

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di laurea magistrale**

**In Ingegneria Dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Membrane polimeriche ibride con ossidi metallici ad alta entropia (HEMO) per batterie Litio-Zolfo**



### **Relatrici**

Prof.ssa Silvia Bodoardo

Prof.ssa Julia Ginette Nicole Amici

### **Candidato**

Roberto Mattia Colombo

Marzo 2020

# Sommario

1.	Introduzione.....	1
1.1	Una necessaria transizione energetica.....	1
1.2	Tipologie di batterie e celle.....	4
1.2.1	Batterie Litio-Ione o agli Ioni di Litio.....	4
1.2.2	Batterie Li-O <sub>2</sub> .....	9
1.3	Batterie Litio-Zolfo.....	12
1.3.1	Struttura e principio di funzionamento.....	12
1.3.2	Catodo C/S.....	15
1.3.3	Effetto Shuttle.....	18
1.3.4	Possibili soluzioni all'effetto shuttle.....	21
1.3.5	Elettrolita.....	22
1.3.6	Meccanismi di degradazione nelle celle Litio-Zolfo.....	24
1.4	Obiettivo della tesi.....	25
2.	Materiali di interesse.....	27
2.1	Polianilina.....	27
2.1.1	Struttura e forme molecolari.....	27
2.1.2	Proprietà della PANI.....	29
2.1.3	Utilizzo della PANI nelle Li-S.....	31
2.1.4	Sintesi della PANI.....	32
2.2	BMA10PEGDA.....	35
2.2.1	Elettroliti polimerici.....	35
2.2.2	Utilizzo e caratteristiche del BMA 10 PEGDA.....	36
2.2.3	Sintesi BMA10PEGDA.....	37
2.3	High Entropy Oxides (HEO).....	39
2.3.1	Materiali ad alta entropia.....	39
2.3.2	High Entropy Oxides (HEO).....	41
2.3.3	Sintesi degli HEO.....	46
3.	Metodi, sintesi di laboratorio e caratterizzazioni.....	47
3.1	Strumentazione.....	47
3.1.1	Glove Box.....	47
3.1.2	Vibromulino.....	47
3.1.3	Essiccatore sottovuoto.....	48
3.1.4	Ciclatore e Arbin Pro.....	48
3.1.5	Centrifuga.....	49
3.1.6	Automatic Film Applicator.....	49

3.1.7	Electrochemical Analyzer/Workstation .....	50
3.2	Sintesi dei materiali .....	50
3.2.1	Sintesi HEO .....	50
3.2.2	Sintesi del nanocomposito PANI–HEO .....	51
3.2.3	Sintesi della membrana BMA10PEGDA–HEO.....	55
3.2.4	Preparazione elettrolita .....	56
3.2.5	Preparazione dei catodi .....	56
3.3	Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica .....	57
3.3.1	FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) .....	57
3.3.2	X-ray Powder Diffraction (XRD).....	60
3.3.3	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	62
3.3.4	Electrolyte Uptake Ratio (EUR) .....	64
3.3.5	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	64
3.3.6	Thermogravimetric Analysis (TGA) .....	67
3.4	Caratterizzazione elettrochimica .....	69
3.4.1	Assemblaggio celle.....	69
3.4.2	Spettroscopia d’impedenza elettrochimica (EIS) .....	71
3.4.3	Conducibilità ionica .....	75
3.4.4	Finestra di stabilità .....	76
3.4.5	Cyclic Voltammetry (CV) .....	77
3.4.6	Tafel Plot.....	80
3.4.7	Ciclaggio delle celle.....	82
4.	Risultati.....	84
4.1	Caratterizzazione chimico-fisica .....	84
4.1.1	FESEM.....	84
4.1.2	XRD .....	89
4.1.3	XPS.....	91
4.1.4	Electrolyte Uptake Ratio .....	91
4.1.5	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	92
4.1.6	Thermogravimetric Analysis (TGA) .....	94
4.2	Caratterizzazione elettrochimica .....	96
4.2.1	Conducibilità ionica .....	96
4.2.2	Finestra di stabilità .....	97
4.2.3	Cyclic Voltammetry (CV) .....	97
4.2.4	Tafel plot.....	100
4.2.5	Ciclaggio delle celle.....	101

5.	Conclusioni .....	106
6.	Lista simboli, sigle, figure e tabelle .....	109
6.1	Lista simboli .....	109
6.2	Lista sigle .....	110
6.3	Lista figure .....	111
6.4	Lista tabelle .....	115
7.	Bibliografia .....	117
8.	Ringraziamenti .....	125

# 1. Introduzione

## 1.1 Una necessaria transizione energetica

È ormai chiaro che il sistema energetico sviluppatosi nel corso ultimo secolo, basato sull'utilizzo di risorse fossili, non sia più sostenibile a livello ambientale per il "Sistema Terra": lo *IPCC Special Report on Global Warming 1.5°C* [1] riporta come sia essenziale, per gli ecosistemi del nostro pianeta, che l'incremento di temperatura non debba andare oltre il valore di 1.5°Celsius rispetto ai livelli pre-industriali. Per raggiungere questo ambizioso risultato, è necessario che le emissioni di green house gas (GHG) vengano ridotte del 40-50% rispetto ai valori del 2010, avendo come obiettivo finale quello di ridurre le emissioni al solo 2% di quelle registrate nel 1990. [2] [3].

La necessità di questa transizione energetica, ovverosia un cambiamento radicale di come viene prodotta e stoccata l'energia, è resa ancora più evidente dal fatto che il sistema attuale si basa in gran parte sullo sfruttamento di risorse non rinnovabili, come i combustibili fossili. Questi ultimi vengono attualmente utilizzati per produrre il 65% dell'elettricità prodotta. [4] I motivi per cui i combustibili fossili rappresentano la spina dorsale dell'odierno sistema produzione energetica sono da ricercare nelle loro caratteristiche: petrolio, gas e carbone presentano alte densità di energia unita ad una relativa e facilità di stoccaggio. In Figura 1.1 viene schematizzato il sistema energetico che si basa su questo tipo di risorse primaria di energia. La sua relativa semplicità è possibile grazie alle sopracitate qualità dei combustibili fossili: nel momento in cui la domanda di energia aumenta, basta introdurre nella power plant una maggiore quantità di fonte primaria. [5]

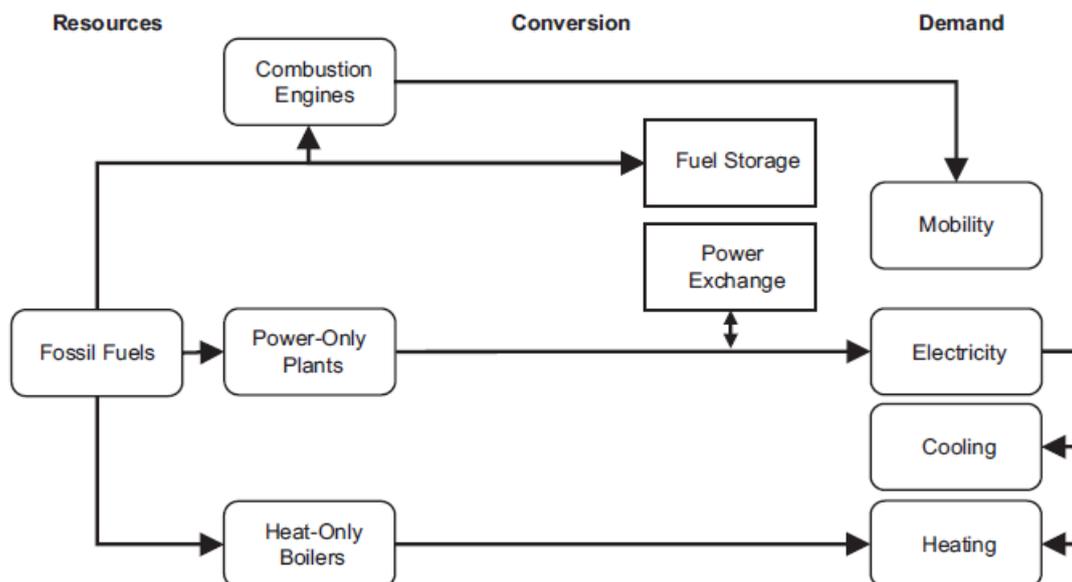


Figura 1.1: schematizzazione del sistema energetico attuale; i fossil fuels rappresentano la fonte primaria di energia, venendo poi convertiti in energia dalle centrali e dai motori endotermici per soddisfare la richiesta della rete, figura tratta da [5]

Due importanti agenzie del settore energetico, la IRENA (International Renewable Energy Agency) e la IEA (International Energy Agency), sostengono che sia possibile attuare una profonda transizione energetica globale entro il 2050. Questa posizione è sostenuta da vari studi portati avanti in modo indipendente e parallelo. [6] [7] [8] In ciascuno di questi studi risulta evidente il ruolo primario che avranno le rinnovabili nella produzione di energia; in particolare, secondo le previsioni di IRENA e IEA, nel 2050 la richiesta di energia globale sarà compresa tra 550 e 586 EJ/anno, e la percentuale prodotta dalle rinnovabili (fotovoltaico ed eolico in larga

parte) oscillerà tra il 63 e il 46%. Dunque, questa modifica sostanziale nel modo di produrre energia richiederà anche un conseguente adeguamento della restante parte del sistema energetico, il quale viene schematizzato in Figura 1.2.

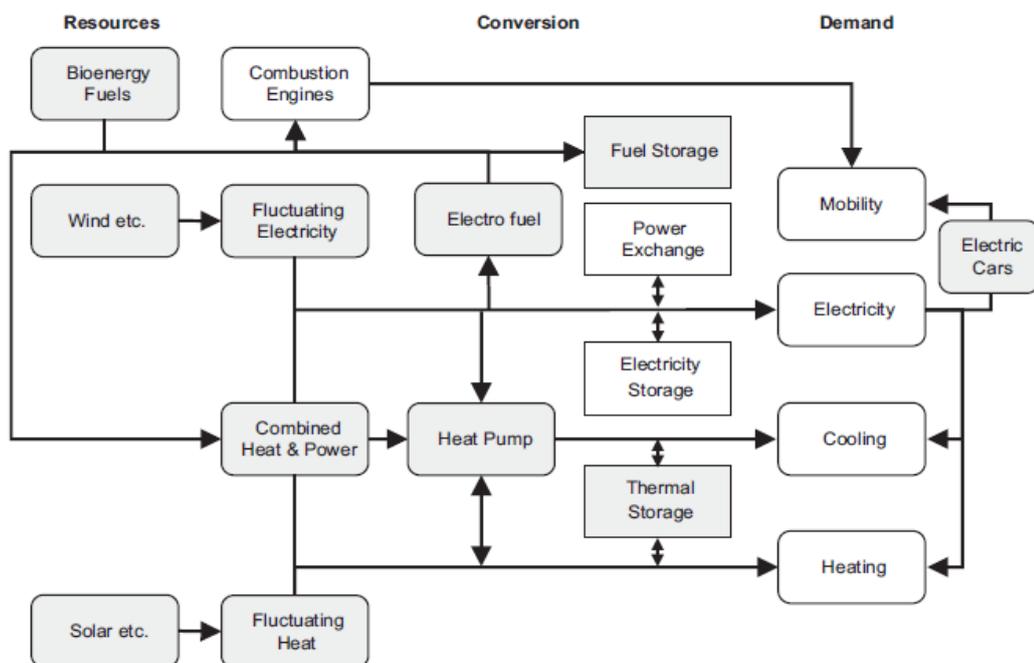


Figura 1.2: schematizzazione del sistema energetico che dovrà essere realizzato per supportare la transizione energetica; si può notare come il ruolo dello storage sia molto più rilevante. Figura tratta da [5]

Si può notare come questo sistema risulti essere molto più complesso rispetto a quello di Figura 1.1, per varie ragioni: in primo luogo la produzione di energia è demandata ad un numero maggiore di risorse, in secondo luogo perché le RES (Renewable Energy Sources) presentano una difficoltà intrinseca di stoccaggio molto superiore a quella dei combustibili fossili. [5] Di conseguenza, mentre nel primo sistema si può parlare di un sostanziale “equilibrio dinamico” tra la produzione di energia elettrica e domanda, nel secondo il ruolo dello stoccaggio (storage) diverrà decisamente più rilevante nel momento in cui una larga parte della generazione verrà affidata alle RES, le quali sono intrinsecamente caratterizzate da una intermittenza dal punto di vista produttivo. [9]

Appare dunque chiaro che, all’aumentare della quantità di energia prodotta da fonti rinnovabili, il ruolo delle tecnologie di stoccaggio diverrà sempre più importante; in particolare, in Figura 1.3, viene evidenziato come lo storage arriverà a coprire quasi il 20% della domanda di elettricità nel 2050, e di come le batterie costituiranno il nerbo di questo settore. [8]

Un altro settore dove è fondamentale intervenire per mitigare i cambiamenti climatici è quello della mobilità: circa un quarto delle emissioni globali di CO<sub>2</sub> sono infatti attribuibili al settore dei trasporti, il quale è ancora largamente composto da veicoli con motore a combustione interna (ICE, Internal Combustion Engine). In questo senso, la sostituzione o quantomeno l’implementazione del parco auto attuale con gli EVs, rappresenta una soluzione possibile e consigliabile, infatti nel 2017 grazie agli EVs si è evitata l’emissione di circa 29.4 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> [10]. Nel Global EV Outlook 2018, la IEA prende in considerazione due diversi scenari per l’anno 2030: il New Policies Scenario, il quale prevede lo sviluppo del settore dei trasporti in accordo con le politiche già annunciate e gli sviluppi tecnologici previsti, e l’EV30@30, il quale assume che entro il 2030 il 30% del mercato automobilistico sia costituito da EVs. In Figura 1.4, sono presentati i grafici relativi alle quantità di CO<sub>2</sub> che non verrebbero emesse dal 2017 al 2030 in accordo con i citati scenari.

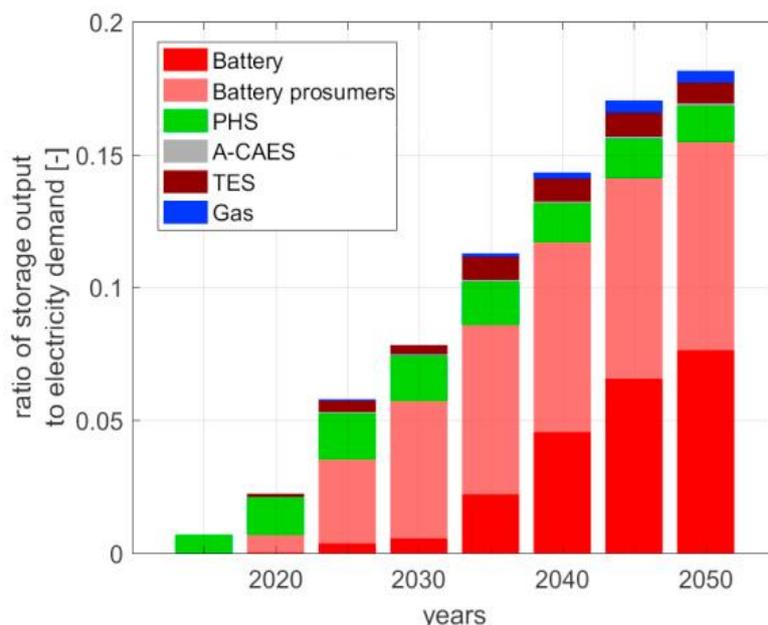


Figura 1.3: istogramma che evidenzia il ruolo centrale che avranno le batterie nello storage di energia elettrica fino al 2050, figura tratta da [8]

Chiaramente, nel caso in cui la generazione di energia elettrica non subisse alcuna modifica, l'impatto degli EVs sulle emissioni sarebbe inferiore rispetto al caso in cui la discussa transizione energetica venisse effettivamente attuata, in quanto la quantità di CO<sub>2</sub> prodotta da un'auto elettrica è costituita essenzialmente dal gas generato in fase di assemblaggio dell'autovettura e da come viene prodotta l'energia che questa utilizza durante la movimentazione.

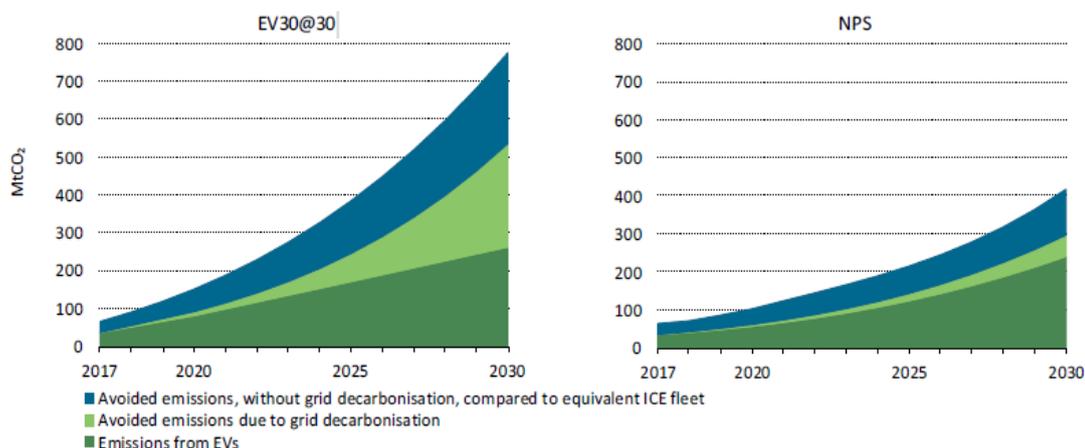


Figura 1.4: A sinistra, previsione di quanta CO<sub>2</sub> non verrà emessa nel lasso di tempo 2017-2030 grazie agli EVs, nell'ipotesi dello scenario EV30@30, a destra la stessa previsione secondo il New Policies Scenario. Figura tratta da [11]

Da quanto detto in precedenza, si evince dunque quale ruolo di primo piano avranno le batterie sia nel settore dello storage, nel quale verranno impiegate per migliorare le prestazioni delle RES, sia nel settore della mobilità elettrica.

## 1.2 Tipologie di batterie e celle

Una cella elettrochimica è un dispositivo in cui l'energia elettrica viene convertita in energia chimica (in questo caso si parla di cella elettrolitica) e viceversa (in questo caso invece, si parla di cella galvanica), quando possibile. [12] La prima suddivisione tra batterie infatti si basa sulla possibilità di ricarica di queste: sono dette primarie quelle in grado di fornire una sola scarica, mentre sono dette secondarie quelle in grado di subire numerosi cicli di scarica e carica.

Nella sua forma più semplice, una cella elettrochimica è costituita da due elettrodi, catodo e anodo, uno positivo e uno negativo, separati da un elettrolita conduttore ionico e isolante elettricamente, che può essere un liquido, un liquido imbibito in una matrice porosa, o un solido.

Tra le batterie secondarie, quelle più importanti sia a livello commerciale che di ricerca scientifica sono quelle che si basano sulla chimica del litio. Questo materiale infatti presenta delle caratteristiche adatte per ricoprire il ruolo di anodo in una cella: la sua densità è di  $0.534 \text{ g/cm}^3$ , la capacità specifica teorica è di  $3860 \text{ mAh/g}$ , detiene il più basso potenziale di riduzione ( $-3,04 \text{ V vs SHE}$ ) e anche il suo raggio atomico è fra i più piccoli nella tavola periodica. [13] Tra le batterie al litio c'è un'importante classificazione basata su due diversi possibili meccanismi di funzionamento in cui è coinvolto lo ione  $\text{Li}^+$ : il meccanismo di intercalazione e quello di conversione. Secondo la IUPAC, una reazione di intercalazione è una reazione generalmente reversibile che coinvolge l'introduzione di una o più specie in posizioni precise all'interno di una struttura ospite senza alterazioni eccessive della stessa, sia dal punto di vista della chimica che delle dimensioni [14]. Dunque, in questo tipo di meccanismo i materiali attivi degli elettrodi non prendono parte a reazioni chimiche, gli unici elettroni coinvolti sono quelli liberi derivanti dalle reazioni elettrochimiche e quindi non vi è rottura di legami preesistenti e formazione di nuovi. Nel meccanismo a conversione invece, il materiale attivo degli elettrodi è coinvolto direttamente anche in reazioni chimiche, perciò durante i processi di carica e scarica si ha la rottura e formazione di legami, con conseguente variazioni a livello di composizione e di struttura.

Nelle prossime sottosezioni e sezioni di questo capitolo vengono discussi tre tipi di batterie che sfruttano la chimica del litio e i meccanismi di reazione sopra citati. Una trattazione più approfondita è dedicata in particolare al caso delle litio-zolfo, dal momento che il lavoro di tesi svolto è incentrato su questa tipologia di cella.

### 1.2.1 Batterie Litio-Ione o agli Ioni di Litio

Queste batterie sono state commercializzate nei primi anni '90 con il fine di eliminare i problemi derivanti dall'utilizzo del litio metallico come materiale anodico (vedi sezione 1.3.6), infatti sfruttando il meccanismo di intercalazione, sul quale esse sono basate, la deposizione di litio, con conseguente crescita di dendriti, dovrebbe essere totalmente assente.

La maggior parte delle celle commerciali utilizza dei composti di intercalazione al litio-carbone per l'elettrodo negativo (ad esempio la grafite litiata,  $\text{LiC}_6$ , dove questa scrittura rappresenta solo un rapporto stechiometrico, non vi è alcun legame covalente tra litio e atomi di C) e un ossido metallico di litio come materiale attivo per l'elettrodo positivo (es.  $\text{LiCoO}_2$ ). In Figura 1.5 viene riportata la struttura e il funzionamento di una tipica cella Li-Ione. Durante la scarica, gli ioni di litio migrano dall'elettrodo negativo attraverso l'elettrolita (il quale contiene di solito un sale di litio) e il separatore verso il catodo positivo. Allo stesso tempo, gli elettroni, che ricoprono il ruolo di portatori di carica elettrica, migrano dall'elettrodo negativo verso quello positivo attraverso un circuito esterno costituito dai collettori di corrente e da un cavo conduttore. Durante la carica, il processo che avviene è quello inverso. [13] Durante questi processi, l'elettroneutralità complessiva della cella deve essere mantenuta, di conseguenza si può pensare agli ioni di litio come dei semplici neutralizzatori di carica. Questo trasferimento di ioni litio da anodo a catodo e viceversa viene solitamente definito come effetto "rocking-chair". La tensione di cella è generata

dalla differenza di energia libera di Gibbs degli ioni litio nelle due strutture ospiti e decresce al procedere della scarica, dal momento che i valori di potenziale all'equilibrio sono strettamente legati ai valori di concentrazione degli ioni litio, mediante l'equazione di Nernst.

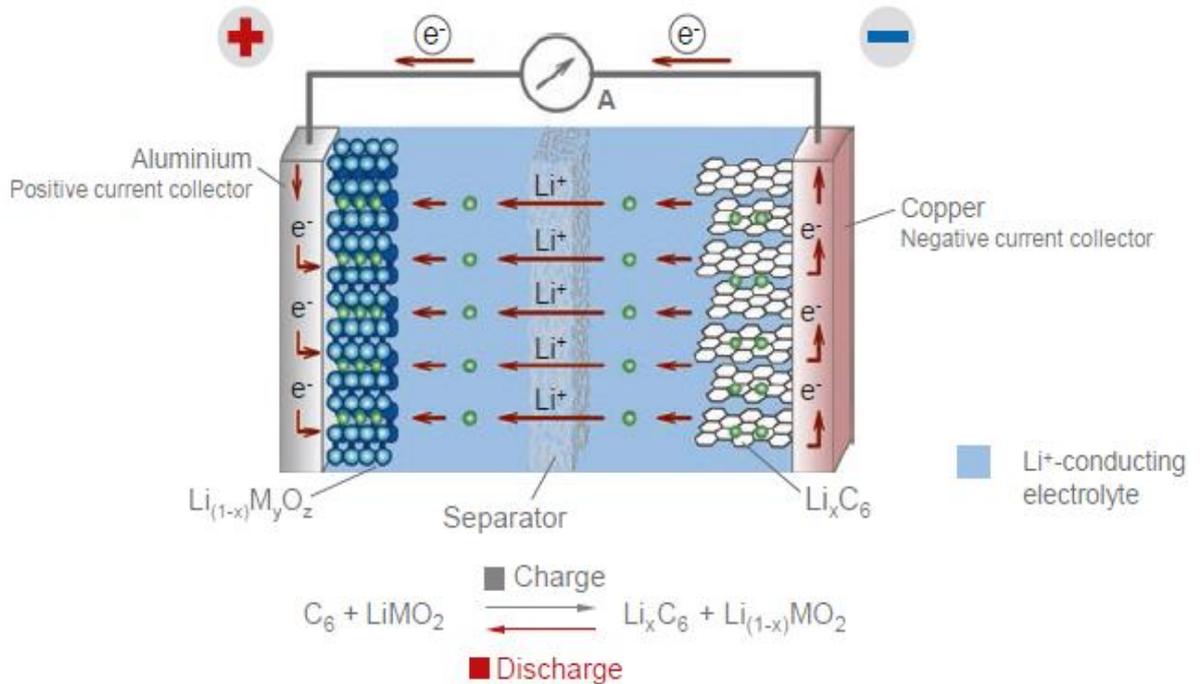


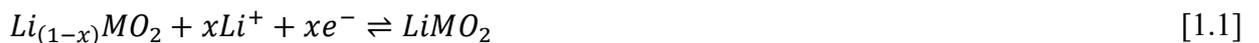
Figura 1.5: Illustrazione schematica della struttura e del funzionamento di una tipica cella litio-ione. Figura tratta da [13]

Le celle commerciali hanno tipicamente una tensione nominale di 3.7 V. La fine della scarica avviene quando l'elettrodo negativo ha esaurito gli ioni litio e la tensione di cella raggiunge circa 2.7 V. [15].

I materiali catodici più utilizzati sono degli ossidi metallici con formula generale  $LiMO_2$  ( $M = Co$  e/o  $Ni$  e/o  $Mn$  e/o  $Al$ ), caratterizzati da una struttura lamellare stabile. L'ossido più comune a livello commerciale è il  $LiCoO_2$ , la cui struttura è riportata in Figura 1.6. Perpendicolarmente all'asse  $c$  si sviluppano gli strati di ottaedri, con il  $Co$  posizionato al loro centro e aventi come vertici gli atomi di ossigeno; gli ioni di litio si vanno quindi ad inserire a loro volta al centro di altri ottaedri, aventi come vertici gli atomi di ossigeno appartenenti a due strati lamellari differenti. In questa struttura, gli ioni di litio presentano una mobilità bidimensionale lungo gli assi  $a$  e  $b$ .

Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono qui riportate (se la reazione avviene da sinistra verso destra si è in fase di scarica, inversamente si è in fase di carica).

#### Elettrodo positivo ( $LiCoO_2$ ):



#### Elettrodo negativo ( $LiC_6$ ):



#### Equazione complessiva:



Se tutti gli ioni di litio venissero estratti dal  $LiCoO_2$  durante la fase di carica, la capacità gravimetrica di una cella di questo tipo sarebbe di circa 274 mAh/g; tuttavia, la struttura lamellare

dell'ossido risulta essere stabile soltanto se  $x < 0,5$  di conseguenza la capacità reale di questo sistema va dimezzata rispetto al valore teorico, perché soltanto la metà degli ioni litio è realmente attiva, assumendo dunque un valore di circa 140-150mAh/g. [16]

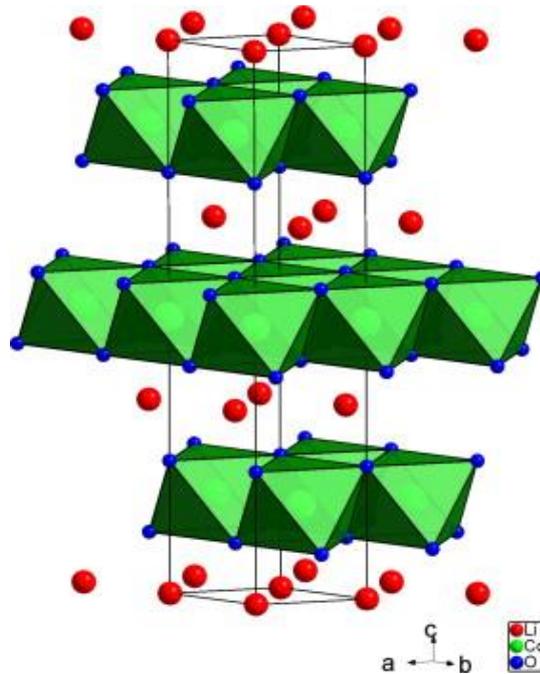


Figura 1.6: Rappresentazione schematica della struttura lamellare del  $\text{LiCoO}_2$ , figura tratta da [17]

Quindi, poiché il valore di  $x$  deve rispettare la condizione  $0 < x < 0,5$ , l'anodo carbonioso è dimensionato in modo tale da limitare la quantità di materiale negativo in proporzione alla capacità di intercalazione dell'elettrodo positivo. [18]

La curva di carica/scarica di un elettrodo di  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  presenta un plateau di lavoro a circa 3.9 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , con la più bassa isteresi di scarica e carica tra i materiali ad intercalazione, nell'ordine di 0.1 V. A causa di ciò, il valore dell'efficienza coulombica (rapporto tra la quantità di elettricità caricata e scaricata) di questo materiale risulta essere di 0,988, molto vicino all'unità. Data la sua elevata tensione di lavoro, la relativa bassa densità di bulk ( $2,2 \text{ g/cm}^3$ ), l'energia specifica gravimetrica (ottenuta moltiplicando la capacità per la tensione, dividendo poi per la massa di materiale attivo) del  $\text{LiCoO}_2$  risulta essere una tra le più elevate tra i materiali che sfruttano il meccanismo a intercalazione. [13]

Il  $\text{LiCoO}_2$  tuttavia, presenta anche alcune criticità, soprattutto per quel che concerne aspetti come la stabilità e la sicurezza. Se il materiale viene infatti caricato sopra il valore soglia di 4,6 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , all'interno della cella inizia a formarsi ossigeno gassoso [19] che, essendo confinato a contatto con l'elettrolita, reagisce violentemente con esso. Inoltre, è stata osservata una certa solubilità del cobalto negli elettroliti comunemente impiegati; ciò può portare a modifiche sostanziali della struttura dell'elettrodo, con conseguenti perdite di capacità. [20] Bisogna inoltre aggiungere che il cobalto presenta problemi legati alla sua tossicità ed al suo costo, dal momento che è un elemento piuttosto raro nella crosta terrestre (Per questi motivi è stato inserito nella lista dei materiali critici della commissione europea nel 2011). [21]

Per i motivi sopra elencati, si sta cercando di ridurre al 25% la presenza del Co all'interno dei materiali catodici. Una delle migliori soluzioni fin qui raggiunte, è quella rappresentata dal  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ , abbreviata a NMC. Nel range  $2/3 < x < 1$  la coppia redox è  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , nell'intervallo  $1/3 < x < 2/3$  la coppia redox è  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  e infine quando  $0 < x < 1/3$  la coppia redox è  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ . [22] Il fatto che sia il nichel ad ossidarsi, al posto del cobalto, fino ai due terzi del processo di carica permette di estendere il plateau di lavoro, il quale si attesta a circa 3,7 V vs

Li/Li<sup>+</sup> per l'NMC, fino a un grado di de-intercalazione più elevato rispetto a quello raggiungibile nel LiCoO<sub>2</sub>, rendendo possibile l'utilizzo del 66% degli ioni litio, approssimativamente. Di conseguenza, pur essendo la capacità gravimetrica teorica del NMC la stessa del LiCoO<sub>2</sub>, quella reale risulta essere superiore e pari a 160 mAh/g. Il cobalto viene mantenuto nel NMC in quanto favorisce una buona conduzione elettronica, garantendo una buona performance elettrochimica, inoltre espleta una funzione di stabilizzazione della struttura catodica. Il manganese contrariamente, dato il suo stato di ossidazione +4 all'interno del NMC, influenza negativamente la concentrazione dei portatori di carica, e quindi la conducibilità. Esso è presente però per la sua funzione stabilizzante della struttura catodica, incrementando così la stabilità dell'elettrodo quando sottoposto a ciclaggio. [13]

Riguardo l'elettrodo negativo, ad oggi i materiali più utilizzati a livello commerciale sono dei compound carboniosi, i quali possono avere diversa natura e grado di grafitizzazione. L'utilizzo della grafite è giustificato dalle seguenti ragioni: grazie alla sua struttura, è in grado di accettare reversibilmente gli ioni di litio, è economica, il potenziale di inserzione è molto basso (0,3 V vs Li/Li<sup>+</sup>), cosa che porta ad avere una tensione di cella apprezzabile, ed una buona capacità gravimetrica (372 mAh/g). Tra i materiali proposti per sostituire la grafite troviamo altri tipi di carboni, soprattutto amorfi, seguiti da titanato di litio e composti metallo-carboniosi come il C/Si e il C/Sn. Tuttavia, questi ultimi sono ancora in fase di R&D.

L'elettrolita è di vitale importanza per il corretto funzionamento di una cella (e questo è valido per qualsiasi tipologia di batteria, di conseguenza quanto detto in questa sezione è estendibile anche alle successive), infatti il suo ruolo va ben oltre l'assicurare il trasporto degli ioni di Li tra gli elettrodi. L'elettrolita "perfetto" dovrebbe soddisfare i seguenti requisiti: [23]

- Essere isolante elettrico per impedire il cortocircuito della cella
- Avere una ampia finestra di stabilità, in modo da non venire ridotto/ossidato nell'intervallo di tensione in cui opera la cella
- Essere chimicamente compatibile (inerte) con i materiali attivi e passivi della cella
- Possedere una buona stabilità termica, nei limiti in cui opera la batteria
- Essere ecosostenibile
- Essere economico

Chiaramente, per riuscire ad assolvere a tutte le proprietà sopra elencate, l'elettrolita difficilmente può essere costituito da un solo materiale. Tipicamente, i componenti fondamentali degli elettroliti sono tre: un sale ionicamente conduttore (in genere sono sali di litio, come LiPF<sub>6</sub>, LiTFSI), uno o più solventi aprotici (i più comuni appartengono alle famiglie dei carbonati, esteri ed eteri), e degli additivi. Questi ultimi vengono soprattutto aggiunti al fine di stabilizzare il SEI (Solid Electrolyte Interface), uno strato passivante e isolante elettronicamente che si viene a formare all'interfaccia anodo-elettrolita in seguito a reazioni tra gli ioni litio, i solventi e i sali presenti nell'elettrolita. In particolare, i solventi e gli anioni del sale di litio degradano a causa delle condizioni fortemente riducenti presenti sulla superficie dell'elettrodo negativo, ed essendo questi insolubili, precipitano sulla superficie dell'anodo. Il SEI influenza in modo non trascurabile le prestazioni e la stabilità di una cella; infatti esso si forma durante i primi cicli di vita di questa e sebbene rappresenti una resistenza interna ulteriore, a cui corrisponde una caduta di tensione, risulta essere molto utile per evitare la continua reazione dell'anodo con l'elettrolita. Infatti, come mostrato in Figura 1.7, il SEI è in grado di de-solvatare gli ioni di Li<sup>+</sup>, impedendo così la continua reazione tra anodo ed elettrolita. Il SEI smette di crescere dopo che il suo spessore rende impraticabile il trasferimento di elettroni necessari a far procedere la sua formazione (tipicamente, decine di Å). [13] La composizione del SEI dipende dall'elettrolita utilizzato e dalle impurezze presenti in esso e sull'elettrodo. La composizione è tipicamente costituita da alchilcarbonati di litio come Li[OC(O)OR] e Li<sub>2</sub> [OC(O)O-(CHR)<sub>n</sub>-O(O)CO] se il solvente è un carbonato e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiOH, RCH<sub>2</sub>Li, RCH<sub>2</sub>OL RCH<sub>2</sub>OL se il solvente è un etere.

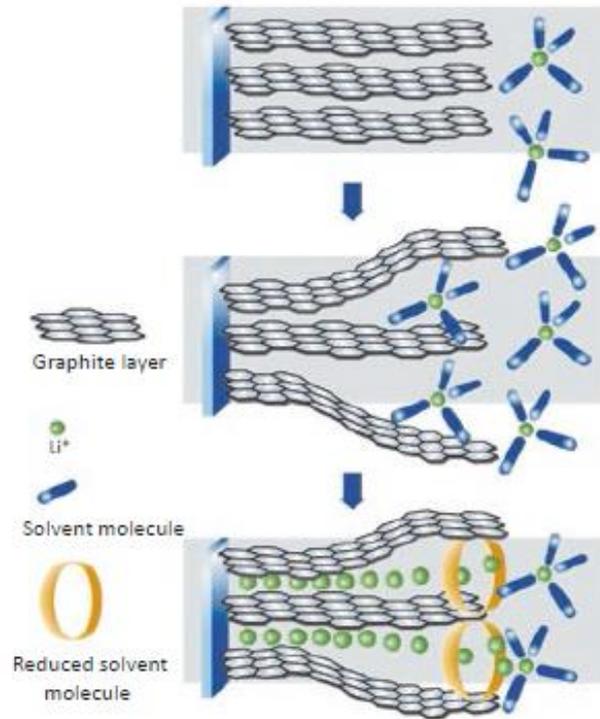


Figura 1.7: rappresentazione della funzione de solvatante del SEI in una cella Li-Ione, figura tratta da [13]

Dunque, da quanto detto sopra e da quanto mostrato in Figura 1.8 , si evince che i componenti di cella che limitano le prestazioni delle Li-Ione, soprattutto dal punto di vista della capacità e della densità di energia, sono essenzialmente gli elettrodi, mentre l'elettrolita risulta avere più influenza per quel che riguarda la stabilità e la sicurezza delle batterie. Le litio-ione sono una tecnologia ormai ben affermata e il loro sviluppo e miglioramento è giunto vicino ai limiti intrinseci che i materiali utilizzati possono raggiungere. Di conseguenza, al fine di rispondere alle esigenze di mercato, le batterie con meccanismo a conversione e litio metallico come materiale anodico, sono i dispositivi nei quali si sta più investendo dal punto di vista di ricerca e sviluppo.

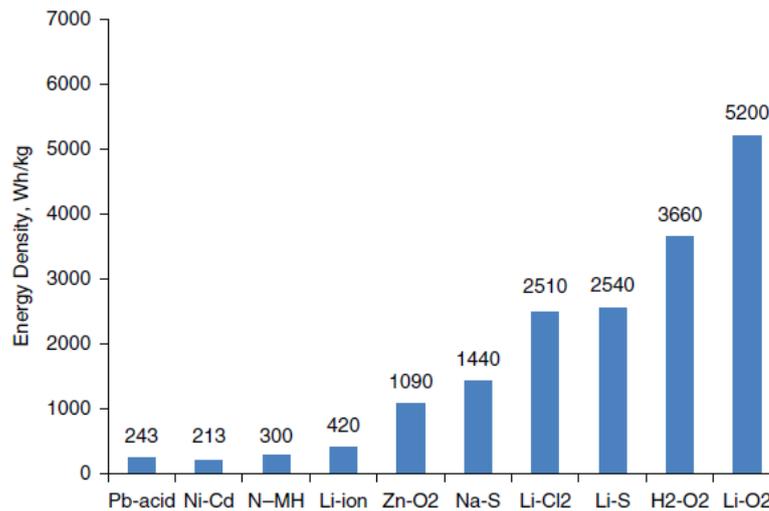


Figura 1.8: Rappresentazione delle densità di energia per celle basate su differenti coppie di materiali, figura tratta da [12]

### 1.2.2 Batterie Li-O<sub>2</sub>

Come intuibile dal nome, le batterie litio aria sono costituite da un elettrodo positivo, generalmente di carbonio poroso in grado di assicurare la diffusione e la riduzione dell'O<sub>2</sub> proveniente da una fonte esterna, un anodo di litio metallico e chiaramente, un elettrolita tra questi. Dal punto di vista di densità di energia gravimetrica, queste batterie rappresentano le massime prestazioni possibili: non considerando l'ossigeno stoccato nel catodo (pratica comune nel calcolo della densità di energia dei carburanti fossili) essa è pari a circa 11400 Wh/kg. Quando invece si va a tener conto anche della massa dei prodotti delle reazioni, i valori scendono a 5200 Wh/kg se il prodotto considerato è Li<sub>2</sub>O, e a circa 3600 Wh/kg se si assume Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> come prodotto (per ragioni termodinamiche e cinetiche, quest'ultima sembra essere la specie chimica prevalente alla fine della scarica). [13]

Le batterie litio-aria vengono classificate in base all'elettrolita utilizzato in esse; le due possibilità maggiormente studiate sono quelle rappresentate da elettroliti a base acquosa e a base organica. Dal punto di vista del potenziale di cella teoricamente sviluppabile, le litio-aria sono molto promettenti: nel caso acquoso esso è pari a 3.45 V, mentre utilizzando un elettrolita organico il valore sale fino a 4.17 V. [18]

In Figura 1.9: rappresentazione schematica di una cella Li-O<sub>2</sub> con elettrolita acquoso, figura tratta da [25] è rappresentata una cella Li-O<sub>2</sub> acquosa; in questo tipo di configurazione il litio metallico, data la sua estrema reattività nei confronti dell'H<sub>2</sub>O, necessita di una efficace protezione che ne impedisca il contatto con l'elettrolita, ma che allo stesso tempo garantisca il passaggio degli ioni Li<sup>+</sup>. Una soluzione proposta è rappresentata da una membrana vetro-ceramica in LISICON, anche se essa presenta comunque alcune criticità non trascurabili. [25]

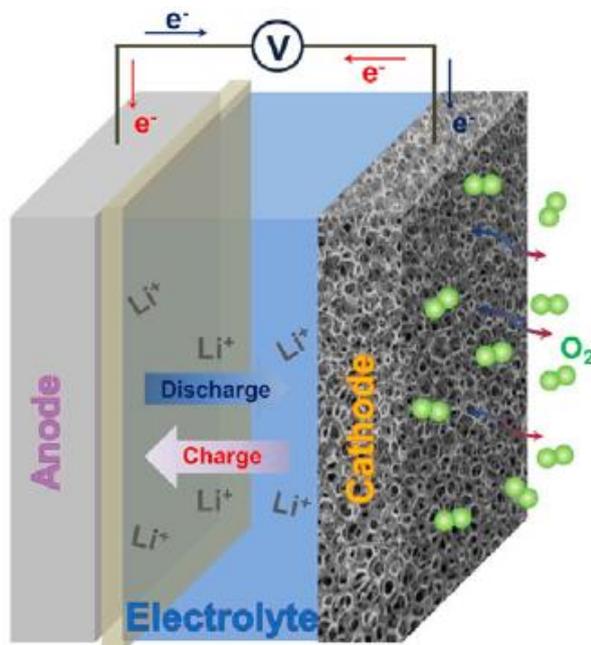


Figura 1.9: rappresentazione schematica di una cella Li-O<sub>2</sub> con elettrolita acquoso, figura tratta da [24]

Durante la scarica, il litio metallico è ossidato a ioni di litio con conseguente rilascio di elettroni, i quali migrano tramite il circuito esterno verso l'elettrodo positivo, mentre gli ioni dissociati di Li<sup>+</sup> diffondono anche essi verso il catodo attraverso l'elettrolita. Allo stesso tempo, sempre all'elettrodo positivo, l'ossigeno proveniente dall'esterno diffonde nella struttura porosa, venendo ridotto allo ione idrossido OH<sup>-</sup>. Così come riportato nelle equazioni sottostanti (il processo di scarica avviene con verso sinistra-destra, quello di carica da destra verso sinistra), durante questo processo vengono consumati litio metallico, ossigeno e acqua. Sebbene il potenziale di cella teorico sia di 3.45 V, la tensione misurata durante la scarica tende ad un valore vicino a 2,85 V.

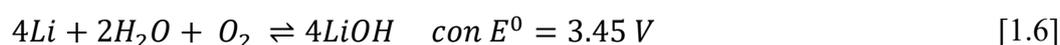
**Elettrodo positivo:**



**Elettrodo Negativo:**



**Reazione complessiva:**



Due problemi tipici che affliggono questo tipo di cella sono la concentrazione di saturazione del LiOH consentita nell'elettrolita, e l'eventuale presenza di CO<sub>2</sub> al catodo. Al procedere della reazione di scarica, la concentrazione di LiOH al catodo cresce continuamente; il limite di solubilità negli elettroliti acquosi si attesta intorno al valore di 5.25 M. Una volta superato questa soglia, il LiOH inizia a precipitare nella forma di idrossido di litio monoidrato, LiOH·H<sub>2</sub>O. Questo può portare all'occlusione della porosità del catodo e ad una conseguente riduzione delle prestazioni della batteria. È possibile aumentare la solubilità del LiOH in acqua andando ad inserire dei sali di litio acetati [26] Per quel che riguarda la CO<sub>2</sub>, essa è indesiderata all'interno dell'elettrodo positivo, infatti reagendo con l'idrossido di litio essa a forma il carbonato di litio Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ciò causa una perdita di materiale attivo e diminuisce la densità di energia della cella; inoltre il Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> precipita all'interno della struttura carboniosa, occludendola. Di conseguenza, è necessario fornire il catodo di un layer protettivo/selettivo in grado di permettere la diffusione

dell'O<sub>2</sub> proveniente dall'esterno, ma non quella della CO<sub>2</sub>, o in alternativa, alimentare direttamente la cella con ossigeno gassoso. [18]

La struttura di una cella Li-O<sub>2</sub> con elettrolita non acquoso è del tutto simile a quella riportata in Figura 1.9, fatta eccezione per la mancanza di un layer protettivo all'interfaccia litio-elettrolita. In questo caso, durante il processo di scarica, l'ossigeno che diffonde nel catodo può venire ridotto secondo due reazioni in parallelo, come riportato in Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Possibili reazioni di riduzione dell'O<sub>2</sub> in una cella Li-Aria non acquosa.

<b>Elettrodo positivo:</b>		<b>Elettrodo positivo:</b>	
$O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2O_2^{2-}$	[1.7]	$Li_2O_2 + O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Li_2O$	[1.10]
<b>Elettrodo negativo:</b>		<b>Elettrodo negativo:</b>	
$2Li \rightleftharpoons 2Li^+ + 2e^-$	[1.8]	$2Li \rightleftharpoons 2Li^+ + 2e^-$	[1.11]
<b>Reazione complessiva:</b>	$E^0 = 3.1 \text{ V}$	<b>Reazione complessiva:</b>	$E^0 = 2.91 \text{ V}$
$O_2 + 2Li \rightleftharpoons Li_2O_2$	[1.9]	$Li_2O_2 + O_2 + 2Li \rightleftharpoons 2Li_2O$	[1.12]

Come si può notare, la reazione di riduzione [1.10] ha come reagente un prodotto della reazione [1.9], di conseguenza la sua cinetica dipende strettamente dalla velocità con cui si viene a formare il Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dal punto di vista elettrochimico invece, i potenziali di riduzione sono abbastanza simili, quindi per spingere la reazione in modo deciso verso uno dei due prodotti si può far uso di specifici catalizzatori [18]. In ogni caso, la capacità specifica della batteria viene limitata dall'occlusione della porosità della struttura carboniosa in seguito alla precipitazione di Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>O, i quali formano uno strato passivante sulla superficie attiva del catodo, impedendo o comunque rallentando la reazione di riduzione. [24]

I primi elettroliti impiegati nelle Li-O<sub>2</sub> non acquose erano basati su carbonati organici (ad esempio l'esafluorofosfato di litio (LiPF<sub>6</sub>) in carbonato di propilene, (PC) poiché essi esibiscono una bassa volatilità, una buona compatibilità con il litio metallico e una elevata stabilità all'ossidazione. Tuttavia, le batterie così configurate presentano delle scarse prestazioni a livello di ciclabilità. Il motivo è dovuto al fatto che in presenza dei solventi utilizzati in tali elettroliti, i prodotti della scarica sono Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e alchili-carbonati, invece di Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La ragione principale è dovuta al fatto che la riduzione dell'O<sub>2</sub> comporta la formazione del superossido O<sub>2</sub><sup>-</sup> come intermedio di reazione (la reazione non è qui riportata, vedi ref. [25], pag 22), il quale, data la sua natura fortemente riducente, causa la decomposizione dei solventi per formare i carbonati. Il superossido sembra anche essere il responsabile della possibile decomposizione del materiale catodico carbonioso. [24] [27] Di conseguenza, l'attenzione si è spostata verso elettroliti basati su solventi eteri, come il 1,2-dimetossietano (DME), il tetraetilenglicoledimetil etero (TEGDME) e il dimetilsolfossido (DMSO). Nonostante presentino una buona inerzia verso il O<sub>2</sub><sup>-</sup>, questi solventi possono incorrere in fenomeni di instabilità ad elevati valori di tensione (> 4 V), in particolare il DME e il DMSO possono avere una certa tendenza a reagire con il Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il primo venendo ossidato, il secondo decomponendosi a DMSO<sub>2</sub> e formando LiOH. [28] [29] Anche la scelta dei sali da accoppiare ai solventi richiede molta attenzione, perché essi possono influenzare significativamente la stabilità dell'elettrolita; quelli maggiormente studiati sinora sono il lithium bis(trifluorometanesulfon)imide (LiTFSI), LiPF<sub>6</sub>, il perclorato di litio (LiClO<sub>4</sub>), e il trifluorometansolfonato di litio (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). [24]

Le batterie Li-aria sono quindi molto attrattive, dal momento che esse potrebbero competere seriamente con i combustibili fossili per quel che riguarda le densità di energia teoricamente raggiungibili, tuttavia presentano alcune problematiche che ne limitano fortemente lo sviluppo:

- Esse possono operare soltanto a correnti piuttosto basse: la diffusione e la dissoluzione di  $O_2$  e le cinetiche di reazione rappresentano un ostacolo per lo sviluppo di correnti elevate; un ulteriore rallentamento è dovuto alla precipitazione sulla superficie attiva del catodo dei prodotti di reazione insolubili.
- Le elevate sovratensioni di scarica e soprattutto carica, che vanno ad abbassare l'efficienza energetica della cella. La nascita di questa forte isteresi tra il processo di carica e scarica è dovuta al fatto che le rispettive reazioni non sono esattamente l'una l'inversa dell'altra, indice del fatto che il processo complessivo è soltanto parzialmente reversibile. Per cercare di ridurre queste sovratensioni, si devono utilizzare dei catalizzatori, i quali sono molto spesso costituiti da metalli nobili.
- Problematiche legate agli elettroliti: il problema principale risiede nel trovare dei solventi e dei sali di litio stabili sia al superossido  $O_2^-$ , sia alle alte tensioni a cui opera la cella. Una possibile soluzione sembra essere rappresentata dagli elettroliti solidi, o allo stato geliforme, anche se pure questi ultimi presentano delle criticità ancora irrisolte (vedi sezione 2.2 ref. [24] per approfondimento).
- Problematiche legate all'anodo in litio metallico: nel caso degli elettroliti acquosi è necessaria una membrana protettiva, ma anche con quelli organici sembra essere necessaria: il fenomeno dell'oxygen crossover attraverso l'elettrolita non è trascurabile. Anche il fenomeno della crescita di dendriti in seguito alla deposizione del litio durante la carica deve essere tenuto in considerazione. [24]

Per i motivi sopracitati, sebbene oggetto di intensi studi a livello di R&D, le batterie litio-aria sono ancora lontane dalla commercializzazione, almeno nel breve termine, mentre le litio-zolfo sembrano essere invece i dispositivi elettrochimici destinati a competere con le litio-ione nel prossimo futuro.

## 1.3 Batterie Litio-Zolfo

Le batterie Li-S stanno attirando grande attenzione per le loro caratteristiche molto promettenti. La capacità specifica dello zolfo ammonta a 1675 mAh/g, fattore che permette di raggiungere una energia specifica teorica di 3570 Wh/kg di zolfo; tuttavia, considerando l'intero pacco batteria, questo valore è destinato a scendere tra i 400-500 Wh/kg (comunque considerevolmente più alto di quello raggiungibile per le litio-ione, che si aggira sui 200 Wh/kg). In aggiunta a ciò, bisogna considerare che lo zolfo è un elemento molto abbondante sulla crosta terrestre, non presenta problemi di tossicità, ed è relativamente economico. Tuttavia, varie problematiche devono ancora essere risolte appieno per fare sì che questa tecnologia divenga una valida alternativa commerciale alle attuali litio-ione; le più importanti di queste verranno approfondite nelle sezioni successive.

### 1.3.1 Struttura e principio di funzionamento

Una tipica cella Li-S (Figura 1.10) è costituita da un anodo di litio metallico e da un catodo composito carbonio/zolfo con una piccola percentuale di binder polimerico (vedi sezione 1.3.2). La connessione, indiretta, tra i materiali attivi dei due elettrodi è fornito da un elettrolita, il quale è a contatto con il litio e permea il catodo solforoso. A lato dell'elettrodo positivo è presente un collettore di corrente, spesso in alluminio, il quale facilita il flusso di elettroni da e verso il circuito esterno, ruolo svolto dal litio nella sezione anodica. [30]

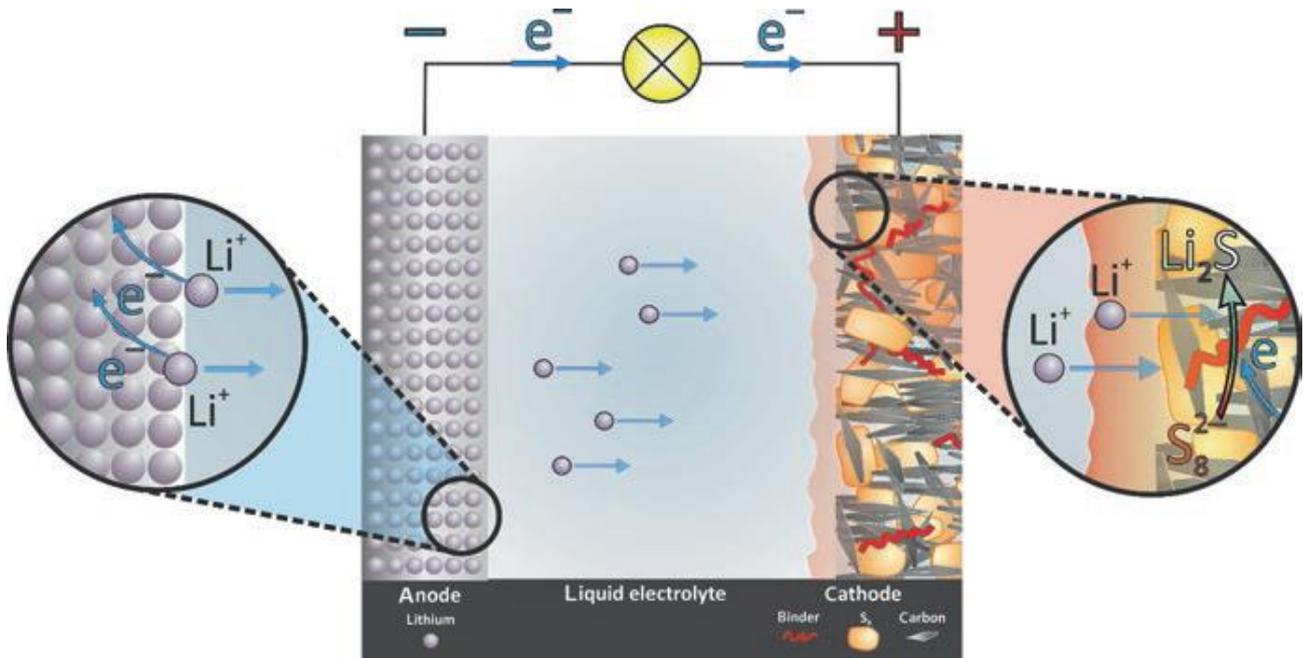


Figura 1.10: rappresentazione schematica di una cella Li-S, figura tratta da [13]

Durante la scarica, la reazione anodica consiste nell'ossidazione del litio:



Mentre la reazione catodica (all'elettrodo positivo) è la riduzione dello zolfo:



Separando le reazioni anodiche e catodiche, è possibile vedere con più chiarezza come queste generino degli elettroni liberi, i quali generano il flusso di corrente esterna quando i due elettrodi sono connessi da un circuito. La reazione complessiva, data dalla somma delle semi-reazioni e considerando che lo zolfo è presente come anelli otta-solfurici  $S_8$ , è quindi:



La riduzione elettrochimica dello zolfo avviene mediante la formazione di una serie di intermedi di reazione, i polisolfuri di litio, con formula generale  $Li_2S_x$  ( $2 \leq x \leq 8$ ), seguita dal prodotto di riduzione finale, il solfuro di litio  $Li_2S$ . [31] Durante la scarica, lo zolfo elementare ottaedrico nella fase solida  $S_8$  viene prima dissolto nell'elettrolita come  $S_8$  solvatato, il quale viene poi ridotto gradualmente in polisolfuri. Questi sono generalmente suddivisi in polisolfuri a catena lunga ( $4 \leq x \leq 8$ ), solubili nella gran parte dei solventi organici utilizzati nelle Li-S, e polisolfuri a catena corta ( $Li_2S_2$  e  $Li_2S$ ), insolubili nell'elettrolita. In particolare, la solubilità di queste specie aumenta all'aumentare della lunghezza delle catene solforiche. In generale, è ampiamente diffusa l'idea che la riduzione dello zolfo avvenga secondo quattro step intermedi di formazione di polisolfuri:  $Li_2S_8$ ,  $Li_2S_6$ ,  $Li_2S_4$  e  $Li_2S_2$ , seguiti dal processo di riduzione finale che porta al  $Li_2S$ . [32] Questi step di riduzione possono essere individuati su una tipica curva di scarica di una cella Li-S, come mostrato in Figura 1.11.

