

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Nuovi elettroliti vetroceramici a conduzione
ionica per batterie ricaricabili allo stato
solido, sicure e ad alta energia**



Relatori

Prof. Claudio Gerbaldi
Prof. Federico Smeacetto
Dott.ssa Sofia Saffirio

Candidato

Marco Sarto

Dicembre 2022

Abstract

L'uso di sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia quali le batterie a ioni di litio ha una sempre maggiore centralità, grazie, in particolare, alla crescente spinta verso la mobilità elettrica e la produzione di elettricità su larga scala tramite l'impiego di fonti rinnovabili. Risulta sempre più necessario quindi sviluppare nuove tecnologie di accumulo che siano più performanti e sicure. In quest'ottica, l'uso di elettroliti solidi vetroceramici caratterizzati da conducibilità ionica paragonabile ai sistemi liquidi a fronte di una maggiore sicurezza può portare a notevoli miglioramenti per le nuove generazioni di accumulatori. L'uso di questa tipologia di elettroliti favorisce anche un guadagno notevole in termini di densità di energia complessiva dei dispositivi grazie alla diminuzione del peso complessivo rispetto ai sistemi commerciali. In quest'ottica, questo lavoro di tesi si è focalizzato sullo studio della composizione LAMGP-B ($\text{Li}_{1.5}(\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_{0.1})\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 0.5%wt) con struttura del tipo NaSICON. Rispetto al sistema commerciale LAGP, l'aggiunta di triossido di diboro B_2O_3 è ottimale per aumentare la coesione dei grani, mentre il magnesio ha come scopo quello di aumentare le vacanze e quindi la facilità di diffusione degli ioni di litio in struttura. Inoltre, il magnesio, avendo un raggio ionico maggiore rispetto all'alluminio, allarga i canali di conduzione, garantendo così una minore opposizione alla mobilità dello ione Li^+ . Dal punto di vista sperimentale, dopo aver ottenuto il materiale vetroso tramite colata, questo è stato caratterizzato termicamente e, in seguito al trattamento a $750\text{ }^\circ\text{C}$ per 12 ore, si sono svolte analisi XRD e SEM per valutarne la morfologia caratteristica e la presenza di fasi secondarie. Successivamente, sono state eseguite analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e se n'è valutata la finestra di stabilità elettrochimica (ESW). Da queste analisi si è ricavato che il valore di conducibilità a $30\text{ }^\circ\text{C}$ è pari a $1.05 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$, mentre la stabilità è risultata essere $>3\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Si sono altresì svolte analisi preliminari per valutare l'effetto di diversi tempi di macinazione sulla densificazione utile in vista di una futura preparazione tramite sinterizzazione ultraveloce ad alta temperatura (ultra-fast high-temperature sintering, UHS). Il vetro è stato macinato per 2, 4 e 6 ore e successivamente i risultanti pellet sono stati caratterizzati termicamente ed elettrochimicamente. I pellet sono stati trattati sia a $700\text{ }^\circ\text{C}$ che a $750\text{ }^\circ\text{C}$ per aumentare la taglia dei grani di materiale attivo e, di conseguenza, ridurre i bordi di grano in modo da facilitare la conduzione ionica del materiale. Con i pellet così ottenuti si è raggiunta una conducibilità ionica media di $4.05 \cdot 10^{-5}\text{ S/cm}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Dalla caratterizzazione il sistema risulta essere un conduttore ionico puro e a conduzione di ione singolo con interessanti caratteristiche come elettrolita per sistemi di accumulo a ioni di litio a stato solido. Il fatto che non ci siano differenze sostanziali di conducibilità per pellet trattati a diverse temperature potrebbe essere indice che il fattore limitante alla conducibilità sia la presenza di porosità. Inoltre, le ragioni della ridotta conducibilità ionica dei pellet rispetto ai bulk sono da ricercare nelle diverse fasi cristalline presenti e presenza di difetti nei pellet.

Indice

1. INTRODUZIONE	1
1.1. SCENARIO ATTUALE DELLA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA	1
1.2. STIME PER IL FUTURO	3
1.3. NUOVE SFIDE LEGATE ALL'ACCUMULO DELL'ENERGIA.....	5
2. BATTERIE A IONI DI LITIO	7
2.1. FUNZIONAMENTO GENERALE DELLE BATTERIE A IONI DI LITIO.....	7
2.2. TIPOLOGIE DI ELETTROLITI	12
2.2.1. Elettrolita liquido	13
2.2.2. Elettrolita polimerico	14
2.2.3. Elettroliti cercamici e vetroceramici.....	15
2.2.3.1. Ossidi di litio	17
2.2.3.2. Solfuri di Litio	19
2.2.3.3. Strutture del tipo NaSICON	19
2.3. CONFRONTO TRA BATTERIE TRADIZIONALI E ALLO STATO SOLIDO	21
2.4. OBIETTIVO DEL LAVORO.....	23
3. MATERIALI E METODI.....	26
3.1. MICROSCOPIO RISCALDANTE (HSM)	29
3.2. CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)	32
3.3. DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD)	34
3.4. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM)	36
3.5. FINESTRA DI STABILITÀ ELETTROCHIMICA (ESW).....	38
3.6. SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (EIS)	39
4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	43
4.1. CARATTERIZZAZIONE DELLA COMPOSIZIONE LAMGP-B	43
4.2. STUDIO DELLA DENSIFICAZIONE DELLE POLVERI DI LAMGP-B.....	50
4.2.1. Confronto tra bulk e pellet di LAMGP-B.....	54
4.2.2. Confronto tra pellet di LAMGP-B.....	59
5. CONCLUSIONI.....	63
BIBLIOGRAFIA.....	65

1. Introduzione

1.1. Scenario attuale della produzione di energia elettrica

Per capire l'importanza dello sviluppo di nuovi sistemi di accumulo di energia elettrica nel panorama mondiale è necessario in prima battuta conoscerne la domanda e le fonti che vengono impiegate per la produzione. La conoscenza e l'analisi di questi dati è essenziale anche per andare ad avere delle stime di come questi si evolveranno nel prossimo futuro.

La produzione di energia elettrica mondiale, come viene riportato dall'International Energy Agency (IEA), nel periodo dal 1974 al 2019 è sempre aumentata. A partire dagli anni 2000, come mostrato in Figura 1.1, si ha un aumento di produzione importante in paesi non aderenti all'Organization for Economic Co-operation and Development (non-OECD) come Cina e India: attualmente in questi paesi viene soddisfatta il 58.6% della domanda di elettricità mondiale, stimata attorno ai 15850 TWh [1]. Negli stessi anni l'aumento della produzione di energia elettrica nei paesi facenti parte dell'Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), in cui rientra gran parte dell'Europa, il nord America (USA e Canada) e l'Australia, ha mostrato un sostanziale arresto rimanendo su un livello circa pari a 11200 TWh [1].

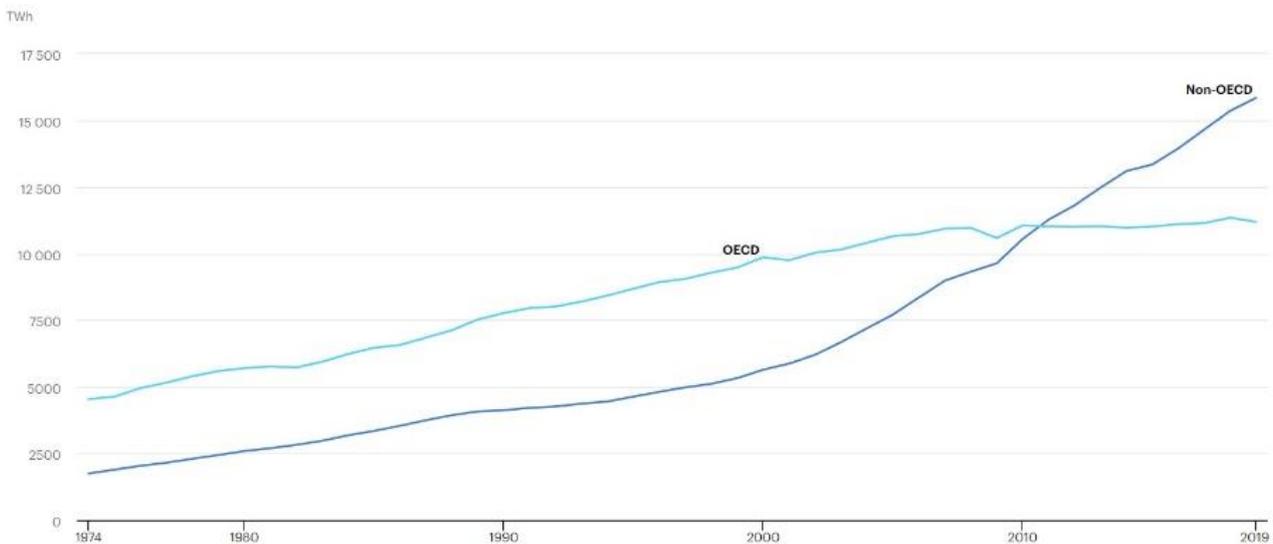


Figura 1.1 Produzione totale di energia 1974-2019 [1].

Secondo i dati registrati nel 2019 gran parte dell'aumento del consumo dell'elettricità è legato al settore residenziale (consumo casalingo) e al settore commerciale in particolare nei paesi OECD. Nelle nazioni non-OECD, invece, l'aumento degli ultimi decenni è legato principalmente al settore dell'industria. Globalmente questi 3 settori hanno circa lo stesso peso sul consumo di energia elettrica [2]. Una quota minoritaria, come si può notare in Figura 1.2, è legata al settore dei trasporti.

Tuttavia, questi dati non risentono ancora delle ultime normative, attuate principalmente nelle zone europee, per incentivare il passaggio alla mobilità su strada con veicoli elettrici che andranno quindi molto probabilmente a far aumentare il peso dei trasporti in questa statistica.

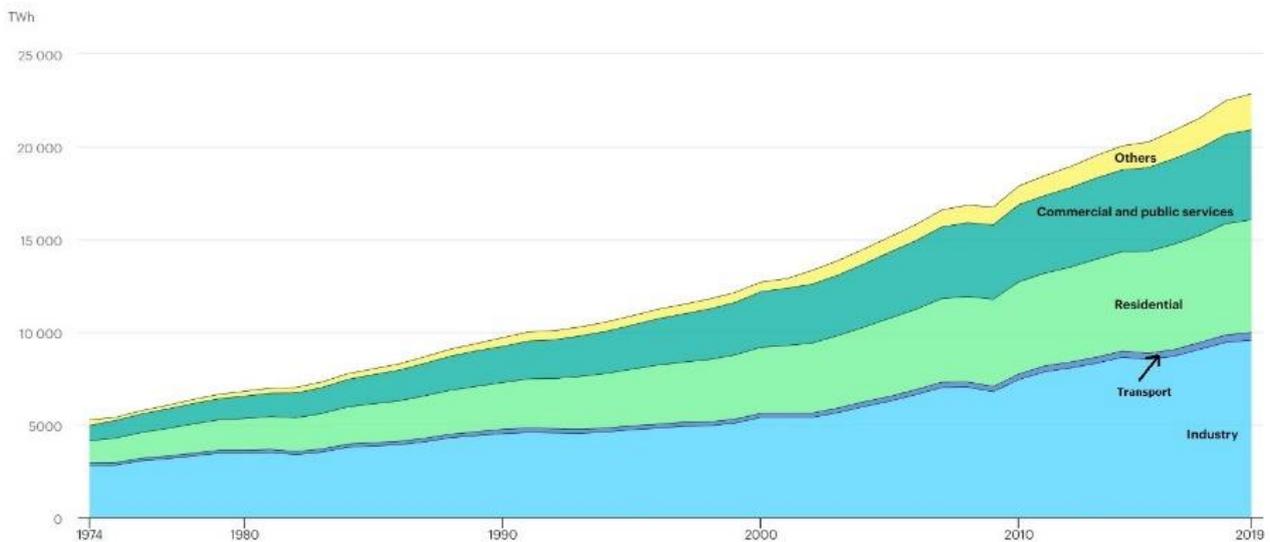


Figura 1.2 Consumo di energia elettrica per settore [2].

Attualmente la produzione di energia elettrica è fortemente legata alle fonti fossili, quali carbone, gas naturale e petrolio tramite i quali si produce il 63% dell'elettricità totale (Figura 1.3): rispettivamente soddisfano il 37.6%, il 23.5% e l'1.8% della domanda [1]. L'utilizzo di queste materie prime per la produzione di energia elettrica ha ovviamente un forte impatto sull'emissione globale di CO₂, si stima infatti che il settore dell'elettricità sia responsabile del 36% delle emissioni dell'intero settore energia. Il dato particolare delle emissioni per la produzione di elettricità è che i tre quarti di queste emissioni sono causate dall'utilizzo del carbone che però soddisfa all'incirca solo un terzo della domanda [3].

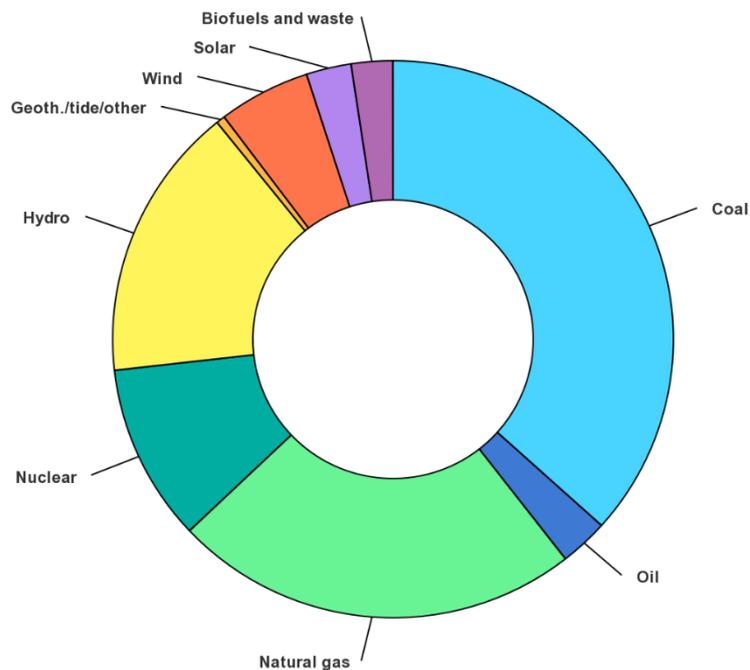


Figura 1.3 Produzione mondiale di energia per settore [2].

Per quanto riguarda l'impiego di fonti rinnovabili queste hanno un peso sicuramente minoritario rispetto ai combustibili fossili. Dai dati raccolti nel 2019 le due fonti maggioritarie sono il nucleare e l'idroelettrico, mentre il fotovoltaico e l'eolico hanno un peso all'interno del mercato dell'energia decisamente minore rispetto alle altre fonti.

1.2. Stime per il futuro

I dati precedentemente esposti vanno ridiscussi nell'ottica delle variazioni che sono state registrate dalle prime analisi preliminari del 2020. Infatti, lo scenario è stato fortemente influenzato dalla pandemia di Covid-19. Secondo quanto riportato nel World Energy Outlook 2020 (WEO20) pubblicato dall'IEA nel 2020 la richiesta energetica è calata di circa il 5%. Per poter avere un confronto, l'effetto prodotto dalla pandemia è pari a quello della grande depressione del 1929. Ovviamente per come si è sviluppato l'andamento pandemico alcuni settori sono stati maggiormente colpiti, in particolare il settore dei trasporti che ha comportato un calo nella richiesta di petrolio pari al 8% e del carbone pari al 7% [4].

In questo scenario le fonti rinnovabili per la produzione di energia elettrica sono le uniche che non hanno subito nessun calo, e se in aggiunta vengono considerate anche le nuove politiche per la transizione energetica, si ottengono previsioni che vedono dei trend di crescita difficilmente immaginabili pochi anni fa per questo tipo di tecnologie.

