of discharge*). Le ultime due specie (Li_2S_2 e Li_2S) sono insolubili in elettrolita, quindi tendono a depositarsi sull’elettrodo rendendolo inattivo essendo isolanti. Questo aspetto limita la profondità di scarica utilizzabile a meno del 50%. [3]

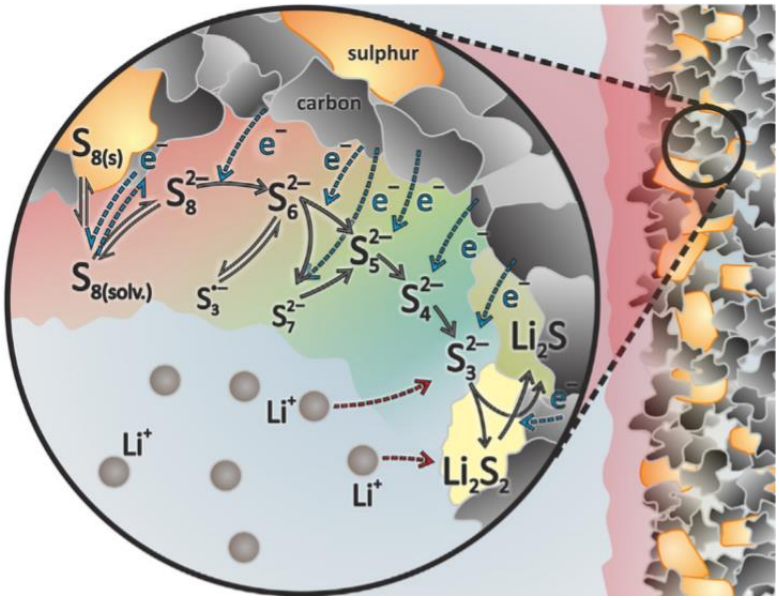


Figura 1.6 Illustrazione schematica delle reazioni di riduzione progressiva dello zolfo da S_8 a Li_2S_2 e Li_2S. Lo zolfo elementare e i polisolfuri a catena corta (Li_2S e Li_2S_2) sono insolubili in elettrolita e differenza dei polisolfuri intermedi. Figura tratta da **[11]**.

Una delle principali problematiche legate all'utilizzo di batterie Li-S è costituito dallo *shuttle effect*, schematizzato in Figura 1.7. Tale fenomeno consiste nella diffusione all'anodo di polisolfuri a catena lunga formati dall'ossidazione dello zolfo elementare che costituisce il catodo. I polisolfuri solubili in elettrolita raggiungono il litio metallico e reagiscono direttamente con esso formando polisolfuri a catena più corta senza creare un flusso di corrente. Queste specie possono, sempre attraverso l'elettrolita, raggiungere nuovamente il catodo dove avviene il processo inverso che porta alla formazione di polisolfuri a catena più lunga. Le conseguenze di questo fenomeno sono costituite da un'autoscarica della cella, una riduzione dell'efficienza di carica e una possibile corrosione del litio metallico. [12]

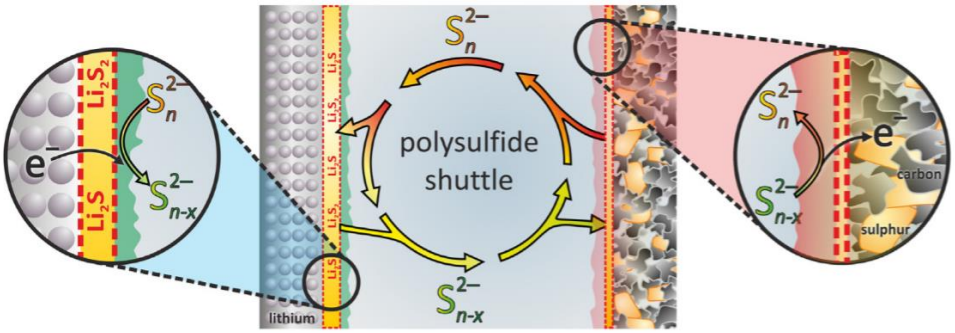


Figura 1.7 Illustrazione schematica dello *shuttle effect* in una cella Li-S con elettrolita liquido. I polisolfuri a catena lunga diffondono dal catodo all'anodo dove reagiscono per formare polisolfuri a catena più corta, che diffondono nuovamente al catodo per subire la reazione opposta e formare polisolfuri a catena più lunga. Ingrandimento sulle reazioni di riduzione e ossidazione ai due elettrodi. Figura tratta da **[11]**.

1.2. Batterie Litio-Aria

L'origine delle batterie Li-O_2 risale agli anni '70 quando per la prima volta si ipotizzò l'utilizzo di batterie M-O_2, in cui M indicava un generico metallo. All'epoca gli autori non riconobbero l'applicabilità di tale tecnologia considerando altre batterie più promettenti

(Zn-O_2). [13] A metà degli anni ’90 la tecnologia venne rivalutata e se ne ipotizzò per la prima volta la fattibilità. Lo studio riguardava la possibilità di ricaricare una batteria Li-Aria con elettrolita non acquoso. [7] Nei primi anni 2000 venne sviluppata la prima cella in cui si dimostrava la reversibilità dei prodotti di scarica facendo uso di un elettrolita organico liquido e un catalizzatore a base di MnO_2. [14]

Le batterie litio-aria sono dispositivi che rientrano all’interno della categoria batterie al litio metallico con meccanismo a conversione. Sono costituite da un anodo di litio metallico e un catodo poroso di carbonio in cui avviene la diffusione di ossigeno. L’elettrodo positivo in genere è catalizzato al fine di favorire la riduzione dell’ossigeno. Durante la scarica il litio si ossida formando ioni positivi che si dissolvono in elettrolita, mentre al catodo l’ossigeno proveniente dall’atmosfera si dissolve in elettrolita e si riduce. In un circuito esterno gli elettroni dovuti alla dissociazione del litio all’anodo si trasferiscono al catodo.

Per quanto riguarda il catodo, in cui l’ossigeno viene fornito dall’esterno tramite diffusione, il funzionamento della cella è simile a quello di una *fuel cell*. Proprio grazie a questa caratteristica, la cella presenta una densità energetica molto elevata che diminuisce al proseguire della scarica con l’ingresso e l’accumulo di ossigeno al suo interno. Al contrario l’alimentazione di ossigeno dall’esterno rende le potenze specifiche ridotte a causa del limitato apporto di materiale attivo, questo aspetto rende la cella in grado di fornire valori molto bassi di corrente per un lungo periodo. [2]

Le reazioni elettrochimiche che hanno luogo sono fortemente influenzate dalla tipologia di elettrolita impiegato. Una prima classificazione consente di distinguere l’elettrolita non acquoso e l’elettrolita acquoso. Altre possibilità sono il doppio elettrolita (o elettrolita ibrido) e l’elettrolita solido (polimerico o ceramico). Per quanto riguarda l’elettrolita ibrido, esso è acquoso all’elettrodo positivo e organico all’elettrodo negativo. I due sono confinati da un separatore in vetroceramica (LISICON) che permette il passaggio degli ioni di litio. Tale configurazione garantisce un ciclo di durata maggiore in quanto permette di evitare la deposizione dei prodotti di scarica sul catodo, che avviene in presenza di elettrolita organico, e allo stesso tempo evita il contatto tra il litio metallico e la soluzione acquosa. [15] Gli elettroliti solidi, essendo oggetto della tesi, saranno approfonditi opportunamente in seguito.

Si riportano le reazioni generali che hanno luogo rispettivamente nel caso di elettrolita acquoso e non acquoso. L’ossigeno, che si riduce cataliticamente al catodo, forma lo ione perossido (O_2^{2-}) in presenza di elettrolita organico e lo ione idrossido (OH^-) in presenza di elettrolita acquoso. Entrambi si combinano con lo ione litio disciolto in elettrolita, dando luogo ai due prodotti riportati nelle equazioni:

$$\boldsymbol{2Li^+ + {}^{1}/_{2}\, O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2LiOH} \tag{1.4}$$

$$\boldsymbol{2Li^+ + O_2 + 2e^- \rightleftharpoons Li_2O_2} \tag{1.5}$$

I meccanismi di reazione e la struttura della cella differiscono considerevolmente. Si riporta a titolo esplicativo la struttura generale di cella in Figura 1.8. Si può osservare la presenza dell’anodo di litio metallico e il catodo poroso con aggiunta di catalizzatore. In particolare, in presenza di elettrolita acquoso è necessaria una membrana protettiva conduttiva tra l’anodo di litio metallico e l’elettrolita stesso.

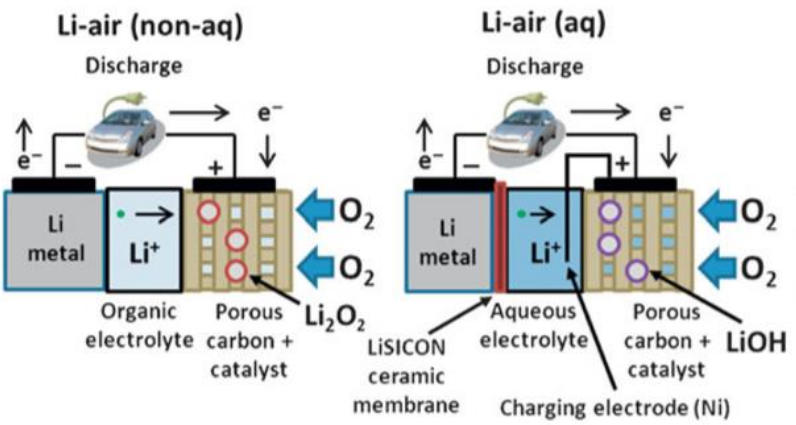


Figura 1.8 Schema di funzionamento delle batterie Li-aria rispettivamente con elettrolita non acquoso (a sinistra) e acquoso (a destra), in entrambe le configurazioni è presente un catalizzatore. In presenza di elettrolita organico il prodotto è Li_2O_2, con elettrolita acquoso si forma LiOH. Nella cella con elettrolita acquoso è presente una membrana protettiva verso il litio metallico (LiSICON). Figura tratta da **[4]**.

1.2.1. Anodo

Nonostante le sue promettenti prestazioni, l'anodo di litio presenta delle criticità tuttora irrisolte legate all'irregolarità con cui il metallo si deposita durante la carica. La riduzione del litio in forma metallica, infatti, avviene in modo irregolare, formando una superficie composta da dendriti. Tale fenomeno porta alla riduzione di capacità della cella, comporta problemi di sicurezza e rischia di causare cortocircuito. In particolare, la perdita di capacità è dovuta alla rimozione del litio dalla base di un dendrite, che quindi perde il contatto con l'elettrodo e diventa materiale inattivo che non prenderà più parte alle reazioni di cella, riducendone irreversibilmente la capacità erogabile. Una problematica ulteriore è il cosiddetto "crossover dell'ossigeno" dovuto alla dissoluzione dell'ossigeno in elettrolita, attraverso cui raggiunge il litio metallico creando uno strato di passivazione. [16] Le principali problematiche che coinvolgono il litio metallico sono riepilogate in Figura 1.9.

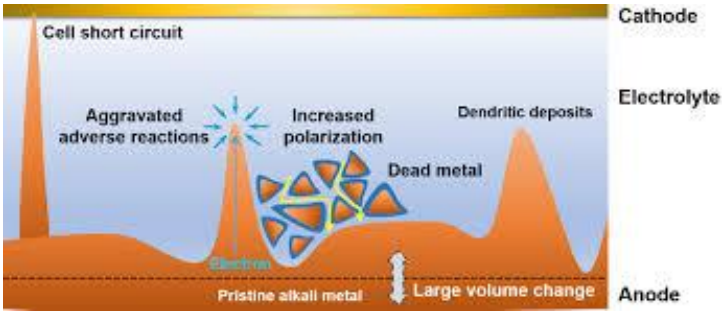


Figura 1.9 Schema delle principali problematiche che coinvolgono il litio metallico. Fonte **[17]**.

La maggior parte delle soluzioni proposte consistono nel creare una barriera fisica che impedisca la crescita dei dendriti contenendo l'anodo di litio. Tale barriera può essere costituita da una membrana oppure può essere lo stato fisico dell'elettrolita (solido o gel) a contenere la deposizione irregolare dell'anodo. [16] [18] [19]

1.2.2. Catodo

L'elettrodo positivo di una cella Li-O_2 è formato da una struttura porosa e conduttiva (in genere a base carboniosa) in cui l'ossigeno diffonde prima di dissolversi in elettrolita, dove reagisce con gli ioni di litio disciolti per formare gli ossidi di litio. Questi, essendo insolubili, si depositano nei pori del catodo. A questo substrato in genere si aggiungono dei catalizzatori (approfonditi nel paragrafo 1.2.3) e degli agenti leganti. Il catodo deve quindi presentare una porosità tale da garantire un apporto di O_2 sufficiente, in quanto da questo dipende la cinetica di reazione e quindi la potenza della cella. [2]

È stata dimostrata una correlazione tra la porosità è la capacità della cella. Infatti, i prodotti di reazione isolanti e insolubili in elettrolita si depositano nei pori del catodo occludendoli e impedendo l'accesso dell'ossigeno, fino a scarica completa. Maggiore è la porosità, maggiore è la capacità di operare garantendo l'apporto di ossigeno. Il contenuto di carbonio dell'elettrodo ha un duplice effetto: aumenta la conducibilità elettrica, ma riduce la porosità. Pertanto, è necessario ottimizzarne le quantità impiegate. [2]

Per quanto riguarda la porosità, il diametro dei pori risulta essere un parametro di fondamentale importanza. Deve rappresentare il giusto compromesso, in quanto pori molto piccoli si traducono in una maggiore superficie attiva, ma risultano anche di facile occlusione e quindi si riscontra una bassa capacità. È stato individuato il diametro minimo (10 nm) necessario a garantire la diffusione dell'ossigeno e la deposizione dei prodotti di scarica. [2]

Gli elettrodi possono quindi essere divisi in tre categorie a seconda del grado di bagnabilità: immerso (eccesso di elettrolita), asciutto (elettrolita non sufficiente), bagnato (quantità di elettrolita ottimale), illustrate in Figura 1.10. Nel primo caso la cinetica è limitata dalla dissoluzione dell'ossigeno in elettrolita, in cui la mobilità è inferiore con conseguenze sulla cinetica di reazione. Nel caso opposto, l'elettrodo non sufficientemente bagnato dall'elettrolita ha un elevato apporto di ossigeno che riesce facilmente a penetrare nei pori, ma gli ioni di litio non saranno presenti in concentrazione sufficiente all'interfaccia. Il caso intermedio, in cui l'elettrodo è sufficientemente bagnato dell'elettrolita, rappresenta la soluzione ottimale in quanto si riscontra un utilizzo maggiore della superficie dell'elettrodo e una presenza omogenea di ossigeno e di ioni di litio. [2]

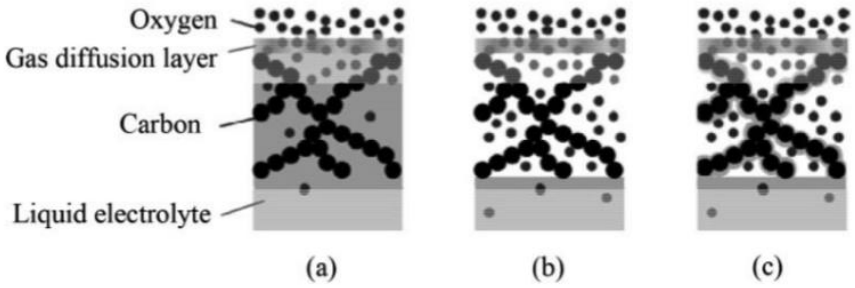


Figura 1.10 Classificazione dell'elettrodo positivo sulla base dell'impiego dell'elettrolita: (a) immerso, (b) secco, (c) bagnato. Figura tratta da **[20]**

Tale soluzione risulta fornire una capacità di cella maggiore per unità di peso di elettrodo a parità di densità di corrente applicata, come illustrato in Figura 1.11. [21]

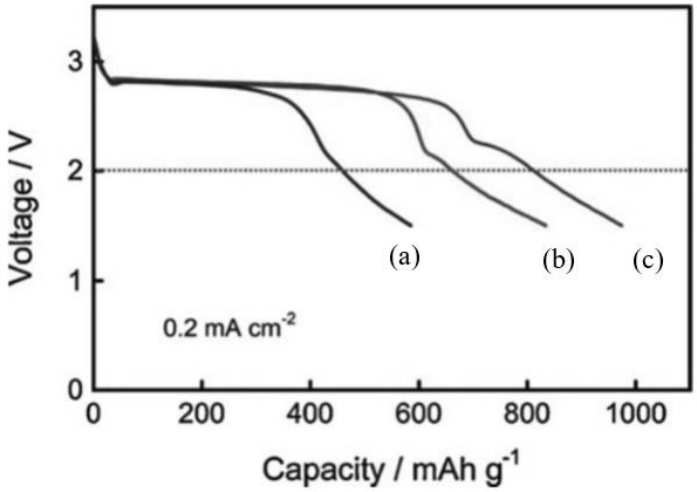


Figura 1.11 Curve di scarica con densità di corrente applicata pari a 0,2 mA/cm^2 per tre celle a diverso impiego di elettrolita (a) immerso, (b) secco e (c) bagnato. Figura con modifiche tratta da **[21]**.

Una superficie specifica elevata consente una migliore dispersione di catalizzatore e un aumento di siti attivi. Tuttavia, è stato dimostrato che la correlazione tra superficie specifica e capacità non è proporzionale, anche la porosità deve essere considerata. [21]

Un ulteriore aspetto da considerare è la corrosione del catodo a base carboniosa, che durante la carica può ossidarsi a CO_2. [22]

In genere la densità di corrente ottenibile è di circa 0,1mA/cm^2, per aumentare tale valore si studiano apposite strutture in carbonio (grafene, schiume, nanofibre e nanotubi). Lo scopo è quello di aumentare la conducibilità elettrica e favorire la cinetica elettrochimica attraverso la promozione del trasporto degli ioni Li^+. Tale approccio però riduce la densità energetica volumetrica. [22]

Sono state testate diverse forme di carboni commerciali (*Super P.*, *Ketjen Black*, *Vulcan Carbon*), ma siccome nessuna delle possibilità ha mostrato le prestazioni attese sono state sviluppate strutture apposite. [22]

1.2.3. Catalizzatori

Il potenziale effettivo di cella durante il processo di carica/scarica rilevato differisce da quello calcolato teoricamente tramite l'equazione di Nernst a causa di fattori cinetici. La polarizzazione è costituita dall'energia richiesta alla reazione in condizioni di non equilibrio, ovvero in presenza di densità di corrente non nulla.

Il fenomeno si rileva per le Li-O_2 con elettrolita organico a causa della formazione dei prodotti di scarica isolanti. Infatti, durante la scarica si forma Li_2O_2 insolubile in elettrolita che si deposita sugli elettrodi, aumentando la resistenza e occludendo i pori. Si ottiene quindi una riduzione della cinetica e una sovratensione negativa. Quando l'occlusione dei pori è totale, che corrisponde alla scarica completa, si ha il crollo della tensione. Tale punto terminale della curva di scarica determina la capacità di cella. Per quanto riguarda la tensione di carica si rileva una sovratensione positiva che determina un'isteresi dovuta all'energia ulteriore che è necessaria a dissociare Li_2O_2. L'utilizzo di catalizzatori consente di ridurre la polarizzazione e quindi l'isteresi migliorando l'efficienza energetica. I catalizzatori in genere hanno l'obiettivo di favorire il processo di carica

riducendo la tensione necessaria alla dissociazione di Li_2O_2. Una possibile strategia è l'impiego di un catalizzatore bifunzionale a base di platino-oro/carbone (Pl-Au/C) al catodo. Un altro catalizzatore studiato è il biossido di manganese, di cui si riporta l'effetto in Figura 1.12. Si può notare una riduzione marcata nella tensione di carica, che passa da 5V a 4,5V e un aumento di capacità da 850mAh/g a 1000mAh/g che viene imputato al miglioramento della cinetica della reazione di scarica. [2] [20]

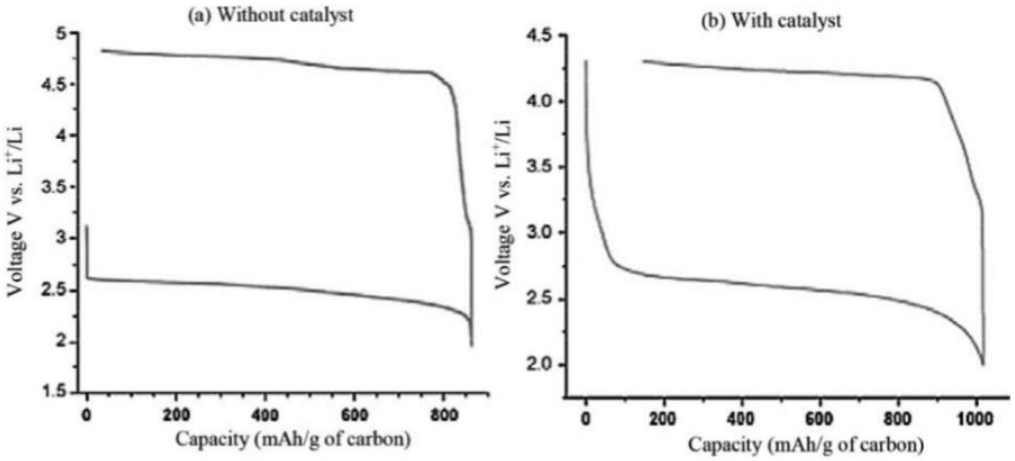


Figura 1.12 Curve di carica/scarica senza catalizzatore (a sinistra) e con catalizzatore (MnO_2, a destra) ottenute tramite prove su elettrodi dello stesso tipo alla stessa densità di corrente. Figura tratta da **[20]**.

Mentre per la reazione di riduzione dell'ossigeno sono stati individuati una serie di catalizzatori che agiscono efficacemente riducendo la polarizzazione, questa rimane molto alta per la reazione inversa, causando una tensione molto elevata durante la carica. In alcuni casi si è rilevata un'azione catalitica del carbonio stesso del processo di riduzione dell'ossigeno, facendo supporre che non sia necessaria l'aggiunta di un catalizzatore apposito. [22]

1.2.4. Elettrolita acquoso

Data l'estrema reattività del litio con l'acqua, le celle con elettrolita acquoso necessitano di una barriera fisica protettiva tra l'anodo e l'elettrolita per evitare l'ossidazione diretta dell'anodo. Tale protezione deve comunque garantire la conducibilità degli ioni di litio che reagiscono con l'ossigeno disciolto in elettrolita. In Figura 1.13 si ha una rappresentazione della struttura della cella, in cui si evidenzia il ruolo di barriera dello strato protettivo. [2]

Nel caso in cui la cella sia alimentata con aria ambiente, è necessaria una seconda barriera fisica al catodo che impedisca l'ingresso di anidride carbonica che reagirebbe nella seguente reazione:

$$\boldsymbol{LiOH + CO_2 \longrightarrow LiHCO_3 \longrightarrow Li_2CO_3} \tag{1.6}$$

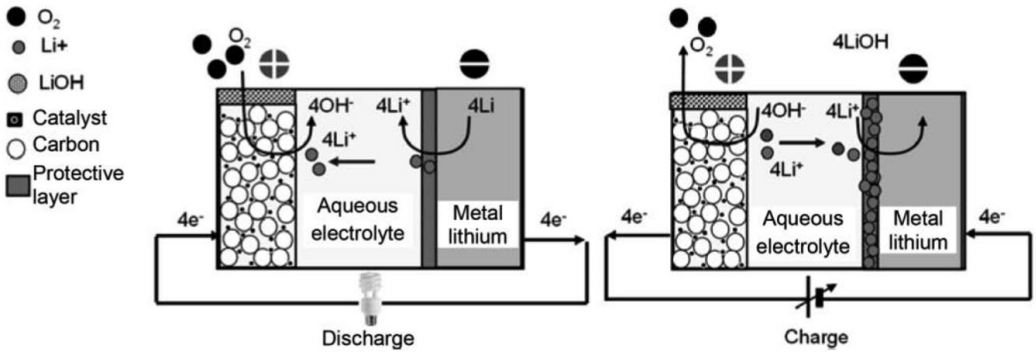


Figura 1.13 Schema generico di una cella Litio-Aria con elettrolita acquoso, in cui si evidenzia la presenza e il ruolo dello strato protettivo. Figura tratta da **[2]**.

Il meccanismo di reazione dipende dal pH, se questo è basico o neutro si ottiene l'idrossido di litio (LiOH), il prodotto desiderato. Se il pH invece è acido, la presenza di ioni H^+ fa sì che i controioni dell'acido reagiscano con gli ioni di litio formando diversi sali, quindi consumando materiale attivo. Si descrivono quindi le reazioni che hanno luogo rispettivamente in ambiente basico e in ambiente acido: [2]

$$4Li + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4LiOH \qquad E^0 = 3{,}45\text{V} \qquad (1.7)$$

$$4Li + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2O + 4Li^+ \qquad E^0 = 3{,}45\text{V} \qquad (1.8)$$

Il prodotto di reazione, l'idrossido di litio, è parzialmente solubile in elettrolita, e ciò evita la sua deposizione sui pori del catodo, a differenza di quanto avviene in presenza di elettrolita non acquoso. Il limite saturazione è rilevato a 5,2 M, che limita l'energia specifica teorica a 477 Wh/kg. Il valore può essere quasi raddoppiato in presenza di una soluzione acida. [22]

Una seconda strategia è quella di utilizzare una membrana in grado di stoccare l'idrossido di litio in eccesso o rilasciarlo in elettrolita al fine di regolarne la concentrazione. La possibilità di utilizzo di un elettrolita acquoso è sembrata fattibile dopo l'introduzione della membrana protettiva, che nella prima configurazione era costituita da nitruro di litio (Li_3N) o "LiPON" (lithium phosphorus oxynitride). Le sue prestazioni si riducono con la scarica in quanto aumenta il pH dovuto alla formazione di LiOH e conseguentemente si riduce la conducibilità. Per migliorare le prestazioni, seppur con un peggioramento nel trasporto di massa degli ioni di litio, si è introdotto un doppio strato protettivo costituito dal consueto strato solido conduttivo verso gli ioni di litio, a cui si aggiunge una seconda barriera a base di elettrolita organico o polimerico (carbonato di etilene e dimetil carbonato). [22]

Per questa tipologia di cella, a differenza di quella aprotica illustrata nel paragrafo seguente, non è ancora stata dimostrata la ciclabilità.

1.2.5. Elettrolita non acquoso

Utilizzando un solvente aprotico contenente un sale di litio, il meccanismo di reazione può essere schematizzato come da Figura 1.14. In presenza di controioni di grandi dimensioni, si rileva una prima riduzione dell'ossigeno a radicale, che reagisce elettrochimicamente con lo ione Li^+ per formare superossido di litio (LiO_2) e in seguito, tramite dismutazione, perossido di litio (Li_2O_2). In presenza di cationi di più piccole dimensioni, il radicale ossigeno dà luogo a reazioni di dismutazione o di ulteriore riduzione. [23]

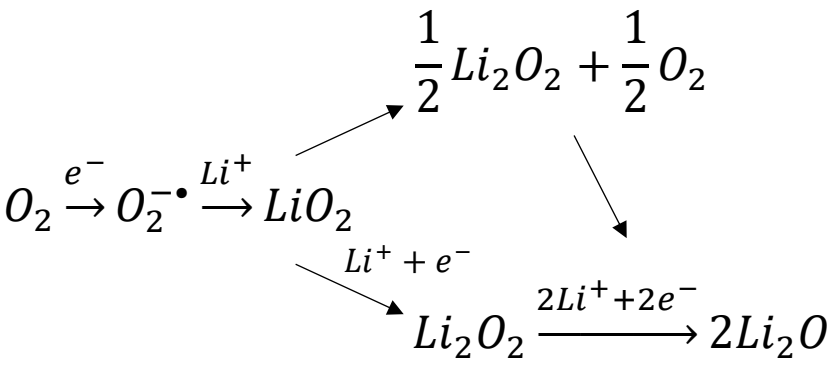


Figura 1.14 Meccanismo di reazione in fase di scarica in presenza di elettrolita non acquoso aprotico. Figura, con modifiche, tratta da **[23]**.

Durante la scarica il meccanismo quindi prevede l'ossidazione del litio a Li^+ all'anodo, che passa in elettrolita. Contemporaneamente l'ossigeno fluisce al catodo e si dissolve in elettrolita, dove reagisce con gli ioni di litio secondo il meccanismo descritto in Figura 1.14. Al contrario, durante la carica, il flusso di elettroni imposto dall'esterno va dal catodo all'anodo, riducendo gli ioni di litio in litio metallico (che si deposita nuovamente ricostituendo l'anodo). L'ossigeno viene rilasciato al catodo e fluisce all'esterno della cella.

I prodotti principali della fase di scarica sono quindi Li_2O_2 e Li_2O, che possono essere descritti dalle seguenti reazioni:

$$\boldsymbol{2Li^+ + O_2 \rightleftharpoons Li_2O_2} \qquad \boldsymbol{E^0 = 3,10\ \mathrm{V}} \tag{1.9}$$

$$\boldsymbol{4Li^+ + O_2 \rightleftharpoons 2Li_2O} \qquad \boldsymbol{E^0 = 2,91\ \mathrm{V}} \tag{1.10}$$

I potenziali standard di cella sono ottenuti, come già descritto in precedenza tramite l'equazione di Nernst a partire dall'energia libera di Gibbs per i prodotti. Le stesse reazioni possono essere scomposte in semireazioni, rispettivamente catodiche e anodica come descritto nelle reazioni sottostanti: [24]

$$\boldsymbol{Li^+ + \frac{1}{2}O_2 + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Li_2O_2} \qquad (\boldsymbol{cat.}) \tag{1.11}$$

$$\boldsymbol{Li^+ + \frac{1}{4}O_2 + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Li_2O} \qquad (\boldsymbol{cat.}) \tag{1.12}$$

$$\boldsymbol{Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-} \qquad (\boldsymbol{an.}) \tag{1.13}$$

Tutti i prodotti di reazione che si possono formare a seconda del meccanismo (LiO_2, Li_2O, Li_2O_2) sono insolubili in elettrolita e tendono a depositarsi nei pori del catodo occludendolo e impedendo l'ingresso di ossigeno. Essendo tali prodotti isolanti, la resistenza di cella aumenta con l'innalzamento delle sovratensioni fino alla completa occlusione dei pori del catodo, che determina il termine dell'operatività della cella e quindi il valore di capacità ottenibile. [23]

Data l'estrema reattività del radicale ossigeno, risulta delicata la scelta dell'elettrolita. I solventi organici di tipo carbonato, comunemente impiegati nelle celle agli ioni di litio, reagiscono facilmente con le specie perossido e superossido, pertanto non sono adatti allo scopo in quanto verrebbero degradati. Un'alternativa promettente è costituita dagli elettroliti di tipo etere che, secondo alcuni studi risultano essere più stabili. [25] [26] Non mancano tuttavia studi che invece ne rilevano la decomposizione. [27] Esistono poi studi

che ipotizzano l'utilizzo di altre classi di elettrolita (ACN, DMF, DMA, DMSO), in quest'ultima categoria il più studiato è il DMSO (*dimethylsulfoxide*). [28] [29]

1.2.6. Elettrolita solido

L'elettrolita solido, che sia polimerico o inorganico, presenta alcune caratteristiche che lo rendono promettente all'utilizzo in quanto, oltre a svolgere la funzione di conduttore ionico tipica dell'elettrolita, ha anche il ruolo di separatore tra anodo e catodo. Inoltre, svolge un'azione di soppressione della crescita dei dendriti, garantisce una maggiore sicurezza rispetto all'elettrolita liquido e non soffre di evaporazione dell'elettrolita. Le reazioni che avvengono sono analoghe a quelle già descritte per l'elettrolita liquido aprotico. In Figura 1.15 si raffigura una possibile classificazione degli elettroliti solidi studiati per possibili applicazioni in batterie con litio metallico.

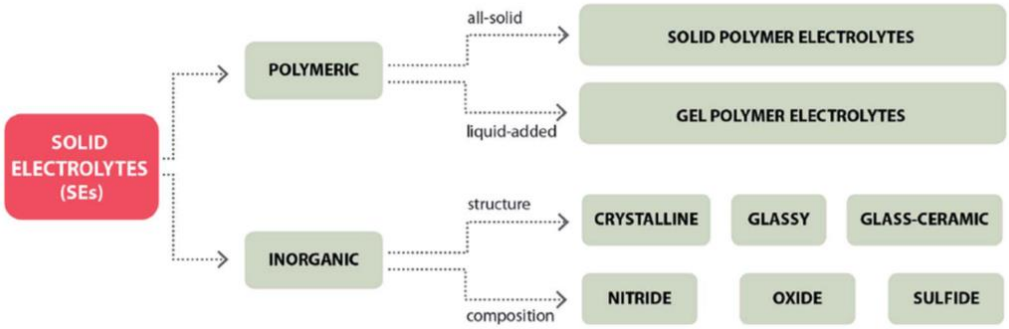


Figura 1.15 Classificazione degli elettroliti solidi impiegabili in batterie al litio metallico. Figura tratta da **[30]**.

In particolare, gli elettroliti polimerici sono classificati, in accordo con lo stato fisico in elettroliti polimerici solidi (SPEs), elettroliti polimerici gel (GPEs) ed elettroliti compositi. In generale sono caratterizzati da un modulo di Young più elevato, da una finestra di stabilità più ampia e una migliore adesione al litio metallico. Inoltre, si rileva una maggiore resistenza alla temperatura rispetto agli elettroliti liquidi. [31] Per quanto riguarda il modulo di Young, in letteratura è presente il modello di Monroe che stima il valore ottimale per il contrasto alla crescita di dendriti pari a circa due volte quello dell'anodo di litio. [32] Inoltre, il polimero stesso può contribuire a formare il SEI a contatto con l'anodo di litio.

I primi polimeri solidi studiati per poter essere applicati in questo settore sono i polieteri lineari, come il PEO (polietilenossido) e i suoi derivati. Tali polimeri vengono impiegati con l'aggiunta di sali di litio ($LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$). Gli ioni Li^+ vengono complessati dall'ossigeno del gruppo etere del PEO, quindi la conducibilità ionica è fortemente influenzata dalla mobilità delle catene polimeriche, che a sua volta è influenzata dal grado di cristallinità del polimero. [30] Il meccanismo appena descritto è illustrato in Figura 1.16.

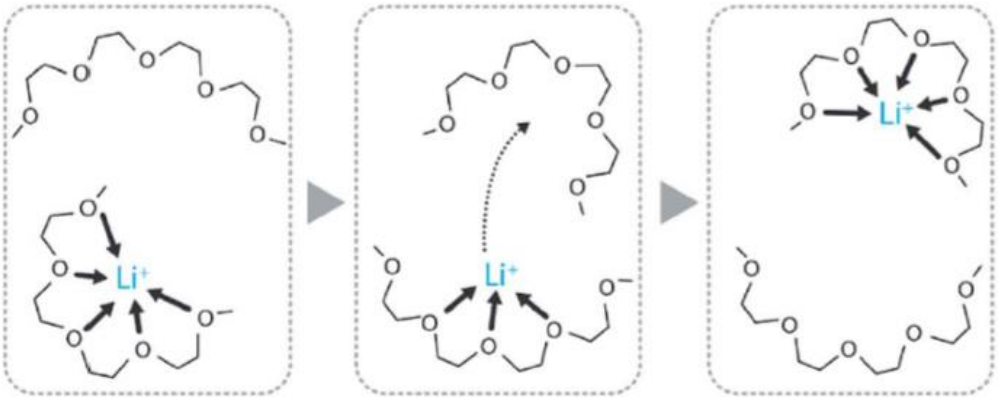


Figura 1.16 Meccanismo di trasporto degli ioni Li^+ attraverso catene polimeriche che contengono il gruppo etere. La conducibilità ionica è dipendente dalla mobilità delle catene. Figura tratta da **[30]**

Questa classe di polimeri, nonostante appaia particolarmente adatta per la predisposizione a complessare gli ioni di litio, necessita di additivi inorganici (SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2) per incrementarne la conducibilità ionica e il modulo di Young. [31] Infatti, la conducibilità ionica del PEO a temperatura ambiente non è adeguata ($<10^{-5}$ S/cm) richiedendo un impiego a temperature superiori a 60°C, in corrispondenza della transizione da cristallina ad amorfa. Inoltre, l'aggiunta di tali additivi rende maggiore la tortuosità ostacolando la crescita dei dendriti, come illustrato in Figura 1.17. [30]

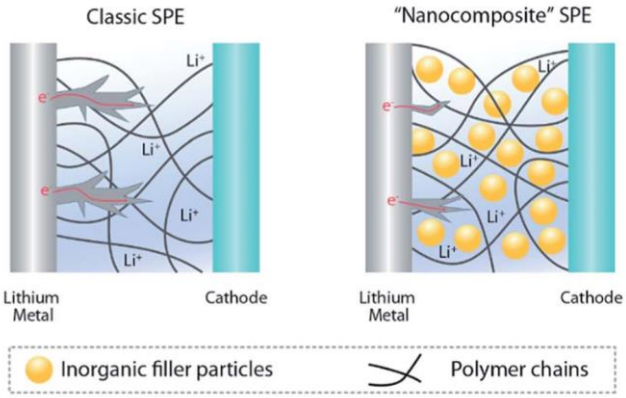


Figura 1.17 Ruolo degli additivi solidi nella soppressione della crescita dei dendriti nei SPEs. Figura tratta da **[30]**.

Un'alternativa è l'impiego di polimeri reticolati, che essendo dotati di *crosslinking* a livello nanometrico, permettono il trasferimento degli ioni di litio, ma bloccano la crescita di dendriti (che hanno dimensioni nell'ordine dei micron) con meccanismo simile a quello cha sta alla base dell'aggiunta di additivi solidi appena illustrato. [31] L'utilizzo di copolimeri a blocchi è un'ulteriore strategia. Si impiegano più tipologie di monomeri che creano blocchi di catena deputati a funzioni diverse. Una porzione di catena svolge il ruolo di trasporto degli ioni e l'altra di blocco di crescita dei dendriti. [31]

Gli elettroliti in forma gel sono costituiti da un elettrolita liquido in una matrice polimerica di vario genere. Hanno proprietà interessanti a causa della loro bassa volatilità, elevata stabilità termica e sicurezza. I polimeri comunemente impiegati sono l'ossido di polietilene (PEO), il glicole polietilenico (PEG), l'ossido di polipropilene (PPO), il polimetilmetacrilato (PMMA), il poliacrilonitrile (PAN), il polivinildenfluoruro-polipropilene esafluoruro (PVdF-HFP). [31] Per quanto riguarda gli additivi liquidi, essi in

genere hanno funzione plasticizzante, ovvero riducono la frazione cristallina incrementando la conducibilità ionica e trasformando lo stato fisico da solido a gel. I più comuni sono il carbonato di propilene (PC) e il carbonato di etilene (EC). In genere l'elettrolita liquido è costituito da un liquido ionico (IL, *Ionic Liquid*) contenente due sali: uno contenente cationi organici, l'altro contenente gli ioni di litio. Si rileva un aumento di conducibilità ionica, un miglioramento della compatibilità con il litio metallico e una riduzione della crescita dei dendriti. Anche l'aggiunta di plasticizzanti solidi, al fine di formare una struttura nanocomposita, consente di migliorare le prestazioni dei GPEs. In genere si impiegano particelle solide inorganiche (ceramici: TiO_2, Al_2O_3) o organiche (nanospugne di destrine e ciclodestrine, oggetto di questa tesi). [30]

Le nanospugne (NS) costituite da destrine e ciclodestrine sono polimeri ad elevato grado di reticolazione in grado di contenere una grande varietà di sostanze in fase liquida grazie alla loro struttura reticolata tridimensionale. In particolare, in letteratura è presente uno studio che mostra l'impiego di destrine e β-ciclodestrine all'interno di PEEK-WC (*polyetheretherketone*) per formare membrane con caratteristiche promettenti all'impiego in celle Li-O_2. Si riporta la struttura del polimero in Figura 1.18. Lo studio infatti mostra bassa permeabilità all'ossigeno (che limita l'*oxygen crossover* ovvero il passaggio dell'ossigeno proveniente dal catodo fino all'anodo di litio), una buona conduttività ionica e una stabilità interfacciale rispetto al litio metallico. Vengono riportati i risultati ottenuti per il polimero senza e con le NS, i quali mostrano che le NS modificano la morfologia della membrana incrementandone la densità e quindi riducendo la permeabilità dell'ossigeno. Una seconda proprietà interessante riguarda l'EUR (*Electrolyte Uptake Ratio*, discusso in seguito) che viene più che triplicato, con un conseguente aumento della conducibilità ionica. [33]

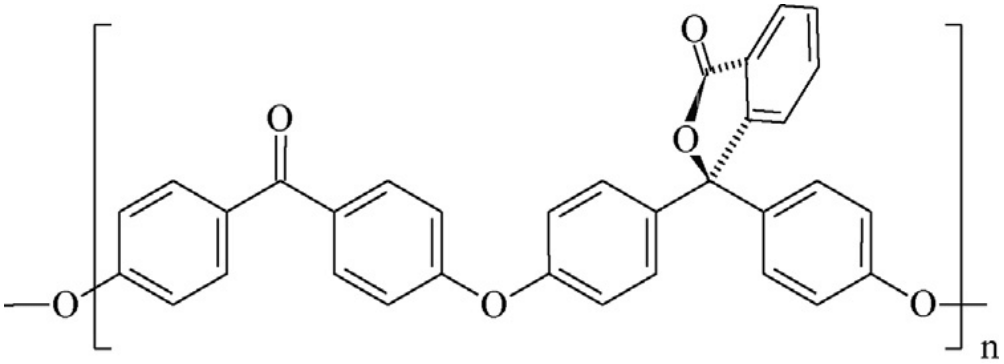


Figura 1.18 Formula di struttura del PEEK-WC (*polyetheretherketone)*. Figura tratta da **[34]**.