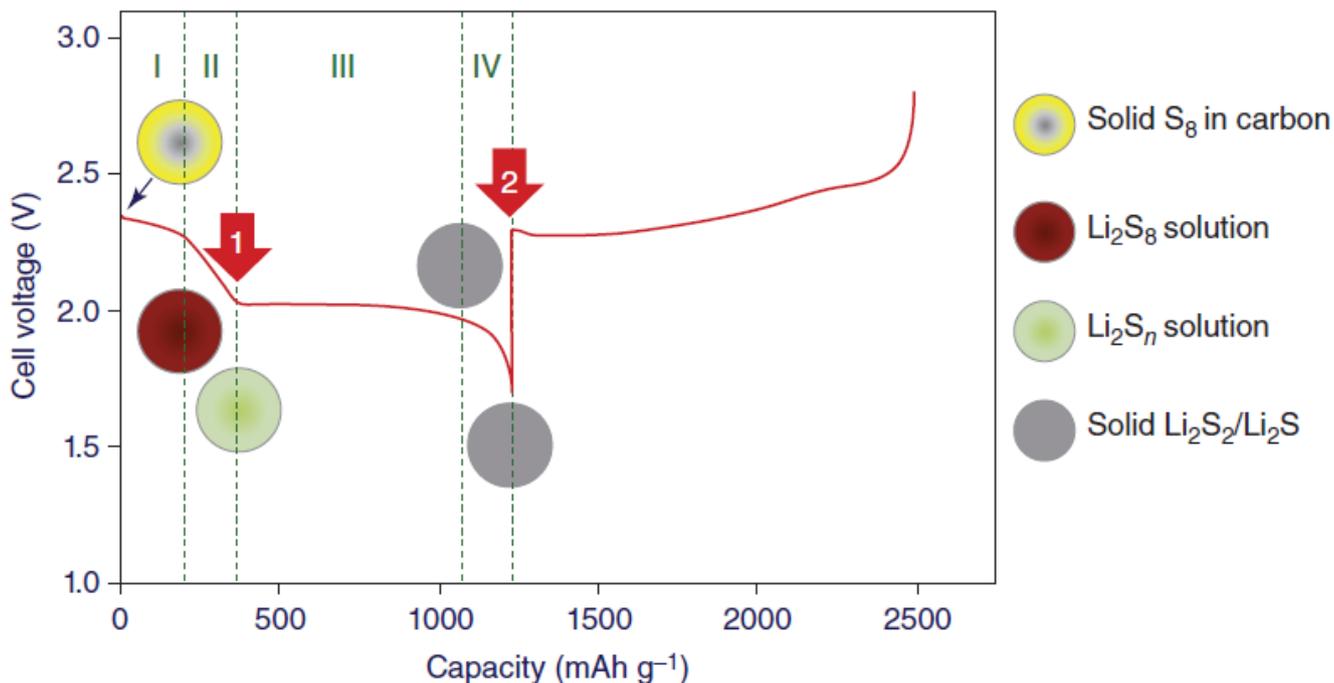


Figura 1.11: Tipica curva di scarica di una cella Li-S, in cui sono individuate quattro intervalli di capacità all'interno dei quali avvengono gli step di riduzione delle catene solforiche. Figura tratta da [33]

La prima regione (I), dove la tensione scende gradualmente (2.4-2.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) è associata con la dissoluzione dello zolfo elementare e con la successiva riduzione ( $\frac{1}{4} e^-$  per ogni atomo di S) dello zolfo a  $\text{S}_8^{2-}$  che, combinandosi con gli ioni  $\text{Li}^+$  forma il  $\text{Li}_2\text{S}_8$ , il quale è solubile nella maggior parte degli elettroliti. La regione II è caratterizzata da una caduta di tensione più repentina, durante la quale avviene un'ulteriore riduzione di  $\frac{1}{4}e^-$  per atomo di S, che porta alla rottura delle catene solforiche, ottenendo così polisolfuri contenenti quattro o sei atomi di zolfo ( $\text{Li}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ). Il terzo intervallo (III) consiste in un plateau che si attesta su un valore di tensione di circa 2.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , il quale è associato alla reazione di riduzione dei tetrasolfuri a disolfuri ( $\text{Li}_2\text{S}_2$ ), coinvolgente  $\frac{1}{2} e^-$  per atomo di S, e alla riduzione a  $\text{Li}_2\text{S}$ , coinvolgente  $1e^-$  per atomo di S. Lo step finale della scarica avviene nella regione IV, dove teoricamente viene formato solo più solfuro di litio  $\text{Li}_2\text{S}$  a partire dal  $\text{Li}_2\text{S}_2$  (cosa che in realtà non avviene interamente, probabilmente a causa di molteplici ragioni: l'insufficiente diffusione allo stato solido durante la transizione da  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a  $\text{Li}_2\text{S}$ , e la natura isolante dei due composti). [33] [13]

Il processo di carica, in una descrizione molto semplificata, consiste nell'ossidazione (al catodo solforoso) dei prodotti di scarica insolubili  $\text{Li}_2\text{S}$  e  $\text{Li}_2\text{S}_2$  in polisolfuri a catena lunga, i quali vengono poi ulteriormente ossidati a zolfo elementare  $\text{S}_8$ ; allo stesso tempo, gli ioni  $\text{Li}^+$  migrano attraverso l'elettrolita verso l'anodo di litio, sul quale si depositano secondo la reazione. [1.13]. Sebbene il meccanismo di carica in una cella Li-S sia parimenti complicato a quello della scarica, molta meno attenzione è stata ad esso dedicata in letteratura al fine di comprenderne l'esatto percorso di reazione. In generale, si è comunque affermata l'idea che la carica non sia l'esatto processo inverso della scarica, e la conferma di ciò si può avere notando il significativo fenomeno di isteresi delle curve rappresentate in Figura 1.12. Tale isteresi di tensione tra carica e scarica può essere attribuita al fatto che la riduzione dello zolfo è un processo che avviene con relativa facilità, grazie alla buona solubilità del  $\text{S}_8$  nei solventi dell'elettrolita, mentre l'ossidazione del  $\text{Li}_2\text{S}$  risulta essere molto più difficoltosa, a causa sia della sua natura isolante, che della sua pessima solubilità nei solventi. La sovratensione di attivazione presente all'inizio del processo di carica riflette l'inerzia del sistema nel far avvenire la reazione di ossidazione del  $\text{Li}_2\text{S}$ ; tanto maggiore la sovratensione, tanto maggiore questa reazione risulta essere difficoltosa.

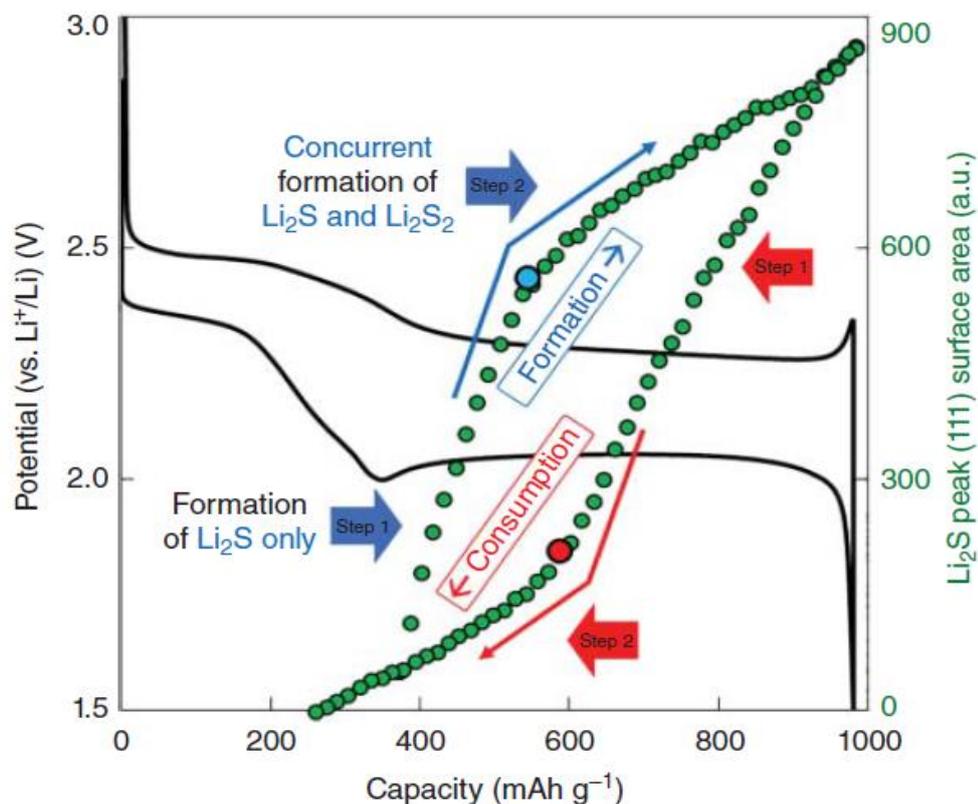


Figura 1.12: Curve tipiche di una Li-S durante ciclaggio; i pallini verdi rappresentano il ciclo di formazione (freccia blu) e consumo (freccia rossa) del  $\text{Li}_2\text{S}$  cristallino durante la scarica e carica, rispettivamente. Figura tratta da [34]

In uno studio di voltammetria ciclica [35], durante il processo di carica è stato rilevato un solo massimo, corrispondente alla formazione dello zolfo ottaedrico  $\text{S}_8$ ; mentre per il processo di scarica, vari massimi sono registrati, corrispondenti agli step di riduzione precedentemente descritti.

### 1.3.2 Catodo C/S

I materiali che costituiscono il catodo sono generalmente zolfo elementare, un materiale a base carboniosa e un binder polimerico. A causa della natura isolante del  $\text{S}_8$  e dei prodotti di scarica  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}$ , i materiali carboniosi conduttivi sono una componente chiave per il corretto funzionamento dell'elettrodo positivo. Questi rappresentano tipicamente una frazione in peso che oscilla tra il 20-50% della composizione totale del catodo, Figura 1.13. Il binder polimerico è necessario per favorire il contatto tra zolfo e carbone, ma anche tra questi e il collettore di Al. Esso rappresenta in genere una percentuale in peso compresa tra il 3% e il 20%. Dunque, la percentuale di zolfo presente nel catodo varia tra il 45-75%. [36]

In questo tipo di catodi, il materiale carbonioso ricopre diversi ruoli di non secondaria importanza:

- La conversione elettrochimica delle specie solforose avviene grazie al trasferimento di carica ( $e^-$ ) sulla superficie conduttiva del materiale carbonioso
- Il materiale carbonioso, coadiuvato dal binder, forma una struttura conduttiva porosa con un certo volume libero in grado di accogliere lo zolfo ottaedrico e l'elettrolita.
- La struttura aperta fornisce stabilità meccanica al catodo, in modo da mitigare gli effetti delle variazioni volumetriche, fino all'80%, dovute alla differenza di densità tra lo zolfo  $\text{S}_8$  ( $2.09 \text{ g/cm}^3$ ) e il  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $1.66 \text{ g/cm}^3$ ), così come gli effetti dovuti alle

reazioni di precipitazione e dissoluzione delle specie solforose durante la carica e scarica della batteria.

- Grazie alla sua morfologia e alle sue proprietà superficiali, la struttura costituita da carbonio e binder può trattenere i polisolfuri e limitarne la solubilizzazione nell'elettrolita, mitigando almeno in parte l'effetto shuttle (vedi sezione 1.3.3)

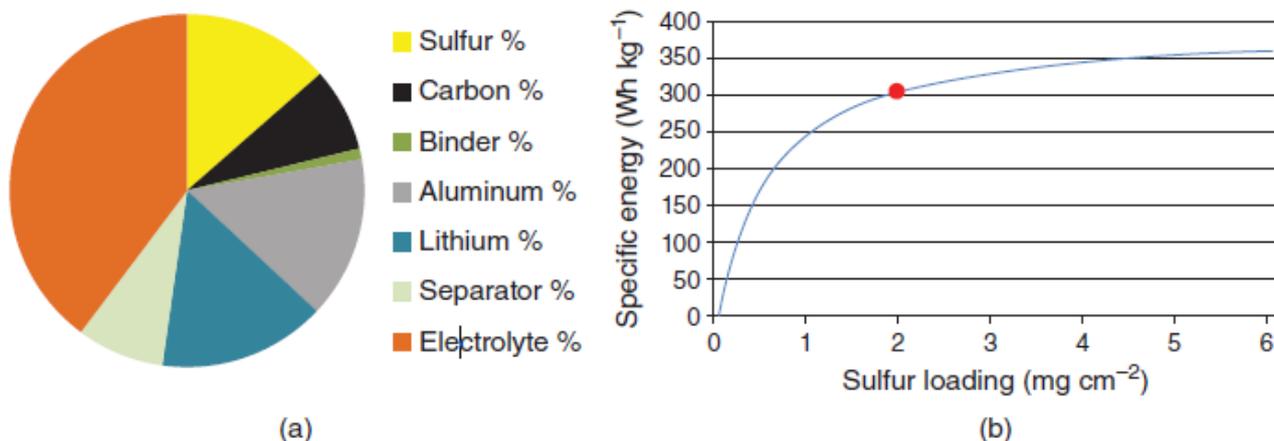


Figura 1.13: a) grafico a torta che rappresenta le percentuali in peso dei materiali che vanno a costituire il catodo; b) influenza del sulfur loading sull'energia specifica della cella. Figura tratta da [36]

Come si può dedurre dalla Figura 1.13, l'influenza del sulfur loading sull'energia specifica tende ad un valore asintotico, e ciò è dovuto al fatto che, tenendo conto di tutte le componenti che costituiscono la cella, la frazione in peso dello zolfo si aggira intorno al 15%. Di conseguenza, una variazione significativa della composizione catodica (aumentando molto lo zolfo a discapito del carbonio, ad esempio) risulta avere un basso impatto sull'energia specifica, una volta presi in considerazione tutti gli elementi costituenti la cella. Cercare di ridurre le percentuali in peso di elettrolita e collettori di corrente invece, potrebbe essere molto più efficace dal punto di vista dell'energia specifica.

Il trasporto ionico e quello elettronico, così come il fenomeno del charge transfer, contribuiscono alla resistenza di cella, limitando la massima corrente di carica e scarica. In particolare, un elevato sulfur loading significa andare ad aumentare la superficie specifica dello zolfo isolante a discapito di quella conduttiva del materiale carbonioso. Di conseguenza, per una determinata C-rate (la corrente che è in grado di scaricare una cella in un tempo di 1h è definita come la 1C; la corrente che scarica la stessa cella in mezz'ora sarà il doppio della prima, dunque è identificata come la 2C etc etc), ciò comporta un aumento di densità di corrente e un incremento di resistenza interna dovuta ad un cammino elettronico e ionico più tortuoso. Bisogna dunque strutturare il design del catodo a seconda che si voglia avere una maggiore l'energia specifica, ottenibile attraverso un sulfur loading superiore, o una maggior rate capability, favorita invece da un contenuto di carbonio più corposo.

I materiali carboniosi utilizzati sono generalmente di quattro tipi: carboni duri, carbon black, carboni attivi e i carboni derivati da carburi. I carboni duri presentano una struttura molto simile a quella della grafite, con i diversi layer di grafene separati da una distanza di circa 0.335 nm. [37] Essi tendono però a formare una cosiddetta struttura turbostratica, in cui i layer di grafene non presentano un grado di organizzazione a lungo raggio. I carbon black sono prodotti industriali generati dalla combustione incompleta di idrocarburi gassosi. Si presentano come particelle sferiche con diametro compreso tra 10-500nm, la quali sono unite tra loro da legami covalenti, in modo tale da formare degli aggregati. Data l'elevata area superficiale dei carbon black, anche una piccola quantità in peso di questi è in grado di formare la rete percolante conduttiva necessaria al

funzionamento del catodo. Dal punto di vista della porosità, essi sono caratterizzati da mesopori ( $2 < d < 50$  nm) interparticellari, e da micropori ( $d < 2$  nm) interni alle singole. I carboni attivi hanno una forma granulare aperta, e sono caratterizzati da una distribuzione di taglia dei pori piuttosto ampia: essi presentano macropori ( $d > 50$  nm), mesopori e micropori. I carboni derivati da carburi vengono sintetizzati ad alte temperature tramite un'estrazione selettiva di ioni metallici a partire da carburi (SiC, ZrC, TiC) presentano una maggior uniformità dimensionale della porosità, la quale è solitamente del tipo micro. La loro superficie specifica risulta essere molto elevata, fino a  $2800 \text{ m}^2/\text{g}$ . [36]

La porosità del materiale carbonioso è molto importante, perché dalla sua morfologia e dimensioni dipendono alcune importanti proprietà del catodo (vedi Figura), fra cui: la quantità di zolfo e di elettrolita che può essere contenuta all'interno dei pori (e quindi essere attiva dal punto di vista elettrochimico), l'efficacia del trasporto di materia nel catodo (fattore che influenza la velocità con cui le reazioni possono avvenire, e quindi le sovratensioni, e dunque le cadute di tensione durante la scarica/carica), la capacità o meno di impedire la formazione di polisolfuri a catena lunga.

I carboni microporosi presentano un'elevata area superficiale e una frazione porosa relativamente bassa. Dal momento che i micropori presentano una dimensione simile a quella dello zolfo  $\text{S}_8$  e dei polisolfuri, ci può essere una buona interazione tra i muri carboniosi dei pori e i LiPS. [38] Nei carboni ultramicroporosi ( $d < 0.7$  nm) lo zolfo può essere contenuto soltanto nelle forme "accorciate"  $\text{S}_n$  ( $2 < n < 4$ ), di conseguenza la formazione del  $\text{S}_8^{2-}$  viene impedita [39] (e quindi anche quella dei polisolfuri a catena lunga), inibendo in questo modo l'effetto shuttle. D'altra parte, una porosità micrometrica, con volume dei pori  $< 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , comporta un contenuto di zolfo nel catodo piuttosto limitato ( $< 55\%$ wt), e la permeazione dell'elettrolita in tali pori risulta essere difficoltosa. Conseguenza di ciò è un trasporto di materia inefficace, il quale diminuisce l'utilizzo dello zolfo e le correnti sostenibili dalla cella. [36]

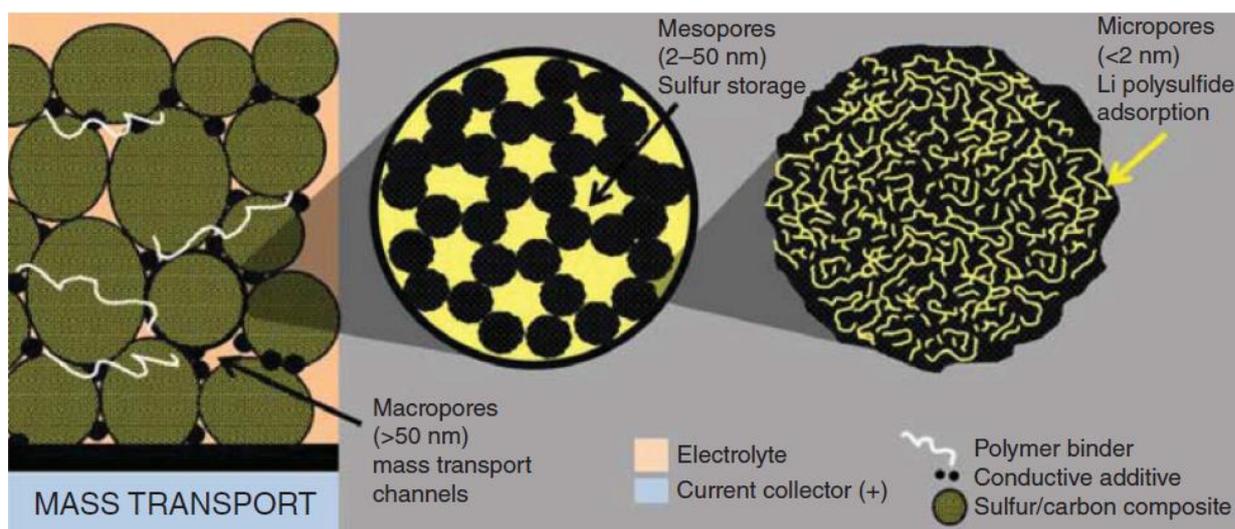


Figura 1.14: rappresentazione schematica dei componenti di un catodo in una batteria Li-S; in particolare, vengono riportate le diverse dimensioni delle varie porosità che possono essere presenti, con annesse le loro funzioni. Figura tratta da [36].

Al fine di creare dei catodi compositi con un elevato contenuto di zolfo (60-80%wt) incorporato nei pori, sono necessari materiali carboniosi con una porosità  $> 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Per raggiungere questo scopo, è necessario passare da carboni microporosi a quelli con porosità meso; le maggiori dimensioni dei pori assicurano inoltre un miglior trasporto di materia rispetto al caso microporoso, cosa che favorisce l'utilizzo del materiale attivo. Quest'ultimo però, sarà affetto parallelamente da una diminuzione in quanto la minore area superficiale comporta anche un minor numero di siti (specie se rapportati al contenuto di  $\text{S}_8$ ) in cui le reazioni elettrochimiche possono avvenire. Dal

punto di vista della ritenzione dello zolfo e dei LiPS, i pori di maggiori dimensioni risultano meno efficaci di quelli micro. I macropori invece, risultano del tutto inefficaci nella ritenzione del materiale attivo e dei polisolfuri, inoltre la loro area superficiale risulta troppo bassa per generare il reticolo di percolazione conduttivo richiesto nel catodo. Tuttavia, la loro presenza in un materiale carbonioso risulta essere utile, in quanto essi vanno a costituire dei canali che favoriscono il trasporto di materia, permettendo dunque la rimozione dei prodotti di reazione e il rinnovamento dei reagenti sulla superficie attiva.

Il binder polimerico ha la funzione di stabilizzare il catodo, favorendo l'adesione delle singole particelle di zolfo e carbonio con il collettore di corrente. Inoltre, può anche avere delle interazioni significative con i polisolfuri, favorendone la ritenzione all'interno del catodo. Alcuni tipici binder sono il PVDF, il PEO e il PVP.

### 1.3.3 Effetto Shuttle

L'effetto shuttle è un fenomeno caratteristico delle batterie Li-S operanti con elettrolita liquido; esso è causa di effetti indesiderati quali l'auto scarica della cella, una bassa efficienza coulombica, e una rapida diminuzione della capacità della batteria. Pertanto, ridurre l'entità di questo fenomeno è molto importante per implementare le prestazioni di questo tipo di dispositivi elettrochimici. L'effetto shuttle è un fenomeno che comprende aspetti diffusivi, legati a gradienti di concentrazione in fase liquida, unito a reazioni redox che coinvolgono il litio anodico, i polisolfuri e lo zolfo catodico.

Durante il processo di carica, il solfuro di litio viene ossidato, all'elettrodo solforoso, per formare polisolfuri a catena più lunga  $Li_2S_x$  ( $6 < x < 8$ ); molto velocemente dunque, la soluzione elettrolitica comprende un mix di LiPS con diversa lunghezza di catena. Quando la concentrazione di LiPS con  $6 < x < 8$  aumenta considerevolmente, grazie alla loro maggiore solubilità, essi possono diffondere attraverso l'elettrolita in direzione dell'anodo, spinti dalla forza diffusiva generata dal gradiente di concentrazione venutosi a creare tra lato catodico e anodico. Una volta giunti in prossimità del litio metallico, i polisolfuri vengono ridotti da questo secondo la reazione:



Il solfuro di litio precipita sull'anodo, andando a formare il primo layer del SEI (vedi sezione 1.3.5), mentre i polisolfuri a catena corta iniziano ad accumularsi nei pressi dell'anodo, aumentando la loro concentrazione. Di conseguenza, un altro gradiente di concentrazione viene a crearsi tra gli elettrodi, cosa che promuove la migrazione dei LiPS di ordine inferiore dal litio verso l'elettrodo di C/S (vedi Figura 1.15)

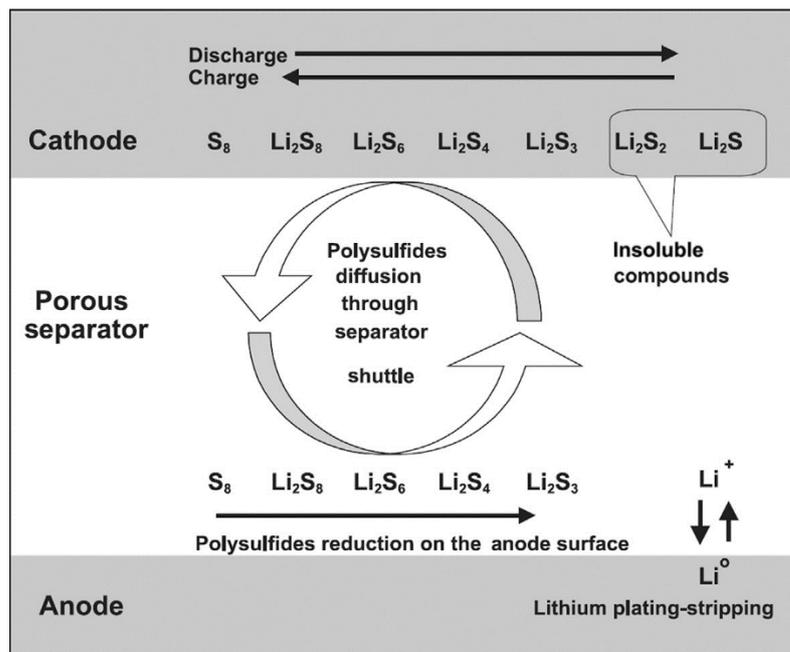


Figura 1.15: rappresentazione schematica dell'effetto shuttle, figura tratta da [40]

Quando questi polisolfuri di ordine inferiore vengono a trovarsi nei pressi del catodo, essi vengono ulteriormente ossidati a polisolfuri di ordine superiore, con susseguente liberazione di elettroni liberi. Si capisce quindi come l'effetto shuttle agisca come una reazione parassitica: esso causa un trasferimento interno di elettroni dal litio verso lo zolfo, mettendosi così in diretta concorrenza con quello che il processo di carica prevede, ovvero la migrazione di elettroni da zolfo a litio attraverso il circuito esterno.

L'effetto shuttle ha numerose ricadute negative sul funzionamento di una cella Li-S. Innanzitutto, esso può impedire la completa ricarica della batteria: se la corrente interna dovuta allo shuttle eguaglia la corrente di carica, avviene il cosiddetto fenomeno della "ricarica infinita". La Figura 1.16 risulta alquanto esplicativa riguardo a quanto appena detto. Si può notare come, al diminuire della corrente di ricarica, in presenza di effetto shuttle, la tensione a cui viene interrotta la carica (2,6 V), venga raggiunta in un tempo superiore nel caso in cui la densità di corrente è pari a  $0,4 \text{ A/m}^2$ , mentre per valori di corrente inferiori a quest'ultimo, si realizza appunto la cosiddetta "ricarica infinita": la ricarica viene interrotta per limiti di tempo e non perché si fosse raggiunta una tensione di 2,6 V. Le difficoltà nel ricaricare la batteria hanno ripercussioni anche sull'efficienza coulombica della stessa: aumentando il tempo necessario per ricaricare la cella, la charge capacity di questa subisce una diminuzione, all'aumentare del numero di cicli, inferiore rispetto a quella cui è soggetta la discharge capacity; essendo la coulombic efficiency il rapporto tra la capacità di scarica e quella di carica, si capisce come essa sia influenzata negativamente dal fenomeno dello shuttling.

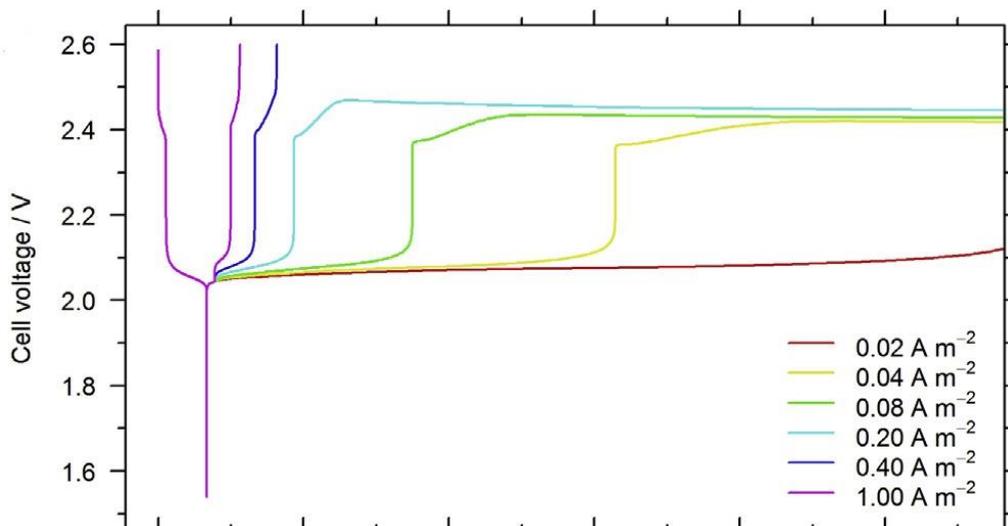


Figura 1.16: curve di carica (precedute da una scarica) a diverse densità di corrente; si può notare come per le correnti inferiori a  $0.4 \text{ A m}^{-2}$ , l'effetto shuttle provochi il fenomeno della ricarica infinita. Figura tratta da [41]

Una seconda conseguenza dell'effetto shuttle è la perdita di materiale attivo; in particolare ciò che avviene è un continuo trasporto di zolfo dal catodo all'anodo, dove i polisolfuri a catena lunga vengono in parte ridotti a ordini inferiori, e quindi torneranno poi al catodo, ma in parte essi vanno anche a formare il  $\text{Li}_2\text{S}$  (equaz. [1.15]) che invece precipita sulla superficie anodica. Questo comporta il consumo di atomi di litio e zolfo, che da materia attiva divengono inerti dal punto di vista elettrochimico. La Figura 1.17 (a) mostra come variano le frazioni volumetriche di  $\text{S}_8$  e di  $\text{Li}_2\text{S}$  all'interno del catodo di una cella Li-S durante dieci cicli di scarica e carica a corrente costante pari a  $\pm 0.5 \text{ A m}^{-2}$ . In Figura 1.17 (b) viene mostrata la variazione della frazione volumetrica di  $\text{Li}_2\text{S}$  all'anodo durante i medesimi cicli. Si può notare come, al progredire del ciclaggio, vi sia una perdita di materiale attivo al catodo dovuta al trasporto irreversibile di questo verso l'anodo, al quale si ha un parallelo aumento della frazione di  $\text{Li}_2\text{S}$ . [41]

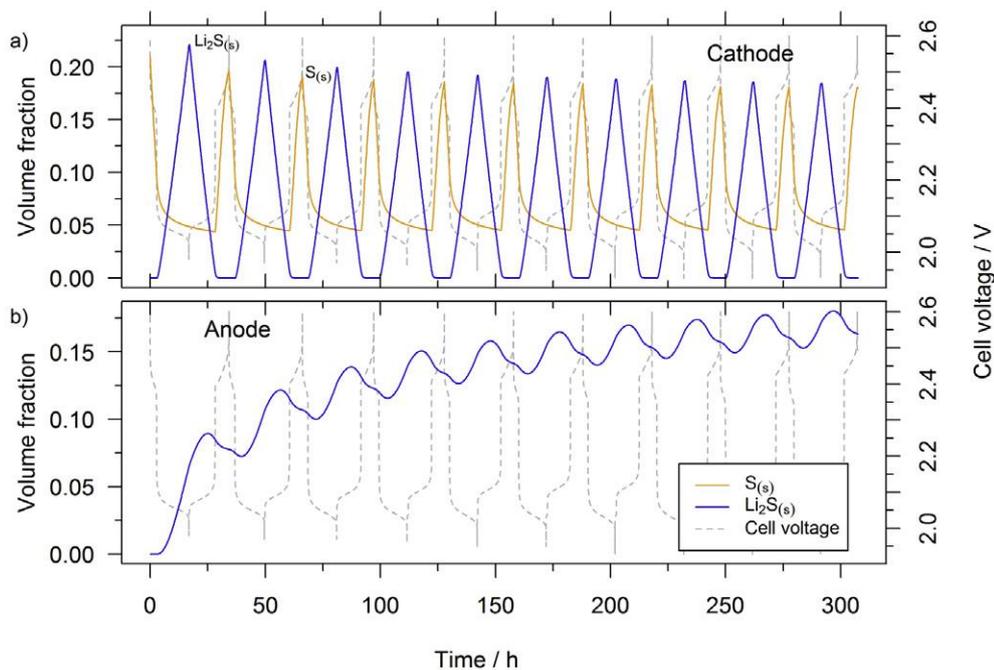


Figura 1.17: Perdita di materiale attivo dovuta all'effetto shuttle in una Li-S. Figura tratta da [41]

Due ulteriori problemi possono essere causati dall'effetto shuttle: il riscaldamento interno della cella, dovuto alla corrente parassitica, che può risultare particolarmente insidioso nel caso di grandi pacchi batteria, e l'agevolazione dell'auto scarica, cosa che rende lo stoccaggio di energia nella batteria poco efficiente. [42]

### 1.3.4 Possibili soluzioni all'effetto shuttle

Limitare l'effetto shuttle è dunque una sfida che deve essere necessariamente vinta per permettere alle batterie Li-S di sostituire le Li-Ione su ampia scala. A tal fine, sono state sviluppate due principali strategie: una si basa sul prevenire la solubilizzazione dei polisolfuri nell'elettrolita, mentre l'altra consiste nel bloccare la migrazione dei PS verso il litio metallico. La prima via viene generalmente portata avanti tramite l'introduzione di materiali funzionali, nel catodo o nell'elettrolita (ad esempio materiali carboniosi con porosità dall'architettura controllata, sali di litio e liquidi ionici). I principi di fondo su cui si basano queste soluzioni sono differenti: i materiali porosi sono usati per trattenere fisicamente i PS nel catodo, i materiali funzionali invece possono avere anche una interazione di tipo chimico con i PS, mentre l'aggiunta di sali di litio ha l'obiettivo di ridurre drasticamente la loro solubilità nell'elettrolita. La seconda strategia invece viene attuata principalmente attraverso modifiche specifiche dei separatori commerciali, interposti tra anodo e catodo al fine di evitare un cortocircuito della cella, o inserendo degli interlayer aggiuntivi che hanno il compito di bloccare l'indesiderata diffusione dei PS da lato catodico a quello anodico. [43] Tra le soluzioni investigate dalla ricerca scientifica, si possono citare:

- Utilizzo di carboni nanoporosi per impedire la formazione di PS a catena lunga
- Funzionalizzazione del catodo solforoso; seguendo questa via le possibilità indagate sono molteplici (vedi ref. [43] e [44] per approfondimenti)
- Formulazione di nuovi elettroliti per impedire la dissoluzione dei PS
- Utilizzo di elettroliti solidi polimerici, in cui la diffusione dei PS viene considerevolmente ridotta
- Impiego di interlayer di varia natura
- Funzionalizzazione dei separatori commerciali
- Metodi volti a proteggere il litio dalla reazione con i PS

Ovviamente, questi approcci presentano tutti dei vantaggi e degli svantaggi (vedi ref [43]), ma nulla vieta di utilizzare una loro combinazione per cercare di raggiungere le migliori prestazioni possibili.

Il gruppo di ricerca della US Army Research Laboratories guidato da S.S. Zhang ha dedicato grande attenzione all'effetto shuttle e dopo aver considerato varie strategie volte a limitarlo, è giunto alla conclusione che la più promettente sia quella di permettere la solubilizzazione dei PS in elettrolita, cercando poi di gestire le interazioni che questi hanno con i vari componenti della cella. [33]

Nel corso del lavoro di tesi svolto, si sono intraprese, almeno inizialmente, due delle sopracitate strategie volte a mitigare l'effetto shuttle. In particolare, l'attenzione è stata rivolta alla modifica dei separatori commerciali e allo sviluppo di membrane a base polimerica da utilizzare come interlayer.

### 1.3.5 Elettrolita

L'elettrolita è un componente essenziale nelle batterie Li-S. Oltre alle proprietà normalmente richieste in una normale batteria litio-ione (vedi sezione 1.2.1), nel caso delle Li-S bisogna anche tenere in conto la presenza dei polisolfuri (PS).

Generalmente, gli elettroliti utilizzati si basano su due gruppi di solventi: (i) carbonati organici, come il carbonato di etilene (EC) carbonato di propilene (PC); (ii) eteri come l'1,3-diossolano (DOL), 1,2-dimetossietano (DME). Il più delle volte, al fine di ottimizzare il maggior numero possibile di parametri (volatilità, viscosità, conducibilità, etc), essi possono venire accoppiati nella stessa soluzione elettrolitica. L'utilizzo dei carbonati è diminuito in modo consistente ultimamente, dal momento che è stata dimostrata la loro tendenza a reagire con i polisolfuri (in particolare, gli atomi di zolfo parzialmente caricati negativamente tendono ad attaccare i carbonati) [45] Gli eteri invece, risultano essere più stabili a contatto con i PS e soprattutto con i radicali anionici  $S_n^-$ , inoltre essi presentano una minore viscosità, cosa che favorisce la diffusione degli ioni  $Li^+$  tra catodo e anodo e una migliore impregnazione del catodo. I più utilizzati sono eteri di tipo ciclico, come il 1,3-diossolano ( $C_3H_6O_2$ , Figura 1.18 a), ed eteri lineari come il 1,2-dimetossietano ( $C_4H_{10}O_2$ , Figura 1.18 b).

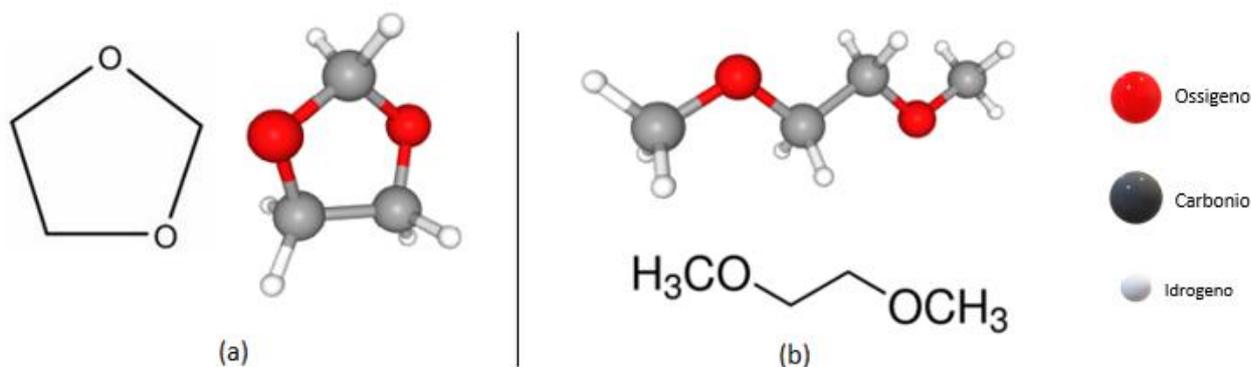


Figura 1.18: Strutture chimiche del 1,3-diossolano (DOL), a sinistra e del 1,2-dimetossietano (DME), a destra.

In particolare, il DME presenta una migliore capacità solubilizzante nei confronti dei PS, proprietà desiderabile in quanto, sebbene da una parte facilita l'effetto shuttle, dall'altra garantisce la continua rimozione dei prodotti della riduzione dello zolfo, permettendo così di sfruttare la maggior quantità possibile di materiale attivo (in caso contrario, le reazioni elettrochimiche potrebbero avvenire soltanto all'interfaccia zolfo-carbone, rendendo inattiva la parte di bulk dello zolfo); inoltre esso risulta più stabile del DOL a contatto col litio. Il DOL invece, risulta essere un miglior solvente per quel che riguarda la formazione di un SEI stabile.

Un altro componente dell'elettrolita è costituito dai sali di litio primari, come per esempio il litio bis(trifluorometansolfonil) imide ( $\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$ , LiTFSI, molto usato dal momento che presenta un buon grado di dissociazione negli eteri); essi vengono aggiunti in primo luogo per incrementare la conducibilità ionica dell'elettrolita, in secondo luogo perché uniti ai solventi eteri, riducono la formazione di dendriti all'anodo di litio. I sali tradizionalmente utilizzati nelle litioioni, come  $\text{LiPF}_6$  e  $\text{LiBF}_4$  non possono essere impiegati nelle Li-S, dal momento che comportano la formazione di idrofurano, e inoltre, data la loro natura elettrofila, se accoppiati con il DOL, possono andare ad aprirne l'anello avviandone così la polimerizzazione. [46]

Uno dei problemi principali di assemblaggio delle Li-S è stabilire il corretto rapporto tra elettrolita e zolfo. Questo perché un basso rapporto E:S permette di limitare la produzione di polisolfuri, e quindi l'effetto shuttle, ma d'altra parte comporta una viscosità elevata, cosa che inibisce il mass transfer e aumenta la resistenza interna della cella, che hanno come conseguenza una perdita di capacità. Un alto rapporto E:S invece, garantisce una maggior conducibilità ionica, e dunque permette alle reazioni elettrochimiche di avvenire più velocemente e con meno sovratensioni, ma allo stesso tempo, proprio perché favorisce un maggior utilizzo dello zolfo (Figura 1.19) durante i primi cicli, comporta una più consistente formazione di solfuro di litio isolante sul catodo, per cui le prestazioni (perdita di capacità) della cella calano in modo più marcato al procedere del ciclaggio, rispetto a quanto succeda con rapporti E:S più bassi. In generale, tale rapporto oscilla tra i 5-30  $\mu\text{l}$  di elettrolita per mg di S. [45]

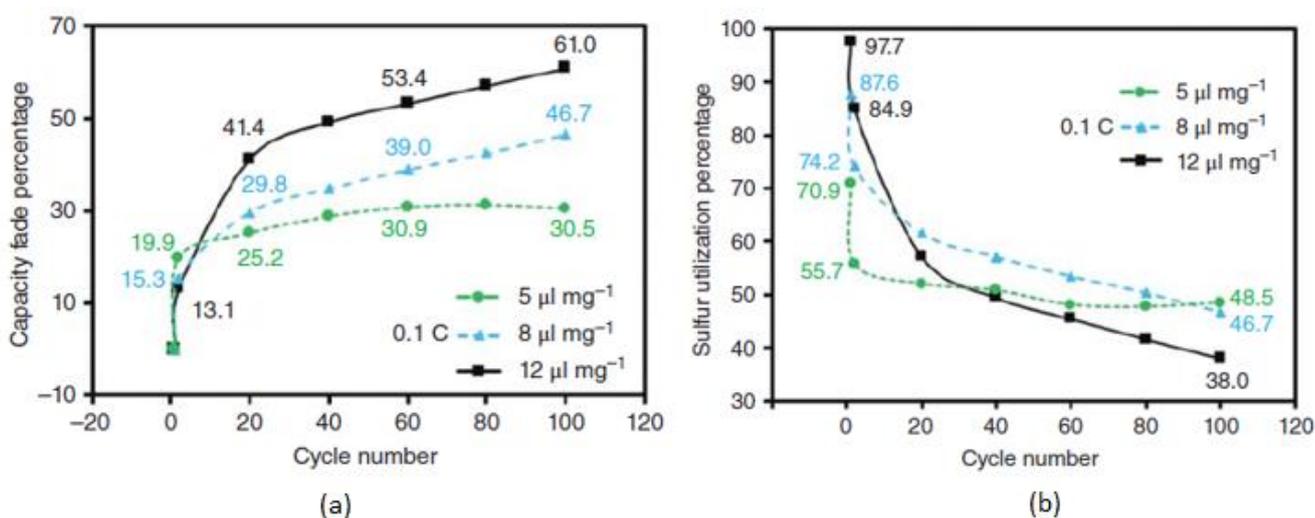


Figura 1.19: a) caduta % di capacità di una cella Li-S in funzione del numero di cicli e del rapporto E:S, b) percentuale di utilizzazione dello zolfo in funzione del numero di cicli e del rapporto E:S, figura tratta da [45] con modifiche.

A questo punto, risulta utile estendere brevemente il discorso sul SEI (Solid Electrolyte Interphase) nel caso delle batterie Li-S. Le reazioni che avvengono tra litio e i componenti dell'elettrolita formano questo layer sulla superficie dell'anodo, il quale è in grado di rallentare il procedere di queste stesse reazioni (infatti esse comportano il consumo di liti ed elettrolita, causando, per esempio un aumento di viscosità di quest'ultimo, con conseguente riduzione della sua conducibilità ionica), migliorando quindi la vita utile della cella. Un SEI ideale risulta permeabile agli ioni  $\text{Li}^+$ , di conseguenza esso permette il regolare svolgersi delle reazioni elettrochimiche primarie anodiche; tuttavia, la sua presenza può rallentare la cinetica di tali reazioni e abbassare la tensione di cella, dal momento che la sua formazione comporta un aumento della resistenza interna della stessa. Nonostante ciò, il SEI e le sue proprietà sono molto importanti per le prestazioni dell'anodo e per evitarne la degradazione (vedi sezione 1.3.6). Una struttura disordinata e porosa aiuta ad avere una buona conducibilità ionica, mentre all'aumentare dello spessore aumenta la sua resistenza interna. È stato osservato che il SEI presenta una struttura

costituita da diversi sub-layer, e la sua composizione varia gradualmente spostandosi dall'interfaccia elettrolita/SEI a quella SEI/litio. Idealmente, il SEI dovrebbe avere queste caratteristiche: stabilità chimica, conduttore di ioni  $\text{Li}^+$ , compatto e uniforme (per alleviare la crescita dendritica, vedi sezione 1.3.6), buone proprietà meccaniche ed elasticità (per mitigare le variazioni di volume dell'elettrodo durante il ciclaggio).

Al fine di incrementare le prestazioni delle batterie Li-S sono stati studiati numerosi additivi da introdurre negli elettroliti; in particolare essi vengono aggiunti col fine di modificare l'interfaccia elettrodo/elettrolita. Uno degli additivi di maggior interesse è il nitrato di litio  $\text{LiNO}_3$ : esso viene utilizzato per contrastare l'effetto shuttle e per modificare la composizione del SEI. È stato osservato in [47] che l'aggiunta di  $\text{LiNO}_3$  in una soluzione equimolare di DME e DOL sia in grado di portare alla formazione di un SEI che inibisce la reazione parassitica tra i polisolfuri e il litio anodico, riducendo molto l'effetto dello shuttling sulla curva di carica di una cella Li-S. In particolare, in assenza del  $\text{LiNO}_3$  si manifesta il fenomeno della ricarica infinita, mentre la sua presenza permette alla cella di raggiungere il valore di tensione limite in tempi ragionevoli. L'analisi del SEI formato sul litio metallico da una soluzione elettrolitica di DME e DOL con aggiunta di  $\text{LiNO}_3$ , mostra che lo strato superiore è costituito da specie inorganiche come  $\text{LiN}_x\text{O}_y$  e da specie organiche come  $\text{ROLi}$  e  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ . Al di sotto dello strato superficiale, si forma un secondo layer la cui composizione comprende  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{LiN}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_3\text{N}$ ; queste specie isolanti impediscono il continuo trasferimento di elettroni dal litio metallico verso la soluzione elettrolitica, inibendo così le reazioni parassitiche. Attraverso un'analisi di Scanning Probe Microscopy (SPM) [47], è stata indagata la morfologia del SEI formatosi in presenza del  $\text{LiNO}_3$ . La superficie del layer si presenta omogenea e prevalentemente liscia, con poche rugosità. Questo aspetto è abbastanza rilevante, in quanto una superficie omogenea garantisce una conduttività ionica del SEI uniforme, il che significa che anche la densità di corrente non varia in modo significativo da punto a punto. A sua volta, la costanza della densità di corrente favorisce una dissoluzione/deposizione uniforme di litio sulla superficie anodica, alleviando il fenomeno della crescita dendritica.

L'aggiunta del  $\text{LiNO}_3$  sembra quindi essere molto vantaggiosa, tuttavia presenta anche alcuni aspetti negativi. È stato infatti dimostrato che al di sotto di 1.8 V, il  $\text{LiNO}_3$  subisce delle reazioni di riduzione che portano alla formazione di nitriti al catodo e di ioni ossigeno  $\text{O}^{2-}$ , che possono poi attuare un attacco nucleofilo sull'anello del DOL, iniziandone la polimerizzazione. [48] Di conseguenza, questo porta al consumo del  $\text{LiNO}_3$  nel comparto catodico, non permettendo la formazione del SEI sul litio metallico. Per evitare ciò, è necessario limitare la tensione di scarica dalla cella al valore di 1.8 V, ma questo significa non sfruttare appieno la capacità del catodo solforoso in quanto, per attuare la completa conversione dello zolfo ottaedrico in  $\text{Li}_2\text{S}$ , bisognerebbe scendere fino a 1.5V. Un ulteriore limite del  $\text{LiNO}_3$  è rappresentato dal fatto che esso venga continuamente consumato per generare nuovo SEI, infatti a causa delle variazioni volumetriche del litio, il SEI subisce continue fratture che portano a contatto il metallo con l'elettrolita, innescandone così la rigenerazione che richiede nuovo  $\text{LiNO}_3$ .

### 1.3.6 Meccanismi di degradazione nelle celle Litio-Zolfo

La quantità fisica che misura la degradazione di una batteria è la sua capacità [Ah], che di fatto definisce la quantità di carica disponibile in essa; di conseguenza, la riduzione di capacità è un buon indicatore dello stato di salute di una batteria.

Per quel che riguarda il catodo, ci sono varie problematiche di diversa natura che possono affliggerne il corretto funzionamento. Una delle sfide più difficili è rappresentata dal prodotto della scarica della cella, il solfuro di litio  $\text{Li}_2\text{S}$  (in realtà sembra che, insieme al  $\text{Li}_2\text{S}$  sia presente anche il  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a fine scarica). Il  $\text{Li}_2\text{S}$  rappresenta un problema perché, data la sua insolubilità nell'elettrolita, precipita sulla superficie conduttiva del materiale carbonioso del catodo,

occludendone i pori. Il layer isolante di  $\text{Li}_2\text{S}$  rallenta significativamente la diffusione degli ioni  $\text{Li}^+$ , ostacolando dunque le reazioni elettrochimiche. Una volta che la superficie attiva è ricoperta in gran parte di solfuro di litio, la migrazione degli ioni litio è interrotta e si ha una rapida caduta di tensione verso la fine della scarica. A causa di ciò, una conversione completa dello zolfo molecolare in  $\text{Li}_2\text{S}$  è difficilmente ottenibile, anche nel caso in cui la quantità di materiale carbonioso sia elevata. Inoltre, la formazione di questo strato isolante provoca un incremento della resistenza interna della cella, cosa che a sua volta ne favorisce l'incremento di temperatura. [34] Per contrastare la formazione di questo layer isolante di  $\text{Li}_2\text{S}$ , Gerber e al. [49] hanno proposto l'utilizzo di un mediatore redox, il benzo(ghi)peryleneimide (BPI), il quale modifica il meccanismo di deposizione del solfuro di litio in modo tale che esso formi una struttura tridimensionale porosa piuttosto che uno strato bidimensionale passivante sul materiale attivo.

Un altro problema che deve essere preso in considerazione parlando del catodo è quello delle forti variazioni di volume (causate dalla successiva apertura e riformazione dello zolfo ciclico), che devono essere contrastate dal binder polimerico. Quest'ultimo deve quindi possedere una buona elasticità e stabilità nei confronti dell'elettrolita. Inoltre, il binder deve fornire un buon contatto tra il materiale attivo e il collettore di corrente, infatti l'assenza di buona adesione questi due componenti causa l'interruzione del cammino elettronico, con conseguente polarizzazione della cella.

Ulteriori meccanismi di degradazione sono presenti anche nel comparto anodico, dove l'intrinseca reattività del litio causa non poche problematiche. La principale tra queste è rappresentata dalla formazione di dendriti aghiformi che possono crescere fino ad andare a penetrare il separatore, causando così il cortocircuito della cella. La nucleazione e crescita delle dendriti è favorita da asperità e imperfezioni eventualmente presenti all'interfaccia litio/elettrolita, infatti esse agiscono come centri di accrescimento durante la deposizione del litio in fase di carica. Gireaud et al. [50] hanno osservato che anche difetti come i bordi di grano, essendo più reattivi del grano stesso, possono agire come centri preferenziali per la crescita dendritica. In generale, quanto più la densità di corrente è uniforme sulla superficie dell'anodo e quanto più la deposizione e la dissoluzione del litio darà luogo ad una struttura che si espande equamente nelle tre direzioni spaziali, risultando meno critica di dendriti aghiformi. Al contrario, una distribuzione di corrente eterogenea, causata da imperfezioni e difetti superficiali, porta ad avere dei siti in cui il plating-stripping del litio avviene in modo più consistente, creando i presupposti per la crescita di dendriti aghiformi. Ovviamente, la prima situazione è preferibile alla seconda per due ragioni: in primo luogo la perforazione del separatore è meno probabile, in secondo luogo le dendriti di tipo aghiforme possono venire rotte alla base durante il processo di estrazione degli ioni litio, generando così il "litio morto", materiale isolato inattivo che porta ad una riduzione dell'efficienza coulombica. [45] Il SEI acquisisce quindi ulteriore importanza, in quanto esso costituisce una barriera meccanica alla crescita dendritica; in particolare, un SEI ideale dovrebbe essere in grado di non criccarsi in seguito alle deformazioni dell'anodo dovute al ciclaggio. Ciò comporterebbe infatti due vantaggi significativi: in primo luogo si eviterebbe la continua reazione tra litio ed elettrolita (fenomeno indesiderabile perché comporta un aumento di viscosità che a sua volta riduce il mass transfer), in secondo luogo limiterebbe il numero di siti adatti alla nucleazione di dendriti.

## 1.4 Obiettivo della tesi

Il lavoro di tesi svolto ha come obiettivo quello di andare a verificare come l'introduzione di interlayer costituiti da membrane polimeriche modificate con degli ossidi metallici ad alta entropia ( $\text{HEO}$  o  $\text{HEMO}$ ,  $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ ), influenzi le prestazioni di una cella litio-zolfo. Sono state sperimentate e sintetizzate due diverse membrane polimeriche. La prima è costituita da  $\text{P}(\text{BMA-co-PEGDA})$  (*poly(butyl methacrylate)/poly(ethylene glycol)diacrylate*) ed è stata ottenuta tramite polimerizzazione radicalica in bulk iniziata termicamente; questo polimero

è stato scelto perché presenta una buona capacità di complessare gli ioni litio grazie alla presenza del gruppo etere e alla mobilità delle catene. La seconda invece è una membrana di Polianilina (PANI), materiale interessante poiché presenta un livello di conducibilità elettronica superiore a quelli tipici dei materiali polimerici comuni, e una discreta affinità chimica con i polisolfuri. In particolare, si è voluto verificare l'effetto che possono avere gli HEMO (High Entropy Metal Oxides), una volta additivati in tali membrane, nell'alleviare la migrazione dei polisolfuri dal catodo all'anodo durante il ciclaggio di una cella Li-S. Infatti, grazie alla loro natura polare, e alla presenza di vari metalli, gli ossidi dovrebbero avere una buona interazione chimica con i PS, effettuando quindi un'azione di ritenzione di questi nel comparto catodico.

Si sono effettuate diverse prove di caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica, al fine di valutare i risultati delle sintesi effettuate ed individuare quale membrana potesse fornire le migliori prestazioni, e in base ai risultati ottenuti si è proseguito il lavoro solo su una di queste (ovvero quella con matrice polimerica a base di BMA-co-PEGDA). Si sono testate due diverse quantità di additivo nella membrana scelta, per capire la sua influenza sulle proprietà dell'interlayer polimerico.

Le analisi di caratterizzazione chimico fisica (FESEM, FTIR, TGA e XRD) delle membrane mostrano come la presenza degli HEO all'interno della matrice polimerica non ne inibisca la polimerizzazione; inoltre l'additivo inorganico riduce significativamente la cristallinità del copolimero, facilitando il trasporto di ioni  $\text{Li}^+$  al suo interno. L'analisi XRD evidenzia come gli HEMO presentino effettivamente una struttura monofasica CFC (sia per gli ossidi ottenuti tramite flame pyrolysis, forniti dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Pavia, sia per quelli sintetizzati mediante forno a microonde nei laboratori del Politecnico di Torino). Le analisi FESEM mostrano una buona distribuzione dell'additivo inorganico all'interno della matrice polimerica. La caratterizzazione elettrochimica ha messo in evidenza dei valori di conducibilità ionica delle membrane ottenute in linea con i valori dei tipici elettroliti polimerici. Le celle assemblate (coin cell 2032) contenenti le membrane ibride sono state utilizzate per condurre prove di voltammetria ciclica, la quali hanno fornito informazioni sull'effetto che gli HEMO hanno sulle reazioni che avvengono all'interno delle celle. È stato condotto anche un test di Tafel per valutare l'eventuale effetto catalitico degli ossidi ad alta entropia. Sono infine state effettuate delle ciclazioni galvanostatiche, per testare le membrane prodotte in una cella reale e come queste modificano le prestazioni delle celle così ottenute.

## 2. Materiali di interesse

### 2.1 Polianilina

La polianilina (PANI) è un polimero che negli ultimi anni ha suscitato un grande interesse a livello scientifico e di ricerca, questo perché presenta numerose caratteristiche che la rendono un materiale attraente per diverse applicazioni. In primo luogo, essa appartiene ad un gruppo di polimeri particolari, detti polimeri conduttori: questo tipo di materiali infatti, a differenza della maggior parte dei polimeri “tradizionali”, presentano una conducibilità elettronica che spazia tra i  $10^{-6}$  e  $10^2 \text{ Scm}^{-1}$  a seconda della struttura in cui si presentano. Oltre alla PANI, questa famiglia di polimeri comprende il poliacetilene (PA), il polipirrolo (PPy) e il politiofene (PT). In secondo luogo, è possibile sintetizzarla in molti modi differenti, e a seconda delle condizioni di sintesi si può avere un buon controllo sulla microstruttura finale del materiale prodotto. Inoltre, la produzione di questo polimero risulta essere più semplice ed economica (i reagenti non presentano costi eccessivi), se comparata a quella degli altri polimeri conduttori. In terzo luogo, la PANI presenta una elevata stabilità chimica, che le permette di mantenere la sua struttura invariata in condizioni ambiente standard [51]. Infine, la sua capacità di subire il processo di dopaggio e de-dopaggio (in realtà è una forma di protonazione/de-protonazione) le conferisce la possibilità di incrementare significativamente la propria conducibilità elettronica. [52]

#### 2.1.1 Struttura e forme molecolari

Sebbene la PANI sia un omopolimero, la sua struttura molecolare può contenere benzenoidi o chinoidi oppure entrambi in diversi rapporti. Essa può esistere in diversi stati di ossidazione. Lo stato completamente ridotto è detto leucoemeraldina (bianco-giallastro) ed è costituito da benzenoidi (B) legati tra loro da un gruppo amminico secondario; lo stato totalmente ossidato, la pernigranilina (violetta), è costituito da chinoidi (Q) alternati a benzenoidi da atomi di azoto, ai quali non è legato alcun atomo di idrogeno. (Figura 2.1)

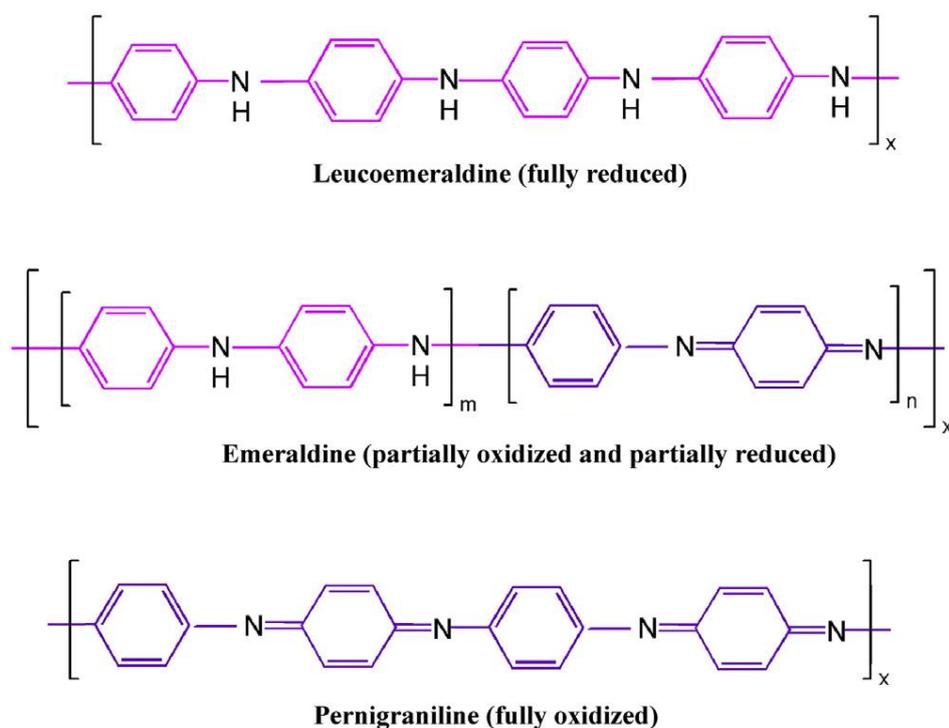


Figura 2.1: diverse formule di struttura della PANI, a seconda dello stato di ossidazione

Lo stato parzialmente ossidato/ridotto è costituito in parte da benzenoidi, in parte da chinoidi, ed è detto emeraldina (colore blu scuro). Lo stato di ossidazione della PANI dipende

dalla proporzione di m ed n presenti. Tale rapporto, m:n, dovrebbe essere idealmente 1:0 per la leucomeraldina, 0:1 per la pernigranilina e 1:1 per l'emeraldina. Tutte e tre le formule di struttura della PANI finora presentate esibiscono una natura isolante. La specie conduttiva di PANI si ottiene dall'emeraldina, di conseguenza si cerca sempre di ottenere un rapporto tra benzenoidi e chinoidi vicino all'unità, al fine di conseguire tale forma molecolare. La proporzione tra Q e B può essere indagata attraverso il rapporto delle intensità dei picchi del B e del Q in un'analisi FTIR, in cui il picco del B cade a numeri d'onda  $\approx 1460 \text{ cm}^{-1}$ , mentre quello dei Q cade a  $\approx 1560 \text{ cm}^{-1}$ . [53]

Le formule di struttura della pernigranilina e dell'emeraldina rappresentate in Figura 2.1 sono in realtà delle forme "base", in quanto i gruppi nitrogeni non sono protonati. La protonazione dei gruppi imminici e amminici avviene attraverso equilibri acido-base ed essa provoca la transizione delle molecole di PANI dal loro stato "base" a quello di "sale". La pernigranilina protonata è un importante intermedio della polimerizzazione, ma non va confusa (per via del colore blu) con la forma base dell'emeraldina. Il sale protonato di emeraldina è infine la specie di maggior interesse, in quanto è l'unica che presenta una buona conducibilità elettronica. La transizione da emeraldina base (EB) al suo sale (ES) può generare due diverse formule molecolari protonate, a seconda che la protonazione avvenga sull'azoto amminico (Figura 2.2 A) o imminico (Figura 2.2 B). [54]

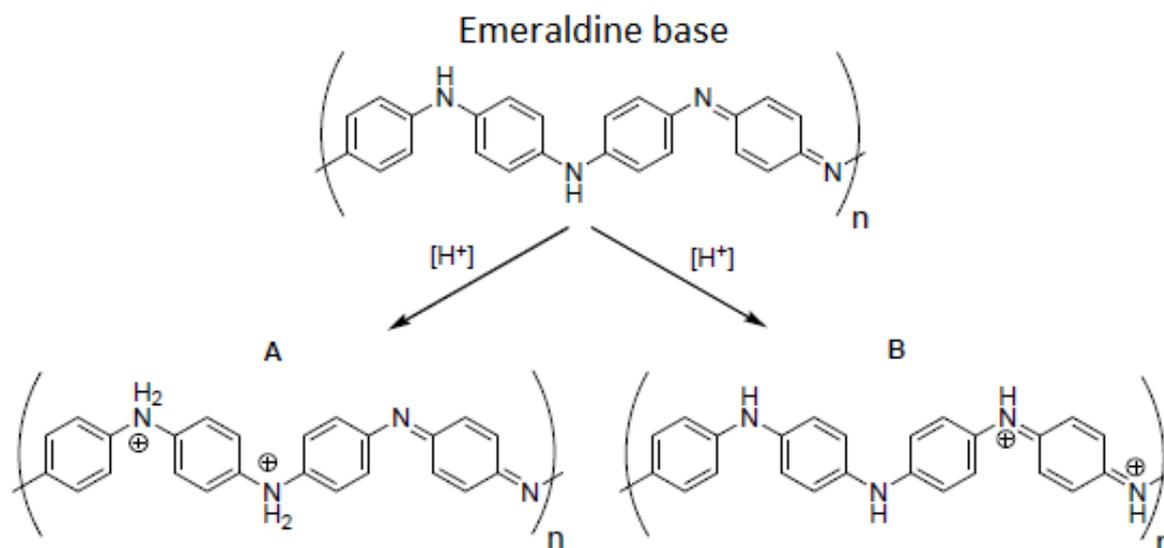


Figura 2.2: A) protonazione dell'azoto amminico e B) protonazione dell'azoto imminico; entrambe le specie sono comunque sale di emeraldina, forma conduttiva della PANI. Figura tratta da [54]

La PANI sintetizzata mediante la polimerizzazione ossidativa (vedere sezione 2.1.4) presenta, almeno a livello teorico, una struttura molto regolare considerando che la reazione di sintesi viene realizzata senza un catalizzatore specifico. Questa capacità del polimero di "assemblarsi" in modo uniforme deriva dal meccanismo di formazione delle catene, il quale prevede che la struttura porti avanti la propria crescita mediante accoppiamenti testa-coda. Le catene così generate possono interagire tra loro tramite legami a idrogeno, portando così il polimero ad esibire un certo grado di cristallinità. [55] Questa struttura molto regolare costituita da catene molto lunghe e prive di ramificazioni è in realtà un modello ideale, infatti la gran parte dei polimeri conduttori presenta degli oligomeri costituiti da circa 8-50 monomeri nella direzione di orientazione delle catene, con presenza di numerose ramificazioni e centri ossidati (ad esempio, gruppi carbonilici). Le differenze tra polimero ideale e reale sono in genere molto superiori a quelle che si possono notare per i polimeri convenzionali. D'altra parte, la necessità di avere una struttura con un elevato grado di uniformità non è di primaria importanza, dal momento che le

proprietà più interessanti dei polimeri conduttori si ottengono già a partire da oligomeri costituiti da 8-9 unità monomeriche. [56]

### 2.1.2 Proprietà della PANI

La PANI, così come tutti i polimeri conduttori, presenta una buona conducibilità elettrica grazie al sistema di elettroni  $\pi$  delocalizzati lungo le loro catene polimeriche principali. Il modello elettronico con cui si spiega questa loro peculiarità è simile a quello adottato per i materiali inorganici semiconduttori. In particolare, la sovrapposizione degli orbitali p provoca la formazione di stati  $\pi$  delocalizzati lungo la catena polimerica che, all'aumentare del numero di doppi legami coniugati, vanno a introdurre nuovi livelli energetici nella struttura a bande elettroniche, come si può vedere in Figura 2.3 Questa modifica prevede la riduzione dell'energy gap da un valore tipico dei polimeri convenzionali ( $\approx 8$  eV per il PE), ad uno decisamente più basso (1-3 eV).