All'interno del WEO20 vengono presi in considerazione due diversi scenari: il primo denominato Stated Policies Scenario (STEPS) in cui si considera la ripresa delle attività industriali secondo le tendenze relative degli anni precedenti alla pandemia considerando le politiche di incentivi per la transizione ecologica; mentre nel secondo scenario, Net Zero Emission by 2050 (NZE2050), vengono valutati i possibili effetti sulla produzione di energia seguendo le linee guida che hanno come scopo quello di avere zero emissioni di CO₂ entro il 2050.

Per come sono stati impostati i due scenari, ciò che viene stimato nel primo scenario sarà presente anche nel secondo con trend ancora più accentuati per rispettare l'obiettivo delle zero emissioni di CO₂. In particolare, nel primo scenario si stima che nel prossimo decennio l'80% della crescita della domanda di energia elettrica sarà sostenuta da fonti rinnovabili. La crescita di queste avviene a discapito dell'utilizzo delle fonti fossili e, per questo motivo, dalle previsioni emerge che il 2025 potrebbe essere l'anno in cui assisteremo al sorpasso delle fonti rinnovabili rispetto al carbone. Tra le diverse fonti rinnovabili, i sistemi fotovoltaici sono quelli avranno la maggiore crescita rispetto alle altre tecnologie, in particolare viene prevista una crescita del circa 12% ogni anno fino al 2030 [4].

Il fotovoltaico è indicato come la tecnologia con la maggiore crescita in quanto i costi di produzione risultano sempre minori, in continua diminuzione con l'aumento del livello di industrializzazione. Inoltre, le tecnologie di produzione sono in grado di adattarsi rapidamente e nello scenario NZE2050, nell'ipotesi che non ci siano problemi nell'accesso a pezzature di terra in cui installare i pannelli, si ipotizza che si possa passare da una capacità produttiva di 160 GW attuale fino ai 500 GW nel 2030 [4]. Anche l'energia eolica in questo scenario vede un aumento importante, con una previsione di capacità produttiva di 280 GW nel 2030, è comunque inferiore rispetto a quella prevista per il fotovoltaico principalmente a causa dei seguenti fattori: un costo maggiore per l'installazione di un impianto e la maggiore difficoltà nel trovare un sito accessibile con le caratteristiche ambientali adatte.

Questa forte spinta verso le fonti rinnovabili è giustificata dall'elevata quantità di investimenti economici che sono previsti nel prossimo decennio. Vengono infatti stimati \$1.1 migliaia di miliardi, una cifra maggiore rispetto al massimo investimento che storicamente è stato fatto per le fonti non rinnovabili (\$840 miliardi nel 2014) [4].

Questi panorami di crescita vengono anche confermati dall'International Renewable Energy Agency (IREA) nel report Renewable Energy Statistic 2022 in cui sono pubblicate le quantità di energia prodotta tramite fonti rinnovabili fino al 2021 a livello globale e suddiviso per ogni nazione. La prima evidenza che risulta dal report è che la quantità di energia prodotta tramite fonti rinnovabili risulta essere in aumento con un rate di crescita da un anno all'altro del circa 10% rispetto all'anno precedente [5] come riportato in Tabella 1.1.

Con la voce "complessiva" viene riportata l'energia elettrica prodotta tramite tutte le tecnologie che sfruttano fonti rinnovabili (solare, eolico, energia marina...). Tra parentesi sono riportati gli incrementi percentuali rispetto all'anno precedente, mentre con nella voce "percentuale" sono riportate le percentuali di energia prodotta tramite eolico e solare rispetto alla quantità totale di energia prodotta nell'anno in esame.

Tabella.1.1 Statistiche di produzione di energia da fonti rinnovabili [5].

	2019		2020		2021	
	MW	Percentuale	MW	Percentuale	MW	Percentuale
Complessiva	2541478		2808275 (+10.5%)		3068297 (+9.26%)	
Eolica	621083	24.44%	731623 (+18%)	26.05%	823484 (+13%)	26.84%
Solare	591000	23.25%	717211 (+21%)	25.54%	854795 (+19%)	27.86%

L'altro dato che è possibile ricavare è che lo scenario ipotizzato nel WEO20 in cui si prevedeva una crescita importante del settore fotovoltaico nel decennio 2020-2030 si sta verificando in questi anni: infatti in solamente due anni dal 2019 al 2021 la produzione di energia tramite pannelli solari è passata da essere un punto percentuale minore rispetto a quella eolica alla situazione opposta in cui la produzione di energia eolica è minore rispetto a quella fotovoltaica di un punto percentuale. Dal report è possibile anche intuire la ragione di questo cambio e che, come detto in precedenza, è legato principalmente al problema di dove posizionare nuovi siti di produzione di energia eolica. Infatti, circa il 93% degli impianti di produzione di energia eolica sono situati sulla terraferma mentre il restante è definito come off-shore ovvero in mare in prossimità della costa. La seconda tipologia di impianto ha un'efficienza più elevata in quanto gode di maggiori velocità del vento in mare aperto e con una maggiore stabilità, il che va parzialmente a ridurre l'intermittenza alla quale sono soggette tutte le fonti rinnovabili. A fronte di questi vantaggi sono presenti anche diversi svantaggi, tra cui il maggiore costo per la costruzione del sito e costi di manutenzione molto maggiori rispetto ai siti sulla terraferma dettati dall'ambiente in cui sono posizionati [6]. Per questi motivi lo sviluppo delle fonti rinnovabili è guidato principalmente dal sempre maggiore impiego massivo dei sistemi fotovoltaici.

1.3. Nuove sfide legate all'accumulo dell'energia

Con il forte incremento delle fonti rinnovabili è necessario risolvere uno dei maggiori problemi ad esse correlati, ovvero la loro caratteristica intermittenza nella produzione di energia elettrica. L'accumulo dell'energia tramite opportuni sistemi che siano il più efficienti possibile può fortemente ridurre questo svantaggio.

Tra i diversi sistemi possibili, le batterie secondarie (ricaricabili) avranno un ruolo sempre più centrale in questo settore grazie principalmente alla loro elevata flessibilità di applicazione. Secondo quanto riportato nel World Energy Outlook 2021 (WEO21) pubblicato da IEA sono tre in particolare le applicazioni per cui si ha un forte impulso nello sviluppo di questi sistemi [3]:

- *Settore automotive:* con i sempre maggiori incentivi verso la mobilità elettrica il settore dei trasporti sarà uno dei principali attori nella domanda di batterie nei prossimi anni. Per questo settore si richiede in particolare un'elevata flessibilità delle batterie in termini di elevata capacità di accumulo per poterne aumentare l'autonomia con al tempo l'adeguata potenza per poter rispondere efficacemente ad ogni possibile situazione durante la guida.

- *Produzione di corrente “grid-scale”*: ovvero la produzione di energia in quantità elevata per andare ad alimentare la rete elettrica di una determinata area. In questo caso si richiede un’elevata capacità di accumulo così da soddisfare la domanda senza risentire della variabilità della domanda stessa.
- *Produzione di corrente “behind-the-meter”*: in cui ci si riferisce a impianti, tipicamente fotovoltaici, per la produzione di energia nella singola abitazione. In questo caso viene richiesta una minore capacità di accumulo in quanto è comunque sempre possibile ricevere l’energia elettrica dalla rete.

Come viene riportato nel WEO21 una delle caratteristiche per cui le batterie vengono considerate uno dei sistemi in fase di maggiore sviluppo nei prossimi anni è legato alla loro alta flessibilità. Con questo termine viene intesa la possibilità di poter compiere cicli di carica e scarica con grande variabilità di tempo adattandosi alle necessità dell’applicazione. Tuttavia, una delle maggiori limitazioni legata alla tecnologia attualmente in commercio è la scarsa densità di energia che si riesce ad avere rispetto ad altri sistemi, tra cui ad esempio l’accumulo da fonti idroelettriche. Infatti, si stima che anche questa seconda tecnologia avrà, insieme ai sistemi elettrochimici, una grande sviluppo nel prossimo decennio [3].

2. Batterie a ioni di Litio

I sistemi per l'accumulo elettrochimico dell'energia sono sistemi che hanno come origine la prima pila costruita da Volta nel 1799 assemblata con una serie di dischi di rame e zinco metallici intervallata da un elettrolita separatore. In questa configurazione, Volta notò che quando le estremità del dispositivo venivano collegate tramite un conduttore elettrico di prima specie (filo metallico) si aveva il passaggio di corrente [7]. Da allora sono stati fatti grandi passi avanti sia per la comprensione dei fenomeni chimico-fisici che avvengono all'interno del dispositivo sia per quanto riguarda i materiali e le tecnologie. Attualmente le batterie sono classificabili secondo due famiglie: dispositivi primari e dispositivi secondari. La prima categoria fa riferimento a una serie di dispositivi, tra cui le pile alcaline, in cui una volta che l'energia chimica contenuta in essi è convertita in energia elettrica non è più possibile invertire il processo per riusare la batteria. Situazione opposta per la seconda famiglia in cui rientrano tutti i dispositivi che una volta in cui l'energia chimica viene sfruttata è possibile invertire il processo per poter rigenerare lo stato di carica iniziale e, quindi, riutilizzare la medesima batteria più volte [8]. All'interno di questa classe si ritrovano le batterie piombo-acido, che sfruttano l'ossidazione e la riduzione di elettrodi a base piombo e ossido di piombo per mezzo dell'acido in cui sono immerse; attualmente rappresentano il sistema maggiormente usato come batteria nei sistemi automotive classici (non a trazione elettrica) come batteria SLI: Starting-Lighting-Ignition. In particolare, nel corso dell'ultimo decennio, il mercato globale dei dispositivi elettronici di consumo è dominato dalle batterie a ioni di litio. Questi sistemi in particolare sfruttano l'ossidazione e la riduzione di due elettrodi ad inserzione/intercalazione di ioni di litio [9]. Partendo da questo sistema sono poi in fase di sviluppo altre tipologie di celle che sfruttino altri ioni, come ad esempio gli ioni sodio o magnesio [10].

2.1. Funzionamento generale delle batterie a ioni di Litio

Le batterie commerciali a ioni di litio sono formate dai seguenti componenti generali: collettore di corrente all'anodo in rame, anodo in grafite, elettrolita liquido a base di carbonati organici in cui è disciolto un sale di litio, catodo in ossido di litio e cobalto (LiCoO_2) o relativi ossidi misti con ugual struttura e collettore di corrente al catodo in Alluminio¹ come schematicamente illustrato in Figura 2.1. Per chiudere il circuito i due collettori di corrente sono collegati tra loro tramite un conduttore di prima specie per garantire il passaggio degli elettroni.

¹ I materiali a cui si fa riferimento sono quelli attualmente maggiormente usati per la fabbricazione delle batterie a ioni di litio presenti in commercio.

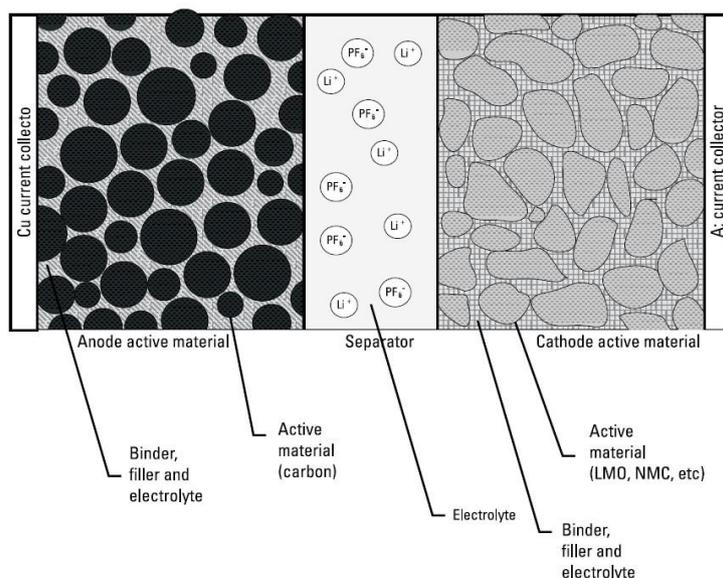


Figura 2.1 Costruzione delle batterie a ioni di litio [11].

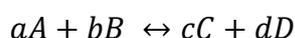
La caratteristica fondamentale per cui un materiale sia applicabile come elettrodo è che sia conduttore di elettroni e permetta la diffusione degli ioni litio in struttura in maniera reversibile, mentre per quanto riguarda l'elettrolita serve che questo sia conduttore unicamente di ioni in modo che gli elettroni siano forzati a passare attraverso il circuito esterno durante i cicli di carica e scarica, così da garantirne il flusso di corrente ed evitare corto circuiti [11].

Durante il processo di scarica, caratterizzato da reazioni che avvengono spontaneamente, gli ioni di litio, contenuti per intercalazione all'interno dei piani di grafene dell'anodo in grafite, vengono rilasciati dalla struttura ospitante e contemporaneamente per ogni Li⁺ un elettrone scorre nel circuito esterno. Gli ioni di litio Li⁺ migrano dall'anodo (elettrodo negativo) al catodo (elettrodo positivo) passando attraverso l'elettrolita a causa del gradiente di potenziale tra i due elettrodi. Gli ioni di litio vengono accomodati (intercalati) all'interno della struttura del materiale catodico contemporaneamente ad un elettrone dal circuito esterno così da far avvenire le reazioni di riduzione del metallo attivo (cobalto, ad esempio). Durante il processo di carica, invece, le reazioni avvengono in modo opposto, ovvero la riduzione all'anodo e l'ossidazione al catodo. Per fare questo è necessario fornire energia al sistema in quanto non si tratta di reazioni spontanee.

Uno dei vantaggi delle batterie a ioni di litio è il loro voltaggio operativo: con sistemi standard come quello sopra descritto si arriva ad avere 3.6-3.8 V. Il voltaggio che si riesce a raggiungere è legato alla differenza dei potenziali standard di riduzione dei due elettrodi.

Da considerazioni termodinamiche è possibile ricavare il potenziale del singolo elettrodo. A seconda del valore di questo è possibile definire all'interno della cella quale materiale svolgerà il ruolo di anodo e quale quello di catodo. Il materiale che presenta il potenziale minore sarà l'anodo mentre l'altro, di conseguenza, sarà il catodo.

Si prende in considerazione una generica reazione redox che coinvolge un numero n di elettroni:



Dal punto di vista termodinamico [12] la variazione di energia libera di Gibbs ΔG è pari al lavoro utile massimo che il sistema può fornire durante il processo di scarica W_u e trattandosi di un lavoro elettrico è possibile descriverlo secondo l'Equazione 1.

$$\Delta G = W_u = -nF\Delta E \quad (1)$$

dove n è il numero di elettroni coinvolti, F è la costante di Faraday (96485.33 C/mol) e ΔE è il potenziale della cella. Da considerazioni termodinamiche è possibile legare la variazione di energia libera all'attività dei singoli elettrodi e quindi alla concentrazione delle specie che sono presenti all'equilibrio della reazione redox della cella in accordo con l'Equazione 2.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c + a_D^d}{a_A^a + a_B^b} \quad (2)$$

In cui ΔG^0 è la variazione di energia di Gibbs in condizioni standard, con a si esprimono le attività delle specie che partecipano alla reazione redox sopraindicata, R è la costante universale dei gas (8,314 J/mol·K) e T è la temperatura espressa in K.

Unendo l'Equazione 1 e l'Equazione 2 ed esplicitando rispetto al potenziale della cella ΔE è possibile ricavare l'equazione di Nernst (Equazione 3). In questo modo si lega il potenziale della cella con l'attività degli elettrodi.

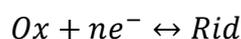
$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c + a_D^d}{a_A^a + a_B^b} \quad (3)$$

Dall'Equazione 3 è possibile definire il potenziale standard della cella ΔE^0 che si ottiene quando le attività di prodotti e reagenti che partecipano alla reazione redox sono unitari. In questo modo l'Equazione di Nernst viene semplificata come riportato nell'Equazione 4.

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (4)$$

Il valore di ΔE^0 viene anche detto forza elettromotrice della cella e misura la tendenza di una reazione ad avvenire in modo spontaneo o meno. In particolare, quando il potenziale standard ha un valore positivo (ovvero una variazione di energia libera ΔG negativa) la reazione avviene spontaneamente e viceversa.