L'impiego delle ciclodestrine nella struttura cristallina del PEO (*polyethylene oxide*) ha mostrato in altri studi la capacità di formare canali di dimensioni nanometriche che permettono il passaggio degli ioni Li^+ mentre gli anioni del sale di litio vengono sequestrati. Tale caratteristica è più marcata nelle β-ciclodestrine rispetto alle α-ciclodestrine a causa delle dimensioni superiori delle cavità, come visibile in Figura 1.19 e in Figura 1.20. [35]

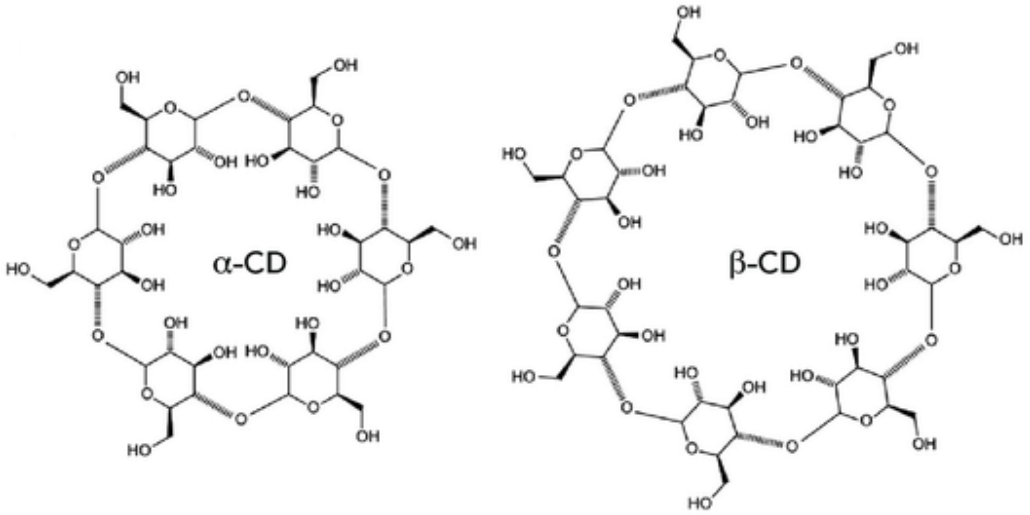


Figura 1.19 Formula di struttura delle α-ciclodestrine (a sinistra) e delle β-ciclodestrine (a destra), le prime presentano una cavità interna inferiore che risulta meno adatta al trasporto degli ioni. Figura con modifiche tratta da **[34]**.

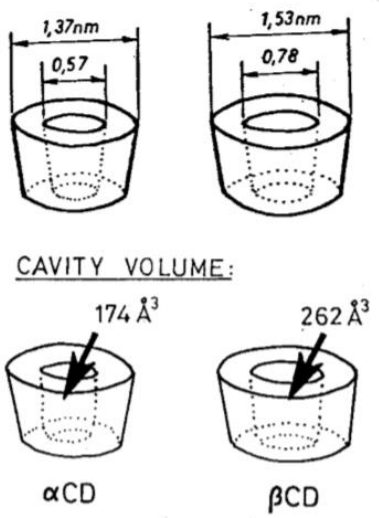


Figura 1.20 Raffigurazione della struttura tridimensionale delle α-ciclodestrine (a sinistra) e delle β-ciclodestrine (a destra) con dimensioni caratteristiche delle cavità. Le β-ciclodestrine hanno cavità di dimensioni maggiori che sono in grado di permettere il passaggio selettivo degli ioni Li^+, impedendo il passaggio degli anioni dello stesso sale. Figura con modifiche tratta da **[36]**.

Tra le possibili soluzioni investigate risulta interessante l'impiego di un elettrolita polimerico costituito da un copolimero P(BA-co-PEGDA) impregnato di elettrolita liquido (LiTFSI-DOL/DME). Tale soluzione ha mostrato la sua efficacia all'interno di batterie Li-S nella soppressione dello *shuttle effect* attraverso l'assorbimento chimico e fisico dei polisolfuri sugli atomi di ossigeno presenti nel copolimero, migliorando la stabilità di cella. L'obiettivo è quindi sfruttare il legame C=O del gruppo estere (R-COO-R') del copolimero. Nello studio in questione il QPE (*quasi-solid state polymer electrolyte*) è costituito da P(BA-co-PEGDA) (*poly(butyl acrylate)/poly(ethylene glycol)diacrylate*) immerso in una soluzione di LiTFSI (*lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*) in DOL/DME (*dioxolane/dimethoxyethane*). Lo studio analizza varie composizioni in termini di rapporti in peso tra i due reagenti per individuare la soluzione ottimale (dal 5% al 20% in peso di

PEGDA rispetto al BA). Viene rilevato che il copolimero con il 10% in peso di PEGDA fornisce il miglior valore di EUR e di conducibilità. La preparazione dell'elettrolita avviene quindi in due fasi: la sintesi della membrana polimerica tramite polimerizzazione radicalica sfruttando come iniziatore il BPO (*Benzoyl Peroxide*) e il successivo *swelling*, ovvero l'immersione della membrana in elettrolita per valutarne la capacità di assorbimento. La soluzione elettrolitica impiegata è costituita da 1M di LiTFSI in DOL/DME (1/1 v/v). [37]

Tale polimero, oltre a mostrare le proprietà già illustrate, ha una presenza rilevante di gruppi etere, che come già descritto da numerosi articoli, promuovono la conducibilità ionica degli ioni Li^+ attraverso la mobilità di porzione delle catene. [37] La capacità delle catene di complessare gli ioni di metalli alcalini è dovuta alla polarità dell'ossigeno del gruppo etere e all'opportuna distanza di questi nelle catene che permette la solvatazione. [38]

Nonostante lo studio riguardi le celle Li-S, tale soluzione lascia trasparire la possibilità che un elettrolita polimerico molto simile e opportunamente modificato, possa essere studiato per applicazioni in celle Li-O_2.

1.3. Obiettivo della tesi

All'interno di questo elaborato si vuole analizzare la possibilità di sviluppare un elettrolita in gel polimerico impiegabile in batterie Li-O_2 in assenza di un ulteriore separatore. Tale elettrolita è costituito da una membrana polimerica imbibita di elettrolita liquido. Il polimero impiegato è il P(BMA-co-PEGDA) xNS (*poly(butyl methacrylate)/poly(ethylene glycol)diacrylate*) con l'aggiunta di nanospugne a base di destrine e ciclodestrine in quantità variabile. La membrana è stata ottenuta tramite polimerizzazione radicalica in bulk iniziata termicamente. L'idea è quella di sfruttare la capacità dell'ossigeno del gruppo etere di complessare gli ioni di litio e la mobilità delle catene polimeriche per garantire la conducibilità ionica. Si vuole osservare il ruolo delle NS nella riduzione della permeabilità all'ossigeno e della cristallinità della matrice polimerica, oltre che nel miglioramento delle proprietà meccaniche. Per quanto riguarda l'elettrolita liquido, sono stati testati i più comuni sali di litio in solventi organici normalmente impiegati in celle litio-aria.

La prima parte dal lavoro, quindi, riguarda la sintesi della membrana polimerica a concentrazione variabile di additivo al fine di individuarne la composizione ottimale.

La seconda parte, invece, sarà incentrata sulla caratterizzazione dell'elettrolita in gel polimerico e sull'analisi delle sue proprietà al fine di valutarne l'impiego in celle Li-O_2. Le proprietà ricercate saranno:

- bassa permeabilità all'ossigeno;
- conducibilità ionica;
- stabilità nei confronti degli elettrodi attraverso la formazione del SEI, sia in condizioni di rest che in flusso di corrente.

Infine, si valuteranno le prestazioni di una cella completa sottoposta a cicli di scarica/carica.

2. Materiali e metodi

2.1. Materiali

2.1.1. Reagenti

Per la sintesi della membrana i reagenti impiegati sono riepilogati in Tabella 2.1, che ne evidenzia anche il ruolo e il CAS Number:

Tabella 2.1 Reagenti impiegati nella sintesi della membrana polimerica.

Reagente	Ruolo	CAS
BMA (*butylmethacrylate*)	Monomero	97-88-1
PEGDA (*polyethyleneglycolediacrylate*) Mn 575	Agente reticolante	26570-48-9
BPO (*dibenzoylperoxide*) 75%	Iniziatore radicalico	94-36-0
0,5M LiTFSI (*Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*) in DMSO (*dimethylsulfoxide*)	Elettrolita liquido	-
NS (*cyclodextrine nanosponges*)	Additivo	-

Di seguito si riportano le formule di struttura dei materiali impiegati da Figura 2.1 a Figura 2.5. Le nanospugne sono agglomerati costituiti da destrine e ciclodestrine, la cui formula di struttura è riportata in Figura 1.19 (immagine a destra). Si riporta in Figura 2.6 il campione di NS impiegato nella sintesi della membrana.

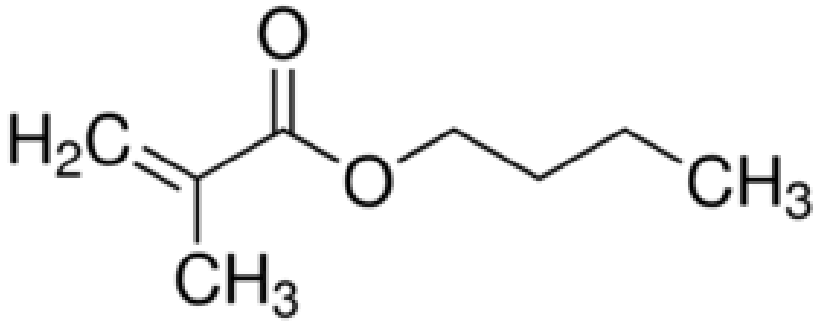


Figura 2.1 Formula di struttura del BMA (*butylmethacrylate*). Fonte **[39]**.

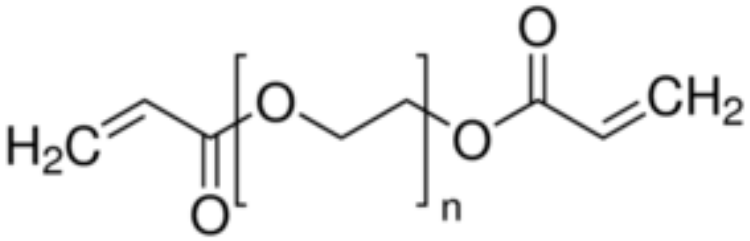


Figura 2.2 Formula di struttura del PEGDA (*polyethyleneglycolediacrylate*). Fonte **[39]**.

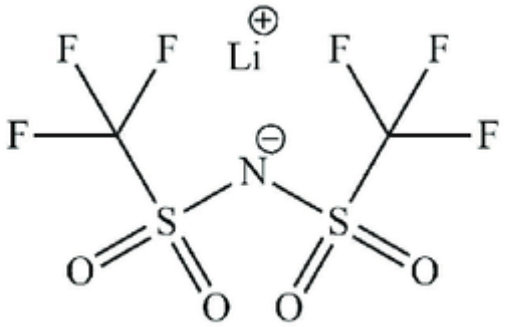


Figura 2.3 Formula di struttura del LiTFSI (*Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*). Fonte **[34]**.

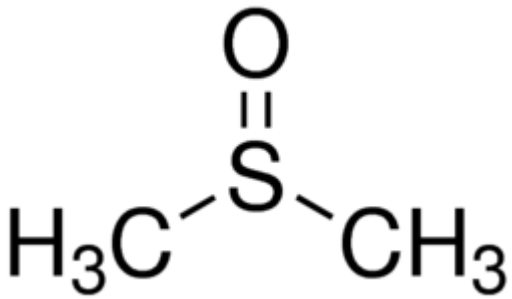


Figura 2.4 Formula di struttura del DMSO (*dimethylsulfoxide*). Fonte **[39]**.

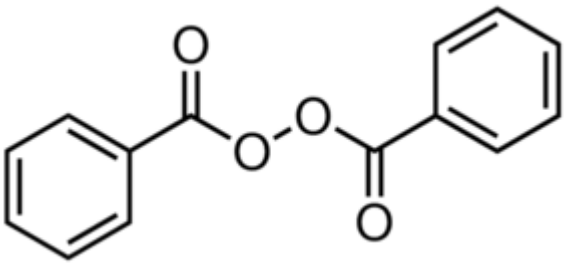


Figura 2.5 Formula di struttura del BPO (*benzoilperoxide*). Fonte **[39]**.

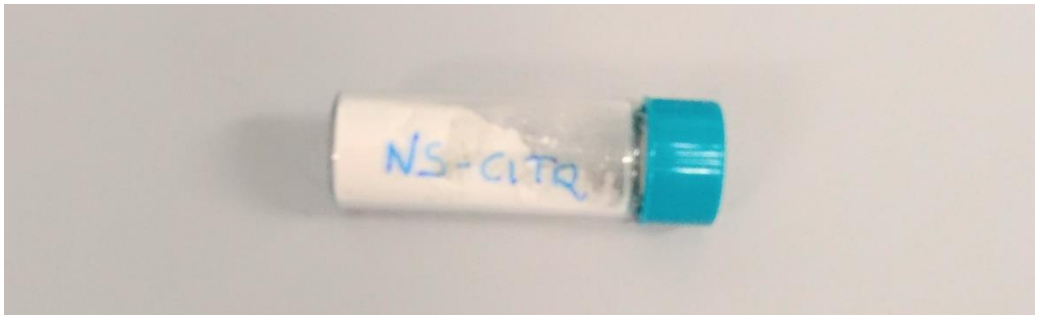


Figura 2.6 Campione di NS (nanospugne di destrine e ciclodestrine) impiegato in sede di polimerizzazione.

2.1.2. Altri materiali

Essendo gli elettrodi e il separatore non oggetto della tesi, ma comunque indispensabili, si è scelto di utilizzare materiali commerciali ampiamente testati le cui proprietà sono note. Tale scelta consente di rendere i risultati ottenuti dai test indipendenti

dai componenti commerciali, evidenziando il contributo del solo elettrolita solido (unico elemento sperimentale). I componenti impiegati sono descritti brevemente in seguito.

Il catodo a diffusione è stato ottenuto flussando ossigeno in un substrato poroso a base di carbonio. In particolare, è stato impiegato un GDL (*Gas Diffusion Layer*) 24BC SIGRACET® di forma circolare (diametro 18mm, spessore 235µm). Tale materiale presenta le seguenti proprietà [40]:

- peso per unità di superficie 100g/m^2;
- porosità 76%;
- permeabilità dall'aria 0,6cm^3/(cm^2*s).

Il GDL è comunemente impiegato all'interno di PEFC (*Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells*). Il substrato è costituito da una struttura a doppio strato. Il primo strato è un materiale fibroso e macroporoso che fornisce le proprietà meccaniche (*carbon fiber paper support*), mentre il secondo è microporoso (MPL, *Micro-porous Layer*) e serve a garantire una maggiore area superficiale. [41]

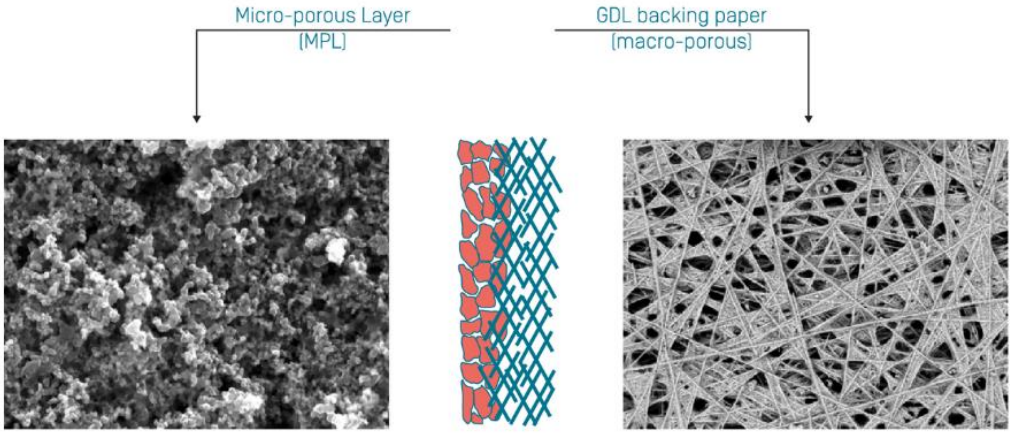


Figura 2.7 Schema di struttura del doppio strato costituente il catodo a diffusione commerciale impiegato. A sinistra immagine al microscopio del *Micro-porous Layer*, a destra supporto in fibre di carbonio. Fonte **[41]**.

Il litio impiegato del tipo Chemetall® ha spessore di circa 200µm.

Per quanto riguarda il separatore commerciale, esso viene imbevuto di elettrolita liquido (identico a quello di cui viene imbibita la membrana). Viene impiegato come standard di riferimento, ovvero viene utilizzato in alternativa all'elettrolita solido e assoggetto a test identici al fine di compararne le prestazioni.

All'interno di questo lavoro si impiega un separatore commerciale di superficie circolare (diametro 18mm, spessore 650µm) in fibra di vetro (vetro borosilicato) del tipo ECC1-01-0012-A/L EL-CELL.

2.1.3. Sintesi BMA10PEGDA

La polimerizzazione, essendo inibita dall'ossigeno, viene effettuata interamente in argon all'interno della GloveBox. Tale strumento verrà descritto in seguito nel paragrafo 2.2.1.

Il BMA-co-PEGDA viene sintetizzato tramite polimerizzazione radicalica in bulk, dissolvendo 0,1%wt di iniziatore termico (*dibenzoylperoxide*, BPO) in 1g di monomero (*butylmethacrylate*, BMA). Si mantiene l'agitazione facendo avvenire la pre-

polimerizzazione fino a quando visivamente non si rileva un aumento di viscosità. Durante questa prima fase la temperatura è mantenuta a 70°C, un valore intermedio tra 50°C (temperatura minima necessaria per attivare la polimerizzazione) e 100°C (temperatura a cui la polimerizzazione avviene quasi istantaneamente). Si rileva quindi che una temperatura compresa tra 70°C e 85°C rappresenta il valore adatto per ottenere una pre-polimerizzazione controllata in un tempo compreso tra 20 e 30 minuti. In questa fase si utilizza un agitatore magnetico al fine di garantire la miscelazione dei reagenti. Lo stesso strumento consente di mantenere la temperatura ad un valore prefissato tramite un sistema di regolazione di temperatura. Il sistema (temporizzato) si basa su una resistenza elettrica e consente la regolazione tramite un display digitale. Una manopola consente di regolare l'intensità del campo magnetico e quindi la velocità di rotazione e il grado di rotazione.

Quando si rileva l'aumento di viscosità del polimero, si aggiunge l'agente reticolante (*polyethyleneglycole diacrylate,* PEGDA M_n 575) in quantità pari a 10%$_{wt}$ mantenendo l'agitazione. Tale concentrazione risulta essere quella ottimale al fine di garantire le migliori prestazioni, dunque d'ora in poi ci si riferirà al polimero utilizzando la dicitura BMA10PEGDA. [37]

La miscela viene stesa su un film di alluminio in una piastra di Petri e mantenuta a 40°C per 20 ore. Infine, la temperatura viene portata a 100°C per 2 ore. [37] La presenza dell'alluminio risulta necessaria per permettere il distacco della membrana in una fase successiva senza danneggiare la stessa.

La membrana viene poi distaccata dal film di alluminio tramite immersione di acqua demineralizzata in un bagno ad ultrasuoni. Il sonicatore impiegato impone un'energia che causa cavitazione nel liquido. La cavitazione favorisce il distaccamento della membrana dalla superficie di alluminio. Il sonicatore è impiegato per 20 min a 30 Hz.

La membrana polimerica ottenuta è poi suddivisa in forme e dimensioni opportune in modo da poter essere utilizzata all'interno delle celle. La dimensione tipica è costituita da tondini di diametro di 18mm. Il processo è eseguito meccanicamente tramite l'utilizzo di un punzone apposito.

I tondini sono infine sottoposti ad essicazione sottovuoto per 12h a 90°C tramite l'apposito macchinario descritto nel paragrafo 2.2.3. Tale trattamento è indispensabile a rimuovere residui di O_2 e H_2O prima del reinserimento in GloveBox per i successivi test.

2.1.4. Sintesi BMA10PEGDAxNS

Per quanto riguarda il procedimento di sintesi della membrana BMA10PEGDAxNS, questo è simile al precedente. Il processo prevede la dispersione delle nanospugne (NS) nel monomero (BMA) in presenza dell'iniziatore (BPO) nella fase iniziale. Data la difficoltà di dispersione dell'additivo nella miscela, si rilevano alcune criticità nella dimensione delle nanospugne. Per quanto riguarda le nanospugne, queste sono state macinate prima manualmente e in seguito sfruttando il vibromulino (descritto nel paragrafo 2.2.2).

Le fasi successive (agitazione per favorire la prepolimerizzazione, aggiunta dell'agente reticolante, stesa, polimerizzazione a temperatura controllata, distacco) sono analoghe a quelle già descritte per il polimero BMA10PEGDA.

La concentrazione di NS è stata variata testando concentrazioni pari a 5%$_{wt}$ e 10%$_{wt}$. Concentrazioni superiori al 10%$_{wt}$ rendono la membrana troppo fragile, in quanto la presenza delle NS ostacola la polimerizzazione privando la membrana delle proprietà meccaniche necessarie.

2.1.5. Preparazione del gel polimerico

La membrana viene quindi immersa in una soluzione elettrolitica. I due elettroliti testati sono:

- 0,5M LiTFSI in DMSO;
- 5% $LiClO_4$ in TEGDME (*tetraethylene glycol dimethymether*).

Il tempo di immersione reperito in letteratura è nell'ordine delle decine di minuti, al fine di garantire che la membrana sia sufficientemente imbibita (ovvero raggiunga la quantità asintotica di assorbimento). [37] Anche sperimentalmente si osserva che dopo pochi minuti la membrana raggiunge la quantità di saturazione. Tuttavia, i dati di EUR (definito nel paragrafo 2.3.1) ottenuti non sono sufficientemente precisi, dato il peso ridotto della membrana, per poter determinare la dipendenza dal tempo dell'EUR e quindi definire un tempo minimo. L'elettrolita polimerico sarà ottenuto quindi garantendo un tempo superiore a 30 minuti di immersione.

2.2. Strumenti

2.2.1. GloveBox

La GloveBox è uno strumento che permette di manipolare materiali e strumenti in una camera ad atmosfera inerte e controllata, necessaria sia per la sintesi polimerica (inibita dalla presenza dell'ossigeno), sia per poter assemblare le celle in cui è presente il litio (reattivo nei confronti di O_2 e H_2O).

La GloveBox impiegata per i test, raffigurata in Figura 2.8, è il modello UNIlab plus di MBrau®. L'apparecchio è costituito da una camera pressurizzata con ambiente inerte (Argon) con due precamere laterali di dimensioni diverse per consentire l'immissione di materiale dall'esterno, previo lavaggio. Ogni precamera è dotata di due sportelli, uno interno e uno esterno. Ad ogni inserimento di oggetti all'interno della precamera vengono eseguiti dei cicli di pressurizzazione e depressurizzazione finalizzati alla rimozione dell'aria e sua sostituzione con atmosfera inerte.

La manipolazione di oggetti contenuti all'interno avviene tramite quattro aperture in cui sono posizionati appositi guanti, che quindi permettono a due operatori in contemporanea di operare.

All'interno della camera è presente un misuratore che rileva in tempo reale la concentrazione di O_2, di H_2O e la pressione interna. L'operatore può leggere tali valori sul monitor. Nel caso in cui venga rilevata una composizione anomala nell'ambiente interno, il sistema fornisce un segnale di allarme e provvede, tramite un sistema di filtri, a riportare i valori al di sotto di soglie preimpostate. Nel caso in cui le variazioni siano significativamente elevate, può essere necessario il processo di rigenerazione, che consiste nel rimuovere interamente l'atmosfera contenuta nella camera e sostituirla con Argon.

Figura 2.8 GloveBox ad argon MBrau® modello UNIlab plus.

2.2.2. Vibromulino

Il vibromulino è un dispositivo impiegato per la miscelazione e la riduzione delle dimensioni di campioni in forma di polvere. Nello specifico si impiega il modello Retsch® MM40, visibile in Figura 2.9, che consente di ridurre le dimensioni delle polveri da 8mm a 5µm. Il campione che si desidera macinare viene posto all'interno della giara insieme a due sfere. Le giare disposte in posizione orizzontale oscillano radialmente con una frequenza impostata tramite un display digitale. L'inerzia delle sfere provoca l'impatto con il campione alle estremità sferiche delle giare. Il movimento relativo delle giare rispetto alle sfere permette un'efficace miscelazione e macinazione. Il grado di miscelazione è variabile a seconda del numero e delle dimensioni delle sfere impiegate. Lo stesso display consente di impostare un tempo di agitazione predefinito. [42]

Il vibromulino viene impiegato al fine di ridurre le dimensioni degli agglomerati di NS e favorirne la dispersione all'interno della membrana polimerica. Le NS, in forma di polvere, sono disposte all'interno di una giara con due sfere di zirconia e sottoposte a vibrazioni di 30 Hz per 10 minuti. La riduzione di dimensioni, evidente anche visivamente, verrà poi evidenziata tramite analisi FESEM.

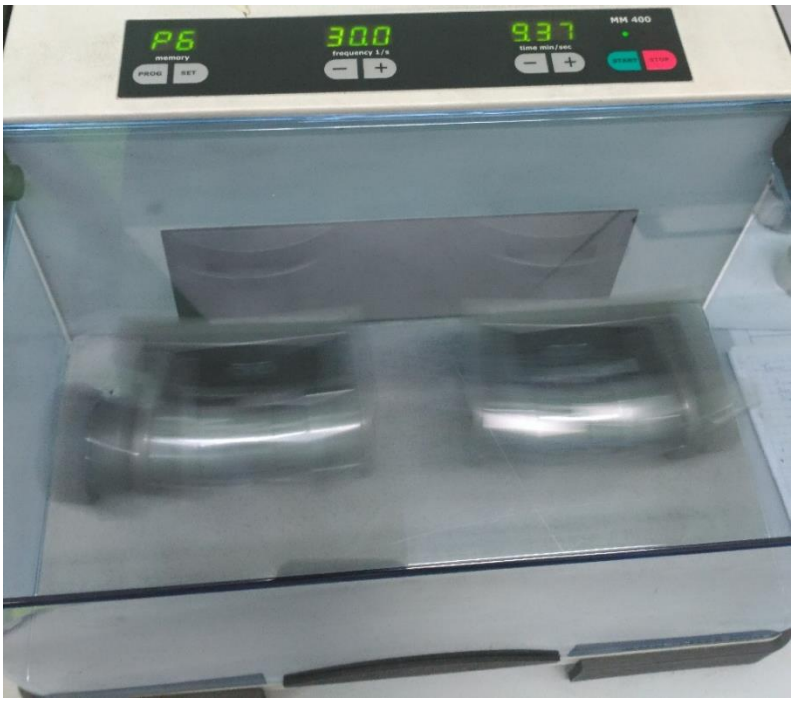


Figura 2.9 Vibromulino Retsch® MM40 impiegato per la riduzione delle dimensioni delle NS.

2.2.3. Essicatore sottovuoto

La membrana estratta dalla GloveBox in seguito alla sintesi entra in contatto con acqua demineralizzata e aria atmosferica. Volendo evitare contaminazioni successive, la membrana viene essiccata sottovuoto tramite un apposito strumento. Nello specifico si impiega il Buchi® modello Glass Oven B-585. L'apparecchio programmabile consente di definire più step di temperatura e tempo del trattamento. Attraverso il collegamento con una pompa a vuoto è possibile velocizzare il processo di rimozione di gas e vapori presenti all'interno del campione.

Tale operazione viene effettuata anche sull'additivo organico (NS) per evitare che eventuale ossigeno inibisca la polimerizzazione. I campioni sono mantenuti per 12 ore a 90°C alla pressione di 5mbar.

2.2.4. Misuratore di permeabilità

Per la caratterizzazione della membrana polimerica si impiega il misuratore di permeabilità MultiPerm ExtraSolution® al fine di evidenziare un ruolo delle NS nella riduzione della permeabilità all'ossigeno. Lo strumento opera in modo isostatico, ovvero il campione (attraverso l'apposito riduttore) è posto a separazione delle due camere. Il primo step eseguito dallo strumento è il condizionamento, ovvero la rimozione del gas (O_2) dalle camere e dal campione insufflando contemporaneamente gas inerte. Viene poi effettuata la misurazione di permeabilità che consiste nell'alimentare in continuo il gas permeante nella camera superiore e il gas di spurgo in quella inferiore. Il gas di spurgo rimuove il gas permeato e lo invia ad un rilevatore che ne registra la concentrazione. Lo schema di funzionamento è illustrato in Figura 2.10. A partire da questo dato è possibile ottenere il flusso di gas permeato, da cui si ricava il coefficiente di permeabilità.

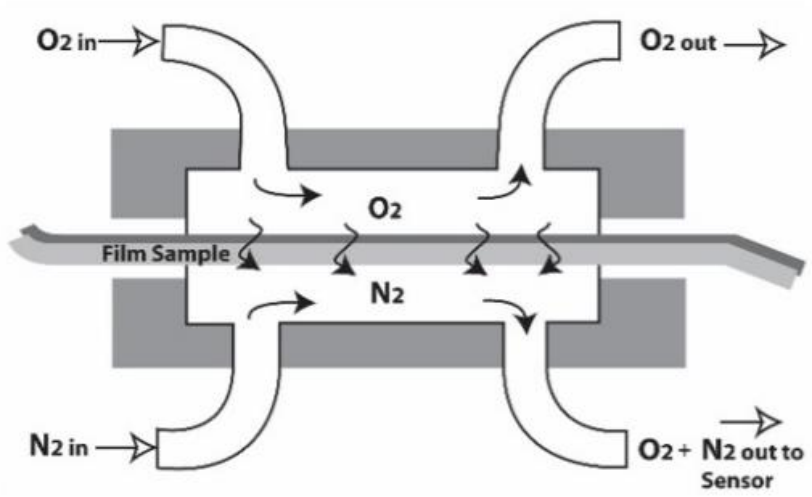


Figura 2.10 Schema di funzionamento del misuratore di permeabilità all'ossigeno in un film con metodo isostatico. Fonte **[43]**.

2.2.5. Ciclatore e Arbin Pro

Il ciclatore, visibile in Figura 2.11, è un apparecchio che consente di imporre tensione e corrente preimpostate a diverse configurazioni di celle contemporaneamente. Possiede infatti un numero di canali (16) che gli consentono di gestire i diversi programmi.

Attraverso il software Arbin's MIT Pro®, di cui si mostra la schermata iniziale in Figura 2.12, è possibile impostare un programma di ciclaggio specificando l'entità della grandezza da imporre (es. tensione, corrente). Il programma registra nel tempo i parametri di interesse e li restituisce sotto forma di dati attraverso il software Microsoft Excel®. È possibile ottenere misurazioni relative anche alle prove in corso.

Per l'elaborato sono stati utilizzati programmi diversi a seconda delle analisi di interesse. Tutti però sono caratterizzati da tre fasi:

- Carica, attraverso l'imposizione di una corrente costante e positiva;
- Scarica, tramite l'imposizione di corrente costante e negativa;
- Rest, ovvero tempo di attesa tra le altre fasi, a corrente nulla e a tempo definito.

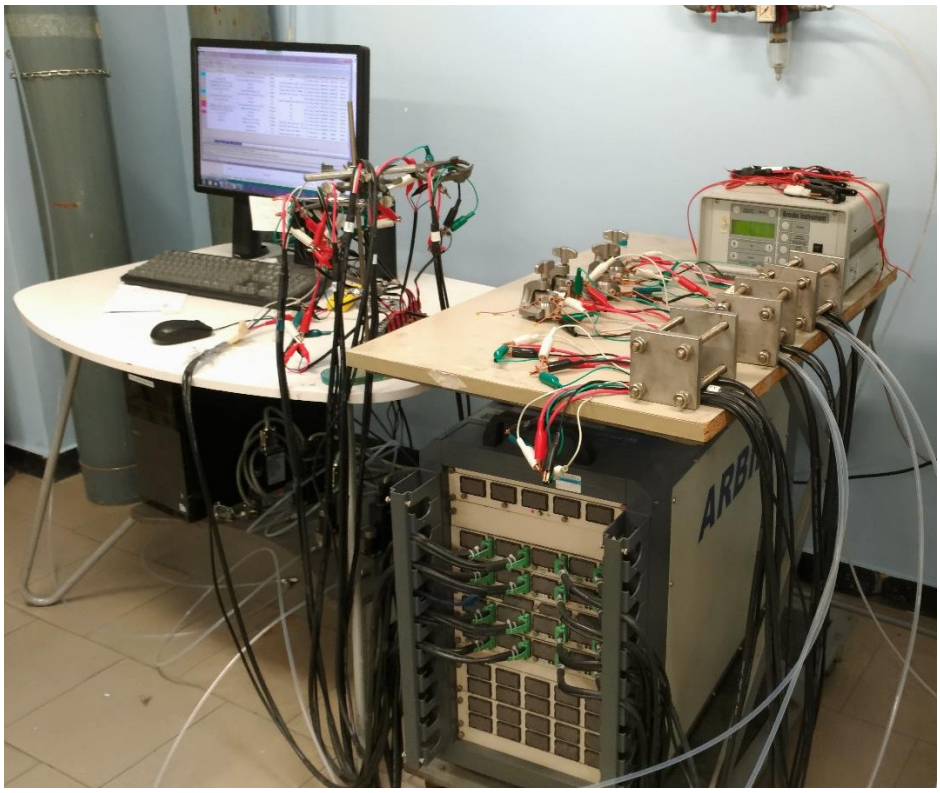
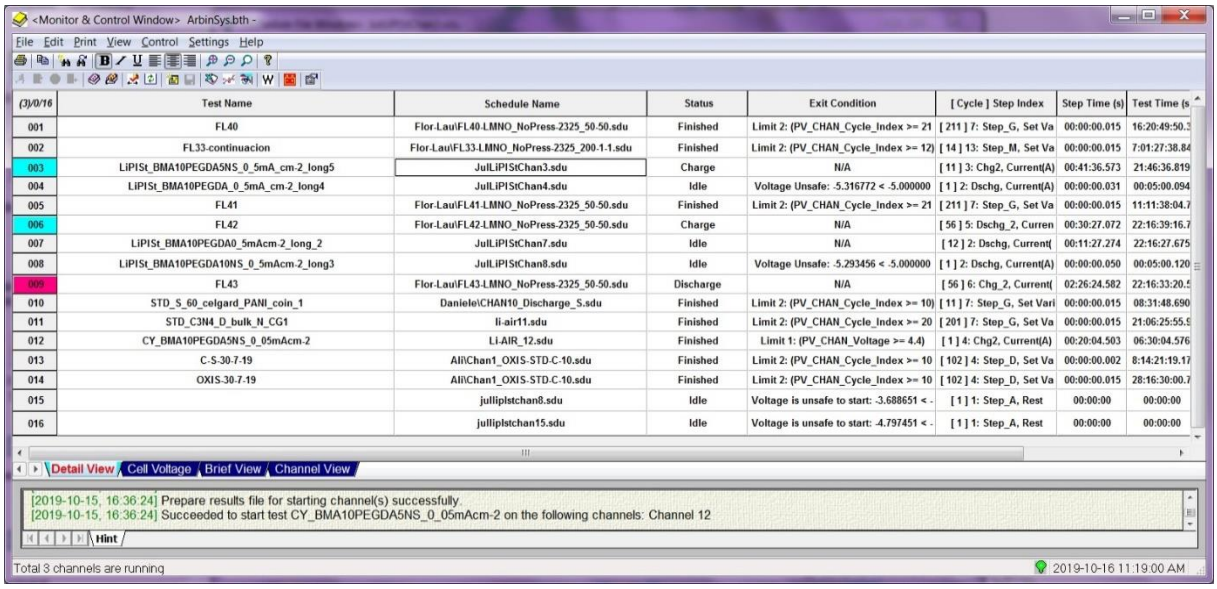


Figura 2.11 Ciclatore Arbin® con canali di test delle celle.