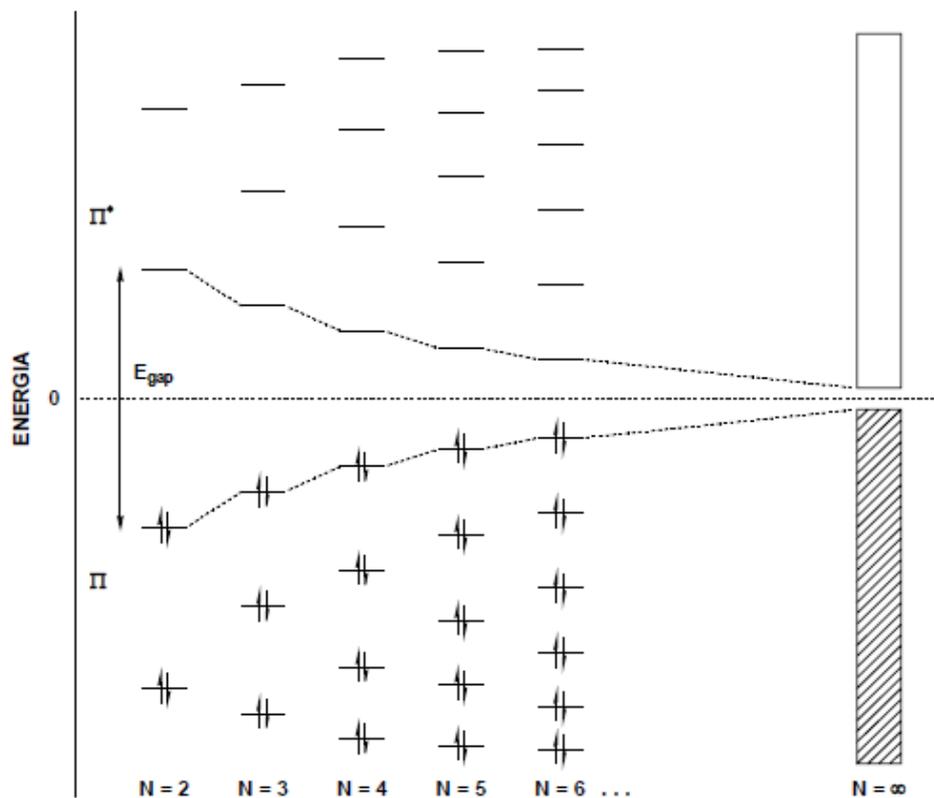


Figura 2.3: Evoluzione della struttura elettronica di un polimero conduttivo all'aumentare del numero di doppi legami coniugati, figura tratta da [57]

Tuttavia, questo non basta a spiegare gli elevati valori di conducibilità che i polimeri conduttori possono esibire. Per raggiungere livelli nell'ordine delle decine/centinaia di  $\text{Scm}^{-1}$ , è necessario infatti il "drogaggio" del polimero. Il termine non ha la stessa accezione utilizzata nel doping dei semiconduttori inorganici, nei quali vengono introdotte piccole quantità di specie chimiche differenti all'interno del reticolo cristallino, con conseguente immissione di elettroni o generazione di lacune. In questo caso infatti, il drogaggio avviene tramite l'estrazione/introduzione di elettroni nella struttura del polimero da parte di specie chimiche presenti nella soluzione di sintesi, ma queste non reagiscono chimicamente né formano legami con esso. Piuttosto, queste specie dopanti rimangono in prossimità della catena polimerica dopo aver estratto/fornito gli elettroni come contro-cariche. Esistono due tipi di dopanti: i p-type e gli n-type. I primi agiscono in modo equivalente ad una protonazione della emeraldina base, mentre i secondi ad un'ossidazione della leucomeraldina, come mostrato in Figura 2.4.

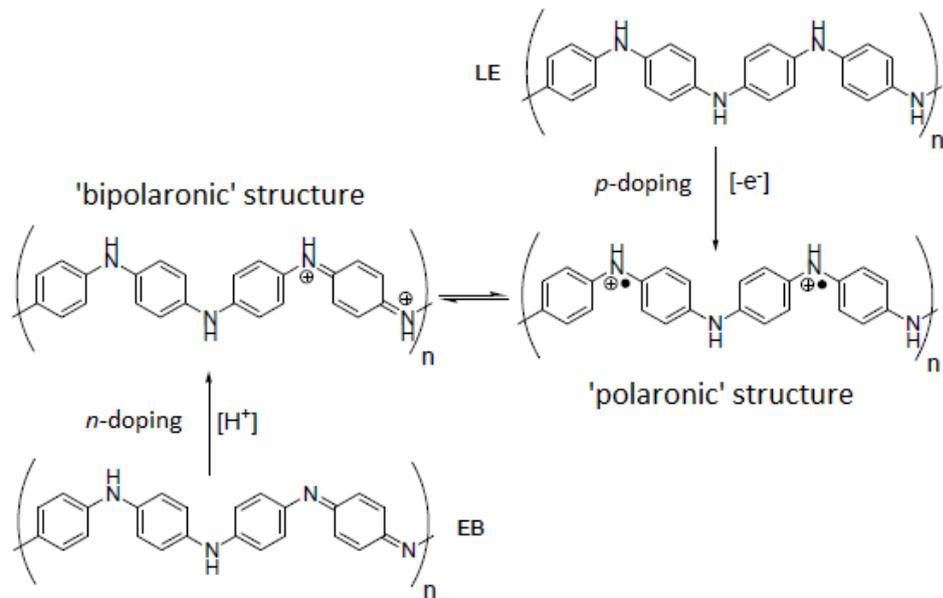


Figura 2.4: processo di ossidazione della leucomeraldina ( $p$ -doping) e di protonazione della emeraldina base, figura tratta da [54]

Quando al sistema polimerico viene immesso o rimosso un elettrone mediante drogaggio, si viene a formare un'entità definita polarone, il quale non è altro che un radicale catione (in realtà può assumere anche carica negativa, ma in questo contesto il catione risulta il caso dominante) con spin  $\frac{1}{2}$  associato ad una deformazione locale della struttura del polimero. In altre parole, il sistema polimerico "risponde" all'estrazione dell'elettrone, e alla carica che si viene a creare in seguito a tale evento, con una modifica strutturale atta a stabilizzare la carica stessa. Tale distorsione del polimero nei pressi della carica consta in una modifica geometrica della struttura in seguito alla continua commutazione tra legami singoli C-C e doppi C=C di una zona adiacente della catena. Dal punto di vista della struttura elettronica a bande, questo riarrangiamento dovuto all'introduzione di un radicale-catione si manifesta attraverso l'introduzione di nuovi stati energetici localizzati in modo simmetrico rispetto al livello di Fermi, con l'HOMO innalzato di una quantità  $\Delta E$  rispetto alla banda di valenza (Figura 2.5). Se si effettua una seconda protonazione/rimozione di  $e^-$ , questa genera un secondo catione all'interno della struttura polimerica. In particolare, l'elettrone può venire rimosso o da un sito neutro della catena (non deformato e relativamente lontano dalla prima carica) o dal polarone precedentemente formato. Il primo caso porta alla formazione di un secondo polarone, con l'introduzione di due nuovi livelli energetici simmetrici; il secondo caso porta alla generazione di un dicatione, con due cariche positive accoppiate mediante la distorsione della struttura polimerica. Questa entità a doppia carica viene definita bipolarone, il quale non presenta numero di spin e comporta l'inserimento di due livelli energetici di legame e antilegame simmetrici rispetto all'energy gap. Poiché il  $\Delta E_{\text{Bipol}} > \Delta E_{\text{Pol}}$ , l'energia di ionizzazione richiesta per la formazione di un bipolarone è inferiore a quella richiesta per la formazione di due polaroni, per cui la prima situazione è energeticamente favorita sulla seconda. [56] Aumentando il drogaggio aumentano sia il numero di livelli presenti all'interno dell'energy gap, favorendo il passaggio di  $e^-$  da BV a BC, sia la quantità di entità polaroniche/bipolaroniche, il cui moto lungo le catene favorisce il trasporto di carica. In realtà queste entità sono piuttosto localizzate (a causa della deformazione strutturale del polimero e della presenza del contro-ione associato della specie dopante, che le stabilizzano), per cui esse possono fungere da portatori di carica nel range di circa 8/9 unità monomeriche.

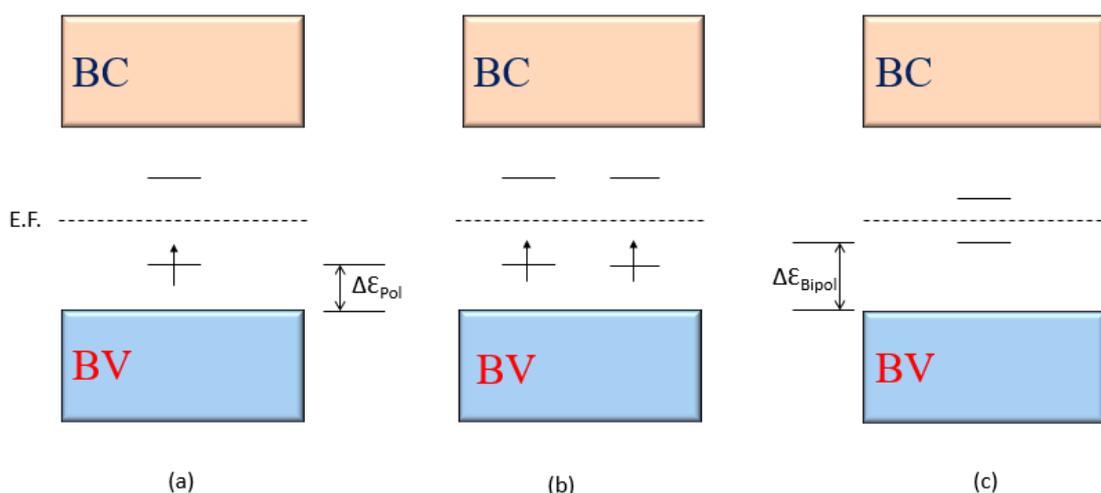


Figura 2.5: rappresentazione della struttura a bande di un CP in cui sono presenti (a) un polarone, (b) due polaroni, (c) un bipolarone.

Il meccanismo di conduzione nei CPs risulta quindi essere piuttosto complicato e attribuibile a più contributi in parallelo. Nello specifico, all'interno delle singole catene, grazie alla delocalizzazione fornita dai legami coniugati e alla presenza di polaroni/bipolaroni, si ha una elevata conducibilità 1D, che però viene meno nel momento in cui il cammino elettronico deve passare ad un livello inter-catena. La trasmissione dei portatori di carica può essere spiegata quindi attraverso il meccanismo di hopping, secondo il quale gli elettroni sono in grado di saltare da uno stato energetico localizzato ad un altro (quindi da una molecola all'altra), superando il potenziale coulombiano tra questi, grazie all'energia termica (o, a bassa temperatura, per effetto tunnel). Appare chiaro come questo secondo meccanismo sia il collo di bottiglia del trasporto elettronico, e di come questo dipenda conseguentemente, dalla morfologia del polimero e dall'uniformità con cui vien effettuato il dopaggio (una sua disomogeneità può portare alla formazione di isole non conduttive) [56]

La PANI può presentarsi sotto diversi aspetti morfologici, a seconda delle condizioni di acidità in cui è stata sintetizzata: se il pH è molto basso, la morfologia ottenuta sarà in prevalenza globulare, in condizioni di lieve acidità si ottengono nanofibre, in ambiente neutro vengono ottenuti nanotubi. [55]

In generale, la PANI viene ottenuta sotto forma di polvere, cosa che ne limita l'utilizzo a livello di additivo o al più di coating; le polveri possono venire anche compattate in pellet se necessario, ma questi presentano scarse proprietà meccaniche.

Dal punto di vista chimico, la PANI presenta una elevata stabilità nei confronti sia di soluzioni acide che basiche, ma anche una scarsa solubilità in gran parte dei solventi organici, cosa che ne limita la processabilità per diverse applicazioni [53]

### 2.1.3 Utilizzo della PANI nelle Li-S

Le proprietà che rendono attrattiva la PANI nel campo delle batterie Li-S sono principalmente la sua conducibilità elettronica, la sua stabilità chimica e la presenza nella sua struttura di eteroatomi; non da ultima bisogna considerare la natura polimerica che conferisce la flessibilità alla struttura. In particolare, queste caratteristiche la rendono un materiale interessante per essere utilizzato negli elettrodi solforosi. La buona conducibilità facilita lo sfruttamento del materiale attivo di per sé isolante ( $S_8$ ), la stabilità chimica le permette di rimanere sostanzialmente inalterata all'interno dell'ambiente della batteria, mentre la relativa elasticità permette di alleviare le variazioni volumetriche del catodo di zolfo durante il cycling. Per quel che riguarda la natura chimica della PANI, questa presenta un significativo vantaggio rispetto a quella dei materiali

carboniosi tipicamente utilizzati come materiali catodici. Questi infatti, esibiscono nelle loro strutture quasi sempre dei legami C-C apolari, i quali non hanno una grande affinità con i polisolfuri, che invece sono caratterizzati da una natura polare. Di conseguenza, la capacità di ritenzione dei PS da parte di questi materiali carboniosi è di tipo strettamente fisico. Molti sforzi sono stati fatti per strutturare questi ultimi in modo tale da ottenere delle architetture 3D, tra cui nanotubi [58] e sfere porose cave come host per lo zolfo [59], in grado di trattenere i polisolfuri nel catodo, ma i risultati ottenuti evidenziano la necessità di avvalersi di un confinamento di tipo chimico. La differenza tra adsorbimento fisico e chimico risiede nella forza delle interazioni che si sviluppano tra le specie coinvolte. In quello fisico, le forze in gioco tra materiali carboniosi e i polisolfuri sono essenzialmente forze di Van der Waals, che sono tipicamente interazioni molto deboli. L'adsorbimento chimico invece, prevede che si formi un legame chimico tra le specie interessate; chiaramente in questo secondo caso, l'energia di legame (binding energy) risulta essere decisamente superiore e quindi in grado di trattenere i polisolfuri. Va sottolineato il fatto che la formazione di un legame chimico nell'adsorbimento chimico, rende importante l'area superficiale del materiale che funge da "ancorante": all'aumentare di questa, aumenta il numero di siti disponibili per interagire con la specie che si vuole immobilizzare. [60] La buona interazione chimica che esiste tra la PANI e i polisolfuri è stata provata da numerosi studi [61] [62] [60], in cui emerge come la binding energy tra i gruppi amminici e imminici sia tra le più alte previste (insieme a quella tra il litio e l'ossigeno del gruppo estere), e circa pari al quadruplo del valore di energia di legame che esiste tra i polisolfuri e un carbonio appartenente ad una catena alchilica ( $\approx 1,2$  eV vs  $\approx 0,3$ eV). In Figura 2.6: viene illustrata la configurazione assunta da due  $\text{Li}_2\text{S}_2$  che si legano ai gruppi nitrogeni presenti su una catena di PANI.

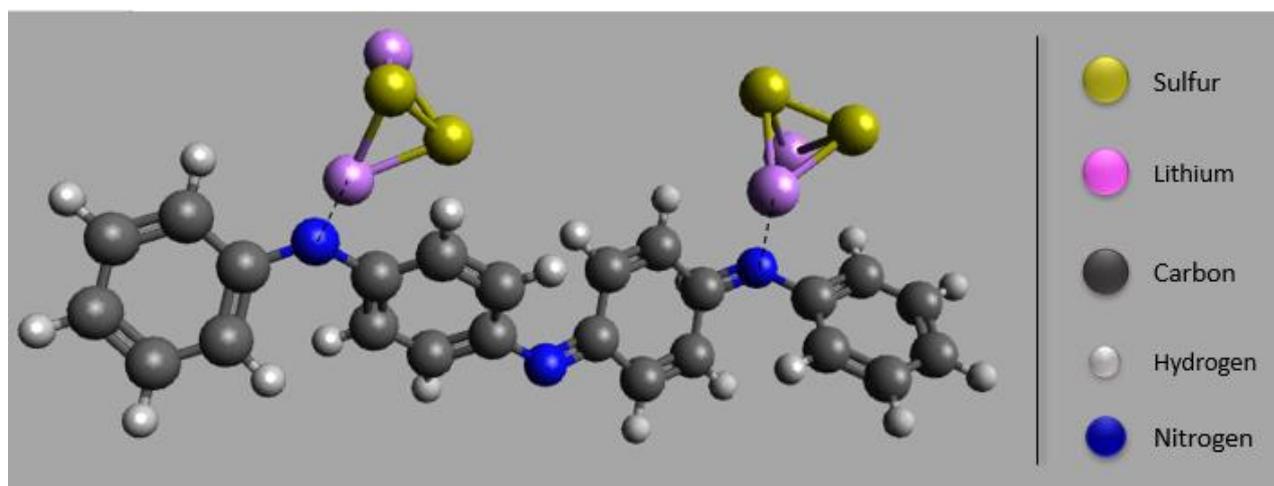


Figura 2.6: rappresentazione delle interazioni che esistono tra due molecole di  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e una catena di PANI.

#### 2.1.4 Sintesi della PANI

I metodi per preparare la polianilina sono molteplici (vedi ref. [53] per approfondire), in questo paragrafo si dà una breve spiegazione del metodo di sintesi utilizzato nel corso del lavoro di tesi, ovvero la polimerizzazione ossidativa.

Prima di proseguire è però necessaria una premessa: nonostante la preparazione della PANI sia semplice dal punto di vista tecnico sperimentale, il meccanismo di ossidazione dell'anilina è costituito da un intreccio di reazioni consecutive che sono ancora ben lungi dall'essere spiegate in modo univoco; inoltre la sintesi della PANI dipende fortemente dalle condizioni di reazione (pH della soluzione, concentrazioni dei reagenti e loro rapporti, natura dell'acido di protonazione etc) le quali influenzano le proprietà e la morfologia del prodotto finale. È altresì da sottolineare il fatto che a parità di condizioni iniziali, la sintesi risulta essere ben riproducibile. [63]

La polimerizzazione ossidativa dell'anilina segue un meccanismo di reazione a catena; la crescita delle macromolecole procede tramite l'aggiunta di una molecola monomericamente di anilina sul sito attivo presente al fondo delle catene. Il profilo cinetico del meccanismo di reazione mette in evidenza il fatto che il meccanismo sia diviso in un primo stadio "lento", chiamato periodo di induzione, dove vengono formati prodotti a basso peso molecolare, seguito da uno stadio in cui avviene una rapida crescita delle catene polimeriche, di natura endotermica.

La formazione di catene polimeriche inizia con l'ossidazione delle molecole di anilina da parte di una specie ossidante; il risultato di questa ossidazione è un catione anilino o nitrenio. Il passaggio successivo è una sostituzione elettrofila aromatica da parte di questi cationi su una molecola di anilina, evento che porta alla formazione di un dimero di anilina, come mostrato in Figura 2.7. (si formano prevalentemente orto-semidina e para-semidina a causa dell'aumento di densità elettronica in queste posizioni dovuto alla presenza del gruppo amminico).

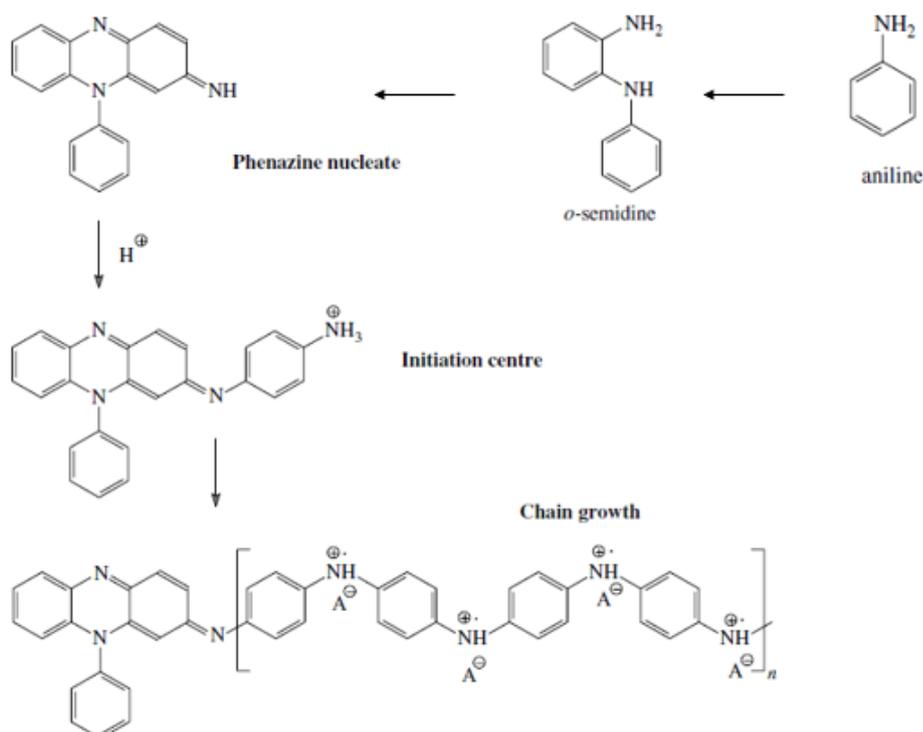


Figura 2.7: rappresentazione del meccanismo di ossidazione dell'anilina che porta alla formazione della PANI in ambiente fortemente acido. Figura tratta da [63] con modifiche.

Il successivo step di ossidazione consiste nella ciclizzazione intramolecolare di questi oligomeri, ottenendo come risultato la formazione del trimero fenazina eterociclica, energeticamente favorita dalla presenza nella sua struttura di un anello aromatico. Con la formazione di questi trimeri di fenazina si conclude il cosiddetto periodo di "induzione" della reazione di polimerizzazione; in particolare, è stato confermato da prove sperimentali che questi oligomeri eterociclici fungono da centri di iniziazione per la crescita delle catene polimeriche durante il successivo step della reazione, così come mostrato in Figura 2.7. [63]

Come già accennato, il pH della soluzione influenza grandemente la reazione di polimerizzazione. La ragione di ciò è dovuta al fatto che i vari gruppi amminici e imminici dei monomeri, oligomeri e delle catene in fasi di crescita, vengono protonati a diversi valori di pH ed esibiscono chiaramente una diversa reattività se presenti allo stato protonato o meno, portando quindi a prodotti finali differenti. La forma conduttrice del polimero viene ottenuta solo nel caso in cui l'ambiente di reazione iniziale sia fortemente acido ( $\text{pH} < 2.5$ ), pertanto in questa tesi si è operato nel rispetto di tale condizione.

Se il pH è inferiore a 2.5, tutti i gruppi amminici primari e i gruppi imminici vengono protonati. Nella fase di induzione, la soluzione si presenta di colore blu scuro, dovuto alla presenza delle semidine ossidate; durante lo step di ciclizzazione degli oligomeri per formare le fenazine, la soluzione assume un colore viola-metallico e all'interfaccia aria-soluzione si genera un sottile film polimerico. La reazione di crescita delle catene prosegue dunque attraverso sostituzioni *para* da parte di cationi anilinio sul sito attivo della catena, come mostrato in Figura 2.7. Durante la polimerizzazione, il grado di ossidazione delle catene in fase di crescita è elevato e corrisponde alla struttura della pernigranilina protonata (che fa assumere alla soluzione una colorazione blu scuro), così come mostrato in Figura 2.8. Tale struttura comporta il fatto che un grande numero di gruppi imminici siano portatori di una carica positiva, cosa che aumenta l'energia libera del sistema a causa della mutua repulsione esistente tra le cariche. La catena polimerica ha la possibilità di ridurre tale energia delocalizzando la carica lungo il sistema di legami coniugati tipici della struttura della PANI. Questa delocalizzazione può avere luogo quando le catene polimeriche presentano una configurazione piatta, realizzabile mediante un'alternanza di anelli benzenoidi e gruppi amminici; ciò significa, di fatto, passare dalla struttura della pernigranilina a quella dell'emeraldina. In questa configurazione, le macromolecole esibiscono la massima delocalizzazione della carica. Questa transizione da pernigranilina a emeraldina avviene nell'ultimo stadio della polimerizzazione, e ad essa è associato un cambio di colore da blu a verde scuro.

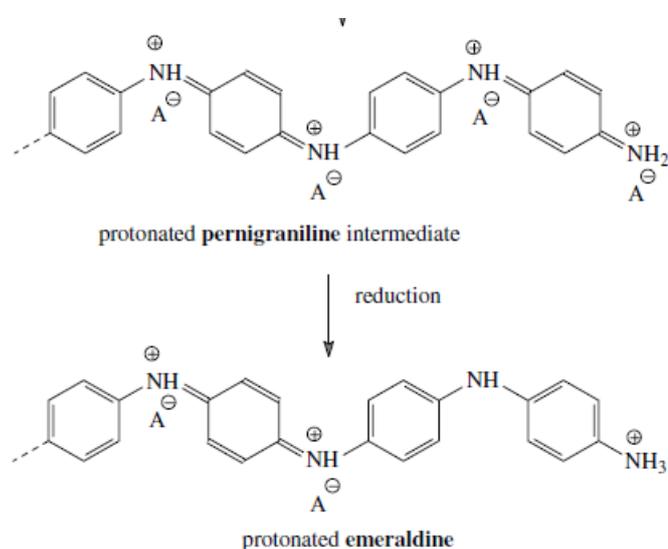


Figura 2.8: ultimo step del processo di polimerizzazione dell'anilina; la pernigranilina viene ridotta dall'anilina in eccesso alla forma verde scuro di emeraldina; Figura tratta da [77].

## 2.2 BMA10PEGDA

I materiali polimerici trovano applicazioni nei dispositivi elettrochimici principalmente sotto forma di binder, presenti all'interno del catodo, e come elettroliti in sostituzione ai classici elettroliti organici liquidi.

### 2.2.1 Elettroliti polimerici

Gli elettroliti polimerici possono essere classificati in questo modo:

- Elettroliti polimerici solidi (Solid Polymer Electrolyte, SPE)
- Elettroliti polimerici compositi (Composite Polymer Electrolytes, CPE)
- Gel Polymer Electrolytes (GPE)

Gli SPE sono polimeri che fungono sia da solventi per dissolvere i sali di litio, sia da matrici preposte a fornire le proprietà meccaniche necessarie per garantire la processabilità dell'elettrolita. I GPE, che vengono anche chiamati elettroliti liquidi polimerici, sono costituiti da gel polimerici dove il polimero viene impregnato di una soluzione liquida di elettrolita e ha la funzione di garantire la stabilità meccanica del sistema. In un elettrolita composito vengono aggiunti al polimero dei filler con elevata area superficiale, tipicamente di carattere inorganico come  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$ . Questi sistemi organici-inorganici possono essere sia del tipo SPE che GPE. [64]. I principali vantaggi che presentano gli elettroliti polimerici sono di seguito elencati:

- Un'ottima processabilità e flessibilità, fattori che rendono disponibili dei design di cella più sottili e di varie geometrie, che a loro volta possono influenzare positivamente la densità di energia raggiungibile.
- Un maggior grado di sicurezza dato dall'assenza (nel caso degli SPE) di solventi organici infiammabili e dalla maggior stabilità delle macromolecole polimeriche nei confronti del litio
- Essi sono in grado di prevenire, almeno in parte, alla crescita delle dendriti di litio durante il cycling
- Buona stabilità dimensionale

La mobilità degli ioni di litio all'interno di un sistema polimerico è intimamente legata al rilassamento locale delle macromolecole, il quale può essere modificato agendo sull'architettura del polimero o inserendo dei plasticizzanti liquidi (costituiti da piccole molecole quali il propilene carbonato, PC e etilene carbonato EC) che di fatto fanno passare il polimero da uno stato solido ad uno gelificato. In questo stato i moti dei segmenti di catena sono facilitati, cosa che permette agli ioni di litio di muoversi con più libertà. Quest'ultima proprietà del polimero è strettamente legata alla sua temperatura di transizione vetrosa, al di sopra della quale il materiale plastico presenta valori di conducibilità ionica decisamente più elevati dovuti alla presenza di moti molecolari traslazionali e rotazionali. Idealmente, un polimero preposto ad espletare la funzione di elettrolita in una cella dovrebbe avere una  $T_g$  sufficientemente elevata da garantire le proprietà meccaniche di un solido, ma anche abbastanza bassa da preservare la mobilità molecolare necessaria per facilitare il passaggio degli ioni di litio. [64]

Il primo polimero ad essere usato come SPE è stato il PEO (polietilenossido) in cui viene generalmente dissolto un sale di litio come  $LiClO_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiN(SO_2CF_3)_2$ . In questo caso gli ioni  $Li^+$  vengono complessati dagli ossigeni del gruppo etere presenti sulla catena del PEO (fig), dunque la loro mobilità è fortemente influenzata dai moti dei segmenti di catena. [65]

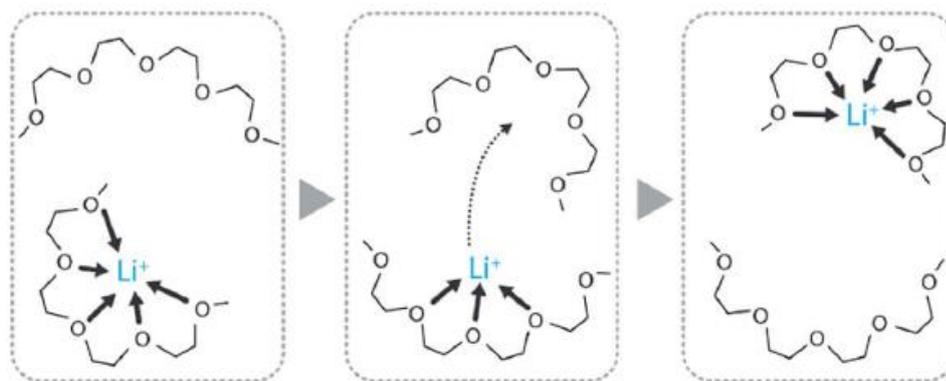


Figura 2.9: meccanismo attraverso cui gli ioni di litio vengono complessati dagli ossigeni dei gruppi eteri, figura tratta da [65]

Gli elettroliti SPE basati sul PEO sono molto attrattivi in quanto essi presentano una buona stabilità a contatto con il litio metallico; tuttavia, essi presentano modesti valori di conducibilità ionica a temperatura ambiente (circa  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ), che diviene accettabile soltanto al di sopra della  $T_g$  del polimero ( $\approx 60^\circ\text{C}$ ), per cui si raggiungono i  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ . Le possibili soluzioni investigate dalla ricerca scientifica al fine di raggiungere valori di conducibilità superiori sono rivolte verso l'introduzione di additivi di tipo ceramico e di plasticizzanti liquidi. È ormai cosa nota che piccole particelle di materiale inorganico sono in grado di andare ad ostacolare la cristallizzazione del polimero, fattore che determina una migliore mobilità per gli ioni  $\text{Li}^+$ , inoltre essi possono aumentare la stabilità del polimero nei confronti del litio e le proprietà meccaniche del materiale plastico. Il massimo incremento di conducibilità è previsto con un'aggiunta del 10%wt di particelle ceramiche. [66] I plasticizzanti liquidi, facendo passare il polimero ad uno stato gelificato, apportano un significativo incremento di conducibilità rispetto agli SPEs, ma allo stesso tempo ne riducono le proprietà meccaniche e la sicurezza della cella. Per ovviare al problema della riduzione della stabilità meccanica del gel polimerico, si possono intraprendere due strade: la prima è quella di utilizzare additivi di tipo ceramico, la seconda è quella di provocare la reticolazione del polimero, quando possibile.

## 2.2.2 Utilizzo e caratteristiche del BMA 10 PEGDA

Come è stato spiegato nella sezione 1.3.4, una delle possibili soluzioni per mitigare l'effetto shuttle nelle Li-S è quella di inserire degli interlayer tra anodo e catodo che impediscano la migrazione dei polisolfuri. Chiaramente l'introduzione di questi rappresenta un ostacolo anche sul cammino che gli ioni litio devono percorrere, per cui è di primaria importanza che lo strato aggiuntivo presenti una buona conducibilità ionica. Di conseguenza, gli elettroliti polimerici rappresentano il naturale punto di partenza per sviluppare degli interlayer che presentino delle proprietà adeguate alla loro funzione. In particolare, un elettrolita polimerico allo stato gelificato che si è dimostrato particolarmente interessante è costituito da poli(butil acrilato)/poli etilen(glicole diacrilato) P(BA-co-PEGDA), vedi ref. [67]. Nel lavoro di tesi si è scelto dunque di sintetizzare una membrana a matrice polimerica di composizione molto simile, nello specifico essa è un copolimero composto da poli(butil metacrilato)/poli(etilen glicol)diacrilato), P(BMA-co-PEGDA). La differenza di struttura molecolare tra questi due co-polimeri è la sostituzione, nel P(BMA-co-PEGDA), di uno degli idrogeni del gruppo vinilico con un metile; pertanto, si è ipotizzato che le interessanti proprietà mostrate dal P(BA-co-PEGDA) siano esibite anche dal P(BMA-co-PEGDA) La struttura del BMA e del PEGDA vengono riportate in Figura 2.10 e Figura 2.11.

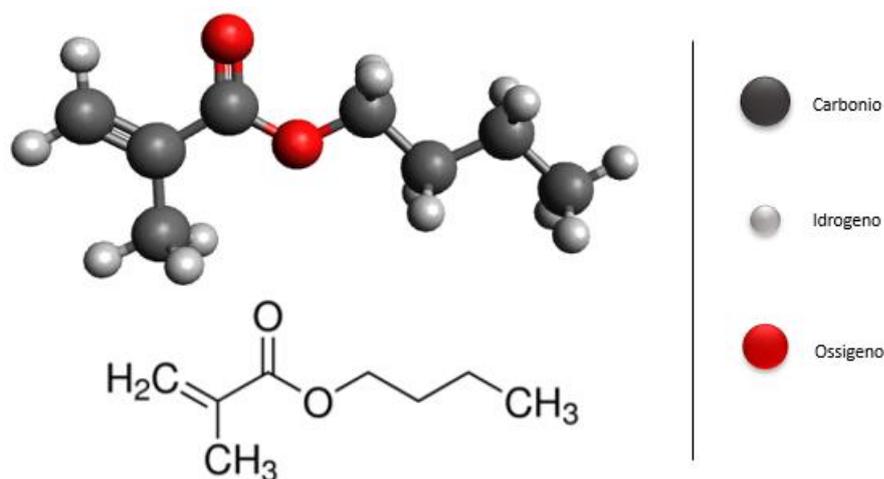


Figura 2.10: struttura del BMA

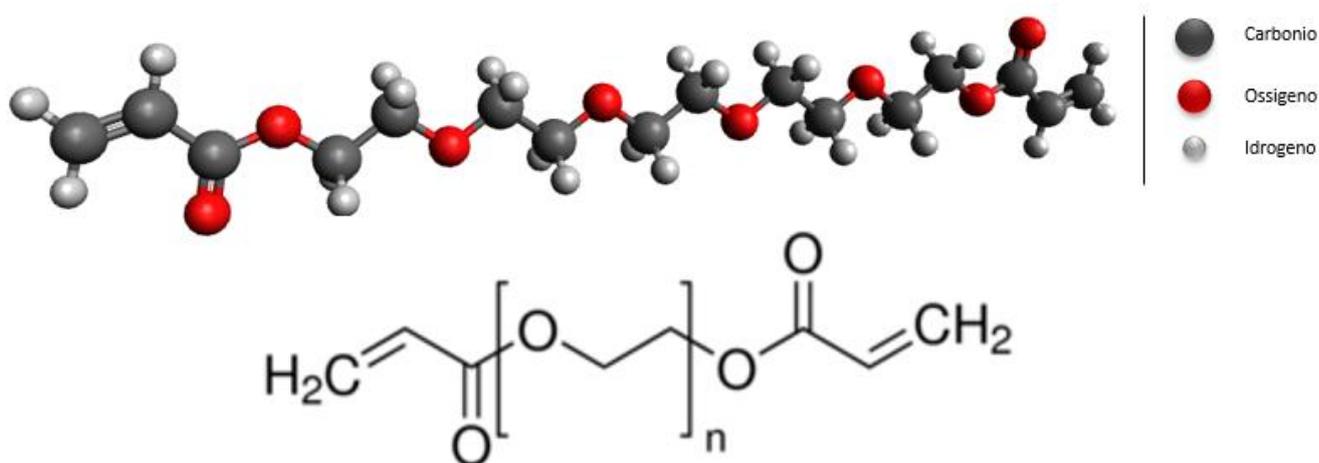


Figura 2.11: struttura molecolare del PEGDA, nella rappresentazione tridimensionale n è assunto pari a 5.

La struttura molecolare di questi polimeri è la caratteristica che sta alla base della loro capacità di possedere le proprietà richieste ad un materiale per essere utilizzato come interlayer in una cella Li-S. Nello specifico, la presenza di numerosi gruppi etere nel PEGDA favorisce una buona affinità con il DME, cosa che permette al polimero di impregnarsi di elettrolita con relativa facilità (la misura in cui il polimero viene imbevuto è data dall' electrolyte uptake ratio, EUR). Questa buona interazione tra polimero ed elettrolita gioca a favore della conduzione ionica dei  $\text{Li}^+$ , così come la lunga catena di legami  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  del PEGDA, la quale è in grado di complessare gli ioni  $\text{Li}^+$  in modo simile a quanto mostrato per il PEO in Figura 2.9. Anche il gruppo carbonile  $\text{C}=\text{O}$  presente sia sul BMA che sul PEGDA gioca un ruolo di una certa importanza: come detto nella sezione 2.1.3, l'ossigeno è responsabile di una delle più alte binding energy possibili con i polisolfuri, pertanto ci si aspetta che tale polimero sia in grado di svolgere una funzione di ritenzione nei loro confronti, riducendo l'entità dell'effetto shuttle.

Il co-polimero presenta un carattere cristallino, caratteristica indesiderata per un materiale che deve esibire una buona conducibilità ionica: la cristallinità infatti, riduce la mobilità delle catene polimeriche, rendendo più difficile il meccanismo illustrato in Figura 2.9.

### 2.2.3 Sintesi BMA10PEGDA

La sintesi della membrana polimerica BMA-co-10PEGDA avviene mediante una polimerizzazione radicalica termo-iniziata in bulk. L'iniziatore della reazione è il dybenzoylperoxide, BPO (Figura 2.12), il quale subisce la scissione omolitica del legame O-O

grazie all'energia termica, dando così luogo a due radicali molto instabili che possono quindi attaccare i doppi legami dei gruppi vinilici presenti sia sul BMA che il PEGDA.

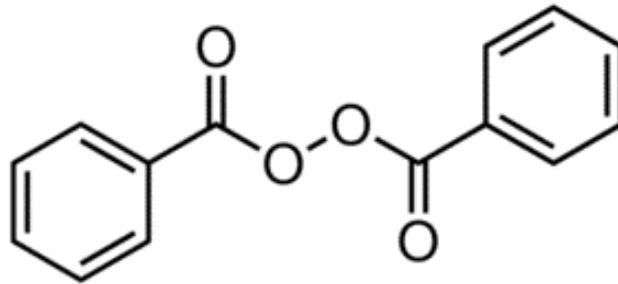


Figura 2.12: formula di struttura del BPO, fonte [68]

Il meccanismo prevede quindi una fase iniziale, detta di pre-polimerizzazione, in cui sono presenti soltanto BMA e il BPO; questa rappresenta lo stadio più lento della reazione, infatti qui si ha la crescita delle catene polimeriche di BMA, ma non avviene alcuna reticolazione (a causa del fatto che il BMA presenta un solo gruppo vinilico). Lo step successivo avviene mediante l'introduzione di una certa quantità di PEGDA, il quale, avendo alle sue estremità due gruppi vinilici, funge da agente reticolante per le catene in crescita. La struttura che ne risulta è rappresentata, in modo schematico, in Figura 2.13. Il processo di sintesi deve essere effettuato in assenza di ossigeno, in quanto la presenza di tale elemento inibisce la polimerizzazione del copolimero.

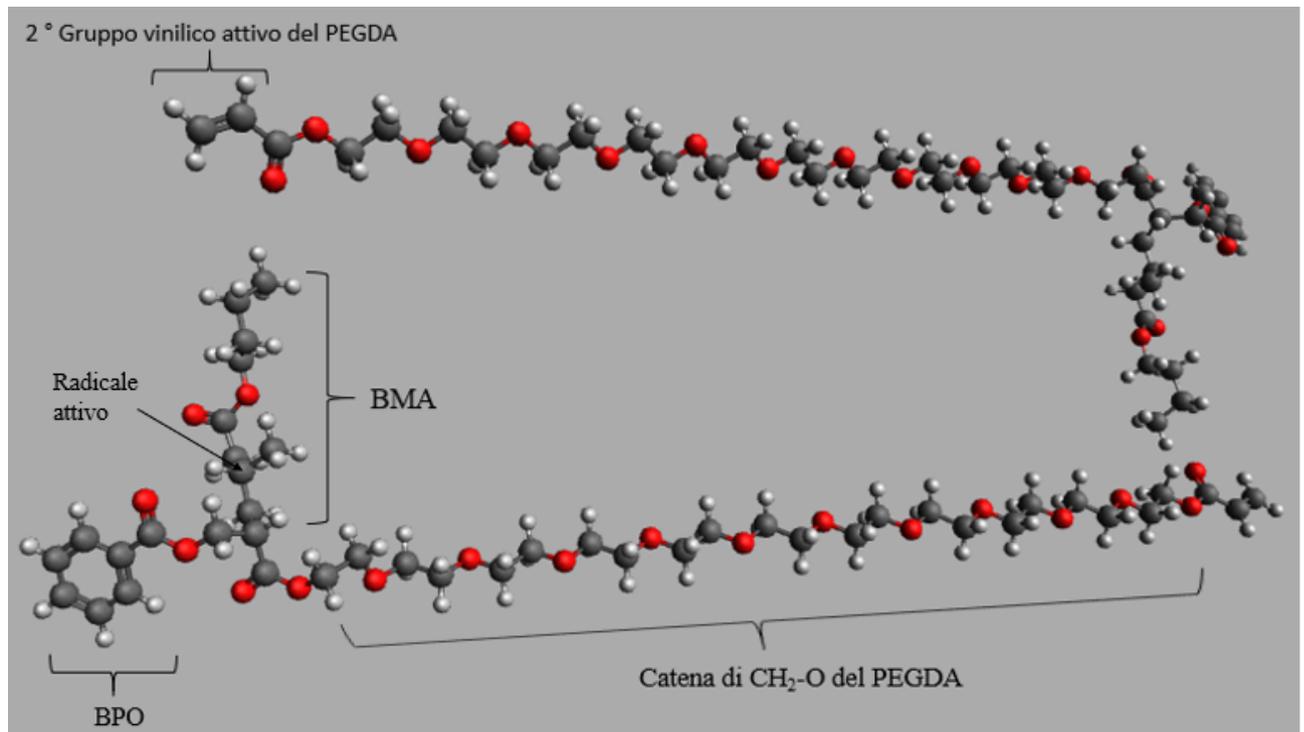


Figura 2.13: rappresentazione schematica di come si legano le catene di BMA e PEGDA durante la reazione di reticolazione; il radicale che si forma sul secondo atomo del BMA che si attacca alle molecole di PEGDA è in grado poi di reagire ulteriormente con una molecola radicalica di PEGDA, o di BMA.

## 2.3 High Entropy Oxides (HEO)

### 2.3.1 Materiali ad alta entropia

Il concetto di materiale ad alta entropia è relativamente recente, infatti le prime pubblicazioni inerenti a questo tema risalgono al 2004 ([69] e [70]), e fu inizialmente applicato a materiali di tipo metallico al fine di indagare la possibilità di ottenere delle nuove leghe caratterizzate da una composizione molto variegata. La definizione di lega ad alta entropia (High Entropy Alloy, HEA) non è stata sin da subito univoca: inizialmente le HEAs erano definite in base alla complessità della loro composizione (“leghe costituite da almeno cinque elementi metallici, ognuno dei quali con una concentrazione compresa tra il 5 e il 35%”); ad oggi, per definire una lega, ma più in generale qualsiasi materiale, come “altamente entropico”, si fa riferimento ad un valore soglia di entropia configurazionale. [71]

L’entropia configurazionale è data dall’equazione di Boltzmann:

$$\Delta S_{conf} = -k_b \ln W \quad [2.1]$$

Dove  $k_b$  è la costante di Boltzmann (pari a  $1,381 \cdot 10^{-23}$  J/K) e  $W$  indica il numero dei modi in cui è possibile organizzare gli atomi o le molecole del campione mantenendone invariata l’energia totale (in altre parole,  $W$  è il numero di microstati isoenergetici che il sistema può assumere).

Per una soluzione solida costituita da  $n$ -componenti, in cui il componente  $i$ -esimo è caratterizzato da una frazione molare  $X_i$ , la sua entropia configurazionale ideale è data da:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad [2.2]$$

Dove  $R$  è la costante dei gas,  $8,314$  J/(molK).

Considerando una soluzione solida di una lega metallica equi-atomica costituita da  $n$  componenti, la sua entropia configurazionale è data da:

$$\Delta S_{conf} = -k_b \ln W = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad [2.3]$$

Come viene illustrato nella tab 2.1, l’entropia configurazionale di una lega dipende fortemente da  $n$ :

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta S_{conf}$	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2

Secondo la definizione più recente di HEAs, una lega (ma più in generale un materiale) ad alta entropia deve soddisfare la seguente condizione (a temperatura ambiente):

$$\Delta S_{conf} \geq 1,5R \quad [2.4]$$

Il fatto che il materiale si presenti in una sola fase o più fasi non viene preso in considerazione dalla definizione.

Da quanto appena detto si può intuire come il principio che sta alla base delle HEAs sia quello di avere una elevata entropia di mixing in modo tale da favorire la formazione di soluzioni solide, inibendo al contempo la generazione di composti intermetallici (infatti aumentando la quantità di elementi leganti, si favorisce la formazione di composti intermetallici, generati dalla reazione tra elemento ospite e elementi leganti, o eventualmente tra questi ultimi).

Nel caso di una lega che venga generata dal mixing di diversi componenti elementali, la formazione di una fase è termodinamicamente controllata dall'energia libera di Gibbs, G, la quale è legata all'entalpia, H, e all'entropia attraverso la seguente equazione:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad [2.5]$$

La temperatura T è la temperatura alla quale i diversi elementi vengono miscelati. Il termine  $\Delta S_{mix}$  comprende diversi contributi (configurazionale, vibrazionale, elettronico e magnetico), ma quello più importante, che rende gli altri trascurabili, almeno per quel che concerne questa trattazione, è quello configurazionale. [72] Dall'equazione 2.5 si può intuire come sia la competizione tra i fattori  $\Delta H_{mix}$  e  $-T\Delta S_{mix}$  a determinare la formazione di fasi solide in seguito alla miscelazione dei componenti elementali. Un  $\Delta H_{mix}$  negativo favorisce la generazione di composti intermetallici, mentre un suo valore positivo tende invece a facilitare la formazione di stati segregati. Il contributo entropico, d'altro canto, spinge verso sistemi costituiti da soluzioni solide caratterizzate, nel caso delle HEAs, da una struttura puntuale fortemente eterogenea. Ad elevate temperature quindi, il  $\Delta S_{mix}$  è in grado di abbassare significativamente l'energia libera e dunque favorire la generazione di soluzioni solide.

Il  $\Delta H_{mix}$  è dato dalla seguente equazione:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \quad [2.6]$$

Dove  $x_i$  e  $x_j$  sono le percentuali atomiche degli elementi i-esimo e j-esimo nella lega, e  $\Delta H_{AB}^{mix}$  è l'entalpia di miscela della lega AB equi-atomica.

Così come nelle leghe binarie, anche nelle HEAs la differenza di raggio atomico  $\delta$ , influisce sulla formazione delle soluzioni solide; per una lega ad alta entropia,  $\delta$  è definita come:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i (1 - d_i / \sum_{j=1}^N x_j d_j)^2} \quad [2.7]$$

Dove N è il numero di elementi presenti nella lega, mentre  $d_i$  e  $d_j$  sono i raggi atomici delle specie i e j-esima. [73]

Dalla Figura 2.14 si può evincere come esistano degli intervalli di combinazioni dei tre sopracitati parametri che portano alla stabilizzazione di soluzioni solide, composti intermetallici o di bulk metallic glasses (BMG). In particolare, le HEAs costituite da soluzioni solide presentano un  $\Delta S_{mix}$  compreso in un range di 12-17,5 J/(molK) e bassi valori di  $\delta$ , i composti intermetallici prevalgono se il range del  $\Delta S_{mix}$  varia da 11 a 16 J/(molK) e per  $\delta$  superiori, mentre i BMG risultano favoriti per bassi  $\Delta S_{mix}$ , elevati valori di  $\delta$  e  $\Delta H_{mix}$  negativi. [72]

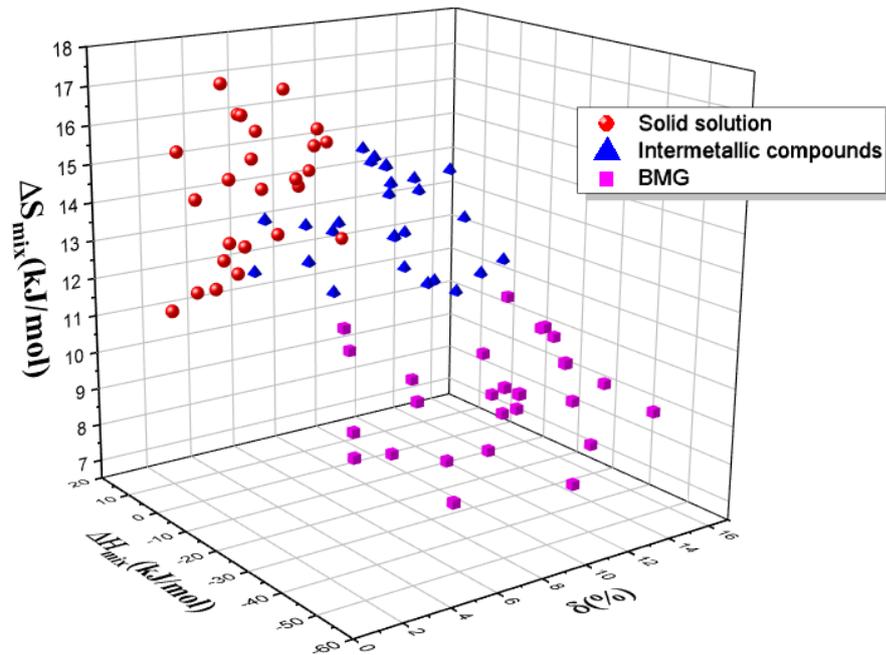


Figura 2.14: effetto del  $\Delta S_{\text{mix}}$ , del  $\Delta H_{\text{mix}}$  e della  $\delta$  sulla formazione di HEAs, composti intermetallici e BMG.

### 2.3.2 High Entropy Oxides (HEO)

L'idea che l'entropia configurazionale potesse regolare la transizione da una occupazione dei siti cationici ordinata a disordinata nelle strutture a spinello fu formulata per la prima volta in seguito ad uno studio portato avanti da Navrotsky e Kleppa [74]. Sulla base di ciò, si può ipotizzare che, in linea di principio, una temperatura adeguata sia in grado di promuovere una ulteriore transizione verso una struttura contenente un sotto-reticolo caratterizzato da una occupazione cationica casuale. Per i materiali tradizionali però, la temperatura a cui questa transizione si palesa è tipicamente oltre quella di fusione, per cui tale principio può essere applicato solo a formulazioni sintetiche.

I primi ossidi ad alta entropia furono sintetizzati da Rost e altri nel 2015 [75] a partire da una miscela equi-molare di MgO, ZnO, CoO, CuO, NiO. La selezione degli ossidi binari di partenza fu fatta seguendo le seguenti linee guida:

- Diversità della struttura cristallina per almeno due componenti
- Presenza di almeno una coppia di ossidi che non presentassero un'estesa e mutua solubilità
- Isovalenza dei metalli degli ossidi, al fine di garantire l'elettroneutralità anche variando i rapporti dei cationi presenti

Il materiale ottenuto dal gruppo di Rost attraverso sinterizzazione a 1000°C esibiva una transizione da multifase a fase singola caotica intorno a 850-900°C (evidenziata mediante XRD). Al fine di verificare il ruolo di forza spingente giocato dall'entropia in questa trasformazione, essi effettuarono un esperimento a livello di composizione. L'idea alla base è piuttosto semplice: se la transizione era effettivamente portata avanti dall'entropia, una variazione nel rapporto dei cationi presenti avrebbe influenzato la temperatura a cui questa avveniva rispetto al sistema equi-molare. In particolare, ogni variazione dall'equi-molarità comporta una riduzione del numero di microstati isoenergetici, quindi una riduzione dell'entropia e un conseguente aumento della temperatura di transizione. La Figura 2.15 riporta l'andamento dell'entropia configurazionale di una miscela ideale di  $N$  specie, dove la frazione molare di una singola specie viene fatta variare e le altre  $N-1$  vengono mantenute equi-molari.

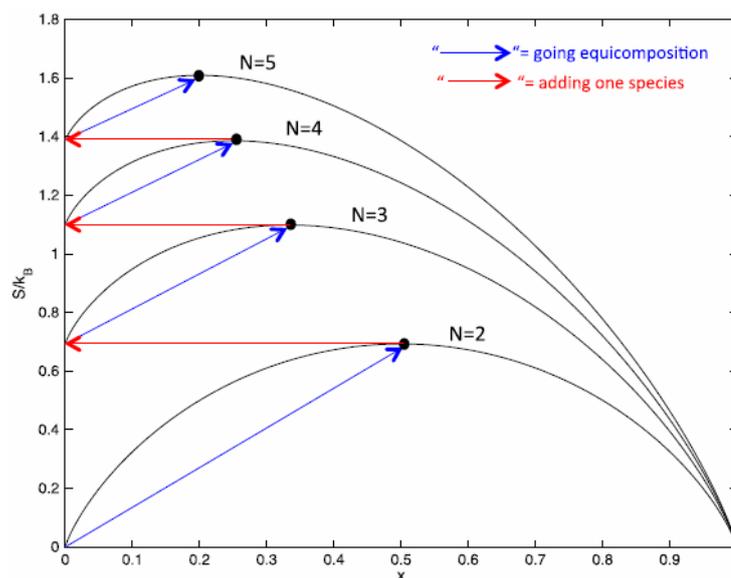


Figura 2.15: andamento dell'entropia configurazionale al variare del numero di ossidi presenti (N) e della composizione. Figura tratta da [75]

Si può notare come all'aumentare del numero delle specie presenti l'entropia aumenti e come, a parità di N, il massimo valore di entropia si raggiunga in corrispondenza della condizione di equi-molarità. Questi andamenti sono confermati anche dalle Figura 2.16 (a-e) in cui vengono riportate le temperature di transizione da fase multipla a singola in funzione delle variazioni di composizione (viene fatta variare la quantità di una singola specie, rispetto all'equi-molarità, tenendo le altre invariate). In tutti i casi la condizione di equi-molarità porta ad un minimo della temperatura a cui avviene la trasformazione, confermando quindi l'ipotesi che questa sia promossa dal contributo entropico configurazionale.