Per ogni elettrodo è possibile definire una semireazione della cella per la formazione delle specie ossidata (Ox) o ridotta (Rid); per convenzione si indica il potenziale standard riferendosi alla reazione di riduzione.



Facendo riferimento all'Equazione 3 si scrive il potenziale riferito ad un solo elettrodo (potenziale elettrodico) come mostra l'Equazione 5.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Rid}} \quad (5)$$

Usando l'equazione 5 è possibile andare a calcolare il potenziale dei due diversi elettrodi senza assemblare la cella ma unicamente conoscendo le due semireazioni. Tramite l'Equazione 6 è possibile ricavare il potenziale complessivo della cella ΔE noti i potenziali dei singoli elettrodi E_{cat} ed E_{an} .

$$\Delta E = E_{cat} - E_{an} \quad (6)$$

Occorre notare che le equazioni presentate precedentemente derivano da considerazioni puramente termodinamiche e teoriche. Queste, tuttavia, rispecchiano in modo fedele quello avviene a livello sperimentale. In particolare, si ha che il potenziale reale della cella sarà leggermente minore rispetto a quello dato dal modello. Questo deriva essenzialmente dal fatto che i potenziali sono calcolati in condizioni di equilibrio che si ottengono in assenza di passaggio di corrente (circuitto aperto) e a temperatura e pressioni standard. In queste condizioni non sono presenti le cadute di potenziale che si verificano a causa delle resistenze interne alla cella una volta che si collega il circuito.

Il potenziale di riduzione di un elettrodo è determinabile anche in via sperimentale realizzando una cella dove viene impiegato come contro elettrodo l'*elettrodo standard ad idrogeno (SHE)*. Si tratta un elettrodo che, come mostrato in Figura 2.2, è formato da un cilindro cavo di platino immerso in una soluzione 1M di H^+ ricavata da una soluzione 1M di HCl che si dissocia in acqua. All'interno della soluzione si fa gorgogliare H_2 gassoso alla pressione di 1 atm.

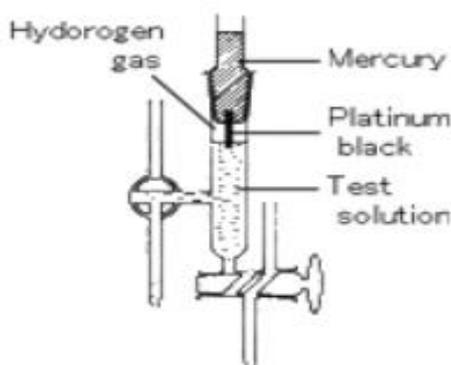
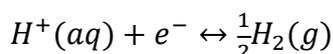


Figura 2.2 Schema dell'elettrodo ad idrogeno standard (SHE)

La reazione di riduzione a cui si fa riferimento per calcolare il potenziale di riduzione dell'elettrodo è:



Il potenziale standard di riduzione E^0 dell'elettrodo in questione è per convenzione pari a 0 V. Per quanto riguarda l'attività della specie ossidata e della specie ridotta sono entrambe unitarie in quanto si ha una concentrazione 1 M per H^+ mentre si ha una pressione parziale di 1 atm di H_2 . Facendo riferimento all'Equazione 5 si ottiene quindi che il potenziale dell'elettrodo SHE è complessivamente nullo. In questa configurazione, misurando il potenziale a circuito aperto di un qualsivoglia elettrodo rispetto all'elettrodo SHE è possibile ricavare il potenziale del singolo elettrodo in questione. Inoltre, da una prova con questo tipo di contro elettrodo è possibile fare anche considerazioni se la riduzione avviene in modo spontaneo o meno rispetto all'elettrodo ad idrogeno a seconda che il segno del potenziale di cella sia rispettivamente positivo o negativo rispettivamente.

Tuttavia il set-up per una prova sperimentale con questa tipologia di elettrodo è abbastanza complicato da realizzare con precisione per poter fare confronti tra diversi elettrodi. Molto spesso quindi per valutare sperimentalmente il potenziale di un determinato elettrodo si esegue la medesima prova ma senza utilizzare l'elettrodo SHE. Vengono usati elettrodi con potenziale noto ma soprattutto stabile nel tempo e con una piccola o nulla variazione in funzione della temperatura. Un tipo di elettrodo utilizzato frequentemente a riguardo è l'*elettrodo ad argento/cloruro di argento* [12].

Basandosi sul modello termodinamico, uno dei migliori elettrodi per le batterie a ioni di litio risulterebbe essere il litio metallico stesso in quanto presenta il minore potenziale di riduzione tra gli elettrodi conosciuti (costituendo di fatto l'anodo della cella) e ciò permetterebbe di aumentare notevolmente il potenziale di lavoro. In aggiunta, il litio è uno degli elementi più leggeri sulla tavola periodica e questo permetterebbe di ottenere una notevole densità di energia. Tuttavia, il litio metallico non viene attualmente usato nei sistemi commerciali a causa della formazione di dendriti. Le dendriti sono strutture colonnari in cui dalla colonna principale si formano delle ramificazioni che vengono denominati bracci primari e, a seconda di quanto questa si sviluppa, possono formarsi anche dei bracci secondari [13]. Nelle celle al litio metallico, quando si ha la reazione di riduzione all'anodo durante la carica si osserva la deposizione di litio metallico al punto che dopo vari cicli si formano percorsi di corto circuito interni alla cella (Figura 2.3) che possono causare la rottura dell'involucro esterno della cella, con conseguente contatto dei componenti sensibili con l'umidità atmosferica che causano notevoli problemi di sicurezza, con sviluppi di fiamma ed esplosioni [14].

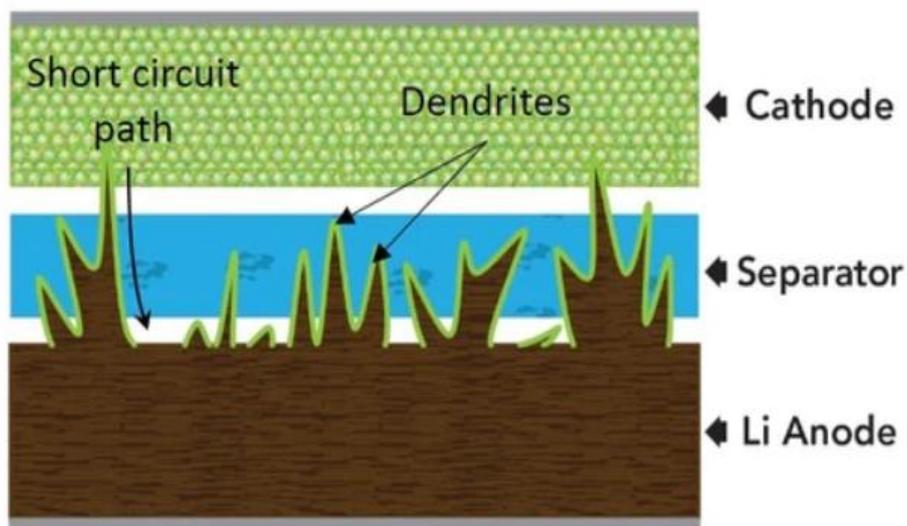


Figura 2.3 Formazione delle dendriti di litio [14].

2.2. Tipologie di elettroliti

Le batterie a ioni di litio sono ormai una realtà commerciale già largamente usata anche se presenta ancora un significativo numero di limiti, spesso legati a quelli ai componenti di cui è costituita che ne determinano le caratteristiche tecnologiche e di sicurezza. Tra questi componenti l'elettrolita ha un grande impatto sulle caratteristiche delle celle in quanto svolge il ruolo fondamentale di isolare gli elettrodi e di essere il mezzo ottimale per la migrazione degli ioni. In quest'ottica lo studio e la ricerca di nuovi materiali elettrolitici è funzionale allo sviluppo di sistemi sempre più performanti e sicuri.

Attualmente è possibile suddividere i sistemi a seconda dello stato fisico e della tipologia di elettrolita usato. In particolare, troviamo le batterie con elettrolita liquido, attualmente la soluzione maggiormente usata e più sviluppata sul mercato, e le batterie con elettrolita solido o quasi solido. In Figura 2.4 è riportata uno schema che fornisce una panoramica completa su quelle che sono attualmente le tipologie di elettroliti maggiormente usati o in fase di studio/ricerca per le batterie a ioni di litio [15].

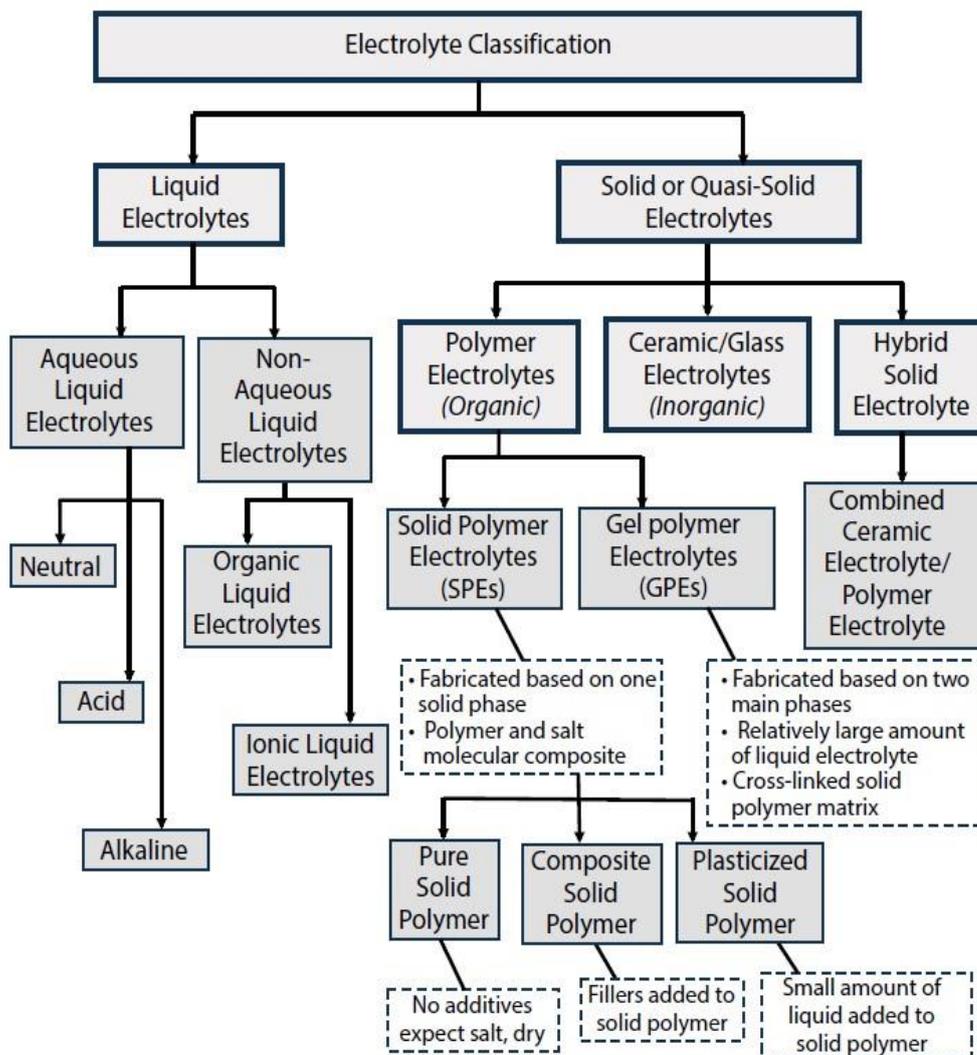


Figura 2.4 Diverse tipologie di elettroliti [15].

2.2.1. Elettrolita liquido

Come mostrato in Figura 2.4, è possibile avere una seconda suddivisione in elettroliti basati su liquidi non acquosi o soluzioni acquose. Attualmente gli elettroliti liquidi non acquosi dominano il mercato delle batterie a ioni di litio in quanto per il momento garantiscono il miglior compromesso tra conducibilità ionica e prestazioni a temperatura ambiente rispetto alle altre tipologie di elettroliti. Le soluzioni con queste tipologie di materiali sono ben conosciute e ormai commercializzate, ma anche a causa dei difetti e dei rischi che comportano in ambito di sicurezza si cerca di muoversi verso una progressiva sostituzione con sistema più sicuri e performanti.

Per quanto riguarda i solventi quelli maggiormente usati sono propilen carbonato (PC), l'etilen carbonato (EC) e il di-metil carbonato (DMC) le cui strutture sono riportate in Figura 2.5. Per ottenere le migliori condizioni di conducibilità vengono preparati sottoforma di miscele. Inoltre come fonte di ioni di litio vengono disciolti all'interno delle miscele di solventi dei sali di litio: tipicamente viene usato l'esaffluorofosfato di litio (LiPF_6). I vantaggi che si hanno con questo tipo di elettrolita sono un'alta conducibilità ionica e un alto numero di trasporto, ovvero che tra gli ioni che sono presenti in soluzione, Li^+ possiede una maggiore mobilità rispetto agli altri.

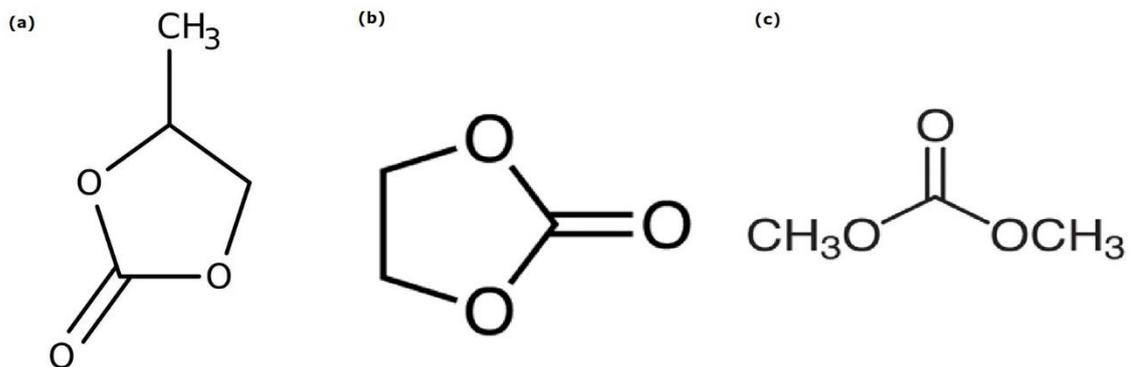


Figura 2.5 Formule di struttura degli elettroliti non acquosi: (a) PC, (b) EC e (c) DMC.

Questa opzione porta con sé anche diversi svantaggi importanti: in prima battuta, queste formulazioni elettrolitiche hanno una bassa sicurezza in quanto sono infiammabili a temperature superiori gli 80 °C ed inoltre hanno una bassa stabilità elettrochimica. Infatti durante i primi cicli di funzionamento si manifestano reazioni, tipicamente all'interfaccia con l'elettrodo negativo (costituito in grafite), che portano alla formazioni del Solid Electrolyte Interphase (SEI layer) [16]. Il SEI è uno strato solido di composizione complessa (Figura 2.6) formato da diverse fasi: organiche, inorganiche (LiF , Li_2CO_3) e alcune metallorganiche (ROLi) [17]. La formazione del SEI comporta una degradazione di alcuni componenti dell'elettrolita nonché una diminuzione degli ioni di litio presenti in esse, ma ha anche un effetto benefico in quanto, una volta formatosi e stabilizzatosi, blocca l'avanzare delle reazioni all'interfaccia tra elettrolita ed anodo, quindi nei primi cicli si ha un calo importante delle performance ma poi nei cicli successivi si ha la stabilizzazione del comportamento della cella [15].

Gli effetti benefici sono presenti a patto che il SEI non presenti un eccessivo spessore che comporterebbe un aumento della resistività troppo significativo e che sia sufficientemente flessibile da accompagnare l'espansione e contrazione della grafite quando si ha l'inserimento e la deinserzione del litio [17].