<Monitor & Control Window> ArbinSys.bth -

File Edit Print View Control Settings Help

(3)/0/16	Test Name	Schedule Name	Status	Exit Condition	[Cycle] Step Index	Step Time (s)	Test Time (s
001	FL40	Flor-Lau\FL40-LMNO_NoPress-2325_50-50.sdu	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 21	[211] 7: Step_G, Set Va	00:00:00.015	16:20:49:50.3
002	FL33-continuacion	Flor-Lau\FL33-LMNO_NoPress-2325_200-1-1.sdu	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 12)	[14] 13: Step_M, Set Va	00:00:00.015	7:01:27:38.84
003	LiPISt_BMA10PEGDA5NS_0_5mA_cm-2_long5	JulLiPIStChan3.sdu	Charge	N/A	[11] 3: Chg2, Current(A)	00:41:36.573	21:46:36.819
004	LiPISt_BMA10PEGDA_0_5mA_cm-2_long4	JulLiPIStChan4.sdu	Idle	Voltage Unsafe: -5.316772 < -5.000000	[1] 2: Dschg, Current(A)	00:00:00.031	00:05:00.094
005	FL41	Flor-Lau\FL41-LMNO_NoPress-2325_50-50.sdu	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 21	[211] 7: Step_G, Set Va	00:00:00.015	11:11:38:04.7
006	FL42	Flor-Lau\FL42-LMNO_NoPress-2325_50-50.sdu	Charge	N/A	[56] 5: Dschg_2, Curren	00:30:27.072	22:16:39:16.7
007	LiPISt_BMA10PEGDA0_5mAcm-2_long_2	JulLiPIStChan7.sdu	Idle	N/A	[12] 2: Dschg, Current(	00:11:27.274	22:16:27.675
008	LiPISt_BMA10PEGDA10NS_0_5mAcm-2_long3	JulLiPIStChan8.sdu	Idle	Voltage Unsafe: -5.293456 < -5.000000	[1] 2: Dschg, Current(A)	00:00:00.050	00:05:00.120
009	FL43	Flor-Lau\FL43-LMNO_NoPress-2325_50-50.sdu	Discharge	N/A	[56] 6: Chg_2, Current(	02:26:24.582	22:16:33:20.5
010	STD_S_60_celgard_PANI_coin_1	Daniele\CHAN10_Discharge_S.sdu	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 10)	[11] 7: Step_G, Set Vari	00:00:00.015	08:31:48.690
011	STD_C3N4_D_bulk_N_CG1	li-air11.sdu	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 20	[201] 7: Step_G, Set Va	00:00:00.015	21:06:25:55.5
012	CY_BMA10PEGDA5NS_0_05mAcm-2	Li-AIR_12.sdu	Finished	Limit 1: (PV_CHAN_Voltage >= 4.4)	[1] 4: Chg2, Current(A)	00:20:04.503	06:30:04.576
013	C-S-30-7-19	Ali\Chan1_OXIS-STD-C-10.sdu	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 10	[102] 4: Step_D, Set Va	00:00:00.002	8:14:21:19.17
014	OXIS-30-7-19	Ali\Chan1_OXIS-STD-C-10.sdu	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 10	[102] 4: Step_D, Set Va	00:00:00.015	28:16:30:00.7
015		julliplstchan8.sdu	Idle	Voltage is unsafe to start: -3.688651 < -	[1] 1: Step_A, Rest	00:00:00	00:00:00
016		julliplstchan15.sdu	Idle	Voltage is unsafe to start: -4.797451 < -	[1] 1: Step_A, Rest	00:00:00	00:00:00

Detail View | Cell Voltage | Brief View | Channel View

[2019-10-15, 16:36:24] Prepare results file for starting channel(s) successfully.
[2019-10-15, 16:36:24] Succeeded to start test CY_BMA10PEGDA5NS_0_05mAcm-2 on the following channels: Channel 12

Hint

Total 3 channels are running 2019-10-16 11:19:00 AM

Figura 2.12 Schermata Arbin MIT'S Pro® interfaccia del software impiegato per impostare le condizioni di ciclaggio.

2.2.6. Electrochemical Analyzer/Workstation

Lo strumento consente di effettuare misure elettrochimiche. All'interno di questo lavoro è stato impiegato il modello CHI660D Electrochemical Workstation, visibile in Figura 2.13.

I test possibili sono molteplici, quelli effettivamente impiegati per la caratterizzazione elettrochimica sono il test di impedenza e la *linear sweep voltammetry* approfonditi nel paragrafo 2.4.

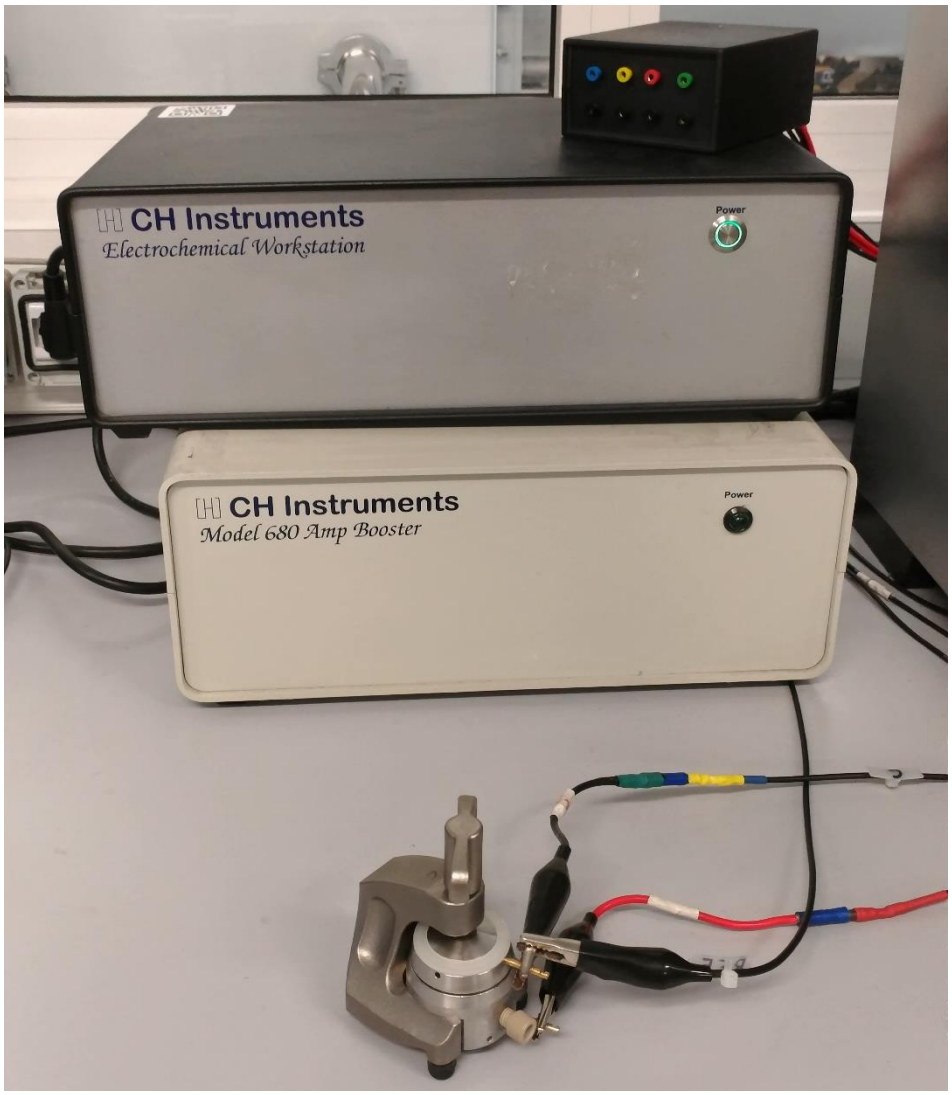


Figura 2.13 CH Electrochemical Workstation.

2.2.7. Flussimetro

La portata di ossigeno alimentata alla cella è regolata tramite un flussimetro che eroga un flusso di ossigeno costante pari a 8 ml/min. Il flusso è poi ripartito attraverso due canali collegati ad altrettante celle. Ciascuna cella quindi riceve un flusso pari a 4 ml/min.

2.3. Caratterizzazione

2.3.1. Electrolyte Uptake Ratio (EUR)

L'*electrolyte uptake ratio* (EUR) indica la quantità di liquido che la membrana polimerica è in grado di assorbire in termini di massa assorbita rispetto alla massa della membrana stessa. Operativamente si calcola pesando la variazione di peso della membrana immersa in elettrolita liquido rispetto al peso in assenza di elettrolita secondo quanto descritto dall'equazione seguente:

$$EUR = \frac{m_{fin} - m_{in}}{m_{in}} * 100 \tag{2.1}$$

Per questo test sono state testate le due tipologie di elettrolita liquido più comuni nelle celle Li-O_2:

- 0,5M LiTFSI in DMSO;
- 5% $LiClO_4$ in TEGDME (*tetraethylene glycol dimethymether*).

Il tempo di *swelling* è tale da garantire il raggiungimento della quantità massima che la membrana è in grado di mantenere, quindi per un tempo almeno superiore a 30 minuti.

2.3.2. Immagini FESEM

La microscopia elettronica a scansione rientra all'interno dei metodi di microanalisi con sonda elettronica. La tecnica utilizza un microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (*Field effect SEM*, FESEM), ovvero che genera un fascio elettronico tramite emissione fotoelettrica sfruttando una sorgente. Nella tecnologia SEM tradizionale la sorgente è costituita generalmente da un monocristallo di tungsteno affusolato, il FESEM invece sfrutta un filamento di tungsteno rivestito di zirconia. Le immagini sono prodotte a causa dell'interazione tra il fascio elettronico e gli atomi presenti sulla superficie del campione da analizzare. La lunghezza d'onda dell'elettrone, inferiore rispetto a quella della luce nel campo del visibile, consente di avere ingrandimenti superiori rispetto al microscopio ottico. La tecnica consente di ottenere immagini utili a identificare la morfologia e la microstruttura dei campioni. Requisito fondamentale è che i campioni siano conduttori elettrici. Nel caso in cui il materiale non lo sia è necessario che quest'ultimo venga rivestito da un materiale conduttore (in genere cromo o platino). [44]

Più in generale tutte le tecniche SEM (microscopia elettronica a scansione) fondano il loro funzionamento sull'invio di un fascio di elettroni (elettroni primari) sulla superficie del campione. Questi interagiscono con gli elettroni degli atomi sulla superficie del campione (elettroni secondari), che vengono rilasciati e attratti da un rilevatore carico positivamente. La registrazione degli elettroni provenienti dalla superficie fornisce le immagini della morfologia del campione. Il FESEM differisce dalla tecnologia tradizionale in quanto gli elettroni sono emessi applicando un campo elettrico molto intenso in prossimità al filamento. Questa modifica causa una variazione nel fascio di elettroni che consente di avere una migliore messa a fuoco e una maggiore risoluzione (fino a 1nm). [45]

La tecnica, che in genere fornisce informazioni quantitative, all'interno di questo lavoro è stata impiegata anche a fini quantitativi. In particolare, si ottengono valori estremamente precisi di spessore della membrana polimerica e di dimensioni degli agglomerati di NS. La membrana, in quanto elettrolita solido, non ha conducibilità elettrica, richiede quindi un trattamento di metallizzazione con platino tramite *sputtering*. La metallizzazione in platino, rispetto agli altri metalli, garantisce la formazione di cluster più fini, che quindi garantiscono un migliore risultato in termini di risoluzione delle immagini.

2.3.3. Spettroscopia ATR/FT-IR

In generale la spettroscopia IR è impiegata per determinare differenze di energia tra i vari stati vibrazionali. La spettroscopia ATR-FTIR (*Attenuated total reflectance Fourier transform infrared*) si basa sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nella regione intermedia dello spettro infrarosso, quindi da 10^{-5} a 10^{-6}. Se un fotone appartenente a tale range possiede energia pari al gap tra lo stato vibrazionale della molecola colpita e quello successivo, viene assorbito e la molecola acquisisce lo stato vibrazionale a energia maggiore. Sullo spettro si rileva conseguentemente un picco alla lunghezza d'onda corrispondente all'energia vibrazionale del legame. Lo spettro ottenuto dall'analisi fornisce la percentuale di assorbanza rilevato ad ogni lunghezza d'onda. Esaminando i picchi di tale spettro è possibile identificare la presenza di legami di interesse. [46]

La tecnica fornisce quindi informazioni sui gruppi funzionali della molecola. Alle lunghezze d'onda della regione del medio infrarosso, corrispondono numeri d'onda compresi tra 400 e 4000 cm^{-1}. Lunghezza d'onda e numero d'onda sono legati dalla relazione illustrata dalla seguente equazione.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \tag{2.2}$$

Questo range è diviso in due regioni:

- Da 400 a 1300 cm^{-1} si ha la regione del *fingerprint*, ovvero dei picchi che identificano univocamente la molecola analizzata;
- Da 1300 a 4000 cm^{-1} si ha la zona dei gruppi funzionali, in cui ogni picco corrisponde ad un legame caratteristico.

Il secondo intervallo è quello utilizzato per l'analisi della struttura.

Lo strumento è dotato di una sorgente che emette radiazioni infrarosse ad una intensità I_0, questa colpisce il campione e la sua intensità viene ridotta a I. Un rilevatore analizza entrambe le intensità e fornisce la trasmittanza (T) che è espressa come valore compreso tra 0% e 100%, descritta dalla seguente equazione.

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2.3}$$

L'assorbanza (A), che varia tra 0 e +∞, è calcolata a partire dalla trasmittanza (T) secondo la seguente equazione:

$$A = -\log(T) \tag{2.4}$$

Il rilevatore converte la radiazione termica in segnale elettrico, che viene poi elaborato e registrato.

La tecnica impiegata nel corso del lavoro (FT-IR, *Fourier-transform infrared spectroscopy*) è una tecnica che si basa sull'applicare la trasformata di Fourier alla spettrofotometria infrarossa ottenendo prestazioni più elevate rispetto alla tecnologia convenzionale. Il classico monocromatore a dispersione è sostituito con l'interferometro di Michelson. Questo strumento produce l'interferogramma della scansione che, attraverso il microprocessore ricava lo spettro del campione sfruttando la trasformata di Fourier come tecnica di elaborazione matematica. L'interferometro è composto da uno specchio semiriflettente che invia il raggio monocromatico proveniente dalla sorgente verso due specchi, uno fisso e l'altro mobile. I raggi riflessi ritornano allo specchio semiriflettente che li invia al rivelatore che produce un segnale. I diversi percorsi compiuti dai raggi danno luogo a un'interferenza. L'intensità del segnale ottenuto al rivelatore dipende dal cammino ottico e quindi dalla posizione dello specchio mobile. Imponendo allo specchio mobile un moto uniforme si ottiene l'interferogramma. Attraverso la trasformata di Fourier questo è poi convertito nello spettro. [47]

Indicando con *T(x)* la funzione interferogramma nel dominio dello spazio (o del tempo) e *S(ν)* la funzione spettro nel dominio delle frequenze, la relazione tra le due è costituita dalla trasformata di Fourier, descritta dalla seguente equazione.

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(x)(\cos 2\pi\nu x - i \sin 2\pi\nu x)\, dx \tag{2.5}$$

Nella pratica la trasformata di Fourier è svolta da un calcolatore per via numerica, riducendo l'integrale ad una sommatoria di valori discreti campionati a partire dall'interferogramma. [47]

Ogni prova è costituita da una prima scansione senza campione per "tarare" il macchinario, ovvero ottenere l'interferogramma del profilo energetico dello strumento. La seconda scansione effettuata sul campione rileva anche le variazioni d'intensità delle radiazioni che sono state assorbite dal campione. Gli interferogrammi vengono trasformati negli spettri che confrontati tra loro forniscono lo spettro del campione in esame. [47]

All'interno di questa analisi lo spettro FT-IR viene analizzato per certificare la completa polimerizzazione. Infatti, si confrontano gli spettri del monomero e dell'agente reticolante, in cui sono presenti i picchi corrispondenti al legame C=C, con lo spettro del polimero ottenuto.

2.3.4. Analisi Termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) rientra nella categoria dei metodi termici di analisi, in quanto si misura, al variare della temperatura, la massa del campione. La temperatura viene in genere incrementata e la variazione di massa risultante permette di ricavare molteplici informazioni quali la stabilità termica e la composizione del campione. In caso di reazione, permette anche di valutare la velocità della stessa e i processi che intercorrono durante la prova. Il test è eseguibile in tutti i casi in cui si abbia la variazione di massa del campione (ad esempio attraverso il cambiamento di fase da solida a gassosa). La prova viene condotta inserendo il campione da analizzare in un forno in cui avviene un incremento di temperatura stabilito. La bilancia dello strumento registra la variazione di peso in termini percentuali a intervalli stabiliti. Partendo da campioni per cui è nota la temperatura a cui avviene la variazione di massa, è possibile dedurre la composizione di un campione ignoto osservando le temperature a cui si rileva un cambiamento nella massa. Il test può essere condotto in atmosfera inerte o in aria, fattore che varierà il fenomeno osservato. In ogni caso il flusso di gas servirà a spurgare i gas prodotti. Nel caso in esame, trattandosi di campioni organici, in presenza di ossigeno si ha ossidazione, mentre in azoto si verifica pirolisi. [44]

A partire dai dati registrati durante la prova è possibile ricavare le temperature caratteristiche del processo: T_5 (ovvero temperatura alla quale si ha la perdita del 5% del peso nel campione iniziale, che comunemente indica la temperatura di inizio della degradazione) e T_{50} (ovvero la temperatura alla quale si rileva la perdita di metà del peso del campione iniziale).

All'interno di questa tesi l'informazione ricercata tramite la TGA è una conferma dell'avvenuta copolimerizzazione, che può essere ricavata qualitativamente dall'andamento della curva. La prova di analisi termogravimetrica è stata condotta in aria in un range di temperature compreso tra 25°C e 800°C con un incremento pari a 10°C/min. Il macchinario utilizzato è il modello Mettler Toledo AG-TGA/SDTA851^e.

2.3.5. X-Ray Diffraction (XRD)

La XRD (*X-Ray Diffraction*) è una tecnica utilizzata essenzialmente per identificare la presenza di strutture cristalline e misurare le proprietà strutturali. La misura è effettuata senza che vi sia contatto tra il macchinario e il campione e la prova non è distruttiva. La radiazione elettromagnetica viene diffratta quando la distanza interatomica è dello stesso ordine di grandezza della radiazione incidente. All'interno dello spettro dei raggi X (lunghezze d'onda comprese tra 10^{-12} e 10^{-8}m) ricade la distanza tipica dei reticoli cristallini.

Il reticolo provoca una diffrazione in tutte le direzioni, che può dare luogo a interferenze distruttive o costruttive. L'interferenza si definisce distruttiva quando la radiazione diffratta non è in fase con quella incidente mentre, viceversa costruttiva se forma lo stesso angolo con il piano cristallino. Questa ultima tipologia restituisce nello spettro i picchi di intensità dei raggi X. A partire dal profilo dei picchi ottenuti è possibile determinare la struttura del cristallo in esame attraverso la legge di Bragg, riportata nell'equazione seguente. Nell'equazione n è un numero intero che indica l'ordine della diffrazione, λ la lunghezza d'onda del raggio X, d è la distanza tra i piani cristallini e θ è l'angolo tra il piano cristallino e la radiazione incidente (o rifratta). [44] [45]

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{2.6}$$

All'interno di questo elaborato la tecnologia XRD è utilizzata per evidenziare la presenza di grani cristallini nella membrana ed un eventuale ruolo dell'additivo inorganico nella modifica della struttura. Infatti, come anticipato in precedenza, la conducibilità ionica si basa sulla mobilità delle catene che, contenendo il gruppo etere, sono in grado di complessare gli ioni Li^+. La cristallinità riduce la mobilità delle catene ostacolando il trasporto degli ioni.

2.3.6. **Permeabilità O_2**

La misura di permeabilità all'ossigeno è condotta tramite l'apposito misuratore descritto nel paragrafo 2.2.4. Tale strumento consente di misurare il flusso di ossigeno che attraversa la membrana (J), ovvero il quantitativo di gas permeato (Q) per unità di tempo (t) e di superficie (A), in accordo con la seguente equazione:

$$J = \frac{Q}{A * t} \tag{2.7}$$

Il fenomeno della permeazione di un gas attraverso un mezzo (omogeneo e non poroso) può essere modellato considerando cinque fenomeni in serie:

- Diffusione del gas dall'esterno (a pressione parziale di gas superiore) allo strato limite in prossimità della superficie della membrana;
- Assorbimento del gas sulla superficie della membrana (a pressione parziale di gas superiore);
- Diffusione del gas attraverso la membrana polimerica;
- Desorbimento del gas dalla superficie della membrana (a pressione parziale inferiore);
- Diffusione del gas dallo strato limite in prossimità della superfice della membrana verso l'esterno (a pressione parziale inferiore).

In condizioni di equilibrio il flusso è costante in ogni strato infinitesimo dello spessore considerato. Il primo e l'ultimo step sono in genere trascurabili, quindi il coefficiente di permeabilità (KP) è dato dal prodotto della solubilità (S) e della diffusività (D).

Il flusso monodirezionale (in direzione x) in condizioni stazionarie è descritto dalla prima legge di Fick esplicitata nella seguente equazione, in cui D è il coefficiente di diffusività e C è la concentrazione:

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.8}$$

L'approssimazione del flusso monodirezionale è accurata se una delle dimensioni è molto inferiore alle altre.

A temperatura fissata, la concentrazione (C) puntuale di un gas disciolto in un polimero è dato dalla seguente relazione in cui S è il coefficiente di solubilità e p è la pressione parziale del penetrante. Il coefficiente di solubilità è di origine termodinamica e dipende dalle interazioni permeante-polimero e dalla condensabilità del penetrante.

$$C = S(C) * p \tag{2.9}$$

Sostituendo la precedente equazione nell'espressione della prima legge di Fick si ottiene la seguente relazione, in cui Δp indica la differenza di pressione parziale ai due lati della membrana:

$$J = D * S * \frac{\Delta p}{l} \tag{2.10}$$

Ricordando che KP è il prodotto di solubilità (S) e diffusività (D), ed eguagliando la precedente equazione con quella del flusso (2.7), si ottiene il coefficiente di permeabilità:

$$KP = \frac{Q * l}{A * t * \Delta p} \tag{2.11}$$

I coefficienti di solubilità, diffusività e permeabilità dipendono dalla concentrazione, dalla temperatura e dalla pressione e possono essere stimati tramite appositi modelli.

La permeabilità è influenzata da numerosi parametri quali la cristallinità, l'affinità dei gruppi funzionali del polimero con il permeante, la presenza di nanocariche, l'umidità relativa e la temperatura di transizione vetrosa. [48]

All'interno di questo lavoro si vuole verificare la permeabilità dell'ossigeno nell'elettrolita polimerico evidenziando un eventuale contributo delle NS. La prova è quindi condotta su due campioni BMA10PEGDA+DMSO e BMA10PEGDA5NS+DMSO. L'elettrolita liquido è stato aggiunto per valutare la membrana imbibita, ovvero nelle condizioni operative. L'elettrolita solido, agendo in assenza di separatore deve fornire proprietà di barriera all'O_2. Si vuole infatti evitare che questo, una volta disciolto in elettrolita, raggiunga l'anodo in cui reagirebbe direttamente con il litio dando luogo al cosiddetto *oxygen crossover*.

2.4. Caratterizzazione elettrochimica

2.4.1. Assemblaggio cella

Per l'assemblaggio vengono utilizzate le celle di test EL-CELL® modello ECC-Std e modello ECC-Air. La prima tipologia è specifica per testare le batterie a due elettrodi aprotiche, mentre la seconda è progettata per la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a diffusione in elettroliti aprotici. La sua porzione superiore è in contatto con un flusso gassoso tramite opportuni fori. Le superfici a contatto con l'elettrolita sono di acciaio inossidabile e PEEK (*polyetheretherketone*). Tali celle consentono l'utilizzo di elettrodi fino a 18mm di diametro. Sono facilmente montabili e riutilizzabili. Questa tipologia di cella inoltre ha il vantaggio di sfruttare una geometria simile a quella delle *coin-cell* commerciali. La struttura della cella è riportata in Figura 2.14 in forma espansa per evidenziarne le componenti. [49] In particolare, si vuole evidenziare il ruolo degli elementi principali:

- La molla d'oro consente di applicare una forza riproducibile sul campione;
- La guarnizione di PE garantisce una migliore chiusura della cella per evitare l'ingresso di aria e altri contaminanti;

- Il pistone di acciaio inossidabile garantisce la resistenza alla corrosione dovuta al contatto con l'elettrolita aprotico;
- L'anello in PEEK garantisce concentricità tra i vari componenti nella cella e una distribuzione più uniforme di corrente;
- La parte superiore e inferiore sono dotate di due fori per permettere la connessione con gli elettrodi durante i test.

La configurazione è mantenuta nel caso di ECC-Air, che però presenta alcune peculiarità:

- Il pistone è cavo, dotato di una griglia (anch'essa di acciaio inossidabile) per permettere il flusso gassoso;
- All'interno della molla è presente un sifone in grado di permettere al flusso gassoso di circolare;
- L'anello di PEEK è dotato di un'ulteriore guarnizione per garantire una migliore chiusura della cella;
- La parte superiore della cella è dotata di due aperture per permettere l'ingresso e l'uscita del gas (Figura 2.15).

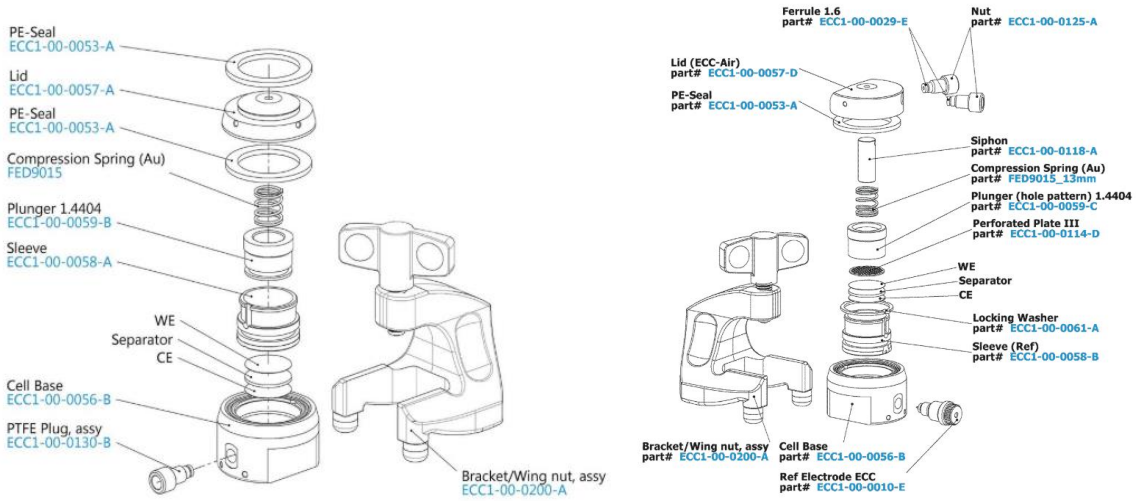


Figura 2.14 Struttura espansa che evidenzia i vari componenti di una EL-CELL® modello ECC-Std (a sinistra) e ECC-Air (a destra). **[49]**

Infine, in Figura 2.15 vengono evidenziati i flussi di ossigeno in ingresso (giallo) e in uscita (rosso) all'interno della cella ECC-Air. Dall'immagine è possibile osservare la funzione dei singoli componenti (aperture superiori, sifone, pistone forato, griglia) nella distribuzione del flusso.

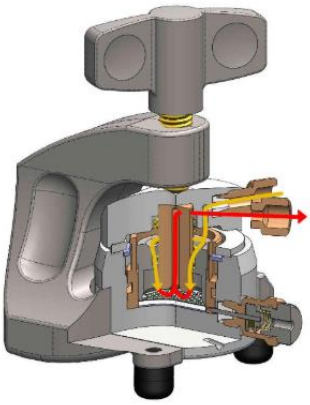


Figura 2.15 Interno cella ECC-Air in cui sono evidenziati i flussi in ingresso (giallo) e in uscita (rosso) di gas, nonché la loro distribuzione. **[49]**

All'interno di questo studio la cella ECC-Std è stata impiegata nella maggior parte delle misure eseguite con l'obiettivo di testare le proprietà dell'elettrolita solido. La seconda tipologia di cella (ECC-Air) è stata impiegata unicamente nelle batterie complete (catodo/elettrolita-separatore/anodo) in quanto in grado di permettere il flussaggio di ossigeno all'interno. L'assemblaggio è avvenuto all'interno della GloveBox per evitare la presenza di sostanze indesiderate comunemente presenti in aria atmosferica.

I test effettuati utilizzando questa tipologia di cella sono molteplici, infatti la configurazione è stata utilizzata per tutte le prove di caratterizzazione elettrochimica. L'assemblaggio delle celle nei vari test differisce per disposizione dei materiali attivi. Pertanto, questa verrà illustrata di volta in volta nelle specifiche prove.

Nelle prove in cui è necessaria la completa separazione tra i due elettrodi per evitare il corto circuito, si è scelto di ridurre le dimensioni del diametro dell'elettrodo di litio a 15mm. Tale soluzione infatti permette di garantire, con ragionevole certezza, che la membrana, di dimensioni maggiori, separi completamente il litio dall'altro elettrodo e allo stesso tempo fornisca una superficie di contatto molto ampia.

Il trattamento di preparazione della membrana è già stato descritto nella sezione apposita (2.1.3). Questa è disponibile all'interno della GloveBox in tondini di dimensioni pari a 18mm. Il litio, conservato all'interno della GloveBox per evitarne l'ossidazione, è sottoposto allo stesso trattamento tramite appositi punzoni. Il litio impiegato è quello descritto precedentemente (2.1.2).

Le celle assemblate possono essere estratte dalla GloveBox ed essere impiegate nei vari test.

2.4.2. Spettroscopia d'impedenza

La prova viene comunemente condotta imponendo un potenziale a funzione sinusoidale e contemporaneamente registrando l'andamento della corrente conseguente. Tensione (e) e corrente (i) sono rappresentate dalle seguenti equazioni:

$$e = Esin(\omega t) \tag{2.12}$$

$$i = Isin(\omega t + \varphi) \tag{2.13}$$

E ed I indicano l'ampiezza massima delle oscillazioni, ω rappresenta la frequenza angolare delle oscillazioni, t è la variabile indipendente tempo e φ è l'angolo di fase che

indica un ritardo o un anticipo della corrente rispetto alla tensione. La frequenza angolare è definita dalla relazione seguente a partire dalla frequenza *f*.

$$\omega = 2\pi f \tag{2.14}$$

Per il calcolo dell'impedenza è necessario rilevare due parametri: $|Z|$ (che rappresenta il modulo dell'impedenza, ovvero il rapporto tra l'ampiezza delle oscillazioni della tensione e della corrente) e φ (che rappresenta l'angolo di fase, ovvero il ritardo in frequenza tra la tensione e la corrente). [38] Le due relazioni sono illustrate nelle equazioni seguenti.

$$|Z| = \frac{E}{I} \tag{2.15}$$

$$tan(\varphi) = \frac{1}{\omega RC} \tag{2.16}$$

In generale il segnale ottenuto da una prova può essere rappresentato come un circuito elettrico equivalente composto da componenti (tipicamente resistenze e condensatori) che rappresentano fenomeni tipici delle celle che si desiderano analizzare, come il trasferimento di carica e la polarizzazione. [38]

Si ottiene quindi una relazione che lega l'impedenza (Z) alla frequenza applicata attraverso la relazione illustrata dalla seguente equazione, in cui *Z'* indica la parte reale dell'impedenza, *Z''* indica la parte immaginaria dell'impedenza, *j* indica l'unità immaginaria (per evitare equivoci con l'intensità di corrente), *R* indica una componente resistiva, *C* indica un contributo capacitivo e ω indica la frequenza angolare.

$$Z^* = Z' - jZ'' = R\left[\frac{1}{1+(\omega CR)^2}\right] - jR\left[\frac{\omega RC}{1+(\omega CR)^2}\right] \tag{2.17}$$

L'ultima relazione per l'impedenza non è ricavata esplicitamente, ma è ottenuta considerando un circuito equivalente composto da una resistenza e un condensatore in parallelo. Tale relazione è l'equazione di un semicerchio nel piano di Nyquist dell'impedenza. Il circuito elettrico equivalente viene ottenuto considerando i vari componenti della cella in condizioni idealizzate. [38]

Nello specifico, un circuito equivalente deve contenere gli elementi connessi come in Figura 2.16. I due rami del circuito connessi in parallelo sono necessari a distinguere i due contributi di corrente i_f (dovuta ai processi faradici) e i_c (imputabile a processi non faradici, *double-layer charging*) che si sommano. R_Ω indica la resistenza ohmica a cui è soggetta la corrente totale, Z_f rappresenta l'impedenza generale dei processi faradici e C_d è il condensatore che rappresenta il *double layer*. A sua volta l'impedenza totale può essere considerata come una serie di resistenze R_s e di condensatori C_s, oppure come una serie di resistenze dovute al trasferimento di carica (R_{ct}, *charge transfer*) e l'impedenza di Warburg (Z_w) correlata al mass transfer. I componenti R_Ω e C_d possono essere approssimati come ideali, quindi non dipendono dalla frequenza (ω). Al contrario, gli elementi che determinano la corrente faradica sono dipendenti dalla frequenza. Obiettivo di queste prove è dunque determinare la relazione degli elementi del circuito equivalente dalla frequenza angolare e comprendere la loro relazione con i fenomeni reali che descrivono la cella. [50]

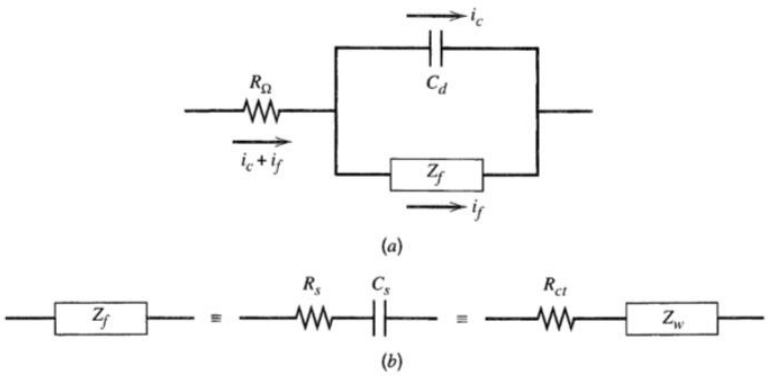


Figura 2.16 (a) Circuito equivalente di una cella generica. La corrente totale è composta da corrente faradica (i_f) e corrente dovuta al *double layer charging* (i_c), che rende necessaria la presenza di due rami in parallelo nel circuito. La corrente faradica risente dell'impedenza generale Z_w, mentre la restante è soggetta ad una capacità dovuta al *double layer*. (b) L'impedenza generale dei processi faradici può essere indicata come una serie di resistenza (R_S) e condensatore (C_S) oppure R_{ct} (resistenza dovuta al trasferimento di carica) e Z_w (impedenza di Warburg, correlata al mass transfer). Fonte **[50]**.

A partire dal circuito equivalente appena descritto, è possibile quindi ricavare l'espressione dei due contributi di impedenza. In seguito si riporta l'equazione finale, per la derivazione si rimanda alla fonte [50].

$$Z_{Re} = R = R_\Omega + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\left(C_d\sigma\omega^{\frac{1}{2}} + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct}\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2} \tag{2.18}$$

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C} = \frac{\omega C_d \left(R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2 + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\left(\omega^{\frac{1}{2}} C_d\sigma + 1\right)}{\left(C_d\sigma\omega^{\frac{1}{2}} + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2} \tag{2.19}$$

In cui σ è un parametro (da non confondere con la conducibilità) descritto dalla seguente equazione:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{D_O^{1/2}C_O^*} + \frac{1}{D_R^{1/2}C_R^*}\right) \tag{2.20}$$

In cui R è la costante dei gas ideali e F la costante di Faraday, T indica la temperatura, n il numero di elettroni coinvolti nella reazione elettrochimica, A la superficie dell'elettrodo, D_O e D_R i coefficienti di diffusione delle specie riducenti e ossidanti e C_O^* *e* C_R^* le concentrazioni di bulk delle specie riducenti e ossidanti.

A basse frequenze, ovvero considerando il limite $\omega \rightarrow 0$ le equazioni si riducono a:

$$Z_{Re} = R_\Omega + R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \tag{2.21}$$

$$Z_{Im} = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C_d \tag{2.22}$$

Da cui è possibile ricavare la relazione:

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \tag{2.23}$$

La relazione che lega la parte reale e immaginaria dell'impedenza nel piano di Nyquist è quindi di tipo lineare con pendenza unitaria e intercetta con l'asse reale pari a:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d \tag{2.24}$$

Si può osservare che la dipendenza dalla frequenza si ha solo nel termine Z_w, quindi il profilo lineare è legato al mass transfer e quindi tipico dei processi in cui la diffusione è controllante. [50]

A frequenze elevate, ovvero per $\omega \rightarrow \infty$ il termine Z_w diventa trascurabile, come si può osservare dal circuito equivalente rappresentato in Figura 2.17, e i due componenti dell'impedenza assumono la seguente forma:

$$Z_{Re} = R = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 {R_{ct}}^2} \tag{2.25}$$

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C} = \frac{\omega C_d {R_{ct}}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 {R_{ct}}^2} \tag{2.26}$$

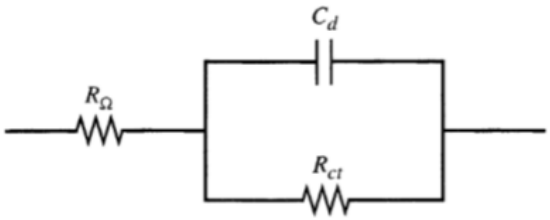


Figura 2.17 Circuito elementare equivalente per una generica cella ad elevate frequenze. L'impedenza di Warburg diventa trascurabile rispetto alla resistenza dovuta al trasferimento di carica. Fonte **[50]**

Da cui si ricava la relazione che lega le due componenti dell'impedenza:

$$\left(Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2}\right)^2 + {Z_{Im}}^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^2 \tag{2.27}$$

Si può quindi osservare come il grafico dell'impedenza nel piano di Nyquist sia una circonferenza di raggio $R_{ct}/2$ con centro sull'asse delle ascisse in corrispondenza del punto:

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{2} \tag{2.28}$$

I due esempi appena descritti rappresentano i due casi limite. L'andamento dell'impedenza osservato sperimentalmente è in genere intermedio, con un grafico che mostra entrambi gli andamenti dei casi limite, come rappresentato in Figura 2.18. In un caso reale il confine tra le due zone non è ben definito. Se la cinetica è lenta il componente R_{ct} è elevato e l'andamento lineare dovuto al mass transfer si ha in una regione limitata. Se invece la cinetica è elevata o è il mass transfer ad essere controllante, il termine R_{ct} è ridotto. In quest'ultima condizione il semicerchio è presente in una piccola regione dello spazio o addirittura non presente. [50]

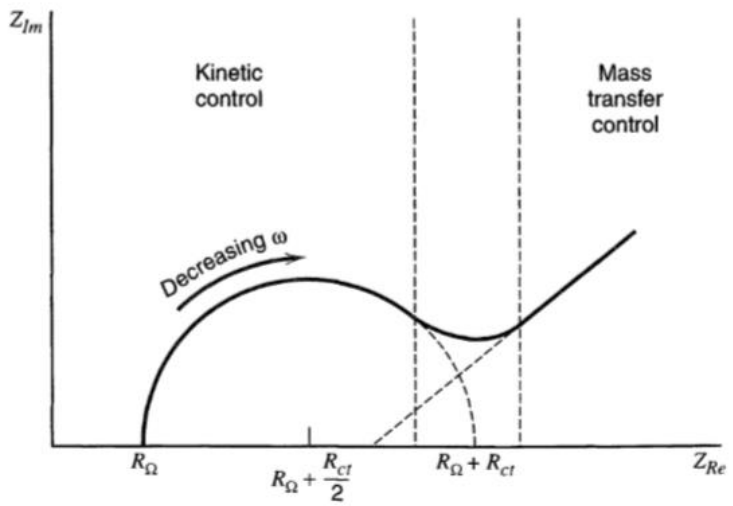


Figura 2.18 Andamento reale dell'impedenza nel piano complesso per una generica cella. Si evidenzia la presenza di due regioni: ad elevate frequenze lo step limitante è la cinetica, mentre a basse frequenze il mass transfer è controllante. Fonte **[50]**

Una prima distinzione riguarda il tipo di elettrodo, infatti, a seconda della reattività si possono distinguere:

- *Blocking electrodes*: l'elettrodo non partecipa alla reazione (ad esempio parete di acciaio dell'elettrodo);
- *Non-blocking electrodes*: l'elettrodo reagisce (ad esempio elettrodo di litio metallico).

L'elettrolita a sua volta viene distinto in due tipologie:

- Tipo I: solo una specie ionica è mobile;
- Tipo II: anioni e cationi del sale sono entrambi mobili.