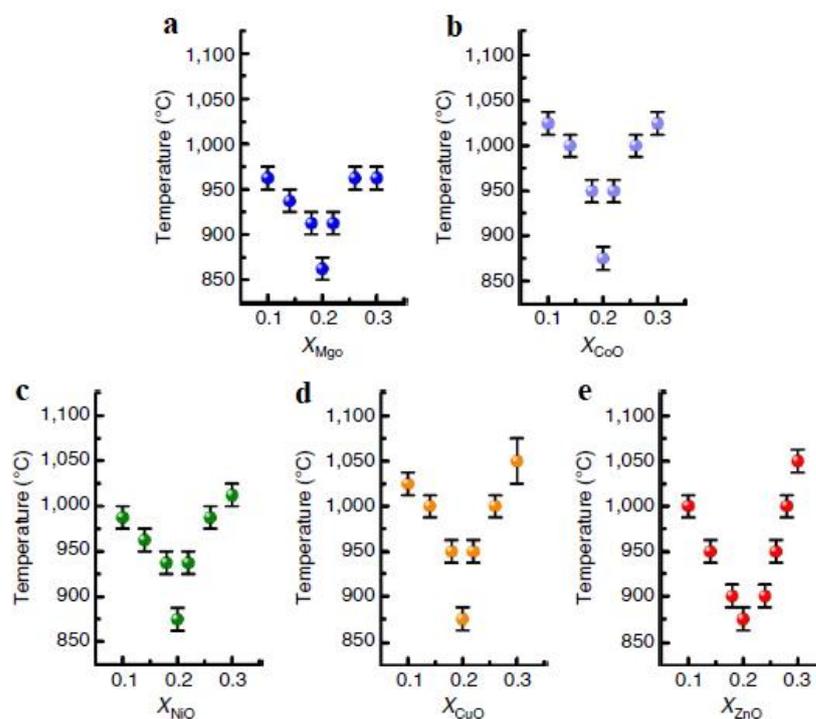


Figura 2.16: influenza della composizione delle singole specie sulla temperatura di transizione da fase multipla a singola per il sistema  $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ . Figura tratta da [75] con modifiche.

Per avere la certezza dell'avvenuta transizione da un materiale polifasico ad uno monofasico, Rost e i suoi collaboratori effettuarono anche una DSC (Differential Scanning Calorimetry), attraverso la quale poterono osservare un picco endotermico (in accordo con il congiunto aumento di entropia) in corrispondenza della temperatura di 850-875°C. Inoltre, per essere sicuri di aver ottenuto un'ottima miscelazione delle diverse specie cationiche e di non avere delle zone di materiale con forti variazioni composizionali, essi effettuarono anche delle caratterizzazioni spettroscopiche quali la STEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) e la HAADF-STEM (High Angle Anular Dark Field), i cui risultati sono riportati in Figura 2.17.

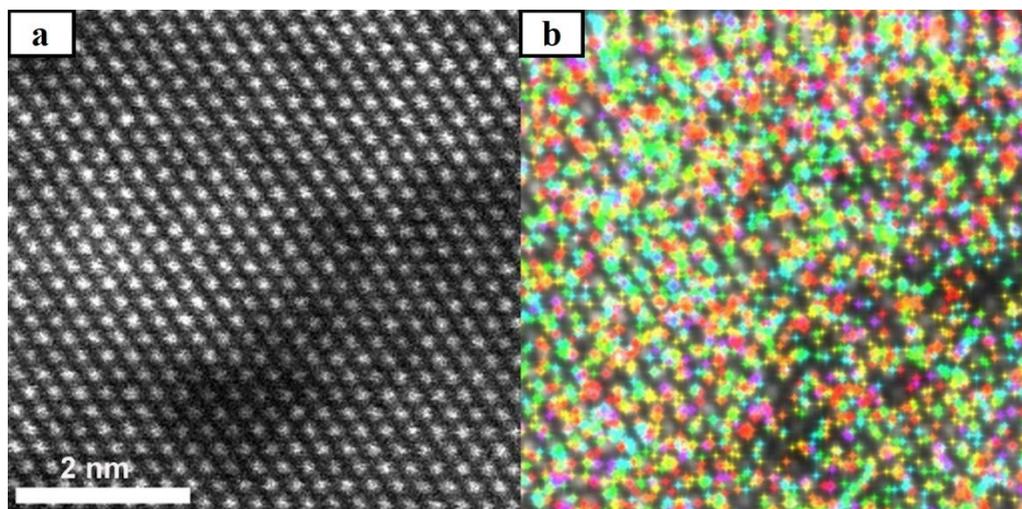


Figura 2.17: (a) immagine HAADF-STEM, (b) STEM-EDS, dove blu=Mg, viola=Co, verde=Ni, Arancione=Cu, rosso=Zn. Figura tratta da [75] con modifiche.

Come si può notare dalla Figura 2.13 (a), il materiale è costituito da una singola fase con un elevato ordine cristallino, mentre dalla Figura 2.13 (b) si può concludere che tale fase presenta una buona omogeneità dal punto di vista della distribuzione cationica.

I risultati di uno studio molto approfondito sulla struttura cristallina degli HEO (ref. [76]), evidenziano come la soluzione solida monofasica sia costituita sostanzialmente da un sotto-reticolo cfc compenetrato da un altro sotto-reticolo anionico (di atomi di ossigeno). L'eterogeneità della composizione cationica viene bilanciata dal materiale attraverso delle distorsioni localizzate del sotto-reticolo di ossigeno. Infatti, in questa struttura ogni catione si trova al centro di un ottaedro di atomi di ossigeno (vedere Figura 2.18), presentando un'omogenea lunghezza di legame con questi di circa 2 Å, con piccole variazioni a seconda della specie metallica considerata. L'elemento che apporta la distorsione più rilevante è il rame (insieme allo zinco, è l'unico metallo, tra quelli utilizzati nella sintesi degli HEO, il cui ossido presenti una struttura cristallina diversa da quella rock-salt) per il quale si possono distinguere due diverse lunghezze di legame: sul piano che comprende l'atomo di Cu e quattro ossigeni dell'ottaedro, la distanza Cu-O è pari a 1,993 Å, mentre la distanza di legame tra il rame e i due ossigeni assiali è intorno ai 2,22 Å. Il parametro di cella presenta un valore di circa 4,23 Å.

Da quanto detto sulla loro struttura, si potrebbe pensare che gli HEO presentino un grado di disordine inferiore rispetto alle HEA a causa della presenza del sotto-reticolo ordinato anionico. In realtà, proprio il reticolo cfc di atomi di ossigeno sembra essere il fattore chiave per assicurare elevati valori di entropia in questi materiali. Si consideri, a titolo di esempio, il confronto tra una lega binaria costituita dagli elementi A-B e un ossido misto degli stessi metalli, come illustrato in Figura 2.19.

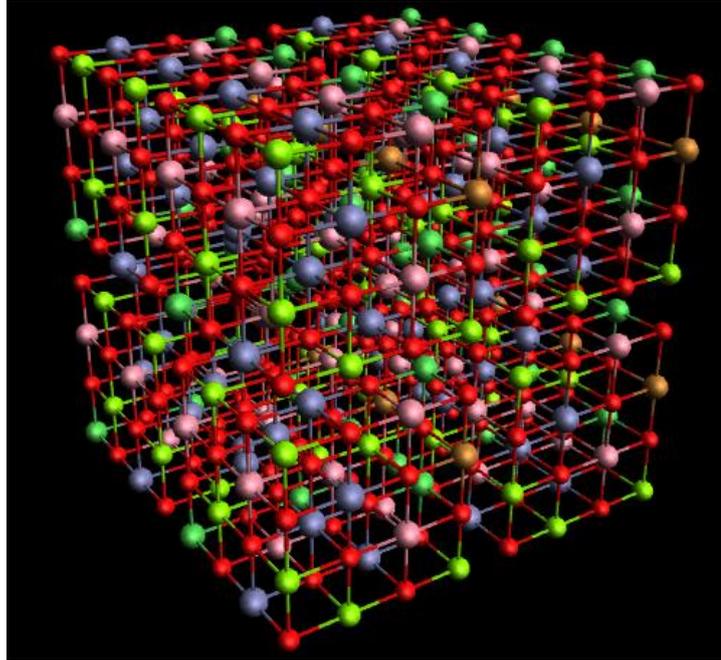


Figura 2.18: rappresentazione della struttura cristallina degli HEO, dove rosso=O, blu=Zn, verde chiaro=Mg, verde scuro=Ni, rosa=Co, marrone=Cu.

Facendo riferimento alla Figura 2.19 (a), nel caso ideale in cui gli atomi di A e B presentino stessa elettronegatività e identico raggio atomico, allora si avrebbe una situazione in cui l'entalpia di miscelazione sarebbe nulla e dunque l'entropia guiderebbe la formazione della soluzione solida. Tuttavia, questa situazione non si realizza mai nei casi reali, infatti due elementi diversi presentano comunque una certa differenza di elettronegatività e di raggio atomico. Conseguenza di ciò è il fatto che le energie di interazione  $E_{A-B}$ ,  $E_{B-B}$  ed  $E_{A-A}$  sono diverse tra loro. Una miscela di A e B va dunque a generare un reticolo i cui siti sono caratterizzati da diverse energie, rendendoli quindi non più indistinguibili tra loro. In questo modo si riduce quindi il numero di microstati isoenergetici disponibili per il sistema, ovvero si riduce l'entropia ad esso associata.

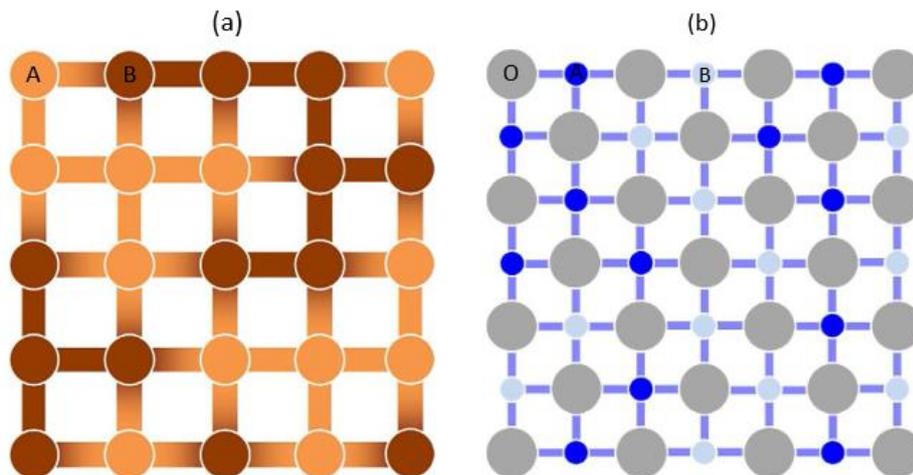


Figura 2.19: (a) rappresentazione 2D del reticolo di una lega binaria AB dove uno dei due elementi presenta una più marcata elettronegatività; (b) rappresentazione 2D del reticolo di un ossido misto in cui sono presenti due specie metalliche A e B.

Si considerino ora gli stessi due elementi metallici A e B occupanti il sotto-reticolo cationico di un ossido misto, così come mostrato in Figura 2.19 (b). In questo caso, c'è sempre un anione stanziato in una posizione intermedia tra due siti cationici adiacenti. Di conseguenza, tenendo in considerazione solo gli atomi primi vicini, ogni sito cationico del reticolo è identico, perché

ciascuno di essi si trova al centro di un ottaedro i cui vertici, coi quali forma legami, sono occupati da atomi di ossigeno. Solamente tenendo conto del secondo guscio di atomi vicini si può dunque individuare una certa differenza nell'energia associata al sito cationico. Si capisce quindi come la presenza del sotto-reticolo anionico permetta al sistema di massimizzare il numero di configurazioni possibili aventi la stessa energia, incrementando quindi l'entropia del sistema. [75].

Gli HEO presentano delle caratteristiche tali da renderli materiali interessanti per applicazioni nell'ambito dell'energy storage. In particolare, essi esibiscono buona stabilità termica e chimica, unite ad una versatilità in fase di sintesi che permette di andare a modificarne la composizione in modo tale da apportare migliorie sulle proprietà di interesse. In particolare, Bérardan e altri [77] hanno modificato la struttura originaria del (Mg, Cu, Ni, Co, Zn)O introducendo del carbonato di litio nel mix di polveri iniziali destinate alla sinterizzazione. La presenza di un catione monovalente ( $\text{Li}^+$ ) nel reticolo cristallino degli HEO, in cui tutti gli atomi metallici sono bivalenti, innesca un meccanismo di compensazione di carica che si realizza tramite l'incremento del numero di vacanze di atomi di ossigeno e l'ossidazione del cobalto da  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ . Il materiale così modificato presenta degli elevati valori di conducibilità per gli ioni  $\text{Li}^+$  (circa  $10^{-3}$  S/cm), i quali possono migrare al suo interno grazie alle numerose vacanze di ossigeno [77]. Questi HEO "dopati" con litio sono quindi materiali che potrebbero trovare applicazione come elettroliti solidi in dispositivi elettrochimici quali le batterie Li-S.

Gli HEO sono inoltre stati testati con successo come elettrodi positivi a conversione in celle Li-Ione [78]; in questo caso durante il processo di litiazione del catodo (scarica), alcuni dei metalli bivalenti presenti ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) reagiscono con gli ioni litio per formare dei nuclei nanometrici di  $\text{Li}_2\text{O}$  e rilasciare atomi metallici M attraverso un meccanismo di conversione. Questo ovviamente induce degli stress all'interno del materiale, con conseguente introduzione di difetti; i cationi che non partecipano alla reazione ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) sono tanto importanti quanto quelli attivi, infatti essi preservano la struttura rock salt tipica degli HEO durante la litiazione. Nel processo di carica, gli ioni litio diffondono fuori dagli HEO, i quali possono quindi ri-strutturarsi per assumere la loro convenzionale conformazione. [78]

Per quel che riguarda il possibile utilizzo degli HEO nelle Li-S, essi sono stati impiegati da Zheng e altri [79] come materiali funzionali nel catodo solforoso. In questo studio, i ricercatori hanno voluto investigare la capacità degli HEO di agire come agenti ancoranti nei confronti dei polisolfuri, funzione che dovrebbero essere in grado di svolgere grazie al carattere polare del materiale. Per verificare la buona interazione tra gli HEO e i PS, Zheng e i suoi collaboratori hanno effettuato delle misure di XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) sulle polveri di ossidi prima di essere immerse in una soluzione di  $\text{Li}_2\text{S}_6$  e dopo essere state rimosse da questa. I risultati degli spettri degli orbitali 1s dell'ossigeno e 2p del nichel, mostrano come, in seguito all'esposizione degli HEO alla soluzione di PS, i relativi picchi subiscano uno shift a più alte binding energy rispetto alle polveri tal quali, confermando quindi l'ipotesi che tra gli HEO e i PS esiste una buona interazione chimica (nello specifico, gli atomi di ossigeno degli HEO presentano una buona affinità con gli atomi di litio dei PS, mentre quelli di Ni sono più propensi ad interagire con gli atomi di S, vedere Figura 2.20). Al fine di comprendere meglio le interazioni esistenti tra gli ossidi e le specie di polisolfuri, Zheng e i suoi collaboratori hanno anche effettuato delle simulazioni basate sulla Density Functional Theory (DFT) ottenendo così le energie e le distanze di legame esistenti, a livello teorico, tra gli HEO e i PS. L'energia di legame prevista tra una molecola di  $\text{Li}_2\text{S}_6$  e il piano (100) degli HEO ammonta a circa -6.916 eV (molto alta, se comparata con quella stimata per Ketjen Black e PS, pari a -0.742 eV), giustificata dalla natura polare di entrambi i materiali. La distanza di legame predetta tra il litio dei PS e gli ossigeni degli HEO si aggira intorno a 1.842 Å, valore molto simile a quello esistente nel  $\text{Li}_2\text{O}$  massivo; per quel che riguarda il legame S-N, esso risulta avere una lunghezza molto simile a quella esibita nel solido solfuro di nichel NiS, ovvero 2.263 Å.

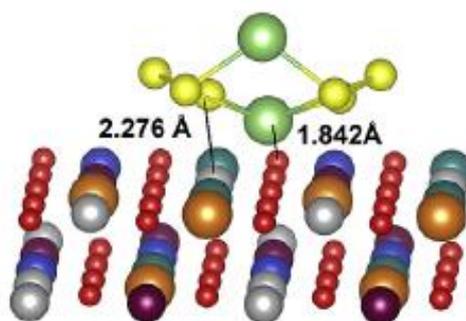


Figura 2.20: rappresentazione di come interagisce una molecola di  $\text{Li}_2\text{S}_6$  con gli atomi di ossigeno (coi quali forma un legame lungo circa  $1.842\text{\AA}$ ) e con gli atomi di Ni (coi quali la distanza di legame è intorno a  $2.276\text{\AA}$ ) degli HEO. Figura tratta da [79] con modifiche.

Da quanto detto sinora, si può desumere che gli HEO siano un materiale con caratteristiche interessanti per essere utilizzati nelle batterie Li-S, con particolare attenzione alla loro capacità di interagire con i polisolfuri, proprietà che li candida come possibili agenti inibitori dell'effetto shuttle.

### 2.3.3 Sintesi degli HEO

Il metodo di sintesi utilizzato da Rost e i suoi collaboratori (i primi ad ottenere tali materiali), risulta essere quello poi più frequentemente adottato anche da altri gruppi di ricerca. Esso consiste sostanzialmente in un processo di sintesi allo stato solido: gli ossidi di partenza ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ), in genere di origine commerciale, vengono sottoposti ad un trattamento di ball-milling, al fine di ottenere una dispersione e distribuzione omogenea delle varie specie. Le polveri così ottenute vengono poi compattate utilizzando una pressa (in genere le pressioni utilizzate vanno dai 20000 ai 30000 N) in pellets di vario diametro, i quali vengono poi sottoposti ad un trattamento termico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  per circa 10 h. [75].

Un metodo alternativo a questo è stato portato avanti da Mattia Bieuzus et. Altri [80]; esso consiste in sintesi allo stato liquido (Wet Chemical Synthesis) tramite co-precipitazione e sintesi idrotermale. Nel caso della co-precipitazione, i precursori sono costituiti da solfati di Zn, Cu, Ni e nitrati di Co e Mg, utilizzati per preparare una soluzione acquosa. Il carbonato di potassio,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , viene impiegato come agente precipitante in soluzione acquosa. La soluzione 0.1 M di sali viene quindi aggiunta lentamente a quella 0.15 M di  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , in condizioni di stirring sostenuto. La soluzione viene mantenuta in miscelazione per 1 h, poi viene filtrata e lavata con acqua demineralizzata numerose volte e infine essiccata per una notte a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Nel caso della sintesi idrotermale, 40 ml della soluzione di sali viene rapidamente aggiunta ad una soluzione di 10 ml 1.2 M di NaOH in un vessel di Teflon e mantenuta in stirring, per indurre la formazione del co-precipitato. Il recipiente di Teflon viene inserito in un più ampio vessel di acciaio INOX per subire il trattamento idrotermale, il quale viene portato avanti per due giorni alla temperatura di  $130\text{ }^\circ\text{C}$  in un forno rotante (25 rpm), per garantire la completa omogeneizzazione del sistema. Anche in questo caso, il prodotto viene filtrato e lavato più volte con acqua demineralizzata, per poi essere essiccato a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  per una notte.

### 3. Metodi, sintesi di laboratorio e caratterizzazioni

#### 3.1 Strumentazione

##### 3.1.1 Glove Box

La Glove Box è uno strumento di laboratorio che consente di operare in atmosfera inerte (Argon), in totale assenza di ossigeno e acqua (le concentrazioni di questi ultimi all'interno della camera di lavoro sono nell'ordine di 5 ppm). Nell'ambito della ricerca sperimentale sulle batterie al litio, tale strumento risulta essere di fondamentale importanza, dal momento che il litio esibisce una reattività estrema a contatto con acqua e ossigeno. Di conseguenza, l'assemblaggio di tutte le celle montate in questo lavoro di tesi è avvenuto all'interno della Glove Box, così come la sintesi della membrana di BMA10PEGDA, in quanto il suo processo di polimerizzazione verrebbe inibito dalla presenza di ossigeno.

L'apparecchio utilizzato, mostrato in figura, è un modello UNILab plus di MBraun®; esso comprende una camera principale pressurizzata da gas inerte, nella quale gli operatori svolgono le loro attività, e altre due precamere intermedie, le quali sono connesse mediante pareti stagne, con l'esterno, al fine di rendere possibile l'introduzione di materiali e strumenti all'interno della Glove Box. Ogni volta che è necessario inserire un oggetto nella camera principale, bisogna eseguire dei cicli (normalmente tre) di vuoto e pressurizzazione della precamera, al fine di rimuovere l'ossigeno e l'umidità presenti nell'atmosfera ambiente e sostituirli con argon. Gli operatori possono maneggiare oggetti e strumentazione tramite quattro guanti in gomma. All'interno della Glove Box sono presenti anche due sensori, il cui compito è quello di fornire informazioni in tempo reale sulla concentrazione di O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nell'atmosfera interna alla camera. La manutenzione dello strumento prevede di effettuare ciclicamente una "rigenerazione" dell'atmosfera interna, effettuando un ciclo di vuoto completo della camera principale per poi colmarla nuovamente con argon.



Figura 3.1: GloveBox MBrau® modello UNILab plus ad argon.

##### 3.1.2 Vibromulino

Il vibromulino è un macchinario utilizzato per ottenere una buona miscelazione e riduzione di taglia dei campioni che si presentano sotto forma di polveri. Nel corso del lavoro di tesi, si è usufruito di un modello Retsch® MM40 per preparare gli slurry di PANI+HEO. In questo caso, il trattamento ha il solo fine di ottenere uno slurry omogeneo dal punto di vista della distribuzione

delle polveri e reologico, per cui l'azione di riduzione di taglia non è stata sfruttata, in quanto non necessaria.

Se le polveri sono destinate alla riduzione di taglia, esse vanno inserite all'interno di una giara metallica insieme a due sfere di zirconia; la giara viene bloccata orizzontalmente su una apposita morsa, poi il sistema viene posto in oscillazione alla frequenza desiderata per un certo periodo (parametri impostabili dall'operatore). Le polveri vengono ridotte e distribuite grazie agli urti delle sfere e agli sforzi di taglio che si generano nel movimento relativo tra queste e le pareti della giara.

Nel caso in cui si voglia solamente effettuare un'omogeneizzazione di uno slurry, il procedimento è differente: le polveri vengono inserite in un'ependorf insieme ad un solvente e a due sferette di zirconia; la provetta di materia plastica viene poi inserita all'interno di una giara in modo tale che esse costituiscano un sistema univoco senza movimenti relativi. La giara viene messa in morsa e si avvia il programma impostando frequenza e tempo di trattamento.

### **3.1.3 Essiccatore sottovuoto**

Questo strumento viene utilizzato per trattare tutti i campioni che sono destinati ad essere immessi all'interno della Glove Box; esso permette l'essiccazione dei campioni secondo dei programmi impostabili dall'operatore, il quale può variare la temperatura e la durata dei vari step del trattamento. La rimozione dei gas viene effettuata da una pompa a vuoto collegata al fornello di essiccazione. Il modello utilizzato durante il percorso di tesi è il Buchi® Glass Oven B-585. Esso è stato adoperato per essiccare tutti i componenti (catodi, separatori e membrane polimeriche) utilizzati poi nell'assemblaggio delle celle Li-S.

### **3.1.4 Ciclatore e Arbin Pro**

Il ciclatore, mostrato in Figura 3.2, è uno strumento che permette di applicare, a più celle contemporaneamente, e di diversa configurazione, valori di tensione o corrente preimpostati. In particolare, quello utilizzato durante il lavoro di tesi, è dotato di 16 canali in cui si possono testare quindi il medesimo numero di celle allo stesso tempo.

Il software Arbin's MIT Pro®, la cui schermata iniziale viene mostrata in Figura 3.3, consente di stabilire un programma costituito da step di carica, scarica e rest, in cui è possibile impostare il valore della grandezza che si vuole imporre alla cella, registrando allo stesso tempo, la risposta della cella (se l'input è una tensione applicata, la cella dà come output una corrente e viceversa). Il software registra i dati di interesse periodicamente (l'intervallo di scansione è impostabile dall'operatore) e li rende disponibili in Microsoft Excel.

Durante l'elaborazione del lavoro di tesi lo strumento è stato usato per svolgere due tipi di programmi differenti a seconda delle informazioni che si volevano estrapolare dal test, ma comunque ogni programma è sostanzialmente composto da una combinazione di tre step di base:

- Carica: in questo step la cella viene caricata da una corrente positiva imposta dal ciclatore.
- Scarica: in questo step la cella viene scaricata tramite una corrente negativa applicata dal ciclatore.
- Rest: in questo step la corrente imposta è nulla.



Figura 3.2: Ciclatore Arbin, sulla destra si possono vedere collegate delle EL-Cell in fase di ciclaggio

Test Name	Schedule Name	Status	Exit Condition	[ Cycle ] Step Index	Step Time (s)	Test Time (s)
001	FL40	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	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 12)	[ 14 ] 13: Step_M, Set Va	00:00:00.015	7:01:27:38.84
003	LIPISL_BMA10PEGDA5NS_0_5mA_cm_2_long5	Charge	N/A	[ 1 ] 3: Chg2, Current(A)	00:41:36.573	21:46:36.819
004	LIPISL_BMA10PEGDA_0_5mA_cm_2_long4	Idle	Voltage Unsafe: -5.316772 < -5.000000	[ 1 ] 2: Dschg, Current(A)	00:00:00.031	00:05:00.094
005	FL41	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	Charge	N/A	[ 56 ] 5: Dschg_2, Current(A)	00:30:27.072	22:16:39:16.7
007	LIPISL_BMA10PEGDA0_5mAcm_2_long_2	Idle	N/A	[ 12 ] 2: Dschg, Current(A)	00:11:27.274	22:16:27.675
008	LIPISL_BMA10PEGDA10NS_0_5mAcm_2_long3	Idle	Voltage Unsafe: -5.293456 < -5.000000	[ 1 ] 2: Dschg, Current(A)	00:00:00.050	00:05:00.120
009	FL43	Discharge	N/A	[ 56 ] 6: Chg_2, Current(A)	02:26:24.582	22:16:33:20.5
010	STD_S_60_calgard_PANI_colin_1	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 10)	[ 1 ] 7: Step_G, Set Vari	00:00:00.015	08:31:48.690
011	STD_C3M4_D_bulk_N_CG1	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	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	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	Finished	Limit 2: (PV_CHAN_Cycle_Index >= 10)	[ 102 ] 4: Step_D, Set Va	00:00:00.015	28:16:30:00.7
015		Idle	Voltage is unsafe to start: -3.688651 < -	[ 1 ] 1: Step_A, Rest	00:00:00	00:00:00
016		Idle	Voltage is unsafe to start: -4.797451 < -	[ 1 ] 1: Step_A, Rest	00:00:00	00:00:00

Figura 3.3: schermata iniziale del software Arbin MIT Pro, mediante la quale si possono impostare i programmi di ciclaggio delle celle.

### 3.1.5 Centrifuga

La centrifuga è un apparecchio che permette di effettuare dei lavaggi di soluzioni ottenute in fase di sintesi; essa è costituita da un rotore nel quale possono venire inseriti fino a sei Falcon (provette di materiale plastico) contenenti la soluzione che deve subire il trattamento. L'operatore ha la possibilità di impostare gli rpm del rotore e il tempo di durata del processo di centrifugazione. Nel corso del lavoro di tesi, la centrifuga è stata utilizzata per lavare la soluzione di polianilina ottenuta in seguito al processo di sintesi. Inoltre, grazie all'azione della forza centrifuga esercitata sulle macromolecole di PANI, si ottiene una separazione di fase tra le polveri polimeriche e i solventi della soluzione, facilitando così la raccolta del materiale solido di interesse.

### 3.1.6 Automatic Film Applicator

Questo apparecchio (mostrato in Figura 3.4), come si può dedurre dal nome, è un macchinario utilizzato per applicare uno o più coating su un materiale di supporto. Il materiale da stendere deve quindi essere previamente preparato sotto forma di slurry, il quale può presentare diversi valori di viscosità a seconda dello spessore desiderato. Questo strumento è stato utilizzato, nel corso del lavoro di tesi, per due diversi fini:

- Preparazione del catodo solforoso, utilizzando come supporto un foglio di alluminio
- Modifica di un separatore commerciale del tipo Celgard mediante l'applicazione di un coating di PANI-HEO

Parte integrante dell'Automatic Film Applicator è il doctor blade, strumento di acciaio Inox che presenta sui quattro lati, da entrambe le parti, diversi spessori (da 50 a 225  $\mu\text{m}$ ).



Figura 3.4: Automatic Film Applicator e doctor Blade.

### 3.1.7 Electrochemical Analyzer/Workstation

Questo strumento consente di effettuare innumerevoli prove di carattere elettrochimico sulle celle assemblate; quelle effettivamente svolte sono state la EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), la LSV (Linear Sweep Voltammetry), e approfondite nel paragrafo 3.4. Nell'ambito di questo lavoro, è stato utilizzato il modello CHI660D Electrochemical Workstation.

## 3.2 Sintesi dei materiali

### 3.2.1 Sintesi HEO

Gli HEO sono stati forniti, per gran parte del percorso di tesi, dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Pavia. Il metodo utilizzato per sintetizzare questi materiali inorganici è quello della flame pyrolysis. Questa è una tecnica di sintesi allo stato gassoso, che prevede di partire da una soluzione acquosa di precursori (in questo caso i nitrati dei cinque metalli presenti nella composizione degli HEO). La soluzione precursore viene quindi vaporizzata e, mediante l'utilizzo di un carrier gas (solitamente, elio), essa attraversa un diffusion burner (un canale a sezione crescente, nel quale vengono immessi un gas inerte e i gas che alimenteranno la fiamma, come ossigeno e metano), prima di essere immessa nel reattore. All'interno di questo, viene innescata la fiamma, il cui calore sviluppato permette alla reazione di sintesi di avvenire. Nella parte superiore del reattore sono presenti una pompa a vuoto per convogliare i prodotti della reazione, e un filtro atto al loro raccoglimento. [81]

Nel corso dell'ultimo periodo di lavoro svolto, si è voluta indagare la possibilità di sintetizzare gli HEO, nei laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino, mediante un processo differente, ovvero utilizzando un forno a microonde. I principi fisici che stanno alla base di questo metodo sono, a grandi linee, gli stessi che si sfruttano

in una sintesi di tipo idrotermale in autoclave. In quest'ultima, si parte solitamente da una soluzione acquosa dei sali precursori, la quale viene posta all'interno di un'autoclave di Teflon. La temperatura e la pressione all'interno del vessel vengono incrementate (i valori limite, per i contenitori di Teflon, sono di 200°C e 200 bar, per condizioni più estreme è necessario utilizzare sistemi differenti), in modo tale da attivare i fenomeni di nucleazione e crescita del materiale cristallino che si vuole ottenere. Anche nel caso della sintesi via forno a microonde si sfrutta l'azione combinata di pressione e temperatura per ottenere il materiale cristallino finale a partire da una soluzione di precursori. La differenza sostanziale tra i due metodi di sintesi è data dal metodo con cui viene prodotto e trasferito il calore all'interno del vessel: nel caso idrotermale il trasferimento di calore (generato da una sorgente termica) avviene per conduzione, quindi dalla superficie del vessel verso il bulk della soluzione di precursori; nel caso del forno a microonde, il meccanismo è differente. In particolare, le microonde sono delle radiazioni elettromagnetiche che presentano una lunghezza d'onda compresa tra 1mm e 10 cm e sono in grado di interagire con le molecole polari. Questa interazione tra il campo elettrico associato alle microonde e la carica delle molecole polari provoca in esse moti vibrazionali e rotazionali, generando così calore nel materiale. Il calore viene quindi prodotto in modo uniforme in tutto il campione, senza la presenza di gradienti di temperatura (cosa che invece è sempre presente in un sistema di riscaldamento convenzionale). Inoltre, attraverso questo tipo di meccanismo, si possono raggiungere delle velocità di riscaldamento decisamente superiori rispetto a quelle conseguibili attraverso la via idrotermale. [82]

Per la sintesi via microonde, si è utilizzato un forno modello flexiWAVE della Milestone. La procedura di sintesi è consistita nei seguenti step:

- Preparazione di una soluzione acquosa 1.2M di NaOH
- Introduzione di 20 ml di acqua demineralizzata milliQ all'interno del vessel di reazione
- Pesata dei sali precursori, in modo che ognuno fosse presente in concentrazione 0.02M, per una concentrazione totale di 0.1M (Sali precursori:  $\text{ZnSO}_3(7\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CoSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{NiSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CuCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{MgCl}_2$ )
- Introduzione dei sali all'interno del vessel, seguiti da altri 20 ml di acqua milliQ
- Introduzione nel vessel di 10 ml di soluzione acquosa NaOH (in seguito a tale aggiunta, si è registrato un netto cambio cromatico della soluzione salina)
- Chiusura del vessel e sua introduzione all'interno della camera del forno
- Impostazione dei parametri del programma di sintesi tramite il display digitale (in particolare: la potenza massima è stata settata a 800W, la rampa termica prevede il raggiungimento di una temperatura di 130°C in un intervallo di tempo pari a 5 minuti, per poi essere mantenuta per 1h. La pressione massima consentita è di 15bar, il tempo di raffreddamento è stato impostato per una durata di 100 minuti.

Tra i vantaggi principali di questo tipo di sintesi vi sono: elevata riproducibilità del materiale, velocità del tempo di sintesi (1-2h contro le 6-12h di una sintesi idrotermale) e omogeneità della temperatura all'interno del vessel di reazione.

### 3.2.2 Sintesi del nanocomposito PANI-HEO

Considerando le proprietà della PANI e degli HEO descritte nella sezione precedente, si è pensato di sintetizzare un materiale nanocomposito in cui le catene polimeriche di polianilina fungessero da matrice e le particelle di HEO da carica funzionale, come mostrato in (Figura 3.5, dovremmo vederle al SEM per avere idea più precisa). Il processo di sintesi risulta essere molto simile a quello della PANI per via ossidativa, pertanto viene riportato direttamente il procedimento utilizzato per ottenere il nanocomposito.

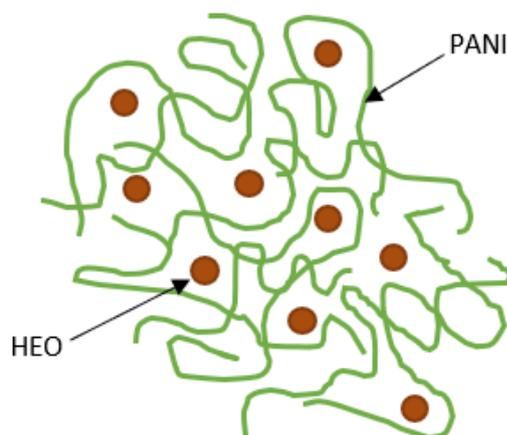
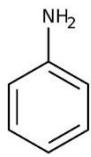


Figura 3.5: rappresentazione schematica della struttura del nanocomposito PANI-HEO

I materiali di partenza utilizzati nella sintesi del nanocomposito sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: materiali usati in fase di sintesi del nanocomposito PANI-HEO

<b>Materiale</b>	<b>Struttura chimica</b>	<b>Provenienza</b>
Acido Solforico	$H_2SO_4$	Acido Solforico 95-97% SIGMA-ALDRICH
HEO	$(Mg_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O$	Università degli studi di Pavia – Dipartimento di chimica
Persolfato di ammonio (PSA)	$(NH_4)_2S_2O_8$	SIGMA ALDRICH
Anilina		Anilina 99.5% SIGMA-ALDRICH

La procedura di sintesi per ottenere circa 1 g di prodotto finale è costituita dai seguenti step:

- Preparazione di una soluzione acquosa (50 ml) monomerica di anilina 0.2 M e 0.5 M di  $H_2SO_4$
- Preparazione di una sospensione acquosa di HEO (con contenuto di ossido rapportato alla percentuale in peso di carica che si vuole ottenere nel nanocomposito), mantenuta sotto sonicazione per 0.5 h per ottenere una parziale dispersione e distribuzione omogenea degli HEO
- La soluzione monomerica viene lentamente aggiunta alla sospensione di HEO, mantenendo il tutto sotto agitazione
- La soluzione così ottenuta viene sottoposta a sonicazione per 0.5 h, e successivamente in agitazione per 4 h
- Lo step successivo prevede la preparazione di una soluzione acquosa di  $(NH_4)_2S_2O_8$  contenente lo stesso numero di moli di anilina utilizzate per preparare la soluzione monomerica; tale soluzione di PSA viene aggiunta goccia-goccia a quella monomerica, sotto agitazione, finché non si ottiene una variazione di colore verde scuro, corrispondente alla struttura emeraldina (durante questo step, si possono

notare variazioni di colore coerenti con quanto descritto nella sotto-sezione 2.1.4). La soluzione viene mantenuta in agitazione per una notte.

- La soluzione viene successivamente sottoposta a numerosi step di lavaggio con acqua distillata in centrifuga (10000 rpm), fino al raggiungimento di un pH neutro.
- Le polveri così precipitate vengono poi essiccate in forno ad una temperatura di 60 °C.

In tabella vengono riportate le varie quantità dei materiali utilizzati per preparare due diversi campioni, contenenti rispettivamente il 3.85% e il 25% in peso di HEO.

Tabella 3.2: quantitativi di materiali utilizzati per ottenere i due campioni di nanocomposito.

<b>Campione</b>	<b>Anilina [ml]</b>	<b>HEO [g]</b>	<b>PSA [g]</b>
PANI-3.85% HEO	910	0.0385	3.33
PANI-25% HEO	910	0.31	3.33

L'aspetto finale del materiale ottenuto dopo il processo di essiccazione è mostrato in figura



Figura 3.6: aspetto del nanocomposito PANI-HEO dopo il processo di essiccazione.

Il materiale, dopo il processo di essiccazione, viene sottoposto ad un processo di macinazione a mano in un mortaio di agata, al fine di rompere gli aggregati formati durante il trattamento termico.

Le polveri di PANI-HEO così ottenute vengono poi utilizzate per effettuare una stesa sulla superficie di un separatore commerciale polimerico (Celgard 2325, caratterizzato da una struttura tri-layer di PP/PE/PP, uno spessore di 25 µm e una porosità pari al 39%) impiegando l'Automatic Film Applicator. Le stese effettuate sono riassunte in tabella Tabella 3.3.

Tabella 3.3: tabella riassuntiva delle stese effettuate sul separatore commerciale Celgard 2325

<b>Materiale Coating</b>	<b>Spessore Coating</b>	<b>Supporto</b>
PANI-3.85%wt HEO	75 µm	Celgard 2325
PANI-25%wt HEO	50 µm	Celgard 2325

La procedura di preparazione della stesa consta dei seguenti passaggi:

- Preparazione dello slurry; in un'Eppendorf (piccola fiala di materiale plastico) vengono inseriti i seguenti materiali: polivinilidenfluoruro (PVDF, sotto forma di polvere, il cui ruolo è quello di fungere da legante tra i materiali che costituiscono il coating e il supporto) al 10%wt, polveri di PANI-HEO per il restante 90%, infine 800  $\mu$ l di 1-metil-2-pirrolidone (NMP, utilizzato come solvente per rendere stendibili le polveri sotto forma di slurry). All'interno dell'Eppendorf vengono inserite anche due sfere di zirconia.
- L'Eppendorf viene quindi sigillata utilizzando del parafilm e del nastro adesivo, e inserita all'interno di una giara di acciaio. Come spiegato nella sottosezione 3.1.2, questa giara viene messa in morsa su un braccio del vibromulino. Viene effettuato un trattamento di omogeneizzazione dello slurry a 20 Hz della durata di 20 minuti.
- Preparazione del supporto: il materiale sul quale si vuole effettuare il coating (in questo caso la Celgard 2325) viene fissato su un vetro (Figura 3.4) il quale deve essere previamente pulito con cura, infatti eventuali asperità possono compromettere il risultato della stesa, provocando la rottura della Celgard nel caso peggiore.
- Lo slurry viene disposto sul materiale da rivestire mediante l'utilizzo di una spatolina, su un'area congrua alle dimensioni della lama che andrà poi a effettuare la stesa vera e propria
- Si posiziona il doctor blade poco prima (rispetto al verso di avanzamento) rispetto a dove si è depositato lo slurry. Dopo aver impostato la velocità di avanzamento della sbarra che trascinerà il doctor blade, si avvia lo start.
- La Celgard così modificata viene messa ad asciugare sotto cappa per una notte; successivamente, si procede al taglio della stessa mediante dei cutter per ottenere dei tondini delle dimensioni desiderate (diametro di 20 e 15 mm), come mostrato in



Figura 3.7: Stesa di PANI-HEO dalla quale sono già stati ricavati i tondini che poi verranno utilizzati nell'assemblaggio celle

### 3.2.3 Sintesi della membrana BMA10PEGDA–HEO

La sintesi della membrana nanocomposita avviene interamente all'interno della Glove Box, dal momento che la polimerizzazione radicalica del BMA10PEGDA verrebbe inibita dalla presenza dell'O<sub>2</sub>. La procedura consiste dei seguenti passaggi:

- All'interno di una fiala di vetro dalle ridotte dimensioni, si introducono 0.001 g di iniziatore termico, dibenzoilperossido (BPO)
- Si aggiunge, all'interno della fiala, il contenuto di carica inorganica (HEO) che si vuole ottenere all'interno della membrana polimerica
- Utilizzando una micropipetta, si introducono nella fiala 1.12 ml di butylmethacrylate (BMA).
- La fiala viene posta su una piastra riscaldante a circa 75 °C, temperatura alla quale l'energia termica è sufficiente per attivare la reazione di polimerizzazione radicalica, senza però farla avvenire in modo incontrollato. Il sistema viene mantenuto in agitazione mediante un agitatore magnetico per garantire una buona distribuzione del materiale inorganico; questa fase è detta di pre-polimerizzazione.
- Quando si nota un incremento di viscosità del BMA, si aggiungono 0.1 ml di polyethylenglycole diacrylate, PEGDA, mantenendo sempre il sistema in agitazione. La quantità di PEGDA introdotta è pari al 10%wt; la scelta di tale concentrazione di PEGDA è stata fatta in base ai risultati ottenuti nello studio [67], nel quale vengono indagati i valori di EUR (Electrolyte Uptake Ratio) e conducibilità ionica di una membrana polimerica costituita da butil acrilato (BA), in funzione della concentrazione di PEGDA come agente reticolante.
- La miscela polimerica viene quindi stesa su un foglio di alluminio, previamente fatto aderire al fondo di una Petri nel modo più planare possibile, e mantenuta alla temperatura di 40°C per 20 ore. L'ultimo step prevede due ore di riscaldamento a 100 °C, in modo da far polimerizzare anche gli ultimi eventuali monomeri non reagiti.
- La membrana viene quindi portata fuori dalla Glove Box e immersa, insieme al foglio di alluminio, in acqua demineralizzata, al fine di staccarla dal supporto metallico. L'aspetto della membrana è mostrato in Figura 3.8 (a)
- Mediante l'utilizzo di punzone e martello, si ricavano così i tondini (Figura 3.8 b) che verranno poi caratterizzati e utilizzati per assemblare le coin cells.



Figura 3.8: (a) membrana nanocomposita BMA10PEGDA-HEO (in questo caso al 10%wt); (b) tondino da 18mm ottenuto da una membrana il cui contenuto è pari al 5%V di HEO.

Questo metodo di sintesi è stato utilizzato per ottenere delle membrane nano-composite con diverso contenuto in peso di HEO. In particolare, si è voluto testare l'effetto della carica inorganica presente nelle seguenti quantità: 5%V (equivalente al 70%wt), 10%wt, le cui prestazioni verranno discusse nei capitoli successivi.

### 3.2.4 Preparazione elettrolita

La preparazione dell'elettrolita, successivamente utilizzato nell'assemblaggio delle celle, viene eseguita in Glove Box per evitare la contaminazione da parte dell'ossigeno ed è costituita dai seguenti passaggi:

- I solventi utilizzati per la preparazione dell'elettrolita ammontano ad una quantità complessiva di 10 ml; la scelta dei solventi è stata fatta basandosi sulla letteratura esistente per quel che riguarda gli elettroliti liquidi utilizzati al giorno d'oggi nelle Li-S. Utilizzando un cilindro graduato si misurano 5 ml di 1,3-diossolano e 5 ml di 1,2-dimetossietano (DME), mostrati in Figura 1.18, i quali vengono poi miscelati all'interno di un matraccio.
- Si pesano 2.871 g, corrispondenti ad una concentrazione 1 M di LiTFSI (*Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*, Figura), un sale di litio la cui funzione è stata spiegata nella sottosezione 1.3.5
- Si pesano 0.172 g, corrispondenti ad una concentrazione 0.3 M, di LiNO<sub>3</sub> (Nitrato di Litio), la cui funzione è spiegata nella sottosezione 1.3.5.
- Si inseriscono i sali di litio nel matraccio contenente i solventi e si agita sino a quando non si ottiene la loro completa dissociazione. Dopo una notte di riposo all'interno del matraccio, l'elettrolita è disponibile all'uso.

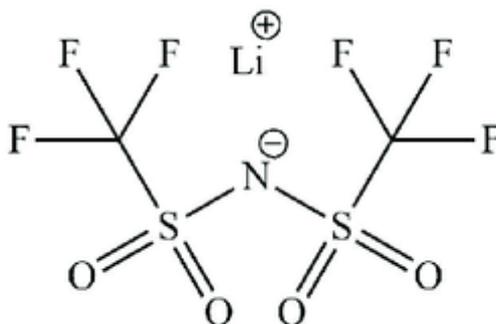


Figura 3.9: formula di struttura del LiTFSI; figura tratta da [83]

### 3.2.5 Preparazione dei catodi

Il metodo di preparazione dei catodi presenta delle analogie con quello di coating delle Celgard, infatti esso consiste sostanzialmente nell'andare ad effettuare una stesa di uno slurry solforoso su un supporto di alluminio (il foglio di alluminio, una volta che il catodo viene inserito all'interno di una coin cell, ricopre il ruolo di collettore di corrente). Il processo consta dei seguenti step:

- Preparazione dello slurry; si pesano 60 mg di Ketjen Black, corrispondenti al 30%wt della composizione totale dello slurry; si pesano 120 mg di zolfo elementare, corrispondenti al 60%wt e infine 20 mg di PVDF in polvere, corrispondenti al 10%wt del totale. Le funzioni che devono svolgere questi materiali all'interno della formulazione catodica sono state precedentemente discusse nella sottosezione 1.3.2.

- I materiali pesati vengono quindi macinati manualmente mediante l'utilizzo di un mortaio di agata, al fine di ottenere una polvere in cui questi siano omogeneamente distribuiti
- Si inserisce, all'interno di un'Eppendorf, una sfera di zirconia; dopo questa, si introduce un quantitativo di polveri pari a circa un terzo del totale e successivamente 400  $\mu\text{l}$  di NMP (utilizzato come solvente). Si ripete la procedura, inserendo un terzo delle polveri e 400  $\mu\text{l}$  per altre due volte, in modo da ottenere una stratificazione solvente-polveri. Infine, si inserisce una seconda sferetta di zirconia.
- Si sigilla l'Eppendorf con parafilm e nastro adesivo, e la si sottopone ad un trattamento di omogeneizzazione utilizzando il ball milling a 30 Hz per 15 minuti.
- Si effettua la stesa dello slurry così ottenuto sul supporto di alluminio, seguendo la stessa procedura previamente illustrata per realizzare il coating di PANI-HEO sulla Celgard. Lo spessore del layer solforoso è di 200  $\mu\text{m}$ .
- La stesa viene quindi sottoposta a un trattamento termico di essiccazione a 50°C in stufa della durata di 90 minuti.
- Dopo il trattamento termico, si procede al taglio, mediante l'utilizzo di cutter, per ottenere dei tondini aventi 15 mm di diametro, i quali verranno poi utilizzati come catodi all'interno delle coin cell.

I catodi così ottenuti verranno, da questo punto dell'elaborato in poi, denotati come catodi "Standard", dal momento che questa formulazione catodica risulta essere quella utilizzata nella maggior parte delle celle assemblate per la caratterizzazione elettrochimica.

### 3.3 Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica

#### 3.3.1 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)

Questa tecnica di caratterizzazione permette di ottenere delle immagini del proprio campione ad alta risoluzione (nell'ordine dei nanometri); la capacità di questi microscopi di raggiungere tali ingrandimenti è legata intrinsecamente alla radiazione che viene sfruttata per generare le immagini stesse. Il microscopio ottico, così come l'occhio umano, utilizza le radiazioni luminose come mezzo per interagire con l'oggetto da visualizzare; questa caratteristica rappresenta, in ultima analisi, il limite strutturale per la sua capacità di ingrandimento. Le radiazioni luminose infatti, hanno una lunghezza d'onda compresa tra 380-760 nm; ciò significa che, anche portando l'ingrandimento oltre i limiti fisicamente possibili, non si potrebbe visualizzare nessun oggetto con dimensioni inferiori alla  $\lambda$  della radiazione. I microscopi a scansione elettronica invece, utilizzano un fascio elettronico come mezzo di interazione con il campione. Gli elettroni del fascio vengono accelerati da una differenza di potenziale elettrostatico, fino ad avere energie dell'ordine delle centinaia di keV, alle quali corrispondono lunghezze d'onda inferiori al decimo di Å; l'interazione tra radiazione e materia avviene dunque su una scala inferiore di vari ordini di grandezza rispetto a quella tipica di un microscopio ottico. [84] La differenza principale tra il SEM tradizionale e il FESEM, risiede nella sorgente di elettroni: nel primo caso essa è di tipo termoionico, ovvero è costituita da un filamento di tungsteno che, scaldato ad alte temperature (2500 °C), emette il fascio elettronico; nel secondo caso, il sistema che genera il fascio opera a temperatura ambiente e sfrutta l'applicazione di una forte ddp tra l'estremità di una punta di W e un anodo: così facendo, sulla punta dell'emettitore si concentra un fortissimo campo elettrico ( $10^3 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), permettendo così agli elettroni di passare la barriera di potenziale richiesta per abbandonare il materiale sfruttando l'effetto tunnel [85].

La figura mostra tutte le principali componenti di un FESEM necessarie per ottenere l'immagine finale del campione. Il principio di funzionamento è il seguente: la sorgente di elettroni (electron gun) produce un fascio elettronico, il quale viene accelerato da una differenza

di potenziale elettrico che va da poche centinaia di eV fino ai 30 keV; mentre attraversa la colonna, il fascio viene poi collimato il più possibile da delle lenti elettromagnetiche. Mediante l'utilizzo di bobine (scan coil), anch'esse presenti nella colonna, il fascio viene quindi controllato in modo tale da effettuare una scansione completa di un'area rettangolare del campione oggetto di studio, il quale si trova all'interno di una camera (specimen chamber), appoggiato su un porta campioni. L'intero sistema viene mantenuto in condizioni di vuoto (da  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  Pa a seconda dell'electron gun utilizzato) al fine di minimizzare le interazioni tra il fascio di elettroni e altri corpi diversi dal campione da ingrandire. Il fascio elettronico penetra dunque nel campione, andando a formare un volume di interazione (la cui forma ricorda quella di una lacrima) che si estende in profondità da

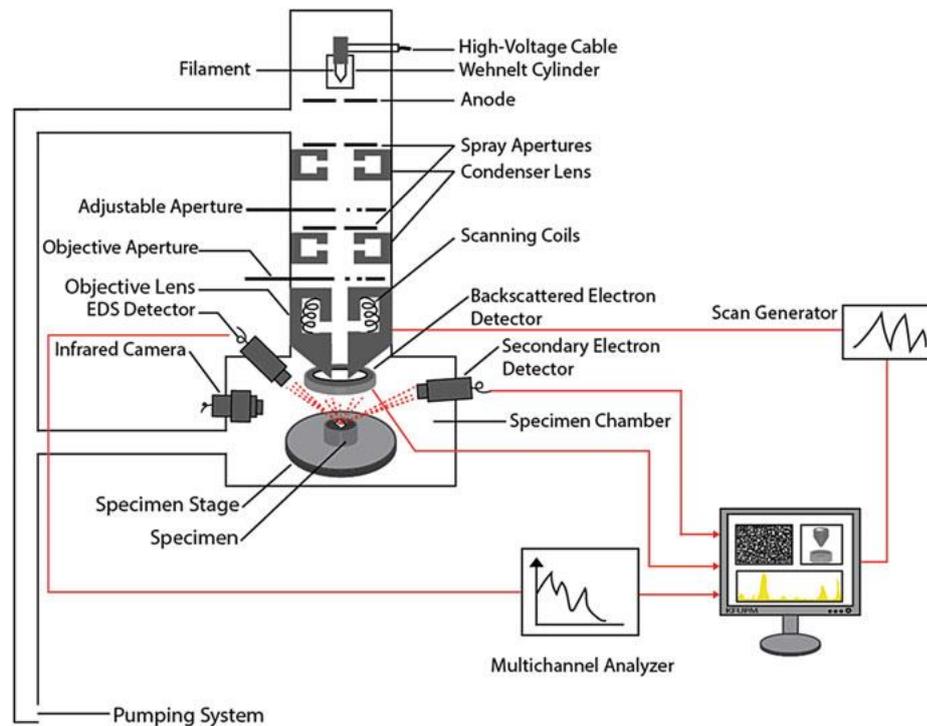


Figura 3.10: Rappresentazione schematica delle componenti che costituiscono un FESEM, figura tratta da [85]

100 nm a 5  $\mu\text{m}$  a seconda dell'energia del fascio e della densità del campione. L'interazione tra gli elettroni del fascio e il campione produce una serie di segnali: elettroni secondari (SE), elettroni backscattered (BSE) e raggi X. Questi contributi vengono raccolti da appositi detector, convertiti in segnali elettrici che vengono poi utilizzati per ricostruire un'immagine morfologica del campione, e per determinare la composizione elementare del campione sotto esame. [85]

In particolare, quando gli elettroni del fascio incidono sul campione, essi possono interagire in modo elastico o anelastico con i suoi atomi. Se l'interazione è di tipo elastico, l'elettrone incidente non perde energia cinetica, ed è solitamente deviato in modo importante (angolo di deviazione  $> 90^\circ$ ) rispetto alla sua direzione iniziale in seguito all'azione di una forza elettrostatica attrattiva esercitata dal nucleo positivo degli atomi del campione, come mostrato in Figura 3.11 (a). La probabilità che questo tipo di scattering elastico avvenga cresce all'aumentare del numero atomico delle specie presenti (e quindi della loro densità), secondo un fattore  $Z^2$ . Gli elettroni che interagiscono in questo modo con il campione sono detti backscattered electrons (BSE), costituiscono l'output più intenso che il campione restituisce ed anche il più energetico (i BSE presentano energie nell'ordine dei keV). Essi vengono raccolti da un apposito detector, costituito essenzialmente da un diodo (vedi ref. [85] per approfondire). L'arrivo degli elettroni BSE all'interno del diodo produce coppie elettroni lacuna, che vengono separate mediante l'applicazione di una ddp ai collettori del diodo, generando così una corrente; tale corrente viene inviata ad un amplificatore che genera un segnale elettrico adeguato a ricostruire un'immagine.

Le immagini generate tramite questo tipo di analisi sono basate quindi su una differenza di numero atomico delle specie presenti nel campione, dunque sono immagini che forniscono informazioni di carattere composizionale, permettendo di trarre conclusioni di carattere qualitativo sulle fasi presenti nel materiale analizzato. In particolare, gli elementi più pesanti generano un maggior numero di BSE, dunque appariranno più chiari nell'immagine finale, mentre le fasi costituite da elementi più leggeri saranno invece più scure. [86] Gli elettroni backscattered sono generati nella parte intermedia del volume di interazione, ovvero fino a profondità di circa 1  $\mu\text{m}$ .

Nel caso in cui l'interazione tra il fascio di elettroni e gli atomi del campione sia invece anelastica, avviene un trasferimento di energia cinetica dai primi ai secondi. Gli elettroni incidenti vengono deviati in modo meno importante rispetto a quelli che generano il segnale BSE; di fatto, gli elettroni incidenti, colpiscono gli elettroni presenti negli orbitali atomici degli atomi del campione, scalzandoli dalle loro posizioni originarie (Figura 3.11 (b)).

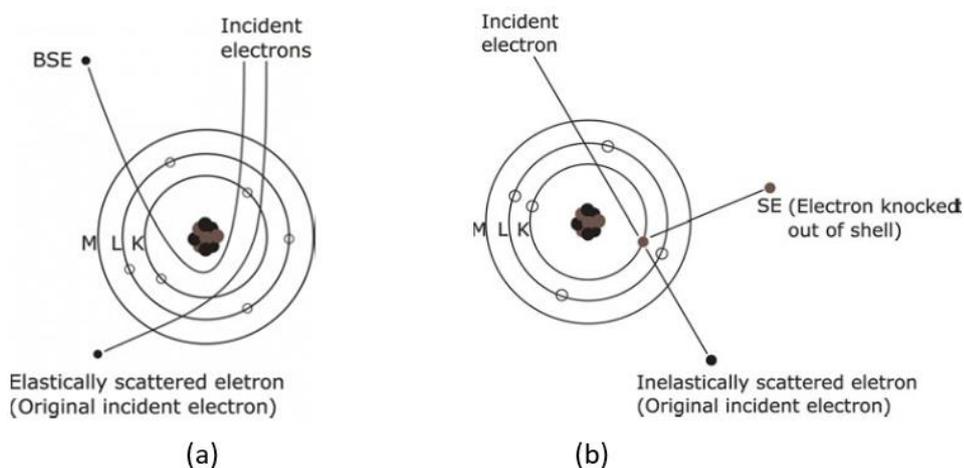


Figura 3.11: (a) meccanismo di interazione che genera i BSE; (b) meccanismo di generazione dei SE. Figura tratta da [85]

Dunque, un elettrone incidente vede diminuire la propria energia cinetica di una quantità almeno pari a quella richiesta per estrarre l'elettrone estratto dal guscio. Nel caso in cui, dopo l'evento di collisione, l'elettrone scalzato possieda sufficiente energia per abbandonare il campione, esso potrà poi essere raccolto da uno specifico rivelatore, detto di Everhart – Thornley (vedere ref. [85] per approfondimenti). Gli elettroni così generati sono detti secondary electrons (SE); essi sono caratterizzati da basse energie (il 90% dei SE presenta un'energia inferiore ai 10 eV), motivo per cui essi provengono solo dalla zona più superficiale del volume di interazione (profondità massima 100 nm). Gli elettroni secondari che vengono prodotti nella parte più superficiale del campione (profondità di  $5\lambda$ ) in seguito all'impatto con gli elettroni del fascio sono classificati come SE<sub>1</sub>; gli SE<sub>2</sub> invece, vengono prodotti in modo del tutto analogo agli SE<sub>1</sub>, ma gli elettroni che provocano la loro estrazione sono i BSE. Al fine della generazione dell'immagine comunque, il segnale fornito dai SE<sub>1</sub> risulta essere quello di primaria importanza. Le informazioni che si possono ottenere raccogliendo gli elettroni secondari sono di carattere topografico e morfologico, dal momento che essi provengono solo dagli strati più superficiali del campione.

Utilizzando il FESEM, è possibile anche ottenere informazioni di carattere chimico sia a livello qualitativo che quantitativo. In particolare, l'analisi EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy), permette di andare a indagare le specie presenti in una zona molto ristretta del campione ( $\mu\text{m}^2$ ), fornendo anche le relative percentuali in peso degli elementi rilevati. Questa tecnica è basata sull'estrapolazione di informazioni recate dai raggi X emessi dal campione in seguito all'interazione tra i suoi atomi e il fascio elettronico. In seguito ad un evento di scattering anelastico, un elettrone residente all'interno di un guscio elettronico viene scalzato dal suo orbitale (Figura 3.11 (b)), generando quindi uno stato energetico inoccupato; a questo punto, un

elettrone occupante uno stato caratterizzato da un'energia superiore, va a riempire lo stato più interno lasciato libero, riducendo così la propria energia di un quantitativo pari alla differenza energetica esistente tra i due orbitali. Chiaramente, l'elettrone in transizione deve dissipare questo delta di energia, e lo fa emettendo un raggio X, il quale sarà caratterizzato da un'energia uguale al  $\Delta E$  esistente tra i due stati tra cui avviene la transizione. Ogni guscio elettronico che circonda un atomo di una specifica specie, è caratterizzato da un preciso valore di energia, definito come "livello di energia atomica". Pertanto, la differenza di energia tra i gli stati del guscio elettronico è una caratteristica peculiare di ciascun elemento. I raggi X emessi dal campione vengono quindi raccolti da un apposito detector, nel quale è presente un diodo a semiconduttore monocristallino (Si o Ge).