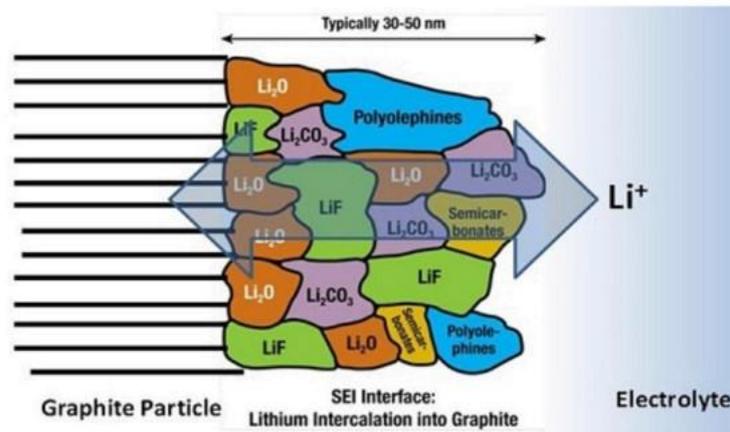


Figura 2.6 Struttura dello strato SEI [17].

Per migliorare l'aspetto della sicurezza, sono stati recentemente proposti anche sistemi basati su liquidi ionici (IL). Si tratta essenzialmente di sali il cui legame ionico che li caratterizza è sufficientemente debole da permettere che a temperatura ambiente (o comunque in generale sotto i 100 °C) siano liquidi. In questo modo si ottiene un elettrolita che presenta una maggiore sicurezza in quanto tipicamente non infiammabile e, al contempo, una notevole conducibilità ionica ed una ampia finestra di potenziale di stabilità elettrochimica. Questi sistemi richiedono comunque una maggiore temperatura di utilizzo del dispositivo per avere dei significativi vantaggi rispetto ai sistemi non acquosi classici [18].

2.2.2. Elettrolita polimerico

Gli elettroliti polimerici possono essere classificati in due diverse famiglie: elettroliti polimerici solidi (Solid Polymer Electrolyte, SPE) ed elettroliti gel-polimerici (Gel Polymer Electrolyte, GPE). In generale il vantaggio di questa classe è legato alle proprietà meccaniche dei polimeri che consentono di avere una maggiore adesione con l'elettrodo rispetto a quella degli altri elettroliti solidi inorganici che hanno elevata rigidità.

Gli elettroliti che rientrano nella classificazione SPEs sono polimeri composti da una singola fase in cui è il polimero stesso che svolge il ruolo di conduttore ionico [15]. Questi hanno la minore conducibilità tra tutte le possibili famiglie di elettroliti e per questo vengono spesso adottate diverse soluzioni per migliorarne la conducibilità come una piccola aggiunta (massimo del 10% in peso) di elettrolita liquido o nano cariche di ceramici conduttori ionici.

Invece, quando ci si riferisce a GPEs si tratta di sistemi composti da due fasi distinte: la prima è il polimero, tipicamente un polimero termoindurente reticolato, che contiene al suo interno la seconda fase ovvero un elettrolita liquido presente con una percentuale maggiore del 50% in peso.

Uno dei possibili sistemi che vengono utilizzati è PMMA, che costituisce il 35% in peso, come polimero che contiene come elettrolita LiClO_4 (concentrazione 1.5 M) ed EC.

In questo modo si ottiene una conducibilità ionica complessiva di $1.9 \cdot 10^3$ S/cm a temperatura ambiente, valore confrontabile con quello dei più comuni elettroliti liquidi, ma che inoltre possiede elevata stabilità all'aria ed elettrochimica [19]. Altri sistemi di questa tipologia che possono essere presi in considerazione sfruttano come polimeri PEO, PVC, PVDF o loro miscele: attualmente però questi non raggiungono conducibilità significativamente alte ma arrivano a valori compresi tra 10^{-6} - 10^{-5} S/cm a temperatura ambiente, necessitando quindi di essere impiegati a temperature elevate [20].

2.2.3. Elettroliti ceramici e vetroceramici

Negli ultimi anni, la ricerca scientifica in ambito accumulo elettrochimico si sta muovendo verso l'utilizzo di elettroliti inorganici per la costruzione di batterie completamente allo stato solido, che portano con sé numero elevato di vantaggi rispetto agli elettroliti tradizionali in commercio.

Tra i vantaggi c'è il fatto che rispetto agli elettroliti liquidi possiedono una stabilità termica molto superiore che garantisce la possibilità di sottoporre la cella a cicli di carica e scarica ad una maggiore potenza rispetto ai sistemi attuali in quanto si richiede una minore gestione del calore. Inoltre, al contrario di quanto si potrebbe pensare, sono caratterizzati da una conducibilità paragonabile a quella degli elettroliti liquidi a cui si aggiunge un numero di trasporto vicino all'unità e, per via del loro stato fisico, si può semplificare di molto la costruzione della cella. In termini di prestazioni della cella con questa classe di elettroliti è possibile ridurre significativamente il peso ottenendo così una maggiore densità di energia. In aggiunta possiedono una maggiore finestra di stabilità permettendo così l'utilizzo di materiali catodici a maggiore potenziale che, di conseguenza, permettono di aumentare ancora maggiormente la densità di energia [21].

Tuttavia questi sistemi non sono ancora commercializzati in quanto ci sono ancora diverse sfide da affrontare. Tra queste si ha il problema che molti sistemi richiedono temperature elevate per avere delle conducibilità significative, a cui si aggiunge uno scarso contatto all'interfaccia con gli elettrodi a causa dell'elevata rigidità del materiale con conseguente riduzione della superficie utile per la migrazione degli ioni ed il conseguente aumento della resistività del sistema [22].

Il problema della temperatura deriva essenzialmente da quello che è il meccanismo di conduzione dei materiali ceramici e vetroceramici. Ci sono 3 meccanismi possibili: meccanismo delle vacanze, meccanismo interstiziale e meccanismo cooperativo (Figura 2.7). Nel primo caso lo ione mobile si sposta da una vacanza a un'altra adiacente; nel secondo lo ione mobile si posiziona in un sito interstiziale e si sposta tra questi; il terzo meccanismo può essere descritto come una combinazione dei due precedenti infatti lo ione mobile da una posizione interstiziale spinge un altro ione dalla sua posizione regolare a quella interstiziale adiacente mentre il primo occuperà la posizione regolare lasciata libera dallo ione spinto fuori.

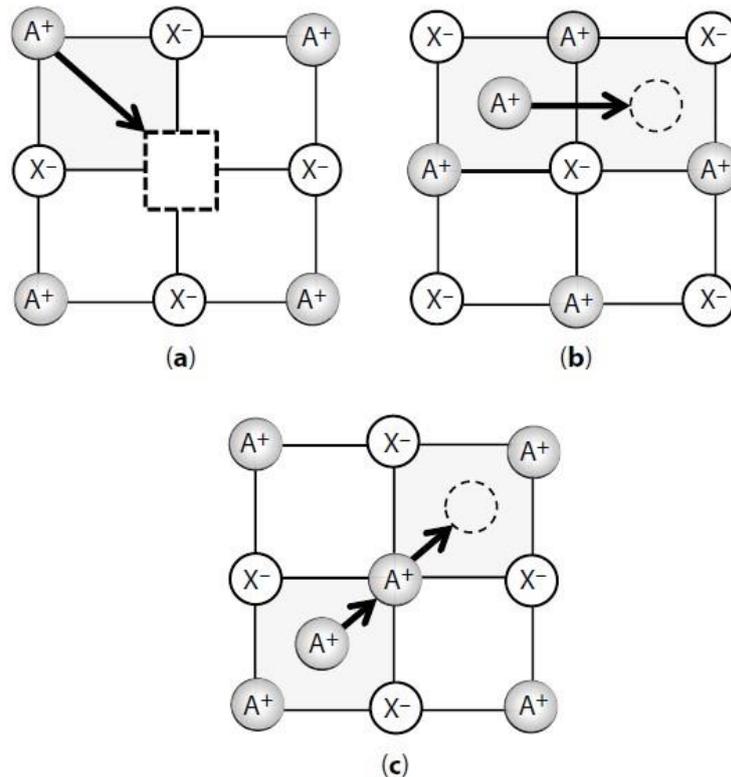


Figura 2.7 Meccanismi di conduzione nei materiali ceramici e vetroceramici: (a) meccanismo delle vacanze, (b) meccanismo interstiziale, (c) meccanismo cooperativo [15].

Il tipo di meccanismo che si può verificare dipende da diversi fattori quali l'energia di attivazione per il movimento dello ione, la possibilità di avere un percorso continuo di difetti di punto e la dimensione dello ione. In particolare, per avere il movimento in posizione interstiziale è essenziale che la dimensione dello ione sia sufficientemente piccola, in caso contrario l'unico meccanismo possibile è il primo ovvero quello delle vacanze. Tra questi diversi metodi la temperatura gioca un ruolo fondamentale in quanto regola la concentrazione di difetti all'equilibrio come mostrato dall'Equazione 7.

$$C_e = \frac{n_{v,e}}{N} = A \cdot e^{-\frac{E_D}{k \cdot T}} \quad (7)$$

dove: C_e concentrazione di difetti all'equilibrio, $n_{v,e}$ numero di vacanze all'equilibrio, N numero di siti reticolari, A fattore pre-esponenziale tipicamente unitario, E_d energia di formazione di un difetto, k costante di Boltzmann ($1.380 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T è la temperatura in K.

Per superare questo limite è possibile operare delle sostituzioni all'interno della composizione di base. In particolare, sostituendo ioni monovalenti con ioni bivalenti si aumenta il numero di vacanze per mantenere la neutralità della carica. In secondo luogo, la dimensione maggiore di questi ioni permette di avere dei canali per il passaggio degli ioni di dimensione maggiore.

Bisogna tuttavia avere sotto controllo la composizione per evitare la formazione di seconde fasi (e.g., segregazioni che non contengano litio) che, come accade in molte composizioni di materiali vetroceramici, riduce la conducibilità totale dell'elettrolita.

Per evitarne la formazione, in generale, è necessario che in fase di sintesi e di sinterizzazione le temperature e i tempi di mantenimento non siano troppo elevati.

Queste condizioni vanno a discapito della porosità residua (aumenta con la riduzione della temperatura di sinterizzazione) e della composizione/caratteristica dei bordi di grano, in quanto minori tempi di mantenimento comportano una minore taglia media dei grani e quindi un maggior numero di bordi di grano. In generale è quindi possibile affermare che agire in questo modo per evitare la formazione di seconde fasi comporta una minore densificazione del materiale. Come sarà discusso successivamente una minore densificazione, e quindi un maggiore numero di porosità e bordi di grano, hanno un effetto di abbassamento significativo della conducibilità ionica. Per cui la scelta dei parametri di processo della produzione in un elettrolita solido inorganico deve essere un compromesso tra le condizioni migliori per evitare la formazione di seconde fasi dannose e la riduzione delle discontinuità. Per evidenziare gli effetti microstrutturali del solido sulla conducibilità solitamente questa viene espressa tramite due misure: la prima di bulk che comprende unicamente il movimento all'interno del grano e la seconda complessiva in cui vengono presi in considerazione anche gli effetti suddetti.

Storicamente sono stati proposti diversi materiali come elettroliti ceramici e/o vetroceramici: uno dei primi esempi è stata la $\text{Li-}\beta\text{'-Al}_2\text{O}_3$ monocristallina. Essendo formata da un solo grano cristallino la conducibilità non viene influenzata dalla presenza del bordo di grano riuscendo ad avere conducibilità di $3 \cdot 10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente [23], valore del tutto confrontabile con quello degli elettroliti liquidi impiegati commercialmente. Il problema di questa tipologia di elettrolita è l'elevata igroscopicità e la conseguente difficoltà nella rimozione dell'acqua in fase di costruzione della batteria.

Una seconda possibilità che però non viene utilizzata a livello pratico per la sua elevata reattività con l'umidità è il nitrato di litio Li_3N monocristallino. Il nitrato di litio ha una conducibilità di $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm, il problema della reattività lo rende inutilizzabile come elettrolita solido ma questo trova impiego in combinazione con altri elettroliti ceramici. La possibilità di ottenerlo in situ per reazione tra il litio metallico e gas di N_2 sottoforma di film sottili fa sì che si possa utilizzare come coating protettivo per ridurre il contatto tra il litio metallico usato come anodo e l'elettrolita. Partendo da queste prime classi di materiali studiate ne sono state sviluppate altre effettivamente applicabili alle batterie come gli ossidi di litio, i solfuri di litio e le strutture tipo NaSICON.

2.2.3.1. Ossidi di litio

Quando si parla di elettroliti solidi ceramici del tipo ossidi di litio tipicamente si intendono strutture a perovskite come LLTO la cui composizione è $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ con $0.04 < x < 0.17$. Questa composizione e le sue varianti (ottenute tramite opportune sostituzioni di elementi in struttura) hanno suscitato molto interesse in quanto si raggiungono valori di conducibilità ionica dell'ordine di 10^{-3} S/cm, una elevata finestra di stabilità, che può arrivare a 8V, e una conducibilità elettronica trascurabile in condizioni normali.

Si tratta di uno spinello con struttura tipo ABO_3 con i siti A parzialmente occupati dagli ioni di litio o lantanio, che formano strati alternati definiti La1 e La2 che indicano rispettivamente un piano ricco di lantanio e uno povero in lantanio.

È possibile suddividere i ceramici del tipo LLTO in due classi a seconda della composizione: si definisce povera in litio quando $0.03 < x < 0.1$, mentre si definisce ricca in litio quando si ha $0.1 < x < 0.167$. Nei due diversi casi cambia la simmetria ma anche la direzione di conduzione degli ioni di litio. Infatti, la conducibilità dipende fortemente dalla concentrazione di siti A liberi, dalla presenza di distorsioni e della presenza o meno di dopanti. Nella composizione povera di litio il piano La1 fa da barriera alla diffusione di ioni di litio in quanto ha elevato impaccamento e ha una bassa concentrazione di siti A liberi, per cui il movimento avviene essenzialmente nel solo piano La2. Questo non avviene nella composizione ricca in litio dove anche il piano La1 ha una concentrazione di siti A liberi da rendere possibile la conduzione degli ioni lungo le tre direzioni [24].

Come per molti elettroliti solidi, il fattore limitante per la conducibilità dell'LLTO è il bordo di grano. L'analisi mediante microscopio elettronico in trasmissione ad alta risoluzione (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), mostrata in Figura 2.8 [25], evidenzia come tra un dominio e l'altro l'orientazione cambia con angoli prossimi ai 90° il che comporta una grande discontinuità nel percorso seguito dagli ioni di litio. Per ovviare a questo problema si stanno provando diverse soluzioni: oltre a cercare di ottimizzare i parametri tecnologici per ridurre la presenza di fasi secondarie e fasi isolanti e bordo di grano, si inserisce nella composizione SiO_2 in modo che formi a bordo grano una seconda fase di silicato di litio per ridurre la resistenza del bordo grano [26].

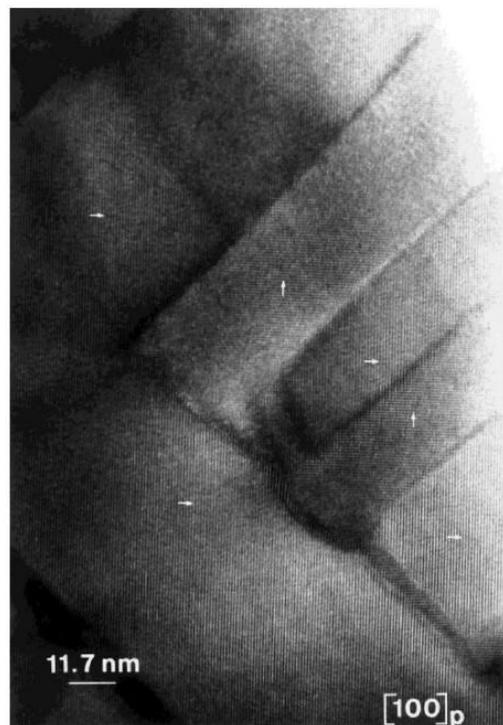


Figura 2.8 Immagine HRTEM bordo di grano LLTO [25].