La classificazione è semplificata ed utile solo a definire comportamenti ideali e casi limite. L'andamento osservato in realtà sarà un comportamento intermedio. Tipicamente si osserva un allargamento della circonferenza e una linea non perfettamente verticale relativa agli elettrodi di tipo *Blocking electrode*. [38]

Nelle varie prove illustrate in seguito le celle sono assemblate utilizzando componenti diversi, che possono essere rappresentati con opportuni circuiti elettrici, restituendo profili di impedenza variabili. Verranno quindi approfonditi di volta in volta i profili attesi e il significato delle varie informazioni estrapolabili, confrontati poi con i risultati ottenuti sperimentalmente. In tutte le prove di caratterizzazione elettrochimica è stato utilizzato il CH Electrochemical Workstation.

2.4.3. Conducibilità ionica

Si vuole testare la conducibilità ionica della membrana. Rivestendo il ruolo di elettrolita, deve essere un buon isolante elettrico e un buon conduttore ionico per permettere il trasferimento degli ioni Li^+.

Per misurare la conducibilità ionica i metodi sono molteplici. È possibile imporre una corrente controllata o continua e osservare il potenziale, o viceversa applicare un potenziale controllato o costante e valutare la corrente. Le tecniche che si basano sull'applicazione di una variabile alternata sono i più comuni. Rispetto ai metodi che utilizzano le variabili continue consentono di avere informazioni ulteriori rispetto all'interfaccia, come le

proprietà di bulk. Inoltre, forniscono informazioni sulla diffusione di ioni e sulla polarizzazione. [38] All'interno di questa tesi la conducibilità è stata calcolata a partire dall'impedenza ottenuta imponendo una tensione alternata.

La conducibilità ionica effettiva degli elettroliti polimerici è difficile da prevedere. Essi sono in genere eterogenei, con la presenza di porzioni amorfe e porzioni cristalline (a più bassa conducibilità). La concentrazione di sali dovuta all'elettrolita liquido usato per lo *swelling* è variabile. Inoltre, non tutti gli ioni potenzialmente presenti sono effettivamente presenti in forma dissociata e quindi in grado di contribuire alla conducibilità. Un ultimo aspetto da non trascurare è la non perfetta omogeneità delle superfici all'interfaccia elettrodo/elettrolita. [38]

Per questo tipo di prove è stata impiegata una cella del tipo ECC-Std, assemblata sovrapponendo i vari componenti in ordine dal basso verso l'alto:

- Acciaio (parete della cella);
- Elettrolita solido (diametro 18mm);
- Acciaio (parete della cella).

La cella in esame è quindi costituita dalla sola membrana (imbibita di elettrolita liquido) per valutarne la conducibilità ionica, senza considerare effetti di interfaccia a contatto con gli elettrodi. Essendo presente la sola membrana, non si rilevano quindi reazioni con gli elettrodi (*Blocking Electrodes*) e il processo è interamente controllato dal mass transfer. Sul piano complesso dell'impedenza ci si aspetta dunque un andamento lineare con pendenza unitaria e intercetta in corrispondenza dell'asse delle ascisse pari a R_Ω, in accordo con quanto descritto nel paragrafo 2.4.2.

La prova è stata eseguita tramite il CH Electrochemical Workstation, strumento descritto nel paragrafo 2.2.6, impiegando i parametri (tipici per test su questa tipologia di materiali) riepilogati in Tabella 2.2. Si esegue prima una misurazione del potenziale a circuito aperto (OCV, *Open Circuit Voltage*). Tale valore viene impiegato come potenziale iniziale nella misurazione. Viene quindi applicato un potenziale di tipo alternato a frequenze variabili. Il tempo di attesa indica il tempo intercorso tra l'avvio del test e l'inizio dello stesso.

Tabella 2.2 Riepilogo parametri impiegati nel test di impedenza.

Potenziale iniziale (V)	OCV
Frequenza max (Hz)	10^5
Frequenza min (Hz)	1
Ampiezza delle oscillazioni (V)	0,01
Tempo di attesa (s)	2

A partire da tale grafico si osserva l'intersezione della curva con l'asse delle ascisse ottenendo il valore di impedenza reale (dovuto alla resistenza del materiale) ad alte frequenze (R_Ω). A partire da tale valore, considerando le dimensioni (A, superficie) e lo spessore (l, spessore) del campione, si ottiene la conducibilità ionica dell'elettrolita in esame. Si riporta nell'equazione sottostante la relazione impiegata. [51]

$$\sigma = \frac{1}{R_\Omega}\frac{l}{A} \tag{2.29}$$

La superficie è calcolata a partire dal diametro, noto in quanto imposto in fase di suddivisione della membrana in tondini. Lo spessore è stato calcolato utilizzando un calibro ad elevata precisione (µm). Tale valore è poi stato poi confrontato con i risultati ottenuti a campione utilizzando le immagini FESEM, come descritto nel paragrafo 2.3.2.

Il test di impedenza è stato condotto nel range di temperatura compreso tra 25°C e 70°C ottenendo i relativi risultati di conducibilità.

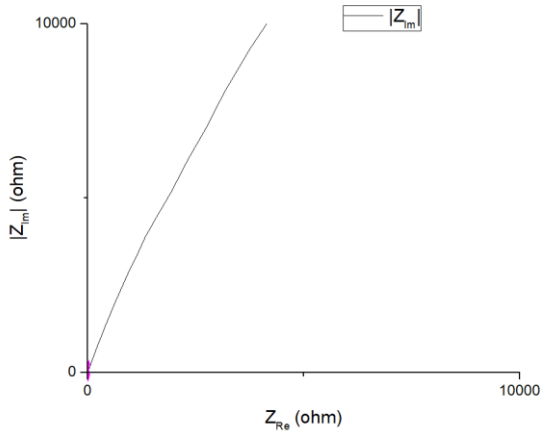


Figura 2.19 Diagramma di Nyquist dell'impedenza ottenuto a 25°C per l'elettrolita liquido (0,5M di LiTFSI in DMSO) su separatore standard commerciale in fibre di vetro.

2.4.4. Stabilità interfacciale

Lo scopo di questa prova è valutare la formazione del SEI layer in termini di conducibilità ionica verso Li^+ e di stabilità nel tempo. Per fare ciò si osserva l'andamento dell'impedenza, effettuando misure in un arco di tempo predefinito di interesse.

La prova è stata eseguita l'Electrochemical Workstation su una cella del tipo ECC-Std, assemblata sovrapponendo i vari componenti in ordine dal basso verso l'alto:

- Litio metallico (diametro 15mm);
- Elettrolita solido (diametro 18mm);
- Litio metallico (diametro 15mm).

I risultati sono stati ottenuti a partire da una prova di impedenza i cui parametri impostati sono analoghi a quelli impiegati per la conducibilità ionica riepilogati in Tabella 2.2.

All'interfaccia elettrodo-elettrolita si ha la formazione del SEI. Questo deve essere conduttivo nei confronti degli ioni litio. Il circuito equivalente è costituito da due impedenze in serie rispettivamente dovute al SEI e all'elettrolita. Lo spessore di questo strato è in genere molto più sottile rispetto al bulk dell'elettrolita. Se il contributo (capacitivo e resistivo) di questo strato è rilevante, osservando il profilo di impedenza si possono distinguere due semicerchi. Il semicerchio ad alta frequenza è dovuto all'elettrolita, mentre quello a bassa frequenza può essere imputato al SEI. [38]

All'interno di questo lavoro si è osservato il profilo di impedenza nel piano complesso nell'arco di circa un mese per valutarne l'evoluzione nel tempo e quindi la stabilità del SEI layer.

2.4.5. Finestra di stabilità

La finestra di stabilità ha l'obiettivo di osservare la stabilità dell'elettrolita in un determinato intervallo di potenziale. Fenomeni che possono dare luogo a instabilità sono, ad esempio, reazioni chimiche o di degradazione. Indipendentemente dalle cause di instabilità, questa è ricercata attraverso una scansione lineare del potenziale (LSV, *Linear Sweep Voltammetry* o più correttamente *linear potential sweep chronoamperometry*).

Il metodo consiste nell'incrementare in modo progressivo e lineare rispetto al tempo la tensione applicata alla cella, registrando la variazione conseguente di corrente rilevata. La tecnica consente di lavorare su un'intera scansione potenziometrica (con intervallo scelto a seconda dell'analisi di interesse) con un elettrodo a superficie circa costante, a differenza di quanto avviene nei metodi potenziostatici. [44]

A seguito di una reazione di riduzione elettrochimica, che avviene in corrispondenza di un potenziale definito, si rileva un picco di corrente. La zona di stabilità è identificata da un plateau, in cui non si rileva variazione di corrente a fronte di un incremento di potenziale applicato, indice che nel campione in esame non ha luogo una reazione elettrochimica. [44]

Nel caso in esame, il test è stato eseguito su una ECC-Std assemblata sovrapponendo i vari componenti in ordine dall'alto verso il basso:

- Acciaio (parete della cella);
- Elettrolita solido (diametro 18mm);
- Litio metallico (diametro 15mm).

I parametri impostati sono riepilogati in Tabella 2.3. Si impiegano i valori standard normalmente utilizzati per questo tipo di test, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti con altri reperibili in letteratura. Il tempo di attesa ha significato identico a quello delle altre prove già descritte.

Tabella 2.3 Riepilogo parametri impiegati nel test di voltammetria a scansione lineare.

Potenziale min (V)	0
Potenziale max (V)	6
Velocità di scansione (V/s)	$5x10^{-4}$
Intervallo di campionamento (V)	$1x10^{-3}$
Tempo di attesa (s)	2
Sensitività (A/V)	$1x10^{-3}$

Il comportamento atteso è il verificarsi di un plateau nella regione di interesse, che nel caso delle celle Li-O_2 è definito dall'intervallo compreso tra 2,25V e 4,40V. Tale andamento indica la non reattività dell'elettrolita e quindi la possibilità di impiego. In questo specifico caso, montando la cella in GloveBox, non si rilevano le problematiche tipiche dovute alla presenza dell'ossigeno che può ridursi nel range di potenziale sotto esame.

2.4.6. Plating/Stripping del litio

La prova consiste nel testare una cella simmetrica durante un numero predefinito di cicli di carica/scarica per valutare la rimozione e la deposizione del litio a partire dall'elettrodo metallico. La prova quindi ha un duplice scopo: valutare il trasporto degli ioni di litio e il meccanismo di deposizione con eventuale formazione di dendriti utilizzando

l'elettrolita solido. Infatti, come già descritto nel paragrafo 1.2.6, in letteratura gli elettroliti solidi si sono dimostrati efficaci nella soppressione della crescita dei dendriti, applicando una forza uniforme sulla superficie dell'anodo. [30]

Il primo periodo di ciclaggio corrisponde ad una fase di transizione durante la quale avviene la formazione del SEI. Al termine della fase di assestamento, il profilo ricercato è un andamento di tensione simmetrico, ovvero simile in valore assoluto tra la carica e la scarica. Il valore assunto è correlato alla polarizzazione quindi alle sovratensioni che si vengono a creare all'interno della cella, indice della difficoltà con cui avviene il processo. Quanto più il valore è ridotto, tanto più la rimozione, la deposizione e il passaggio degli ioni di litio attraverso la membrana è favorito. Il profilo di tensione deve anche presentare un limitato numero di picchi, in quanto la presenza di questi è correlata alla formazione di dendriti. [52]

Si impone quindi una funzione a onda quadra relativa alla corrente e si misura il conseguente profilo di tensione nel tempo. A corrente positiva corrisponde la fase di carica, mentre a corrente negativa una fase di scarica. Si eseguono dei cicli per un numero di ripetizioni prefissato e si incrementa progressivamente la densità di corrente imposta.

Nel caso in esame, il test è stato eseguito su una ECC-Std assemblata sovrapponendo i vari componenti in ordine dal basso verso l'alto:

- Litio metallico (diametro 15mm);
- Elettrolita solido (diametro 18mm);
- Litio metallico (diametro 15mm).

La prova quindi riguarda una cella simmetrica in cui non è presente il catodo per valutare i fenomeni di trasporto che coinvolgono il litio attraverso il potenziale registrato senza che questo sia influenzato dal processo di reazione. Durante il ciclaggio gli ioni di litio vengono rimossi da un elettrodo (*stripping*), attraversano il separatore e si depositano sull'altro elettrodo (*plating*). Un elettrodo agisce da fonte di ioni, mentre l'altro ha il ruolo di accettore. Quando viene invertito il verso del flusso di corrente applicata, si inverte anche il percorso compiuto dagli ioni e quindi il ruolo degli elettrodi. In una cella completa uno dei due elettrodi di litio sarà sostituito da catodo che durante la scarica ospiterà i prodotti di reazione.

È poi stata assemblata una cella di riferimento impiegando un separatore standard in fibra di vetro (descritto in paragrafo 2.1.2) imbibito dello stesso elettrolita impiegato all'interno della membrana polimerica. La cella ottenuta quindi differisce solo per la tipologia di separatore impiegato.

Viene eseguita una prova iniziale di impedenza con i parametri descritti in Tabella 2.2 tramite l'ausilio dell'Electrochemical Workstation. La cella viene poi collegata al circuito del ciclatore e viene imposto un programma di ciclaggio che prevede i seguenti step:

- Rest di 5min;
- Scarica per 1h a densità di corrente costante;
- Carica per 1h a densità di corrente costante.

La prova è stata eseguita incrementando la densità di corrente a partire da 0,1mA/cm^2 e monitorando il profilo di tensione nel tempo. Il programma richiede la definizione dell'intensità di corrente, che quindi viene calcolata a partire dalla densità desiderata e dall'area utile. Questa è stata identificata nella superficie circolare di diametro 15mm di contatto tra il litio metallico e la membrana. Attraverso delle funzioni logiche sono state

imposte le condizioni di ciclaggio. La Tabella 2.4 riepiloga le condizioni logiche imposte per il programma di plating/stripping del litio. Tempo step indica il tempo (s) trascorso dall'inizio della fase del programma in corso, tempo test indica il tempo (s) trascorso dall'inizio dell'intero programma, Nciclo è un contatore che indica quante volte il ciclo è stato ripetuto, Nciclo max è il limite imposto a tale contatore.

La prova si conclude al raggiungimento del numero di cicli prefissato oppure per danneggiamento della cella. Le cause principali che possono interrompere la prova in anticipo sono la crescita di dendriti che provoca una rottura del SEI causando un corto circuito della cella oppure una formazione di un SEI non sufficientemente conduttivo che provoca l'aumento progressivo dell'impedenza e conseguentemente nel valore assunto dalla tensione. Infatti, se il trasferimento degli ioni è ostacolato, sarà necessaria un'energia ulteriore, che si traduce in una polarizzazione e dunque una tensione elevata. È quindi fissato una tensione pari a ±5V, che raggiunto determina la fine del test.

Tabella 2.4 Condizioni logiche che regolano gli step del programma di *plating* e *stripping*.

Tipo step	Condizione	Azione
Rest	SE tempo step > 5min	Next step
Charge/Discharge	SE tempo step > 1h	Next step
Charge/Discharge	SE Nciclo > Nciclo max	End test
(qualsiasi)	SE Voltage > 5V OR Voltage <-5V	End test

Periodicamente (al raggiungimento di un numero di cicli prefissato) la cella viene scollegata dal circuito del ciclatore e ricollegata a quello dell'Electochemical Workstation per monitorare il profilo di impedenza. È auspicabile che questa si riduca nel tempo, indice di una formazione di un SEI stabile e conduttivo nei confronti degli ioni litio.

2.4.7. Full Discharge

Il programma di scarica completa vuole testare una cella completa (catodo/elettrolita-separatore/anodo) per valutarne la capacità totale.

Nel caso in esame, il test è stato eseguito su una ECC-Air assemblata sovrapponendo i vari componenti in ordine dall'alto verso il basso:

- Catodo commerciale standard (diametro 18mm);
- Elettrolita solido (diametro 18mm);
- Litio metallico (diametro 15mm).

Tale disposizione è necessaria in quanto, per la conformazione della cella impiegata, l'ossigeno viene erogato dall'alto e diffonde attraverso il catodo poroso, che quindi dovrà essere posizionato all'estremità superiore con lo strato microporoso verso il basso (a contatto con l'elettrolita).

È poi stata assemblata una cella di riferimento impiegando un separatore standard in fibra di vetro (descritto in paragrafo 2.1.2) imbibito dello stesso elettrolita impiegato all'interno della membrana polimerica. La cella ottenuta quindi differisce solo per la tipologia di separatore impiegato.

La cella è stata poi collegata al circuito di erogazione dell'ossigeno attraverso un flussimetro che garantisce un flusso costante di 4ml/min. Il flussaggio di ossigeno è

necessario ad evitare il contatto con sostanze presenti in aria (CO_2, H_2O) verso cui il litio è estremamente reattivo. Inoltre, l'erogazione garantisce un flusso costante e controllato.

La cella viene poi collegata al circuito del ciclatore e viene imposto un programma di ciclaggio che prevede i seguenti step:

- Rest di 6h;
- Scarica completa a densità di corrente costante;

Tabella 2.5 Condizioni logiche che regolano gli step del programma di *full discharge*.

Tipo step	Condizione	Azione
Rest (iniziale)	SE tempo step > 6h	Next step
Discharge	SE Voltage < 2,25V	End test

Il programma vuole valutare l'andamento di tensione in una cella sottoposta a scarica completa per calcolarne le capacità (valore utilizzato per il successivo test di ciclaggio). Il tempo di rest iniziale è necessario a permettere all'ossigeno di saturare la cella e a questa di stabilizzarsi, raggiungendo un potenziale a circuito aperto prossimo al valore teorico di 2,96 V. Durante la scarica il potenziale tenderà poi a diminuire progressivamente, il valore limite è fissato a 2,25V. La durata della scarica fissa il valore di capacità della cella, calcolabile noti i tempi di scarica e la densità di corrente applicata.

L'andamento atteso durante la scarica è un iniziale crollo della tensione iniziale (variazione dovuta alla polarizzazione tra il valore a circuito aperto e in presenza di flusso di carica) seguito da un plateau più esteso possibile. [8]

I limiti di tensione che determinano il passaggio tra lo step di carica/scarica sono necessari per evitare reazioni irreversibili nella cella.

È stato dimostrato che la capacità dipende dalla densità di corrente. Infatti, per densità di corrente elevata la diffusione di ossigeno non è sufficiente a sostenere la velocità di reazione. La reazione quindi avviene in prossimità dell'interfaccia aria-elettrolita occludendo i pori in quella regione. Con l'aumentare della densità di corrente, il fenomeno diventa più marcato e la tensione di scarica si riduce in modo logaritmico (il che indica una variazione rispetto al valore al circuito aperto che non è dovuta alla resistenza ohmica). Un andamento di questo tipo lascia supporre che lo step limitante è il trasferimento di carica (probabilmente a causa di una reazione catodica, vista l'elevata reattività dell'anodo). [8]

Il valore di densità di carica è calcolato considerando la superficie attiva pari a quella del catodo (diametro pari a 18mm), in quanto l'anodo di litio, pur avendo diametro inferiore (15mm), presenta uno spessore elevato (paragrafo 2.1.2). Tale condizione garantisce che il litio sia presente in eccesso.

2.4.8. **Ciclaggio**

Il ciclaggio vuole testare una cella completa (catodo/elettrolita-separatore/anodo) per valutarne il funzionamento in condizioni di carica/scarica ripetute al fine di valutarne la ricaricabilità.

Nel caso in esame, il test è stato eseguito su una ECC-Air assemblata sovrapponendo i vari componenti in ordine dall'alto verso il basso:

- Catodo commerciale standard (diametro 18mm);

- Elettrolita solido (diametro 18mm);
- Litio metallico (diametro 15mm).

Tale disposizione è necessaria in quanto, per la conformazione della cella impiegata, l'ossigeno viene erogato dall'alto e diffonde attraverso il catodo poroso, che quindi dovrà essere posizionato all'estremità superiore con lo strato microporoso verso il basso (a contatto con l'elettrolita).

È poi stata assemblata una cella di riferimento impiegando un separatore standard in fibra di vetro (descritto in paragrafo 2.1.2) imbibito dello stesso elettrolita impiegato all'interno della membrana polimerica. La cella ottenuta quindi differisce solo per la tipologia di separatore impiegato.

La cella è stata poi collegata al circuito di erogazione dell'ossigeno attraverso un flussimetro che garantisce un flusso costante di 4ml/min. Il flussaggio di ossigeno è necessario ad evitare il contatto con sostanze presenti in aria (CO_2, H_2O) verso cui il litio è estremamente reattivo. Inoltre, l'erogazione garantisce un flusso costante e controllato.

La cella viene poi collegata al circuito del ciclatore e viene imposto un programma di ciclaggio che prevede i seguenti step:

- Rest di 6h;
- Scarica a densità di corrente costante;
- Rest di 10min;
- Carica a densità di corrente costante.

Il tempo di scarica/carica viene fissato sulla base dei risultati di capacità ottenuti dal precedente test (paragrafo 2.4.7). Si ipotizza un tempo che consenta di avere una profondità di scarica elevata senza osservare variazioni di potenziale che potrebbero dare luogo a fenomeni irreversibili.

Il tempo di rest iniziale è necessario affinché il flusso di ossigeno saturi la cella e che questa raggiunga una condizione di stabilità del potenziale.

La densità di carica impiegata è analoga a quella con cui è stato determinato il valore di capacità tramite la prova di scarica completa. Il valore è stato determinato, analogamente a quanto descritto nel paragrafo 2.4.7, considerando la superficie attiva pari a quella del catodo.

In Tabella 2.6 si riepilogano le condizioni logiche che scandiscono le varie fasi del programma di test. I limiti sulla tensione hanno lo stesso significato già descritto nel paragrafo 2.4.7. La cella cambia il suo stato di carica/scarica raggiunto il tempo imposto oppure se il potenziale eccede i limiti di stabilità della cella.

Tabella 2.6 Condizioni logiche che regolano gli step del programma di *cycling*.

Tipo step	Condizione	Azione
Rest (iniziale)	SE tempo step > 6h	Next step
Discharge	SE Voltage < 2,25V OR tempo step > tempo step max	Next step
Rest (intermedio)	SE tempo step > 10 min	Next step
Charge	SE Voltage > 4,40V OR tempo step > tempo step max	End Test

Applicando una densità di corrente costante è possibile calcolare la capacità specifica di carica/scarica considerando il tempo dei singoli step. A partire dai valori di capacità specifica è poi possibile ottenere l'efficienza Coulombica (η_C), come descritto dall'equazione seguente, in cui C_C e C_D indicano rispettivamente la capacità totale di carica e di scarica.

$$\eta_C\ (\%) = \frac{C_c}{C_D} * 100 \tag{2.30}$$

3. Risultati

3.1. Caratterizzazione

3.1.1. Aspetto della membrana

Il primo stadio di prepolimerizzazione, in cui si miscelano l'iniziatore e il monomero, richiede tempi diversi in presenza e in assenza delle NS. Si rileva infatti che l'additivo organico rallenta la prepolimerizzazione. Tale fenomeno può essere dovuto a diversi fattori. Una possibile causa può essere la bassa conducibilità termica delle NS. L'impiego delle ciclodestrine e di composti a base di ciclodestrine in materiali polimerici ha mostrato proprietà di isolamento termico. [53] Il valore di conducibilità termica delle NS non è noto, per cui non è possibile confrontare quest'ultimo con il valore del BMA (22,53 W/(mK) a 20°C) [54]. Una causa alternativa può essere la presenza residua di ossigeno all'interno delle cavità delle ciclodestrine, che inibisce la polimerizzazione. Non è possibile determinare la causa della variazione di tempo di prepolimerizzazione.

Rispetto all'articolo di riferimento [37] l'impiego di BMA rispetto al BA (*butylacrylate*) richiede un tempo di polimerizzazione maggiore. È infatti stato riportato in letteratura che gli esteri con gruppi laterali metacrilati generalmente polimerizzano più lentamente rispetto ai corrispondenti acrilati. [55]

Le dimensioni degli agglomerati di NS risultano fondamentali nell'omogeneità di dispersione all'interno della matrice polimerica. Si può osservare il risultato della polimerizzazione effettuata senza macinazione preventiva delle NS in Figura 3.1, in cui l'additivo organico risulta non omogeneamente disperso.

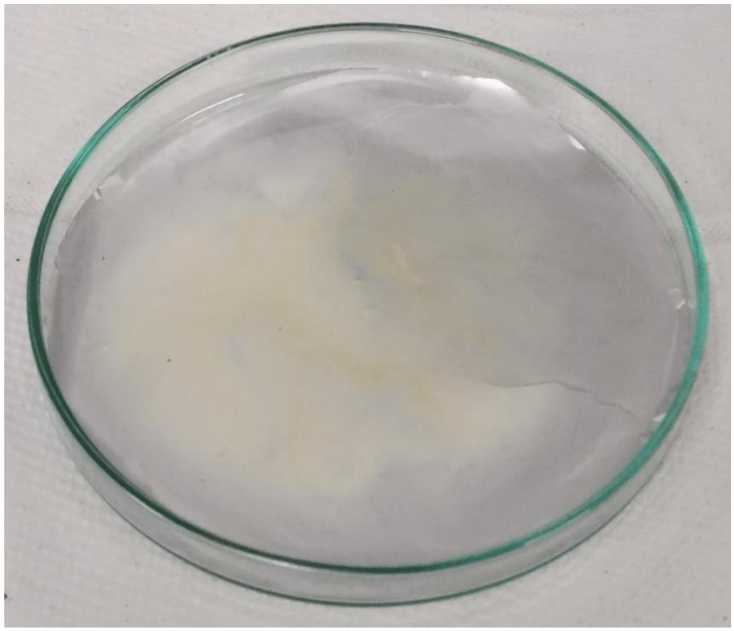


Figura 3.1 Aspetto della membrana con BMA10PEGDA10NS con NS non macinate, si evidenzia la dispersione non omogenea del polimero.

La membrana BMA10PEGDA risulta trasparente, flessibile e sottile. Le membrane BMA10PEGDAxNS sono invece di colore bianco a causa della presenza delle nanospugne, il cui colore è visibile in Figura 2.6. Si può osservare l'aspetto delle membrane in Figura 3.2.

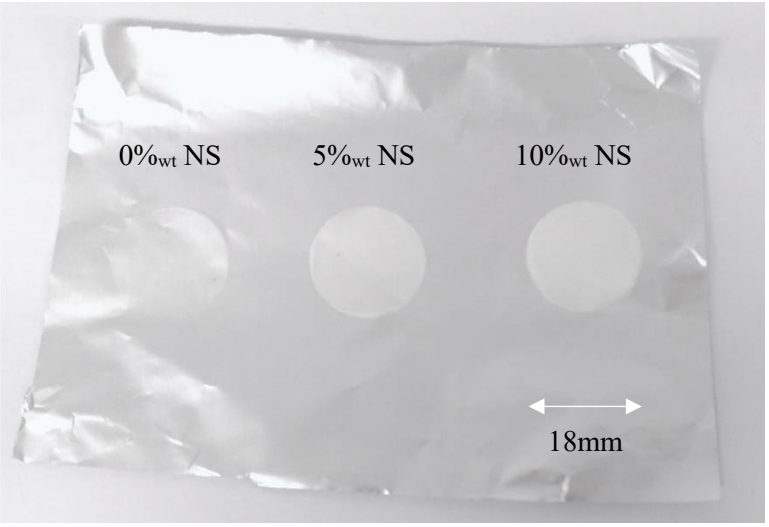


Figura 3.2 Membrane (tondini di diametro 18 mm) da sinistra BMA10PEGDA ($0\%_{wt}$), BMA10PEGDA5NS ($5\%_{wt}$) e BMA10PEGDA10NS ($10\%_{wt}$) di NS.

Lo spessore risulta variabile con il contenuto di nanospugne impiegato. Infatti, la membrana BMA10PEGDA ha uno spessore medio di circa 25 µm, la membrana BMA10PEGDA5NS di circa 40 µm e la membrana BMA10PEGDA10NS di circa 85 µm. Gli spessori delle membrane non risultano uniformi, si rileva infatti una variabilità di circa 5µm nelle membrane BMA10PEGDA e BMA10PEGDA5NS e di circa 10µm nelle membrane BMA10PEGDA10NS.

Gli spessori sono stati misurati tramite l'utilizzo di un calibro a precisione micrometrica. Tali valori saranno confrontati con i risultati ottenuti tramite le immagini FESEM in paragrafo 2.3.2. Lo spessore risulta di primaria importanza per determinare il valore di conducibilità in accordo con la formula (2.24).

Si può ipotizzare anche un'influenza delle dimensioni degli agglomerati di NS sullo spessore della membrana. Tale effetto verrà appurato tramite le immagini FESEM riportate in paragrafo 2.3.2.

I principali risultati descritti nel corso di questo paragrafo sono riepilogati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Principali caratteristiche delle membrane polimeriche. Lo spessore è stato misurato con il calibro, il colore è osservato visivamente.

Tipologia membrana	Spessore medio [µm]	Colore
BMA10PEGDA	25	Incolore lucido
BMA10PEGDA5NS	40	Bianco opaco
BMA10PEGDA10NS	85	Bianco opaco

3.1.2. Electrolyte Uptake Ratio (EUR)

La membrana polimerica è immersa in due elettroliti diversi (0,5M LiTFSI in DMSO e $5\%_{wt}$ $LiClO_4$ in TEGDME). L'obiettivo del test è individuare quale elettrolita liquido viene maggiormente ritenuto dalla membrana polimerica, offrendo il valore maggiore di EUR. Il valore di EUR è direttamente correlato alla conducibilità ionica. Infatti, il quantitativo di elettrolita ritenuto dalla membrana determina la quantità degli ioni litio

presenti. Verrà analizzata la presenza di tale correlazione nel paragrafo relativo alla conducibilità ionica 3.2.1.

La prova è stata eseguita inizialmente sulla membrana senza NS (BMA10PEGDA) e sulla membrana inizialmente sintetizzata in presenza delle NS (BMA10PEGDA10NS). La prova restituisce i risultati illustrati in Tabella 3.2, in cui sono riportati i valori medi ottenuti tramite misurazioni effettuate su campioni diversi.

Si può osservare come la presenza delle NS permetta alla membrana polimerica di non degradarsi se immersa nell'elettrolita 5%$_{wt}$ $LiClO_4$ in TEGDME. Infatti la membrana, se immersa in elettrolita in assenza di additivo organico, si degrada perdendo resistenza meccanica. Tale risultato è in accordo con altri studi presenti in letteratura in cui si evidenzia la riduzione di solubilità di polimeri in altri elettroliti liquidi in presenza di NS. [33]

Tabella 3.2 Valori EUR rilevati per le membrane imbibite. *Il dato riferito alla membrana BMA10PEGDA in 5%$_{wt}$ $LiClO_4$ in TEGDME non è stato ottenuto in quanto si osserva che la membrana è degradata in seguito all'immersione in elettrolita.

		Membrana	
		BMA10PEGDA	BMA10PEGDA10NS
Elettrolita	0,5M LiTFSI in DMSO	40%	100%
	5%$_{wt}$ $LiClO_4$ in TEGDME	*	160%

Nonostante l'elettrolita polimerico BMA10PEGDA10NS imbibito di 5%$_{wt}$ $LiClO_4$ in TEGDME mostri un valore di EUR maggiore (160%) rispetto all'altro elettrolita (100%), l'elettrolita liquido scelto è il 0,5M LiTFSI in DMSO in modo da poter evidenziare il ruolo delle NS nella caratterizzazione dell'elettrolita solido.

I risultati ottenuti sono inferiori rispetto ai dati presenti in letteratura [37] in cui si rilevava un massimo EUR pari a 233% per il BA10PEGDA. Tale differenza può essere imputata al diverso monomero impiegato (butilmetacrilato invece di butilacrilato) o al diverso elettrolita impiegato. Lo studio infatti ipotizzava l'impiego in una cella Li-S e conseguentemente utilizzava 1M LiTFSI-DOL/DME, elettrolita comune per l'applicazione. Lo stesso studio dimostrava la correlazione tra EUR e conducibilità, che verrà analizzata in seguito.

Inoltre, studi presenti in letteratura mostrano il ruolo delle NS nell'aumento dell'EUR. In particolare si rileva che l'EUR aumenta di circa quattro volte in presenza di NS impiegate in PWC (PEEK-WC, *polyetheretherketone*). Tale incremento è giustificato dalla maggiore affinità tra la membrana con le NS verso l'elettrolita rispetto al solo polimero, dimostrato tramite la misurazione dell'angolo di contatto. [33] Il miglioramento rilevato è più modesto in questo studio, ma comunque presente, in quanto l'EUR aumenta di più di due volte.

Si analizza quindi l'EUR al variare della concentrazione di NS. I risultati sono mostrati in Tabella 3.3. Si evidenzia un risultato maggiore per la concentrazione di NS pari al 5%$_{wt}$.

Tabella 3.3 Valori EUR ottenuti per membrane a diversa concentrazione in peso di NS imbibite di 0,5M LiTFSI in DMSO.

BMA10PEGDA	BMA10PEGDA5NS	BMA10PEGDA10NS
40%	110%	100%

3.1.3. Immagini FESEM

Le immagini FESEM vengono impiegate per analizzare la morfologia delle membrane. Verranno quindi illustrati i risultati ottenuti per la vista superficiale e per la vista in sezione. Tutti i campioni analizzati, essendo isolanti elettrici, sono stati metallizzati in platino.

Le immagini FESEM seguenti mostrano la superficie delle membrane a pari ingrandimento. In Figura 3.3 si mostrano le immagini a ingrandimento 5KX. La membrana BMA10PEGDA (a) presenta una struttura alveolata a scala micrometrica, non presente nella superficie di BMA10PEGDA10NS (b) e di BMA10PEGDA5NS (c). Queste ultime invece presentano una corrugazione maggiore.

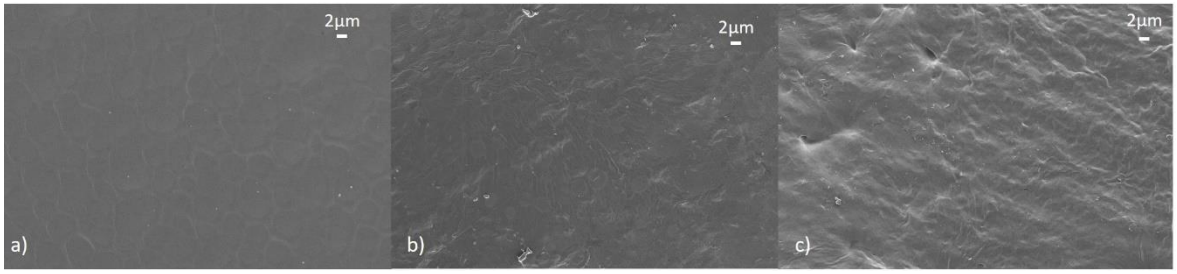


Figura 3.3 Immagini FESEM della superficie della membrana a) BMA10PEGDA, b) BMA10PEGDA5NS, c) BMA10PEGDA10NS ad ingrandimento 5000X.

Il campione di membrana BMA10PEGDA10NS analizzato presenta una distribuzione non uniforme di NS, infatti osservando un'altra porzione della superficie a concentrazione maggiore, si rileva una morfologia diversa. Le immagini in Figura 3.4 mostrano ad ingrandimenti crescenti (da 1KX a 50KX) una cavità individuata nelle porosità della superficie mostrata. È possibile in primo luogo notare la differenza con la superficie di BMA10PEGDA in cui non è presente un accumulo di NS (a). È poi possibile osservare la morfologia interna del polimero grazie agli ingrandimenti progressivi che lasciano intravedere gli agglomerati di NS ricoperti dal polimero. In particolare in (c) è possibile osservare in dettaglio di un agglomerato di NS di dimensioni micrometriche.

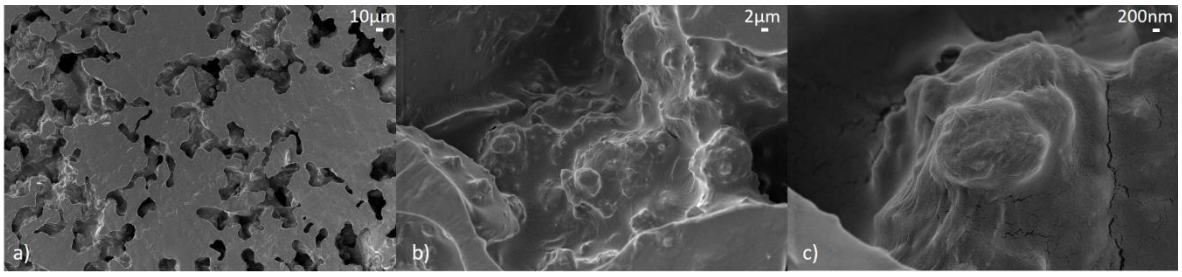


Figura 3.4 Immagini FESEM della superficie della membrana BMA10PEGDA10NS ad ingrandimenti progressivi: a) 1000X (superficie), b) 10000X (particolare di una cavità), c) 50000X (particolare di una cavità che evidenzia le dimensioni di un agglomerato di NS).

Il FESEM viene impiegato per misurare quantitativamente lo spessore delle membrane sintetizzate. Dall'esame delle *cross-section* si effettuano le misurazioni visibili in Figura 3.5, Figura 3.6 e Figura 3.7. I valori ottenuti sono confrontati con quelli descritti in Tabella 3.1 e riepilogati in Tabella 3.4.

La membrana BMA10PEGDA (Figura 3.5) presenta uno spessore di circa 10 µm molto uniforme (variabilità nell'ordine di 100 nm). Dalla *cross-section* è possibile anche osservare la struttura globulare già discussa. Il risultato ottenuto è inferiore rispetto alle misurazioni effettuate con il calibro di precisione riportate nel paragrafo 3.1.1. La

membrana senza NS presenta una struttura “a bolle” a differenza delle membrane con NS. Le dimensioni delle “bolle” sono compatibili con la struttura alveolata della superficie, lasciando supporre che possano essere le bolle stesse a creare l’aspetto visibile in superficie. La differenza ottenuta nelle misurazioni di spessore tra le diverse tecniche potrebbe essere imputata al collasso della struttura globulare nelle condizioni di vuoto spinto del microscopio.

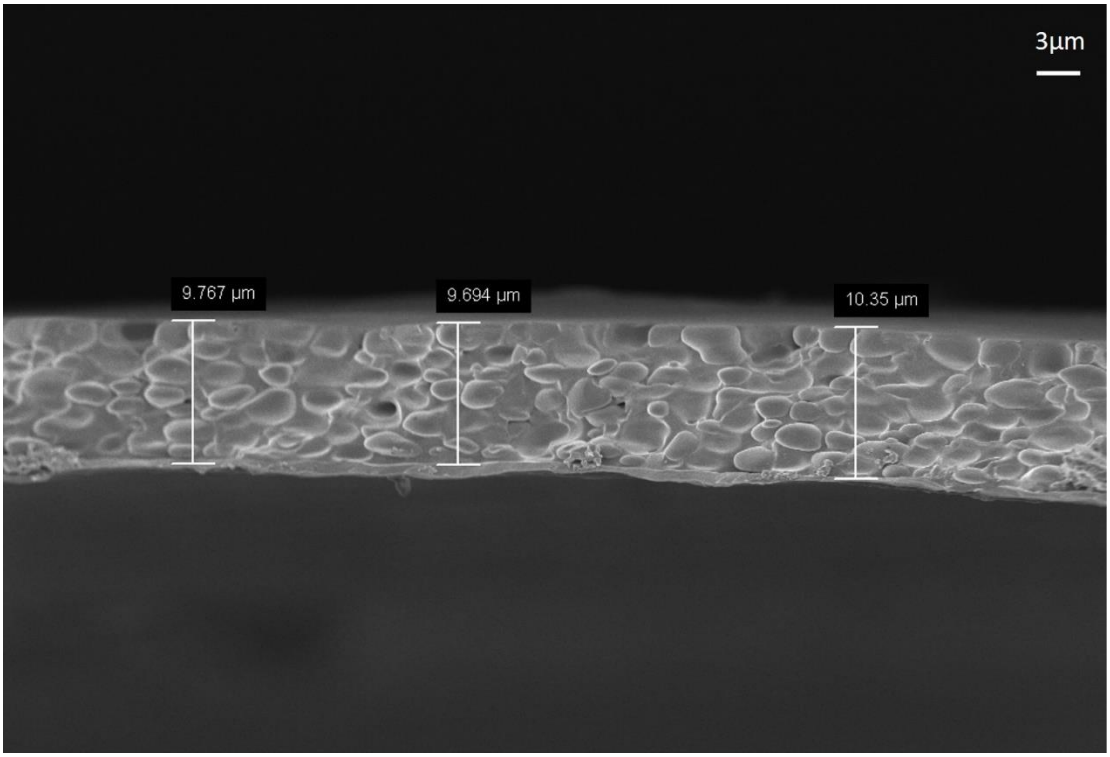


Figura 3.5 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA con misurazione spessore. Ingrandimento 5000X.