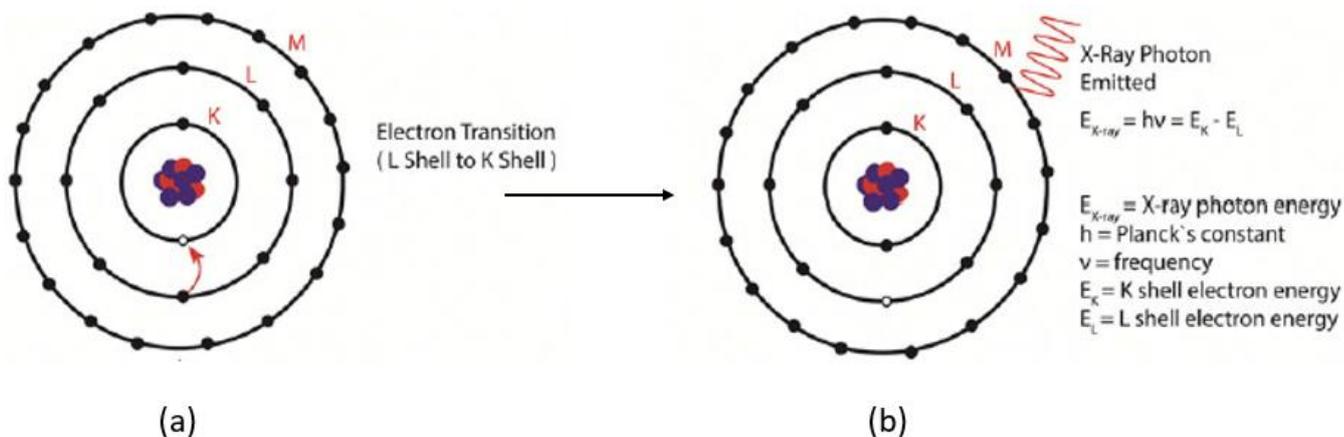


Figura 3.12: (a) transizione di un elettrone dallo stato L (più energetico) allo stato K lasciato libero in seguito ad un evento di scattering anelastico; (b) emissione del raggio X avente energia pari a  $E_K - E_L$ . Figura tratta da [87] con modifiche

Il raggio X incidente genera quindi una coppia elettrone-lacuna, e mediante l'applicazione di una ddp, queste entità vengono separate al fine di generare un impulso di corrente (il tempo richiesto per generarlo è di 1  $\mu$ s). Quanti più sono i raggi X incidenti, tanti più impulsi vengono generati, ovvero il flusso di corrente è proporzionale al flusso di raggi X raccolti dal detector. Conoscendo l'energia richiesta per generare un impulso e il numero di impulsi prodotti, è possibile risalire all'energia della transizione elettronica avvenuta, alla quale corrisponde una precisa specie atomica. Dunque, ogni qual volta viene registrato un certo valore di energia, esso sarà attribuito alla presenza di un dato elemento.

Durante un'analisi EDS il fascio elettronico viene accelerato fino a 20 keV, questo per permettere la ionizzazione della maggior parte degli elementi, e dunque l'emissione dei loro raggi X caratteristici. Gli elementi più pesanti richiedono maggiori energie per essere identificati, ma risultano anche più facilmente identificabili grazie alla loro struttura atomica più articolata (in particolare, presentano una fluorescence yield più elevata, vedi ref. [87] per approfondire).

### 3.3.2 X-ray Powder Diffraction (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica utilizzata prevalentemente per la caratterizzazione dei solidi cristallini: tramite questa analisi si possono determinarne i parametri reticolari, il grado di cristallinità, la presenza di segregazioni, la dimensione dei cristalli. È inoltre possibile distinguere fasi polimorfe e individuare difetti presenti nella struttura cristallina, così come eventuali stress residui nel materiale.

I raggi X vengono generati seguendo lo stesso principio su cui si basa l'analisi EDS del FESEM: una sorgente di elettroni genera un fascio che bombarda un supporto metallico, il quale diviene a sua volta un generatore di raggi X, i quali vengono poi inviati sul campione da analizzare. La tecnica è basata sul dualismo onda-particella dei raggi X, la cui lunghezza d'onda

$\lambda$  è tipicamente comparabile con la distanza  $d$  tra un piano e l'altro di una struttura cristallina ( $10^{12} < d < 10^{-8}$  m). Quando c'è questa corrispondenza tra lunghezza d'onda e distanza inter-planare, i raggi X che incidono sul campione vengono diffratti in tutte le direzioni; le radiazioni possono quindi combinarsi mediante interferenze di tipo costruttivo o distruttivo (nel primo caso, le due radiazioni sono sfasate in modo tale che il massimo di una si vada a sommare con il minimo dell'altra, nel secondo caso le due onde sono in fase, dunque massimi e minimi raddoppiano la propria ampiezza). Le direzioni in cui l'interferenza è di tipo costruttivo (e dunque potranno essere rilevate da un detector) sono soltanto quelle in cui la differenza di cammino percorso dalle due onde,  $2d\sin\theta$ , è un multiplo della lunghezza d'onda delle radiazioni incidenti (Figura 3.13).

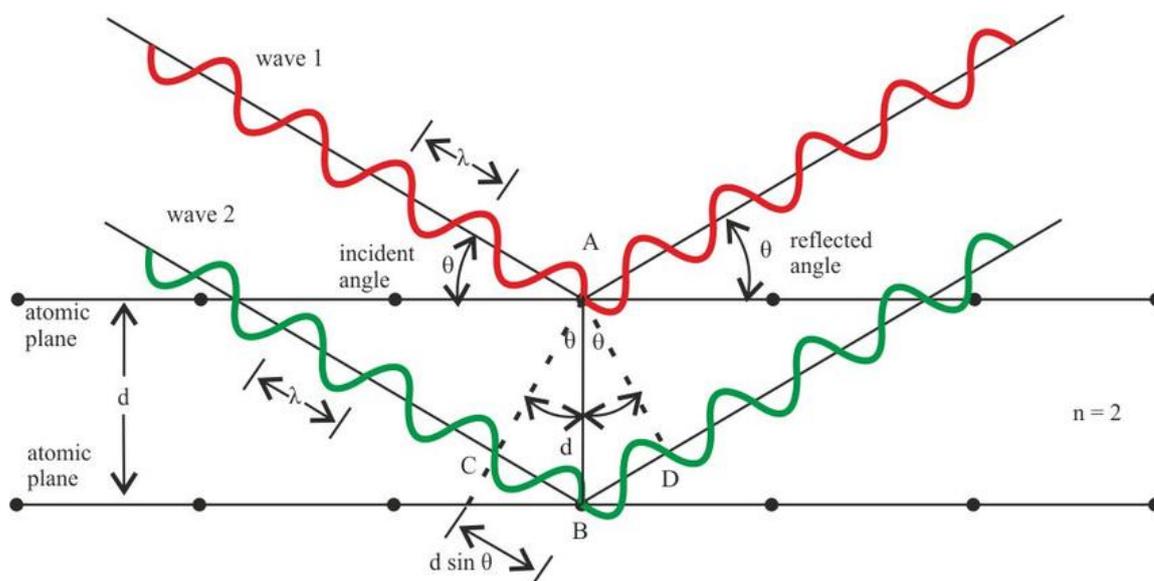


Figura 3.13: rappresentazione di due raggi X che, dopo essere penetrati nel reticolo cristallino di un solido, vengono diffratti secondo la legge di Bragg, dando quindi luogo ad un'interferenza di tipo costruttivo. Immagine tratta da [87].

Quanto appena detto descrive la legge di Bragg, secondo cui:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [3.1]$$

Dove  $d$  è la distanza inter-planare,  $\theta$  è l'angolo di incidenza dei raggi X rispetto al piano atomico (o anche l'angolo di diffrazione),  $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X e  $n$  è un numero intero che indica l'ordine di diffrazione. [88] Le radiazioni che vengono diffratte nel rispetto della legge di Bragg sono dunque raccolte da un detector, nel quale uno scintillatore converte i raggi X in radiazioni VIS. Queste radiazioni vengono trattate da un fotomoltiplicatore, che produce come output una ddp, e da questa un impulso di corrente, il quale rappresenta l'output finale utilizzato dal computer per generare i risultati dell'analisi. Questi ultimi sono forniti in forma di grafico, in cui sull'asse delle y appare l'intensità dei picchi (ovvero il numero di raggi X raccolti per una determinata posizione angolare) e sull'asse delle ordinate appare  $2\theta$ . La distanza tra i picchi può essere utilizzata per determinare il parametro di cella, poiché essa dipende dalla distanza inter-planare  $d$ . Nel caso in cui il materiale analizzato sia monocristallino, soltanto i piani appartenenti ad una certa famiglia (es. piani (100) e (200)) verranno rilevati come picchi di diffrazione, perché saranno gli unici a rispettare la legge di Bragg; in particolare, soltanto i piani la cui perpendicolare coincide con la bisettrice tra gli angoli di incidenza e diffrazione sono in grado di attenersi a tale legge, come mostrato in figura. Nel caso in cui il materiale sia policristallino, questa limitazione viene meno: essendo presenti un gran numero di grani, la probabilità che ve ne sia qualcuno orientato in modo tale da rispettare la legge di Bragg per ciascuna famiglia di piani è molto elevata.

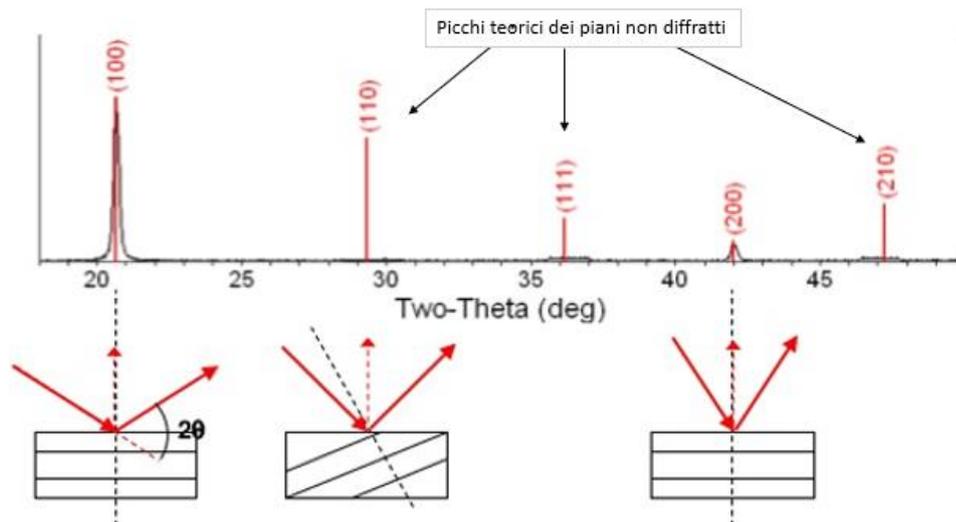


Figura 3.14: L'immagine mostra come, per i piani che non presentano orientazione adeguata (ovvero (110), (111) e (210)), non vengano rilevati i picchi di diffrazione. Figura tratta da [89]

### 3.3.3 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

L'X-Ray photoelectron spectroscopy è un'analisi degli elettroni emessi da un materiale irradiato con raggi X. L'energia richiesta per rimuovere un elettrone dal guscio elettronico è una caratteristica di ciascun elemento; questa può subire variazioni a seconda dell'ambiente immediatamente circostante all'atomo considerato. L'XPS permette quindi di effettuare delle analisi qualitative e quantitative della composizione elementare del campione, nonché di caratterizzarne lo stato chimico (es. stato di ossidazione).

L'XPS si basa sul principio fisico dell'effetto fotoelettrico; in particolare, l'energia cinetica dell'elettrone emesso è data dalla:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_w \quad [3.2]$$

Dove  $h$  è la costante di Planck,  $\nu$  è la frequenza del raggio X incidente,  $E_B$  è l'energia di legame tra l'elettrone che viene estratto e il core dell'atomo a cui appartiene (binding energy) e  $\phi_w$  è la "work function", così come illustrato in Figura 3.15. Quando un raggio X con sufficiente energia irradia il campione, un elettrone del core può essere emesso; rilevando la sua energia cinetica, il valore di  $E_B$  può essere determinato attraverso l'equazione (3.2). In seguito all'emissione dell'elettrone, avviene un processo di rilassamento (vedasi Figura 3.15): un elettrone occupante un orbitale a più alta energia va a riempire l'orbitale più interno (lasciato libero dal fotoelettrone emesso); durante questo passaggio, avviene un rilascio di energia mediante fluorescenza o emissione di un elettrone Auger. Nel primo caso si ha la semplice emissione di una radiazione con energia  $h\nu_2$ , nel secondo invece, l'energia viene inizialmente smaltita mediante una radiazione di energia  $h\nu_3$ , la quale scalza poi un elettrone del guscio esterno, generando l'elettrone Auger. Per la natura stessa dell'effetto fotoelettrico, l'analisi XPS risulta essere di tipo prettamente superficiale, infatti la profondità a cui arriva la scansione è nell'ordine dei 1-10 nm. [90]

Dal punto di vista della strumentazione, essa è costituita sostanzialmente da una sorgente di raggi X, un cristallo di quarzo monocromatore e un analizzatore di energia cinetica degli elettroni.

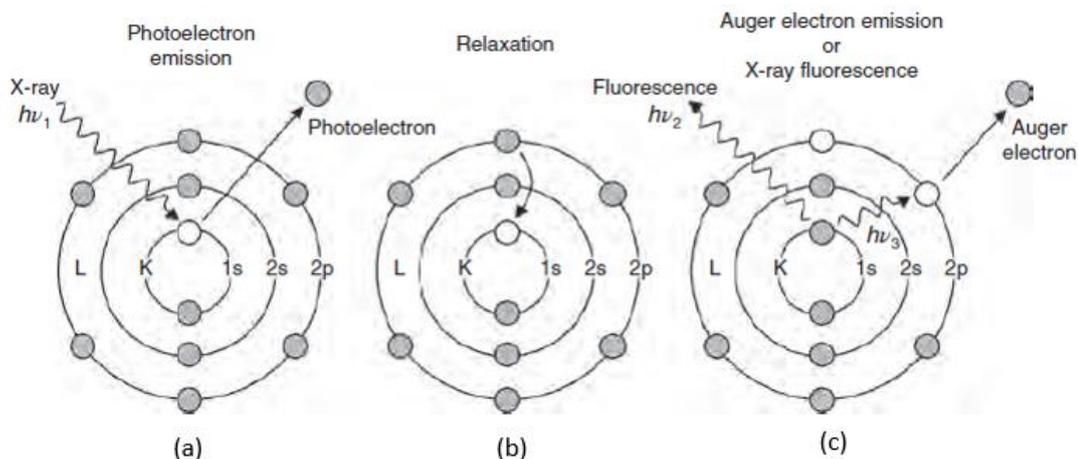


Figura 3.15: schematizzazione dei processi che avvengono in seguito all'irradiazione del campione con raggi X: (a) emissione del fotoelettrone, (b) processo di rilassamento seguito da (c) fluorescenza o emissione di un elettrone Auger. Figura tratta da [90] con modifiche.

La produzione di raggi X avviene in modo simile a quanto descritto per l'analisi XRD; il tipo di raggi prodotti sono solitamente degli Al  $K\alpha$ , aventi energia pari a 1486 eV, un valore sufficiente per causare la fotoemissione di elettroni nella gran parte degli elementi. Uno svantaggio di questo tipo di sorgenti è la natura non monocromatica delle radiazioni prodotte, motivo per cui si registra un forte segnale di fondo nello spettro. Per ovviare a tale problema, si fa uso del cristallo di quarzo monocromatore, grazie al quale si ottiene una migliore risoluzione spettrale e una riduzione del rumore di fondo. Come intuibile dal nome, l'analizzatore di energia cinetica ha il compito di misurare l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi dal campione. In sostanza, nell'analizzatore è concesso l'ingresso ai soli fotoelettroni aventi un'energia sufficiente  $E_0$  a vincere la differenza di potenziale  $\Delta V_0$  che viene mantenuta tra la semisfera interna e quella esterna (lo spazio tra le due semisfere rappresenta il cammino che percorrono gli elettroni). Lo spettro energetico viene determinato variando continuamente il valore di  $\Delta V_0$  all'ingresso dell'analizzatore, ottenendo così l'intensità del flusso di elettroni in funzione della loro energia cinetica.

Dal punto di vista delle informazioni ottenibili da un'analisi XPS, esse consistono sostanzialmente nella composizione elementare della superficie in esame e nello stato chimico (stato di ossidazione e gruppi funzionali presenti) della stessa. In particolare, possono essere rilevate concentrazioni di atomi presenti in percentuale atomica fino allo 0.1%. L'intensità dei picchi riportati nel grafico risultante è proporzionale al quantitativo della specie atomica e al suo RSF (Relative Sensivity Factor, un fattore fisso per ogni specie atomica, che quantifica la sua rilevabilità per lo strumento). In Figura 3.16(a) viene riportato lo spettro survey XPS dell'acido 5-solfosalicilico (dato l'ampio range sul quale avviene la scansione, tale spettro è utile per individuare il materiale solo a livello generale). Gli elettroni Auger sono indicati con le lettere KLL; si può notare come essi siano caratterizzati da una bassa energia cinetica, a causa del meccanismo stesso con cui vengono generati. Conoscendo il valore di intensità dei picchi associati ai vari atomi e il loro RSF è possibile calcolare le percentuali atomiche delle varie specie nel campione. Il secondo tipo di informazione (cambiamento dello stato di ossidazione e presenza di nuovi gruppi funzionali) si può ottenere osservando lo shift dei picchi nello spettro XPS. In generale, la binding energy aumenta in seguito ad un aumento dello stato di ossidazione e della presenza, nelle vicinanze dell'atomo considerato, di specie o gruppi funzionali elettronegativi. Pertanto, mediante un'analisi XPS ad alta risoluzione (cioè incentrata su un range di  $E_B$  molto ristretto), si possono individuare variazioni di natura chimica nell'intorno della specie considerata.

In Figura 3.16(b) viene riportato lo spettro XPS del sale formato dall'acido 3,5-diamminobenzoico e dall'acido 3,5-dinitrobenzoico. In questo sale, il gruppo carbossilico

dell'acido 3,5-dinitrobenzoico dona un protone a uno dei gruppi amminici dell'acido 3,5-diamminobenzoico. Pertanto, sono presenti tre "tipi" di atomi di azoto in questo sale: uno coinvolto nei gruppi amminici (NH<sub>2</sub>), uno compreso nel gruppo amminico protonato (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) e uno nei gruppi NO<sub>2</sub>.

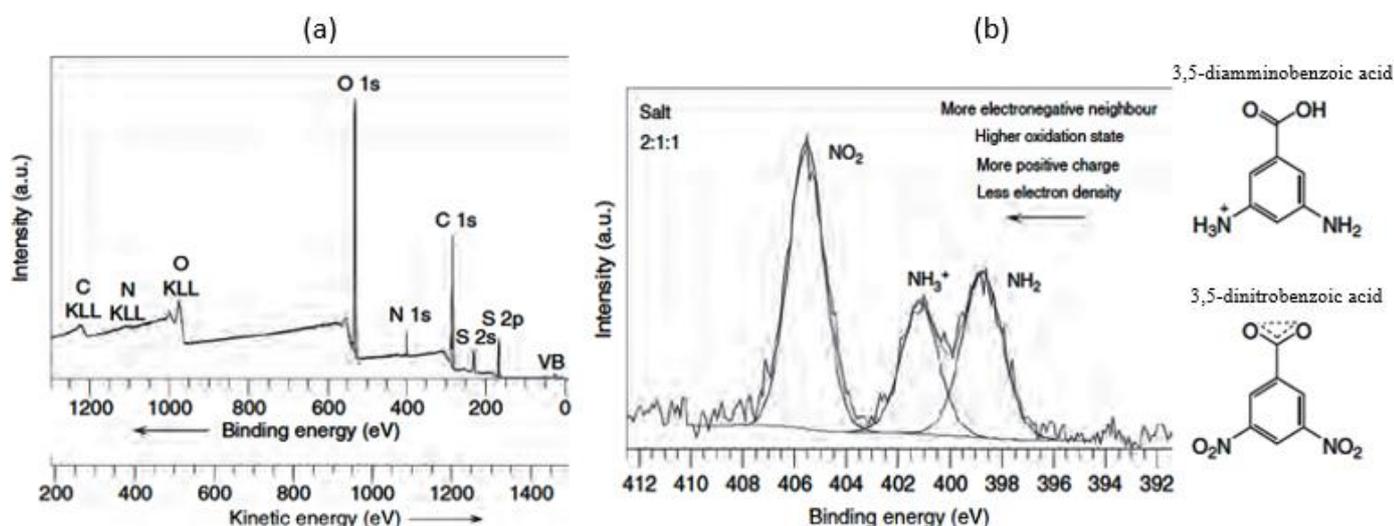


Figura 3.16: (a) spettro survey dell'acido 5-solfosalicilico; (b) spettro dell'azoto 1s per il sale formato da dall'acido 3,5-diamminobenzoico e dall'acido 3,5-dinitrobenzoico. Figura tratta da [90] con modifiche.

Il segnale dell'azoto 1s dei gruppi amminici (numero di ossidazione pari a -3) si palesa ad un valore di binding energy pari a 399.5 eV. Per l'azoto del gruppo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> il numero di ossidazione rimane invariato, ma l'acquisizione di una carica positiva causa uno shift del picco di 2.4 eV, portandolo a 401.9 eV. Infine, per gli atomi di azoto dei gruppi NO<sub>2</sub>, la presenza degli ossigeni fortemente elettronegativi causa lo slittamento del picco a 406.3 eV.

In letteratura sono disponibili i valori di binding energy associati ai vari orbitali degli elementi, nonché gli eventuali shift apportati dai vari gruppi funzionali. Una volta ottenuto lo spettro, si può quindi interpretare grazie a queste informazioni standard.

### 3.3.4 Electrolyte Uptake Ratio (EUR)

L'elettrolite uptake ratio è una prova utilizzata nell'ambito degli elettroliti polimerici che si presentano allo stato geliforme. In sostanza, il materiale polimerico allo stato solido viene immerso in un liquido (elettrolita) per un tempo sufficiente a permetterne la permeazione all'interno del materiale plastico; si relaziona quindi la quantità di liquido assorbita con il peso iniziale del polimero. Dal punto di vista pratico, l'EUR si calcola mediante la seguente equazione:

$$EUR = \frac{m_{fin} - m_{in}}{m_{in}} * 100 \quad [3.3]$$

Dove  $m_{fin}$  è la massa del materiale polimerico dopo essere stato impregnato di liquido e  $m_{in}$  è la massa del polimero prima di essere stato immerso nel liquido.

### 3.3.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

La spettroscopia infrarossa è una misura dell'assorbimento (o trasmissione) di una radiazione infrarossa da parte di un materiale, in funzione della sua lunghezza d'onda. Il grafico risultante, che si presenta come assorbimento versus  $\lambda$ , è il cosiddetto spettro IR. Questa tecnica analizza lo spettro termico di base dei materiali, il quale è dovuto in primo luogo alle vibrazioni e alle bande di assorbimento rotazionali tipiche delle molecole. Dal momento che queste bande

di assorbimento delle radiazioni sono associate alle vibrazioni di specifici gruppi funzionali, è possibile risalire alle molecole che costituiscono il materiale. [91]

Le radiazioni infrarosse sono tutte quelle onde aventi una lunghezza d'onda compresa tra 780 nm e 1000  $\mu\text{m}$ ; questo range è molto ampio, infatti nell'analisi FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) la regione di maggior interesse è quella del medio infrarosso (MIR, Mid Infrared), per la quale  $\lambda$  oscilla da 3 a 50  $\mu\text{m}$ . In questa regione, è pratica comune utilizzare la frequenza spaziale al posto della lunghezza d'onda per descrivere la radiazione infrarossa. Questa grandezza, anche detta numero d'onda, è definita come il numero di onde per unità di lunghezza, e la sua unità di misure è  $\text{cm}^{-1}$ . Il numero d'onda è dato dalla seguente equazione:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [3.4]$$

In numero d'onda, nella regione MIR, varia da 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

L'assorbimento di una radiazione infrarossa provoca una transizione tra due stati energetici vibrazionali quantizzati della molecola; tale assorbimento è possibile soltanto se l'energia della radiazione eguaglia il gap energetico tra i due stati. La transizione tra i due stati vibrazionali è accompagnata da un certo numero di stati energetici rotazionali; combinati insieme, questi stati danno alle bande di assorbimento IR il loro aspetto complessivo. L'energia di uno stato vibrazionale di una molecola è data dall'equazione:

$$E_{vib} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad [3.5]$$

Dove  $n$  è il numero quantico principale (numero intero),  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  è la frequenza della vibrazione. La transizione di maggior interesse nell'analisi FTIR è quella che avviene tra lo stato fondamentale ( $n=0$ ) e il successivo stato vibrazionale ( $n=1$ ); per compiere tale transizione, sarà dunque richiesta una energia pari a  $h\nu$ .

Gli spettri infrarossi sono comunemente presentati con il numero d'onda  $\tilde{\nu}$  sull'asse delle ascisse, e l'assorbanza (o trasmittanza) sull'asse delle ordinate. La trasmittanza ( $T$ ) è il rapporto tra l'intensità della radiazione trasmessa dal campione ( $I$ ) e l'intensità della radiazione incidente su di esso ( $I_0$ ), ed è solitamente riportata in valore percentuale. L'assorbanza è il logaritmo in base 10 del reciproco della trasmittanza:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [3.6]$$

Per ottenere dei buoni risultati dall'analisi, l'assorbanza deve essere mantenuta a valori inferiori di 1.

I modi di vibrazione di una molecola sono sostanzialmente di due tipi: gli "stretching modes" e i "bending modes". I primi prevedono una variazione della distanza interatomica lungo l'asse del legame, senza variazioni dell'angolo di legame, i secondi invece, consistono in variazioni degli angoli di legame, senza modificarne la lunghezza (per maggiori dettagli sui modi di vibrazione, vedi ref. [91]). Le frequenze tipiche degli stretching modes possono essere valutate modellizzando due atomi legati tra loro come due punti materiali uniti da una molla; questo modello è ben descritto da un oscillatore anarmonico, e può essere approssimato utilizzando la legge di Hooke:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \pi (\kappa/\mu)^{0.5} \quad [3.7]$$

Dove  $\kappa$  è la costante elastica della molla,  $\mu$  è la massa ridotta dei due atomi ( $m_1*m_2/m_1+m_2$ ). Dall'equazione 3.7 si può dedurre che la frequenza di vibrazione della molecola (e quindi anche la frequenza della radiazione IR che la innesca) aumenta all'aumentare della forza di legame (parallelismo con la  $\kappa$ ) e al diminuire della massa degli atomi coinvolti. Si capisce quindi come,

tramite la FTIR, si possa andare a individuare la presenza di gruppi funzionali (gruppi di atomi legati sempre allo stesso modo, indipendentemente dalla struttura macromolecolare del materiale in esame) in un campione. Il range di numero d'onda che comprende i picchi associati ai principali gruppi funzionali va da 4000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

La strumentazione è costituita da una sorgente di radiazioni IR, un analizzatore spettrale, un detector di radiazioni, ed elementi preposti a deviare e collimare le radiazioni, come lenti e specchi parabolici. Tra questi, l'elemento fondamentale è l'analizzatore spettrale, il quale deve effettuare la scansione delle frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. Nei moderni spettrometri FTIR, per eseguire l'analisi spettrale, viene impiegato l'interferometro di Michelson, il quale viene schematizzato in Figura 3.17.

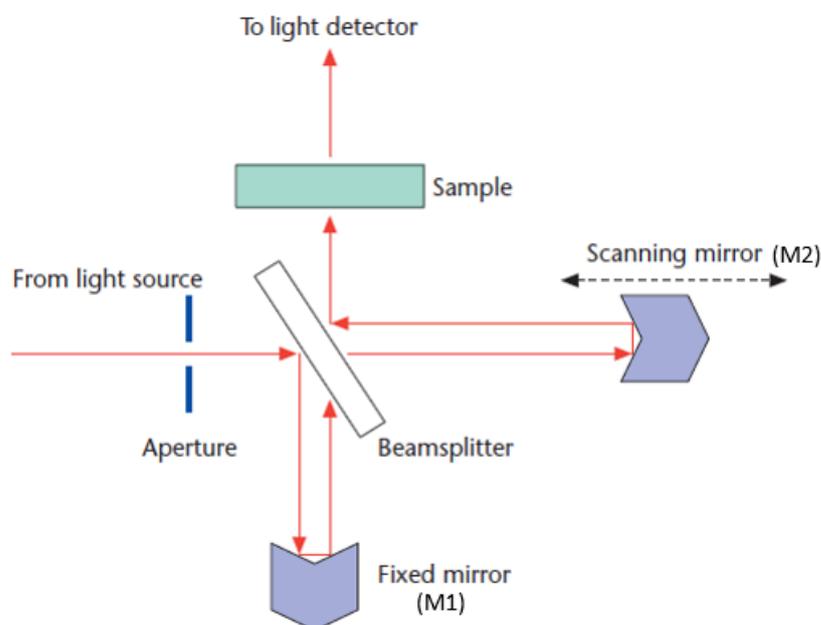


Figura 3.17: rappresentazione schematica di un interferometro di Michelson. Figura tratta da [92] con modifiche

La radiazione infrarossa viene collimata e diretta verso il beam splitter, il quale trasmette metà della radiazione ad uno specchio fisso (M1) e l'altra metà ad uno specchio mobile (M2). I due fasci vengono quindi re-inviati al beam splitter dove vengono ricombinati, focalizzati e diretti verso il detector. Se i cammini percorsi dalle due radiazioni dal beam splitter a M1 e M2 e ritorno sono uguali, allora le due radiazioni, una volta focalizzate, danno un'interferenza costruttiva, per cui il segnale registrato dal detector sarà massimo. Nel caso in cui invece, i due cammini dal beam splitter agli specchi e ritorno, risultano diversi, allora tra le due radiazioni saranno sfasate di una certa quantità, e si avrà quindi un'interferenza di tipo distruttivo (in particolare, essa sarà totalmente distruttiva se M2 viene allontanato di  $\lambda/4$ , in modo che lo sfasamento risulti di  $\lambda/2$ ), di conseguenza il segnale registrato dal detector risulta attenuato. Il vantaggio principale di questo interferometro consiste nella velocità e nella sensibilità con cui esso può effettuare la scansione delle radiazioni nell'intervallo di  $\lambda$  di interesse, entrambe superiori alla tecnologia utilizzata in precedenza, il monocromatore.

Il grafico dell'intensità del segnale raccolto dal detector versus la differenza di cammino ottico tra i due specchi (definito come ritardo,  $\delta$ ), per una radiazione monocromatica, è dato dall'equazione:

$$S(\delta) = I(\nu_0) \cos 2\pi \nu_0 \delta \quad [3.8]$$

Dove  $S$  è il segnale del detector e  $I$  è l'intensità della sorgente alla frequenza  $\nu_0$ . Per una radiazione policromatica, il segnale complessivo raccolto dal detector sarà dato dalla somma di tutte le onde in forma coseno che vengono prodotte da ciascuna radiazione con una certa lunghezza d'onda; pertanto esso è il risultato del seguente integrale:

$$S(\delta) = \int I(\nu) \cos 2\pi \nu \delta \, d\nu \quad [3.9]$$

Il risultato di questa integrazione è l'interferogramma, di cui è riportato un esempio in (Figura 3.18 (a)). Questo grafico rappresenta la trasformata di Fourier dello spettro originale, dunque per ottenere quest'ultimo, è necessario applicare all'interferogramma la trasformata (Figura 3.18 (b)). Per effettuare tale passaggio, i moderni apparecchi FTIR sono dotati di potenti hardware computazionali.

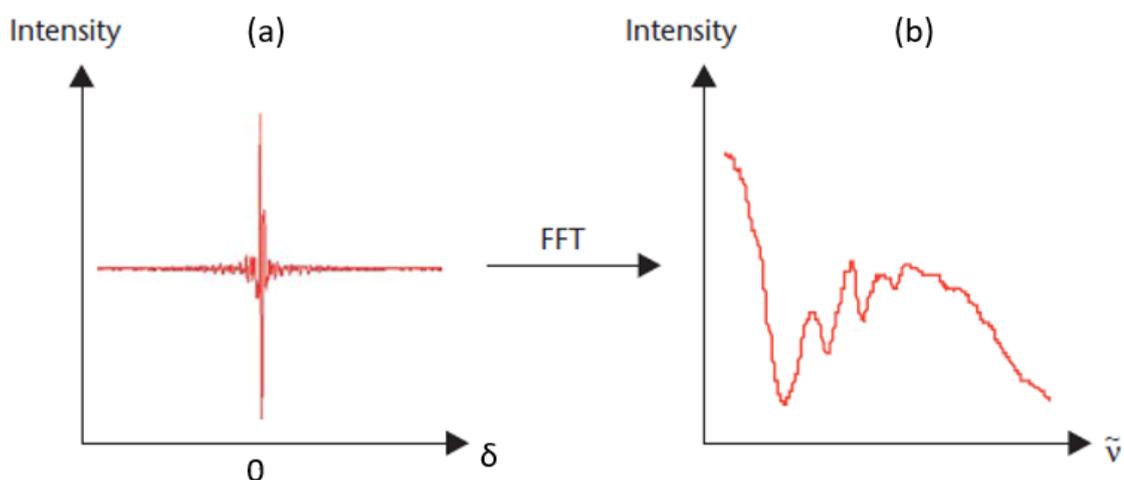


Figura 3.18: (a) rappresentazione di un tipico interferogramma, notare come il massimo del segnale corrisponda ad un valore di ritardo nullo; (b) applicando la trasformata di Fourier, si passa dall'interferogramma allo spettro di assorbimento. Figura tratta da [92] con modifiche.

Prima di poter effettuare l'analisi del campione, è necessario eseguire una scansione senza aver inserito il campione nello strumento, al fine di ottenere lo spettro di background dello strumento (dal punto di vista quantitativo, ciò significa trovare il valore di  $I_0$ )

Le applicazioni della FTIR possono essere racchiuse in quattro aree principali: identificazione dei composti, analisi quantitative sulla presenza di una certa specie, analisi strutturali dei materiali e misura delle proprietà delle molecole.

### 3.3.6 Thermogravimetric Analysis (TGA)

L'analisi termogravimetrica, è una tecnica sperimentale nella quale la massa del campione viene misurata in funzione della temperatura del campione stesso, o del tempo. La camera in cui è contenuto il campione viene tipicamente riscaldata ad una velocità costante (ottenendo in questo modo la cosiddetta misura in condizioni dinamiche), oppure mantenuta a temperatura costante (ottenendo così la misura in isoterma), ma è possibile anche impostare dei programmi termici più complessi (le analisi di questo tipo sono dette Controlled Rate TGA (CRTGA). [93] [94] La scelta del programma termico dipende dal tipo di informazione che si vuole ottenere dall'analisi; inoltre, anche l'atmosfera utilizzata durante l'esperimento gioca un ruolo importante. In particolare, essa può essere di natura inerte, ossidante o riducente. È possibile anche effettuare delle variazioni nella composizione dell'atmosfera durante la misura.

I risultati di un'analisi TGA vengono solitamente visualizzati in un grafico nel quale la massa (o la sua variazione percentuale) è riportata in funzione della temperatura (o del tempo). Un trattamento alternativo e/o complementare dei dati ottenuti è quello di rappresentare la derivata prima della curva originata dalla TGA, sempre in funzione della temperatura o del tempo. Il grafico così ottenuto mostra la velocità alla quale avviene la variazione della massa del campione, ed è conosciuto come termogravimetria differenziale (Differential Thermogravimetric, DTG). Le variazioni di massa del campione durante l'analisi generano dei "gradini" nella curva TGA, ai quali corrispondono dei picchi nella DTG; tali variazioni (perlopiù negative, ma possono essere anche positive) possono essere dovute ai seguenti effetti:

- Evaporazione di costituenti volatili, come umidità e solventi
- Ossidazione dei metalli in atmosfera di ossigeno (in questo caso, viene registrato un aumento di peso del campione, a causa della formazione di legami metallo-ossigeno)
- Decomposizione ossidativa di sostanze organiche in atmosfera ricca di ossigeno
- Decomposizione termica in atmosfera inerte con formazione di prodotti gassosi (per i materiali organici, questo processo è noto come pirolisi o carbonizzazione)

Un parametro molto importante durante una TGA è la velocità di riscaldamento, infatti essa influenza la temperatura alla quale prende luogo una eventuale reazione chimica nel campione; in particolare, un aumento della velocità di riscaldamento provoca una transizione a temperature maggiori per la reazione. [94] La scelta della rampa termica assume importanza in presenza di reazioni secondarie attivate in range di temperatura ristretti: aumentando la velocità di riscaldamento, si potrebbe causare una sovrapposizione degli step associati a tali reazioni, inficiando la misura.

La TGA fornisce una misura quantitativa della variazione di massa del campione, ma non è in grado di fornire informazioni sulla natura del materiale perso. Quindi, essa è spesso utilizzata in parallelo con tecniche analitiche in grado di determinare le variazioni di composizione dell'atmosfera gassosa della camera di combustione. Le tecniche maggiormente utilizzate a tale fine sono la spettroscopia di massa (MS) e la FTIR. In questo modo, è possibile acquisire più informazioni sulle reazioni che avvengono durante l'analisi, in corrispondenza degli step della TGA.

L'utilizzo più classico della TGA è la pirolisi di materiali polimerici effettuando una rampa termica con velocità di riscaldamento che vanno dai 5 ai 20 °C/min. Mediante questa analisi si può quindi determinare la stabilità termica del materiale in questione, sia in ambiente inerte che ossidante (tipicamente, nel secondo caso, la degradazione risulta essere accelerata). La TGA può fornire informazioni quantitative sulla composizione del campione; in particolare, si possono investigare le quantità presenti in esso di composti a basso peso molecolare, materiale polimerico e additivi inorganici. I composti a basso peso molecolare, come l'acqua, in genere vengono eliminati al di sotto dei 300° mentre la degradazione del polimero avviene generalmente tra questa temperatura e i 550°C, alla quale l'energia termica è sufficientemente elevata da scindere direttamente i legami C-C delle catene polimeriche. Gli additivi inorganici, caratterizzati da più alte energie di legame, sono solitamente stabili oltre alle temperature a cui avviene la degradazione dei materiali polimerici, dunque essi sono recuperati come residui alla fine della prova. [94]

## 3.4 Caratterizzazione elettrochimica

### 3.4.1 Assemblaggio celle

La caratterizzazione elettrochimica è stata realizzata utilizzando due configurazioni di cella differenti. La prima tipologia è la cosiddetta *coin cell* (a causa della somiglianza con le monete), ed essa è stata impiegata per la maggior parte delle prove elettrochimiche effettuate. Questo tipo di celle presenta una struttura a strati, come è possibile osservare dalla Figura 3.19; le dimensioni delle coin cell sono di 20 mm di diametro e spessore di circa 3.2 mm ( con una leggera variabilità a seconda del numero di strati che vengono inseriti al loro interno).

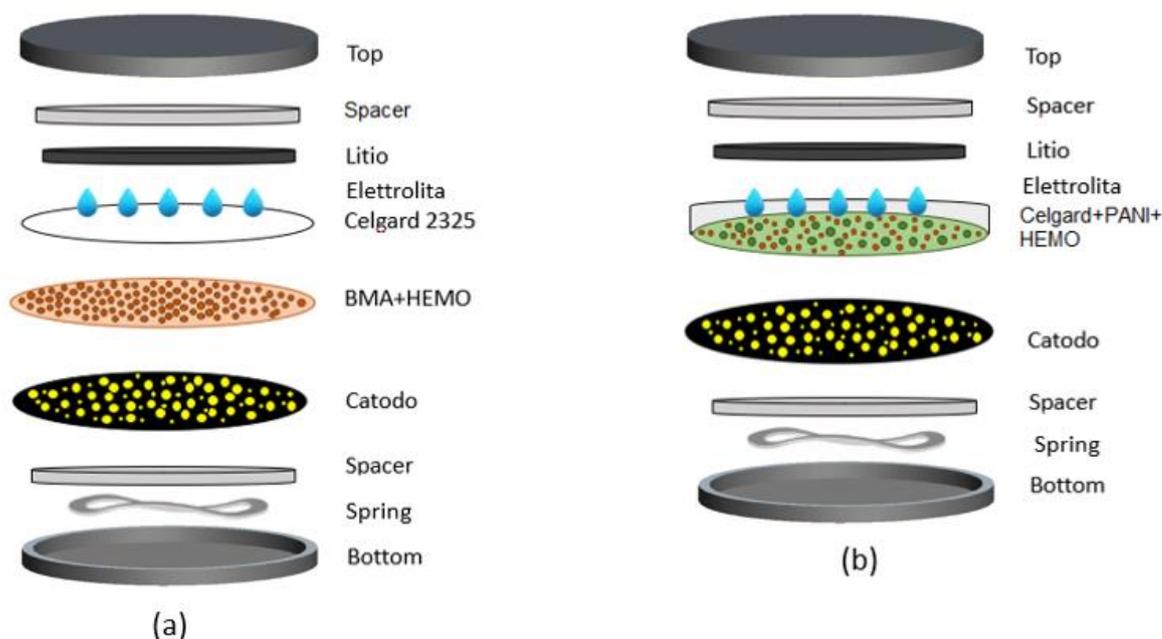


Figura 3.19: (a) configurazione delle coin cell assemblate con la membrana BMA10PEGA-HEMO; (b) configurazione delle coin cell assemblate con separatore commerciale Celgard rivestito con PANI+HEO.

Le coin cell sono costituite da vari componenti impilati uno sull'altro, ognuno con una specifica funzione: gli spacer (nell'assemblaggio di tutte le celle sono stati utilizzati due spacer spessi 0.5 mm) e la molla devono garantire una certa pressione tra gli strati attivi della cella, in modo da evitare spazi vuoti tra anodo, catodo e separatori e garantire la permeazione dell'elettrolita all'interno del catodo poroso. Quest'ultimo aspetto risulta essere particolarmente rilevante, infatti per sfruttare appieno il materiale attivo presente in esso (zolfo), è necessario che il catodo venga adeguatamente bagnato dall'elettrolita. Anodo e catodo sono gli elementi essenziali per il funzionamento della cella, mentre il separatore commerciale (Celgard) viene utilizzato per impedire l'immediato cortocircuito che si avrebbe se i due elettrodi fossero a contatto. Il diametro dei separatori commerciali è di 20 mm, quello della membrana BMA10PEGDA-HEMO è di 18 mm, mentre i dischetti di litio e il catodo hanno diametro di 15 mm; le maggiori dimensioni degli strati interposti tra gli elettrodi assicurano che non vi sia contatto tra questi, in modo tale da evitare l'innesco di un prematuro cortocircuito nella cella. Per evitare di esporre il litio metallico all'umidità e all'ossigeno, tutte le celle sono state assemblate all'interno della Glove Box, e successivamente sigillate a mano per mezzo di una pressa.

In tabella sono riassunte le celle assemblate durante il lavoro di tesi; in base ai risultati ottenuti, si è passato a caratterizzare più approfonditamente soltanto alcune di queste.

Tabella 3.4: riassunto delle varie celle assemblate durante il lavoro di tesi svolto.

Catodo	Anodo	Separatore	Interlayer aggiuntivi
Standard	Litio metallico	Celgard 2325	BMA10PEGDA-5%V
Standard	Litio metallico	Celgard 2325	BMA10PEGDA-10%wt
Standard	Litio metallico	Celgard 2325 rivestito con layer di PANI-3.85%wt HEO	-
Standard	Litio metallico	Celgard 2325	-

L'ultima riga della Tabella 3.4 corrisponde alla configurazione più semplice possibile di una coin cell Li-S; essa è stata utilizzata come cella di riferimento con la quale paragonare i risultati ottenuti dalla caratterizzazione delle celle assemblate con una diversa configurazione. Il quantitativo di materiale attivo nei catodi è sempre risultato nell'ordine di 1.5-1.8 mg; la quantità di elettrolita liquido impiegata per l'assemblaggio delle celle è di 25  $\mu$ l.

La seconda tipologia di cella utilizzata per la caratterizzazione elettrochimica delle membrane polimeriche è una cella commerciale prodotta dalla EL-CELL, nello specifico il modello ECC-Std, la cui struttura, in forma non compatta, viene riportata in Figura 3.20

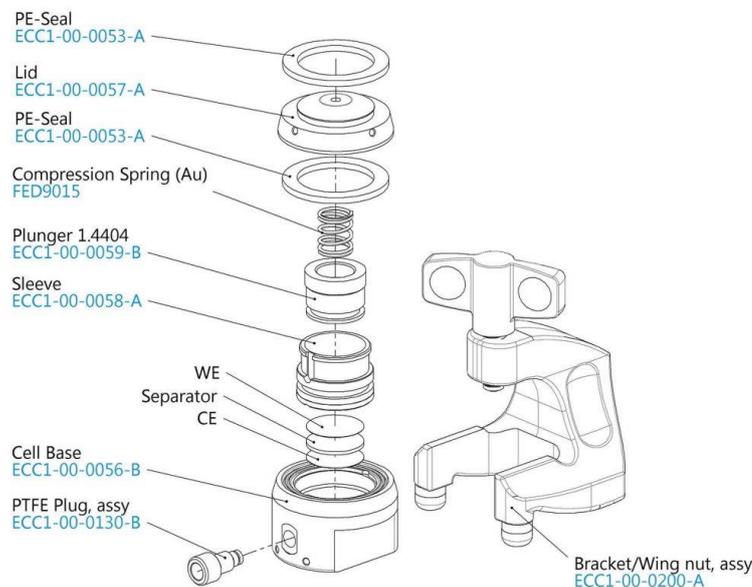


Figura 3.20: rappresentazione in forma non compatta di una cella EL-CELL, modello ECC Std, utilizzata nell'elaborato per portare avanti le prove di conducibilità ionica delle membrane polimeriche. Figura tratta da [95]

I principali componenti di questa gamma di celle e le relative funzioni sono di seguito riportati:

- La molla d'oro, svolge il medesimo compito ricoperto dalla molla presente nelle coin cell
- La guarnizione in PE assicura la tenuta stagna della cella, per evitare l'ingresso di ossigeno dopo la sua chiusura
- Pistone di acciaio INOX (per essere inerte all'elettrolita con cui viene a contatto), riempie il vano principale del corpo cella)
- L'anello in *polyetheretherketone* (PEEK) garantisce la concentricità degli elementi inseriti all'interno della cella

- Il corpo cella è dotato di due fori, nei quali è possibile inserire dei connettori per collegare gli elettrodi allo strumento che performa l'analisi da effettuare.

Questa tipologia di cella è stata utilizzata per la sola prova di conducibilità ionica delle membrane polimeriche BMA10PEGDA-HEO e i separatori commerciali Celgard, sia tal quali, che modificati con il coating di PANI-HEO. Anche in questo caso, l'assemblaggio è avvenuto all'interno della Glove Box.

### 3.4.2 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia d'impedenza è una tecnica elettrochimica il cui obiettivo è quello di misurare l'impedenza (complessa) esibita da una cella, in funzione della frequenza di una sorgente di corrente alternata. La Figura 3.21 mostra il principio di funzionamento della misura: in un punto della curva caratteristica tensione-corrente della cella, viene applicato come input una perturbazione sinusoidale molto lieve nel segnale di tensione (è possibile apportare la variazione, in modo analogo, nel segnale di corrente). La corrente erogata dalla cella dipende dalla tensione imposta, quindi in seguito al segnale di input, anche la corrente di output della cella avrà un andamento sinusoidale. In genere l'ampiezza del segnale di input è di piccola entità rispetto al valore di tensione della cella, in modo da poter considerare un legame pseudolineare tra corrente e tensione.

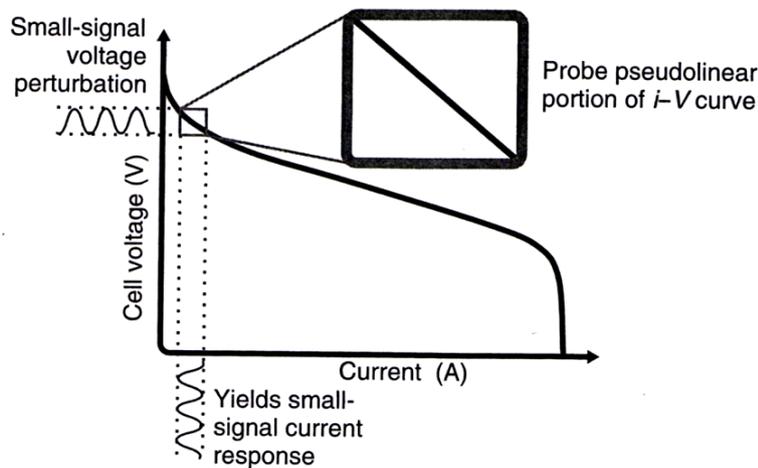


Figura 3.21: grafico che mostra il segnale di input e output caratteristici di una EIS; Figura tratta da [18]

L'impedenza viene indicata con la lettera  $Z$ ; essa è una sorta di resistenza generalizzata, infatti essa comprende al suo interno elementi resistivi puri e capacitanze. Per un circuito RC in serie infatti, vale la seguente equazione:

$$\dot{E} = \dot{I}Z = \dot{I}(R - jX_c) \quad [3.10]$$

Da cui segue:

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad [3.11]$$

Dove  $Z_{Re} = R$  e  $Z_{Im} = X_c = 1/\omega C$ , con  $\omega = 2\pi\nu$

Le correnti che attraversano una componente resistiva e la reattanza capacitiva sono sfasate tra loro, infatti l'angolo di fase  $\phi$  esistente tra corrente e tensione per un componente puramente resistivo è nullo, mentre per un componente capacitivo  $\phi = \pi/2$ . Pertanto, l'impedenza totale di un circuito RC in serie, causa uno sfasamento della corrente rispetto alla tensione di un certo angolo  $\phi$ , dato dalla seguente equazione:

$$\text{tg } \phi = Z_{Im}/Z_{Re} = 1/\omega RC \quad [3.12]$$

L'angolo di sfasamento quindi, è un fattore indicativo del bilancio esistente tra componente resistiva e capacitiva: per  $\phi=0$  si avrà un comportamento puramente resistivo, per  $\phi=\pi/2$  esso sarà puramente capacitivo.

L'impedenza  $Z$  dipende dunque dalla frequenza angolare  $\omega$  nel termine capacitivo; questa dipendenza può essere rappresentata in un diagramma di Nyquist, nel quale vengono riportati i valori di  $Z_{Im}$  e  $Z_{Re}$  in funzione della  $\omega$ . Ciascun punto riportato in tale diagramma rappresenta dunque l'impedenza del sistema alla frequenza esplorata.

Una cella elettrochimica può essere considerata come un elemento caratterizzato da una certa impedenza ad una piccola eccitazione sinusoidale; pertanto, è possibile modellarla attraverso un circuito equivalente di resistori e capacitori nei quali passa una corrente che presenta la stessa ampiezza e lo angolo di sfasamento della corrente reale che attraversa la cella. Il circuito più frequentemente utilizzato a tal fine è mostrato in Figura 3.22.

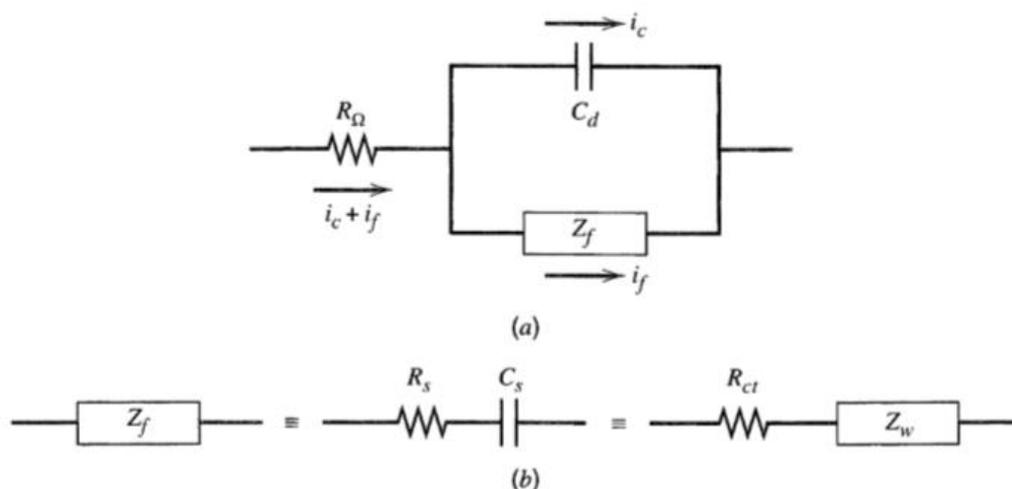


Figura 3.22: (a) rappresentazione del circuito equivalente di una cella elettrochimica; la corrente complessiva è costituita da due diverse componenti, una legata ai fenomeni faradici,  $i_f$  (reazioni che avvengono nella cella) e l'altra dovuta al double layer  $i_c$ .  $R_\Omega$  rappresenta la resistenza della soluzione elettrolitica; (b) due possibili configurazioni per interpretare l'impedenza faradica  $Z_f$ . Figura tratta da [96]

La corrente totale che attraversa il circuito è data dalla somma di una componente associata ai fenomeni faradici (reazioni agli elettrodi e trasferimenti di elettroni e materia)  $i_f$ , e una componente da attribuire alla generazione del double layer all'interfaccia elettrodi/elettrolita,  $i_c$ . Per tradurre questi fenomeni a livello circuitale, è necessario quindi che siano presenti due rami in parallelo. La corrente totale che percorre il circuito è soggetta alla resistenza ohmica della soluzione, per cui un primo componente resistivo  $R_\Omega$  è inserito nel circuito. Il contributo dovuto al double layer è di tipo quasi interamente capacitivo, pertanto viene modellizzato come un condensatore  $C_d$ . I processi faradici vengono rappresentati da un'impedenza generale  $Z_f$ , che può essere interpretata in due diversi modi, così come raffigurato in Figura 3.22 (b). La rappresentazione più semplice è quella di considerare l'impedenza faradica come una combinazione in serie di una resistenza  $R_s$  e di una pseudocapacità,  $C_s$ . L'alternativa è quella di scinderla in una resistenza pura  $R_{ct}$  (charge transfer resistance, associata al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita) in serie con un'altra impedenza generale  $Z_w$ , detta impedenza di Warburg, la quale rappresenta una sorta di resistenza al trasferimento di materia all'interno della cella. Mentre  $R_\Omega$  e  $C_d$  sono elementi quasi ideali, le componenti dell'impedenza faradica non lo sono, a causa della loro dipendenza dalla frequenza  $\omega$ . L'obiettivo della EIS è proprio quello di andare a valutare come queste componenti varino in funzione di  $\omega$ .

È possibile dimostrare che (vedi ref. [96]) la  $R_s$  e la  $C_s$  rispondono alle seguenti equazioni:

$$R_s = R_{ct} + \sigma/\omega^{0.5} \quad [3.13]$$

$$C_s = 1/\sigma\omega^{0.5} \quad [3.14]$$

Dove  $\sigma$  è un parametro che dipende dalle concentrazioni in bulk delle specie coinvolte nelle reazioni di ossido-riduzione e dai loro coefficienti di diffusività. I termini dipendenti da  $\omega$  nelle equazioni [3.11] e [3.12] sono legati ad effetti dovuti al trasferimento di materia nella cella. Confrontando le due sopracitate equazioni con la Figura 3.22(b), è possibile concludere che l'impedenza di Warburg,  $Z_w$  possa essere modellizzata come una resistenza dipendente dalla frequenza,  $R_w = \sigma/\omega^{0.5}$ , in serie con una pseudocapacità  $C_w = C_s = 1/\sigma \omega^{0.5}$ . Pertanto, l'impedenza faradica totale può essere scritta come:

$$Z_f = R_{ct} + R_w - \frac{j}{\omega C_w} = R_{ct} + [\sigma\omega^{-0.5} - j(\sigma\omega^{-0.5})] \quad [3.15]$$

Dove il termine tra parentesi quadre rappresenta, di fatto, l'impedenza di Warburg  $Z_w$ .

Dal circuito equivalente di Figura 3.22, è possibile ottenere (sezione 10.4.1 di [96]) le equazioni che forniscono i valori di  $Z_{Re}$  e  $Z_{Im}$ :

$$Z_{Re} = R = R_\Omega + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\left(C_d\sigma\omega^{\frac{1}{2}} + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct}\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2} \quad [3.16]$$

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C} = \frac{\omega C_d \left(R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2 + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \left(\omega^{\frac{1}{2}} C_d \sigma + 1\right)}{\left(C_d\sigma\omega^{\frac{1}{2}} + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2} \quad [3.17]$$

In cui  $F$  rappresenta la costante di Faraday e  $T$  la temperatura in K.

Le informazioni ricavabili dalla EIS possono essere ottenute riportando la  $Z_{Re}$  e  $Z_{Im}$  in un diagramma di Nyquist; si considerano inizialmente due scenari limite: nel primo la  $\omega$  tende a zero, nel secondo, la  $\omega$  tende ad infinito.

Quando  $\omega \rightarrow 0$ , le equazioni [3.14] e [3.15] sono approssimabili alle seguenti:

$$Z_{Re} = R_\Omega + R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad [3.18]$$

$$Z_{Im} = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C_d \quad [3.19]$$

Da cui, eliminando la  $\omega$  dalle due precedenti, si può ottenere:

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_\Omega - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad [3.20]$$

Il risultante diagramma di Nyquist mostra quindi un andamento lineare, in cui l'intercetta con l'asse delle  $Z_{Re}$ , si presenta ad un valore di:

$$Z_{Re} = R_\Omega + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d \quad [3.21]$$

Dalle equazioni [3.16] e [3.17] si può notare come la dipendenza delle parti reali e immaginarie dell'impedenza dalla frequenza sia limitata ai termini che costituiscono l'impedenza di Warburg. Pertanto, quando in un diagramma di Nyquist si riscontra un andamento lineare, significa che il fenomeno limitante, responsabile della gran parte dell'impedenza misurata, sia quello di diffusione dei reagenti e prodotti agli elettrodi (mass transfer).

Nel secondo caso invece, ovvero quando  $\omega \rightarrow \infty$ , i termini che rappresentano l'impedenza di Warburg tendono a zero, per cui il loro contributo risulta essere minimo. Il circuito equivalente

sarà quindi composto dalla resistenza  $R_{\Omega}$  in serie con il parallelo di  $R_{ct}$  e  $C_d$ . La parte reale dell'impedenza e quella immaginaria risulteranno quindi essere date dalle equazioni:

$$Z_{Re} = R = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad [3.22]$$

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C} = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad [3.23]$$

L'eliminazione di  $\omega$  da queste porta ad ottenere:

$$\left( Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z_{Im}^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad [3.24]$$

Rappresentando l'equazione [3.22] in un diagramma di Nyquist, si ottiene una semicirconfenza centrata in  $Z_{Im}=0$  e  $Z_{Re}=R_{\Omega}+R_{ct}/2$ , avente raggio pari a  $R_{ct}/2$

I due casi appena illustrati rappresentano delle situazioni ideali; nelle misure di impedenza reali, spesso vengono riscontrati degli andamenti intermedi, con una regione di transizione tra i due casi limite. Un tipico diagramma di Nyquist di un caso reale viene riportato in Figura 3.23.