2.2.3.2. *Solfuri di Litio*

Per quanto riguarda i solfuri di litio sono presenti diverse famiglie, una delle più interessanti è quella LGPS. La composizione capostipite di questa famiglia è $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ da cui poi sono state elaborate una serie di relative variazioni. Tra gli elettroliti allo stato solido questa composizione rappresenta un'eccezione in quanto presenta una conducibilità ionica pari a $1.2 \cdot 10^{-2}$ S/cm a temperatura ambiente [27], valore non solo comparabile ma addirittura superiore agli elettroliti liquidi commercialmente usati.

Tuttavia, è necessario formulare delle composizioni alternative in quanto LGPS ha due grandi svantaggi: una ridotta finestra di stabilità elettrochimica e una bassa stabilità interfacciale a contatto con il litio metallico (una possibile soluzione potrebbe essere l'uso di un coating per ridurre questo effetto, ma questo comporterebbe anche una significativa riduzione della conducibilità perdendo quindi il maggiore beneficio di questa composizione) [23]. In aggiunta, per una produzione su larga scala a livello industriale si hanno complicazioni legate al costo del germanio che, data la sua bassa abbondanza relativa, è piuttosto elevato e quindi farebbe aumentare i costi in modo non sostenibile.

Come possibile sostituzione dello ione Ge^{4+} vengono principalmente studiati il silicio (Si^{4+}) e lo stagno (Sn^{4+}) [28]. In questo modo si riduce l'uso di germanio mantenendo la stessa stechiometria; in entrambi i casi, tuttavia, si ha una conducibilità ionica ridotta rispetto alla composizione originaria.

Nel caso della sostituzione con il silicio la minor conducibilità è legata alla dimensione relativa dello ione Ge^{4+} rispetto a quello Si^{4+} , infatti il secondo possiede un raggio minore e quindi si riduce la dimensione dei canali di diffusione del litio. Quello che non è ancora ben chiaro è il motivo della riduzione di conducibilità a seguito della sostituzione con lo stagno. Lo ione Sn^{4+} ha un raggio maggiore e per questo non si può giustificare con lo stesso principio usato per il caso in cui si sostituisce con silicio, le motivazioni di questo effetto sono ancora in studio [28].

Nella famiglia dei solfuri si ha un'altra composizione caratterizzata da elevata conducibilità: $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$. Tuttavia, la fase ad alta conducibilità è stabile unicamente ad elevata pressione per cui l'utilizzo è fortemente limitato [29]. Quando si tratta di solfuri di litio, oltre a prendere in considerazione gli svantaggi della singola composizione, è sempre necessario tenere a mente che una problematica importante è legata alla sicurezza in fase di lavorazione. Il sistema di produzione deve essere applicabile a una realtà di produzione su larga scala non compromettendo la sicurezza per evitare i rischi derivanti dall'utilizzo dello zolfo come materia prima per realizzare gli elettroliti e relativa facilità di produrre gas di H_2S potenzialmente molto nocivi.

2.2.3.3. *Strutture del tipo NaSICON*

Una classe molto promettente di elettroliti inorganici allo stato solido è rappresentata da strutture del tipo NaSICON (Na Super Ion CONductors). Questa famiglia nasce in origine come conduttore di ioni di sodio, derivante dalla composizione iniziale $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Da questa vengono derivate le composizioni a conduzione di ioni litio con formula generale $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (con $M = \text{Ti, Sn, Zr, Hf, Ge}$).

Queste diverse composizioni hanno comunque la medesima struttura ovvero, una base di $\text{M}_2(\text{PO}_4)^{3-}$ collegati da ottaedri di MO_6 e tetraedri di PO_4 che condividono un ossigeno [30]: due esempi di questa struttura vengono ripostati in Figura 2.9.

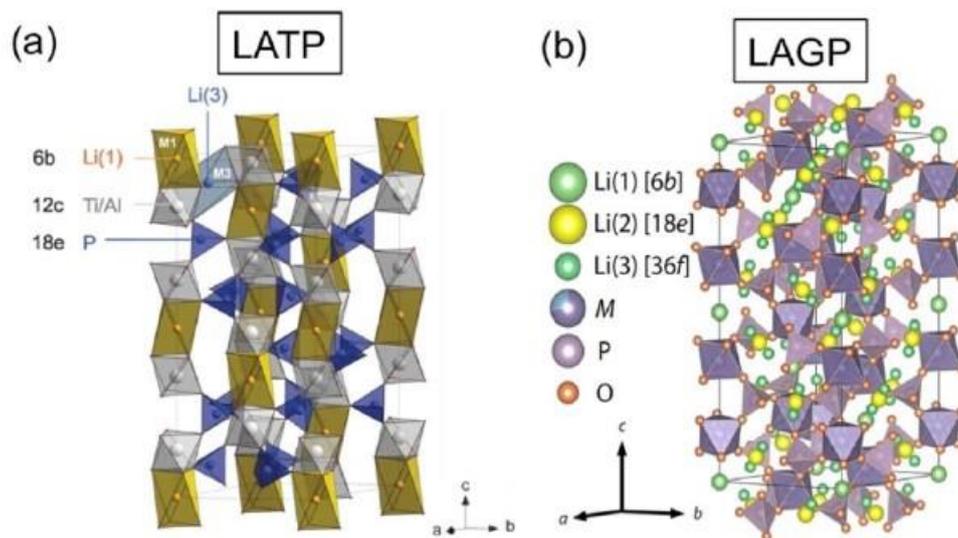


Figura 2.9 Esempi di struttura tipo NaSICON (a) LATP (b) LAGP [33].

Tra le diverse composizioni possibili una delle prime studiate fu $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ che però presenta difficoltà in fase di sinterizzazione e in particolare la porosità residua fa sì che la conducibilità ionica cali in modo drastico (fino a $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm quando si ha una densificazione circa pari al 95%) [31].

Per andare oltre a questo svantaggio si operano delle sostituzioni, in particolare si ha una parziale sostituzione dello ione Ti^{4+} con ioni trivalenti come Al^{3+} ottenendo così la famiglia del LATP ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) [32]. Per simili motivi l'altra composizione che viene studiata appartenente alla famiglia tipo NaSICON è quella del tipo LAGP ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) in cui si ha comunque la parziale sostituzione con ioni trivalenti di alluminio Al^{3+} ma degli ioni di germanio Ge^{4+} . In questa struttura la fase che è responsabile della conduzione degli ioni è detta LGP la cui formula è $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Queste due composizioni presentano un'elevata conducibilità ionica rispetto alle analoghe fasi senza la sostituzione con alluminio, in questo modo si arriva ad avere una conducibilità pari a $5.08 \cdot 10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente [33]. Uno degli svantaggi di questa composizione relativa alla necessità di ottimizzare in modo molto preciso i trattamenti termici per evitare la segregazione a bordo grano di seconde fasi dannose come il fosfato di alluminio AlPO_4 .

Quando questa si presenta ostacola in modo importante la diffusione degli ioni di litio, effetto dannoso che si somma alla presenza del bordo grano, che come già discusso in precedenza riduce la conducibilità globale, si ha anche questo secondo effetto dannoso [34].

2.3. Confronto tra batterie tradizionali e allo stato solido

La sempre crescente commercializzazione delle batterie a ioni di litio per i diversi settori porta con sé richieste in termini di sicurezza e prestazioni sempre più stringenti. In quest'ottica le batterie allo stato solido possono essere la risposta a queste nuove richieste del settore. I vantaggi che si possono ottenere sono:

- **Maggiore sicurezza:** legata al fatto che la maggior parte degli elettroliti organici sono volatili e infiammabili. Quando si passa ad un elettrolita solido inorganico si migliora notevolmente la stabilità chimica e termica. Ciò comporta che in caso di corto circuito interno alla cella e/o rotture dell'involucro esterno non si abbiano problemi di sviluppo di fiamma e/o esplosioni [35], molto probabili nel caso di utilizzo di elettroliti liquidi infiammabili.
- **Durata della cella:** data l'elevata stabilità chimica dei materiali ceramici all'interno della finestra di potenziale in cui opera la cella, si ha una maggiore durata della batteria in termini di numero di cicli di carica e scarica che si possono avere prima di avere una caduta delle prestazioni tali da non soddisfare le richieste legate all'applicazione in specifica [36].
- **Bassa percentuale di autoscarica (self-discharge):** per questa ragione è possibile stoccare più a lungo le celle prodotte, così da avere un maggiore tempo disponibile tra la produzione e l'utilizzo [36].
- **Formazione delle dendriti:** la formazione delle dendriti quando si usano elettroliti liquidi è il motivo per cui non è possibile usare come anodo il litio metallico in sistemi commerciali. Questo avviene anche con l'uso di elettroliti solidi inorganici ma in modo decisamente più lento. Questo perché la crescita di tali strutture è generalmente limitata ai soli bordi di grano, Figura 2.10 [37]. Di conseguenza, aumentando sempre di più la coesione di bordo di grano, si può arrivare alla soppressione della formazione di tali strutture.

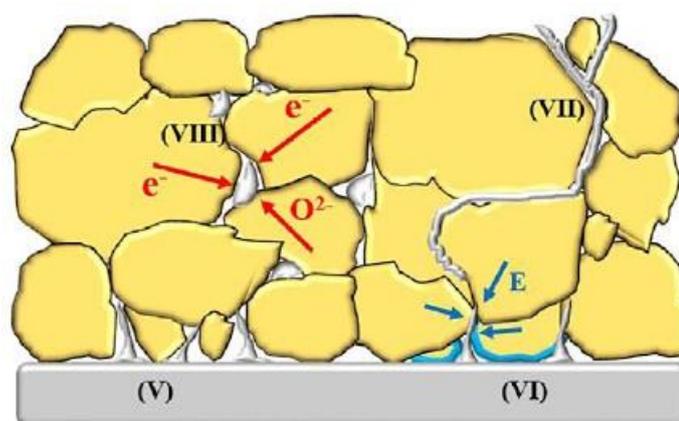


Figura 2.10 Formazione delle dendriti con elettroliti allo stato solido [37]

- **Riduzione del peso e del volume:** l'uso di elettroliti solidi, in particolare quando si parla di film sottili, comporta una significativa riduzione del peso e del volume complessivi della cella.

Come conseguenza si ha una maggiore densità energetica della cella in quanto si ha una minore quantità di materiale inattivo rispetto alle celle a base di elettrolita liquido [36].

- **Elevata stabilità termica:** i materiali ceramici che vengono usati come elettroliti allo stato solido sono caratterizzati da una maggiore stabilità termica rispetto a quelli liquidi impiegati a livello commerciale. Per questo motivo è possibile operare a temperature maggiori aumentando la conducibilità ionica dello stesso, fino a raggiungere le prestazioni delle celle attualmente impiegate [36].

Insieme a questi vantaggi sono presenti però numerosi svantaggi che rendono attualmente questo tipo di tecnologia non disponibile a livello commerciale.

Il primo tra questi è che data la rigidità da cui, i materiali ceramici impiegati, sono caratterizzati presentano una bassa area di contatto con l'elettrodo [38]. Questo dato è significativo in quanto diminuisce l'area in cui avviene la diffusione degli ioni dall'elettrolita all'elettrodo per far avvenire le reazioni di ossidoriduzione. Come è mostrato in Figura 2.11, con un elettrolita liquido tutta l'area disponibile dell'elettrodo è a contatto con l'elettrolita e quindi si ha la massima efficienza di scambio. Quando si utilizzano gli elettroliti solidi questo effetto fa ulteriormente aumentare la resistività in quanto riduce la possibilità di scambio tra i due componenti, peggiorando significativamente le prestazioni della cella.

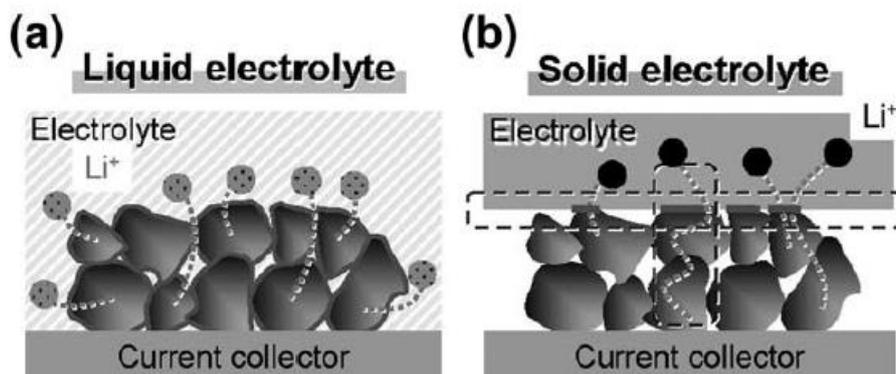


Figura 2.11 Contatto elettrodo-elettrolita, differenza tra elettrolita (a) liquido e (b) solido [38].

Un ulteriore problema legato allo sviluppo di batterie completamente allo stato solido è legato alle tecnologie di produzione. Attualmente il costo per la realizzazione di una cella con questa tipologia di elettrolita ha un costo che è molto maggiore rispetto alla stessa cella con elettrolita solido. Inoltre, molte tecnologie per la realizzazione di film sottili usano tecniche di deposizione tipo Chemical Vapor Deposition (CVD), Physical Vapor Deposition (PVD) o Atomic Layer Deposition (ALD) che richiedono tempi di processo decisamente elevati che non rispondono alla necessità di avere elevati volumi produttivi in tempi ragionevoli per una produzione su larga scala. Si stima che per le tecnologie attuali non si possa realizzare a livello industriale su larga scala tali celle prima del prossimo decennio [36].

2.4. Obiettivo del lavoro

Per il presente lavoro di tesi è stato selezionato il sistema vetroceramico LAGP, con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni da elettrolita e di studiarne il comportamento a densificazione in vista dell'utilizzo di tecniche di sinterizzazione alternative al metodo tradizionale. In particolare, la composizione di base ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$) è stata modificata tramite l'aggiunta di ossidi che, segregando a bordo grano o entrando in soluzione solida, consentono di agire rispettivamente sulla microstruttura o sulla conducibilità ionica intrinseca del materiale. In accordo con gli studi riportati in letteratura [32], i sistemi LAGP e più in generale quelli appartenenti alla famiglia di tipo NaSICON, mostrano una conducibilità dell'ordine di 10^{-5} - 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente.

Le strategie adottate nel corso degli anni per migliorare le caratteristiche microstrutturali, e di conseguenza le prestazioni in termini di conducibilità ionica, degli elettroliti ceramici, si sono concentrate sulla valutazione dei difetti più impattanti, ossia i vuoti di sinterizzazione e le cricche [39], oltre ai bordi di grano. I primi riducono la sezione effettiva dell'elettrolita solido, mentre i secondi rappresentano zone di discontinuità microstrutturale interne al materiale policristallino derivanti dalla diversa orientazione di grani adiacenti, limitando in entrambi i casi la mobilità degli ioni e quindi la conducibilità complessiva del sistema. Martens A. et al. [40] hanno suggerito come sia possibile migliorare la conducibilità ionica aumentando il rapporto geometrico tra la dimensione del grano e la larghezza del bordo del grano D/d . Analogamente, Jackman S. D. et al. [41] hanno dimostrato che il miglioramento della conducibilità ai bordi di grano è dovuto non tanto ad un aumento della conducibilità intrinseca del materiale situato all'interfaccia, quanto alla riduzione dei vuoti che caratterizzano questa zona e che limitano la mobilità degli ioni di litio, come mostrato in Figura 2.12.