La membrana BMA10PEGDA5NS (Figura 3.6) ha uno spessore maggiore, di circa 50 µm. La variabilità in questo caso è maggiore a causa degli agglomerati di NS di dimensioni non trascurabili rispetto allo spessore della sezione. In questo caso il valore ottenuto dalle misurazioni con calibro nel paragrafo 3.1.1 è in difetto. In questo caso la variazione di spessore può essere causata dalla compressione applicata attraverso il calibro di precisione per effettuare la misura.

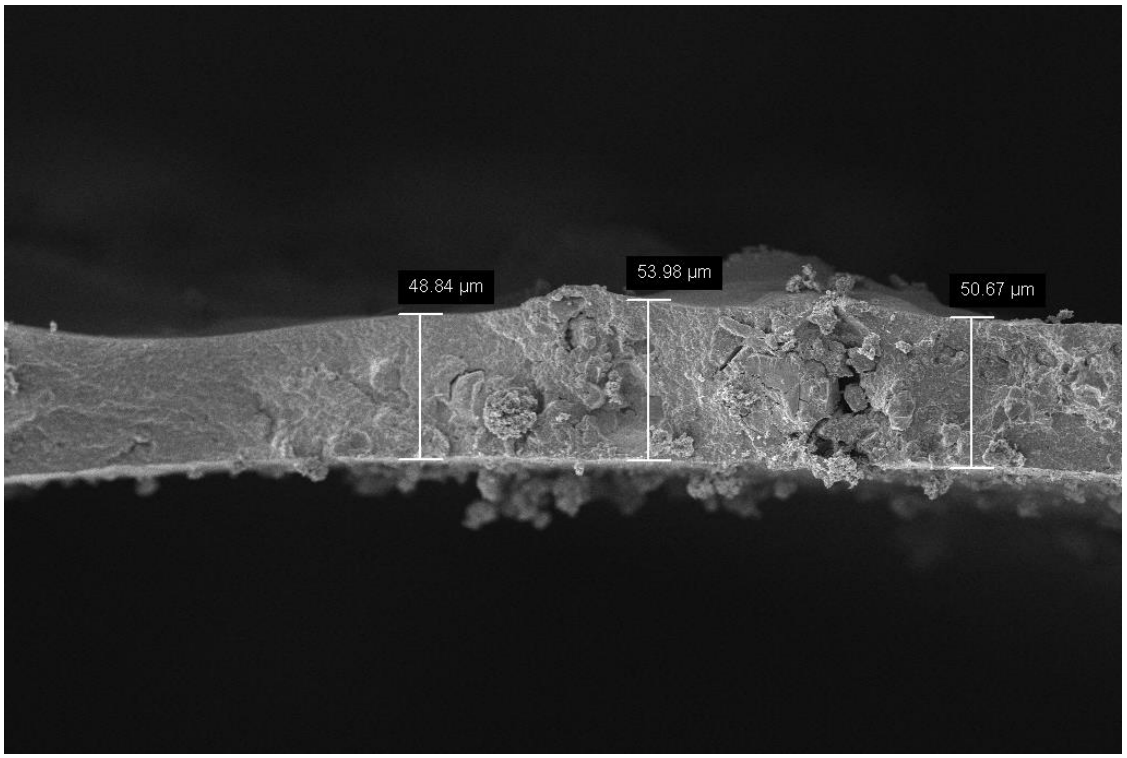


Figura 3.6 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS con misurazione spessore.

La membrana BMA10PEGDA10NS (Figura 3.7) presenta uno spessore superiore alle precedenti, con un valore medio di circa 130 µm. L'aumento di spessore e la sua variabilità possono, anche in questo caso, essere imputati alle dimensioni degli agglomerati di NS. La differenza rispetto alla misurazione manuale è maggiore rispetto ai due campioni precedenti. Anche in questo caso la variazione di spessore può essere causata dalla compressione applicata attraverso il calibro di precisione per effettuare la misura.

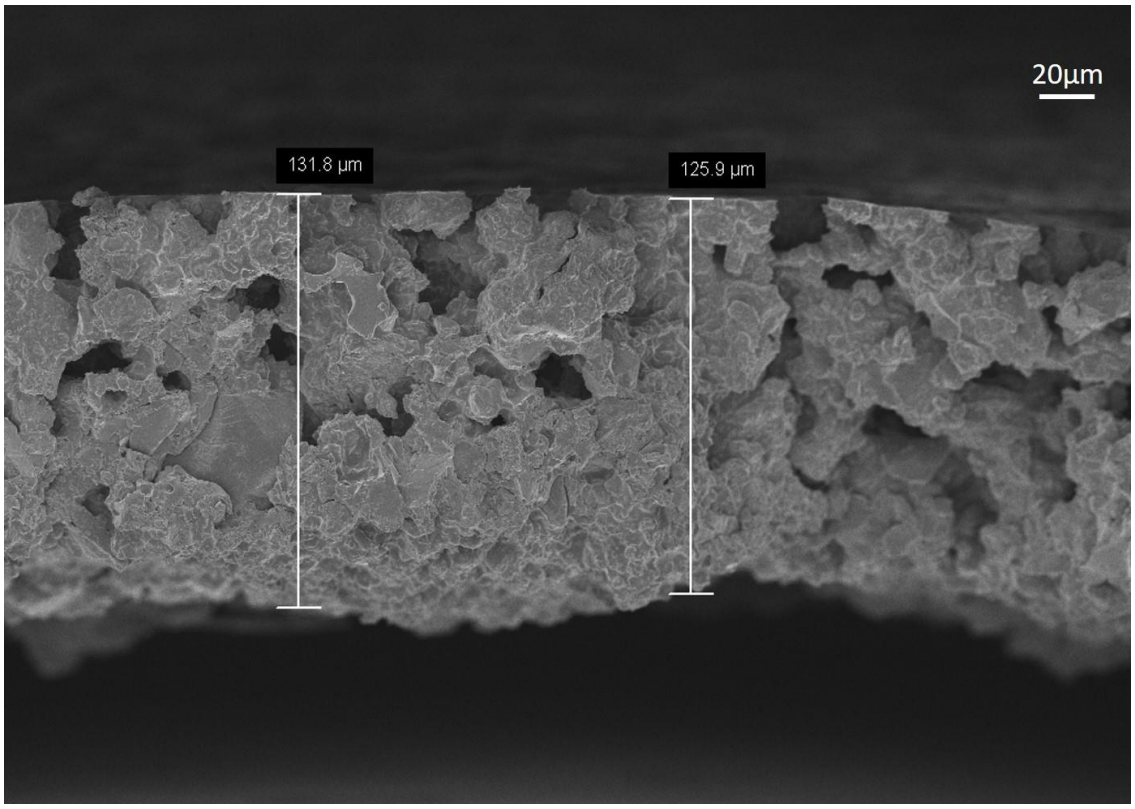


Figura 3.7 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA10NS con misurazione spessore.

In Tabella 3.4 si riepilogano le misurazioni ottenute sui vari campioni per gli spessori con le due tecniche. In particolare si può notare come il campione senza NS differisca per difetto nella misurazione con il calibro rispetto al FESEM. Per gli altri campioni il fenomeno è invertito. La situazione potrebbe essere giustificata dalla presenza delle strutture globulari solo nel campione BMA10PEGDA che potrebbero collassare in condizioni di vuoto. Gli altri campioni, non presentando tale struttura, potrebbero non risentire del fenomeno. Potrebbe, in tutti i campioni, essere presente un effetto dovuto alla compressione del calibro.

Tabella 3.4 Confronto spessori ottenuti con il calibro e dalle immagini FESEM.

Tipologia membrana	Spessore medio [µm] CALIBRO	Spessore medio [µm] FESEM
BMA10PEGDA	25	10
BMA10PEGDA5NS	40	50
BMA10PEGDA10NS	85	130

Gli ingrandimenti della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA10NS da 10KX a 50KX (Figura 3.8) confermano la presenza di agglomerati di NS di dimensioni micrometriche. In particolare è possibile notare come si crei una separazione all'interfaccia tra l'additivo e la matrice polimerica indice di problemi di compatibilità tra le due strutture.

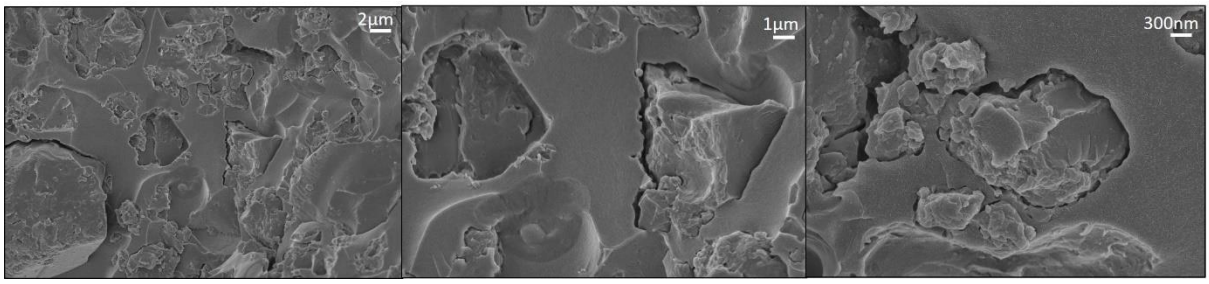


Figura 3.8 Immagini FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA10NS con particolare sugli agglomerati NS. Ingrandimenti a) 10.000X, b) 25.000X, c) 50.000X.

La membrana BMA10PEGDA5NS analizzata al FESEM presenta NS di dimensioni micrometriche uniformemente disperse nella matrice polimerica, come visibile in Figura 3.9.

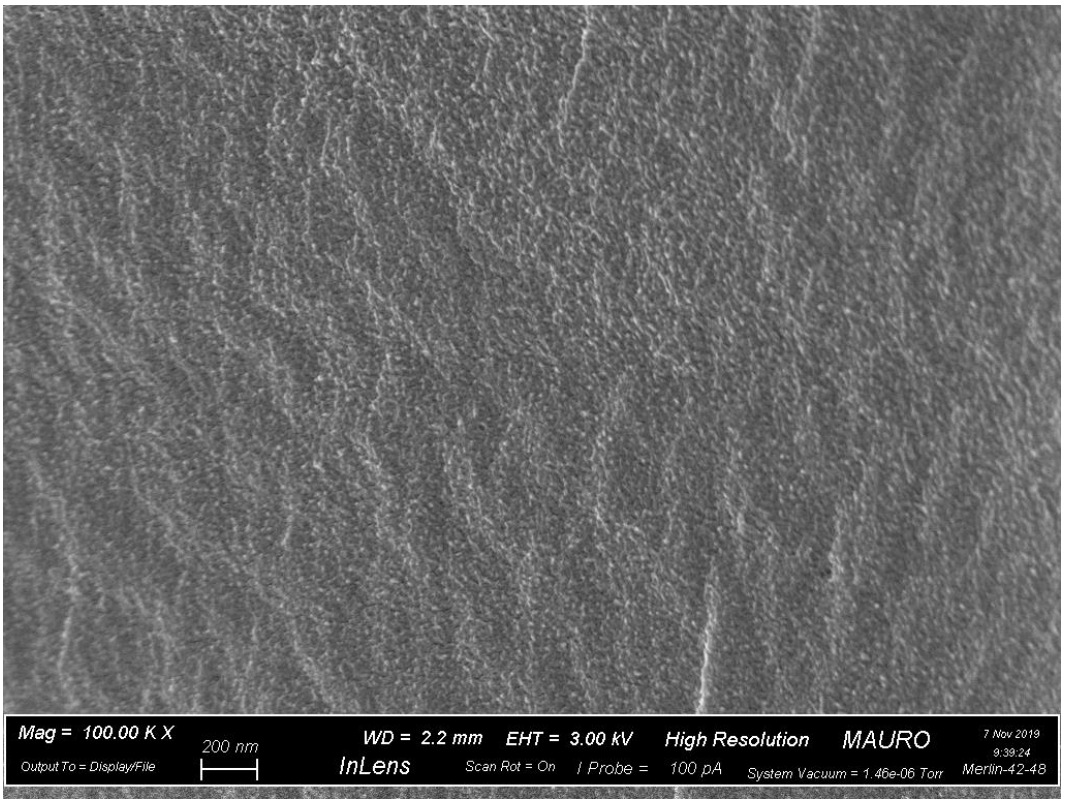


Figura 3.9 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS. Ingrandimento 100.000X.

Nelle zone in cui la *cross-section* non presenta una superficie liscia si possono comunque distinguere zone con agglomerati di NS (Figura 3.10) da cui è possibile confermare la struttura già osservata negli altri campioni.

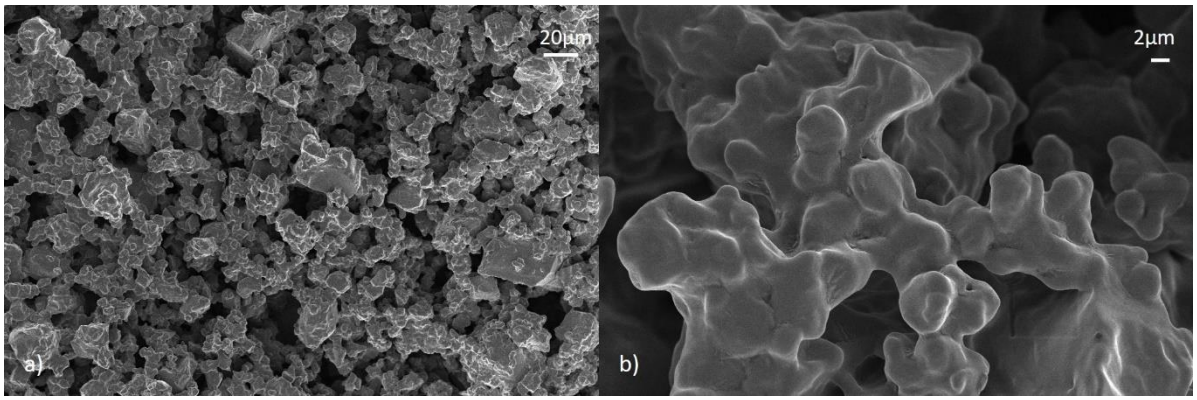


Figura 3.10 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS. a) Ingrandimento 1.000X, b) Ingrandimento 10.000X.

È poi stato individuato un agglomerato di dimensioni millimetriche, che consente di osservarne la struttura, mostrando la morfologia complessiva costituita da elementi di dimensioni nanometriche, che ricordano l'aspetto delle NS nanometriche omogeneamente disperse (Figura 3.9). In Figura 3.11 vengono mostrate immagini a ingrandimenti crescenti a partire da 15KX (a) fino a 500KX (c). Nell'ultima immagine in particolare (c) emerge la somiglianza con le NS mostrate in Figura 3.9.

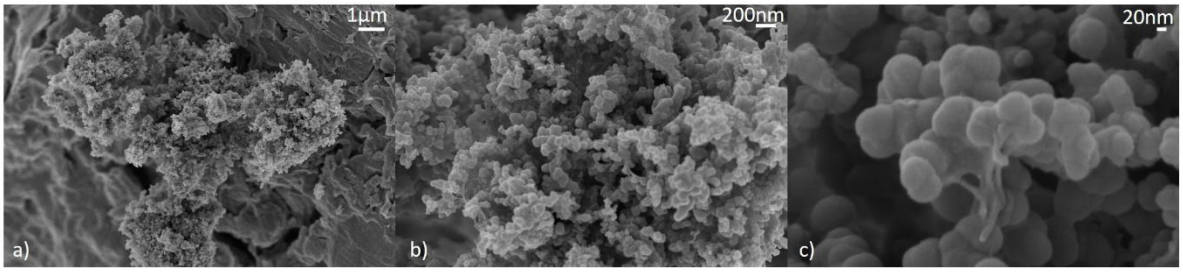


Figura 3.11 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS con particolare su un agglomerato di NS. a) Ingrandimento 15.000X, b) Ingrandimento 100.000X, c) Ingrandimento 500.000X.

Non sono state ottenute immagini FESEM di buona qualità per le sole NS, l'osservazione è stata condotta su campioni non metallizzati e metallizzati in platino. Il campione di piccole dimensioni ad ingrandimenti che ne consentono la visione, investito dal fascio elettronico in presenza del campo elettromagnetico si deteriora, per cui la morfologia ottenuta risulta alterata e quindi non significativa.

3.1.4. Spettroscopia ATR/FT-IR

La tecnica ATR/FT-IR evidenzia picchi in corrispondenza di specifici numeri d'onda, a cui sono correlate energie di legame. La regione di interesse è compresa tra 1300 cm^{-1} e 4000 cm^{-1}. In particolare si vuole analizzare la presenza del picco in corrispondenza di 1630 cm^{-1}, relativo al doppio legame C=C. Tale picco è atteso per quanto riguarda il monomero e l'agente reticolante in accordo con le formule di struttura mostrate in Figura 2.1 e Figura 2.2 nel paragrafo 2.1.1. Gli spettri di BMA (Figura 3.12) e del PEGDA (Figura 3.13) presentano il picco in questione confermando le attese. Negli stessi spettri è possibile osservare un picco nella regione di 1710-1720 cm^{-1} corrispondente al doppio legame C=O e un picco a 2800-3000 cm^{-1} imputabile ai legami singoli C-H e O-H. [56]

Analizzando lo spettro dei polimeri BMA10PEGDA (Figura 3.15) e BMA10PEGDA10NS (Figura 3.16), tale picco non è presente, indice dell'avvenuta

polimerizzazione con conseguente conversione dei monomeri. Si può inoltre evidenziare come non si rilevino differenze nei due spettri in corrispondenza di questo numero d'onda, indice che la presenza delle NS non ostacola la polimerizzazione. Gli altri picchi (1710-1730 cm^{-1}) e 2900 cm^{-1} circa sono simili a quelli rilevati per il monomero e l'agente reticolante, possono quindi essere attribuiti agli stessi legami.

Per quanto riguarda lo spettro delle NS (Figura 3.14) non si rileva il picco relativo al legame C=C, in accordo con la struttura delle ciclodestrine riportata in Figura 1.19.

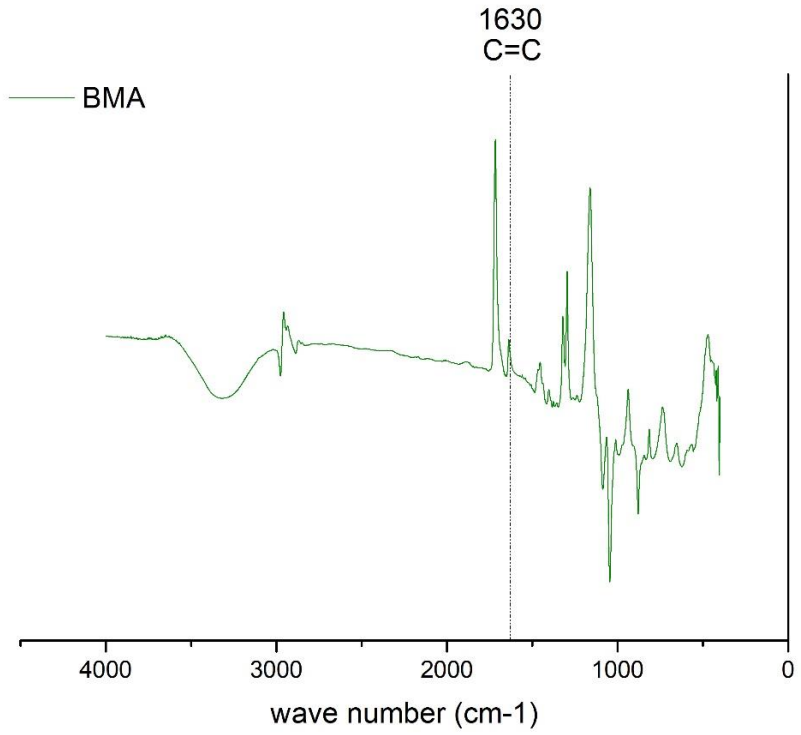


Figura 3.12 Spettro ATR/FT-IR del BMA, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma della presenza del legame C=C.

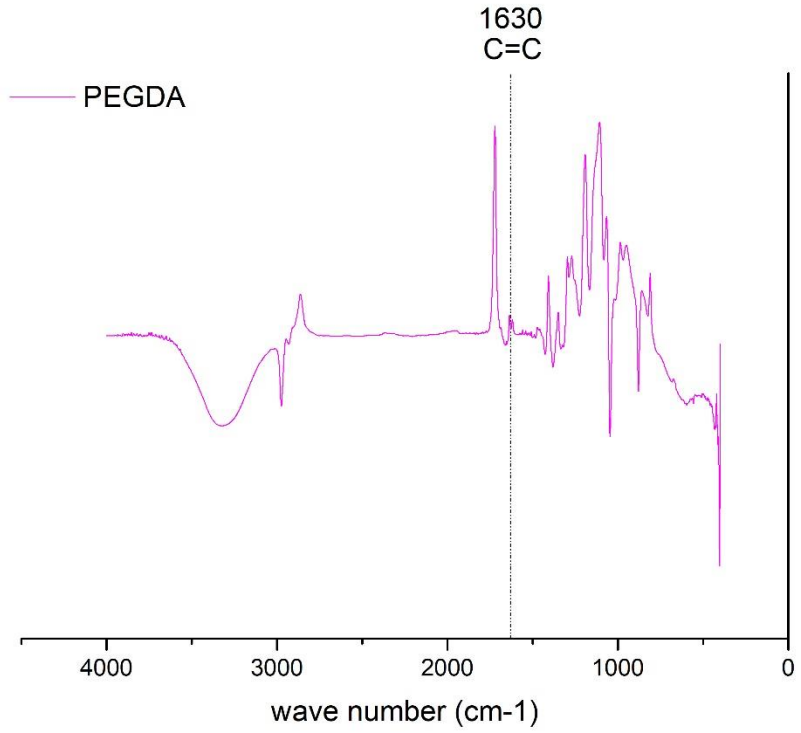


Figura 3.13 Spettro ATR/FT-IR del PEGDA, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma della presenza del legame C=C.

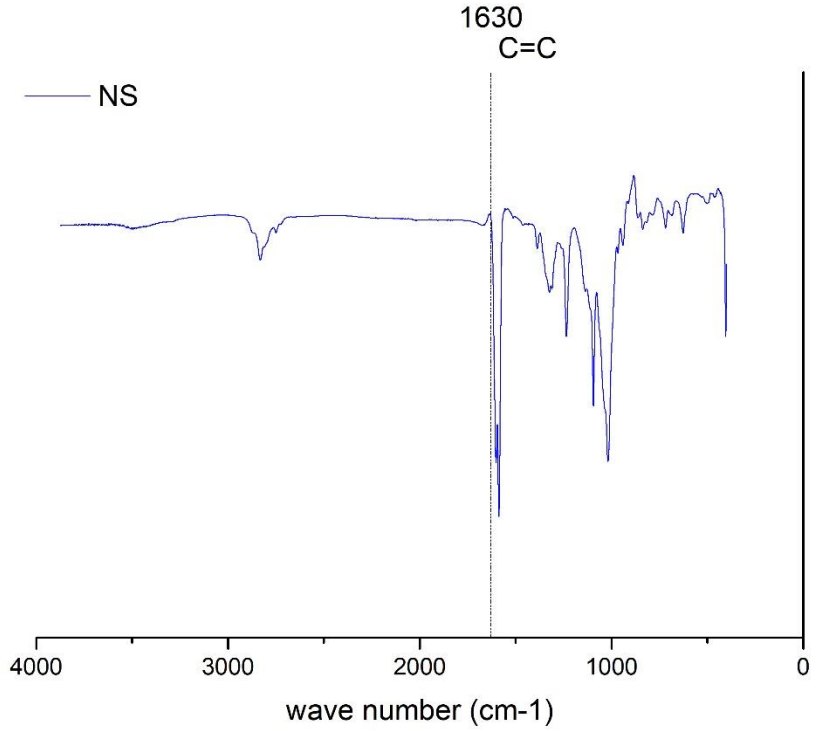


Figura 3.14 Spettro ATR/FT-IR delle NS, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma dell'assenza del legame C=C.

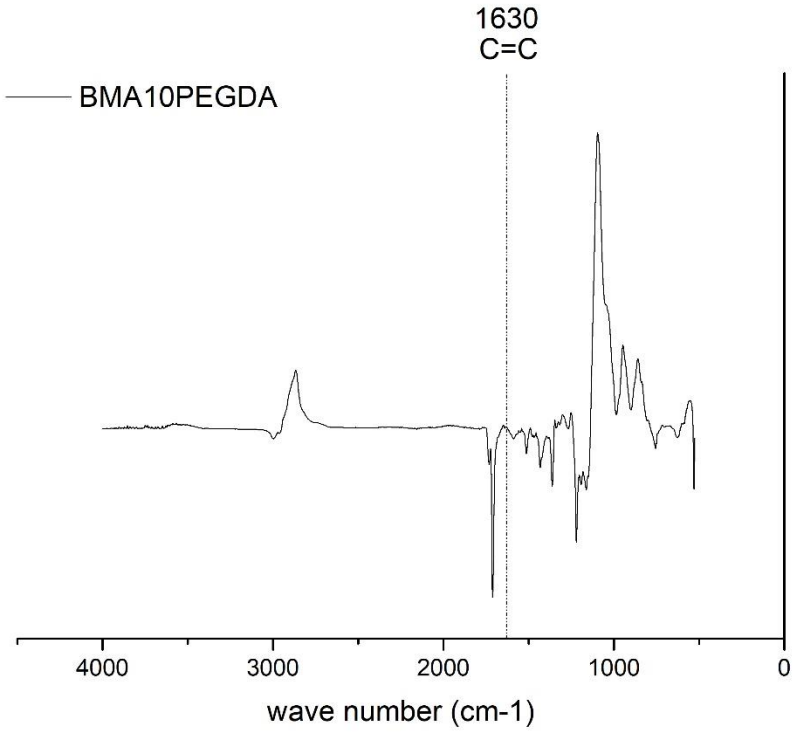


Figura 3.15 Spettro ATR/FT-IR del BMA10PEGDA, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma dell'assenza del legame C=C.

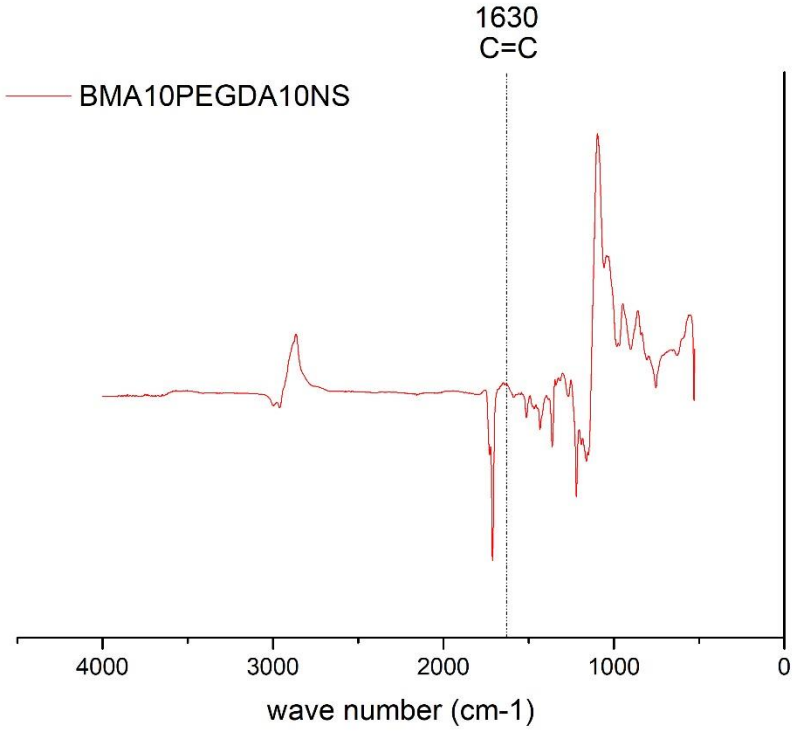


Figura 3.16 Spettro ATR/FT-IR del BMA10PEGDA10NS, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma dell'assenza del legame C=C.

Non è comunque possibile osservare i picchi relativi ai legami singoli C-C (che presumibilmente si formeranno durante la polimerizzazione) e C-O presenti in tutte le

molecole in esame (Figura 2.1, Figura 2.2 e Figura 1.19) in quanto a questi corrispondono numeri d'onda inferiori a 1300 cm^{-1}, zona relativa al *fingerprint* delle molecole.

3.1.5. Analisi termogravimetrica (TGA)

La prova è stata effettuata per valutare la copolimerizzazione osservando l'andamento della curva massa residua nel tempo/temperatura. Si è effettuata una termo-ossidazione (ovvero impiegando aria come gas di spurgo) per valutare anche la presenza di eventuali residui. Si può infine osservare il ruolo delle nanocariche nella stabilità termo-ossidativa sulla base delle temperature caratteristiche.

I risultati della prova condotta in aria con rampa di temperatura 10°C/min tra 25°C e 800°C sono osservabili in Figura 3.17.

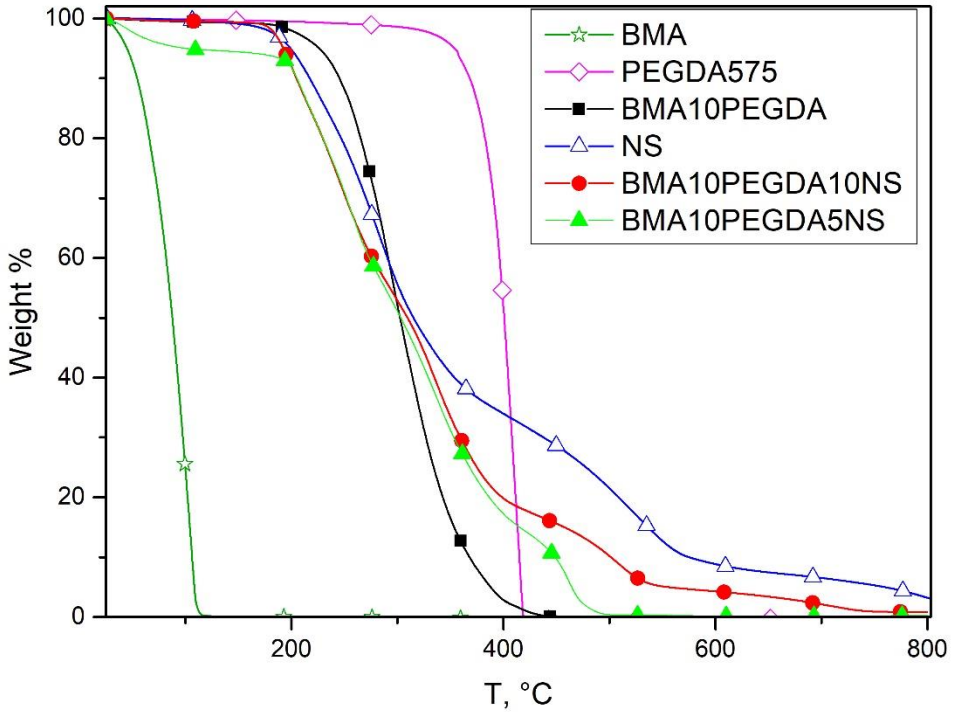


Figura 3.17 Analisi termogravimetrica eseguita sui campioni in atmosfera inerte tra 25°C e 800°C con una velocità di incremento della temperatura pari a 10°C/min.

Come riferimento è stata eseguita la prova sui reagenti componenti la membrana: il monomero (BMA), l'agente reticolante (PEGDA) e il *filler* organico (NS). Si rileva una variazione di massa per il BMA in corrispondenza di circa 100°C, per il PEGDA a circa 400°C e per NS più variazioni in corrispondenza di circa 200°C, tra i 400°C e i 600°C e per valori superiori a 600°C. Il copolimero BMA10PEGDA presenta un comportamento intermedio a quello dei due reagenti che lo compongono, con una variazione di massa a temperature comprese tra 200°C e 400°C. Il copolimero BMA10PEGDA10NS rivela un andamento influenzato dalla presenza delle NS presenti al suo interno, rilevabile dalle tre variazioni di peso registrate corrispondenti agli stessi intervalli di peso. Si osserva quindi che la presenza di NS influisce sulla stabilità termica della membrana in aria. Il copolimero BMA10PEGDA5NS ha un comportamento analogo alle stesse temperature caratteristiche, con variazioni in peso più consistenti che possono essere causate dalla minore

concentrazione delle NS e quindi un comportamento maggiormente influenzato dal solo polimero.

In Tabella 3.5 vengono riepilogati i principali valori di riferimento ottenuti: T_5 ovvero la temperatura a cui si rileva il 5% della variazione in peso dei campioni, considerata come la temperatura di inizio degradazione e T_{50} ovvero la temperatura a cui si rileva la variazione del 50% del peso del campione.

Tabella 3.5 Riepilogo risultati TGA in inerte sui campioni.

Campione	T_5 (°C)	T_{50} (°C)
BMA	45	88
PEGDA 575	354	401
NS	199	315
BMA10PEGDA	226	303
BMA10PEGDA5NS	201	303
BMA10PEGDA10NS	192	310

Si può osservare come si verifichi la degradazione del monomero (BMA) a temperature più basse, mentre l'agente reticolante (PEGDA) sia stabile per temperature più elevate. Osservando la linea relativa alla membrana (BMA10PEGDA) si può quindi avere un'indicazione dell'avvenuta copolimerizzazione. Infatti, l'andamento intermedio a quello dei due reagenti e l'assenza di due plateau conferma l'assenza di catene costituite dai singoli reagenti.

Le NS hanno una serie di tre curve che indicano una degradazione progressiva. Le membrane con le NS (BMA10PEGDA5NS e BMA10PEGDA10NS) hanno un primo andamento analogo a quello delle NS (probabilmente degradazione degli stessi componenti), un successivo andamento dovuto alla degradazione del polimero (indice dell'avvenuta copolimerizzazione) e nella parte terminale un andamento nuovamente dovuto alla degradazione delle NS. In particolare la membrana BMA10PEGDA5NS presenta un'ulteriore variazione iniziale in prossimità di 100°C probabilmente dovuta alla presenza di umidità con cui il campione è entrato in contatto nel tempo trascorso tra la rimozione dall'ambiente inerte e la prova. Tale campione, a differenza degli altri è infatti stato conservato in aria.

Grazie al test di TGA si può quindi verificare che le membrane senza *filler* organico (BMA10PEGDA) e con il *filler* organico (BMA10PEGDA5NS e BMA10PEGDA10NS) siano state copolimerizzate correttamente.

3.1.6. X-Ray Diffraction (XRD)

Viene eseguita la diffrazione ai raggi X per valutare il ruolo delle NS nella riduzione della frazione cristallina. In precedenti lavori è stato dimostrato che l'utilizzo di *filler* nanometrici riducono il grado di cristallinità promuovendo la mobilità delle catene polimeriche e quindi la conducibilità. [57]

Il grafico in Figura 3.18 mostra i risultati ottenuti per le membrane BMA10PEGDA, BMA10PEGDA5NS, BMA10PEGDA10NS e per le NS. Tutti gli spettri mostrano un picco con un profilo "a campana" tipico dei polimeri, in cui la cristallinità è data dalla disposizione

delle catene polimeriche nello spazio. A differenza dei cristallini inorganici, in questo caso la distanza tra i piani non è esattamente identica. Questo provoca rifrazione per diversi angoli di legame, quindi si registrano più picchi sovrapposti che producono un picco più ampio. [58]

La membrana BMA10PEGDA mostra un picco di maggiore intensità in corrispondenza dell'angolo di rifrazione 2θ=20° e due picchi minori in corrispondenza di 30° e 45°, che indicano la presenza di una porzione cristallina. Le NS mostrano un picco in corrispondenza dello stesso angolo di rifrazione (20°), indice di cristallinità. Pertanto, la presenza dello stesso picco cristallino BMA10PEGDA5NS e BMA10PEGDA10NS non può essere giustificata con certezza. Tale risultato potrebbe essere attribuito alla presenza di NS stesse oppure alla mancanza di efficacia delle NS nell'ostacolo alla cristallinità. Si può però osservare che l'intensità del picco in presenza delle NS nel polimero è inferiore e più ampio rispetto al polimero in cui non sono presenti. Inoltre, i picchi minori in corrispondenza di 30° e 45° scompaiono. Tale differenza nello spettro potrebbe essere correlata a una riduzione della frazione cristallina. Si trova conferma a questa ipotesi in letteratura in uno studio in cui si osserva che il copolimero ottenuto a partire da un monomero parzialmente idrofobico e un monomero parzialmente idrofilico presenta un picco di minore intensità e maggiore ampiezza, indice di minore grado di cristallinità. Ciò viene giustificato dall'aumento delle porosità del polimero che provocano l'aumento della porzione amorfa. [59] Lo stesso tipo di affinità può essere riscontrato nel copolimero in esame, infatti nello stesso studio appena citato viene dimostrata l'idrofobicità del BMA [59]. Per quanto riguarda il PEGDA, se impiegato come agente reticolante in presenza di metacrilati consente di ottenere un copolimero reticolato idrofobico. [60] È invece ben documentata l'idrofilicità delle pareti esterne delle ciclodestrine. [36]

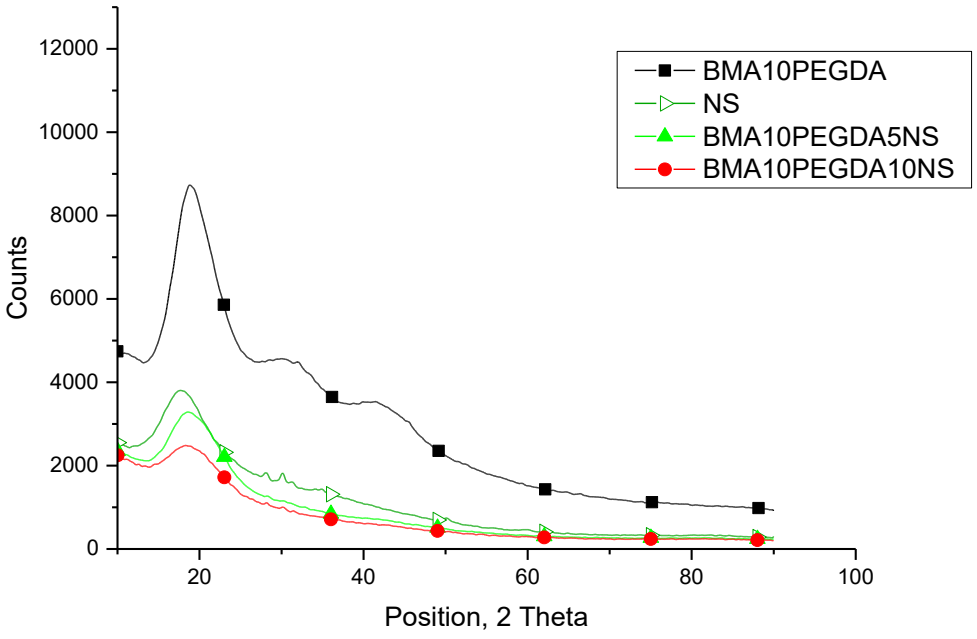


Figura 3.18 Diffrazione raggi X per le NS, la membrana senza NS e a diverse concentrazioni di NS (5% e 10%).