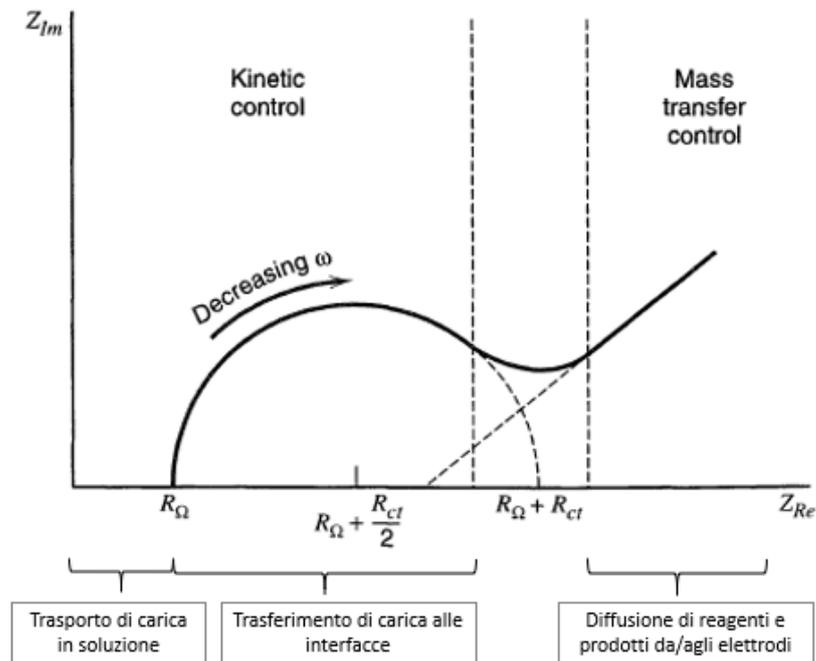


Figura 3.23: rappresentazione di un tipico diagramma di Nyquist ottenuto da una misura di impedenza; sono riportati anche i vari contributi in funzione delle regioni a diversa frequenza. Figura riportata da [96] con modifiche.

Dunque, partendo dalla parte destra del grafico (ovvero da basse frequenze) e spostandosi verso sinistra (alte frequenze) l'ordine dei fenomeni limitanti è quello che segue: a basse frequenze si ha un grosso contributo dovuto al mass transfer, il quale scompare gradualmente con l'aumento di frequenza, per lasciare il posto al contributo dovuto al trasferimento elettronico all'interfase; a frequenze ancora più alte, rimane soltanto il contributo legato alla resistenza della soluzione.

### 3.4.3 Conducibilità ionica

L'obiettivo della prova è quello di andare a indagare la conducibilità ionica delle varie membrane sintetizzate; dal momento che queste vengono inserite all'interno delle coin cell come interlayer, è auspicabile che presentino una buona capacità di condurre gli ioni  $\text{Li}^+$ .

Le tecniche più comunemente utilizzate per calcolare la conducibilità prevedono di applicare una tensione (o corrente) continua come input, e registrare come output la corrente (o tensione); conoscendo questi parametri, è possibile ottenere l'impedenza del sistema, che viene rappresentata sul diagramma di Nyquist. Le prove effettuate in questo lavoro di tesi si basano su questo principio di misura.

Dal momento che tutte le membrane sintetizzate e inserite all'interno delle celle presentano una matrice polimerica, il metodo utilizzato per calcolare la loro conducibilità ionica è il medesimo utilizzato per gli elettroliti polimerici. La natura eterogenea dei materiali polimerici (se paragonata a quella di un solido cristallino, per esempio), che dal punto di vista strutturale possono alternare regioni amorfe a regioni cristalline, rende difficoltosa una misura univoca della conducibilità, dal momento che questa è favorita da una struttura amorfa, quindi più mobile, delle catene polimeriche. Altri aspetti che possono influire sulla conducibilità di un elettrolita polimerico sono la concentrazione di sali di litio dell'elettrolita liquido utilizzato per permeare il materiale polimerico e le imperfezioni delle superfici alle interfacce elettrodo/elettrolita:

Per realizzare la prova, è stata utilizzata una cella EL-CELL modello ECC Std, assemblata nel seguente modo:

- Acciaio (fondo del pistone)
- Membrana polimerica (sulla quale sono state aggiunti 25  $\mu\text{l}$  di elettrolita liquido, la cui composizione è illustrata nella sottosezione 3.2.4, in modo da ottenere un sistema geliforme)
- Acciaio (fondo del corpo cella)

La configurazione di cella così strutturata permette di valutare la conducibilità ionica della membrana imbibita di elettrolita liquida, senza che avvengano reazioni con gli elettrodi (quando gli elettrodi sono inerti, come in questo caso in cui sono costituiti da acciaio, sono detti *blocking electrodes*), in questo caso quindi, l'impedenza della cella è quasi interamente ascrivibile a fenomeni di mass transfer, per cui il relativo diagramma di Nyquist (Figura 3.24) dovrebbe presentare un andamento lineare e intercetta sull'asse delle  $Z_{\text{Re}}$  pari alla  $R_{\Omega}$ , coerentemente con l'equazione [3.19] in assenza dei termini  $R_{\text{ct}}$  e  $C_{\text{d}}$ .

Il test è stato effettuato utilizzando il CH Electrochemical Workstation (vedi sottosezione 3.1.7); i parametri impostati durante la prova sono riassunti in Tabella 3.5

Tabella 3.5: riassunto dei parametri impostati per la misura di conducibilità.

Potenziale iniziale [V]	OCV
Frequenza minima [Hz]	1
Frequenza massima [Hz]	$10^5$
Ampiezza oscillazioni [V]	0,01
Tempo di attesa [s]	2

La cella viene collegata tramite due connettori (uno designato come working electrode e l'altro come reference electrode) al CH Electrochemical Workstation, e prima di eseguire la prova vera e propria, si misura l'OCV (Open Circuit Potential, è la tensione che si instaura tra gli

elettrodi della cella a circuito aperto), il quale serve come valore di base da cui far partire le oscillazioni di potenziale alternato a frequenza variabili. Il range di frequenze sul quale viene fatta la scansione di impedenza va da 1 a  $10^5$  Hz, mentre il tempo di attesa è semplicemente l'intervallo di tempo che intercorre tra lo start della prova e il suo inizio effettivo.

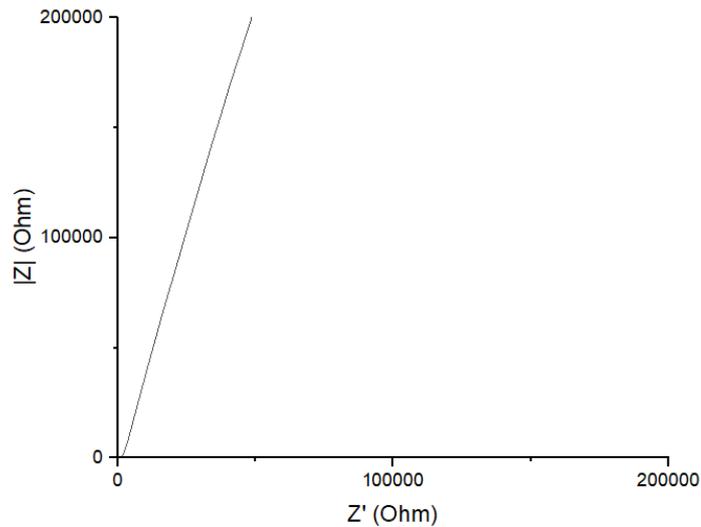


Figura 3.24: tipico diagramma di Nyquist ricavato da una misura di impedenza effettuata su una membrana polimerica imbibita di elettrolita liquido

Una volta ottenuto il diagramma di Nyquist mostrato in Figura 3.24, si ricava l'intercetta sull'asse delle  $Z_{Re}$ , che corrisponde al valore di resistenza  $R_{\Omega}$  del materiale geliforme al passaggio di ioni  $Li^+$ . Una volta noto  $R_{\Omega}$ , si può ricavare la conducibilità ionica della membrana utilizzando la seguente equazione: [97]

$$\sigma = \frac{1}{R_{\Omega}} \frac{l}{A} \quad [3.25]$$

Dove  $A$  è l'area della membrana polimerica, ed  $l$  il suo spessore (ottenuto mediante immagini FESEM e spessimetro). La prova di conducibilità è stata effettuata a diverse temperature nel range 25-70°C, in modo da indagarne l'effetto.

### 3.4.4 Finestra di stabilità

La finalità di questa prova è quella di indagare la stabilità elettrochimica delle membrane in un certo range di potenziale; tipicamente, gli eventi che possono provocare l'instabilità sono reazioni elettrochimiche o di degradazione. Per andare a individuare tali fenomeni, durante questo tipo di test si effettua una scansione di potenziale lineare nel tempo, detta Linear Sweep Voltammetry (LSW). Man mano che il potenziale applicato alla cella cresce secondo la rampa impostata, viene registrata la corrente che la attraversa. In corrispondenza di una reazione elettrochimica, che avviene a un determinato valore di tensione, si registra un picco di corrente. Quando non si rileva una variazione di corrente in seguito all'incremento di potenziale, si è dunque in corrispondenza di un plateau di tensione, che viene identificato con la finestra di stabilità della membrana sotto esame (perché non stanno avvenendo reazioni)

Nel lavoro di tesi svolto, la cella utilizzata per questo test è la ECC-Std, la quale è stata assemblata nella seguente configurazione:

- Acciaio (fondo del pistone)
- Membrana polimerica avente un diametro 18 mm (sulla quale sono state aggiunti 25  $\mu$ l di elettrolita liquido, la cui composizione è illustrata nella sottosezione 3.2.4, in modo da ottenere un sistema geliforme)
- Litio metallico avente diametro di 15 mm

I parametri impostati per la prova sono valori standard definiti dalla letteratura per questo tipo di test, e sono riassunti in Tabella 3.6

Tabella 3.6: riassunto dei parametri utilizzati nel corso della voltammetria a scansione lineare

Potenziale minimo [V]	0
Potenziale massimo [V]	6
Velocità di scansione [V/s]	$5 \times 10^{-4}$
Intervallo di campionamento [V]	$1 \times 10^{-3}$
Tempo di attesa [s]	2
Sensibilità [A/V]	$1 \times 10^{-3}$

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).

### 3.4.5 Cyclic Voltammetry (CV)

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica che consiste in una scansione lineare del potenziale di un elettrodo di lavoro (working electrode). L'analisi consiste nella misura della corrente (asse y) che fluisce attraverso l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo in seguito un potenziale applicato (asse x) che varia linearmente nel tempo e determinato dalla velocità di scansione

L'analisi viene fatta a partire da un certo valore di tensione iniziale ( $E_{initial}$ ) fino ad un valore finale ( $E_{finale}$ ), in corrispondenza del quale avviene un'inversione del verso di scansione (Figura 3.25) dopo tale inversione, il potenziale viene quindi riportato al valore iniziale. La prova viene effettuata utilizzando un potenziostato, il quale misura, al variare della tensione applicata, la corrente che attraversa la cella. La corrente nasce come conseguenza della polarizzazione (variazione forzata del potenziale dell'elettrodo rispetto al suo valore all'equilibrio) del working electrode. Il numero di cicli (ovvero il numero di scansioni da  $E_{initial}$  a  $E_{finale}$  e ritorno) viene impostato a seconda di quali informazioni si vogliono estrapolare dall'analisi, tra queste la stabilità delle specie generate dalle reazioni elettrochimiche, la loro reversibilità e la formazione di nuovi composti elettroattivi [98].

L'output di una voltammetria ciclica è un grafico detto voltammogramma, nel quale sull'asse delle ordinate compare la corrente e sull'asse delle ascisse il potenziale applicato. In Figura 3.26 viene riportato un esempio di voltammogramma caratteristico di una reazione elettrochimica reversibile del tipo:



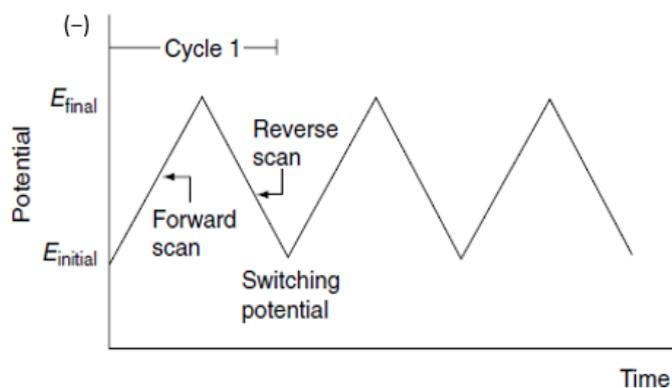


Figura 3.25: rappresentazione dell'andamento, rispetto al tempo tempo, del potenziale applicato alla cella durante una prova di voltammetria ciclica. Figura tratta da [99]

Il concetto di reversibilità elettrochimica è differente rispetto a quello di reversibilità chimica; in particolare, si dice che una reazione elettrochimica è reversibile quando la velocità di trasferimento elettronico all'interfaccia dell'elettrodo (cioè dove avviene la reazione) è significativamente superiore alla velocità con cui avviene il trasferimento di materia, il quale risulta così lo step limitante della reazione. [98] Si può dunque stabilire un grado di reversibilità di una reazione elettrochimica in base alla velocità di trasferimento degli elettroni, indicata con  $k_0$ . All'inizio della prova si ipotizza che sia presente solo la specie ossidata O; il potenziale da cui viene fatta partire la scansione ha un valore superiore (positivo) del *potenziale reversibile*  $E^{0'}$  (identificato con il valore di tensione per cui la concentrazione della specie ridotta e ossidata alla superficie dell'elettrodo sono uguali), quindi nella prima parte del ciclo il verso di scansione è negativo, con il potenziale finale avente un valore inferiore rispetto a quello iniziale. Nella prima metà ciclo si può osservare un picco catodico ( $E_{pC}$  in Figura 3.25) dovuto alla riduzione della forma ossidata a quella ridotta (reazione 3.25 che procede verso destra). Nella seconda parte del ciclo, la scansione avviene in verso opposto, con potenziali crescenti; essa è caratterizzata dalla presenza di un picco anodico ( $E_{pA}$ ), in corrispondenza del quale la reazione [3.25] procede da sinistra verso destra, ovvero avviene la riossidazione della specie precedentemente ridotta.

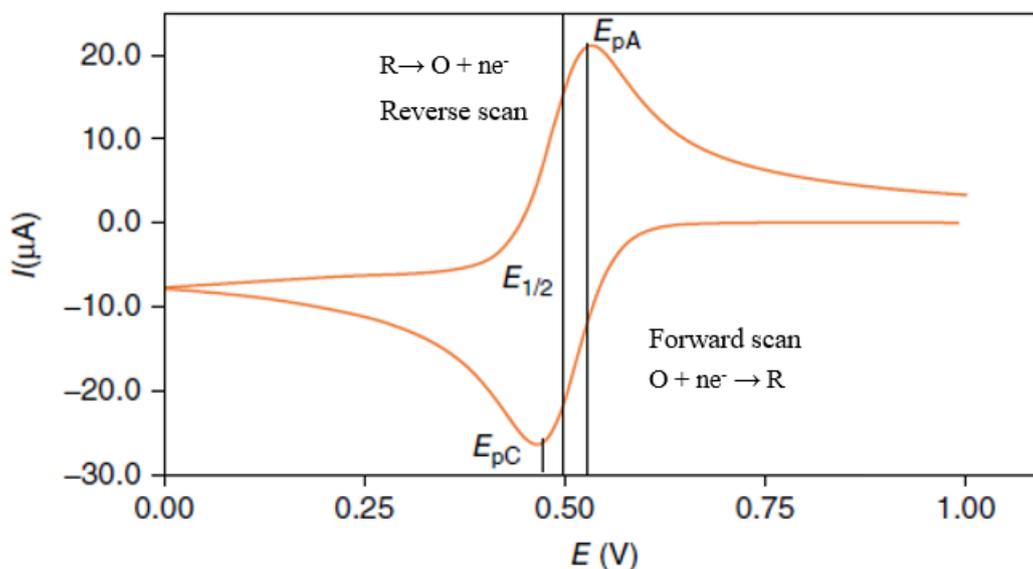


Figura 3.26: Esempio di un voltammogramma di una reazione elettrochimica reversibile; il potenziale  $E_{1/2}$  rappresenta il valore di tensione equidistante dai valori di potenziale in corrispondenza dei quali si hanno i picchi di corrente anodica e catodica. Figura tratta da [99] con modifiche.

Effettuando la scansione di potenziale, le concentrazioni delle forme ossidate O e ridotte R variano proporzionalmente alla differenza tra il potenziale applicato e  $E^{0'}$ . Il rapporto tra [O] e [R] sulla superficie dell'elettrodo è definito dalla legge di Nernst:

$$E - E^{0'} = \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad [3.27]$$

Dove R è la costante dei gas ideali [J/molK], T la temperatura [K], F la costante di Faraday [C/mol], e n il numero di elettroni trasferiti.

Il consumo della forma ossidata e la produzione di quella ridotta generano un gradiente di concentrazione tra il bulk dell'elettrolita e la superficie dell'elettrodo; questo provoca un flusso diffusivo di queste specie descritto dalla prima e seconda legge di Fick. La risposta del sistema alla variazione di tensione è dunque descritta dalle sopracitate equazioni ma, affinché questa descrizione sia valida, è necessario assumere delle condizioni al contorno iniziali (vedi ref. [98]).

Il valore dei picchi di corrente associati ad una reazione elettrochimica reversibile è dato dall'equazione di Randles-Sevcik:

$$I_p = -269An^{3/2}C_{Ox}^*D_{Ox}^{1/2}v^{1/2} \quad [3.28]$$

Dove A è l'area dell'elettrodo in  $cm^2$ , n il numero di elettroni trasferiti,  $D_{Ox}$  è il coefficiente di diffusività della specie ossidata [ $cm^2s^{-1}$ ],  $C_{Ox}^*$  è la concentrazione della specie ossidata nel bulk di elettrolita [ $molcm^{-3}$ ] e v è la velocità di scansione del potenziale [ $Vs^{-1}$ ]. Si può notare come il picco di corrente aumenti all'aumentare delle velocità di scansione. Questa dipendenza è dovuta al fatto che, in una voltammometria effettuata con bassi valori di v, lo spessore del diffusion layer (definito come la regione in prossimità dell'elettrodo dove le concentrazioni di Red e Ox differiscono dai loro valori in bulk) è superiore allo spessore raggiunto in una prova effettuata con più alti valori di v (questo perché, all'aumentare di v, diminuisce il tempo necessario per effettuare il test, e quindi anche il tempo a disposizione per il diffusion layer di crescere). Di conseguenza, quando si opera a basse velocità di scansione, il flusso di specie elettroattive verso e dall'elettrodo risulta essere inferiore; dal momento che la corrente è direttamente proporzionale a tale flusso, anch'essa presenterà valori minori in corrispondenza di basse v.

I requisiti che deve presentare un voltammogramma per poter affermare che la reazione elettrochimica ad esso associata risulta essere reversibile sono di seguito elencati:

- $\Delta E = E_{pA} - E_{pC} = 59 \text{ mV}$
- $(E_{pA} - E_{pC})/2 = 29 \text{ mV}$
- $I_{pA} = I_{pC}$

Considerando un caso reale di reazione, bisogna tenere in conto anche altri aspetti che discostano il sistema dall'idealità, tra i quali: la caduta ohmica dovuta al fatto che la soluzione elettrolitica presenta una propria resistenza (l'effetto di tale caduta è un ampliamento del range di potenziale che intercorre tra i picchi di corrente); la presenza di una corrente parassitica, detta charging current (che deve essere sottratta al valore registrato); l'assunzione che durante la prova, l'unica modalità con cui viene trasferita la materia sia quella legata alla diffusione.

La voltammometria ciclica risulta essere quindi una prova di caratterizzazione elettrochimica molto utile, essa può infatti essere utilizzata per indagare:

- La reversibilità di una reazione (nel caso in cui questa non lo fosse, il picco del reverse scan sarebbe assente o fortemente ridotto)
- La velocità del trasferimento elettronico all'interfaccia elettrodo/elettrolita (in particolare, se il trasferimento risulta essere ostacolato, la variazione di tensione

imposta dal potenziostato subisce un ritardo prima di essere trasferita all'elettrodo, quindi si avrà una dilatazione del  $\Delta E = E_{pA} - E_{pC}$ )

- La natura delle reazioni elettrochimiche; in particolare, si possono andare a individuare dei processi multistep, per i quali il voltammogramma presenterà un picco per ciascuno step di reazione
- La presenza di reazioni chimiche che avvengano prima o dopo le reazioni elettrochimiche (meccanismi EC, CE ed ECE, vedi ref. [98] per approfondire)

### 3.4.6 Tafel Plot

L'obiettivo di questo tipo di prova è quello di andare a valutare, mediante l'ottenimento del grafico di Tafel, alcuni parametri che possono fornire informazioni riguardanti la cinetica delle reazioni che avvengono sull'elettrodo di interesse.

In condizioni di equilibrio (cioè con il potenziale di elettrodo determinato dall'equazione di Nernst), la corrente netta, data dall'equazione [3.27], è nulla:

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0; t) - k_b C_R(0; t)] \quad [3.29]$$

Dove  $i_c$   $i_a$  rappresentano la corrente catodica e anodica [ $Cs^{-1}$ ],  $n$  il numero di elettroni scambiati durante la reazione,  $A$  è l'area dell'elettrodo [ $m^2$ ],  $k_f$  e  $k_b$  sono le costanti delle reazioni diretta e inversa [ $ms^{-1}$ ],  $F$  è la costante di Faraday [ $Cmol^{-1}$ ],  $C_O(0; t)$  e  $C_R(0; t)$  sono le concentrazioni delle specie ossidate e ridotte sulla superficie dell'elettrodo [ $molcm^{-3}$ ]. La condizione di equilibrio però è di tipo dinamico: la corrente netta è nulla perché le correnti catodiche e anodiche sono uguali in modulo e opposte in verso; il modulo di queste correnti è dunque detto *corrente di scambio*,  $i_0$  data dalla seguente equazione (per derivazione, vedere ref. [100]):

$$i_0 = F A k^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad [3.30]$$

Dove  $k^0$  è la costante di reazione standard (in pratica è la costante di reazione in condizioni di equilibrio, quindi un sistema con un'elevata  $k^0$  raggiunge velocemente il proprio equilibrio),  $C_O^*$  è la concentrazione della specie ossidata nel bulk dell'elettrolita,  $\alpha$  è il coefficiente di trasferimento (in genere pari a 0.5),  $C_R^*$  è la concentrazione della specie ridotta nel bulk dell'elettrolita.

Per meglio comprendere il significato della corrente di scambio, è necessario considerare l'equazione di Butler-Volmer, che mette in relazione la corrente netta  $i$  con la sovratensione  $\eta = E - E_{eq}$  (per derivazione, consultare ref. [100]):

$$i = i_0 [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad [3.31]$$

La Figura 3.27 mostra l'andamento della densità di corrente in funzione della sovratensione, per diversi valori della corrente di scambio  $i_0$ , in accordo con quanto predetto dall'equazione (3.29). Per sovratensioni ampiamente negative, la componente anodica (data dal termine  $e^{(1-\alpha) f \eta}$ ) diviene trascurabile, mentre per sovratensioni largamente positive è la componente catodica (data da  $e^{-\alpha f \eta}$ ) a tendere a zero. Dal momento che gli effetti dovuti al mass transfer non sono considerati in questo modello, la sovratensione associata ad ogni valore di corrente serve soltanto per vincere l'energia di attivazione necessaria per far avvenire il trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita. In particolare, se la corrente di scambio presenta alti valori, come nel caso (a) di Figura, allora il sistema è in grado di fornire correnti elevate anche con sovratensioni di bassa entità. D'altra parte, se la corrente di scambio presenta valori limitati, come nel caso (c) di Figura 3.27, nessuna corrente significativa è in grado di essere generata senza l'applicazione di una sovratensione di attivazione molto grande.

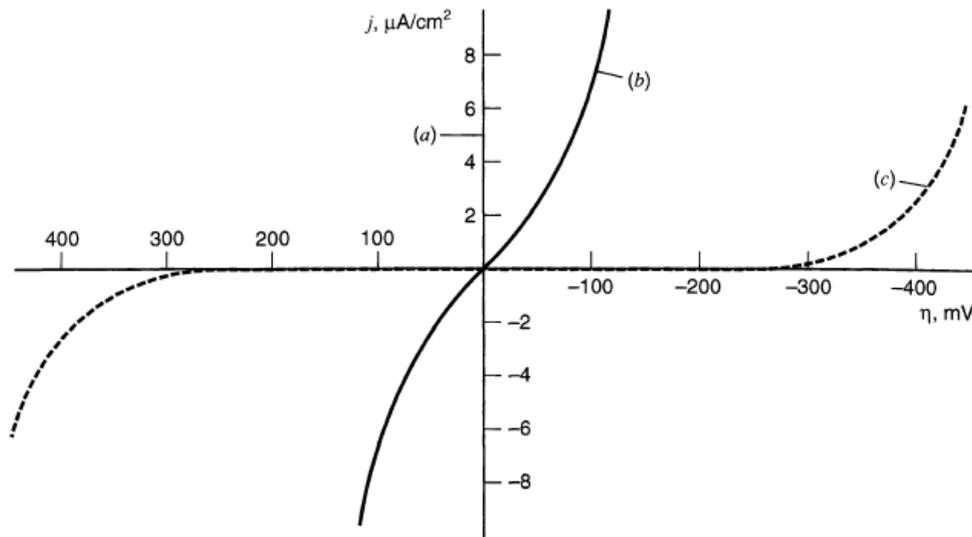


Figura 3.27: Effetto della corrente di scambio sulla sovratensione di attivazione necessaria per generare la corrente netta; (a)  $j_0=10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> (b)  $j_0=10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (c)  $j_0=10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>. Per tutti i casi la reazione considerata è  $O+ne^- \rightleftharpoons R$  con  $\alpha=0.5$ . Figura tratta da [97].

Si può dunque pensare alla corrente di scambio come ad una corrente “latente” che scambia continuamente carica attraverso l’interfaccia. Quando il sistema è all’equilibrio, cioè per  $\eta=0$ , la corrente anodica e catodica si bilanciano; se si vuole ottenere una corrente netta è dunque necessario applicare una sovratensione, in modo tale da sbilanciare l’equilibrio e fare in modo che una tra le correnti anodiche e catodiche prevalga. All’aumentare della corrente netta richiesta, aumenta anche la sovratensione di attivazione necessaria per sbilanciare il sistema. Si può intuire quindi che all’aumentare della corrente di scambio, diminuisce la sovratensione richiesta per fornire una certa corrente netta, ovvero aumenta la velocità con cui avviene lo scambio di elettroni all’interfaccia e dunque la cinetica della reazione elettrochimica che occorre all’elettrodo.

L’equazione di Tafel (3.30) lega anch’essa la corrente netta con la sovratensione; in particolare, essa consiste nel considerare l’equazione di Butler-Volmer nel caso in cui la sovratensione assuma valori ampiamente positivi o negativi:

$$\eta = a + b \log i \quad [3.32]$$

$$a = \frac{2.3 RT}{\alpha F} \log i_0 \quad b = \frac{-2.3 RT}{\alpha F} \quad [3.33]$$

Di fatto, considerare solo valori largamente positivi o negativi di  $\eta$  significa considerare in un caso ( $\eta > 0$ ) che avvenga la sola reazione anodica (ossidazione), e nell’altro ( $\eta < 0$ ) che avvenga la sola reazione catodica (riduzione); per tale motivo, nel grafico di Tafel (Figura 3.28) un ramo si riferisce alla corrente anodica e uno alla corrente catodica. Quando la sovratensione tende a zero, la pendenza dei rami cambia in modo repentino a causa del fatto che non si può più considerare trascurabile la reazione inversa. Una volta ottenuto il grafico, si possono quindi estrapolare da esso la corrente di scambio  $i_0$ , e il coefficiente di trasferimento  $\alpha$ .

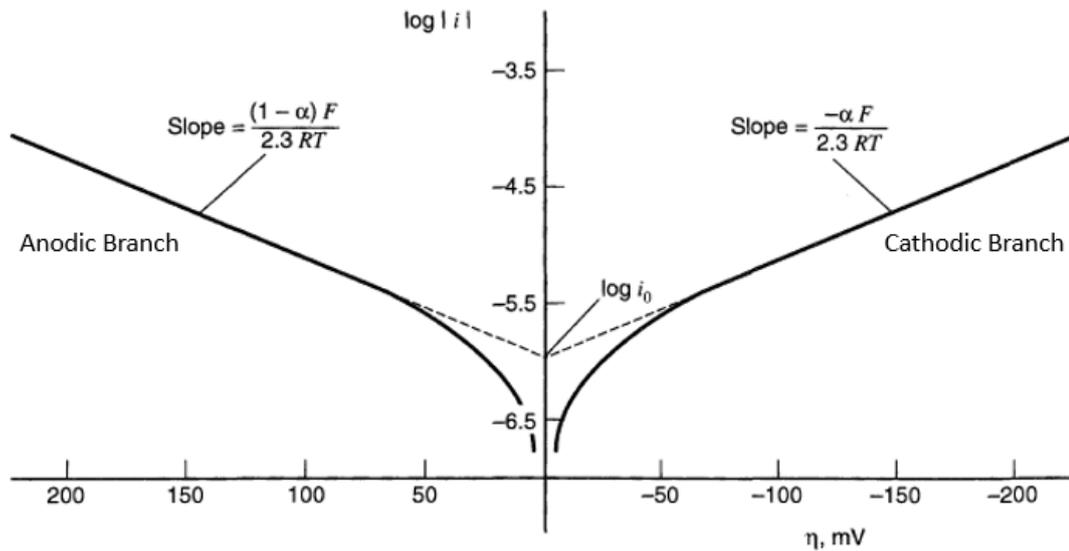


Figura 3.28: rappresentazione di un tipico grafico di Tafel per una reazione  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  con  $\alpha=0.5$  e  $j_0=10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> a  $T=298$  °K. Figura tratta da [100] con modifiche.

### 3.4.7 Ciclaggio delle celle

Le celle assemblate come in Figura 3.19 sono state infine sottoposte a cicli di carica e scarica, al fine di valutare l'effetto delle membrane su un sistema, per quanto in scala ridotta, simile a quello di una batteria reale. Il comportamento al ciclaggio viene esaminato in condizioni galvanostatiche (ovvero, la corrente che attraversa la cella è costante sia in fase di carica che di scarica); tale corrente viene imposta dall'esterno tramite una sorgente (nel corso di questa tesi si è utilizzato il Ciclatore Arbin, vedere sezione 3.1.4); durante le fasi di carica e scarica, viene registrata la variazione di tensione (V) della cella, in funzione del tempo. Le correnti a cui vengono sottoposte le celle vengono calcolate in base al quantitativo di materiale attivo (zolfo) presente nel catodo. L'output di questa prova è costituito da un grafico avente sulle ordinate la tensione (V) e sulle ascisse il tempo (o la capacità della cella, espressa in mAhg<sup>-1</sup>). Per le celle Li-S, la Figura 1.11 rappresenta un tipico grafico di carica e scarica.

Attraverso questo tipo di prova si può valutare la capacità della cella (intesa come quantitativo di carica elettrica che si può estrarre da essa; nel caso ideale, una cella dovrebbe avere la capacità teorica dello zolfo, 1675 mAhg<sup>-1</sup>) sia in fase di carica che di scarica. La reversibilità di una cella al ciclaggio è dunque data dalla misura in cui essa è in grado di mantenere un'elevata capacità all'aumentare del numero di cicli. È inoltre interessante notare come le curve di carica e scarica sono in qualche modo complementari al grafico ottenuto nella voltammetria ciclica: in quest'ultima, dove si registra la corrente in corrispondenza di un certo valore di potenziale, le reazioni sono rappresentate da picchi, mentre nelle curve di carica e scarica, le reazioni avvengono in corrispondenza dei plateau di potenziale.



## 4. Risultati

Prima di esporre i risultati delle caratterizzazioni chimico-fisica ed elettrochimica, è necessario fare una premessa: dal momento che il ciclaggio delle celle è un test che può protrarsi a lungo nel tempo (la durata può essere nell'ordine delle settimane), le membrane sintetizzate sono state sottoposte a tale prova sin dall'inizio del lavoro di tesi. Pertanto, essendo il ciclaggio uno dei più rilevanti test elettrochimici per indagare le prestazioni delle celle, in base ai risultati da questo forniti, unitamente alle difficoltà incontrate nella preparazione delle membrane costituite da Celgard2325 ricoperte da un layer di PANI+HEO, si è deciso di incentrare il lavoro sulle membrane a base di BMA10PEGDA additivate con HEO. Non deve quindi sorprendere il fatto che le prove di caratterizzazione si presentino in modo più organico per quest'ultime, a scapito delle prime.

### 4.1 Caratterizzazione chimico-fisica

#### 4.1.1 FESEM

L'analisi FESEM è stata utilizzata per indagare gli aspetti morfologici dei materiali sintetizzati; si è proceduto ad analizzare prima i materiali sintetizzati tal quali e successivamente le membrane composite.

In Figura 4.1 sono riportate le immagini FESEM, a due diversi ingrandimenti, degli HEMO (ottenuti mediante flame pyrolysis) tal quali. Da questa analisi si può dedurre come le particelle di ossidi misti presentino una distribuzione di taglia piuttosto ampia (stimata tra i 150 nm e i 2  $\mu$ m) e una morfologia piuttosto eterogenea, dal momento che non si possono individuare strutture che si ripetono in modo regolare nel campione analizzato.

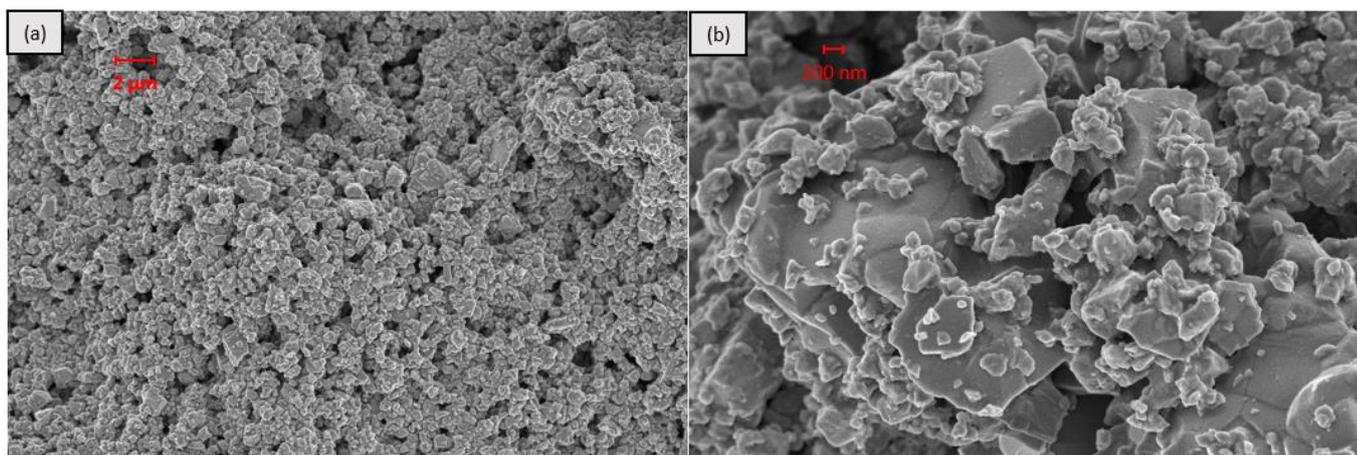


Figura 4.1: (a) campione di HEMO ingrandito a 10KX; (b) stesso campione, ma ingrandito a 50KX. In entrambi i casi la tensione di accelerazione è di 3kV.

In Figura 4.2 vengono invece mostrate le immagini FESEM di una membrana costituita da un separatore commerciale Celgard 2325 ricoperto da un layer di PANI. Non si è ritenuto necessario effettuare un'analisi della sola PANI, dal momento che in questo caso non si deve ottenere la distribuzione di una carica all'interno di una matrice, come invece avvenuto per la membrana costituita da BMA10PEGDA+HEMO.

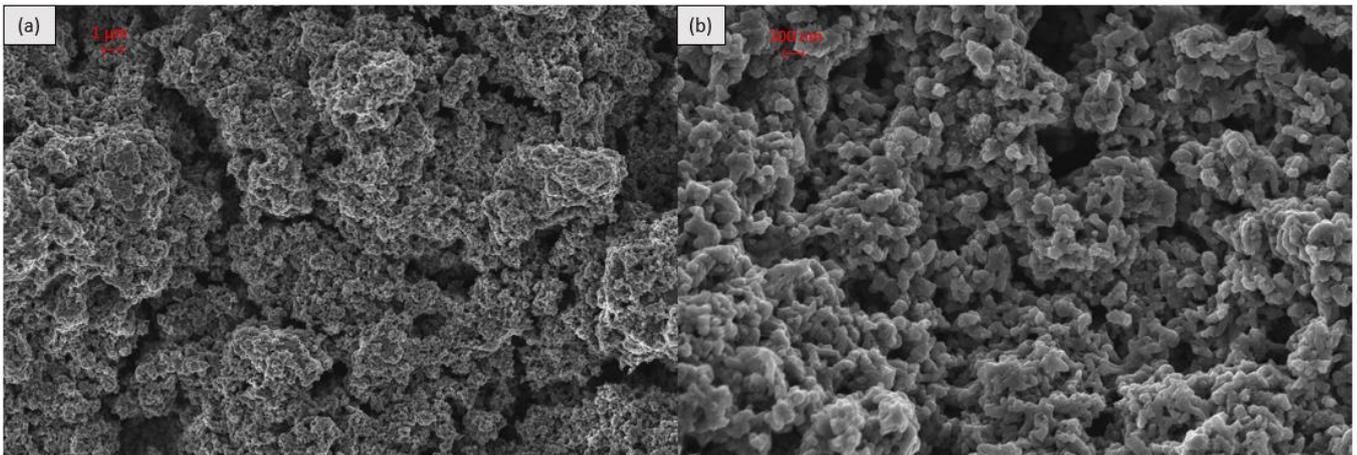


Figura 4.2: (a) campione di PANI ingrandito a 10KX; stesso campione di PANI, ingrandito a 50KX. In entrambi i casi la tensione di accelerazione è di 3kV.

In particolare, dall'immagine ingrandita a 50KX si può notare come la PANI sia costituita da particelle di dimensioni nanometrica, con una distribuzione di taglia piuttosto limitata, che coagulano per formare degli aggregati di maggiori dimensioni, come osservabile nell'immagine ingrandita a 10KX. Si può notare come la struttura del PANI, presenti un certo grado di porosità, sia su scala micrometrica che nanometrica.

In Figura 4.3 vengono riportate le immagini FESEM di una membrana costituita da Celgard2325 ricoperta da un layer di PANI additivato con il 25%wt di HEMO. Dalla Figura 4.3(a), in cui l'ingrandimento è di 2.5KX, si può notare come il campione presenti una struttura a "a isole" di dimensioni micrometriche, costituite da agglomerati di particelle ben più piccole, connesse tra loro da strutture filamentose di natura polimerica (probabilmente sono costituite dal PVDF utilizzato come binder per effettuare la stesa sul separatore commerciale). Nella Figura 4.3(b), ottenuta mediante un ingrandimento a 50KX, si può osservare come le particelle di HEMO presenti siano ben distribuite all'interno di quelle della PANI.

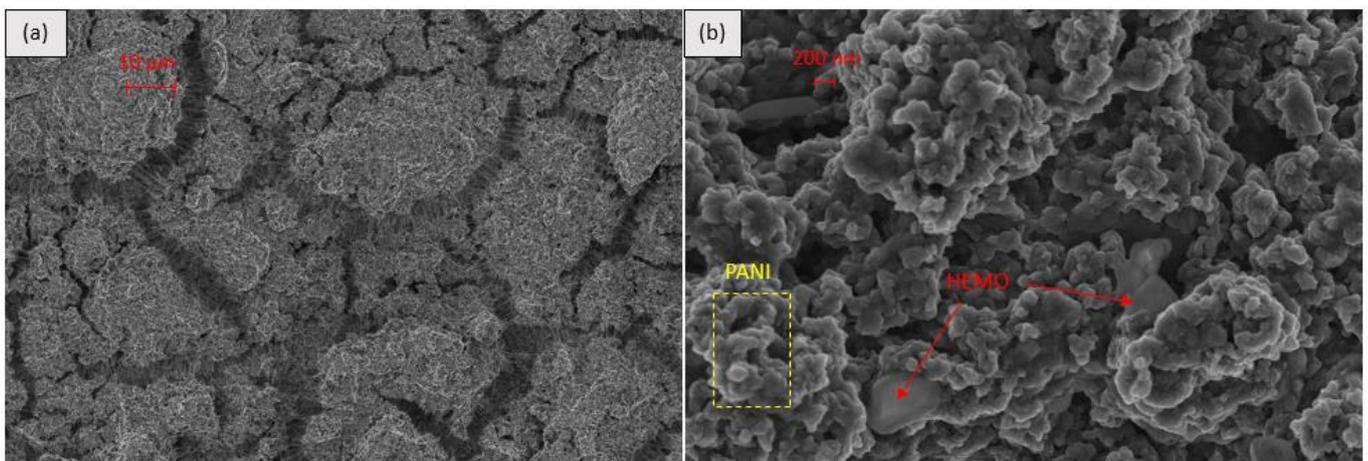


Figura 4.3: (a) campione ingrandito a 2.5KX, in si può notare la struttura a isole; (b) immagine ottenuta a ingrandimento a 50KX, in cui si può osservare la distribuzione degli HEMO nella PANI.

Il campione di membrana analizzato tramite FESEM è stato quello con un contenuto di HEMO pari al 5%V (corrispondente a circa il 40%wt), i cui risultati sono riportati in seguito. In Figura 4.4 è mostrata la superficie della membrana ad ingrandimenti crescenti (2.5KX, 10KX e 50KX).

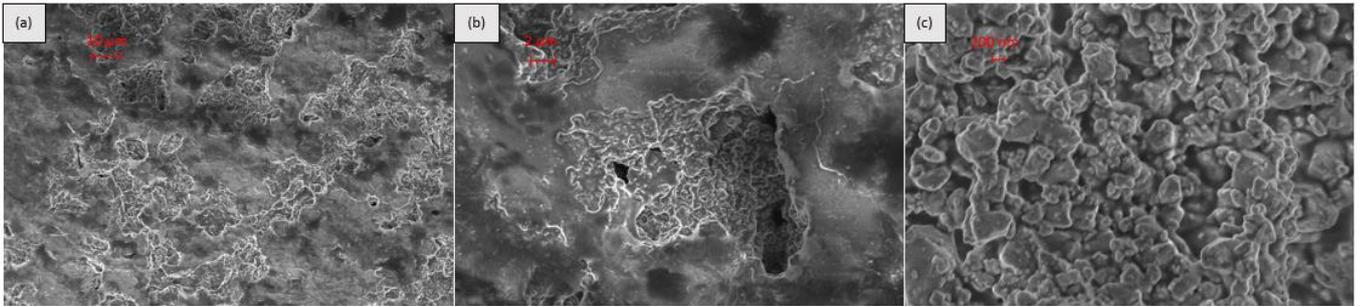


Figura 4.4: (a) immagine della membrana col 5%V di HEMO ingrandita a 2.5KX; (b) ingrandimento effettuato sulla zona di un aggregato di HEMO a 10KX; (c) ulteriore ingrandimento a 50KX sull'aggregato.

Per quel che riguarda le membrane ottenute mediante l'applicazione di un layer di PANI sui separatori Celgard La distribuzione delle particelle di ossido appare piuttosto buona, dal momento che, come evidenziato dalla Figura 4.4(a), la distanza tra un agglomerato e l'altro di materiale inorganico è nell'ordine dei 10 $\mu$ m. La Figura 4.4(b), in cui il campione è ingrandito a 10KX, mostra uno di questi aggregati in maggior dettaglio, mentre dalla Figura 4.4(c) si può osservare in dettaglio la struttura degli HEMO di tale aggregato.

Mediante l'analisi FESEM è anche possibile andare ad ottenere informazioni sulla sezione laterale (cross section) del proprio campione, così come mostrato in Figura 4.5. Grazie a tale vista, è possibile avere un'idea più precisa dello spessore della membrana (le misurazioni effettuate con un calibro riportavano uno spessore medio di circa 50  $\mu$ m), che si attesta su un valore medio oscillante tra i 25 e 30  $\mu$ m.

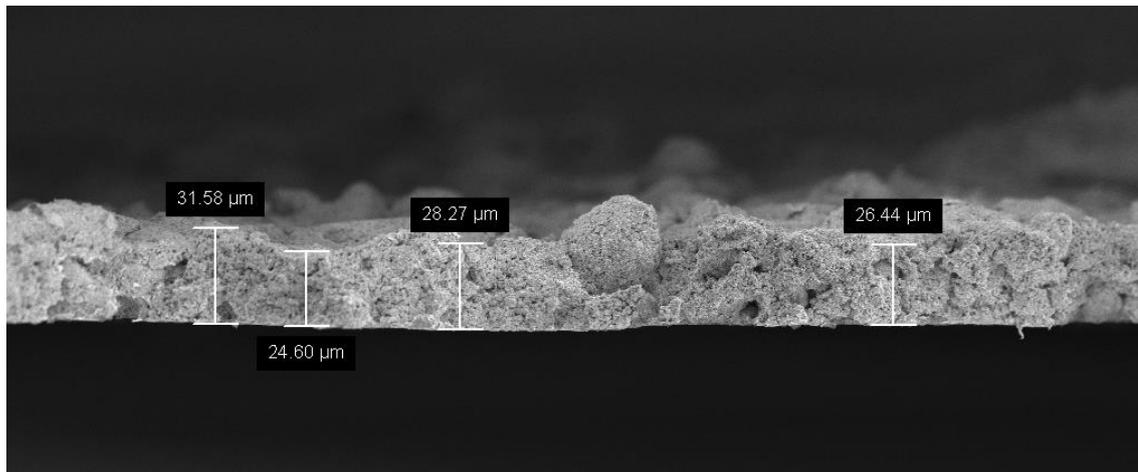


Figura 4.5: immagine della cross section della membrana BMA10PEGDA additivata con il 5%V di HEMO.

Le immagini sinora proposte sono state ottenute attraverso l'elaborazione dei dati apportati dagli elettroni secondari, mentre in Figura 4.6(a) è riportato anche un esempio di ricostruzione della superficie del campione ottenuta utilizzando gli elettroni backscattered.

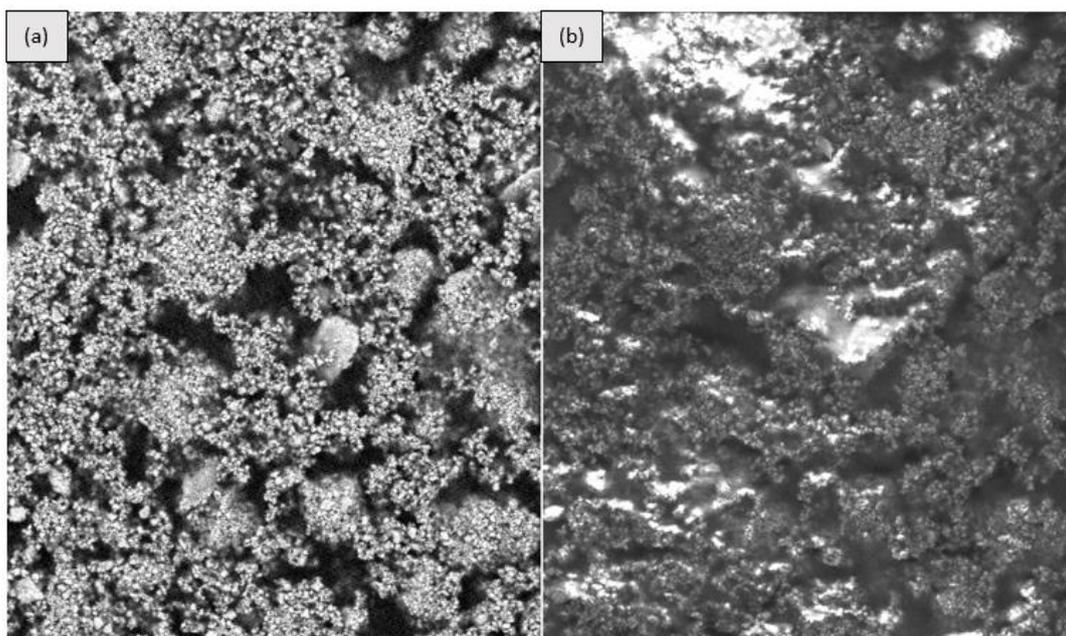


Figura 4.6: (a) immagine del campione BMA10PEGDA con il 5%V di HEMO, ottenuta mediante elettroni backscattered; (b) stessa area del campione, ottenuta invece con elettroni secondari. Ingrandimento di 2.5KX

Utilizzando questo tipo di scansione, si può avere un'idea più precisa della distribuzione della carica inorganica all'interno del polimero; in particolare, si può notare come gli HEMO (di colore più chiaro, questo perché essendo costituiti da elementi più pesanti del C, generano più elettroni backscattered, e quindi un segnale più intenso) siano discretamente distribuiti nel polimero, il quale è comunque in grado di formare un reticolo interconnesso. In Figura 4.6(b) viene riportata la stessa porzione di campione ottenuta mediante elettroni secondari, per sottolineare l'efficacia dell'analisi acquisita attraverso gli elettroni backscattered. Un'ulteriore immagine, ottenuta tramite gli elettroni backscattered e riportata in figura, mostra nei particolari le dimensioni delle particelle inorganiche, confermando il fatto che presentino una distribuzione di taglia piuttosto elevata.

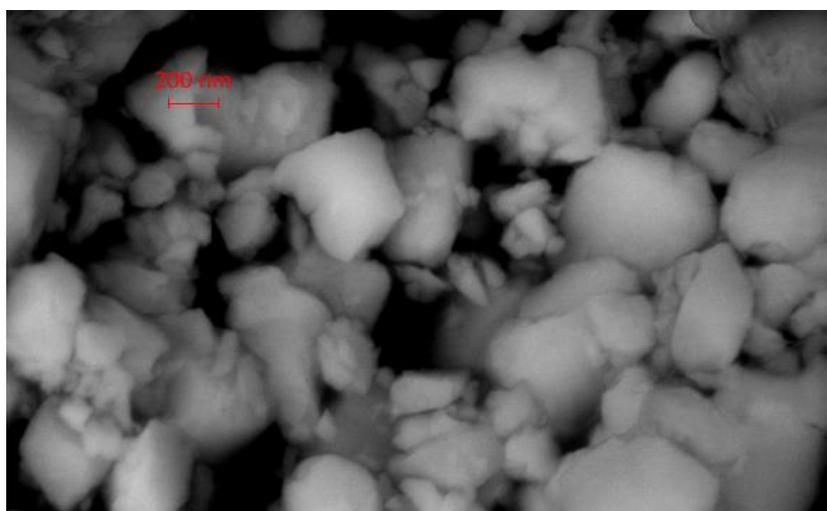


Figura 4.7: immagine FESEM degli HEMO ottenuta tramite gli elettroni backscattered ad un ingrandimento di 100KX, grazie al quale si possono apprezzare meglio le dimensioni degli ossidi

Infine, il FESEM può essere impiegato per indagare la natura chimica del campione sotto osservazione attraverso una analisi EDS. Nel corso del lavoro di tesi è stata effettuata anche questo tipo di scansione, per verificare l'effettiva presenza dei cinque metalli (Cu, Mg, Ni, Co, Zn) nella

composizione degli HEMO. Il risultato di tale analisi, effettuata su una porzione di membrana BMA10PEGDA al 5%V di HEMO, ha evidenziato come tutti gli elementi della composizione teorica degli ossidi misti siano effettivamente presenti nelle proporzioni previste.

Le immagini di HEO sin qui mostrate appartengono ai campioni di ossidi ottenuti mediante flame pyrolysis, forniti dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Pavia. La Figura 4.8 invece, riporta le immagini FESEM degli HEO sintetizzati attraverso l'utilizzo del forno a microonde. In particolare, il campione analizzato in Figura 4.8 è costituito dagli HEO tal quali, sottoposti all'analisi FESEM senza aver subito alcuna modifica o trattamento dopo il processo di sintesi. Si può notare come siano chiaramente visibili molteplici strutture caratterizzate da una precisa morfologia; nello specifico sono osservabili particelle di forme esagonali, aciculari di dimensioni molto ridotte (<200nm) e aghiformi molto più grandi (nell'ordine dei micron).

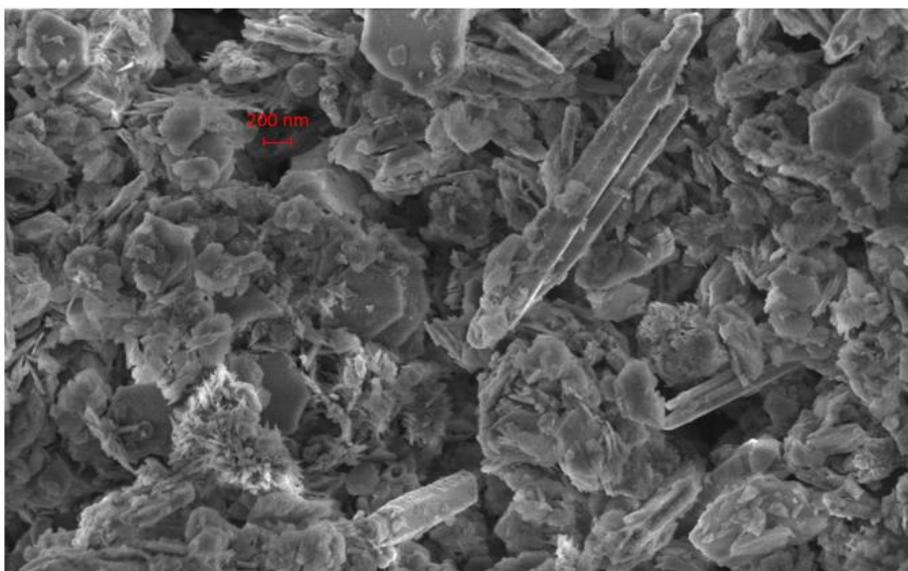


Figura 4.8: immagine FESEM del campione di HEO ottenuto tramite sintesi microwave; ingrandimento di 50KX

In Figura 4.9 vengono invece riportate tre immagini FESEM degli HEO ottenuti tramite sintesi in microonde e sottoposti a un trattamento termico a 925°C di 5h, seguito da una tempra in aria. Si può notare come, dopo l'esposizione ad alta temperatura, si sia persa l'eterogeneità morfologica esibita dagli HEO in Figura 4.8. In particolare, dalla Figura 4.9(c), ottenuta con lo stesso ingrandimento utilizzato nella Figura 4.8, si può osservare come il materiale ora appaia molto più omogeneo, potendo anche individuare i bordi dei vari grani cristallini.

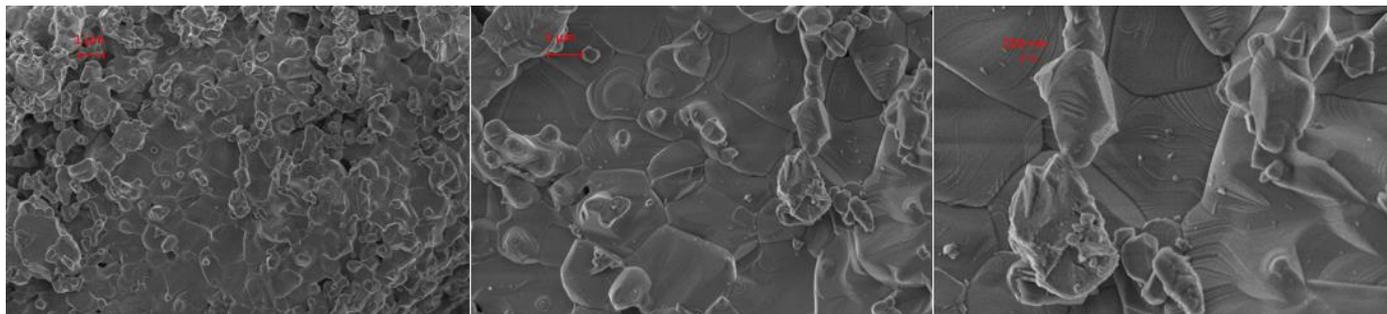


Figura 4.9: immagini FESEM degli HEO trattati per 5h a 925°C; (a) ingrandimento di 10KX, (b) ingrandimento a 25KX, (c) ingrandimento a 50KX

#### 4.1.2 XRD

Questo tipo di analisi è stato ampiamente utilizzato durante il corso della tesi, sia per verificare l'ottenimento della struttura monofasica CFC (Cubic Face Centered) degli HEMO, sia per indagare l'effetto che questi additivi inorganici possono avere sulla cristallinità del polimero utilizzato come matrice per ottenere la membrana composita. In base al meccanismo di conduzione ionica all'interno della matrice polimerica (illustrato nella sezione 2.2.2), una riduzione della percentuale cristallina del materiale plastico è auspicabile, dal momento che la parte amorfa presenta una migliore capacità di complessare gli ioni  $\text{Li}^+$ .

In figura viene riportato un grafico in cui sono presentati i risultati di multiple analisi XRD, effettuate sul medesimo campione.

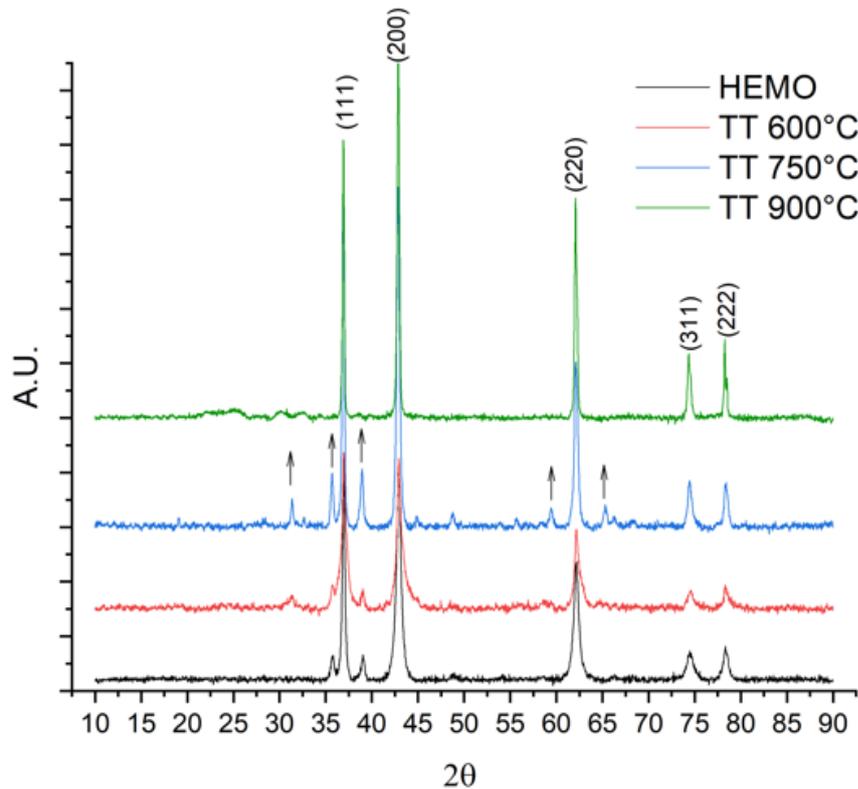


Figura 4.10: raggi X per uno stesso campione di HEMO portato a diverse a diversa temperatura: curva nera, HEMO tal quali; curva rossa, trattamento termico di 5h a 600°C

In particolare, la prova è stata prima compiuta sulle polveri di ossidi misti così come ottenute dopo la fase di sintesi tramite flame pyrolysis (curva nera). In questo caso si può notare come i picchi principali siano quelli caratteristici di una struttura cubica a facce centrate (CFC), ma si possono già scorgere, in corrispondenza di  $2\theta=35.69$  e  $2\theta=38.92$ , due picchi ascrivibili ad altre strutture cristalline. Le stesse polveri sono poi state sottoposte a trattamenti termici a temperature crescenti, seguiti da tempra in aria. I campioni sono stati mantenuti alle temperature indicate in Figura 4.10 per 5h. Osservando le curve relative a tali trattamenti, è possibile constatare che all'aumentare della temperatura, la ristrutturazione del materiale procede, con un aumento della percentuale di fasi diverse da quella CFC. Tali fasi, identificate sulla curva blu (ottenuta a 750°C) dai picchi contrassegnati da una freccia, sono identificabili con fasi tipiche del CuO e ZnO (Tenorite e Wurzite, rispettivamente) [75]. Ad una temperatura superiore ai 875-890°C, il contributo entropico inizia a prevalere nel processo di ristrutturazione, pertanto gli ossidi subiscono una successiva trasformazione, che li porta ad assumere la struttura CFC monofasica. Tali prove termiche sono state effettuate sostanzialmente per due motivi: il primo era quello di indagare la struttura del materiale in funzione della temperatura e per comprenderne i meccanismi

che portano alla stabilizzazione di questa; il secondo era quello di valutare la possibilità di poter effettuare un trattamento termico di pirolisi per recuperare gli ossidi dagli scarti delle membrane sintetizzate.