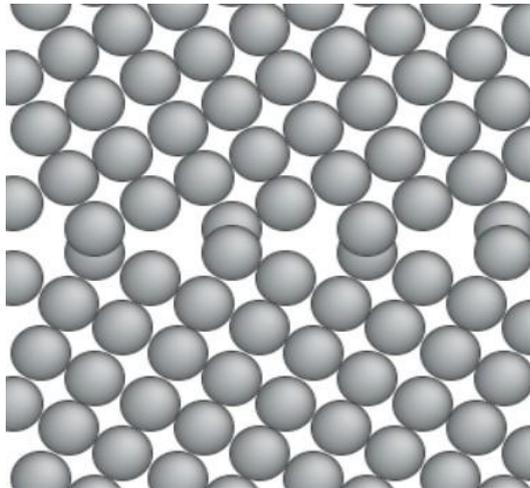


Figura 2.12 Modello di bordo di grano con relativi vuoti [63]

La composizione è stata ulteriormente modificata per agire parallelamente sulla conducibilità intrinseca del sistema. A questo scopo, l'ossido di germanio è stato parzialmente sostituito da ossido di magnesio, secondo lo stesso principio descritto precedentemente per l'alluminio (paragrafo 2.2.3.3).

In particolare, entrando in soluzione solida all'interno del reticolo sotto forma di ione Mg^{2+} in sostituzione di Ge^{4+} , e avendo carica bivalente rispetto allo ione trivalente Al^{3+} , la sostituzione di germanio con magnesio induce la formazione di un numero doppio di vacanze rispetto alla sostituzione con alluminio, raddoppiando conseguentemente la disponibilità di siti per la conduzione di ioni Li^+ .

Il secondo effetto è legato al diverso raggio ionico delle specie in questione. Lo ione Mg^{2+} ha infatti un raggio ionico di 0.72 Å rispetto ai 0.53 Å del catione Ge^{4+} , inducendo un aumento dei parametri di cella del sistema LAGP e, quindi, favorendo la formazione di canali più ampi per il trasferimento degli ioni di litio all'interno del cristallo. Da questo punto di vista, il magnesio risulta essere maggiormente efficace rispetto all'alluminio, tuttavia presenta un basso limite di solubilità; di conseguenza, per evitarne la segregazione in forma di fasi secondarie non conduttive, si limita l'entità della sua sostituzione al fine di non compromettere la conducibilità ionica del sistema.

La scelta del triossido di diboro è stata fatta sulla base di uno studio preliminare volto a valutare gli effetti dell'aggiunta di altri due possibili ossidi sulla coesione tra grani: il triossido di diittria (ittria, Y_2O_3) e il diossido di silicio (silice, SiO_2). Come riportato da Jadhav H. S. [42] con l'aggiunta di una minima quantità di B_2O_3 (0.05%wt, equivalente a 0.75% mol) alla composizione LAGP è possibile ottenere una conducibilità a temperatura ambiente pari a $6.94 \cdot 10^{-4}$ S/cm [43]. L'utilizzo di ittria è stato invece scartato, avendo restituito una conducibilità complessiva di $5 \cdot 10^{-4}$ S/cm, ossia paragonabile a quella data da B_2O_3 , ma a fronte di un'aggiunta di 5% mol di Y_2O_3 . Tale quantità decisamente superiore rispetto a quella selezionata per B_2O_3 , ha inoltre indotto la formazione della fase secondaria YPO_4 , non conduttiva ionicamente e, quindi, indesiderata. A differenza dei due ossidi appena descritti e sulla base di studi riportati in letteratura [44], la silice entra in soluzione solida come formatore di vetro in sostituzione di P_2O_5 , per questo motivo non è stata introdotta in termini di aggiunta % ma in rapporto stechiometrico rispetto agli altri componenti, secondo la formula $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_{3-x}Si_xO_{12}$. La criticità in questo caso è legata alla deformazione dei grani, particolarmente evidente anche per sostituzioni molto contenute e con effetti deleteri sui risultanti valori di conducibilità ionica. Come riportato da Das A. [44] per $x=0.1$ è possibile ottenere un valore di conducibilità ionica pari a $2.45 \cdot 10^{-4}$ S/cm ma, per valori superiori, questa ha un crollo. In particolare, per $x=0.5$ la conducibilità è decisamente minore, pari a $8.95 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

Nel complesso, dunque, B_2O_3 è stato selezionato per questo lavoro in quanto è l'ossido che presenta il miglior rapporto tra quantità necessaria e il miglioramento che si ha in termini di conducibilità. Il boro non entra in soluzione solida all'interno del reticolo ma resta a bordo grano come fase amorfa, aumentando la coesione tra un grano e l'altro e riducendo la formazione di vuoti e di microcricche. Inoltre, B_2O_3 è una fase bassofondente, che quindi promuove la sinterizzazione tra le polveri e riduce la temperatura di cristallizzazione [45].

A fronte di queste modifiche rispetto alla composizione di partenza LAGP, la formulazione studiata presenta stechiometria $Li_{1.5}(Al_{0.3}Mg_{0.1})Ge_{1.6}(PO_4)_3 + B_2O_3$ 0.5%wt, indicata da qui in avanti con l'acronimo LAMGP-B.

Nel complesso, il presente lavoro ha lo scopo di valutare innanzitutto che la composizione così modificata abbia caratteristiche appropriate per l'applicazione come elettrolita solido vetroceramico, attraverso un'analisi delle sue proprietà elettrochimiche. Per lo stesso sistema si esegue inoltre uno studio preliminare di sinterizzazione a seguito di diversi tempi di macinazione, al fine di valutare l'effetto di diverse taglie granulometriche sulla densificazione del materiale e sulla conducibilità ionica che ne risulta. Questo viene fatto nell'ottica di una futura applicazione della tecnologia di sinterizzazione ad alta temperatura ultraveloce (Ultra-Fast High-Temperature Sintering, UHS), che permetterà di aumentare l'efficacia di densificazione delle polveri avendo come riferimento i sistemi ottenuti tramite sinterizzazione tradizionale.

3. Materiali e Metodi

La composizione LAMGP-B scelta per questo lavoro presenta al suo interno vari ossidi con le relative percentuali molari riportate in Tabella 3.1. L'ossido di boro non entrando in soluzione solida con il vetro non è riportato in Tabella 3.1, la sua quantità di B₂O₃ è calcolata sulla massa di vetro che si vuole ottenere (0.5%wt).

Tabella 3.1 Composizione LAMGP-B.

Ossido	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	GeO ₂	P ₂ O ₅
Percentuale molare	18.29%	3.66%	2.44%	39.02%	36.59%

Per la sintesi del vetro, in Tabella 3.2, sono riportati i precursori con la relativa purezza e il fornitore di riferimento. Inoltre è riportata la reazione che avviene in fase di sintesi per ottenere l'ossido in questione.

Tabella 3.2 Lista dei precursori utilizzati.

Precursore	Reazione	Purezza	Produttore
Li ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃ → Li ₂ O+CO ₂	99%	Supelco
Al ₂ O ₃	---	99.90%	Alfa Aesar
MgCO ₃	MgCO ₃ → MgO+CO ₂	99%	Riedel-deHaen
GeO ₂	---	99.90%	Aldrich
NH ₄ H ₂ PO ₄	2NH ₄ H ₂ PO ₄ → P ₂ O ₅ +3H ₂ O+2NH ₃	99.90%	Carlo Erba
H ₃ BO ₃	2H ₃ BO ₃ → B ₂ O ₃ + 3H ₂ O	99.97%	Aldrich-Merck

Le moli di precursore necessarie per ogni colata sono calcolate sulla base del rapporto stechiometrico della reazione di decomposizione, ad esempio per ogni mole di carbonato di litio Li₂CO₃ si ottiene una mole di ossido di litio Li₂O e così per ogni precursore. Per quanto riguarda l'allumina e l'ossido di Germanio le moli di precursore sono quelle che saranno presenti all'interno della composizione finale in quanto essendo già allo stato di ossido non subiscono reazioni di decomposizione al contrario di quanto avviene per gli altri ossidi.

Note le moli di precursore necessarie si ricava la massa da pesare per la sintesi in base alla massa complessiva di vetro che si intende ottenere. Tipicamente da ogni processo di sintesi si ottengono 15 g di vetro, questo è dovuto essenzialmente alla dimensione del crogiolo in cui si fanno avvenire le reazioni e la fusione dei precursori.

Il processo di sintesi che è stato usato è il metodo della colata diretta. Le polveri di precursore dopo essere state pesate per rispettare la composizione finale riportata in Tabella 3.1 vengono miscelate per 24 ore su rulli rotanti in modo da avere omogeneità composizionale all'interno del recipiente. Dopodiché vengono travasate nel crogiolo di allumina e posizionate in forno. Il forno viene acceso e si imposta un riscaldamento a tre step:

1. $T_1=350$ °C per 30 minuti per far avvenire la decomposizione del fosfato di ammonio monobasico $NH_4H_2PO_4$.
2. $T_2=700$ °C per 30 minuti per far avvenire la decomposizione degli altri carbonati presenti.
3. $T_3=1350$ °C per 1 ora in modo che all'interno del crogiolo tutti gli ossidi che si sono formati negli step precedenti e l'allumina e l'ossido di germanio siano allo stato liquido e si abbia la formazione del vetro.

Alla fine dell'ultimo step si ha l'estrazione del crogiolo dal forno e la colata diretta su una piastra in ottone che si trova a temperatura ambiente. In Figura 3.1 è mostrato il vetro pochi minuti dopo essere stato colato, il gradiente di temperatura che si genera tra la piastra e il fuso permette una velocità di raffreddamento maggiore rispetto alla velocità di cristallizzazione. Il materiale così ottenuto risulta essere completamente trasparente, indice del fatto che il vetro si trova completamente allo stato amorfo. Questo fattore risulta essere molto importante in quanto permette di avere il pieno controllo sulla cristallizzazione nelle fasi di trattamento termico successive.



Figura 3.1 Vetro dopo la colata.

Il vetro in figura presenta un elevato numero di cricche anche di grande dimensione che si possono vedere a occhio nudo. Questo è dovuto all'elevato grado di sottoraffreddamento a cui è sottoposto. In questo modo infatti si sviluppano delle tensioni interne dovute al gradiente che si instaura tra la superficie e il cuore del vetro.

La superficie è la prima zona a raffreddarsi e quindi diventa rigida mentre nel cuore (bulk) del materiale il raffreddamento avviene con una minore velocità, con l'abbassamento della temperatura questa porzione di materiale tende a contrarsi. Il cambio della dimensione della zona interna è impedito dalla superficie generando di fatto le tensioni. Al fine di evitare o comunque minimizzare l'insorgere delle tensioni sarebbe necessario eseguire la colata su un piastra riscaldata a circa 10°C sotto la temperatura di transizione vetrosa T_g ed eseguire il trattamento di annealing per qualche ora alla medesima temperatura. È comunque importante restare al di sotto della T_g in modo che non si abbia una prima nucleazione.

Quando le tensioni sono sufficientemente elevate si sviluppano delle cricche. In questo lavoro non è un problema in quanto parte del vetro viene macinato, e quindi non risente della possibile formazione di cricche in fase di colata, mentre per la parte che resta come bulk la colata viene comunque svolta sulla medesima piastra a T_{amb} ma si esegue subito dopo il trattamento di ricottura, come verrà discusso successivamente, per rilassare le tensioni generate durante la colata.

Il punto critico di questo processo è il mantenimento alla temperatura di 1350°C . Durante questa sosta termica, come viene riportato da L. Brewer e J. Margrave, si ha la vaporizzazione dell'ossido di litio Li_2O . Questo fenomeno avviene nonostante la temperatura di mantenimento sia circa 100°C inferiore alla temperatura di vaporizzazione dell'ossido calcolata a $1425 \pm 15^{\circ}\text{C}$ [46]. Questo porta ad avere alla fine del processo di sintesi un vetro che ha una minore quantità di litio rispetto alla composizione teorica, per ovviare a questo è necessario compensare durante la pesata dei precursori. Dato il processo scelto e la composizione in esame seguendo il modello proposto L. Brewer e J. Margrave si aggiungono quindi 0.2 g di carbonato di litio Li_2CO_3 . In questo modo si riesce ad ottenere la composizione voluta, resta comunque necessario colare il vetro al termine dell'ora di mantenimento per evitare che si verifichi un'ulteriore vaporizzazione di litio.

Una volta ottenuto il vetro vengono preparati due diverse tipologie di campioni: campioni di polvere con diverse macinazioni (pellet) e campioni che subiscono il trattamento di ricottura e poi un secondo trattamento per la cristallizzazione (bulk).

I pellet vengono preparati macinando le polveri in una giara di macinazione in zirconia ZrO_2 in cui è presente una sfera di macinazione anch'essa in zirconia ZrO_2 . Sono stati prodotti tre set di campioni di polvere di vetro che differiscono unicamente per il tempo di macinazione: 2 ore, 4 ore e 6 ore. Le polveri vengono poi successivamente setacciate utilizzando un setaccio vibrante con maglia da $25\ \mu\text{m}$, la frazione al di sotto di questa taglia viene successivamente utilizzata per le caratterizzazioni del vetro.

La caratterizzazione termica delle polveri vetrose avviene mediante l'uso di microscopio riscaldante (Hot Stage Microscopy, HSM), calorimetria differenziale a scansione (Differential Scanning Calorimetry, DSC) le cui prove verranno discusse successivamente. Infine, per poter caratterizzare elettrochimicamente il materiale vetroceramico, vengono preparati tramite pressatura dei pellet i quali sono sottoposti a trattamento termico di sintercristallizzazione. A seconda dei risultati ottenuti via HSM, come verrà discusso nei risultati, vengono scelte le temperature per il trattamento cercando di massimizzare la densificazione.

Per valutare quali fasi cristalline si formano ed avere un'informazione di massima sulla quantità, dopo il trattamento, viene svolta una prova di diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD). Inoltre, si svolge anche un'analisi d'immagine tramite microscopio elettronico a scansione (Scanning Elcetron Microscopy, SEM).

Per quanto riguarda i campioni bulk, ovvero quelli in cui il vetro non viene macinato ma mantenuto come colato vengono eseguiti due trattamenti. Durante il primo di essi vengono rimosse le tensioni residue senza che si abbia la formazione di nuclei. Mentre, durante il secondo trattamento, si ha la formazione dei domini cristallini caratteristici della composizione in esame.

3.1. Microscopio riscaldante (HSM)

La prova di Hot Stage Microscopy (microscopio riscaldante) è sostanzialmente un'analisi morfologica in cui si monitora la variazione della forma e dell'area del provino in funzione della temperatura. Lo strumento è composto da un forno tubolare, un'astina reggi campione in allumina, una lampada e una fotocamera in posizione opposta alla fonte di illuminazione, come mostrato in Figura 3.2.

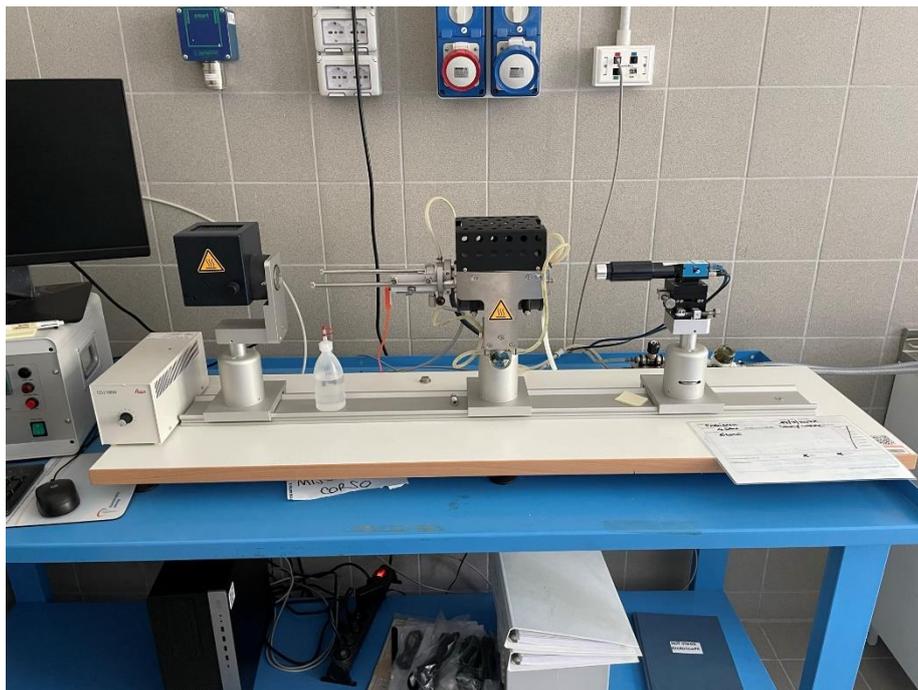


Figura 3.2 Apparato di strumentazione HSM.