3.1.7. Permeabilità O_2

La prova di permeabilità è eseguita a temperatura pari a 25°C, pressione atmosferica e umidità relativa 0%. Il modello monodimensionale della diffusione rappresenta un'approssimazione accettabile in quanto lo spessore delle membrane (riportato in Tabella 3.4) risulta nell'ordine dei μm, mentre il diametro è 18 mm.

Il flusso misurato (J) è riportato per i due campioni in Tabella 3.6, i valori di spessore (misurati nei paragrafi 3.1.1 e 3.1.3) vengono impiegati per il calcolo del coefficiente di permeabilità (KP) in accordo con l'equazione (2.11).

Tabella 3.6 Riepilogo flusso (J) e coefficiente di permeabilità (KP) ottenuti per i due elettroliti a 25°C, 1bar e 0% umidità relativa.

Tipologia membrana	J [$cm^3/(m^{2*}24h)$]	KP [Barrer]	KP [$g/(m^2*24h)$]
BMA10PEGDA+DMSO	4720,115	0,030	5,99
BMA10PEGDA5NS+DMSO	799,711	0,006	1,02

Come si può osservare, la presenza delle NS contribuisce a ridurre la permeabilità a circa il 20% del valore registrato per BMA10PEGDA+DMSO. Una possibile spiegazione di questo fenomeno è legata all'abbassamento del coefficiente di permeabilità dovuto all'azione delle nanocariche sulla tortuosità del percorso compiuto dal permeante. Per le nanocariche è necessario considerare la quantità di additivo, la sua geometria e la dispersione all'interno della matrice polimerica. [48]

3.2. Caratterizzazione elettrochimica

3.2.1. Conducibilità ionica

La prova è stata eseguita a varie temperature nel range compreso tra i 25°C e i 70°C, si riportano i risultati ottenuti in Figura 3.20. Ogni valore riportato è stato ottenuto come descritto nel paragrafo 2.4.3. Gli andamenti osservati dalla spettroscopia d'impedenza sono lineari, indice della presenza del trasferimento di materia come step controllante, ovvero della non reattività di cella. L'intersezione sull'asse delle ascisse è stata ricavata per estrapolazione del tratto di curva con andamento lineare. In alcuni casi si osserva una porzione terminale a forma di semicerchio, che è stata trascurata in quanto relativa ad una cinetica di reazione dovuta all'interazione tra l'elettrolita e l'elettrodo. Si riporta a titolo di esempio una misurazione di spettroscopia d'impedenza in Figura 3.19.

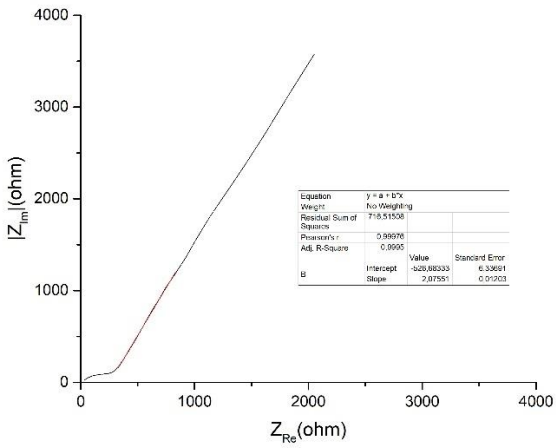


Figura 3.19 Andamento sul diagramma di Nyquist dell'impedenza al variare della frequenza imposta per l'elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO a 70°C.

Gli andamenti ottenuti sono in linea con i risultati attesi in quanto si rileva un profilo lineare sul diagramma semilogaritmico conducibilità/temperatura. La conducibilità (come atteso) ha un andamento crescente in funzione della temperatura. Come si può notare il separatore standard di uso commerciale imbevuto di elettrolita presenta la conducibilità più elevata, nell'ordine di 10^{-3}. Tra le membrane testate si rilevano miglioramenti dall'aggiunta delle NS, in particolare si ha un incremento notevole con la concentrazione al $5\%_{wt}$.

Sono state eseguite due misure iniziali (a cella appena montata) per le temperature 25°C e 70°C. Tali misure sono però state scartate in quanto non in linea con l'andamento lineare osservato per le restanti misure. Lo scostamento dall'andamento atteso può essere imputato alla formazione non completa del SEI layer all'interfaccia elettrolita/elettrodo, che in questo caso è costituito dalla parete di acciaio della cella. Infatti, nelle misurazioni in questione si rileva che l'OCV misurato è instabile e tende ad oscillare rapidamente nel tempo, indice di non stabilità della cella. Tali misure possono quindi essere scartate in quanto non significative. L'OCV invece si presenta stabile per il resto delle misurazioni, indice che il tempo atteso prima dei test è stato sufficiente a raggiungere la formazione di un'interfaccia stabile e non reattiva.

I valori ottenuti sono per tutti gli elettroliti solidi nel range 10^{-7}-10^{-5} S/cm, inferiori ai valori normalmente richiesti per gli elettroliti ($\approx 10^{-3}$ S/cm). Si rilevano quindi valori simili a quelli degli elettroliti polimerici più comunemente studiati a base PEO ($\approx 10^{-5}$ S/cm). Tali elettroliti, in genere non sono adatti ad impiego a temperatura ambiente. Vengono invece utilizzati a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa in corrispondenza del passaggio da cristallini ad amorfi, sfruttando la maggiore conducibilità delle catene. [37] [38]

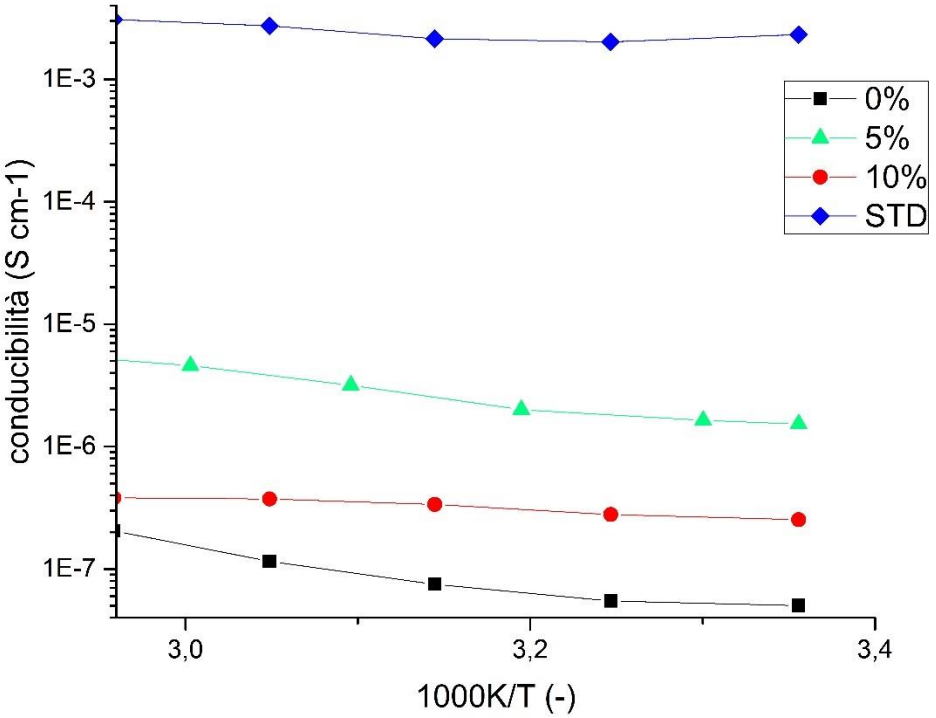


Figura 3.20 Diagramma di conducibilità ionica misurata tramite l'impedenza A.C. sulla sola membrana in EL-CELL® Std nell'intervallo di temperatura 25°C-70°C.

Si rilevano valori di conducibilità inferiori rispetto ai dati presenti in letteratura su polimeri simili [37], in accordo con quanto osservato nel paragrafo 3.1.2 relativo all'EUR. Dai due risultati si può ipotizzare che il polimero abbia minore capacità di assorbire l'elettrolita e che quindi la quantità di ioni litio presenti all'interno della membrana polimerica sia anche essa inferiore.

3.2.2. Stabilità interfacciale

La prova di stabilità interfacciale vuole mostrare l'andamento dell'impedenza nel tempo per valutare la formazione di un SEI layer stabile e conduttivo ionico. Si osserva quindi l'andamento dell'impedenza sul diagramma di Nyquist ripetendo la misurazione per un mese circa. Il grafico mostra in ordinata la componente reale dell'impedenza (Z_{Re}), sull'asse delle quote il modulo dell'impedenza immaginaria (Z_{Im}) e sull'asse delle ascisse il tempo espresso in giorni. Il modulo della componente immaginaria è necessario in quanto è consuetudine riportare il grafico nel primo quadrante del diagramma di Nyquist, nonostante si rilevino valori negativi essendo il circuito equivalente considerato resistivo-capacitivo.

L'andamento rilevato è in linea con quanto atteso, in quanto si osserva la presenza di un semicerchio, indice che durante la misurazione avviene una reazione elettrochimica tra il litio (elettrodo) e la membrana. In tutte le prove si osserva una stabilità in quanto, trascorso un periodo iniziale variabile, l'andamento dell'impedenza si assesta.

Tutte le prove sono state precedute dalla misurazione dell'OCV (valore necessario per la misurazione di A.C. Impedance). Si rilevano nel tempo valori progressivamente

decrescenti fino al raggiungimento di uno stazionario. Tuttavia il valore di OCV si mantiene sempre non nullo indice di una reattività residua tra il litio e l'elettrolita.

In Figura 3.21 è riportato il grafico ottenuto relativo all'elettrolita solido BMA10PEGDA+DMSO. Si osserva che per i primi dieci giorni circa l'impedenza totale di cella è costante, dopodiché il valore si riduce e si assesta. A partire da questa seconda fase è possibile anche notare la presenza della retta di diffusione.

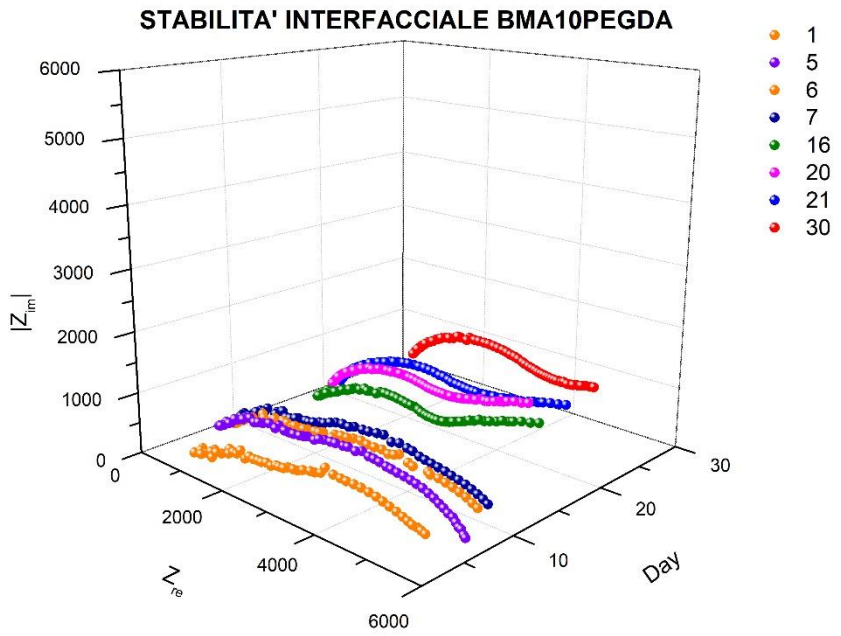


Figura 3.21 Diagramma di Nyquist dell'impedenza, andamento nel tempo per verificare la stabilità interfacciale. Grafico relativo all'elettrolita BMA10PEGDA+DMSO.

In Figura 3.22 si raffigura l'andamento della stabilità interfacciale per l'elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO. Si può osservare come si raggiunga più rapidamente la stabilità. I primi giorni il profilo è variabile. A partire dal giorno 4 questa si riduce e si mantiene fissa per tutto il tempo della prova. In questa prova è possibile osservare la presenza di un andamento che suggerisce la presenza di due semicerchi in serie. Tale risultato è descritto nel paragrafo 2.4.4. Si rileva quindi una resistenza dovuta al SEI comparabile con quella dell'elettrolita. L'andamento osservato nel circuito teorico equivalente è quindi costituito da due elementi in serie dovuti rispettivamente al SEI e all'elettrolita, ciascuno a sua volta composto da una resistenza e da un condensatore in parallelo. [38]

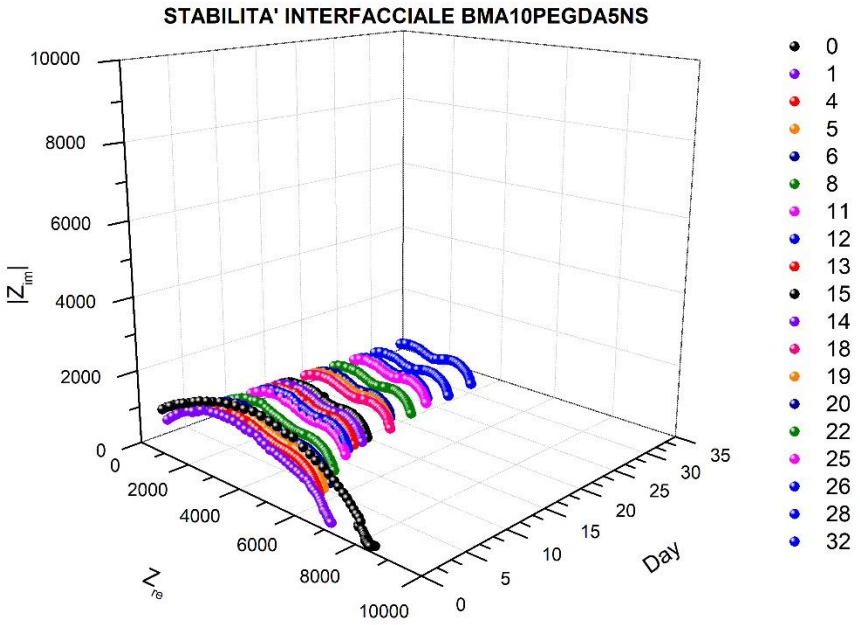


Figura 3.22 Diagramma di Nyquist dell'impedenza, andamento nel tempo per verificare la stabilità interfacciale. Grafico relativo all'elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO.

In Figura 3.23 si osserva la stabilità interfacciale dell'elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO. Il risultato mostra una resistenza iniziale che cresce progressivamente. Il profilo nel periodo successivo è meno regolare rispetto ai risultati ottenuti per gli altri elettroliti. Anche in questa prova si possono distinguere i due semicerchi in serie. In questo caso la resistenza del SEI layer è quasi trascurabile rispetto al valore totale.

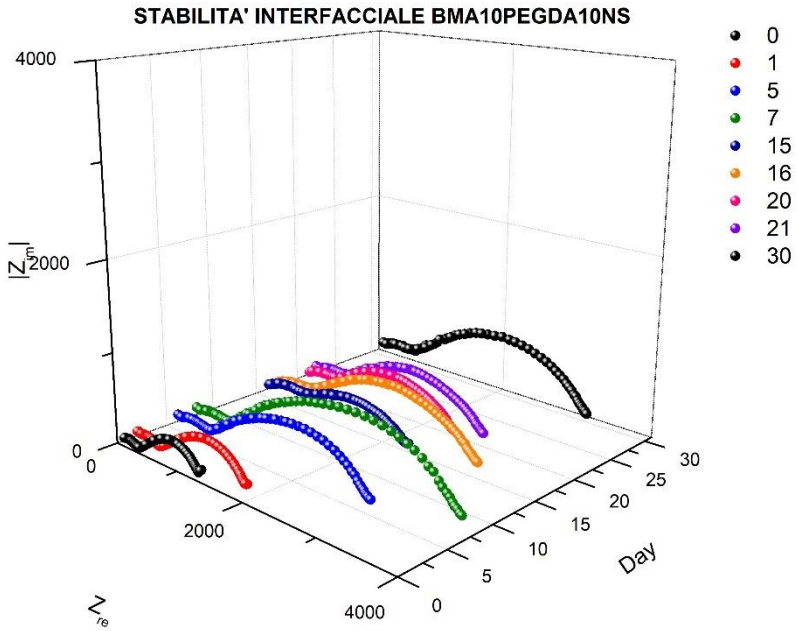


Figura 3.23 Diagramma di Nyquist dell'impedenza, andamento nel tempo per verificare la stabilità interfacciale. Grafico relativo all'elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO.

Tutte le prove infine sono accomunate dal presentare semicerchi deformati (indice di deviazione dall'idealità).

3.2.3. Finestra di stabilità

Si riportano i risultati di LSV sui vari elettroliti al fine di osservare l'estensione del plateau e verificare che il range coincida almeno con l'intervallo di potenziale caratteristico degli elettrodi.

In seguito si possono osservare i grafici ottenuti da Figura 3.25 a Figura 3.27 per le membrane senza NS e con una concentrazione pari al 5%$_{wt}$ e 10%$_{wt}$, rispettivamente BMA10PEGDA, BMA10PEGDA10NS, BMA10PEGDA5NS. Tutte le membrane sono state precedentemente immerse in elettrolita. Per confronto si riporta l'analogo test per un separatore commerciale in fibre di vetro (STD) a cui è stato aggiunto lo stesso elettrolita, in Figura 3.24.

Il separatore commerciale (STD, Figura 3.24) e l'elettrolita senza NS (BMA10PEGDA, Figura 3.25) presentano una finestra di stabilità da 0 V a 5 V circa. Gli elettroliti con NS 5%$_{wt}$ (BMA10PEGDA5NS, Figura 3.26) e 10%$_{wt}$ (BMA10PEGDA10NS, Figura 3.27) hanno una finestra di stabilità compresa tra 0 V e 4,5 V circa. L'estremo superiore è vicino al limite (4,4 V), ma comunque superiore. Pertanto tutti gli elettroliti soddisfano il requisito di stabilità.

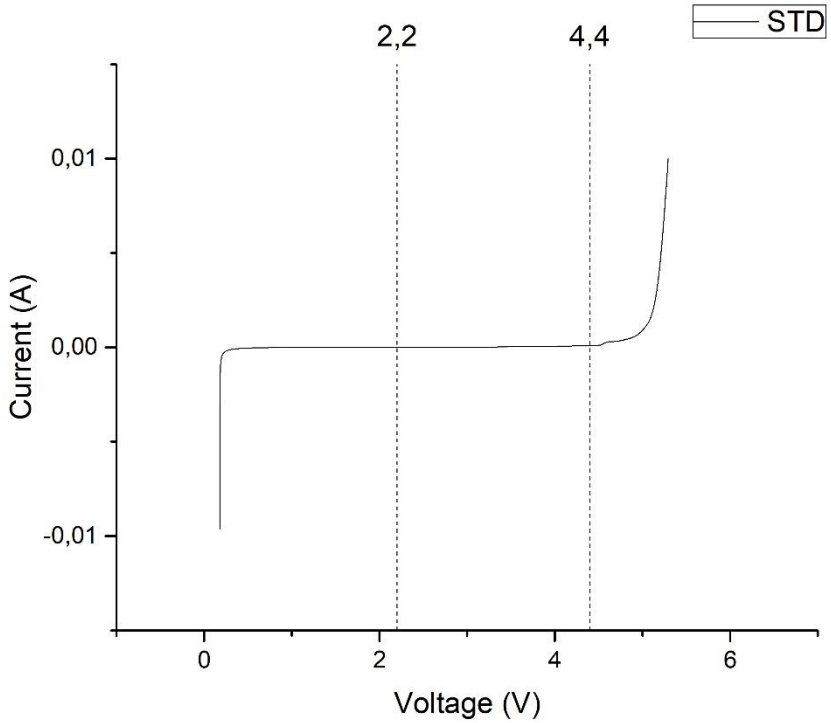


Figura 3.24 Grafico di scansione lineare del potenziale per il separatore commerciale standard di riferimento (STD) in fibre di vetro impregnato di elettrolita 0,5M LiTFSI in DMSO.

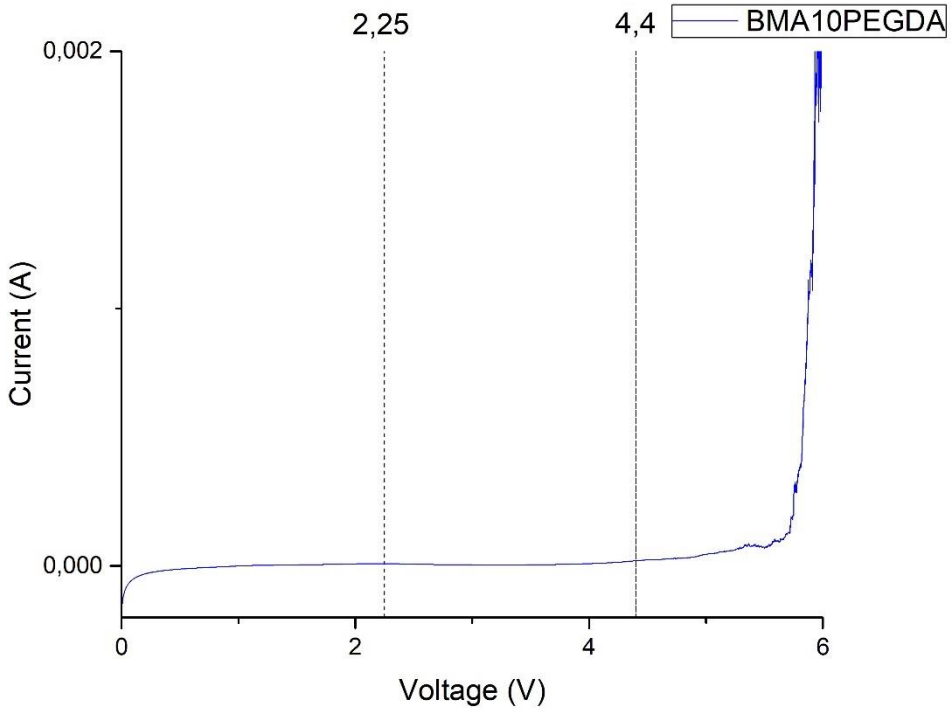


Figura 3.25 Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA.

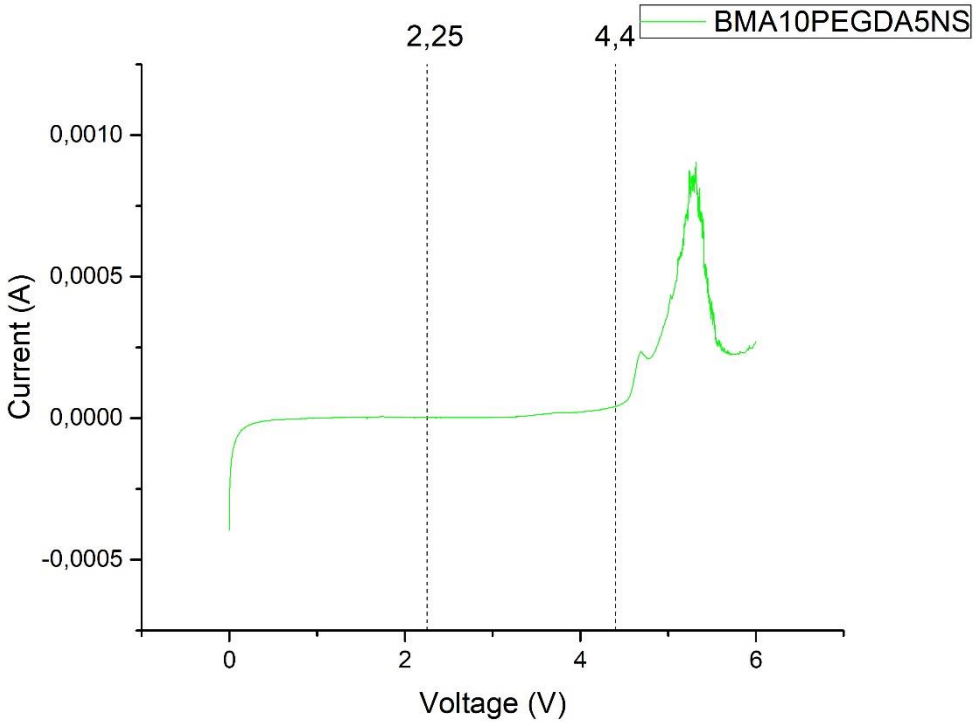


Figura 3.26 Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA5NS.

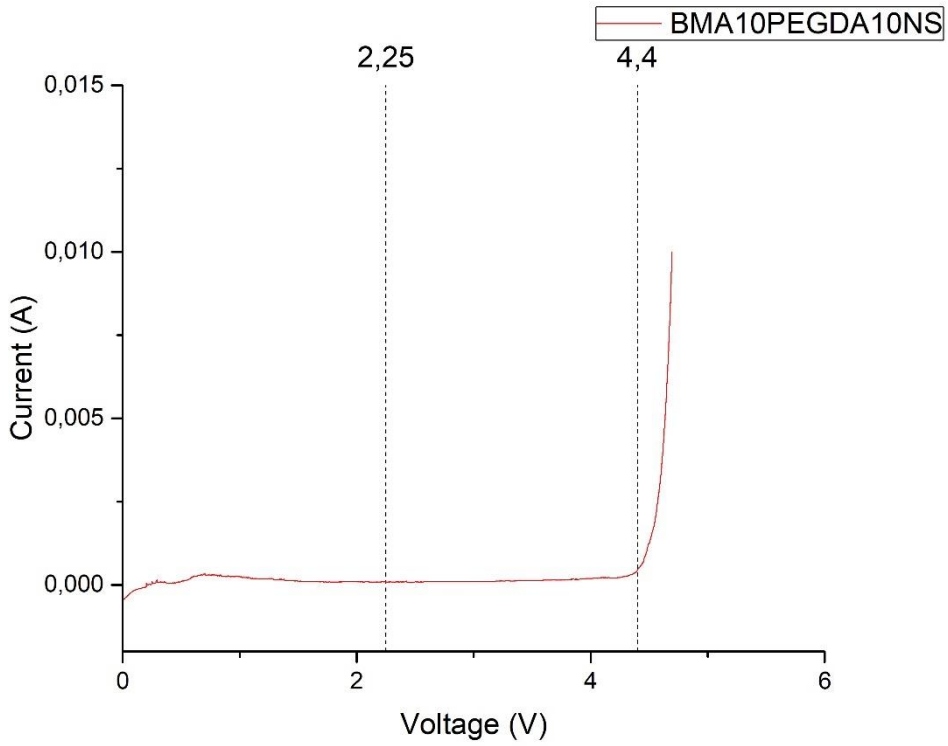


Figura 3.27 Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA10NS.

3.2.4. Plating/Stripping del litio

La prova di plating/stripping è stata eseguita inizialmente a densità di corrente costante pari a 0,1 mA/cm^2 per 10 cicli di due ore ciascuno (1h di scarica e 1h di carica), successivamente la densità di corrente o il numero di cicli sono incrementati per testare la cella in condizioni più drastiche.

Tutte le celle sono state testate in sequenza per 10 cicli a 0,1 mA/cm^2, 0,3 mA/cm^2 e 0,5 mA/cm^2. I test successivi dipendono dalla risposta delle celle all'imposizione della corrente di plating/stripping.

Il primo test riguarda il separatore commerciale STD imbevuto di elettrolita, testato come descritto in precedenza. I risultati sono rappresentati in Figura 3.28 (0,1 mA/cm^2), Figura 3.29 (0,3 mA/cm^2) e Figura 3.30 (0,5 mA/cm^2). Da Figura 3.28 a Figura 3.30 è possibile osservare l'andamento regolare e simmetrico indice di non formazione dei dendriti e di identico comportamento dei SEI layer ai due lati del separatore. L'andamento ad arco viene solitamente rilevato dopo un numero di cicli elevato ed è correlato all'accumulo del *dead lithium* sull'elettrodo, che ostacola la deposizione del litio generando tortuosità e rendendo il trasporto degli ioni controllante. [52] In questa prova il profilo viene rilevato fin dai primi cicli per cui è possibile che la tortuosità, che rende il mass transfer controllante, possa essere dovuta all'interfaccia tra il separatore e il litio metallico.

Il valore di tensione si mantiene inferiore a 0,2 V (valore massimo registrato in Figura 3.30 per densità di corrente pari a 0,5 mA/cm^2) indice che il trasporto degli ioni non è ostacolato dal separatore e le sovratensioni non sono elevate. La cella quindi mostra un comportamento in linea con quanto atteso pertanto si impone un processo di plating/stripping per un numero di cicli più elevato a densità di corrente pari 0,5 mA/cm^2. I risultati sono riportati in Figura 3.31, in cui è possibile osservare che il valore di tensione

aumenta progressivamente fino a raggiungere il limite di 5 V in corrispondenza di ciclo 25. La cella quindi si polarizza progressivamente ostacolando il trasporto degli ioni litio.

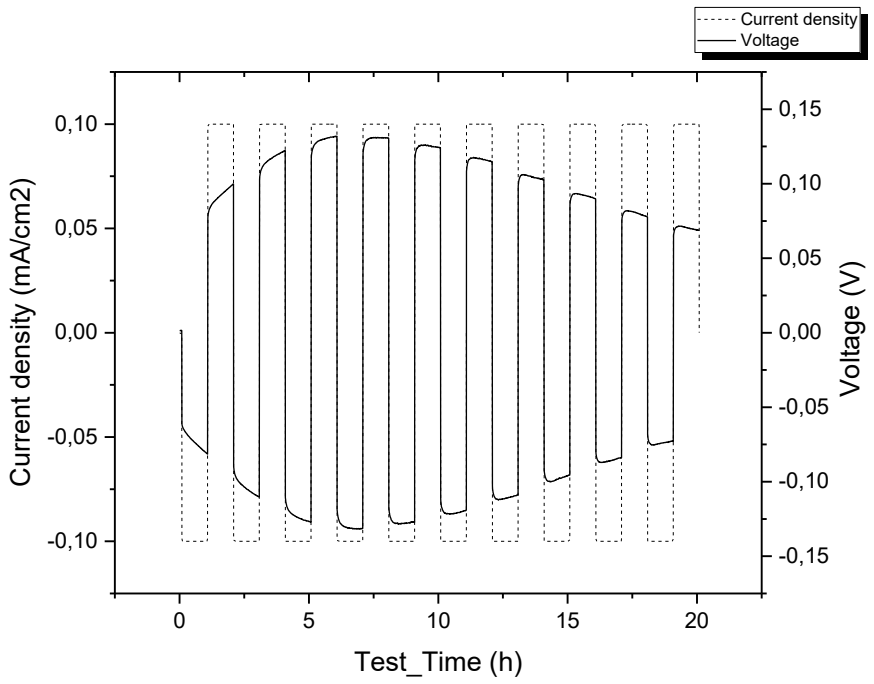


Figura 3.28 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 10 cicli.

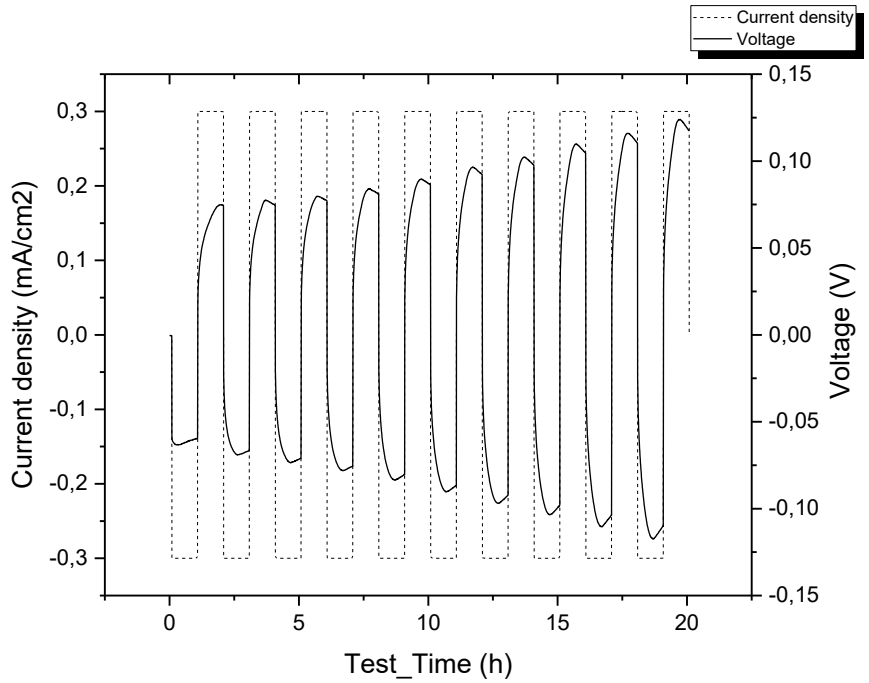


Figura 3.29 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 10 cicli.

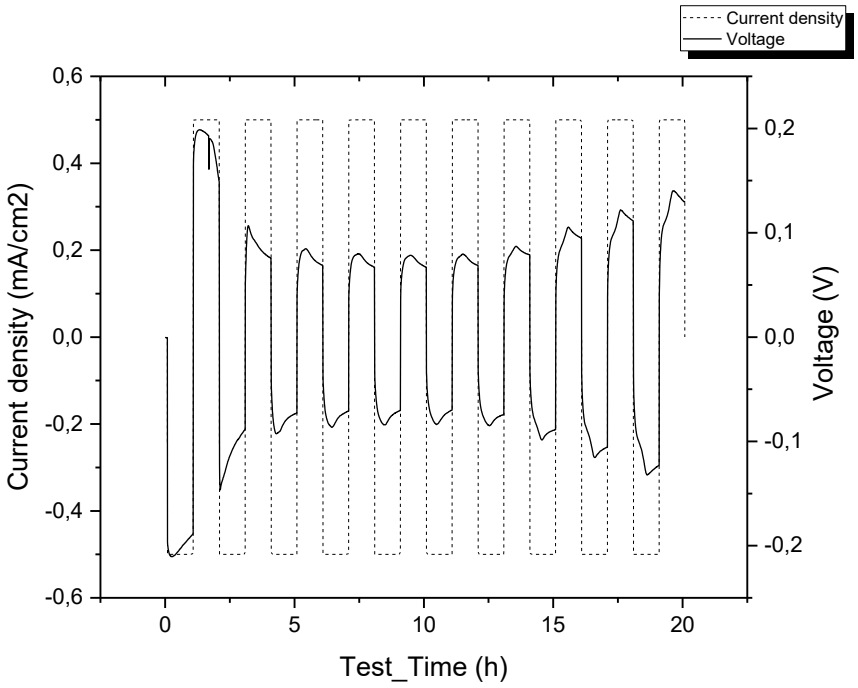


Figura 3.30 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 10 cicli.

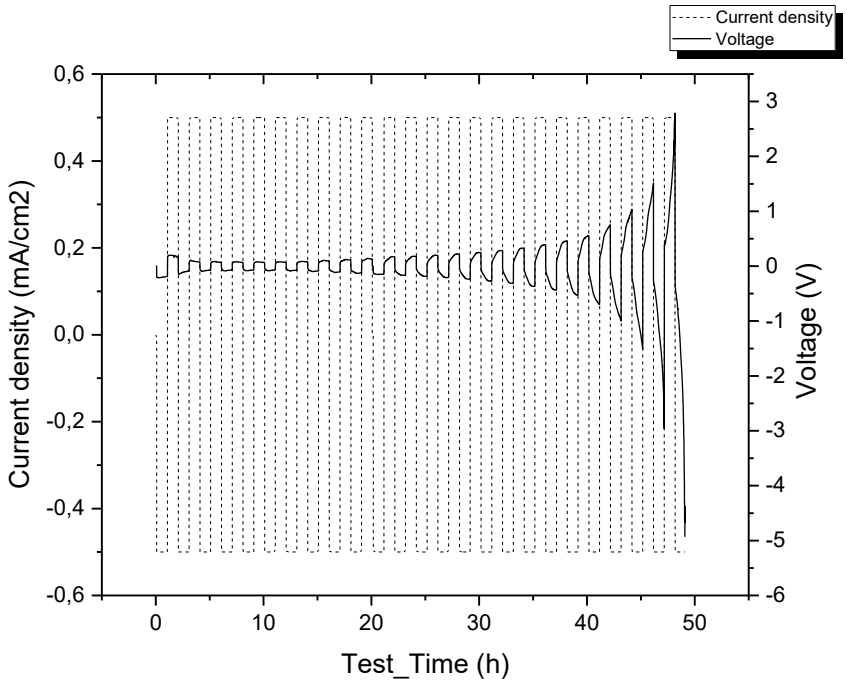


Figura 3.31 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 45 cicli.

L'elettrolita solido BMA10PEGDA+DMSO mostra numerosi picchi per tutta la durata dei tre test, come si può osservare in Figura 3.32 (0,1 mA/cm^2), Figura 3.33 (0,3 mA/cm^2) e Figura 3.34 (0,5 mA/cm^2). La presenza di tali picchi è indice di formazione dei dendriti. [52] La bassa densità di corrente applicata è in genere correlata alla formazione di

dendriti del tipo *needle*, tuttavia il profilo di tensione osservato in letteratura è correlato alla formazione di dendriti di tipo *fractal*. [61] La formazione di tali dendriti potrebbe essere correlata alla resistenza meccanica insufficiente fornita dalla membrana in assenza di NS. Tale fenomeno è ovviamente indesiderato e rende quindi l'elettrolita inadatto. Non si prosegue quindi con ulteriori cicli di plating/stripping.

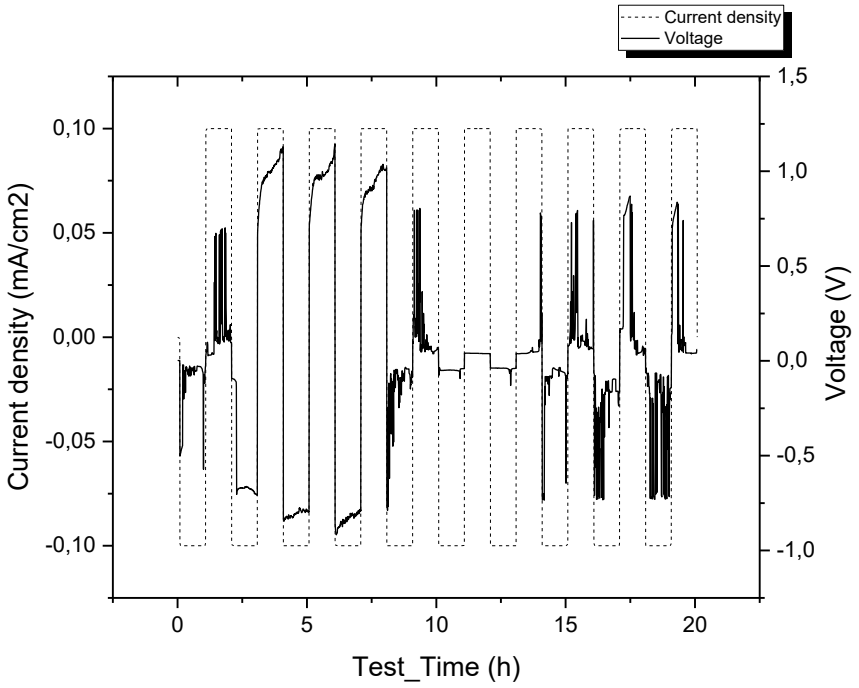


Figura 3.32 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA+DMSO, 10 cicli.