Si è proceduto poi ad effettuare un'analisi anche su dei campioni di membrana tal quale e composita. Il risultato delle analisi XRD effettuate sulla membrana BMA10PEGDA tal quale e su un campione di BMA10PEGDA al 5%V di HEMO (gli HEO utilizzati sono quello ottenuti tramite flame pyrolysis) è illustrato in Figura 4.11. Si può notare come il picco di cristallinità a  $2\theta=18.8$ , caratteristico del materiale plastico tal quale (rappresentato dalla curva blu), sia fortemente ridotto dalla presenza degli ossidi misti: esso infatti è quasi totalmente assente nella curva bordeaux, relativa alla membrana contenente gli HEMO, la quale presenta i picchi caratteristici della struttura CFC.

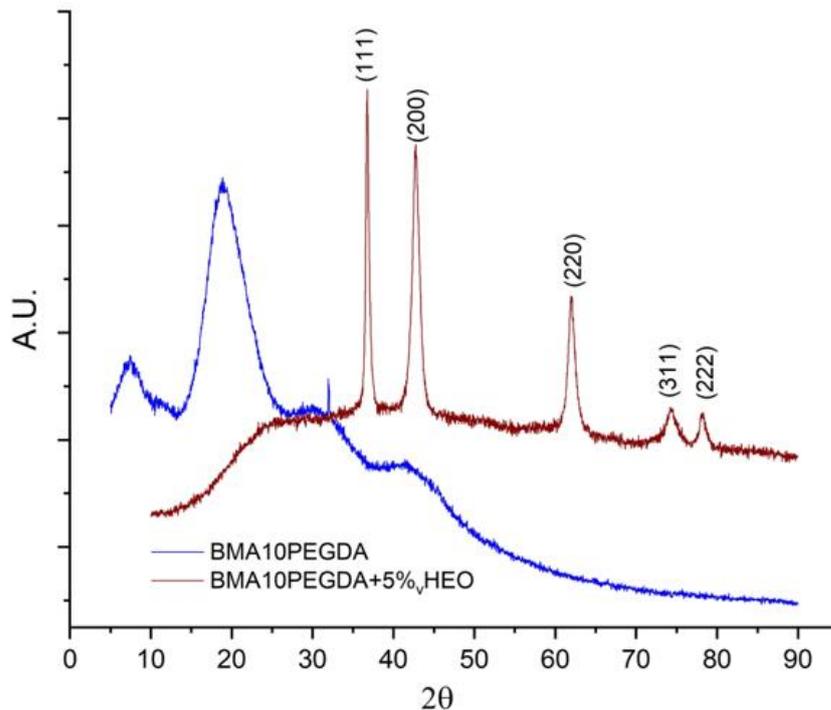


Figura 4.11: risultato di analisi XRD su un campione di membrana BMA10PEGDA tal quale e su un campione BMA10PEGDA+5V%HEMO.

Si è voluto anche analizzare le strutture cristalline degli HEO ottenuti dalla sintesi effettuata via microonde, sia per i campioni tal quali post-sintesi, sia per quelli che hanno subito il trattamento termico a 925°C. I risultati sono riportati in Figura 4.12; si può osservare come nel caso degli HEO tal quali, siano presenti molti picchi, indice della presenza di molte strutture cristalline (confermando quindi quanto osservato al FESEM); nel caso invece dei materiali trattati termicamente, si può notare come questi presentino quasi soltanto i picchi caratteristici di una struttura monofasica CFC (anche in questo caso, si ha un parallelismo con le informazioni ottenute dal FESEM).

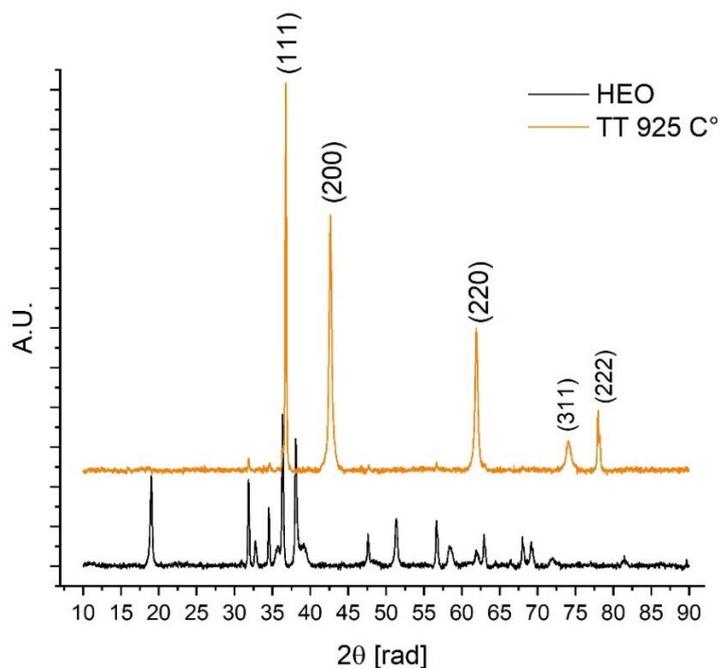


Figura 4.12: risultati dell'analisi XRD per gli HEO non trattati termicamente (curva nera) e per quelli invece sottoposti al trattamento termico a 925°C di 5h.

### 4.1.3 XPS

Per valutare l'effettiva interazione tra polisolfuri a catena lunga e gli HEO, si è deciso di effettuare un'analisi XPS. Tramite questa si può infatti determinare se l'intorno chimico di una certa specie subisce delle variazioni (ovvero se in seguito ad un'interazione con un'altra specie chimica, si formano nuovi legami).

I materiali analizzati sono quindi costituiti da un primo campione di HEO tal quale (sotto forma di polvere) e un campione di HEO (50 mg) che è stato inserito all'interno di una soluzione 0.1M di DME e DOL (in rapporto volumetrico 1:1) e 2mM di  $\text{Li}_2\text{S}_6$ , in modo tale da simulare l'ambiente interno ad una cella Li-S. In Figura 4.13 viene riportata un'immagine della soluzione di polisolfuri di partenza (a sinistra) e della soluzione dopo aver interagito con gli HEO per una notte. Il fatto che la soluzione risulti essere molto più limpida è un indice qualitativo del fatto che gli ossidi misti presentano una buona affinità chimica con i polisolfuri. Infatti, questi presentano una colorazione giallo-arancione, dunque una diminuzione della loro concentrazione in soluzione provoca la perdita di colore.

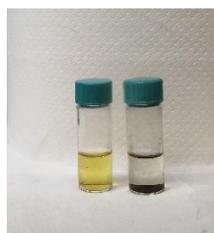


Figura 4.13: immagine che riporta la differenza di colorazione assunta dalla soluzione di polisolfuri, nel caso a sinistra, senza aver interagito con gli HEO, nel caso a destra dopo aver interagito con gli HEO per una notte.

L'analisi XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) è stata effettuata presso il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino. I campioni sono stati analizzati

in un'area di analisi di (400 x 400) m<sup>2</sup>. Sono stati acquisiti spettri 'survey' (1200 - 0 eV) al fine di determinare le specie chimiche presenti sulla superficie e spettri in "high resolution" degli elementi più significativi. Il campione di HEO posto nella soluzione è stato estratto da questa, posto in essiccazione a 40°C per 5h e successivamente sottoposto alla prova.

In Figura 4.14 sono mostrati i due spettri survey dei due campioni analizzati. Si può notare come gli elementi più rilevanti (in % atomica fornita dallo strumento), siano il carbonio (presente come contaminazione), l'ossigeno, il nichel e lo zinco.

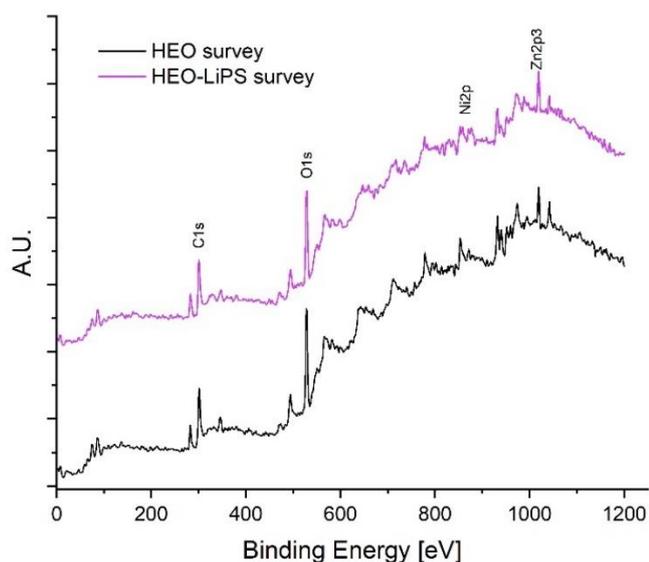


Figura 4.14: spettri survey dei campioni hi HEO tal quali (nero) e degli HEO-LiPS (viola)

In Figura 4.15 viene riportato lo spettro ad alta risoluzione relativo all'ossigeno 1s; si può notare come, in seguito all'interazione degli ossidi con i polisolfuri, sia presente uno shift di circa 0.4 eV del picco presente a 532-533 eV. Tale shift è presumibilmente dovuto ad un'interazione tra gli ossidi e i polisolfuri presenti in soluzione.

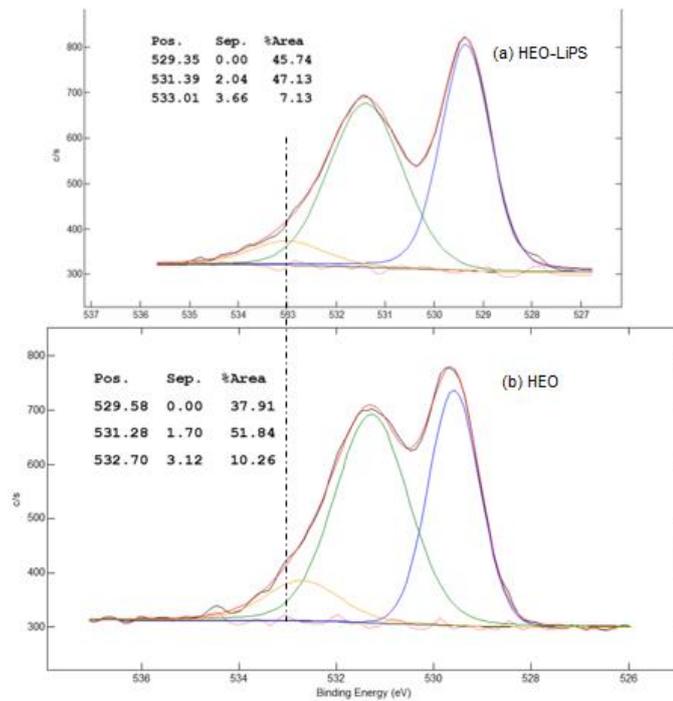


Figura 4.15: spettro ad alta risoluzione dell'ossigeno 1s. (a) per gli HEO posti nella soluzione di polisolfuri, (b) per gli HEO tal quali

In Figura 4.16 viene riportato lo spettro ad alta risoluzione relativo al Ni 2p; si può notare come, in seguito all'interazione con i polisolfuri, si abbia uno shift di circa 0.8 eV del picco relativo ad un'energia pari a 881-882 eV.

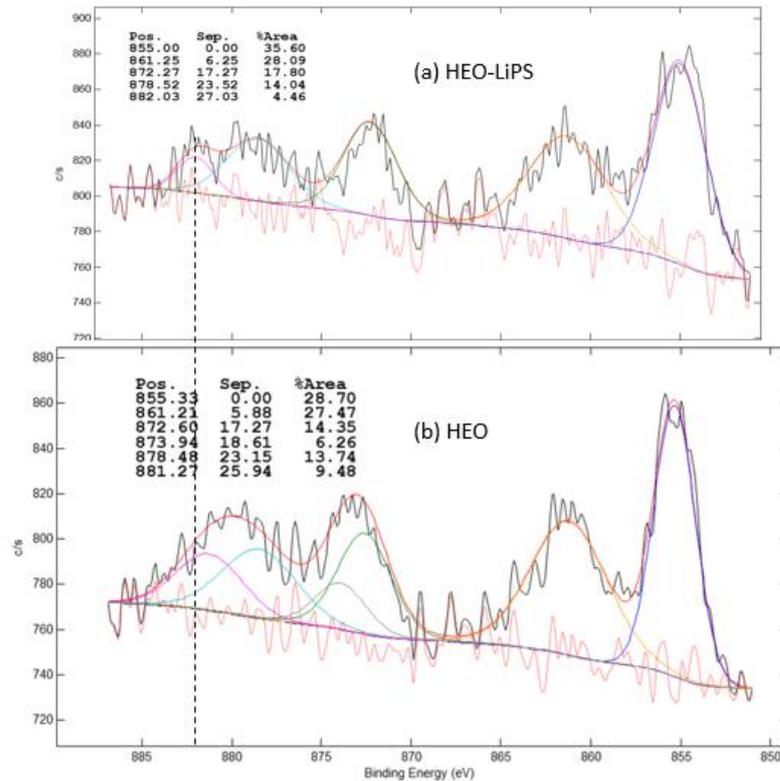


Figura 4.16: (a) spettro ad alta risoluzione del Ni2p per gli HEO posto nella soluzione di polisolfuri, (b) spettro del Ni2p per gli HEO tal quali

Attraverso l'analisi XPS è stato anche possibile calcolare la percentuale atomica (degli elementi presenti in quantità rilevanti) degli strati superficiali dei campioni, che viene riportata in Tabella 4.1; si può notare come, sul campione di HEO inserito all'interno della soluzione, presenti un elevato contenuto superficiale di zolfo (ovviamente assente nel campione di HEO tal quale).

Tabella 4.1: percentuale atomica degli elementi più rilevanti sugli strati superficiali dei campioni

	<b>HEO</b>	<b>HEO-LiPS</b>
<b>C</b>	29.1	32.7
<b>O</b>	54.4	54.1
<b>Ni</b>	8.8	3.2
<b>Zn</b>	3.4	4.9
<b>Mg</b>	0.1	0.1
<b>S</b>	-	5.4

I risultati dell'XPS confermano dunque l'ipotesi che tra gli HEO esiste una buona interazione chimica, confermando quindi l'assunzione iniziale di utilizzarli come trapping agent dei LiPS.

#### 4.1.4 Electrolyte Uptake Ratio

Questo tipo di prova può fornire informazioni di tipo quantitativo sulla capacità del materiale (in genere è utilizzata nel solo ambito dei materiali polimerici) di impregnarsi di elettrolita liquido. A causa della forte variabilità dei risultati (durante questa prova, le possibili fonti di errori di misura sono molteplici), essa è stata ripetuta tre volte per ogni tipo di campione, e il valore risultante è stato calcolato operando la media aritmetica dei valori ottenuti. In Figura 4.17 sono rappresentati i valori di EUR per i vari campioni sottoposti alla prova. Si può notare che la membrana contenente un maggior quantitativo di carica inorganica presenta un minore EUR, risultato che ci si poteva aspettare, dal momento che la capacità di ritenzione dell'elettrolita liquido è ascrivibile alla matrice polimerica della membrana. Il valore di EUR della membrana costituita dalla Celgard 2325 ricoperta da un layer di PANI+3.85%wt di HEO va confrontato con il risultato ottenuto per la sola Celgard 2325; si nota come la modifica del separatore commerciale comporti un leggero aumento di EUR.

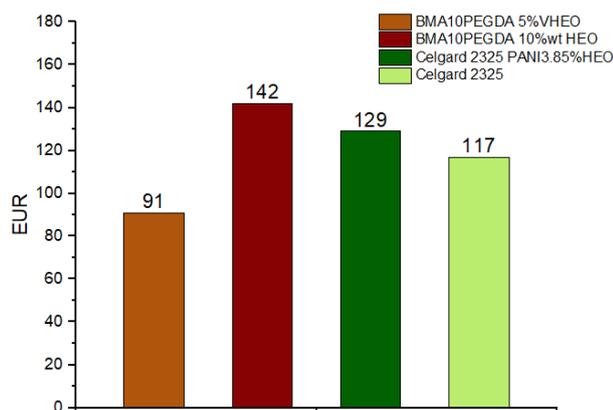


Figura 4.17: istogramma che rappresenta i valori di EUR ottenuti per diversi campioni.

#### 4.1.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Questa tecnica viene utilizzata per andare ad individuare la presenza di specifici gruppi funzionali presenti nel materiale di interesse, mediante l'individuazione dei suoi legami caratteristici (identificabili attraverso il loro specifico valore di energia di legame). In particolare, in questo caso si vuole indagare la presenza/assenza del legame C=C, al quale corrisponde un numero d'onda pari a  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Il motivo di tale interesse è dovuto al fatto che questo legame è presente nelle formule di struttura (vedi sottosezione 2.2) del BMA e del PEGDA; ovvero il monomero e l'agente reticolante utilizzati per la sintesi della membrana BMA10PEGDA. In fase di polimerizzazione, questo doppio legame si apre per permettere la polimerizzazione a catena del BMA e la reticolazione ad opera del PEGDA. Dunque, in un'analisi condotta su una membrana post-sintesi, ci si aspetta di trovare il picco corrispondente al legame C=C assente, o comunque fortemente ridimensionato.

Al fine di poter comparare l'analisi FTIR ottenuta per un campione costituito da una membrana di BMA10PEGDA tal quale e quella risultante da campioni di BMA10PEGDA additivati con diversi contenuti di HEO, si è ritenuto opportuno effettuare un'analisi anche su delle polveri di HEO tal quali, in modo da poter individuare un loro eventuale contributo nello spettro della membrana composita. Il risultato di tale analisi è presentato in Figura 4.18. Si può osservare come, in corrispondenza di un numero d'onda pari a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , non sia presente un picco di assorbimento rilevante, per cui la presenza degli HEO nella membrana risulta essere di poco conto per quel che riguarda il segnale relativo al legame C=C.

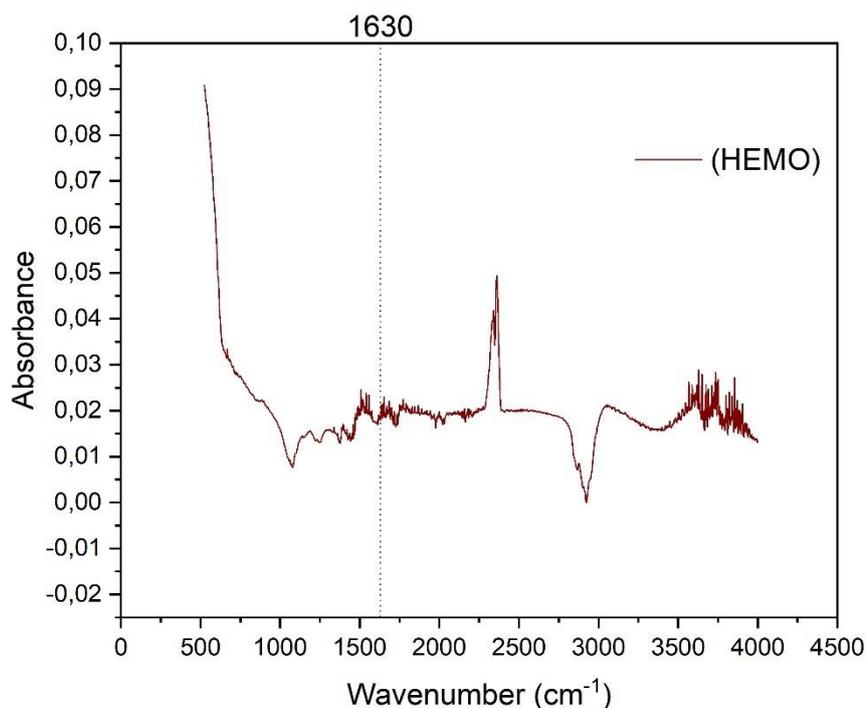


Figura 4.18: analisi FTIR per un campione di polveri di HEO

In Figura 4.19 sono riportati gli spettri FTIR della membrana BMA10PEGDA tal quale e della stessa additivata con il 10% in peso di HEO e il 5%V di HEO. Sull'asse delle ordinate è riportata l'assorbanza priva di un riferimento quantitativo, dal momento che le curve sono state traslate per permettere una più semplice visualizzazione dei picchi di interesse. Si può notare come i picchi principali dei tre spettri si hanno per numeri d'onda pari a 2800-3000 cm<sup>-1</sup>, 1710-1730 cm<sup>-1</sup> e 1100-1120 cm<sup>-1</sup>, i quali corrispondono, rispettivamente, ai legami C-H, C=O e al legame C-O-C, tutti presenti nelle formule di struttura del BMA e del PEGDA. La bassa intensità dei picchi per il campione contenente il 5%V di HEO potrebbe essere attribuibile allo scarso contenuto percentuale della matrice polimerica (vedere risultati della TGA). In ogni caso, per tutte e tre le membrane appare evidente che, per un numero d'onda pari a 1630 cm<sup>-1</sup> (corrispondente al legame C=C), non sia presente un picco significativo, indice del fatto che in nessuno dei campioni sia rimasta una quantità apprezzabile di monomero non reagito.

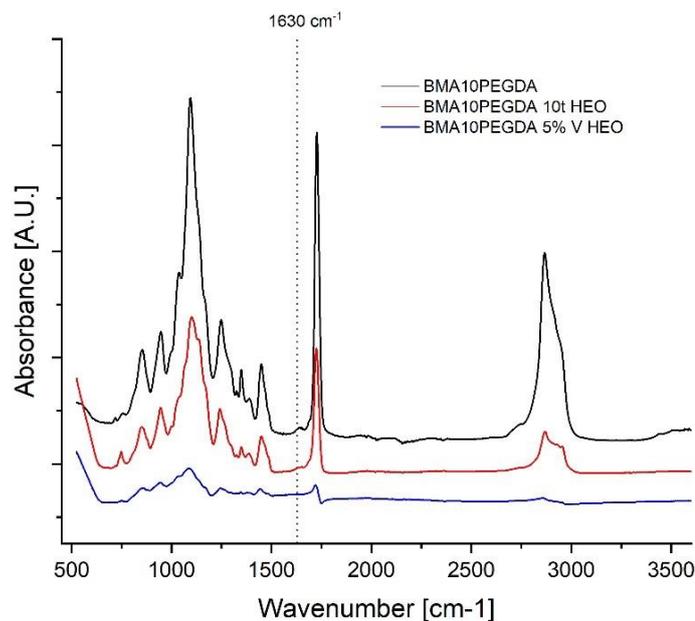


Figura 4.19: immagine che mostra gli spettri FTIR della membrana BMA10PEGDA tal quale e della membrana additivata con due diversi contenuti di HEO.

#### 4.1.6 Thermogravimetric Analysis (TGA)

La prova è stata effettuata per valutare la stabilità termica delle membrane sintetizzate e per ottenere ulteriori informazioni, oltre a quelle fornite dalla FTIR, riguardo la copolimerizzazione tra BMA e PEGDA. Il test è consistito in una termo-ossidazione (ovvero è stato effettuato in atmosfera ricca di  $O_2$ ) per portare a degradazione i materiali polimerici e osservare se l'aggiunta dell'additivo inorganico può in qualche modo modificare il comportamento delle membrane in temperatura. La rampa termica impostata prevede un riscaldamento a velocità costante pari a  $10^\circ C/min$ , in un range da  $25-800^\circ C$ . I risultati della TGA sono riportati in Figura 4.20.

Per poter meglio interpretare i risultati riguardanti la membrana composita, la TGA è stata effettuata anche sui singoli materiali di base che la costituiscono, ovvero il monomero di BMA, l'agente reticolante PEGDA e l'additivo inorganico HEO. È stato sottoposto al test anche un campione di BMA10PEGDA tal quale, in modo da poterlo confrontare con il risultato ottenuto per la membrana contenente gli HEO. In Tabella 4.2 vengono riportati i valori delle temperature caratteristiche estrapolate dalle curve ottenute, ovvero la  $T_5$  (temperatura alla quale si ha la perdita del 5% del peso del campione; per tale temperatura, si considera avviato il processo di degradazione del materiale polimerico) e la  $T_{50}$  (temperatura alla quale si ha la perdita del 50% del peso del campione).

Tabella 4.2: tabella riassuntiva delle temperature caratteristiche dei vari campioni

Campione	$T_5$ [ $^\circ C$ ]	$T_{50}$ [ $^\circ C$ ]
BMA	45	88
PEGDA	344	401
BMA10PEGDA	226	303
HEO	-	-
BMA10PEGDA-5%V HEO	270	-

Come si può notare dalla Figura 4.20 e dai dati riportati in Tabella 4.2, il componente che inizia per primo a degradare è il BMA, mentre quello più stabile, tra quelli di tipo polimerico, è il PEGDA. Il campione di membrana BMA10PEGDA presenta un andamento intermedio tra quelli dei suoi componenti, con una  $T_5$  e  $T_{50}$  sensibilmente più alte di quelle del BMA, ma più basse di quelle del PEGDA; dalla curva relativa al BMA10PEGDA si può intuire che in esso sia avvenuta completamente la copolimerizzazione, infatti esso non presenta perdite di peso per temperature inferiori a 180°C (alle quali invece, il BMA risulta essere interamente degradato). La curva relativa agli HEO mostra come essi siano stabili fino ad una temperatura di circa 500°C, alla quale si registra un incremento di peso di circa 1.8% (probabilmente dovuto ad un'ulteriore ossidazione del materiale, con conseguente acquisizione di ossigeno); tale incremento viene in larga parte perso una volta superati i 750°C.

Dalla curva della membrana composita BMA10PEGDA-5%V HEO si può osservare che il contenuto di HEO in peso risulta essere di circa il 75% (questo perché, ad una temperatura di 440°C si considera il residuo in peso interamente costituito dagli ossidi misti, dal momento che a tale temperatura la membrana BMA10PEGDA risulta essere totalmente degradata). Questo valore è superiore a quello previsto dai calcoli teorici (tale discrepanza è dovuta al fatto che non si è riusciti a determinare la reale densità delle polveri di HEO, per cui si è proceduto utilizzando il valore teorico del materiale; una possibile ulteriore fonte di errore è l'evaporazione del BMA durante la lunga fase di copolimerizzazione della membrana a 40°C, che riduce il contenuto in peso della matrice polimerica). Si può notare come la  $T_5$  del BMA10PEGDA-5%V HEO risulti essere sensibilmente superiore a quella della membrana tal quale, indice del fatto che la presenza degli ossidi migliora il comportamento in temperatura della membrana. In analogia con la curva degli HEO tal quali, a 500°C si riscontra un lieve aumento di peso dovuto ad un'ulteriore ossidazione dei materiali inorganici. Anche in questo caso, si può asserire che la copolimerizzazione sia avvenuta, in quanto non si registrano variazioni di peso prima dei 270°C. Dato l'elevato contenuto in peso degli ossidi nella membrana al 5% in volume teorico di HEO, non è possibile determinare la sua  $T_5$ , né tantomeno la  $T_{50}$ .

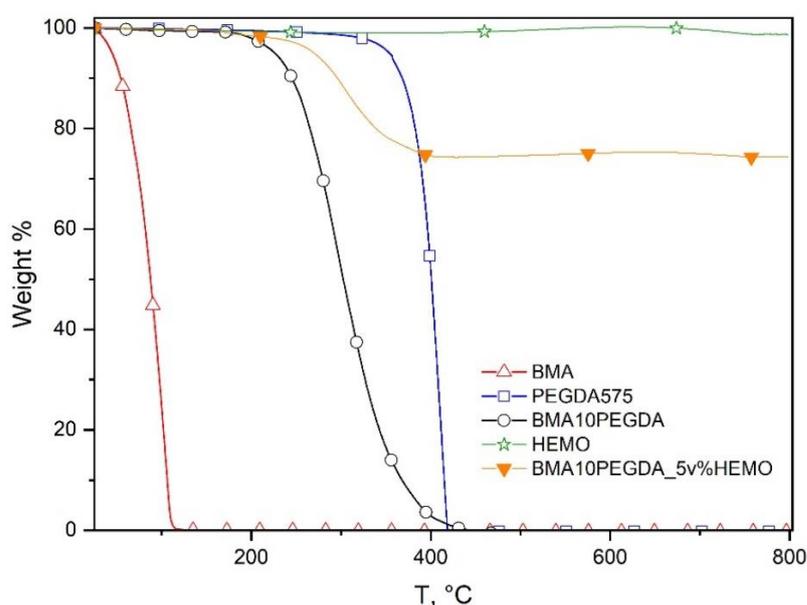


Figura 4.20: immagine che riporta i risultati dell'analisi TGA, effettuata con velocità di riscaldamento di 10°C/min tra 25 e 800°C, per i vari campioni analizzati.

## 4.2 Caratterizzazione elettrochimica

### 4.2.1 Conducibilità ionica

Per ottenere i valori di conducibilità si è previamente effettuata una prova di spettroscopia di impedenza, così come descritto nella sottosezione 3.4.2, al fine di trovare il valore di  $R_{\Omega}$ . La prova è stata eseguita a diversi valori di temperatura, compresi tra un valore limite inferiore di 25°C e un valore limite superiore di 70°C. In generale, le prove di impedenza presentano un andamento lineare nel piano di Nyquist, come mostrato in Figura 3.24; questo è in linea con quanto ci si aspettava, infatti significa che il processo controllante nella conduzione di carica elettrica è il trasferimento di materia (ioni  $\text{Li}^+$ ).

La Figura 4.21 riassume i risultati ottenuti dalle prove di conducibilità ionica; in particolare, si può notare come tutti i campioni analizzati presentino una dipendenza logaritmica lineare della conducibilità in funzione della temperatura. Questo tipo di andamento è in linea con quanto ci si aspettava dalla prova, dal momento che un valore più elevato di energia termica facilita i movimenti molecolari dei segmenti di catena, permettendo loro di complessare più velocemente gli ioni  $\text{Li}^+$ . Si può notare come i valori di conducibilità siano in un range compreso tra  $10^{-4}$  e  $2 \cdot 10^{-3}$  S/cm (sono quindi in linea con i valori standard degli elettroliti polimerici utilizzati nel campo delle batterie). Nello specifico, la membrana che presenta il minor valore di conducibilità è la Celgard 2325 ricoperta da un layer di PANI+3.85wtH2O, seguita dal separatore commerciale Celgard 2325 tal quale. I campioni con matrice polimerica di BMA10PEGDA risultano essere i più conduttivi; la ragione della migliore conducibilità presentata dai campioni contenenti il 5%V di H2O potrebbe essere legata alla quantità decisamente inferiore di materiale polimerico presente nella membrana (il che significa però, avere anche proprietà meccaniche decisamente inferiori, al punto da risultare estremamente fragili).

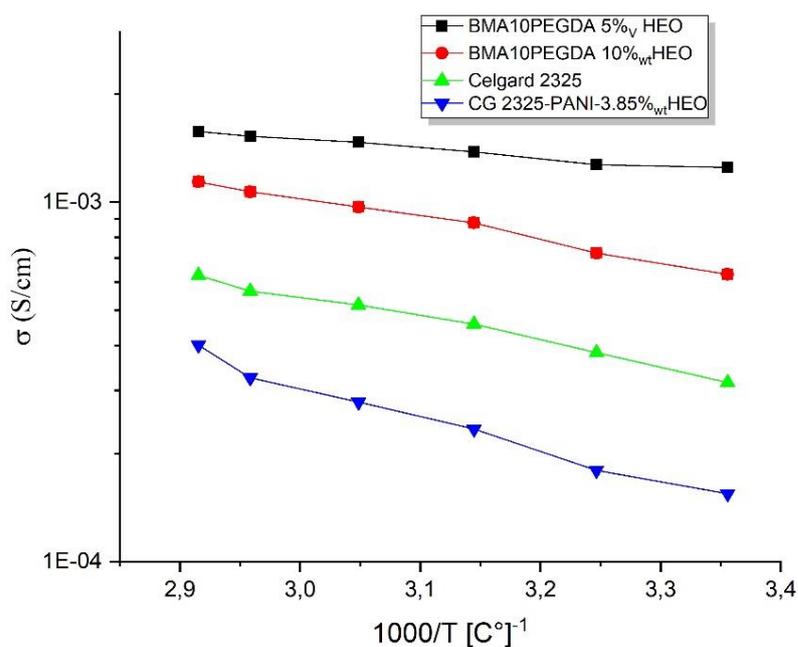


Figura 4.21: figura che mette a confronto la conducibilità ionica dei vari campioni testati in funzione della temperatura.

Prima di eseguire le prove vere e proprie, sono state effettuate delle misurazioni iniziali (subito dopo aver montato la cella) a 25°C e 70°C; tali misure sono risultate non in linea con i risultati successivi (probabilmente a causa del fatto che il sistema richiede un certo lasso di tempo

per formare un SEI stabile all'interfaccia elettrodo/elettrolita; tale ipotesi è confermata dall'instabilità dell'OCV durante queste misurazioni, mentre nelle successive esso si è attestato su valori costanti nel tempo), e quindi scartate.

#### 4.2.2 Finestra di stabilità

Di seguito sono riportati i risultati delle prove di Linear Sweep Voltammetry dei campioni analizzati. L'obiettivo è quello di valutare la stabilità delle membrane a contatto con il litio (in realtà questa necessità è stata indagata in vista di un possibile futuro studio di impiego delle membrane all'interno delle coin cell rimuovendo il separatore commerciale tipo Celgard) nel range di potenziale in cui operano le batterie litio ione, ovvero tra 1.7 e 2.8 V. Come si può osservare dalla Figura 4.22, sia la membrana di BMA10PEGDA tal quale che la membrana contenente il 5%V di HEO risultano essere stabili nell'intervallo di potenziale di interesse.

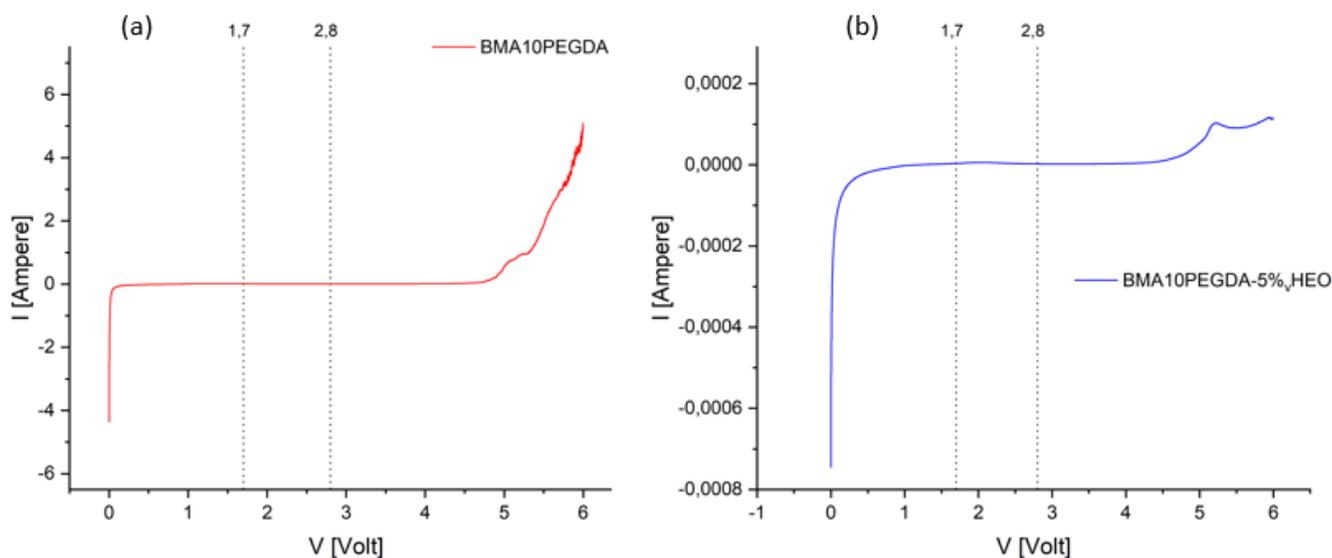


Figura 4.22: (a) curva di stabilità del campione di BMA10PEGDA tal quale; (b) curva di stabilità del campione di BMA10PEGDA-5%V HEO

#### 4.2.3 Cyclic Voltammetry (CV)

Questo tipo di prova è stato effettuato, su celle assemblate in due diverse configurazioni, con l'obiettivo di indagare come la presenza degli HEO possa giocare un qualche ruolo sul comportamento elettrochimico delle celle stesse. In Figura 4.23 viene riportata una classica curva di Cyclic Voltammetry per una cella litio-zolfo. Si può notare come, durante il processo di scarica (indicato in Figura 4.23 come processo catodico), siano presenti due picchi di corrente: quello individuato ad una tensione intorno ai 2.3 V è da attribuirsi alla riduzione dello zolfo ottaedrico  $S_8$  in polisolfuri a catena lunga ( $Li_2S_n$  con  $3 < n < 8$ ), mentre il secondo, che si presenta ad una tensione di circa 1.9~2.0 V, è associato alla riduzione dei polisolfuri in  $Li_2S_2$  e  $Li_2S$ . Questi due picchi si riflettono, nelle curve di carica-scarica, nei due rispettivi plateau di tensione. Durante il processo di ossidazione, in cui si ha la transizione da  $Li_2S$  fino a polisolfuri lunghi (molto difficilmente si riforma lo zolfo  $S_8$ ), i picchi si presentano a tensioni generalmente comprese tra 2.3 e 2.6 V, anche se molto spesso, a causa di una loro sovrapposizione, viene rilevato un unico picco.

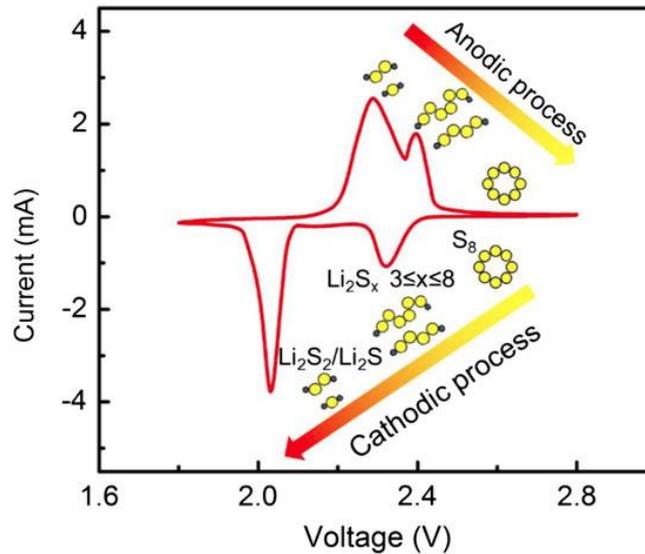


Figura 4.23: rappresentazione di una tipica curva di CV per una cella litio-zolfo. Figura tratta da [101]

Gli HEO sono quindi stati testati in due diverse configurazioni di cella, per cercare di indagare il sistema in modo più approfondito e raccogliere dalle prove di CV quante più informazioni possibili. Nel primo test, essi sono stati inseriti all'interno della composizione catodica per un quantitativo in peso pari al 10%wt. In sostanza, la preparazione del catodo risulta essere del tutto uguale a quella descritta nella sottosezione 3.2.5, eccetto per la sostituzione dell'equivalente 10%wt di Ketjen Black con gli HEO. La cella è stata assemblata quindi in configurazione standard, ovvero: catodo, separatore Celgard2325 (sul quale vengono pipettati 25  $\mu$ l di elettrolita liquido), litio metallico. I risultati della CV sono mostrati in Figura 4.24. L'analisi è stata effettuata con una velocità di scansione pari a 0.0001 V/s, in un intervallo di tensione avente come limite superiore 2.8 V e limite inferiore 1.6 V.

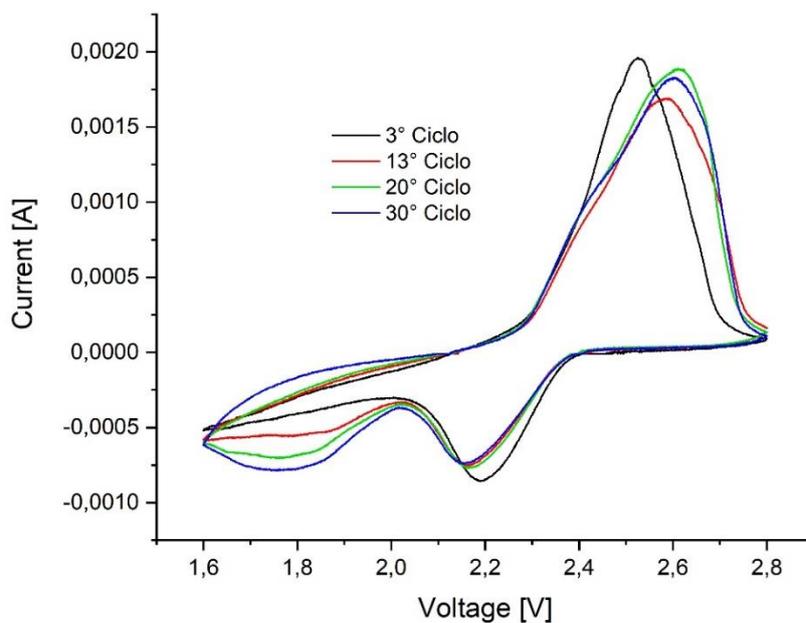


Figura 4.24: risultati della CV per una cella con un catodo contenente il 10%wt di HEO.

Si può osservare come il primo picco di riduzione si presenti a valori leggermente più bassi rispetto a quelli teorici previste per le celle Li-S; in particolare si può notare uno shift negativo di tale punto di massimo nei cicli successivi al primo considerato (si passa da 2.2 V a 2.15 V, valore che si stabilizza all'aumentare del numero di cicli). Per quel che riguarda il secondo picco, esso risulta essere assente nel terzo ciclo, per poi incrementare la sua entità all'aumentare del ciclaggio. È interessante notare come la forma del secondo picco di riduzione risulti essere molto più spanciata rispetto a quella del primo. Il picco di ossidazione del terzo ciclo appare piuttosto definito e simmetrico rispetto ad un valore di tensione di circa 2.55V, senza la presenza di spalle significative; all'aumentare del numero di cicli, anche questo picco subisce uno slittamento a tensioni superiori. Tale shift è accompagnato anche dall'allargamento del picco stesso (si può anche notare la presenza di una lieve spalla al di sotto del punto di massimo), fenomeno che comunque pare stabilizzarsi dopo un'iniziale crescita. Lo scostamento dei picchi anodici e catodici si traduce quindi in un maggiore intervallo di tensione tra essi, indice di un aumento della polarizzazione della cella, fenomeno che riduce la tensione a cui avviene la scarica della cella e incrementa la tensione da applicare per ricaricarla. In base ai risultati ottenuti si può quindi ipotizzare che i polisolfuri a catena lunga vengano "catturati" dagli HEO nei primi cicli, motivo per cui il picco relativo alla loro riduzione in  $\text{Li}_2\text{S}_2$  non viene inizialmente rilevato; all'aumentare del numero di cicli, i siti presenti sugli HEO che possono interagire con i polisolfuri a catena lunga vengono progressivamente saturati, per cui essi possono subire la successiva reazione di riduzione e dunque si ha la comparsa del secondo picco di riduzione (il fatto che esso sia molto spanciato indica che sono presenti numerose specie che reagiscono a diversi valori di tensione; tali specie potrebbero essere polisolfuri con diversa lunghezza di catena). L'allargamento del picco di ossidazione su un intervallo di tensione superiore è in linea con la presenza di un numero superiore di specie che devono subire la reazione anodica a diversi valori di potenziale.

La seconda configurazione di cella montata per valutare il comportamento elettrochimico degli HEO consiste nella sequenza a strati di: catodo (standard, come spiegato nella sottosezione 3.2.5), membrana BMA10PEGDA-10%<sub>w</sub>HEO, separatore commerciale Celgard2325, 25 $\mu$ l di elettrolita liquido, litio metallico. I risultati della CV condotta su tale cella sono mostrati in Figura 4.25.

Per prima cosa, si può notare come nella scansione a potenziale decrescente, siano presenti entrambi i picchi di riduzione, mentre quella a potenziale crescente sia caratterizzata da un solo picco di ossidazione. Si può osservare come, all'aumentare del numero di cicli, l'ampiezza dei picchi di riduzione diminuisca (il che si traduce in una perdita di capacità,) mentre il loro massimo si sposta a tensioni crescenti. Lo stesso comportamento è si denota anche per il picco di ossidazione (in questo caso lo shift di potenziale è negativo). La perdita di capacità può essere dovuta al fatto che i polisolfuri a catena lunga vengano intrappolati nella membrana, ed essendo questa di natura isolante, non possano più essere ridotti in fase di scarica e ossidati in fase di carica. Si può anche notare che il gap che separa i picchi di riduzione e ossidazione diminuisce all'aumentare del numero di cicli, indice di una minore polarizzazione della cella.

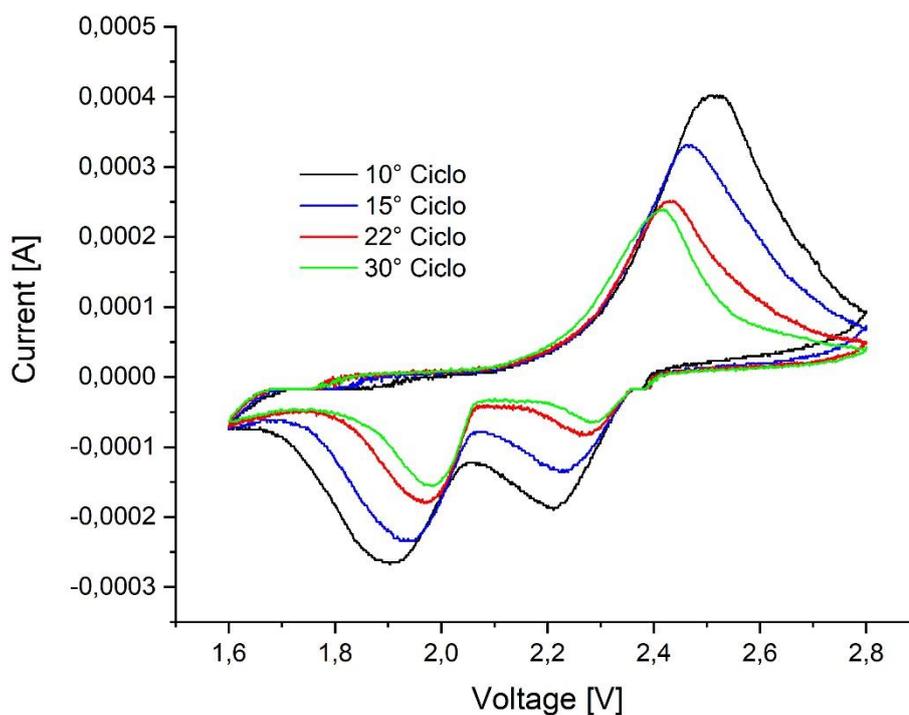


Figura 4.25: grafico della CV condotta su una cella contenente una membrana BMA10PEGDA 10%<sub>wt</sub>HEO

#### 4.2.4 Tafel plot

Questa prova è stata effettuata con lo scopo di valutare un'eventuale funzione catalizzatrice degli HEO nei confronti delle reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno della cella. Per eseguire questo test, è stato necessario assemblare le celle in una configurazione differente rispetto a quanto mostrato in Figura 3.19. In particolare, il catodo risulta essere costituito da un materiale detto GDL (Gas Diffusion Layer). Questo è un supporto che presenta una struttura a doppio strato: il primo layer è costituito da un materiale fibroso e macroporoso che garantisce le proprietà meccaniche, mentre il secondo è caratterizzato da una microporosità, in modo da fornire un'area superficiale maggiore. Per ottenere il catodo finale, viene effettuata una stesa. In modo da poter verificare la sola attività degli HEO, sono state effettuate due diverse stese: una costituita dal 90%<sub>wt</sub> di Ketjen Black e 10%<sub>wt</sub> di PVDF (in modo da ottenere un catodo "neutro"), l'altra costituita dall'80%<sub>wt</sub> di HEO, 10%<sub>wt</sub> Ketjen Black e 10%<sub>wt</sub> di PVDF. In questo caso, non è presente lo zolfo nella composizione catodica; il materiale attivo è dunque fornito sotto forma di polisolfuri a catena lunga, presenti in una soluzione detta catolita (sostanzialmente, il catolita è costituito dall'elettrolita standard con l'aggiunta di una soluzione di polisolfuri  $\text{Li}_2\text{S}_6$  in concentrazione 0.3M). La quantità di catolita utilizzata è di 25  $\mu\text{l}$  per cella. A contatto con il catodo è stato inserito, in entrambe le celle, un separatore commerciale Celgard2325 e, al di sotto di questo, l'anodo di litio metallico.

La prova è stata condotta con una scan rate del potenziale pari a  $10^{-4} \text{ Vs}^{-1}$ , e in un range di potenziale che va da 2.75 a 2.95 V (per decidere l'intervallo di tensione su cui effettuare la scansione, si è previamente effettuata una misura di OCV, il quale è risultato essere per entrambe le celle intorno a 2.8 V). I risultati della prova sono riportati in Figura 4.26.

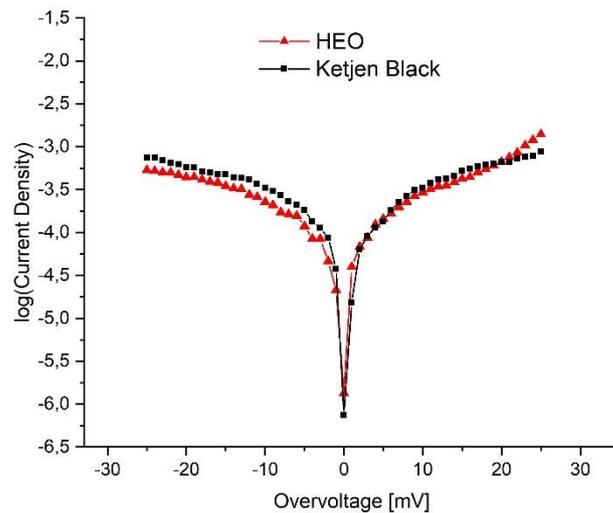


Figura 4.26: Tafel plot per cella Li-S con catodo costituito al 90%<sub>wt</sub> di Ketjen Black e catodo al 80%<sub>wt</sub> di HEO

Si può notare come, nel caso del catodo di Ketjen Black, la curva di Tafel risulti essere abbastanza simmetrica rispetto al valore di sovratensione nullo; questo significa che le reazioni di ossidazione e riduzione non vengono influenzate in modo significativo dalla presenza del Ketjen Black. Nel caso del catodo costituito all'80%<sub>wt</sub> di HEO invece, la simmetria dei due rami è meno pronunciata (non in modo tale da poterne trarre conclusioni decisive); inoltre si può osservare come la curva sia sostanzialmente traslata, rispetto a quella del Ketjen Black, a valori di corrente leggermente inferiori, specialmente per il ramo anodico. Non sorprende quindi il fatto che il valore della corrente di scambio  $i_0$  sia di circa  $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$  per il catodo di Ketjen Black e  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$ . Tale dato mette in evidenza come gli HEO non vadano a influenzare significativamente la velocità di trasferimento elettronico (e dunque nemmeno la cinetica delle reazioni elettrochimiche).

#### 4.2.5 Ciclaggio delle celle

Questo tipo di test è stato ampiamente utilizzato per valutare le prestazioni delle celle assemblate come mostrato nella Figura 3.19.. L'output di questo test sono dei dati che, opportunamente trattati, forniscono le curve di carica e scarica della cella; idealmente, tali curve devono essere quanto più simili possibile alla Figura 1.11. Nello specifico, tramite questa prova si può determinare se e per quali valori di tensione si svolgono, all'interno della cella, tutte le reazioni elettrochimiche tipiche di una batteria Li-S. Altre informazioni estrapolabili dalle curve così ottenute sono la capacità della cella (quantità di carica elettrica che la cella è in grado di erogare) all'aumentare dei numeri di cicli e la sua coulombic efficiency (rapporto tra la capacità di scarica e carica della cella). I risultati di seguito riportati sono stati ottenuti sottoponendo a tale prova un certo numero di celle (almeno due per ogni configurazione di assemblaggio), in modo tale da minimizzare l'influenza di variabili che condizionano il comportamento di ogni singola cella (banalmente, le coin cell vengono montate manualmente, i catodi standard sono ottenuti tramite un processo di laboratorio e non commerciale, quindi è necessario eseguire più prove per ottenere una certa affidabilità dei risultati). Le correnti di carica e scarica imposte alle celle sono state calcolate in base al quantitativo di materiale attivo (zolfo) contenuto nella composizione catodica.

In Figura 4.27 viene riportata la curva di carica scarica di una cella assemblata con un separatore commerciale del tipo Celgard2325 modificato con un layer di PANI+3.85%<sub>wt</sub> HEO dello spessore di 75  $\mu\text{m}$ .

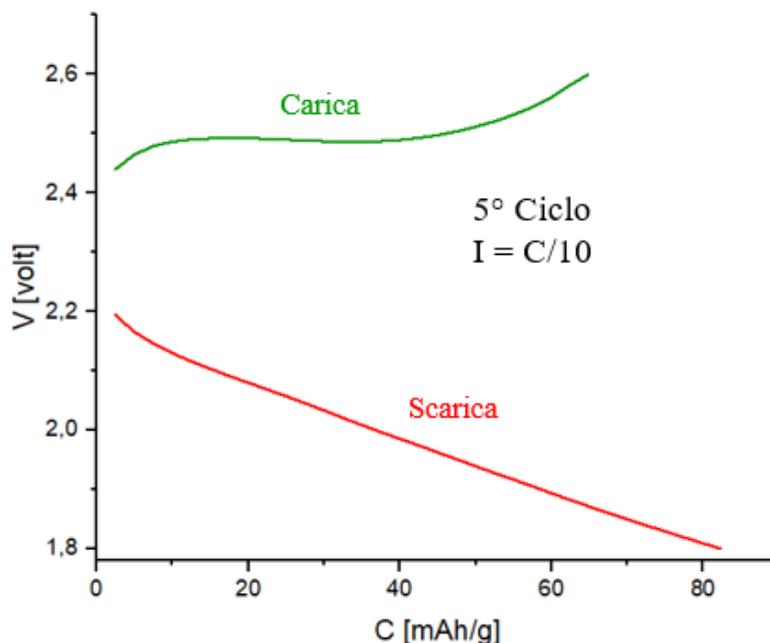


Figura 4.27: curve di carica e scarica per correnti pari a  $C/10$  di una cella contenente come separatore una Celgard2325 modificata con un layer di PANI-3.85%<sub>wt</sub> HEO

Si può notare come la curva di scarica non presenti i plateau tipici delle celle Li-S a 2.4~2.3 V e 2 V; inoltre la capacità risulta essere estremamente bassa se si considera che quella teorica dello zolfo si attesta su valori di 1670 mAh/g. Il risultato ottenuto per questa cella (una delle poche così assemblate che è riuscita a compiere parte del programma di ciclaggio impostato) evidenzia come essa non sia in grado di far avvenire le reazioni di riduzione che dovrebbero svilupparsi all'interno di una cella litio-zolfo. Tale comportamento potrebbe essere dovuto ad un'incapacità della membrana inserita nel condurre propriamente gli ioni di litio, fatto che si traduce in una elevata resistività della cella e una sua conseguente e repentina polarizzazione. Si è dunque pensato di ridurre lo spessore del layer di PANI-HEO a 50  $\mu\text{m}$  (il minimo ottenibile con il doctor blade), nell'ipotesi di aumentare la conducibilità ionica della membrana; anche in questo caso però, le celle montate non hanno fornito riscontri positivi. Si è inoltre provato a modificare la composizione della stesa effettuata sulla Celgard2325, portando il contenuto di HEO al 25%; le poche membrane di questa tipologia ottenute (la modifica della composizione ha comportato un cambiamento reologico sostanziale dello slurry da stendere) sono state inserite in coin cell e testate a ciclaggio, ma anche in questo caso il comportamento ha disatteso le aspettative.

Alla luce dei risultati ottenuti per le membrane costituite dal separatore commerciale Celgard 2325 modificato con un layer di PANI-HEO, si è deciso di concentrare il lavoro sulle membrane a base di BMA10PEGDA-HEO, le quali hanno mostrato fin da subito risultati più interessanti.

Al fine di avere un metro di paragone costituito da componenti in gran part commerciali, sono state assemblate anche delle celle "standard", le quali differiscono da quelle assemblate come in Figura 3.19(a), soltanto per la mancanza della membrana composita BMA10PEGDA-HEO.

In Figura 4.28 vengono riportate le curve di carica e scarica relative a tre celle: una è stata assemblata in configurazione standard, mentre le altre due sono state assemblate secondo lo

schema mostrato in Figura 3.19; una di queste contiene una membrana BMA10PEGDA-10%<sub>wt</sub>HEO e mentre l'altra una membrana di BMA10PEGDA-5%<sub>v</sub>HEO.

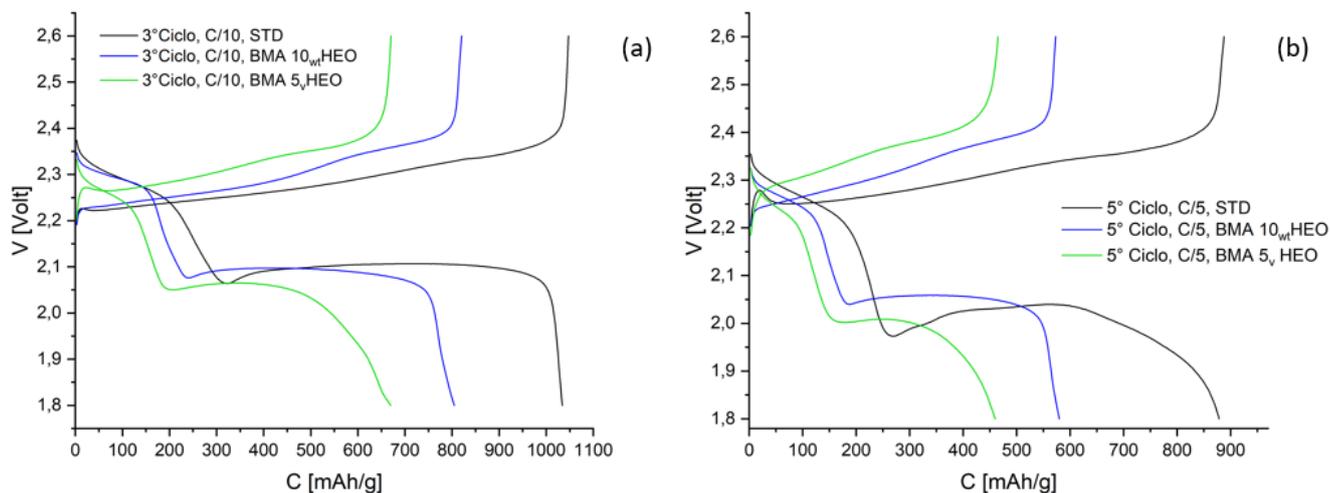


Figura 4.28: immagine che riporta il confronto delle curve di carica e scarica di tre diverse celle; (a) curve relative al terzo ciclo effettuato ad una corrente pari a C/10, (b) curve relative al quinto ciclo effettuato ad una corrente pari a C/5.