Il campione è preparato a partire dalle polveri di vetro che vengono pressate in un pastigliatore usando come legante etanolo puro al 100%. Il campione così preparato assume la forma di un cilindro di qualche millimetro di altezza che viene posizionato al centro di un piattino di allumina come mostrato in Figura 3.3 (a).

Dopo aver inserito il campione all'interno del forno, prima di iniziare la prova, si esegue il setup tramite l'apposito software per verificare che vengano correttamente individuati i bordi del provino, di cui dalla telecamera si vede la proiezione, ovvero un rettangolo come mostrato in Figura 3.3 (b). La forma più o meno regolare che si ottiene è unicamente dovuta a come si riesce ad estrarre il campione dal pastigliatore. Una volta impostata la rampa di temperatura voluta è possibile iniziare la prova.

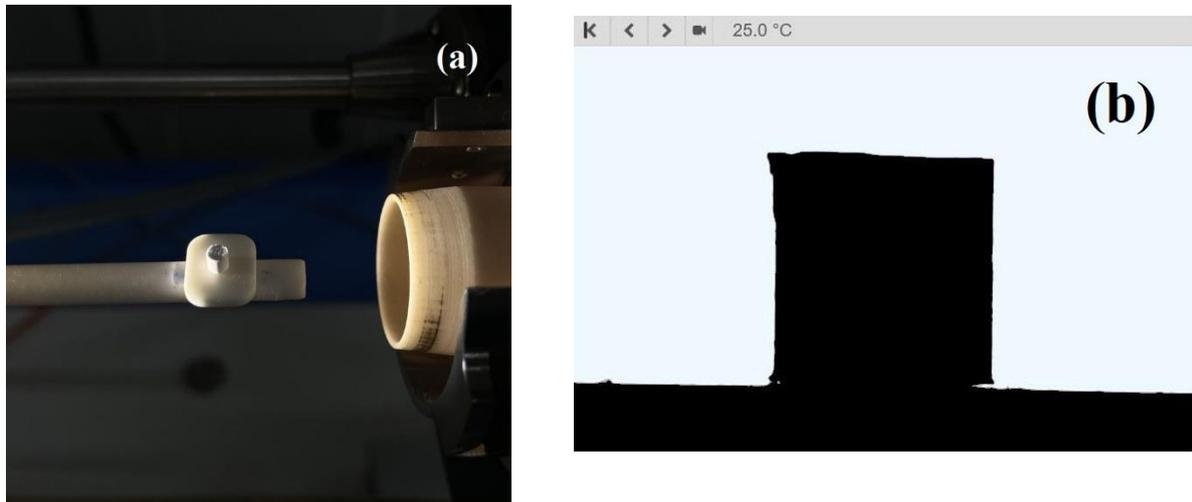


Figura 3.3 (a) Provino HSM dopo la preparazione per la misura, (b) proiezione del provino vista dalla telecamera

I risultati che vengono forniti dal software a fine prova sono la percentuale di ritiro o rigonfiamento e la variazione del fattore di forma del provino in funzione della temperatura. Di questi due il primo è quello con maggiore rilevanza in quanto serve per valutare la densificazione che si ottiene. I tipici fenomeni che si possono rilevare con la prova HSM sono l'evaporazione del legante dal campione, la sinterizzazione e la fusione.

Il fenomeno della sinterizzazione è caratterizzato da un valore di ritiro che è molto variabile a seconda del sistema in esame e dalle condizioni che possono essere più o meno favorevoli alla densificazione. La temperatura a cui si ha il massimo del ritiro di sinterizzazione è un dato fondamentale per impostare i successivi trattamenti termici. A seconda dei materiali la sinterizzazione può procedere in due o più step. Alla fine del ritiro di sinterizzazione si osserva tipicamente un plateau, indice di una stabilità termica in cui non si verificano variazioni di forma e area.

Dall'analisi della forma del provino durante la prova vengono anche fissate delle temperature caratteristiche del materiale. È possibile, in particolare, ricavare la temperatura di rammollimento (DT), di sfera (ST), di semisfera (HT) e infine di fusione (FT). In Figura 3.4 sono riportate la relativa forma del campione a cui si associa la temperatura caratteristica.

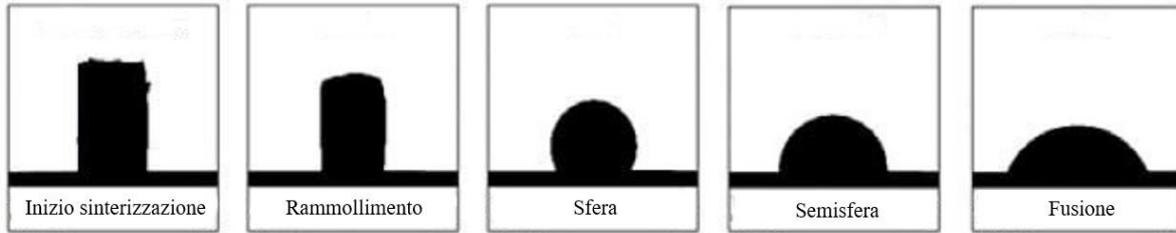


Figura 3.4 Forme caratteristiche della prova HSM [59].

Tali temperature, come riportato da M.J. Pasqual et al [47], sono normalizzate e tramite queste è possibile associarne la viscosità. In Tabella 3.3 sono riportate le viscosità normalizzate.

Tabella 3.3 Temperature caratteristiche e relative viscosità.

Temperatura	Inizio sinterizzazione	Rammollimento	Sfera	Semisfera	Fusione
log η	9.1	6.3	5.4	4.1	3.4

Il termine della prova prima della fusione è tipicamente caratterizzato da un'espansione e un successivo ritiro a causa della viscosità del campione. Ad alte temperature, alla fine del plateau di sinterizzazione, si ha lo sviluppo di fasi gassose che a causa dell'ancora relativa elevata viscosità non sono in grado di fuoriuscire dal campione per cui si ha il rigonfiamento e il provino assume una forma che tende sempre più a quella sferica e quindi un aumento dell'area.

La successiva caduta dell'area percentuale è legata alla diminuzione viscosità che assume e il gas fuoriesce dal campione che, ormai è assimilabile a un fluido molto viscoso, per minimizzare l'area superficiale assume la forma di semisfera.

In Figura 3.5 è riportato un grafico esemplificativo che si ottiene da una prova svolta con questa tecnica in cui sono messe in evidenza le temperature caratteristiche.

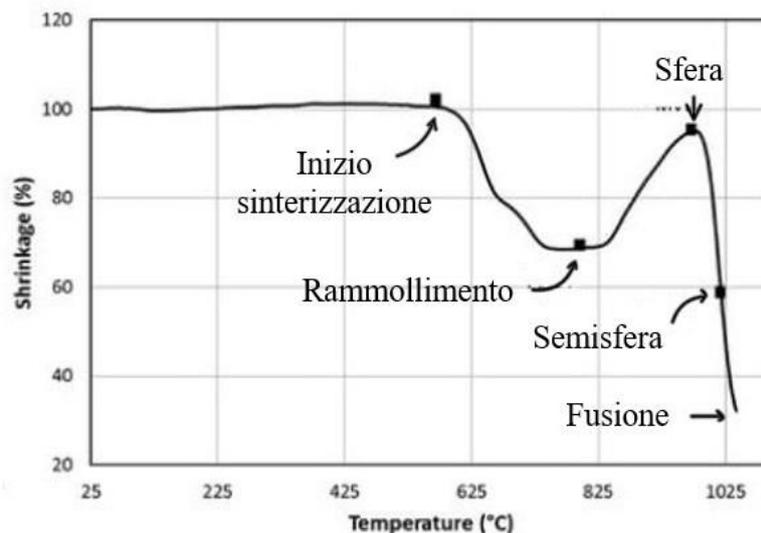


Figura 3.5 Grafico esemplificativo HSM [61].

Questo rigonfiamento dipende fortemente dal sistema che è in analisi, in alcuni casi questo può essere molto minore rispetto a quello riportato in Figura 3.5, fino a sistemi che al termine della prova non presentano l'espansione ma dopo il plateau si ha direttamente la caduta dell'area.

Per le polveri di LAMGP-B in esame si imposta una rampa di temperatura da 25°C a 1300°C con un aumento di 5°C/min in aria. La prova viene eseguita utilizzando come strumento EM301 HEATING MICROSCOPE prodotto da Hesse Instruments il quale possiede una risoluzione sulla proiezione dell'area <0.1% [48].

3.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La Calorimetria Differenziale a Scansione (Differential Scanning Calorimetry, DSC) è una tecnica di analisi dai cui dati si possono ricavare le temperature caratteristiche (come temperatura di transizione vetrosa, cristallizzazione e fusione) dal riscaldamento, eventualmente anche al raffreddamento, di un campione. Per la prova nello strumento è posto il campione, all'interno del crogiolo in allumina, e un secondo crogiolo detto riferimento tipicamente vuoto. Il campione e il riferimento sono posti all'interno di un forno in cui sono presenti anche due termocoppie e due resistenze, una per ogni crogiolo. In Figura 3.6 (a) è riportata un'immagine dello strumento utilizzato, mentre in Figura 3.6 (b) sono mostrati i due crogioli pronti per essere caricati nella camera di misura.

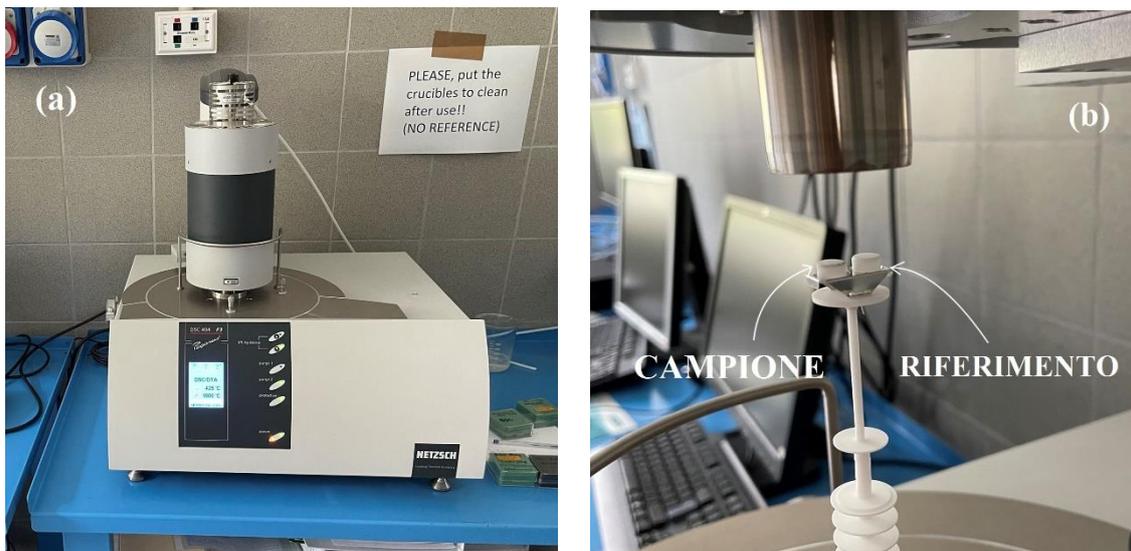


Figura 3.6 (a) Strumento DSC, (b) posizionamento crogioli

Il principio che sta alla base di questa tecnica è che il campione durante il riscaldamento è soggetto a fenomeni che possono essere classificati come esotermici o endotermici che non avvengono, essendo vuoto, all'interno del riferimento.

A causa di queste transizioni i due crogioli non mantengono la stessa temperatura, per cui quando il fenomeno è esotermico il campione tende ad avere una temperatura maggiore rispetto al riferimento e viceversa quando il fenomeno è endotermico. Questa differenza di temperatura viene compensata dalle resistenze che forniscono al campione o al riferimento un flusso di calore aggiuntivo.

Viene registrato il differente flusso di calore e alla fine della prova si ottiene un grafico che riporta la variazione del calore fornito tra i due crogioli in funzione della temperatura.

Il grafico che si ottiene dalla prova è caratterizzato da una serie di picchi che vengono associati al relativo fenomeno a seconda della temperatura caratteristica a cui cade il picco e alla forma di questo. I picchi caratteristici sono tipicamente due: il picco esotermico della cristallizzazione e il picco endotermico della fusione. La direzione dei picchi è arbitraria per cui sul grafico viene specificato se i picchi verso l'alto sono relativi a transizioni esotermiche o endotermiche. Una terza temperatura caratteristica che si può ricavare è la temperatura di transizione vetrosa (T_g) a cui però non viene associato un picco. Questa transizione è caratterizzata da un gradino con variazione graduale di pendenza che si estende su un intervallo di temperatura in quanto la transizione vetrosa non è una transizione di primo ordine ma di secondo e quindi comporta una modifica del calore specifico del materiale in analisi. In pratica, la temperatura di transizione vetrosa segna il confine tra lo stato amorfo vetroso e lo stato amorfo gommoso, liquido molto rigido e caratterizzato da elevata viscosità. Convenzionalmente, la misura della T_g si esegue tracciando due linee che proseguono idealmente la linea di base prima e dopo la transizione e la tangente al punto di massima pendenza della curva. La temperatura di onset della transizione è definita come il punto in cui la curva inizia a deviare dalla linea di base, e, poiché è difficile da determinare con precisione, si preferisce usare una temperatura di onset estrapolata (più riproducibile), data dall'intersezione della linea di base estrapolata e della tangente al punto di massima pendenza (punto di inflessione). In Figura 3.7 è riportato un grafico generico in cui vengono mostrati i diversi picchi ottenibili tramite analisi DSC.

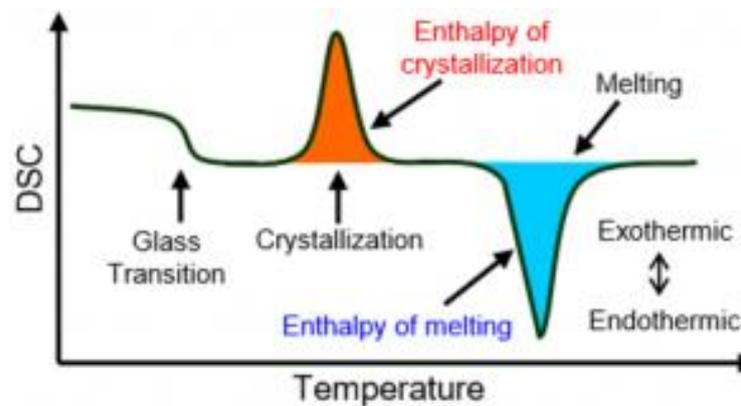


Figura 3.7 Esempio di profilo risultante da una prova DSC [60].

La tecnica di analisi DSC presenta elevata sensibilità per cui è possibile ottenere anche informazioni quantitative. L'area sottesa al picco è direttamente proporzionale alla quantità di materia che subisce tale fenomeno che sia cristallizzazione o fusione.

Data l'elevata sensibilità della tecnica all'interno del crogiolo serve una minima quantità di polveri. Per avere una buona risoluzione del grafico sono richiesti dai 20 ai 40 mg di polvere di campione. Per lo svolgimento delle prove di questo lavoro sono usati 25 mg di materiale così da riempire circa metà dell'altezza del crogiolo.

Per eseguire le prova DSC lo strumento utilizzato è il DSC 404 F3 Pegasus prodotto da NETZSCH [49].

La prova viene svolta in aria da 25 a 1000 °C con riscaldamento di 5 °C/min. All'interno della camera è presente un flusso di gas inerte che ha come unica funzione quella di rimuovere gli eventuali prodotti volatili che si possono formare durante la prova.