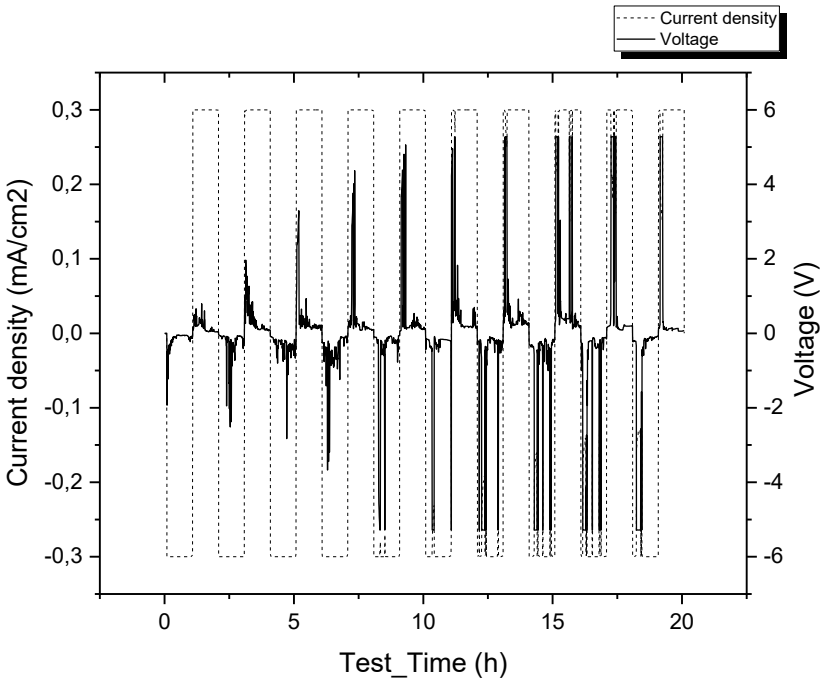


Figura 3.33 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA+DMSO, 10 cicli.

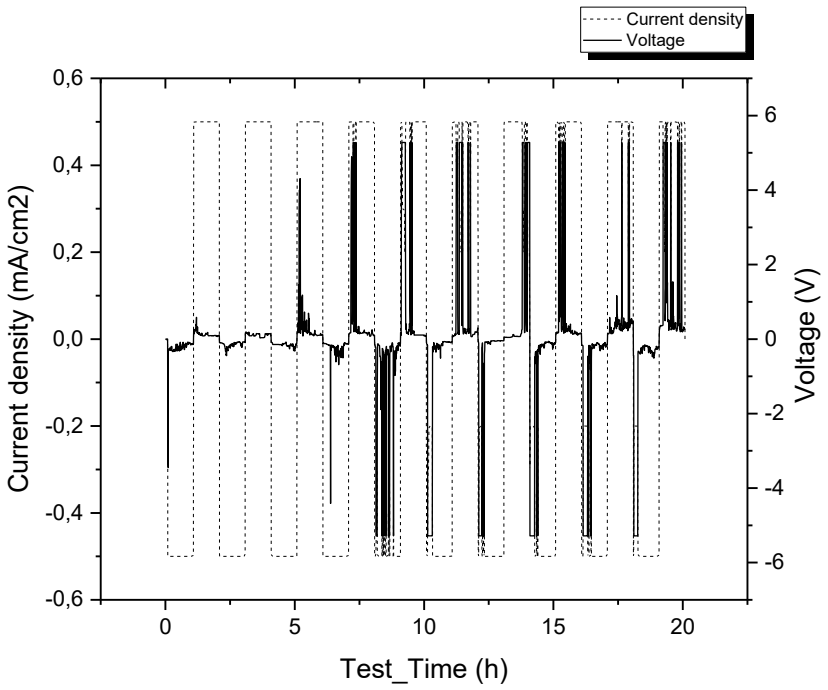


Figura 3.34 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA+DMSO, 10 cicli.

La prova di plating/stripping del litio è poi stata eseguita sulle membrane con NS. La prova sull'elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO mostra una tensione più stabile, simmetrica e la presenza di picchi di tensione più contenuti (<0,15 V di picco) a densità di corrente di 0,1 mA/cm^2 per 10 cicli (Figura 3.35). Lo stesso andamento si rileva per densità di corrente pari a 0,3 mA/cm^2 (Figura 3.36) a 0,5 mA/cm^2 (Figura 3.37).

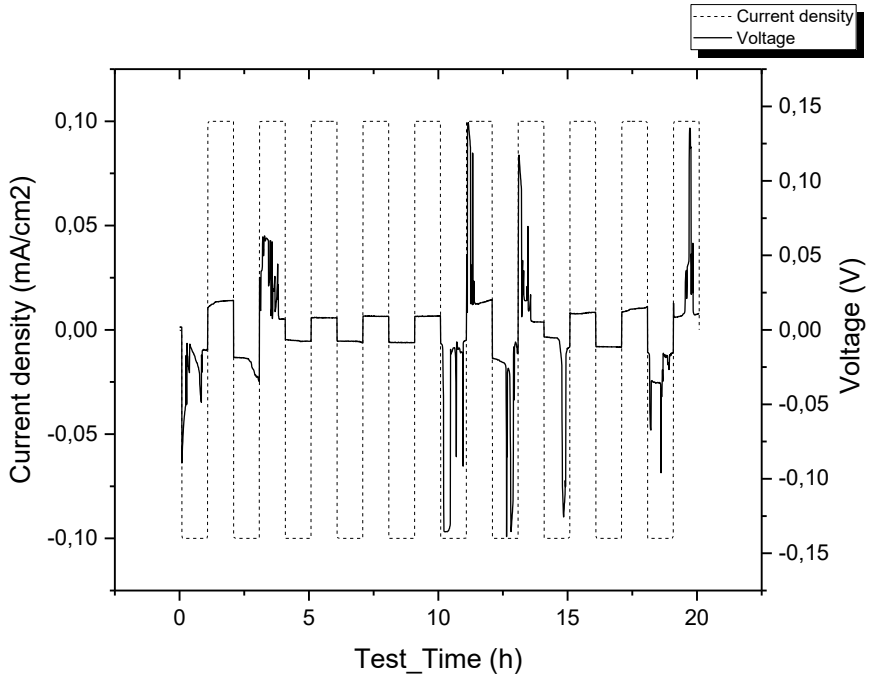


Figura 3.35 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 10 cicli.

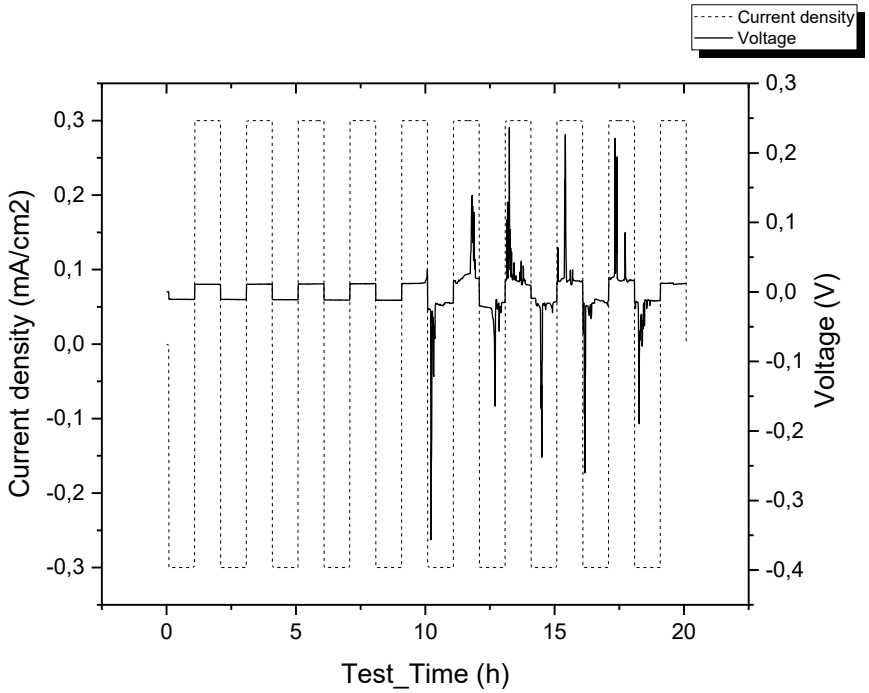


Figura 3.36 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 10 cicli.

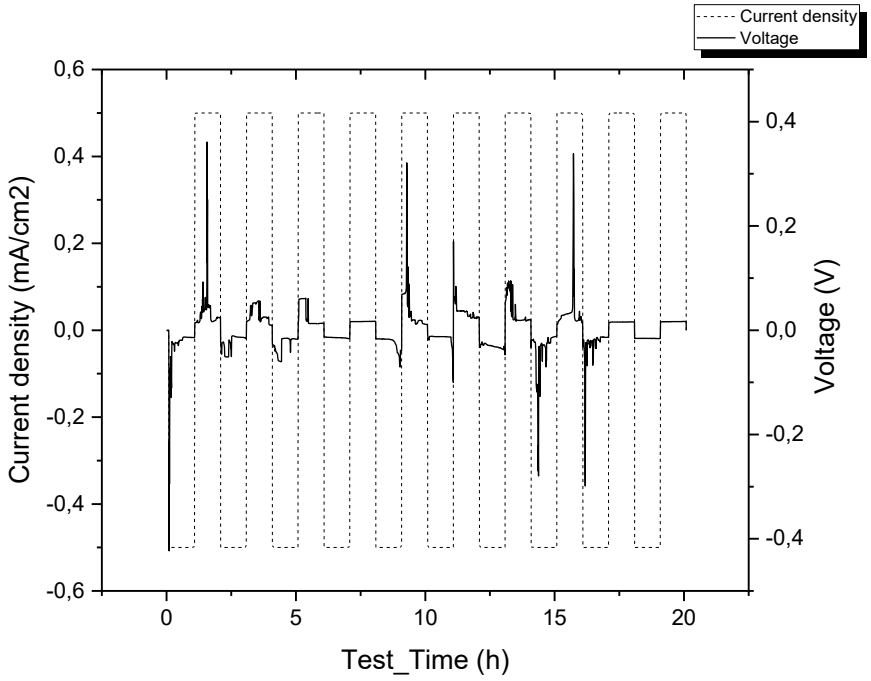


Figura 3.37 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 10 cicli.

Essendo i picchi inferiori a quelli rilevati per gli altri elettroliti (<0,4 V per densità di corrente 0,5 mA/cm^2, Figura 3.37) e minori in numero, si prosegue la prova a 0,5 mA/cm^2 per 200 cicli (Figura 3.38).

La prova fornisce un profilo regolare per un tempo superiore alle 300h (che corrispondono a 150 cicli). Va sottolineato che, escluso il periodo iniziale necessario al raggiungimento di una condizione di stabilità, i picchi rilevati sono rilevati a 160h, 230h, 330h, che corrispondono a periodi di interruzione della prova per effettuare dei test periodici di impedenza. Potrebbero quindi essere correlati alla formazione di uno strato di passivazione durante le fasi di non operatività della cella.

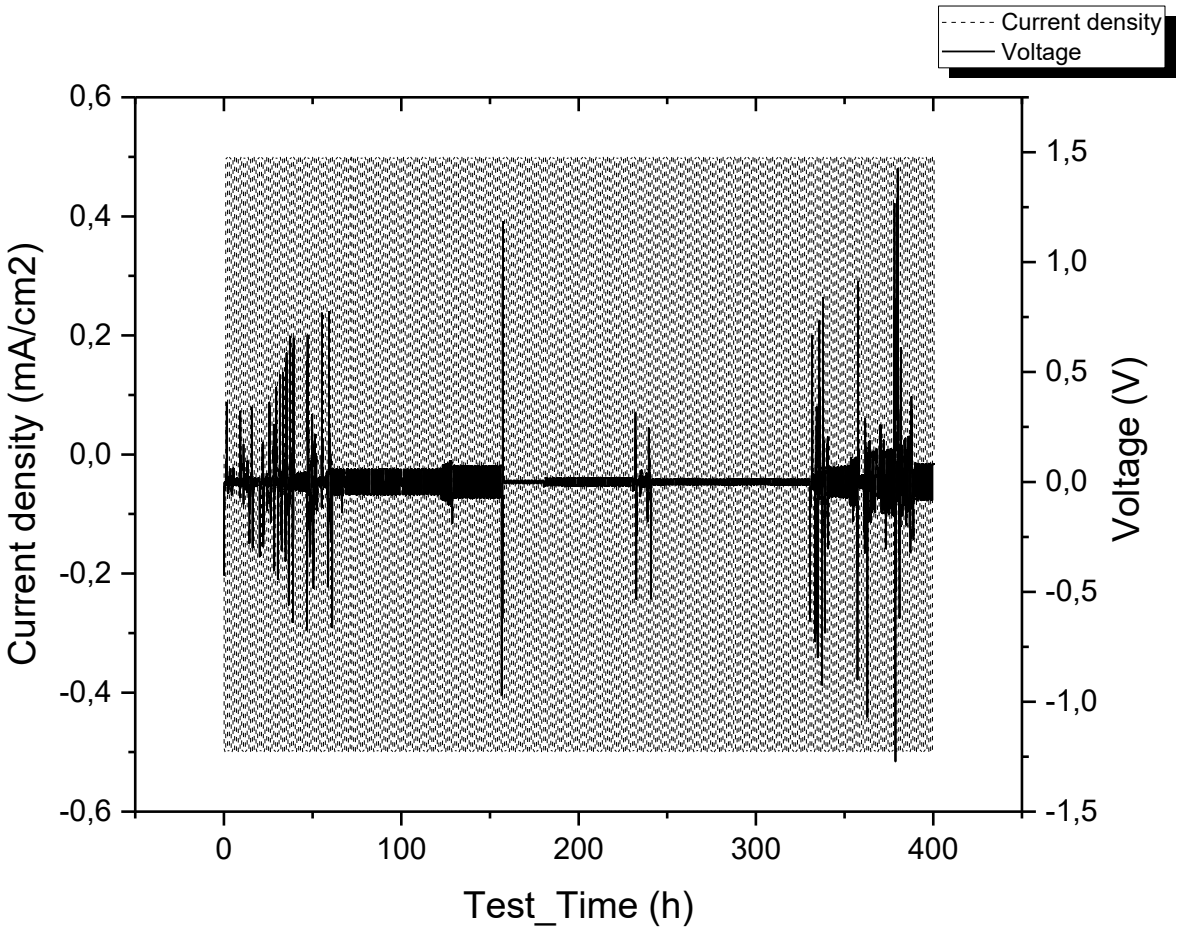


Figura 3.38 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 200 cicli.

L'elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO è sottoposto allo stesso tipo di ciclaggio iniziale. A una densità di corrente di 0,1 mA/cm^2 (Figura 3.39) corrisponde una tensione di circa 0,2 V – 0,4 V con andamento simile a quello rilevato per il separatore STD+DMSO. A partire dal ciclo 7 si verifica la formazione di dendriti, per cui ad una tensione contenuta (<0,05 V) si registra la presenza di picchi. Il comportamento prosegue anche per densità di corrente pari a 0,3 mA/cm^2 (Figura 3.40) e 0,5 mA/cm^2 (Figura 3.41).

Si proseguono i test a 0,5 mA/cm^2 sulla stessa membrana per 90 cicli. In Figura 3.42 si osserva l'andamento di tensione conseguente. La tensione risulta avere la presenza costante di picchi dovuti alla formazione di dendriti che raggiungono anche i 4,5 V. In corrispondenza di 90 cicli la prova viene interrotta per effettuare una misura di impedenza. Al termine di questa, il sistema di misurazione del ciclatore rileva una tensione superiore a 5 V, che rende impossibile proseguire la prova in sicurezza. La prova viene quindi interrotta definitivamente. L'impedenza finale misurata è elevata, ma non tale da giustificare tale

polarizzazione. L'incremento di tensione rilevato può essere attribuito alla formazione di uno strato non conduttivo durante l'inattività della cella. Il diverso comportamento di quest'ultimo elettrolita rispetto al precedente (e le prestazioni inferiori) potrebbe essere causato dalla diversa conducibilità oppure dalla diversa morfologia della superficie della membrana (osservata nel paragrafo 3.1.3) che nel tempo, durante il ciclaggio, potrebbe formare uno strato di passivazione riducendo la conducibilità ionica.

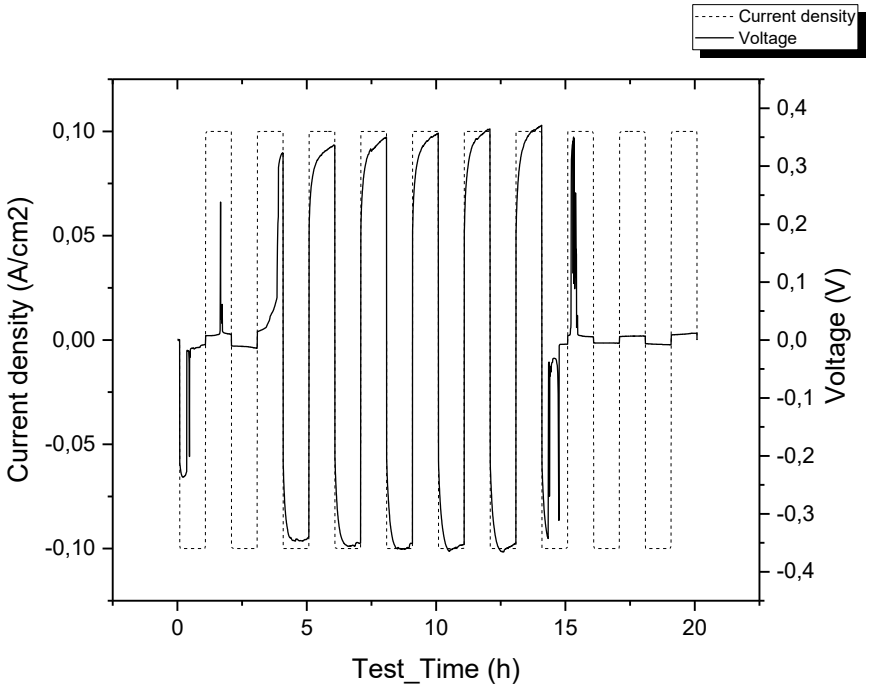


Figura 3.39 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 10 cicli.

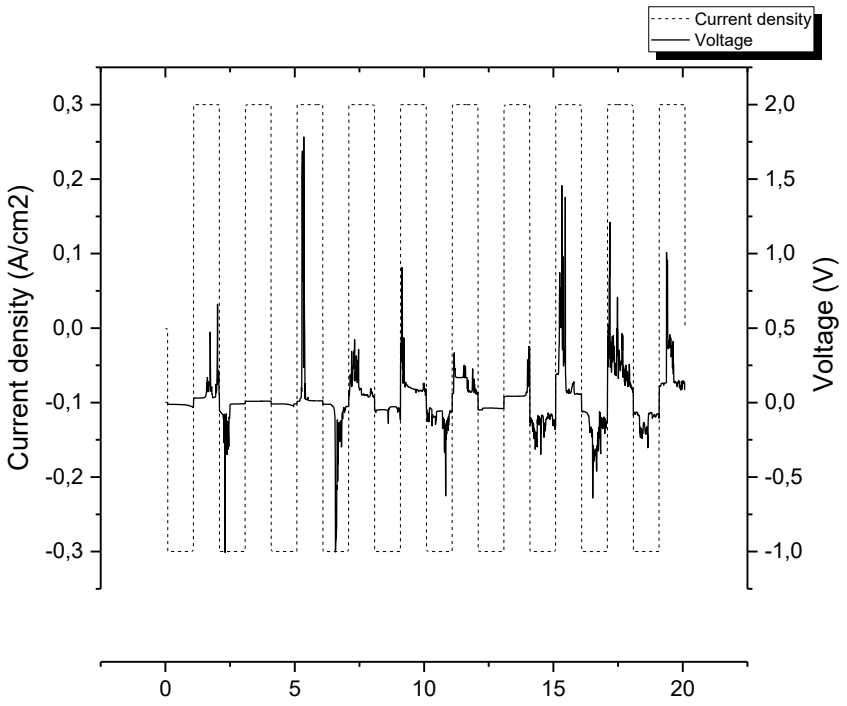


Figura 3.40 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 10 cicli.

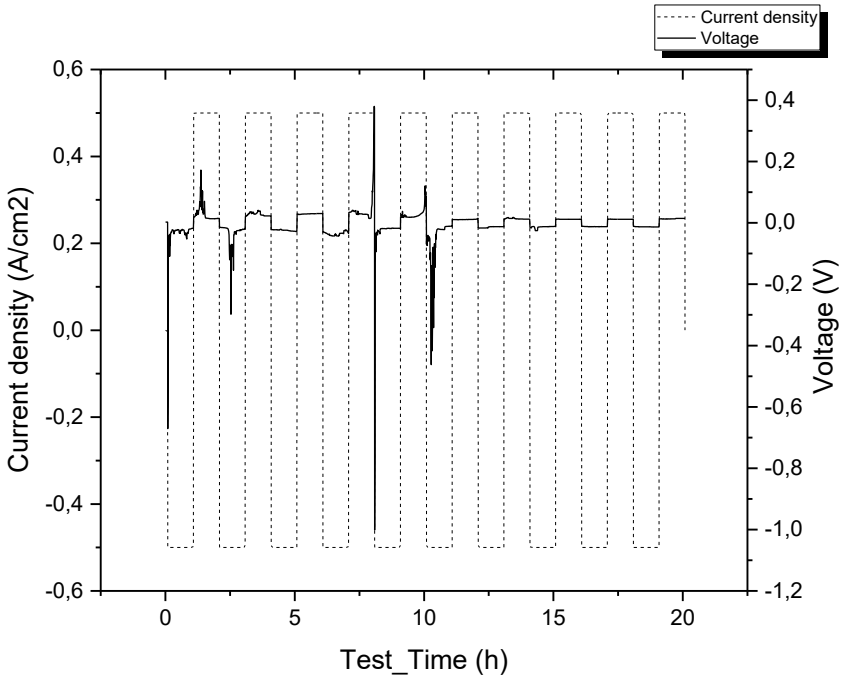


Figura 3.41 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 10 cicli.

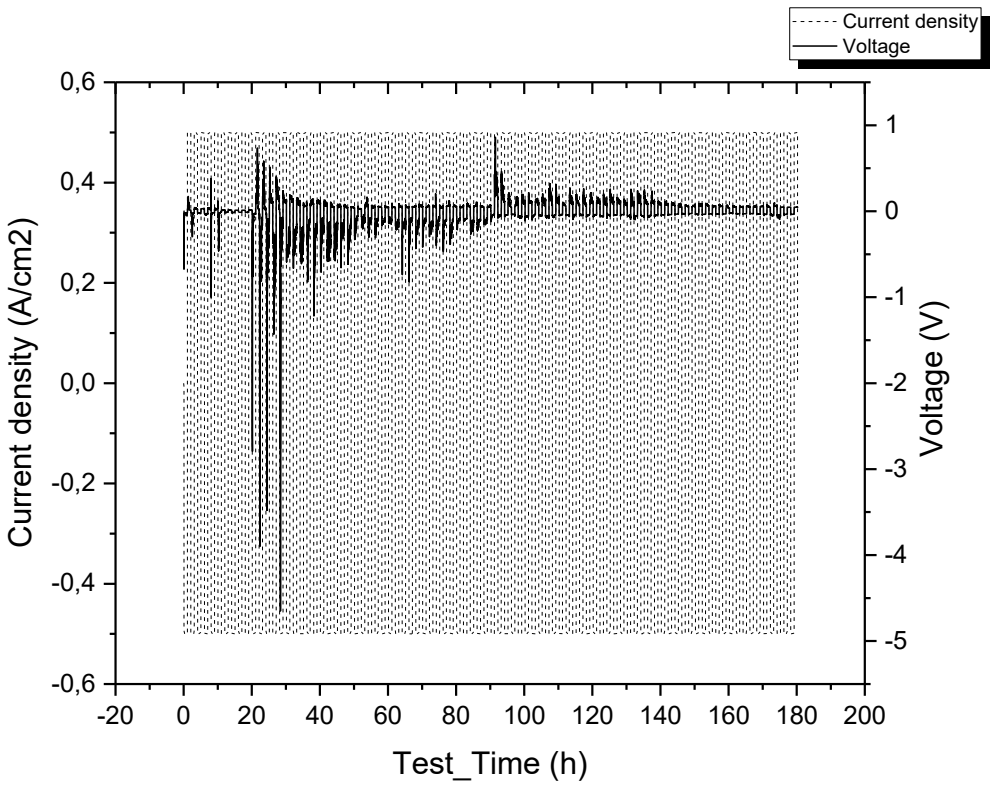


Figura 3.42 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 90 cicli.

3.2.5. **Full Discharge**

La prova di completa scarica della cella vuole valutare la capacità totale specifica (per unità di superficie, mAh/cm^2) durante il primo ciclo di scarica. La superficie di riferimento è la superficie del catodo. La densità di corrente applicata è 0,025mA/cm^2, valore che consente una polarizzazione limitata e quindi valori di tensione all'interno del range indicato per le celle litio-aria.

La prova viene condotta su una cella in cui l'elettrolita solido impiegato è il BMA10PEGDA5NS+DMSO. Infatti, dai risultati precedentemente ottenuti nel paragrafo 3.2.4 per quanto riguarda il plating/stripping del litio, gli altri elettroliti risultano inadatti a causa della formazione eccessiva di dendriti. Si utilizza come riferimento una cella con un separatore commerciale in fibra di vetro imbevuto dello stesso elettrolita liquido (STD). I risultati sono poi confrontati con un lavoro presente in letteratura. [8]

I profili ottenuti sono riportati in Figura 3.43 per BMA10PEGDA5NS+DMSO e per STD. L'immagine mostra l'andamento della tensione in funzione della capacità specifica. Essendo la corrente applicata costante, la capacità specifica è direttamente correlata al tempo.

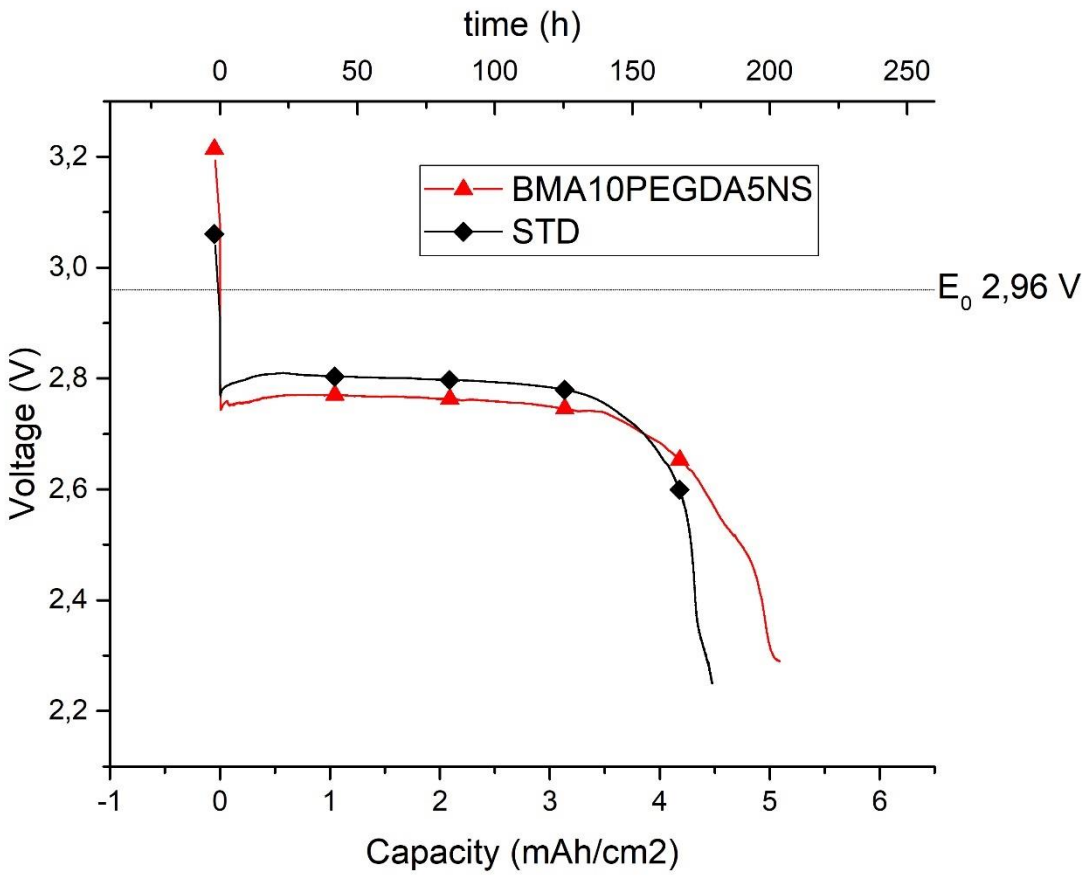


Figura 3.43 Andamento curva di scarica completa per l'elettrolita solido BMA10PEGDA5NS e STD, densità di corrente 0,025mA/cm^2.

Sul grafico viene evidenziato il valore termodinamico della tensione di cella, pari a circa 3 V, come da Tabella 1.1. In entrambe le celle si rilevano sovratensioni contenute per la scarica imputabili all'accumulo dei prodotti di reazione (insolubili in elettrolita) ai pori del catodo. Il crollo di tensione determina la completa occlusione dei pori, che impedisce all'ossigeno di diffondere, e quindi la completa scarica. [2]

Per quanto riguarda il profilo del campione STD si rileva che la tensione iniziale a circuito aperto è di circa 3,0 V, all'applicazione della corrente di scarica questa crolla quasi istantaneamente ad un valore di 2,8 V e rimane stabile per circa 120 h (corrispondenti a 3mAh/cm^2 di capacità specifica). Per tempi superiori si rileva una diminuzione di tensione progressivamente più rapida. A 175 h (4,48 mAh/cm^2) si ha la completa occlusione dei pori del catodo e quindi la completa scarica.

Il campione BMA10PEGDA5NS ha una tensione iniziale a circuito aperto di 3,2 V, all'applicazione della corrente questa si riduce fino a raggiungere 2,75 V circa. Tale valore poi rimane costante per 175 h (poco meno di 4mAh/cm^2 di capacità specifica). Per la restante scarica il valore di tensione si riduce progressivamente fino a raggiungere il limite inferiore di tensione dopo circa 200 h (5,08 mAh/cm^2). Il processo di carica non è stato possibile in quanto si rileva un profilo di tensione irregolare indice della difficoltà rilevata nella rigenerazione dei prodotti.

Osservando le differenze nei profili di tensione emerge che durante la scarica la cella BMA10PEGDA5NS presenta un valore inferiore a STD (2,8 V vs 2,76 V), indice di una sovratensione negativa di scarica superiore imputabile a una diversa resistività del

separatore. L'entità di tale sovratensione è comunque contenuta in entrambi i casi (0,2 V) e la differenza tra i due campioni non è rilevante (0,04 V).

La cella BMA10PEGDA5NS presenta una capacità di scarica superiore rispetto a STD (5,08 mAh/cm^2 vs 4,48 mAh/cm^2) con un incremento superiore al 10%.

Il confronto con risultati simili presenti in letteratura viene effettuato con una cella costituita da una lamina di litio, un separatore in fibra di vetro (spessore 250µm) e un catodo poroso *Super P.* (una tipologia di carbon black già citata nel paragrafo 1.2.2) con e senza catalizzatore (αMn-O_2). La densità di corrente applicata è pari a 0,1 mA/cm^2. L'OCV misurato è 3,3 V (con catalizzatore) o 3,1 V (senza catalizzatore). Durante la scarica la tensione è 2,6 V - 2,7 V. Dopo un transitorio iniziale in cui il potenziale crolla, questo rimane costante durante tutto il processo di scarica. Nell'articolo si rileva che capacità effettiva è inferiore a quella teorica (determinata dal volume di vuoto del catodo) e pari a circa 600 mAh/g, molto inferiore alla capacità teorica calcolata sulla base delle porosità del catodo. Ciò può essere dovuto all'insolubilità dei prodotti di reazione che occludono i pori superficiali impedendo il completo sfruttamento del catodo. [8]

Per consentire un confronto numerico tra l'articolo di letteratura [8] e i risultati ottenuti si converte la capacità specifica rispetto all'unità di peso del catodo. Considerando le specifiche (paragrafo 2.1.2) si ottengono capacità di 448 mAh/g (STD) e 508 mAh/g (carica). I valori sono inferiori rispetto all'articolo (580 mAh/g), ma comunque dello stesso ordine di grandezza. È possibile osservare anche che il crollo di tensione nei primi momenti della scarica può essere imputato all'assenza del catalizzatore, come mostrato dalla Figura 1.12. [20]

Esaminando il profilo di scarica, nella fase iniziale, si osserva un plateau. Si può osservare un tempo massimo oltre il quale la scarica ulteriore provoca una caduta di tensione. Una scarica oltre a tale periodo comporta difficoltà nella successiva ricarica. Si utilizza quindi l'informazione del tempo massimo di scarica che consente di rimanere all'interno del plateau per il successivo test di ciclaggio (paragrafo 3.2.6). Viene quindi imposto un periodo di tempo inferiore per ogni step di carica/scarica per evitare problematiche legate alla ricarica. La cella con caratteristiche più limitanti è STD, il cui plateau dura 120 h. Si sceglie quindi di operare un ciclaggio da 40 h (che corrisponde a una capacità specifica di circa 1mAh/cm^2) riducendo la profondità di scarica a circa il 20%.

3.2.6. **Ciclaggio**

La prova di ciclaggio viene eseguita imponendo una densità di corrente pari a 0,025mA/cm^2. Ogni step di carica/scarica ha durata di 40 h. Tale valore è stato scelto a partire dai risultati ottenuti durante la precedente prova (paragrafo 3.2.5) in quanto si rileva che è il tempo entro cui la scarica si mantiene nel plateau, evitando di far procedere la conversione oltre una soglia di irreversibilità.

La prova viene eseguita sull'elettrolita solido BMA10PEGDA5NS+DMSO (che ha mostrato le migliori prestazioni nell'analisi di plating/stripping, paragrafo 3.2.4) e per confronto sul separatore commerciale imbevuto dello stesso elettrolita liquido, indicato con la sigla STD.

Si riporta a titolo di esempio in Figura 3.44 l'andamento della curva di tensione nel tempo per il secondo ciclo di scarica e ricarica. Durante la scarica il profilo di tensione è simile tra i due campioni. Si rileva in entrambi i casi un profilo sostanzialmente piatto per tutta la durata della scarica. Il separatore standard presenta un valore di tensione lievemente superiore all'elettrolita solido (2,82 V vs 2,80 V), (in accordo con la prova di full

charge/discharge del paragrafo 3.2.5). Il profilo di carica differisce invece in modo più consistente. Il separatore STD ha un profilo crescente e regolare raggiungendo un valore prossimo al limite massimo (4,40 V) in prossimità delle 40h fissate. L'elettrolita solido invece ha una polarizzazione fino a 3,81 V all'inizio della ricarica, tale valore però si assesta per circa 20h. Nella fase successiva la cella si polarizza ulteriormente raggiungendo valori simili a quelli dell'altro campione a fine ciclo. Il plateau di carica è indice l'energia fornita alla cella è effettivamente impiegata per dissociare i prodotti di reazione favorendo la reazione inversa a quella di scarica. Un profilo di carica a tensione crescente indica una decomposizione dei prodotti della scarica sempre più complessa e dispendiosa da un punto di vista energetico.

Le sovratensioni di carica sono, in accordo con quanto reperito in letteratura, più elevate rispetto alle sovratensioni di scarica e possono essere imputate all'energia richiesta per dissociare i prodotti di reazione. Il fenomeno è abbondantemente descritto in letteratura e la strategia comunemente utilizzata è l'impiego di un catalizzatore al catodo che favorisca la reazione di carica. [2] In questo lavoro si impiega un catodo a diffusione commerciale non catalizzato, quindi non si approfondirà l'aspetto dell'isteresi. Ci si limita a confrontare il profilo ottenuto con analoghi casi presenti in letteratura.

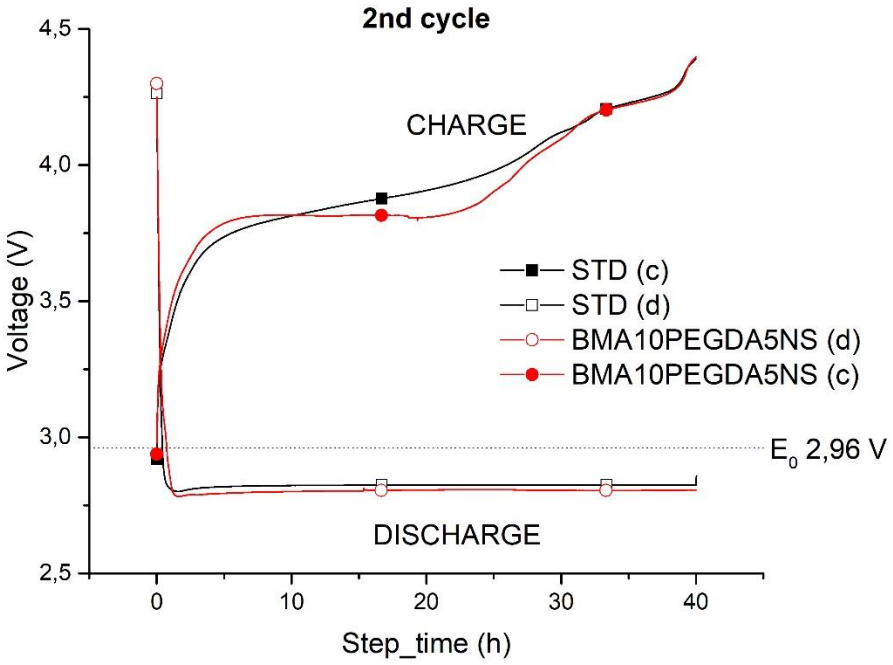


Figura 3.44 Andamento tensione di scarica e ricarica durante il secondo ciclo per BMA10PEGDA5NS+DMSO e STD. Densità di corrente applicata 0,025mA/cm^2. Ogni step di scarica o carica ha durata massima di 40h.

A partire dalle curve di carica/scarica è possibile ottenere, al variare del numero di cicli, i valori di capacità specifica di carica e scarica e il valore di efficienza Coulombica. Tali risultati sono mostrati in Figura 3.45 che mostra sull'asse delle ordinate a sinistra le capacità specifiche e a destra l'efficienza Coulombica. In Figura 3.45 a) è possibile osservare l'andamento per quanto riguarda la cella con STD. Come si può notare la capacità di scarica si mantiene costante mentre la capacità di carica diminuisce progressivamente nel tempo. Ciò è dovuto al fatto che la cella, con il progredire dei cicli, si polarizza

raggiungendo il limite massimo dei 4,40 V prima che siano effettivamente trascorse 40h probabilmente a causa dei prodotti di scarica difficilmente dissociabili durante la ricarica.

In Figura 3.45 b) è possibile notare l'andamento per quanto riguarda la cella con l'elettrolita solido. La cella non è stata in grado di effettuare la prima scarica in quanto il suo OCV era inferiore al limite minimo di tensione. A partire dal secondo ciclo la capacità di carica e di scarica si sono assestate e l'efficienza Coulombica è prossima al 100%. Tutti gli step dei cicli successivi sono durati 40 h in quanto la polarizzazione durante la carica non è stata tale da raggiungere 4,40 V dimostrando un'eccellente reversibilità.

Le proprietà di barriera nei confronti dell'O_2 consentono di ridurre l'*oxygen crossover* e conseguentemente permettono di avere un SEI layer più stabile e una ricarica a tensione inferiore, in accordo con il profilo ottenuto in Figura 3.44.