Dai risultati mostrati in Figura 4.28 si può notare come tutte le celle testate presentino i tipici plateau di scarica di una cella litio-zolfo (quello a circa 2.3V, relativo alla riduzione dello zolfo ottaedrico in polisolfuri a catena lunga, e quello a circa 2~2.1V, relativo invece alla riduzione a  $\text{Li}_2\text{S}_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}$ ). Da entrambe le figure soprastanti, si può notare che le celle contenenti le membrane composite hanno una capacità inferiore rispetto alla cella standard (probabilmente perché l'aggiunta di un ulteriore interlayer, sebbene questo sia un buon conduttore ionico, ostacola il trasporto di ioni  $\text{Li}^+$  rispetto alla sola Celgard2325). La differenza di tensione calcolata tra il secondo plateau di scarica e il primo di carica fornisce un'idea di quanto il fenomeno della polarizzazione affligga la cella; si può osservare come questa differenza di tensione sia decisamente più elevata per la cella contenente la membrana al 5%<sub>v</sub> di HEO, mentre per quella contenente il 10%<sub>wt</sub> la differenza con la cella standard è piuttosto limitata. Tale informazione fa supporre che gli HEO possano influenzare le cinetiche di reazione, ma se aggiunti in grandi quantità, provochino la polarizzazione della cella. Un altro aspetto interessante da sottolineare è l'instabilità di potenziale mostrata dalla cella standard nel tratto caratteristico del secondo plateau, in Figura 4.28(b), ottenuta per una corrente pari a C/5. Tale instabilità non viene invece mostrata dalle celle contenenti le membrane composite. Si può anche osservare come la cella con la membrana al 10%<sub>wt</sub>HEO presenti una polarizzazione inferiore a quella con il 5%<sub>v</sub>, ma superiore alla cella standard.

In Figura 4.29 vengono mostrate le curve di carica e scarica delle tre celle sopracitate, per il venticinquesimo e settantacinquesimo ciclo, condotti ad una corrente C/5. Si può notare come, rispetto ai cicli mostrati in Figura 4.28, le celle presentino una notevole caduta di capacità all'aumentare del numero di cicli, soprattutto per quel che riguarda quelle contenenti le membrane composite. Le prestazioni della cella con la membrana al 10%<sub>wt</sub>HEO risultano essere superiori, per quel che riguarda la capacità, rispetto a quella contenente la membrana al 5%<sub>v</sub> HEO, fino al 25° ciclo, per il quale i valori di capacità sono molto simili. Al 75° ciclo, la cella con la membrana al 5%<sub>v</sub> HEO presenta invece una capacità superiore. La tendenza alla polarizzazione risulta essere sempre inferiore per la membrana al 10%<sub>wt</sub>HEO, infatti essa presenta delle tensioni di scarica più elevate e delle tensioni di carica inferiori.

Ulteriori informazioni estrapolabili dai dati forniti dalle curve di carica e scarica sono i valori della capacità di scarica e di carica della cella al variare del numero di cicli e la sua coulombic efficiency.

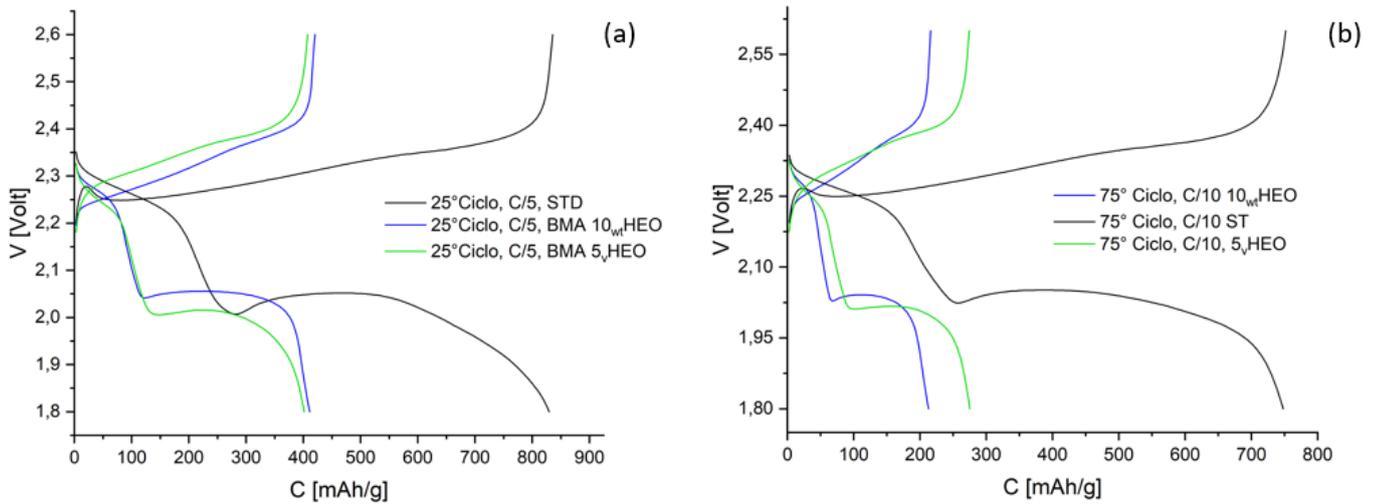


Figura 4.29: curve di carica e scarica per il 25° e 75° ciclo delle tre celle già analizzate in Figura 4.28; la corrente è, in entrambi i casi, pari a C/5.

In Figura 4.30 vengono riportate, su un asse delle ordinate le capacità di scarica e carica, e sull'altro, la coulombic efficiency delle celle assemblate con le due membrane al 10%<sub>wt</sub> e il 5%<sub>v</sub>. Si può osservare, in entrambe le celle, che la diminuzione di capacità presenta, dopo un'iniziale caduta piuttosto repentina (dovuta al fatto che dopo cinque cicli la corrente venga raddoppiata), un andamento lineare. La coulombic efficiency si attesta su valori che oscillano tra il 98% e il 99.5%, rientrando pertanto nel range tipico di valori per questa grandezza. È interessante notare come entrambe le celle, presentino, dopo il 50° ciclo, un incremento (nel caso della membrana al 5%<sub>v</sub> tale incremento è piuttosto brusco, in quella al 10%<sub>wt</sub> è più graduale) della coulombic efficiency.

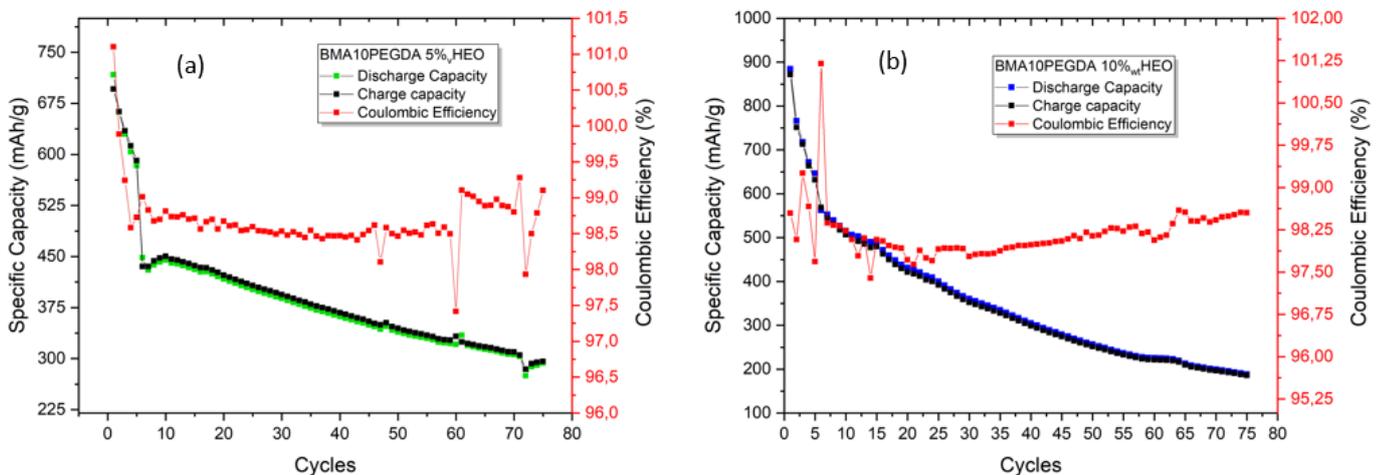


Figura 4.30: capacità di carica e scarica e coulombic efficiency, in funzione del numero di cicli di: (a) cella con una membrana di BMA10PEGDA 5%<sub>v</sub>HEO; (b) cella assemblat con membrana di BMA10PEGDA 10%<sub>wt</sub>HEO.

In Figura 4.31(a) vengono riportate la capacità di carica e scarica della cella standard, mentre in Figura 4.31(b) è rappresentato il confronto tra le coulombic efficiency delle tre celle analizzate. Si può osservare come la diminuzione di capacità abbia lo stesso andamento presentato dalle celle contenenti le membrane composite (quindi la differenza sostanziale avviene nei primi cicli, in cui la cella standard subisce perdite di capacità meno consistenti), mentre la sua

coulombic efficiency si attesta su valori che vanno da 98.5% a 99.5%, risultando leggermente superiore a quella delle altre celle testate.

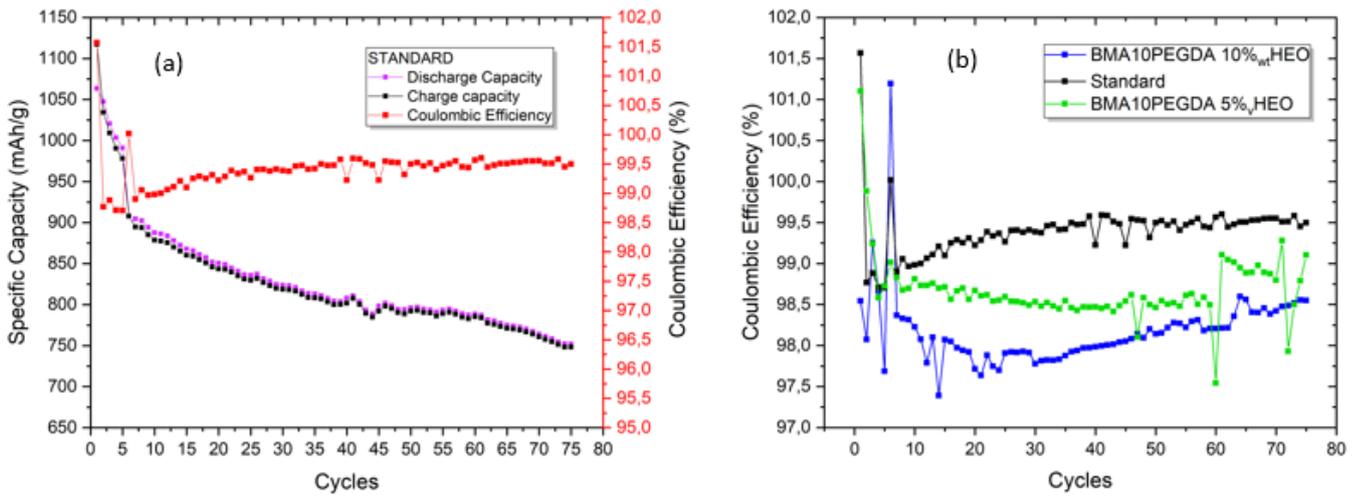


Figura 4.31: (a) curve che mostrano la capacità di carica e scarica e la coulombic efficiency della cella standard in funzione dei cicli; (b) grafico che mette a confronto le coulombic efficiency delle tre celle sottoposte ai test di ciclaggio.

## 5. Conclusioni

Nel corso del lavoro di tesi svolto è stata indagata la possibilità di utilizzare dei materiali di nuova concezione come gli High Entropy Oxides (HEO), nell'ambito delle celle litio-zolfo. In particolare, tali materiali sono stati utilizzati come additivi inorganici all'interno di membrane a base polimerica da inserire come interlayer tra il catodo solforoso e il litio metallico. L'ipotesi di partenza è che tali ossidi misti possano essere in grado di interagire chimicamente con i polisolfuri a catena lunga, la cui migrazione da anodo catodo durante il cycling provoca uno dei principali problemi che affliggono le batterie litio-zolfo, ovvero l'effetto shuttle.

La fase iniziale del lavoro è stata dedicata alla sintesi di due differenti tipi di membrane:

- Membrana a base di BMA10PEGDA (*poly(butyl methacrylate)/poly(ethylene glycol)diacrylate*) all'interno della quale sono stati additivati gli HEO
- Membrana costituita da un separatore commerciale Celgard 2325 sul quale è stato applicato un layer di polianilina additivata con HEO

La sintesi del BMA10PEGDA prevede una copolimerizzazione radicalica tra il BMA e il PEGDA, attivata termicamente; la sintesi della PANI, più complicata e lunga della prima, prevede invece una polimerizzazione ossidativa a catena.

Dopo aver ottenuto le membrane, si è iniziata la fase di caratterizzazione, sia chimico-fisica che elettrochimica, dei materiali utilizzati. I primi test sono stati condotti su entrambe le tipologie di membrane; in seguito ai risultati ottenuti si è poi deciso di concentrare la restante parte del lavoro solo sulle membrane a base di BMA10PEGDA.

Le immagini FESEM mostrano un buon grado di distribuzione degli HEO sia all'interno della membrana a base di BMA10PEGDA, che in quella costituita in prevalenza da PANI. Sempre tramite analisi FESEM, si è potuto osservare che la distribuzione di taglia degli HEO risulta essere piuttosto ampia, essa infatti varia da particelle di circa 1  $\mu\text{m}$  ad altre di circa 100 nm. Le particelle di dimensioni inferiori sono desiderabili, in quanto, al diminuire di queste, aumentano i siti disponibili per interagire con i polisolfuri e la distribuzione nella matrice polimerica viene facilitata.

Numerose analisi XRD sono state effettuate per caratterizzare gli HEO e verificare la loro struttura cubica a facce centrate, la quale si riscontra essere assunta da materiale per temperature superiori a 875°C e resa metastabile a temperatura ambiente tramite una tempra in aria. Tali ossidi possono quindi essere recuperati dagli scarti delle membrane sintetizzate mediante un trattamento termico di pirolisi della componente polimerica.

I risultati dell'analisi FTIR mostrano che la presenza degli HEO all'interno della membrana a base di BMA10PEGDA non inibiscono la copolimerizzazione, in quanto il picco relativo al doppio legame C=C non viene rilevato nello spettro della membrana composita, così come in quello della membrana tal quale. La presenza degli HEO ostacola la cristallizzazione della matrice polimerica di BMA10PEGDA, dal momento che il picco di cristallinità tipico del polimero risulta essere decisamente smorzato nell'analisi a raggi X condotta su una membrana composita. Tale risultato è di interesse, poiché un carattere amorfo del polimero favorisce la conduzione degli ioni  $\text{Li}^+$  rispetto ad una struttura cristallina. L'analisi termogravimetrica conferma l'avvenuta polimerizzazione della matrice polimerica nella membrana composita ed evidenzia come il contenuto volumetrico percentuale degli HEO sia in realtà molto superiore a quanto previsto dai calcoli teorici. La presenza degli HEO riduce il valore di EUR rispetto alla membrana tal quale (essendo materiali inorganici, la loro capacità di assorbimento è quasi nulla), pertanto essi hanno un doppio effetto sulla conducibilità ionica della membrana: da un lato la rendono amorfa, dall'altro ne riducono la capacità di impregnarsi di elettrolita liquido, cosa che penalizza il trasporto di ioni  $\text{Li}^+$ .

Il tentativo di ottenere gli HEO mediante una sintesi via microonde ha dato esito positivo, infatti l'analisi XRD delle polveri sottoposte al trattamento termico seguito da tempra in aria mostra i picchi tipici di una struttura CFC. Anche le analisi FESEM condotte sulle polveri mostrano come, in seguito al trattamento termico, il materiale risulti molto più omogeneo.

Dal punto di vista della caratterizzazione elettrochimica, la conducibilità ionica delle membrane sintetizzate ha evidenziato come tutte quante presentino dei valori accettabili, tipici degli elettroliti polimerici impiegati nel campo delle batterie; i migliori risultati sono esibiti dalle membrane a base di BMA10PEGDA. La finestra di stabilità mostra che la membrana composita a base di butil metacrilato è stabile anche a contatto con il litio, dunque essa potrebbe anche essere impiegata come elettrolita polimerico self standing tra anodo e catodo.

I risultati della cyclic voltammetry mostrano come gli HEO, aggiunti nella composizione catodica, comportano una scomparsa del secondo picco di riduzione (che avviene solitamente per una tensione di 2.1 V) nei cicli iniziali, ma all'aumentare del numero di cicli, tale picco si ripresenta, incrementando la propria ampiezza. La CV condotta su una cella contenente una membrana al 10%<sub>w</sub> mostra invece la presenza dei due picchi di riduzione, la cui ampiezza si riduce progressivamente nel tempo. Infine, risultati delle prove di ciclaggio mostrano che la cella standard presenta delle prestazioni superiori rispetto a quelle contenenti le membrane composite (indipendentemente dal quantitativo di HEO inserito al loro interno), sia dal punto di vista della capacità di scarica e carica che di coulombic efficiency.

In base ai risultati ottenuti si può dire che gli HEO rappresentano dei materiali con delle potenzialità nel campo delle batterie litio zolfo grazie alla buona interazione chimica che essi esibiscono nei confronti dei polisolfuri. Inoltre, sebbene la complessa composizione renda di difficile interpretazione i meccanismi elettrochimici in cui gli HEO sono coinvolti, essa rappresenta anche uno dei motivi per cui tali materiali risultano interessanti: l'introduzione di elementi differenti, come altri metalli di transizione o il litio (quest'ultima possibilità sembra essere molto promettente per aumentare la conducibilità ionica degli HEO stessi), lascia ancora ampio spazio di studio su questi materiali.



## 6. Lista simboli, sigle, figure e tabelle

### 6.1 Lista simboli

$C_O(0; t)$	Concentrazione specie ossidata sulla superficie elettrodo
$C_O^*$	Concentrazione specie ossidata in bulk elettrolita
$C_R(0; t)$	Concentrazione specie ridotta sulla superficie elettrodo
$C_R^*$	Concentrazione specie ridotta in bulk elettrolita
$\Delta G_{\text{mix}}$	Variazione energia libera di Gibbs per miscelazione
$\Delta H_{\text{mix}}$	Variazione entalpia di miscelazione
$\Delta S_{\text{conf}}$	Variazione entropia configurazionale
$\Delta S_{\text{mix}}$	Variazione entropia di miscelazione
A	Assorbanza, area
Å	Angstrom
C	Capacità (di cella [mAh], elettrica[F])
C/x	Corrente di scarica/carica in x h
d	Distanza interplanare
E	Potenziale applicato
$E^0$	Potenziale reversibile
$E_b$	Binding energy
$E_k$	Energia cinetica elettrone
$E_{\text{vib}}$	Energia vibrazionale
F	Costante di Faraday
h	Costante di Planck
I	Corrente, intensità radiazione trasmessa
$I_0$	Intensità radiazione incidente
$i_a$	Corrente anodica
$i_c$	Corrente catodica
$I_p$	Picco di corrente
j	Unità immaginaria, densità di corrente
l	Spessore membrana
n	Numero quantico principale
R	Costante gas perfetti, resistenza elettrica
$R_{\text{ct}}$	Resistenza dovuta al <i>charge transfer</i>
$R_w$	Resistenza di Warburg
$R_\Omega$	Resistenza soluzione
S	Segnale detector

T	Temperatura
T <sub>5</sub>	Temperatura alla quale si ha la perdita del 5% del peso nel campione iniziale
T <sub>50</sub>	Temperatura alla quale si rileva la perdita di metà del peso del campione iniziale
X	Reattanza
Z	Impedenza complessa
Z <sub>f</sub>	Impedenza faradica
Z <sub>Im</sub>	Impedenza immaginaria
Z <sub>Re</sub>	Impedenza reale
Z <sub>w</sub>	Impedenza di Warburg, correlata al <i>mass transfer</i>
η	Sovratensione
θ	Angolo diffrazione
κ	Costante elastica della molla
λ	Lunghezza d'onda
μ	Massa ridotta
ν	Frequenza radiazione
ρ	Densità, raggio atomico
σ	Conducibilità ionica
ü	Frequenza vibrazionale
φ	Angolo sfasamento
ω	Frequenza angolare

## 6.2 Lista sigle

GHG	<i>Green House Gas</i>
IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
RES	<i>Renewable Energy Sources</i>
ICE	<i>Internal Combustion Engine</i>
EV	<i>Electric Vehicle</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
NMC	Nichel Manganese Cobalto
SEI	
ATR-FTIR	<i>Attenuated total reflectance Fourier transform infrared</i>
BA	<i>Butylacrylate</i>
P(BA-co-PEGDA)	<i>Poly(butylacrylate-co-polyethyleneglycoledicacrylate)</i>
BMA	<i>Butylmethacrylate</i>

BMA10PEGDA	<i>Poly(butylmethacrylate-co-polyethyleneglycolediacrylate) polyethyleneglycolediacrylate</i>	10% <sub>wt</sub>
GPE	<i>Gel Polymer Electrolyte</i>	
DMSO	<i>Dimethylsulfoxide</i>	
FESEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>	
LSB	<i>Lithium-Sulfur Battery</i>	
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i>	
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i>	
PEEK	<i>Polyetheretherketone</i>	
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>	
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>	
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>	
DME	<i>1,2-dimetossietano</i>	
PEGDA	<i>Polyethilenglycolediacrylate</i>	
HEMO/HEO	<i>High Entropy Metal Oxides/High Entropy Oxides</i>	
PVDF	<i>Poli(1,1 difluoroetilene)</i>	
EUR	<i>Electrolyte Uptake Ratio</i>	
DOL	<i>1,3-diossolano</i>	

### 6.3 Lista figure

Figura 1.1: schematizzazione del sistema energetico attuale; i fossil fuels rappresentano la fonte primaria di energia, venendo poi convertiti in enrgia dalle centrali e dai motori endotermici per soddisfare la richiesta della rete, figura tratta da [5]..... 1

Figura 1.2: schematizzazione del sistema energetico che dovrà essere realizzato per supportare la transizione energetica; si può notare come il ruolo dello storage sia molto più rilevante. Figura tratta da [5]..... 2

Figura 1.3: istogramma che evidenzia il ruolo centrale che avranno le batterie nello storage di energia elettrica fino al 2050, figura tratta da [8] ..... 3

Figura 1.4: A sinistra, previsione di quanta CO<sub>2</sub> non verrà emessa nel lasso di tempo 2017-2030 grazie agli EVs, nell'ipotesi dello scenario EV30@30, a destra la stessa previsione secondo il New Policies Scenario. Figura tratta da [11] ..... 3

Figura 1.5: Illustrazione schematica della struttura e del funzionamento di una tipica cella litio-ione. Figura tratta da [13]..... 5

Figura 1.6: Rappresentazione schematica della struttura lamellare del LiCoO<sub>2</sub>, figura tratta da [17]..... 6

Figura 1.7: rappresentazione della funzione de solvatante del SEI in una cella Li-Ione, figura tratta da [13]..... 8

Figura 1.8: Rappresentazione delle densità di energia per celle basate su differenti coppie di materiali, figura tratta da [12] ..... 9

Figura 1.9: rappresentazione schematica di una cella Li-O<sub>2</sub> con elettrolita acquoso, figura tratta da [24] ..... 10

Figura 1.10: rappresentazione schematica di una cella Li-S, figura tratta da [13]..... 13

Figura 1.11: Tipica curva di scarica di una cella Li-S, in cui sono individuate quattro intervalli di capacità all'interno dei quali avvengono gli step di riduzione delle catene solforiche. Figura tratta da [33].....	14
Figura 1.12: Curve tipiche di una Li-S durante ciclaggio; i pallini verdi rappresentano il ciclo di formazione (freccia blu) e consumo (freccia rossa) del Li <sub>2</sub> S cristallino durante la scarica e carica, rispettivamente. Figura tratta da [34].....	15
Figura 1.13: a) grafico a torta che rappresenta le percentuali in peso dei materiali che vanno a costituire il catodo; b) influenza del sulfur loading sull'energia specifica della cella. Figura tratta da [36].....	16
Figura 1.14: rappresentazione schematica dei componenti di un catodo in una batteria Li-S; in particolare, vengono riportate le diverse dimensioni delle varie porosità che possono essere presenti, con annesse le loro funzioni. Figura tratta da [36].....	17
Figura 1.15: rappresentazione schematica dell'effetto shuttle, figura tratta da [40].....	19
Figura 1.16: curve di carica (precedute da una scarica) a diverse densità di corrente; si può notare come per le correnti inferiori a 0.4 A m <sup>-2</sup> , l'effetto shuttle provochi il fenomeno della ricarica infinita. Figura tratta da [41].....	20
Figura 1.17: Perdita di materiale attivo dovuta all'effetto shuttle in una Li-S. Figura tratta da [41].....	21
Figura 1.18: Strutture chimiche del 1,3-diossolano (DOL), a sinistra e del 1,2-dimetossietano (DME), a destra.....	22
Figura 1.19: a) caduta % di capacità di una cella Li-S in funzione del numero di cicli e del rapporto E:S, b) percentuale di utilizzazione dello zolfo in funzione del numero di cicli e del rapporto E:S, figura tratta da [45] con modifiche.....	23
Figura 2.1: diverse formule di struttura della PANI, a seconda dello stato di ossidazione.....	27
Figura 2.2: A) protonazione dell'azoto amminico e B) protonazione dell'azoto imminico; entrambe le specie sono comunque sale di emeraldina, forma conduttiva della PANI. Figura tratta da [54].....	28
Figura 2.3: Evoluzione della struttura elettronica di un polimero conduttivo all'aumentare del numero di doppi legami coniugati, figura tratta da [57].....	29
Figura 2.4: processo di ossidazione della leucomeraldina ( <i>p</i> -doping) e di protonazione della emeraldina base, figura tratta da [54].....	30
Figura 2.5: rappresentazione della struttura a bande di un CP in cui sono presenti (a) un polarone, (b) due polaroni, (c) un bipolarone.....	31
Figura 2.6: rappresentazione delle interazioni che esistono tra due molecole di Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub> e una catena di PANI.....	32
Figura 2.7: rappresentazione del meccanismo di ossidazione dell'anilina che porta alla formazione della PANI in ambiente fortemente acido. Figura tratta da [63] con modifiche.....	33
Figura 2.8: ultimo step del processo di polimerizzazione dell'anilina; la pernigranilina viene ridotta dall'anilina in eccesso alla forma verde scuro di emeraldina; Figura tratta da [77].....	34
Figura 2.9: meccanismo attraverso cui gli ioni di litio vengono complessati dagli ossigeni dei gruppi eteri, figura tratta da [65].....	36
Figura 2.10: struttura del BMA.....	37
Figura 2.11: struttura molecolare del PEGDA, nella rappresentazione tridimensionale n è assunto pari a 5.....	37
Figura 2.12: formula di struttura del BPO, fonte [68].....	38
Figura 2.13: rappresentazione schematica di come si legano le catene di BMA e PEGDA durante la reazione di reticolazione; il radicale che si forma sul secondo atomo del BMA che si attacca alle molecole di PEGDA è in grado poi di reagire ulteriormente con una molecola radicalica di PEGDA, o di BMA.....	38
Figura 2.14: effetto del $\Delta S_{mix}$ , del $\Delta H_{mix}$ e della $\delta$ sulla formazione di HEAs, composti intermetallici e BMG.....	41

Figura 2.15: andamento dell'entropia configurazionale al variare del numero di ossidi presenti (N) e della composizione. Figura tratta da [75] .....	42
Figura 2.16: influenza della composizione delle singole specie sulla temperatura di transizione da fase multipla a singola per il sistema $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ . Figura tratta da [75] con modifiche. ....	42
Figura 2.17: (a) immagine HAADF-STEM, (b) STEM-EDS, dove blu=Mg, viola=Co, verde=Ni, Arancione=Cu, rosso=Zn. Figura tratta da [75] con modifiche.....	43
Figura 2.18: rappresentazione della struttura cristallina degli HEO, dove rosso=O, blu=Zn, verde chiaro=Mg, verde scuro=Ni, rosa=Co, marrone=Cu. ....	44
Figura 2.19: (a) rappresentazione 2D del reticolo di una lega binaria AB dove uno dei due elementi presenta una più marcata elettronegatività; (b) rappresentazione 2D del reticolo di un ossido misto in cui sono presenti due specie metalliche A e B.....	44
Figura 2.20: rappresentazione di come interagisce una molecola di $\text{Li}_2\text{S}_6$ con gli atomi di ossigeno (coi quali forma un legame lungo circa 1.842Å) e con gli atomi di Ni (coi quali la distanza di legame è intorno a 2.276 Å) degli HEO. Figura tratta da [79] con modifiche. ....	46
Figura 3.1: GloveBox MBrau <sup>®</sup> modello UNIlab plus ad argon. ....	47
Figura 3.2: Ciclatore Arbin, sulla destra si possono vedere collegate delle EL-Cell in fase di ciclaggio.....	49
Figura 3.3: schermata iniziale del software Arbin MIT Pro, mediante la quale si possono impostare i programmi di ciclaggio delle celle.....	49
Figura 3.4: Automatic Film Applicator e doctor Blade.....	50
Figura 3.5: rappresentazione schematica della struttura del nanocomposito PANI-HEO .....	52
Figura 3.6: aspetto del nanocomposito PANI-HEO dopo il processo di essiccazione.....	53
Figura 3.7: Stesa di PANI-HEO dalla quale sono già stati ricavati i tondini che poi verranno utilizzati nell'assemblaggio celle .....	54
Figura 3.8: (a) membrana nanocomposita BMA10PEGDA-HEO (in questo caso al 10%wt); (b) tondino da 18mm ottenuto da una membrana il cui contenuto è pari al 5%V di HEO.....	55
Figura 3.9: formula di struttura del LiTFSI; figura tratta da [83].....	56
Figura 3.10: Rappresentazione schematica delle componenti che costituiscono un FESEM, figura tratta da [85] .....	58
Figura 3.11: (a) meccanismo di interazione che genera i BSE; (b) meccanismo di generazione dei SE. Figura tratta da [85].....	59
Figura 3.12: (a) transizione di un elettrone dallo stato L (più energetico) allo stato K lasciato libero in seguito ad un evento di scattering anelastico; (b) emissione del raggio X avente energia pari a $E_K - E_L$ . Figura tratta da [87] con modifiche .....	60
Figura 3.13: rappresentazione di due raggi X che, dopo essere penetrati nel reticolo cristallino di un solido, vengono diffratti secondo la legge di Bragg, dando quindi luogo ad un'interferenza di tipo costruttivo. Immagine tratta da [87]. ....	61
Figura 3.14: L'immagine mostra come, per i piani che non presentano orientazione adeguata (ovvero (110), (111) e (210)), non vengano rilevati i picchi di diffrazione. Figura tratta da [89].....	62
Figura 3.15: schematizzazione dei processi che avvengono in seguito all'irradiazione del campione con raggi X: (a) emissione del fotoelettrone, (b) processo di rilassamento seguito da (c) fluorescenza o emissione di un elettrone Auger. Figura tratta da [90] con modifiche. ....	63
Figura 3.16: (a) spettro survey dell'acido 5-solfosalicilico; (b) spettro dell'azoto 1s per il sale formato da dall'acido 3,5-diamminobenzoico e dall'acido 3,5-dinitrobenzoico. Figura tratta da [90] con modifiche.....	64
Figura 3.17: rappresentazione schematica di un interferometro di Michelson. Figura tratta da [92] con modifiche.....	66
Figura 3.18: (a) rappresentazione di un tipico interferogramma, notare come il massimo del segnale corrisponda ad un valore di ritardo nullo; (b) applicando la trasformata di Fourier, si passa dal interferogramma allo spettro di assorbimento. Figura tratta da [92] con modifiche.....	67

Figura 3.19: (a) configurazione delle coin cell assemblate con la membrana BMA10PEGA-HEMO; (b) configurazione delle coin cell assemblate con separatore commerciale Celgard rivestito con PANI+HEO.....	69
Figura 3.20: rappresentazione in forma non compatta di una cella EL-CELL, modello ECC Std, utilizzata nell'elaborato per portare avanti le prove di conducibilità ionica delle membrane polimeriche. Figura tratta da [95] .....	70
Figura 3.21: grafico che mostra il segnale di input e output caratteristici di una EIS; Figura tratta da [18].....	71
Figura 3.22: (a) rappresentazione del circuito equivalente di una cella elettrochimica; la corrente complessiva è costituita da due diverse componenti, una legata ai fenomeni faradici, $i_f$ (reazioni che avvengono nella cella) e l'altra dovuta al double layer $i_c$ . $R_\Omega$ rappresenta la resistenza della soluzione elettrolitica; (b) due possibili configurazioni per interpretare l'impedenza faradica $Z_f$ . Figura tratta da [96].....	72
Figura 3.23: rappresentazione di un tipico diagramma di Nyquist ottenuto da una misura di impedenza; sono riportati anche i vari contributi in funzione delle regioni a diversa frequenza. Figura riportata da [96] con modifiche.....	74
Figura 3.24: tipico diagramma di Nyquist ricavato da una misura di impedenza effettuata su una membrana polimerica imbibita di elettrolita liquido.....	76
Figura 3.25: rappresentazione dell'andamento, rispetto al tempo tempo, del potenziale applicato alla cella durante una prova di voltammetria ciclica. Figura tratta da [99].....	78
Figura 3.26: Esempio di un voltammogramma di una reazione elettrochimica reversibile; il potenziale $E_{1/2}$ rappresenta il valore di tensione equidistante dai valori di potenziale in corrispondenza dei quali si hanno i picchi di corrente anodica e catodica. Figura tratta da [99] con modifiche.....	78
Figura 3.27: Effetto della corrente di scambio sulla sovratensione di attivazione necessaria per generare la corrente netta; (a) $j_0=10^{-3}$ A/cm <sup>2</sup> (b) $j_0=10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> (c) $j_0=10^{-9}$ A/cm <sup>2</sup> . Per tutti i casi la reazione considerata è $O+ne^- \rightleftharpoons R$ con $\alpha=0.5$ . Figura tratta da [97]. .....	81
Figura 3.28: rappresentazione di un tipico grafico di Tafel per una reazione $O+ne^- \rightleftharpoons R$ con $\alpha=0.5$ e $j_0=10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> a $T=298$ °K. Figura tratta da [100] con modifiche.....	82
Figura 4.1: (a) campione di HEMO ingrandito a 10KX; (b) stesso campione, ma ingrandito a 50KX. In entrambi i casi la tensione di accelerazione è di 3kV. ....	84
Figura 4.2: (a) campione di PANI ingrandito a 10KX; stesso campione di PANI, ingrandito a 50KX. In entrambi i casi la tensione di accelerazione è di 3kV. ....	85
Figura 4.3: (a) campione ingrandito a 2.5KX, in si può notare la struttura a isole; (b) immagine ottenuta a ingrandimento a 50KX, in cui si può osservare la distribuzione degli HEMO nella PANI. ....	85
Figura 4.4: (a) immagine della membrana col 5%V di HEMO ingrandita a 2.5KX; (b) ingrandimento effettuato sulla zona di un aggregato di HEMO a 10KX; (c) ulteriore ingrandimento a 50KX sull'aggregato.....	86
Figura 4.5: immagine della cross section della membrana BMA10PEGDA additivata con il 5%V di HEMO.....	86
Figura 4.6: (a) immagine del campione BMA10PEGDA con il 5%V di HEMO, ottenuta mediante elettroni backscattered; (b) stessa area del campione, ottenuta invece con elettroni secondari. Ingrandimento di 2.5KX.....	87
Figura 4.7: immagine FESEM degli HEMO ottenuta tramite gli elettroni backscattered ad un ingrandimento di 100KX, grazie al quale si possono apprezzare meglio le dimensioni degli ossidi	87
Figura 4.8: immagine FESEM del campione di HEO ottenuto tramite sintesi microwave; ingrandimento di 50KX .....	88
Figura 4.9: immagini FESEM degli HEO trattati per 5h a 925°C; (a) ingrandimento di 10KX, (b) ingrandimento a 25KX, (c) ingrandimento a 50KX.....	88
Figura 4.10: raggi X per uno stesso campione di HEMO portato a diverse a diversa temperatura: curva nera, HEMO tal quali; curva rossa, trattamento termico di 5h a 600°C .....	89

Figura 4.11: risultato di analisi XRD su un campione di membrana BMA10PEGDA tal quale e su un campione BMA10PEGDA+5V%HEMO. ....	90
Figura 4.12: risultati dell'analisi XRD per gli HEO non trattati termicamente (curva nera) e per quelli invece sottoposti al trattamento termico a 925°C di 5h. ....	91
Figura 4.13: immagine che riporta la differenza di colorazione assunta dalla soluzione di polisolfuri, nel caso a sinistra, senza aver interagito con gli HEO, nel caso a destra dopo aver interagito con gli HEO per una notte.....	91
Figura 4.14: spettri survey dei campioni hi HEO tal quali (nero) e degli HEO-LiPS (viola) ..	92
Figura 4.15: spettro ad alta risoluzione dell'ossigeno 1s. (a) per gli HEO posti nella soluzione di polisolfuri, (b) per gli HEO tal quali.....	93
Figura 4.16: (a) spettro ad alta risoluzione del Ni2p per gli HEO posto nella soluzione di polisolfuri, (b) spettro del Ni2p per gli HEO tal quali .....	93
Figura 4.17: istogramma che rappresenta i valori di EUR ottenuti per diversi campioni. ....	95
Figura 4.18: analisi FTIR per un campione di polveri di HEO .....	96
Figura 4.19: immagine che mostra gli spettri FTIR della membrana BMA10PEGDA tal quale e della membrana additivata con due diversi contenuti di HEO. ....	97
Figura 4.20: immagine che riporta i risultati dell'analisi TGA, effettuata con velocità di riscaldamento di 10°C/min tra 25 e 800°C, per i vari campioni analizzati.....	98
Figura 4.21: figura che mette a confronto la conducibilità ionica dei vari campioni testati in funzione della temperatura.....	99
Figura 4.22: (a) curva di stabilità del campione di BMA10PEGDA tal quale; (b) curva di stabilità del campione di BMA10PEGDA-5%V HEO .....	100
Figura 4.23: rappresentazione di una tipica curva di CV per una cella litio-zolfo. Figura tratta da [101] .....	101
Figura 4.24: risultati della CV per una cella con un catodo contenente il 10%wt di HEO. ....	101
Figura 4.25: grafico della CV condotta su una cella contenente una membrana BMA10PEGDA 10% <sub>wt</sub> HEO .....	103
Figura 4.26: Tafel plot per cella Li-S con catodo costituito al 90% <sub>wt</sub> di Ketjen Black e catodo al 80% <sub>wt</sub> di HEO .....	104
Figura 4.27: curve di carica e scarica per correnti pari a C/10 di una cella contenente come separatore una Celgard2325 modificata con un layer di PANI-3.85% <sub>wt</sub> HEO.....	105
Figura 4.28: immagine che riporta il confronto delle curve di carica e scarica di tre diverse celle; (a) curve relative al terzo ciclo effettuato ad una corrente pari a C/10, (b) curve relative al quinto ciclo effettuato ad una corrente pari a C/5. ....	106
Figura 4.29: curve di carica e scarica per il 25° e 75° ciclo delle tre celle già analizzate in Figura 4.24; la corrente è, in entrambi i casi, pari a C/5. ....	107
Figura 4.30: capacità di carica e scarica e coulombic efficiency, in funzione del numero di cicli di: (a) cella con una membrana di BMA10PEGDA 5% <sub>v</sub> HEO; (b) cella assemblata con membrana di BMA10PEGDA 10% <sub>wt</sub> HEO. ....	107
Figura 4.31: (a) curve che mostrano la capacità di carica e scarica e la coulombic efficiency della cella standard in funzione dei cicli; (b) grafico che mette a confronto le coulombic efficiency delle tre celle sottoposte ai test di ciclaggio.....	108

## 6.4 Lista tabelle

Tabella 1.1: Possibili reazioni di riduzione dell'O <sub>2</sub> in una cella Li-Aria non acquosa. ....	11
Tabella 3.1: materiali usati in fase di sintesi del nanocomposito PANI-HEO .....	52
Tabella 3.2: quantitativi di materiali utilizzati per ottenere i due campioni di nanocomposito. ....	53
Tabella 3.3: tabella riassuntiva delle stese effettuate sul separatore commerciale Celgard 2325 .....	53

Tabella 3.4: riassunto delle varie celle assemblate durante il lavoro di tesi svolto.....	70
Tabella 3.5: riassunto dei parametri impostati per la misura di conducibilità.....	75
Tabella 3.6: riassunto dei parametri utilizzati nel corso della voltammetria a scansione lineare .....	77
Tabella 4.1: tabella riassuntiva delle temperature caratteristiche dei vari campioni.....	97



## 7. Bibliografia

- [1] V. P. Z. H.-O. P. D. R. J. S. P. S. Masson-Delmotte, «IPCC, 2018: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and,» 2018.
- [2] M. M. A. C. Francois Bartiaux, «Sustainable energy transitions and social inequalities in energy access: A relational comparison of capabilities in three European countries,» *KeAI Chinese Roots Global Impact*, pp. 226-240, 2019.
- [3] C. v. H. C. K. C. Gerbaulet, «European electricity sector decarbonization under different levels of foresight,» *Renewable Energy, Elsevier*, pp. 973-987, 2019.
- [4] IEA, «World Energy Outlook 2017,» Paris, 2017.
- [5] H. B. D. Connolly, «Smart Energy Europe: The technical and economic impact of one potential 100% renewable energy scenario for the European Union,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier*, pp. 1645-1653, 2016.
- [6] c. F. B. D. S. M. D. B. N. W. Dolf Gielen, «The role of renewable energy in the global energy transformation,» *Energy Strategy Reviews*, n. 24, pp. 38-55, 2019.
- [7] J. F. K. S. A. A. , M. C. , Dmitrii Bogdanov, «Radical transformation pathway towards sustainable electricity via evolutionary steps,» *Nature Communications*, 2019.
- [8] D. B. C. B. Michael Child, «The role of storage technologies for the transition to a 100% renewable energy system in Europe,» *Energy Procedia, Elsevier*, pp. 44-60, 2018.
- [9] Y.-L. W. P.-F. C. M.-C. L. Chao Zhang, «Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 3091-3106, 2017.
- [10] P. C. G. L. P. S. S. R. S. J. T. J. T. Till Bunsen, «Global EV Outlook,» International Energy Agency , 2018.
- [11] P. C. G. L. P. S. S. R. S. J. T. J. T. Till Bunsen, «Global EV Outlook,» International Energy Agency, 2018.
- [12] K. M. A. W. v. S. J. H. Bruno Scrosati, *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications*, John Wiley & Sons, 2013.
- [13] S. L. K. V. C. W. O. O. Kai-Christian Moeller, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Springer Nature 2018, R. Korthauer, 2018.
- [14] C.-Z. Z. J.-Q. H. Xue-Qiang Zhang, «Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries,» *Research Green Chemical Engineering, Elsevier*, pp. 831-847, 2018.

- [15] P. Kurzweil, «Lithium Battery Energy Storage: State of the Art Including Lithium Air and Lithium Sulfur Systems,» in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, Elsevier B.V., 2015, pp. 270-306.
- [16] T. B. R. J. Ohzuku, «An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 449-456, 2007.
- [17] L. d. C. ., J. H. A. Angelika Basch, «Chemical delithiation and exfoliation of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,» *Journal of Solid State Chemistry, Elsevier*, n. 220, pp. 102-110, 2014.
- [18] S. G. Christian Glaize, *Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems*, John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [19] Z. G. N. G. C. Chaofeng Liu, «Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries,» *Materials Today, Elsevier*, vol. 19, 2016.
- [20] J. T. L. K. G. Amatucci, «Cobalt dissolution in  $\text{LiCoO}_2$ -based non-aqueous rechargeable batteries,» *Solid State Ionics, Elsevier*, vol. 83, pp. 167-173, 1996.
- [21] «CRM Alliance,» [Online]. Available: <http://criticalrawmaterials.org/>. [Consultato il giorno 31 01 2020].
- [22] Y. W. T. D. C. a. G. C. B. J. Hwang, «A Combined Computational/Experimental Study on NMC,» *Chem. Mater. 2003*, vol. 15, pp. 3676-3682, 2003.
- [23] J. C. L. F. X. K. Y. L. Q. Li, «Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond,» *Green Energy & Environment*, vol. 1, pp. 18-42, 2016.
- [24] H. J. X. Z. L. A. C. J. M. W. L. S. W. S. †. T. Z. P. Tan, «Advances and challenges in lithium-air batteries,» *Applied Energy, Elsevier*, vol. 204, pp. 780-806, 2017.
- [25] S. A. F. L. J. H. a. J.-M. T. Peter G. Bruce<sup>1\*</sup>, «Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage,» *Nature Materials*, vol. 11, 2012.
- [26] N. I. Y. S. A. H. Y. T. O. Y. N. S. Tao Zhang, «A novel high energy density rechargeable lithium/air battery,» *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 1661-1663, 2010.
- [27] C. Y. P. Z. G. J. H. L. B. F. e. a. Freunberger SA, «Reactions in the rechargeable lithium-O<sub>2</sub> battery with alkyl carbonate,» *J. Am. Chemichal Society*, vol. 133, 2011.
- [28] F. F. VS Bryantsev, «Predicting autoxidation stability of ether and amide based electrolyte solvents for Li-air batteries,» *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 7128-7138, 2012.
- [29] B. T. A. C. O.-V. N. H. P. T. C. S.-H. Y. Kwabi DG, «Chemical Instability of Dimethyl Sulfoxide in Lithium-Air Batteries.,» *J. Phys. Chem.*, vol. 5, p. 2850–6., 2014.

- [30] G. Minton, «Lithium–Sulfur Batteries,» in *Lithium-Sulfur Batteries* , MarkWild and Gregory J. Offer, 2019, pp. 3-32.
- [31] K. S. P. C. Y. Zhang. Y. Zhao, «Development in lithium/sulfur secondary batteries,» *The open Materials Science Journal* , vol. 5, pp. 215-221, 2011.
- [32] K. A. J. H. A. G. C. H. J. Ahn, «Lithium–sulfur,» *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* , n. 155, 2009.
- [33] M. M. T. R. A. I. B. Marzieh Barghamadi, «Electrolyte for Lithium–Sulfur Batteries,» in *Lithium–Sulfur Batteries*, MarkWild and Gregory J. Offer, JohnWiley & Sons Ltd., 2019, pp. 71-119.
- [34] S. Walus, «Lithium Sulfide,» in *Lithium–Sulfur Batteries*, MarkWild and Gregory J. Offer, John Wiley & Sons, 2019, pp. 147-183.
- [35] J. P. A. G. M. E. H. Yamin, «The electrochemical-behavior of polysulfides in tetrahydrofuran,» *J. Power Sources* , vol. 14, pp. 129-134, 1985.
- [36] S. D. S. T. P. S. a. S. K. Holger Althues, «Sulfur Cathodes,» in *Lithium-Sulfur Batteries*, MarkWild and Gregory J. Offer, J. Wiley & Son, 2019, pp. 33-69.
- [37] C. a. B. J. Daniel, *Handbook of Battery Materials*, Weinheim:, 2011.
- [38] R. D. J. J. e. a. G. Yushin, «Carbide-derived carbons: effect of pore size on hydrogen uptake and heat of adsorption,» *Advanced Functional Materials*, vol. 16, p. 2288–2293, 2006.
- [39] L. G. N. Z. S. Xin, «Smaller sulfur molecules promise better lithium sulfur batteries,» *Journal of the American Chemical Society*, n. 134, p. 18510–18513., 2012.
- [40] K. J. Siczek, «Mechanisms of Shuttle Effect and Loss of Capacity,» in *Next-Generation Batteries With Sulfur Cathodes*, Elsevier , 2019, pp. 15-21.
- [41] D. N. F. W. G. B. Andreas F. Hofmann, «Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium-sulfur batteries,» *Journal of Power Sources, Elsevier*, n. 259, pp. 300-310, 2014.
- [42] G. Minton, «Electrochemical Theory and Physics,» in *Lithium–Sulfur Batteries*, MarkWild and Gregory J. Offer, JohnWiley & Sons Ltd., 2019, pp. 3-32.
- [43] W. M. S. Z. e. B. T. Wenchen Ren, «Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries,» *Energy Storage Materials, Elsevier* , 2019.
- [44] W.-P. W. H. D. Y.-G. G. Sheng-Yi Li, «Recent progress on confinement of polysulfides through physical and chemical methods,» *Journal of Energy Chemistry* , n. 27, pp. 1555 - 1565, 2018.
- [45] R. Purkayastha, «Degradation in Lithium–Sulfur Batteries,» in *Lithium-Sulfur Batteries* , MarkWild and Gregory J. Offer., John Wiley & Sons Ltd., 2019, pp. 185-226.

- [46] S. Zhang, «Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions,» *Journal of Power Sources*, n. 231, p. 153–162., 2013.
- [47] K. X. Y. D. X. H. Shizhao Xiong, «Properties of surface film on lithium anode with LiNO<sub>3</sub> as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries,» *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 78-86, 2012.
- [48] R. E. G. S. E. M. D. A. A. G. Ariel Rosenman, «The Effect of Interactions and Reduction Products of LiNO<sub>3</sub>, the Anti-Shuttle Agent, in Li-S Battery Systems,» *Journal of The Electrochemical Society*, n. 162, pp. A470-A473, 2015.
- [49] P. F. F. Y. F. L. C. Gerber, «Three-dimensional growth of Li<sub>2</sub>S in lithium–sulfur batteries promoted by a redox mediator.,» *Nano Letters*, vol. 1, n. 16, p. 549–554, 2016.
- [50] S. G. S. L. L. Gireaud, «Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: a metallurgical approach,» *Electrochemistry Communications*, n. 8, p. 1639–1649, 2006.
- [51] K. N. E. K. B.Z. Zhao, «Environmental stability of electrically conductive viologene polyaniline systems,» *Journal of Applied Polymer Science*, n. 86, p. 2099e2107, 2002.
- [52] M. W. W.G. Li, «Stability of polyaniline synthesized by a doping e de-doping method,» *Journal of Applied Polymer Science*, n. 71, pp. 615-621, 1999.
- [53] S. Bhandari, «Polyaniline: Structure and Properties Relationship,» in *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*, Elsevier, 2018, pp. 23-60.
- [54] P. J. Manero, «Materiales nanoestructurados basados en polianilina, nanotubos de carbono y grafeno,» Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2011.
- [55] M. T. P. B. P. H. V. K. I. S. M. A. S. M. V. Jaroslav Stejskal, «Conducting Polymers: Polyaniline,» in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley Online Library, 2015, pp. 1-44.
- [56] E. Tamburri, «Nanocompositi innovativi a base di polimeri conduttori e nanotubi di carbonio: preparazione e caratterizzazione e applicazioni,» Roma .
- [57] L. Paganin, «Sintesi e proprietà di nuovi polimeri tiofenici per applicazioni opto-elettroniche,» Bologna, 2005.
- [58] L. J. W. K. K. J. J. W. S. F. Li Sun Mengya, «Sulfur Nanocrystals Confined in Carbon Nanotube Network As a Binder-Free Electrode for High-Performance Lithium Sulfur Batteries,» *Nano Letters*, vol. 7, n. 14, pp. 4044-4049, 2014.
- [59] H. G. M. B. Y. T. L. K. B. T. N. L. Schuster J, «Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries.,» *Angewandte Chemie*, n. 51, p. 3591 –3595, 2012.

- [60] X. L. Zhipeng Zeng, «Sulfur Immobilization by “Chemical Anchor” to Suppress the Diffusion of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries,» *Advanced Materials Interface*, vol. 5, n. 1701274, pp. 1-40, 2017.
- [61] T. T. a. Y. Hou, «Chemical Confinement and Utility of Lithium Polysulfides in Lithium Sulfur Batteries,» *Small Methods*, n. 1900001, pp. 1-20, 2019.
- [62] Y. S. Q. Z. a. Y. C. Zhi Wei Seh, «Designing high-energy lithium–sulfur batteries,» *Royal Society of Chemistry*, n. 45, pp. 5605--5634, 2016.
- [63] I. S. a. J. Stejskal, «The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures,» *Polymer International*, n. 57, p. 1295–1325, 2008.
- [64] R. B. a. J. R. Nair, «Membranes for lithium batteries,» in *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*, Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 435-464.
- [65] R. R. S. P. a. B. S. Alberto Varzi, «Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries,» *J. Mater. Chem.*, vol. 4, n. 17251, 2016.
- [66] L. P. B. S. F. S.-F. F. Croce, «Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes,» *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 2457-2461, 2001.
- [67] H. L. M. Z. G. W. Liping Sun, «High performance lithium sulfur batteries based on self supporting graphene/carbon nanotube foam@sulfur composite cathode and quasi-solid-state polymer electrolyte,» *Chemical Engineering Journal*, n. 332, pp. 8-15, 2018.
- [68] «Sigma Aldrich,» [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich..> [Consultato il giorno 13 01 2020].
- [69] Y. J. S. T. C. S. Huang PK, «Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating,» *Adv. Eng. Mat.*, n. 6, pp. 74-78, 2004.
- [70] C. S. L. S. G. J. C. T. S. T. Yeh JW, «Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes,» *Adv. Eng. Mat.*, n. 6, pp. 299-303, 2004.
- [71] J.-W. Yeh, «Overview of High-Entropy Alloys,» in *High Entropy Alloys*, Springer International Publishing Switzerland, 2016, pp. 1-18.
- [72] S. G. C. L. a. X. Y. Yong Zhang, «Phase Formation Rules,» in *High-Entropy Alloys*, Springer International Publishing, 2016, pp. 21-49.
- [73] Y. J. Z. J. P. L. G. L. C. a. P. K. L. Yong Zhang, «Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, n. 6, pp. 1-5, 2008.

- [74] O. K. A. Navrotsky, «Thermodynamics of formation of simple spinels,» *Journal of Inorganic Chemistry*, n. 30, pp. 479-498, 1968.
- [75] E. S. T. B. A. M. E. C. D. D. H. Christina M. Rost, «Entropy-stabilized oxides,» *Nature Communications*, vol. 6, n. 8485, pp. 1-8, 2015.
- [76] Z. R. D. W. B. J.-P. M. Christina M. Rost, «Local structure of the  $Mg_xNi_xCo_xCu_xZn_xO(x=0.2)$ ,» *Journal of American Ceramic Society*, pp. 1-7, 2017.
- [77] S. F. A. K. M. a. N. D. D. Berardan, «Room temperature lithium superionic conductivity,» *J. Mater. Chem. A*, pp. 1-6, 2016.
- [78] L. V. D. W. Q. W. G. T. L. d. B. Abhishek Sarkar, «High entropy oxides for reversible energy storage,» *Nature Communications*, pp. 1-9, 2018.
- [79] Y. Y. M. F. H. L. X. L. R. Z. M. L. Yuenan Zheng, «A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium sulfur batteries,» *Energy Storage Materials*, pp. 1-6, 2019.
- [80] L. S. G. D. M. B. Mattia Biesuz, «Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods,» *J. Material Science*, n. 53, p. 8074–8085, 2018.
- [81] S. B. a. B. M. Kumar, «Flame synthesis and characterization of nanocrystalline titania powders,» *Processing and Application of Ceramics*, vol. 3, n. 6, pp. 165-171, 2012.
- [82] D. J. a. D. R. Divya Gupta, «Microwave synthesized nanocomposites for enhancing oral bioavailability of drugs,» in *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, Elsevier, 2018, pp. 621-632.
- [83] «ResearchGate,» [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/..](https://www.researchgate.net/) [Consultato il giorno 19 12 2019].
- [84] A. Ul-Hamid, «Introduction,» in *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, Springer Nature Switzerland, 2018, pp. 1-14.
- [85] A. Ul-Hamid, «Components of the SEM,» in *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, Springer Nature Switzerland, 2018.
- [86] A. Ul-Hamid, «Contrast Formation in the SEM,» in *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, Springer Nature Switzerland, 2018, pp. 77-129.
- [87] A. Ul-Hamid, «Characteristics of X-Rays,» in *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, Springer Nature Switzerland, 2018, pp. 233-265.
- [88] G. C. e. J. O. H. H. Bauer, *Analisi Strumentale*, Padova: Piccin, 1985.
- [89] «Slide Share,» [Online]. Available: <https://www.slideshare.net/ceutics1315/basics-ofxrd-39635155>. [Consultato il giorno 17 02 2020].
- [90] J. S. S. a. S. L. M. Schroeder, «X Ray Photoelectron Spectroscopy,» in *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, Zerong Wang, John Wiley & Sons, 2017, pp. 1-53.

- [91] N. A. M. D. E. J. Jeffrey S. Gaffney, «Fourier Transform Infrared (FTIR),» in *Characterization of Materials*, University of Arkansas at Little Rock, Little Rock, Elton N. Kaufmann, John Wiley & Sons, 2012, pp. 1104-1136.
- [92] C. K. Klaus Gerwert, «Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy,» *Encyclopedia of Life*, John Wiley & Sons, pp. 1-8, 2010.
- [93] H. E. B. S. V. e. A. R. R. Bruce Prime, «Thermogravimetric Analysis (TGA),» in *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Joseph D. Menczel, John Wiley & Sons, Inc, 2009, pp. 241-318.
- [94] R. Bottom, «Thermogravimetric Analysis,» in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Paul Gabbott, Blackwell Publishing Ltd, 2008, pp. 87-118.
- [95] «EL CELL Electrochemical Test Equipment,» [Online]. Available: <https://el-cell.com/>. [Consultato il giorno 20 01 2020].
- [96] A. J. B. a. L. R. Faulkner, «Techniques Based on Concepts of Impedance,» in *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Austin, Texas, John Wiley & Sons, 2001, pp. 368-416.
- [97] T. M. G. Bianchi, *Elettrochimica*, Milano: Tamburini Masson Editori, 1976.
- [98] L. K. a. M. Rafiee, «Cyclic Voltammetry,» in *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, Zerong Wang, John Wiley & Sons, 2017, pp. 1-42.
- [99] J. Wang, «Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties,» in *Analytical Electrochemistry, Third Edition*, John Wiley & Sons, Inc, 2006, pp. 29-67.
- [100] A. J. B. a. L. R. Faulkner, «Kinetics of Electrode Reactions,» in *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2001, pp. 105-155.
- [101] Z. W. K. B. L. S. A. A. D. S. L. W. Xia Huang, «Cyclic Voltammetry in Lithium-sulfur battery- challenges and opportunities,» *Energy Technology*, pp. 1-14, 2019.
- [102] S. M. a. K. M. A. Cormac O. Laoire, «Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications,» *J. Phys. Chem*, vol. 113, p. 20127–20134, 2009.
- [103] S. M. K. M. A. E. P. Cormac Laoire, «Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery,» *J. Phys. Chem*, vol. 114, pp. 9178-9186, 210.
- [104] «Retsch,» [Online]. Available: <https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/mixer-mill-mm-400/function-features/>. [Consultato il giorno 23 ottobre 2019].
- [105] 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.

- [106] J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Polymer Electrolyte Reviews vol.1, Londra: Elsevier Applied Science, 1987.
- [107] H. H. Bauer, G. D. Christian e J. E. O'Reilly, Analisi strumentale, Padova: Piccin, 1985.
- [108] «Sigma Aldrich,» [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>.

## 8. Ringraziamenti

A conclusione di questo elaborato, desidero menzionare tutte le persone, senza le quali non avrei potuto redigerlo.

In primo luogo, ritengo di dover ringraziare tutta la mia famiglia, che nel corso di questi anni mi ha sempre supportato, anche e soprattutto nei momenti meno facili di questo percorso universitario. Un pensiero speciale va ai miei nonni che, grazie ai loro sacrifici, hanno permesso ai miei genitori, Giusy e Ferruccio, ai quali sono in egual misura grato, di far intraprendere ai loro tre figli la strada dell'istruzione universitaria. Un ringraziamento sentito va alle mie due sorelle, Laura e Francesca, e alla mia madrina Serena.

Un ringraziamento è doveroso nei confronti di tutti i componenti del gruppo di lavoro di elettrochimica, che mi hanno fatto subito sentire a mio agio e supportato da un punto di vista tecnico, ma anche umano, durante l'elaborazione del lavoro di tesi. In particolare, volevo ringraziare la mia relatrice, Silvia Bodoardo, la co-relatrice Julia Amici, la professoressa Francia, Daniele e Claudia.

Ritengo giusto inserire nei ringraziamenti anche i miei compagni di nuoto, con i quali ho ormai condiviso qualche chilometro di viaggio, senza mai andare troppo lontano però.

Volevo poi ringraziare tutti gli amici del forum di Cicludegrado che mi hanno accompagnato in questi mesi nei quali non sono potuto stare sulla scena.

Ringrazio infine tutti gli altri amici che, essendo troppi, non posso inserire per intero.