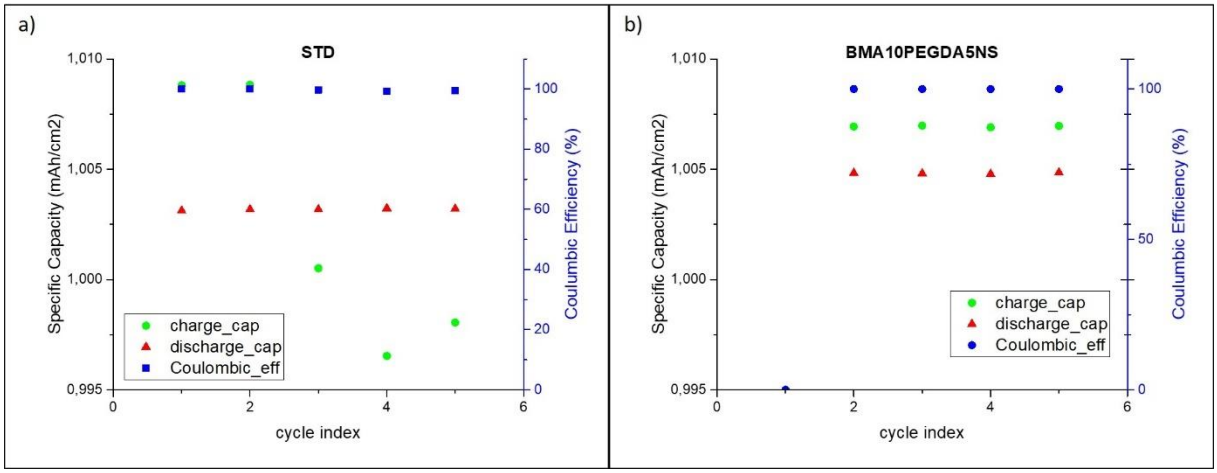


Figura 3.45 Capacità specifica (per unità di superficie del catodo) di carica e scarica e efficienza Coulombica (a) BMA10PEGDA5NS+DMSO e (b) STD.

4. Conclusioni

Nel corso di questa tesi è stata sviluppata una membrana polimerica con possibili impieghi come elettrolita in gel polimerico in celle Li-O_2 in assenza di un ulteriore separatore. La membrana, imbibita di elettrolita liquido, deve quindi possedere i requisiti richiesti ad entrambi i componenti della batteria.

Nella fase iniziale del lavoro è stata eseguita la sintesi polimerica della membrana P(BMA-co-PEGDA)xNS (*poly(butyl methacrylate)/poly(ethylene glycol)diacrylate*) a concentrazione in peso di NS variabile (5%$_{wt}$ e 10%$_{wt}$). La polimerizzazione radicalica in bulk iniziata termicamente presenta difficoltà nella dispersione omogenea delle nanocariche organiche. Tale problematica può essere indice di scarsa compatibilità tra la struttura polimerica e le NS(come confermato dalle immagini FESEM). Sono rilevate criticità nelle dimensioni degli aggregati dell'additivo, nel quantitativo e nella rugosità della superficie di stesa. Le NS devono dunque essere macinate al vibromulino al fine di frammentarne gli aggregati, la superficie di stesa deve essere estremamente liscia e il quantitativo di NS impiegato non deve eccedere il 10%$_{wt}$.

La caratterizzazione della membrana polimerica è quindi stata condotta al fine di valutarne le proprietà fisico-chimiche, meccaniche ed elettrochimiche. I test preliminari sono stati eseguiti su tutti i campioni (0%$_{wt}$, 5%$_{wt}$ e 10%$_{wt}$ di NS e STD) e sulla base dei risultati ottenuti è stata eseguita una caratterizzazione successiva solo sulle membrane la cui composizione forniva le migliori prestazioni.

La polimerizzazione delle membrane BMA10PEGDxNS risulta essere completa (in quanto dalla spettroscopia ATR/FT-IR non risultano legami C=C residui) e il risultato ottenuto è un copolimero reticolato (osservabile dall'andamento delle curve dell'analisi termogravimetrica). Si è osservato che le NS non ostacolano la polimerizzazione nelle composizioni analizzate (5%$_{wt}$ e 10%$_{wt}$). Le immagini FESEM confermano la distribuzione non omogenea dell'additivo in presenza del 10%$_{wt}$ di NS. Nelle porzioni di membrana con accumulo di additivo si rileva una struttura porosa.

Le NS consentono di ridurre la permeabilità all'ossigeno dell'80% circa, conferendo una proprietà di barriera efficace nel ridurre l'*oxygen crossover*. Non è invece affermabile con certezza la riduzione del grado di cristallinità del polimero, necessaria a consentire la mobilità delle catene polimeriche per garantire la conducibilità ionica.

L'elettrolita liquido scelto per ottenere il gel polimerico è il 0,5M LiTFSI in DMSO, che risulta compatibile anche con il solo polimero. la presenza di NS comporta un aumento dell'EUR del 50%, superiore nel campione al 5%$_{wt}$, indice di una maggiore compatibilità dell'elettrolita liquido con il polimero in presenza di NS.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrochimica dell'elettrolita in gel polimerico si rileva che la conducibilità ionica rappresenta la maggiore criticità, richiedendo l'impiego della cella in temperatura. Il valore di conducibilità più alto si rileva per il campione con il 5%$_{wt}$ di NS (10^{-5} S/cm), fornendo conferma alla correlazione con l'EUR. Il basso valore di conducibilità può essere imputato a un grado di cristallinità elevato che non garantisce la mobilità o a un basso contenuto di sale di litio dovuto all'EUR.

Le altre proprietà elettrochimiche sono in linea con i requisiti richiesti. In particolare, la finestra di stabilità indica che l'elettrolita è stabile nel range di tensione richiesto per tutti i campioni e la stabilità interfacciale a contatto con il litio in condizioni di rest indica la formazione di un SEI stabile per tutto il tempo del test (un mese).

In presenza di corrente emergono le differenze tra i campioni; solo la membrana al $5\%_{wt}$ di NS fornisce un profilo di tensione contenuto e con formazione di dendriti limitata durante la prova di plating/stripping (200 cicli di 1h a 0,5mA/cm^2). Si trova dunque conferma nel ruolo delle NS nell'ostacolare la formazione di dendriti per via delle tortuosità e della maggiore resistenza meccanica.

Le caratterizzazioni morfologiche ed elettrochimiche sono concordi nell'individuare la concentrazione di NS ottimale pari al $5\%_{wt}$; pertanto, le prove di scarica completa e di ciclaggio sono state eseguite solamente su questo campione confrontato con lo STD.

La capacità specifica totale risulta pari a 5,08 mAh/cm^2 superiore allo STD e in linea con altri valori reperiti in letteratura. Anche l'efficienza Coulombica risulta superiore per i primi cinque cicli. Le prove sono state condotte a 0,025mA/cm^2 in quanto la bassa conducibilità provoca una polarizzazione elevata in presenza di maggiori densità di corrente.

È stato quindi appurato il ruolo delle NS nel miglioramento delle proprietà fisiche, chimiche ed elettrochimiche. Le NS migliorano le proprietà meccaniche e di barriera del polimero, mentre il loro ruolo nella riduzione della cristallinità non può essere individuato con certezza.

Le NS, per via dei domini cristallini di dimensioni nanometriche omogeneamente dispersi, consentono di ridurre la frazione cristallina delle catene polimeriche (incrementandone la mobilità e quindi la conducibilità ionica), e allo stesso tempo di inserire una nanocarica cristallina che ostacola la diffusione di ossigeno (evitando l'*oxygen crossover*). L'assenza di ossigeno all'anodo permette una carica a tensione inferiore e la formazione di un SEI layer più stabile.

Uno dei possibili spunti di riflessione per lo sviluppo di questa tecnologia potrebbe essere l'aumento della conducibilità ionica dell'elettrolita tramite uno studio sull'incorporazione di sali di litio nella membrana, in modo da poter applicare densità di correnti più elevate.

5. Liste simboli, sigle, figure e tabelle

5.1. Lista dei simboli

A	Assorbanza (paragrafo 2.3.5)
	Superficie (paragrafo 2.3.6 e 2.4.2)
C	Capacità di un condensatore in un circuito equivalente (paragrafo 2.4.2)
	Concentrazione (paragrafo 2.3.6)
C_c	Capacità totale di carica
C_D	Capacità totale di scarica
C_d	Condensatore del *double-layer*
C_O^*	Concentrazione di bulk specie riducente
C_R^*	Concentrazione di bulk specie ossidante
C_s	Condensatori in serie
D	Distanza tra i piani cristallini (2.3.5)
	Diffusività (paragrafo 2.3.6)
D_O	Coefficiente di diffusione specie riducente
D_R	Coefficiente di diffusione specie ossidante
E	Ampiezza delle oscillazioni della tensione
e(t)	Tensione alternata
E_0	Potenziale elettrochimico standard
F	Frequenza (paragrafo 2.4.2)
F	Costante di Faraday
i(t)	Corrente alternata
I	Intensità radiazione sul campione (paragrafi 2.3.5 e 3.1.6)
	Ampiezza delle oscillazioni della corrente (paragrafo 2.4.2)
I_0	Intensità radiazione alla sorgente
i_C	Corrente dovuta a processi non faradici
i_f	Corrente faradica
J	Unità immaginaria
J	Flusso
KP	Coefficiente di permeabilità
L	Spessore
m_{fin}	Massa finale del campione
m_{in}	Massa iniziale del campione
N	Ordine della diffrazione (paragrafo 2.3.5)

	Numero di elettroni coinvolti nella reazione elettrochimica (paragrafo 2.4.2)
p	Pressione parziale gas
Q	Totale penetrante
R	Resistenza equivalente
	Costante dei gas ideali (eq 2.15)
R_{ct}	Resistenza dovuta al *charge transfer*
R_s	Resistenze in serie
R_Ω	Resistenza ohmica
T	Tempo
T	Trasmittanza (paragrafo 2.3.5)
	Temperatura (paragrafo 2.4.2)
T_5	Temperatura alla quale si ha la perdita del 5% del peso nel campione iniziale
T_{50}	Temperatura alla quale si rileva la perdita di metà del peso del campione iniziale
$T(x)$	Funzione interferogramma nel dominio dello spazio
S	Solubilità
$S(v)$	Funzione spettro nel dominio delle frequenze
V_C	Tensione di carica (plateau)
V_D	Tensione di scarica (plateau)
X	Coordinata spaziale
Z	Impedenza nel piano complesso
Z'	Componente reale dell'impedenza
Z''	Componente immaginaria dell'impedenza
Z_f	Impedenza dei processi faradici
Z_w	Impedenza di Warburg, correlata al *mass transfer*
Λ	Lunghezza d'onda
η_C	Efficienza Coulombica
θ	Angolo di rifrazione
ν	Frequenza (paragrafo 2.3.5)
$\bar{\nu}$	Numero d'onda
Σ	Parametro di impedenza (paragrafo 2.4.2)
	Conducibilità ionica (paragrafo 2.4.3)
φ	Angolo di fase
ω	Frequenza angolare

5.2. Lista delle sigle

ATR-FTIR	*Attenuated total reflectance Fourier transform infrared*
BA	*Butylacrylate*
P(BA-co-PEGDA)	*Poly(butylacrylate-co-polyethyleneglycoledicacrylate)*
BMA	*Butylmethacrylate*
BMA10PEGDA	*Poly(butylmethacrylate-co-polyethyleneglycoledicacrylate)* 10%$_{wt}$ *polyethyleneglycoledicacrylate*
BMA10PEGDAxNS	*Poly(butylmethacrylate-co-polyethyleneglycoledicacrylate)* 10%$_{wt}$ PEGDA *x*%$_{wt}$ NS
BMA10PEGDA5NS	*Poly(butylmethacrylate-co-polyethyleneglycoledicacrylate)* 10%$_{wt}$ PEGDA 5%$_{wt}$ NS
BMA10PEGDA10NS	*Poly(butylmethacrylate-co-polyethyleneglycoledicacrylate)* 10%$_{wt}$ PEGDA 10%$_{wt}$ NS
BPO	*Benzoyl Peroxide*
GDL	*Gas Diffusion Layer*
GPE	*Gel Polymer Electrolyte*
DMSO	*Dimethylsulfoxide*
DoD	*Depth of Discharge*
EUR	*Electrolyte Uptake Ratio*
FESEM	*Field Effect SEM*
IL	*Ionic Liquid*
LAB	*Lithium-Air Battery*
LB	*Lithium Battery*
LIB	*Lithium-Ion Battery*
LiTFSI	*Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*
LPB	*Lithium Polymer Battery*
LSB	*Lithium-Sulfur Battery*
LSV	*Linear Sweep Voltammetry*
MPL	*Micro-porous Layer*
Nciclo	Contatore sul ciclo
Nciclo max	Numero massimo cicli eseguiti
NS	*Nanosponges*
OCV	*Open Circuit Voltage*
PEEK	*Polyetheretherketone*
PEFC	*Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells*
PEGDA	*Polyethilenglycolediacrylate*

QPE	*Quasi-solid state Polymer Electrolyte*
SEI	*Solid Electrolyte Interphase*
SPE	*Solid Polymer Electrolyte*
STD	*Standard Separator*
TEGDME	*Tetraethylene Glycol Dimethymether*
TGA	*Thermogravimetric Analysis*
XRD	*X-Ray Diffraction*

5.3. Lista delle figure

Figura 1.1 Struttura delle celle agli ioni di litio (a) e al litio metallico (b). L'immagine vuole mostrare come, a parità di materiale attivo, sia possibile ottenere una cella più compatta. Figura con modifiche tratta da [5]. 4

Figura 1.2 Densità energetica per unità di peso per i vari sistemi di accumulo ricaricabili applicabili nel settore dell'autoveicolo paragonati al combustibile tradizionale. Il valore teorico è calcolato sulla base della termodinamica (istogramma blu), mentre il valore pratico viene stimato per i sistemi di accumulo ed è un valore effettivo (*tank-to-wheel efficiency*) per il combustibile tradizionale. Figura tratta da [8]. 5

Figura 1.3 Struttura generica di una cella agli ioni di litio convenzionale, con anodo a base di un composto carbonioso e catodo di ossido di cobalto. Durante la scarica gli ioni di litio migrano dall'anodo verso il catodo attraverso la soluzione elettrolitica. Y indica il composto di intercalazione con cui il litio reagisce, rispettivamente Y=C all'anodo e Y=CoO_2 al catodo. Figura tratta da [3]. 6

Figura 1.4 Schema di funzionamento delle batterie agli ioni di litio convenzionali, anodo a base di carbonio e catodo a base di ossidi di cobalto. Figura tratta da [4]. 7

Figura 1.5 Schema di funzionamento delle batterie Li-S, anodo di litio metallico, elettrolita organico e catodo a base di carbonio, figura tratta da [4]. 8

Figura 1.6 Illustrazione schematica delle reazioni di riduzione progressiva dello zolfo da S_8 a Li_2S_2 e Li_2S. Lo zolfo elementare e i polisolfuri a catena corta (Li_2S e Li_2S_2) sono insolubili in elettrolita e differenza dei polisolfuri intermedi. Figura tratta da [11]. 9

Figura 1.7 Illustrazione schematica dello *shuttle effect* in una cella Li-S con elettrolita liquido. I polisolfuri a catena lunga diffondono dal catodo all'anodo dove reagiscono per formare polisolfuri a catena più corta, che diffondono nuovamente al catodo per subire la reazione opposta e formare polisolfuri a catena più lunga. Ingrandimento sulle reazioni di riduzione e ossidazione ai due elettrodi. Figura tratta da [11]. 9

Figura 1.8 Schema di funzionamento delle batterie Li-aria rispettivamente con elettrolita non acquoso (a sinistra) e acquoso (a destra), in entrambe le configurazioni è presente un catalizzatore. In presenza di elettrolita organico il prodotto è Li_2O_2, con elettrolita acquoso si forma LiOH. Nella cella con elettrolita acquoso è presente una membrana protettiva verso il litio metallico (LiSICON). Figura tratta da [4]. 11

Figura 1.9 Schema delle principali problematiche che coinvolgono il litio metallico. Fonte [17]. 11

Figura 1.10 Classificazione dell'elettrodo positivo sulla base dell'impiego dell'elettrolita: (a) immerso, (b) secco, (c) bagnato. Figura tratta da [20]. 12

Figura 1.11 Curve di scarica con densità di corrente applicata pari a 0,2 mA/cm^2 per tre celle a diverso impiego di elettrolita (a) immerso, (b) secco e (c) bagnato. Figura con modifiche tratta da [21]. 13

Figura 1.12 Curve di carica/scarica senza catalizzatore (a sinistra) e con catalizzatore (MnO_2, a destra) ottenute tramite prove su elettrodi dello stesso tipo alla stessa densità di corrente. Figura tratta da [20]. 14
Figura 1.13 Schema generico di una cella Litio-Aria con elettrolita acquoso, in cui si evidenzia la presenza e il ruolo dello strato protettivo. Figura tratta da [2]. 15
Figura 1.14 Meccanismo di reazione in fase di scarica in presenza di elettrolita non acquoso aprotico. Figura, con modifiche, tratta da [23]. 16
Figura 1.15 Classificazione degli elettroliti solidi impiegabili in batterie al litio metallico. Figura tratta da [30]. 17
Figura 1.16 Meccanismo di trasporto degli ioni Li^+ attraverso catene polimeriche che contengono il gruppo etere. La conducibilità ionica è dipendente dalla mobilità delle catene. Figura tratta da [30] 18
Figura 1.17 Ruolo degli additivi solidi nella soppressione della crescita dei dendriti nei SPEs. Figura tratta da [30]. 18
Figura 1.18 Formula di struttura del PEEK-WC (*polyetheretherketone)*. Figura tratta da [34]. 19
Figura 1.19 Formula di struttura delle α-ciclodestrine (a sinistra) e delle β-ciclodestrine (a destra), le prime presentano una cavità interna inferiore che risulta meno adatta al trasporto degli ioni. Figura con modifiche tratta da [34]. 20
Figura 1.20 Raffigurazione della struttura tridimensionale delle α-ciclodestrine (a sinistra) e delle β-ciclodestrine (a destra) con dimensioni caratteristiche delle cavità. Le β-ciclodestrine hanno cavità di dimensioni maggiori che sono in grado di permettere il passaggio selettivo degli ioni Li^+, impedendo il passaggio degli anioni dello stesso sale. Figura con modifiche tratta da [36]. 20
Figura 2.1 Formula di struttura del BMA (*butylmethacrylate*). Fonte [39]. 23
Figura 2.2 Formula di struttura del PEGDA (*polyethyleneglycolediacrylate*). Fonte [39]. 23
Figura 2.3 Formula di struttura del LiTFSI (*Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*). Fonte [34]. 24
Figura 2.4 Formula di struttura del DMSO (*dimethylsulfoxide*). Fonte [39]. 24
Figura 2.5 Formula di struttura del BPO (*benzoilperoxide*). Fonte [39]. 24
Figura 2.6 Campione di NS (nanospugne di destrine e ciclodestrine) impiegato in sede di polimerizzazione. 24
Figura 2.7 Schema di struttura del doppio strato costituente il catodo a diffusione commerciale impiegato. A sinistra immagine al microscopio del *Micro-porous Layer*, a destra supporto in fibre di carbonio. Fonte [41]. 25
Figura 2.8 GloveBox ad argon MBrau® modello UNIlab plus. 28
Figura 2.9 Vibromulino Retsch® MM40 impiegato per la riduzione delle dimensioni delle NS. 29
Figura 2.10 Schema di funzionamento del misuratore di permeabilità all'ossigeno in un film con metodo isostatico. Fonte [43]. 30
Figura 2.11 Ciclatore Arbin® con canali di test delle celle. 31
Figura 2.12 Schermata Arbin MIT'S Pro® interfaccia del software impiegato per impostare le condizioni di ciclaggio. 31
Figura 2.13 CH Electrochemical Workstation. 32
Figura 2.14 Struttura espansa che evidenzia i vari componenti di una EL-CELL® modello ECC-Std (a sinistra) e ECC-Air (a destra). [49]. 38
Figura 2.15 Interno cella ECC-Air in cui sono evidenziati i flussi in ingresso (giallo) e in uscita (rosso) di gas, nonché la loro distribuzione. [49]. 39

Figura 2.16 (a) Circuito equivalente di una cella generica. La corrente totale è composta da corrente faradica (i_f) e corrente dovuta al *double layer charging* (i_c), che rende necessaria la presenza di due rami in parallelo nel circuito. La corrente faradica risente dell'impedenza generale Z_w, mentre la restante è soggetta ad una capacità dovuta al *double layer*. (b) L'impedenza generale dei processi faradici può essere indicata come una serie di resistenza (R_S) e condensatore (C_S) oppure R_{ct} (resistenza dovuta al trasferimento di carica) e Z_w (impedenza di Warburg, correlata al mass transfer). Fonte [50]. 41

Figura 2.17 Circuito elementare equivalente per una generica cella ad elevate frequenze. L'impedenza di Warburg diventa trascurabile rispetto alla resistenza dovuta al trasferimento di carica. Fonte [50]..... 42

Figura 2.18 Andamento reale dell'impedenza nel piano complesso per una generica cella. Si evidenzia la presenza di due regioni: ad elevate frequenze lo step limitante è la cinetica, mentre a basse frequenze il mass transfer è controllante. Fonte [50] 43

Figura 2.19 Diagramma di Nyquist dell'impedenza ottenuto a 25°C per l'elettrolita liquido (0,5M di LiTFSI in DMSO) su separatore standard commerciale in fibre di vetro..... 45

Figura 3.1 Aspetto della membrana con BMA10PEGDA10NS con NS non macinate, si evidenzia la dispersione non omogenea del polimero..... 53

Figura 3.2 Membrane (tondini di diametro 18 mm) da sinistra BMA10PEGDA (0%$_{wt}$), BMA10PEGDA5NS (5%$_{wt}$) e BMA10PEGDA10NS (10%$_{wt}$) di NS. 54

Figura 3.3 Immagini FESEM della superficie della membrana a) BMA10PEGDA, b) BMA10PEGDA5NS, c) BMA10PEGDA10NS ad ingrandimento 5000X..... 56

Figura 3.4 Immagini FESEM della superficie della membrana BMA10PEGDA10NS ad ingrandimenti progressivi: a) 1000X (superficie), b) 10000X (particolare di una cavità), c) 50000X (particolare di una cavità che evidenzia le dimensioni di un agglomerato di NS). 56

Figura 3.5 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA con misurazione spessore. Ingrandimento 5000X. 57

Figura 3.6 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS con misurazione spessore. 58

Figura 3.7 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA10NS con misurazione spessore. 59

Figura 3.8 Immagini FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA10NS con particolare sugli agglomerati NS. Ingrandimenti a) 10.000X, b) 25.000X, c) 50.000X. .. 60

Figura 3.9 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS. Ingrandimento 100.000X. 60

Figura 3.10 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS. a) Ingrandimento 1.000X, b) Ingrandimento 10.000X..... 61

Figura 3.11 Immagine FESEM della *cross-section* della membrana BMA10PEGDA5NS con particolare su un agglomerato di NS. a) Ingrandimento 15.000X, b) Ingrandimento 100.000X, c) Ingrandimento 500.000X. 61

Figura 3.12 Spettro ATR/FT-IR del BMA, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma della presenza del legame C=C. 62

Figura 3.13 Spettro ATR/FT-IR del PEGDA, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma della presenza del legame C=C..... 63

Figura 3.14 Spettro ATR/FT-IR delle NS, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma dell'assenza del legame C=C. 63

Figura 3.15 Spettro ATR/FT-IR del BMA10PEGDA, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma dell'assenza del legame C=C. 64

Figura 3.16 Spettro ATR/FT-IR del BMA10PEGDA10NS, con evidenza sul numero d'onda 1630 cm^{-1} conferma dell'assenza del legame C=C. 64

Figura 3.17 Analisi termogravimetrica eseguita sui campioni in atmosfera inerte tra 25°C e 800°C con una velocità di incremento della temperatura pari a 10°C/min. 65
Figura 3.18 Diffrazione raggi X per le NS, la membrana senza NS e a diverse concentrazioni di NS (5% e 10%). 67
Figura 3.19 Andamento sul diagramma di Nyquist dell'impedenza al variare della frequenza imposta per l'elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO a 70°C. 69
Figura 3.20 Diagramma di conducibilità ionica misurata tramite l'impedenza A.C. sulla sola membrana in EL-CELL® Std nell'intervallo di temperatura 25°C-70°C. 70
Figura 3.21 Diagramma di Nyquist dell'impedenza, andamento nel tempo per verificare la stabilità interfacciale. Grafico relativo all'elettrolita BMA10PEGDA+DMSO. 71
Figura 3.22 Diagramma di Nyquist dell'impedenza, andamento nel tempo per verificare la stabilità interfacciale. Grafico relativo all'elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO. 72
Figura 3.23 Diagramma di Nyquist dell'impedenza, andamento nel tempo per verificare la stabilità interfacciale. Grafico relativo all'elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO. 72
Figura 3.24 Grafico di scansione lineare del potenziale per il separatore commerciale standard di riferimento (STD) in fibre di vetro impregnato di elettrolita 0,5M LiTFSI in DMSO. 73
Figura 3.25 Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA. 74
Figura 3.26 Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA5NS. 74
Figura 3.27 Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA10NS. 75
Figura 3.28 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 10 cicli. 76
Figura 3.29 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 10 cicli. 76
Figura 3.30 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 10 cicli. 77
Figura 3.31 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su separatore STD+DMSO, 45 cicli. 77
Figura 3.32 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA+DMSO, 10 cicli. 78
Figura 3.33 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA+DMSO, 10 cicli. 78
Figura 3.34 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA+DMSO, 10 cicli. 79
Figura 3.35 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 10 cicli. 79
Figura 3.36 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 10 cicli. 80
Figura 3.37 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 10 cicli. 80
Figura 3.38 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 200 cicli. 81
Figura 3.39 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,1 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 10 cicli. 82
Figura 3.40 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,3 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 10 cicli. 83

Figura 3.41 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 10 cicli. 83
Figura 3.42 Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm^2 su elettrolita BMA10PEGDA10NS+DMSO, 90 cicli. 84
Figura 3.43 Andamento curva di scarica completa per l'elettrolita solido BMA10PEGDA5NS e STD, densità di corrente 0,025mA/cm^2. 85
Figura 3.44 Andamento tensione di scarica e ricarica durante il secondo ciclo per BMA10PEGDA5NS+DMSO e STD. Densità di corrente applicata 0,025mA/cm^2. Ogni step di scarica o carica ha durata massima di 40h. 87
Figura 3.45 Capacità specifica (per unità di superficie del catodo) di carica e scarica e efficienza Coulombica (a) BMA10PEGDA5NS+DMSO e (b) STD. 88

5.4. Lista delle tabelle

Tabella 1.1 Energia specifica teorica per le batterie al litio. Fonte [6]. 3
Tabella 2.1 Reagenti impiegati nella sintesi della membrana polimerica. 23
Tabella 2.2 Riepilogo parametri impiegati nel test di impedenza. 44
Tabella 2.3 Riepilogo parametri impiegati nel test di voltammetria a scansione lineare. 46
Tabella 2.4 Condizioni logiche che regolano gli step del programma di *plating* e *stripping*. 48
Tabella 2.5 Condizioni logiche che regolano gli step del programma di *full discharge*. 49
Tabella 2.6 Condizioni logiche che regolano gli step del programma di *cycling*. 50
Tabella 3.1 Principali caratteristiche delle membrane polimeriche. Lo spessore è stato misurato con il calibro, il colore è osservato visivamente. 54
Tabella 3.2 Valori EUR rilevati per le membrane imbibite. *Il dato riferito alla membrana BMA10PEGDA in 5%$_{wt}$ $LiClO_4$ in TEGDME non è stato ottenuto in quanto si osserva che la membrana è degradata in seguito all'immersione in elettrolita. 55
Tabella 3.3 Valori EUR ottenuti per membrane a diversa concentrazione in peso di NS imbibite di 0,5M LiTFSI in DMSO. 55
Tabella 3.4 Confronto spessori ottenuti con il calibro e dalle immagini FESEM. 59
Tabella 3.5 Riepilogo risultati TGA in inerte sui campioni. 66
Tabella 3.6 Riepilogo flusso (J) e coefficiente di permeabilità (KP) ottenuti per i due elettroliti a 25°C, 1bar e 0% umidità relativa. 68

6. Bibliografia

[1] «International Energy Agency,» [Online]. Available: https://www.iea.org. [Consultato il giorno 10 ottobre 2019].

[2] C. Glaize e S. Genies, Lithium batteries and other electrochemical storage systems, John Wiley & Sons, 2013.

[3] P. Kurzweil, Electrochemical Energy Storage for Renawable Sources and Grid Balancing, Elsevier B. V., 2015.

[4] P. G. Bruce, L. J. Hardwick e K. Abraham, «Lithium-air and lithium-sulfur batteries,» *Mrs Bulletin,* vol. 36, pp. 506-512, 2011.

[5] P. Albertus, S. Babinec, S. Litzelman e A. Newman, «Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries,» *Nature energy,* vol. 3, pp. 16-21, 2018.

[6] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick e J.-M. Tarascon, «Li-O2 and Li-S batteries with high energy storage,» *Nature Materials,* vol. 11, pp. 19-29, 2012.

[7] Abraham, J. K. M. e Z., «A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 143, n. 1, pp. 1-5, 1996.

[8] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson e W. Wilcke, «Lithium-Air Battery: Promise and Challenges,» *The Journal of Physical Chemistry Letters,* vol. 1, pp. 2193-2203, 2010.

[9] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong e Y. Lu, «Progress in electrolytes for rechargable Li-based batteries and beyond,» *Green Energy & Environment ,* vol. 1, pp. 18-42, 2016.

[10] P. Verna, P. Maire e P. Novak, «A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries,» *Electrochimica Acta,* vol. 55, pp. 6332-6341, 2010.

[11] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner e J. Janek, «Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates,» *Journal of Power Sources,* vol. 259, pp. 289-299, 2014.

[12] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong e X. Hong, «Shuttle phenomenon - The irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li-S battery,» *Journal of Power Sources,* vol. 235, pp. 181-186, 2013.

[13] K. F. Blurton e A. F. Sammels, «Metal/Air Batteries: Their Status and Potential - A Review,» *Journal of Power Sources,* vol. 4, pp. 263-279, 1979.

[14] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novak e P. G. Bruce, «Rechargable Li2-O2 Electrode for Lithium Batteries,» *Journal of American Sociecy,* vol. 128, pp. 1390-1393, 2006.

[15] H. Zhou, Y. Wang, H. Li e P. He, «The Development of a New Type of Rechargeable Batteries Based on Hybrid Electrolytes,» *ChemSusChem,* vol. 3, pp. 1009-1019, 2010.

[16] R. S. Assary, J. Lu, P. Du, X. Luo, X. Zhang, Y. Ren, L. A. Curtiss e K. Amine, «The Effect of Oxygen Crossover on the Anode of a Li–O2 Battery using an Ether-Based Solvent: Insights from Experimental and Computational Studies,» *ChemSusChem,* vol. 6, n. 1, pp. 51-55, 2013.

[17] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao e Q. Zhang, «Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review,» *Chemical Reviews,* vol. 117, pp. 10404-10473, 2017.

[18] J.-H. Shin, W. A. Henderson e S. Passerini, «PEO-Based Polymer Electrolytes with Ionic Liquids and Their Use in Lithium Metal-Polymer Electrolyte Batteries,» *Journal of the Electrochemical Society,* vol. 152, n. 5, pp. A978-A983, 2005.

[19] G. B. Appetecchi, F. Croce e B. Scrosati, «Kinetics and stability of the lithium electrode in poly(methylmethacrylate)-based gel electrolytes,» *Electrochimica Acta,* vol. 40, n. 8, pp. 991-997, 1995.

[20] R. Padbury e X. Zhang, «Lithium–oxygen batteries—Limiting factors that affect performance,» *Journal of Power Sources,* vol. 196, n. 10, pp. 4436-4444, 2011.

[21] S. S. Zhang, D. Foster e J. Read, «Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O2 battery,» *Journal of Power Sources,* vol. 195, n. 4, pp. 1235-1240, 2010.

[22] L. Grande, E. Paillard, J. Hassoun, J.-b. Park, Y.-J. Lee, Y.-K. Sun, S. Passerini e B. Scrosati, « The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality?,» *Advanced Materials,* vol. 27, n. 5, pp. 784-800, 2015.

[23] J. Hassoun, F. Croce, M. Armand e B. Scosati, «Investigation of the O2 Electrochemistry in a Polymer Electrolyte Solid-State Cell,» *Angewandte Chemie,* vol. 50, n. 13, pp. 2999-3002, 2011.

[24] A. Kraytsberg e Y. Ein-Eli, «Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective,» *Journal of Power Sources,* vol. 196, n. 3, pp. 886-893, 2011.

[25] J. Read, «Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 153, n. 1, pp. A96-A100, 2006.

[26] V. S. Bryantsev, V. Giordani, W. Walker, M. Blanco, S. Zecevic, K. Sasaki, J. Uddin, D. Addison e G. V. Chase, «Predicting Solvent Stability in Aprotic Electrolyte Li–Air Batteries: Nucleophilic Substitution by the Superoxide Anion Radical (O2•–),» *The Journal of Physical Chemistry A,* vol. 115, n. 44, pp. 12399-12409, 2011.

[27] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, D. S. Bethune, R. M. Shelby e A. C. Luntz, «On the Efficacy of Electrocatalysis in Nonaqueous Li–O2 Batteries,» *Journal of The American Chemical Society,* vol. 133, n. 45, pp. 18038-18041, 2011.

[28] C. O. Laore, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta e M. A. Hendrickson, «Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium−Air Battery,» *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 114, n. 19, pp. 9178-9186, 2010.

[29] Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, F. Bardé e P. G. Bruce, «Li–O2 Battery with a Dimethylformamide Electrolyte,» *Journal of The American Chemical Society,* vol. 134, n. 18, pp. 7952-7957, 2012.

[30] A. Varzi, R. Raccichini, S. Passerini e B. Scrosati, «Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries,» *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 4, pp. 17251-17259, 2016.

[31] H. Yang, C. Guo, A. Naveed, J. Lei, J. Yang, Y. Nuli e J. Wang, «Recent progress and perspective on lithium metal anode protection,» *Energy Storage Materials,* vol. 14, pp. 199-221, 2018.

[32] C. Monroe e J. Newman, «The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 152, n. 2, pp. A396-A404, 2005.

[33] J. Amici, M. Alidoost, F. Caldera, D. Versaci, U. Zubair, F. Trotta, C. Francia e S. Bodoardo, «PEEK-WC / nanosponge membranes for lithium anode protection in rechargable Li-O2 batteries,» *ChemElectroChem,* vol. 5, pp. 1599-1605, 2018.

[34] «ResearchGate,» [Online]. Available: https://www.researchgate.net/. [Consultato il giorno 11 ottobre 2019].

[35] L.-Y. Yang, X.-b. Fu, T.-Q. Chen, L.-K. Pan, P. Ji, Y.-F. Yao e Q. Chen, «Ionic Conductivity of beta-Cyclodexrin-Polyethylene-Oxide/Alkali-Metal-Salt Complex,» *Chemical European Journal,* vol. 21, pp. 6346-6349, 2015.

[36] J. Szejtli, «Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry,» *Chemical Reviews,* vol. 98, n. 5, pp. 1743-1754, 1998.

[37] L. Sun, M. Zhao e G. Wang, «High-performance lithium-sulfur batteries based on self-supporting graphene/carbon nanotube foam@sulfur cathode quasi-solid-state polymer electrolyte,» *Chemical Engineering Journal ,* vol. 332, pp. 8-15, 2018.

[38] J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Polymer Electrolyte Reviews vol.1, Londra: Elsevier Applied Science, 1987.

[39] «Sigma Aldrich,» [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich.

[40] «Fuelcellstore,» [Online]. Available: https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/SGL-GDL_24-25.pdf. [Consultato il giorno 2019 ottobre 23].

[41] «sgl carbon,» [Online]. Available: https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracet-fuel-cell-components/. [Consultato il giorno 2019 ottobre 23].

[42] «Retsch,» [Online]. Available: https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/mixer-mill-mm-400/function-features/. [Consultato il giorno 23 ottobre 2019].

[43] «Mocon Instruments,» [Online]. Available: https://www.mocon.com/assets/documents/pps-27-5102-perforated-films-otr.pdf. [Consultato il giorno 2019 novembre 20].

[44] H. H. Bauer, G. D. Christian e J. E. O'Reilly, Analisi strumentale, Padova: Piccin, 1985.

[45] W. Ahmed e M. J. Jackson, Emerging Nanotechnologies for Manufacturing, Elsevier, 2009.

[46] A. Chianese e H. J. M. Krames, Industrial Crystallization Process Monitoring and Control, Singapore: Wiley-VCH, 2012.

[47] G. Amandola e V. Terreni, Analisi Chimica Strumentale e Tecnica, Milano: Masson, 1991.

[48] M. H. Klopffer e B. Flaconnèche, «Review, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic,» *Oil & Gas Science and Technology,* vol. 56, n. 3, pp. 223-244, 2001.

[49] «EL-CELL ECC-Std,» [Online]. Available: https://el-cell.com/products/test-cells. [Consultato il giorno 16 ottobre 2019].

[50] A. J. Bard e L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, New York: John Wiley & Sons, 1980.

[51] G. Bianchi e T. Mussini, Elettrochimica, Milano: Tamburini Masson Editori, 1976.

[52] K.-H. Chen, K. N. Wood, E. Kazyak, W. S. LePage, A. L. Davis, A. J. Sanchez e N. P. Dasgupta, «Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes,» *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 5, n. 23, pp. 11671-11681, 2017.

[53] M. P. Luda e M. Zanetti, «Cyclodextrins and Cyclodextrin Derivatives as Green Char Promoters in Flame Retardants Formulations for Polymeric Materials. A Review,» *Polymers ,* vol. 11, n. 4, p. 664, 2019.

[54] «PubChem,» [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov. [Consultato il giorno 10 ottobre 2019].

[55] R. Lefaux, Pratical Toxicology of Plastics, Cleveland: CRC Press Inc., 1968.

[56] «Sigma Aldrich,» [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich.

[57] M. A. Stephan, «Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries,» *Polymer,* vol. 47, n. 16, pp. 5952-5964, 2006.

[58] Polymer morphology : Principles, characterization, and processing., Wiley, 2016.

[59] M. B. El-Arnaouty, A. M. Abdel Ghaffar, M. E. Aboulfotouh, N. H. Taher e A. A. Taha, «Radiation synthesis and characterization of Poly(butyl methacrylate/acrylamide) copolymeric hydrogels and heparin controlled drug release.,» *Polymer Bulletin,* vol. 72, n. 11, p. 2739–2756, 2015.

[60] H.-J. Kim, S. Cho, S. J. Oh, S. G. Shin, H. W. Ryu e J. H. Jeong, «Tuning the Hydrophobicity of a Hydrogel Using Self-Assembled Domains of Polymer Cross-Linkers,» *Materials,* vol. 10, n. 12, pp. 1635-1644, 2019.

[61] K. N. Wood, M. Noked e N. P. Dasgupta, «Lithium Metal Anodes: Toward an Improved Understanding of Coupled Morphological, Electrochemical, and Mechanical Behavior,» *ACS Energy Letters,* vol. 2, n. 3, pp. 664-672, 2017.

[62] J. Read, «Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 9, n. 149, pp. A1190-A1195 , 2002.

7. Ringraziamenti

Alla mia famiglia, che mi ha sostenuta.

A Marco, che ha creduto in me quando io ancora non riuscivo a farlo.

A Julia Amici, la mia relatrice, che ha dimostrato una disponibilità fuori dal comune. A tutto il gruppo di elettrochimica, che mi ha mostrato quanto è soddisfacente lavorare in un ambiente piacevole e umano.

Agli insegnanti che ho incontrato in tutti i miei anni da studente, che hanno saputo trasmettermi la passione per la conoscenza.

A tutte le persone che hanno condiviso con me il Politecnico, dal primo anno alla tesi, senza di loro questi anni non sarebbero stati così piacevoli. Ho trovato colleghi, ma soprattutto amici.

A tutti quelli che hanno scelto di essere qui presenti, e a chi è lontano, ma vicino con il cuore.

Senza ognuno di voi non sarei qui.