Oltre alla caratterizzazione del vetro viene svolta un'ulteriore prova per ricavare una linea di base da sottrarre in modo da aumentare la risoluzione del grafico. Questa prova viene svolta con la medesima rampa di temperatura usata per il vetro ma si svolge utilizzando sia il riferimento che il campione vuoti. Non essendoci materiale all'interno dei crogioli non avvengono fenomeni ma in questo modo dalle curve del vetro si elimina l'effetto di trasferimento del calore che avviene tramite il crogiolo.

3.3. Diffrazione di raggi X (XRD)

L'analisi XRD consente di ricavare informazioni struttura delle fasi cristalline che sono presenti all'interno del vetroceramico. L'analisi si svolge sul materiale dopo il trattamento termico di sintercristallizzazione allo scopo di verificare ed identificare le fasi cristalline che si formano durante il trattamento termico. Inoltre per verificare che dopo la colata non avvenga la cristallizzazione viene svolta una prova anche sul vetro bulk dopo il trattamento di ricottura.

Il principio alla base di questa analisi è che inviando sul campione una radiazione elettromagnetica con un diverso angolo di incidenza. In funzione della distanza interplanare e dell'angolo di incidenza si ottiene interferenza costruttiva o distruttiva tra due radiazioni incidenti, quando si ricade nel caso di interferenza costruttiva si ottiene un segnale in uscita. Attraverso la legge di Bragg (Equazione 7) è possibile ricavare la distanza tra due piani cristallini e lo spettro che si ottiene a fine prova diventa univo e caratteristico per ogni struttura cristallina.

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (7)$$

dove n è un numero positivo intero tipicamente pari a 1, λ è la lunghezza d'onda usata per l'analisi, d è la distanza interplanare e ϑ è l'angolo di incidenza (angolo di Bragg).

I raggi X usati per la prova vengono generati da una piastra di rame all'interno di un'apposita camera in cui è presente anche un filamento di esaboruro di lantanio, LaB₆. Il filamento svolge il ruolo di catodo e quando è attraversato da una corrente emette elettroni che sono convogliati verso la piastra di rame che svolge il ruolo di anodo. Dalla collisione degli elettroni con il rame si ha emissione di altri elettroni e raggi X. Le radiazioni che vengono emesse sono di diverse lunghezze d'onda e tipicamente di due tipi:

- Bremsstrahlung ovvero un tipo di radiazione con bassa intensità che si genera in seguito al frenamento degli elettroni emessi dal LaB₆ all'interno del reticolo del rame.
- Emissione discreta legata all'estrazione di un elettrone nei livelli di core del rame e il seguente rilassamento in cui si ha la caduta di un elettrone da un livello superiore a uno inferiore. In questo modo si ottiene una radiazione in uscita ad alta intensità e con una bassa variazione di lunghezza d'onda.

In Figura 3.8 è riportato uno spettro tipico della radiazione emessa dal rame. Per l'analisi XRD tramite l'uso di un monocromatore si seleziona unicamente una delle lunghezze d'onda di emissione discreta. In questo modo si ha un'unica lunghezza d'onda che incide sul campione per poter applicare l'equazione di Bragg e ricavare la distanza interplanare.

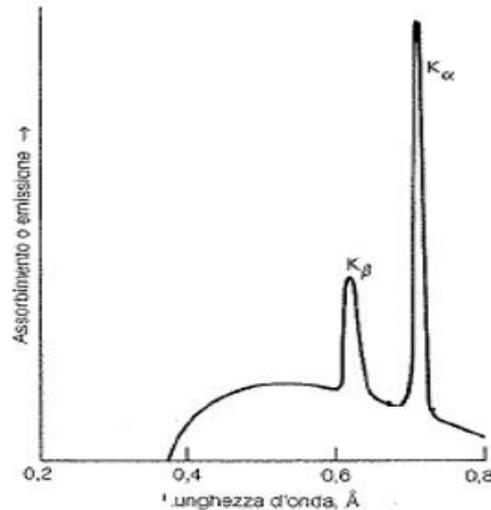


Figura 3.8 Tipica radiazione ottenuto dal Rame [65].

Tramite l'analisi XRD è possibile ottenere, oltre alla fase presente, anche la dimensione media dei grani cristallini. Quest'analisi viene fatta utilizzando l'equazione di Scherrer (Equazione 8) [51] che lega la taglia media dei grani con la posizione del picco principale e l'ampiezza a metà altezza (FWHM) del picco stesso.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \vartheta} \quad (8)$$

Dove L è la taglia media dei grani, k è un fattore di forma adimensionale (per particelle sferiche questo vale 0.9), λ è la lunghezza d'onda della radiazione usata per la caratterizzazione, β è pari alla FWHM in cui però si fa una minima correzione legata all'incertezza della macchina in radianti e ϑ è l'angolo di Bragg in radianti.

Tramite l'uso dell'Equazione 8 è possibile valutare se è presente un significativo cambio nella taglia del grano e quindi nella presenza del bordo di grano.

Per lo svolgimento della prova si fa riferimento alla radiazione caratteristica del rame Cu K α la cui lunghezza d'onda è 0.154187 nm. Il range, in termini di angoli di incidenza, che viene valutato varia dai 10° a 70°. Per evitare che all'interno del campione sia presente una direzione preferenziale di cristallizzazione i campioni bulk e pellet vengono macinati per qualche minuto prima della prova. Per avere un'ulteriore sicurezza che vengano analizzate tutte le direzioni dentro la camera in cui avviene l'analisi il piatto su cui sono poste le polveri ha anche una rotazione (spinning) di 16 s.

3.4. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia a scansione elettronica (Scanning Electron Microscopy, SEM) è una tecnica di analisi morfologica che sfrutta un fascio di elettroni primari per ricavare informazioni su morfologia e composizione della zona in analisi. Con questa tecnica è possibile arrivare ad avere ingrandimenti fino a 10^6X e quindi, considerando la lunghezza d'onda associata ad un elettrone che si muove con una data accelerazione, per il criterio di Rayleigh si possono apprezzare dettagli di dimensione fino a ≈ 1 nm.

Sono presenti due classi di microscopi SEM che differiscono per come viene generato il fascio di elettroni primario: emissione termoionica (SEM) o ad emissione di campo - Field Emission (FESEM) [52]. Nel primo caso si ha l'emissione degli elettroni a seguito del riscaldamento di un filamento che è costituito tipicamente da tungsteno o esaboruro di lantanio LaB_6 . Quando si parla di FESEM invece l'emissione è legata all'applicazione di un elevato campo elettrico che fa abbassare la barriera di potenziale e quindi per effetto tunnel si ha la formazione del fascio primario. Per questo lavoro viene utilizzato un SEM da banco.

Successivamente gli elettroni, in entrambi i casi, vengono convogliati tramite delle lenti magnetiche in modo da formare un fascio che presenti una dimensione il più piccola possibile. A seconda del potenziale applicato e quindi dell'accelerazione degli elettroni si possono ottenere un maggiore profondità di campo o oppure una migliore risoluzione sul piano.

Durante l'analisi SEM vengono valutati tre diversi segnali: elettroni secondari (SE), gli elettroni back-scattered (BSE) e i raggi X tramite l'analisi Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) [53]. Quando un elettrone del fascio primario colpisce il campione possono avvenire tipicamente 2 fenomeni come riportato in Figura 3.9. Il primo fenomeno è quello che l'elettrone primario scalza un elettrone da un livello di core, SE, e successivamente un elettrone da un livello superiore per rilassamento decada con l'emissione di raggio X. Le radiazioni emesse sono caratteristiche di ogni elemento per cui, tramite EDS, è possibile costruire una mappa per evidenziare nella zona in analisi come sono distribuiti i diversi elementi. In alternativa è possibile che l'elettrone primario non colpisca alcun elettrone ma subisca unicamente una deviazione della traiettoria per interazione con il nucleo e successivamente esca dal campione, in questo caso questo elettrone prende il nome di BSE.

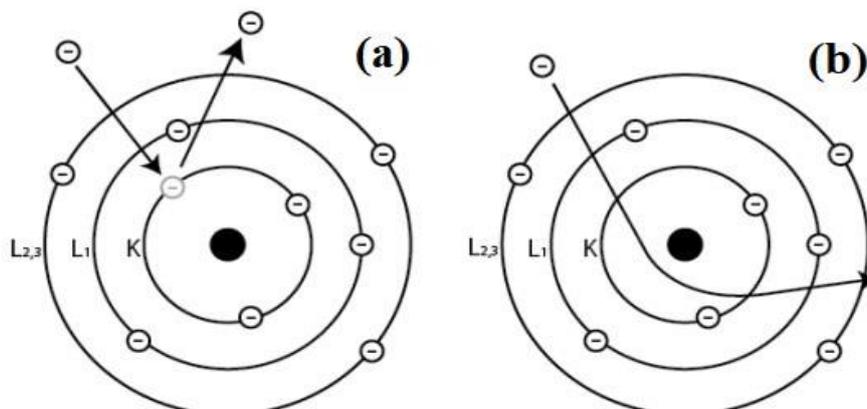


Figura 3.9 Formazione di (a) SE e (b) BSE [66].

La differenza tra i SE e i BSE è essenzialmente l'energia caratteristica (Figura 3.10); tipicamente il valore che fa da soglia tra i due è 50 eV: i BSE essendo di fatto elettroni del fascio primario deviato hanno una maggiore energia rispetto ai SE. Avendo una energia minore i SE riescono ad uscire dal campione unicamente quelli che si formano da una profondità che varia tra 0.5 e 5 nm, quelli prodotti a una maggiore profondità a causa degli urti che subisce per uscire perdono ulteriormente energia fino al punto non fuoriescono.

I SE elettroni che provengono dalla superficie e vengono quindi usati per valutare il contributo morfologico. Gli elettroni BSE, maggiormente energetici, possono uscire dal campione se formati ad una maggiore profondità nel bulk del materiale. Il numero di BSE dipende in modo proporzionale dal numero atomico Z degli atomi, per cui quando si valuta un'immagine ottenuta tramite BSE il contrasto è dovuto alla diversa composizione (quindi diverso numero atomico) nell'area in analisi.

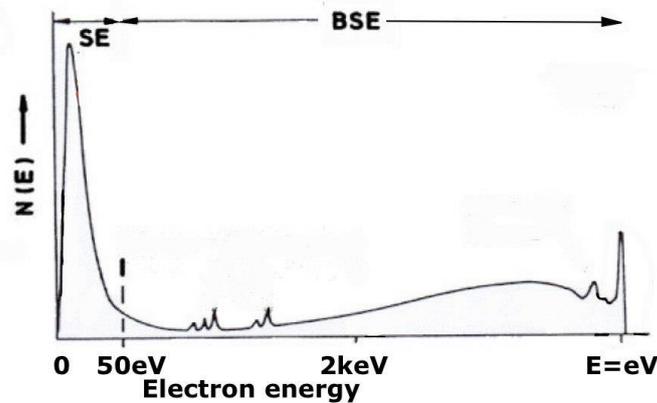


Figura 3.10 Classificazione degli elettroni in funzione dell'energia.

I campioni vetroceramici sono isolanti elettrici per cui, come verrà mostrato nella preparazione del provino, è necessario renderli conduttivi per evitare gli effetti legati all'accumulo di carica negativa alla superficie del campione.

Il campione viene preparato partendo dai pellet e dal bulk, dopo trattamento termico, che vengono rotti manualmente per ricavarne una superficie di frattura. La porzione di campione che verrà usata durante l'analisi, ha una dimensione che può variare da qualche millimetro a pochi centimetri.

Per la misura, il campione viene alloggiato su un supporto portacampione metallico mediante l'uso di un nastro adesivo carbonioso conduttivo in modo che dal campione gli elettroni possano essere scaricati attraverso il supporto. Per far sì che la conducibilità elettronica sia il più possibile omogenea in ogni punto del campione vengono eseguiti due successivi passaggi: applicazione della colla d'argento e metallizzazione del campione. L'uso della colla d'argento oltre a rendere conduttivo il campione ha anche una seconda funzione di fissaggio del campione al supporto. Per rendere conduttiva la superficie di rottura viene eseguita, successivamente, la metallizzazione. Con questa operazione si ha la deposizione per sputtering fisico di un sottile strato di platino (pochi nm, così da non perdere le componenti morfologica e composizionale) sull'intero campione (quindi anche sulla superficie di frattura) rendendolo così conduttivo. In Figura 3.11 è mostrato il campione dopo la sua preparazione per l'analisi SEM.



Figura 3.11 Foto campione SEM montato sul supporto metallico per l'analisi.

Per la prova viene usata una tensione di 15 kV, in modo da ottenere immagini con ingrandimenti dai 1000x ai 3000x.

3.5. Finestra di stabilità elettrochimica (ESW)

La prova di stabilità elettrochimica viene svolta al fine di individuare il range di potenziale massimo in cui il materiale elettrolitico è stabile. Questo deve essere maggiore rispetto al potenziale di lavoro della cella calcolabile tramite l'Equazione 6. Se questo si verifica significa che il materiale durante il funzionamento non subisce reazioni di ossidoriduzione o decomposizione/passivazione all'interfaccia con l'elettrodo. Se dovessero avvenire reazioni nella zona di interfaccia si potrebbero sviluppare diversi fenomeni:

- Scambio di elettroni tra elettrodo ed elettrolita portando, potenzialmente, a una situazione di cortocircuito.
- Non si ha la conduzione di ioni in quanto questi sono impegnati in reazioni che portano all'alligazione tra il litio e germanio.
- Formazione di fasi a bassa conducibilità ionica che quindi farebbero aumentare la resistenza complessiva del sistema rendendolo di fatto non utilizzabile.

Per valutare la stabilità viene eseguita una prova di voltammetria ciclica. In questo test si impostano dei limiti di potenziale che vengono applicati alla cella e, in funzione di questo, viene misurato il passaggio di corrente.

La prova si esegue con una cella con tre elettrodi: anodo, catodo e riferimento (QRE) detta T-cell. Nel riferimento non si ha passaggio di corrente e viene utilizzato per misurare la differenza di potenziale con l'elettrodo in analisi. Il contro elettrodo e l'elettrodo di riferimento sono composti da litio metallico. Per quanto riguarda l'elettrodo di lavoro, questo è composto dal materiale vetroceramico, il C65 ovvero una polvere nanometrica carboniosa, come mostrato in Figura 3.12 (a) e polivinilidenefluoruro (PVdF) come legante la cui struttura è riportata in Figura 3.12 (b).

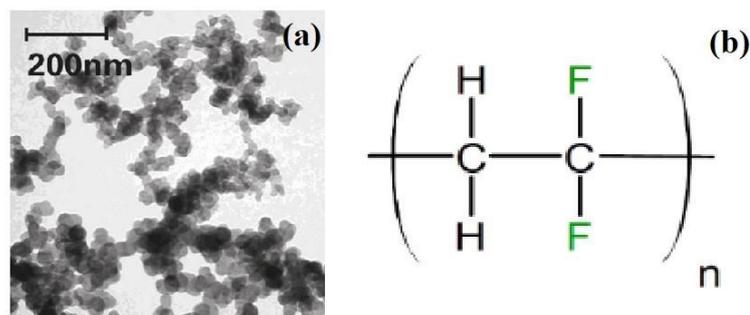


Figura 3.12 (a) Immagine SEM delle polveri nanometriche di C65 [67],
(b) struttura del PVdF [68].

Per ottenere l'elettrodo, prima di tutto, è necessario preparare una miscela con i tre componenti solidi. Il PVdF è in soluzione, all'1.5%wt., con N-metil-2-pirrolidone (NMP) che costituisce la parte liquida della sospensione. La parte solida invece ha una massa di 0.4 g ed è composta in proporzione 75 – 15 – 10 rispettivamente di LAMGP-B, C65 e PVdF. La sospensione viene fatta omogenizzare tramite agitazione magnetico per qualche ora. Dopodiché, viene stesa su un foglio di rame, di cui è nota la densità superficiale (13.02 mg/cm^2), che all'interno della cella avrà il ruolo di collettore di corrente. Per aumentare l'adesione tra il rame e la composizione anodica prima della stesa viene effettuato un etching chimico con acido cloridrico HCl 1M sul metallo aumentandone la rugosità superficiale. Dopo aver steso lo slurry si fa allontanare l'NMP a temperatura ambiente sotto cappa per almeno una notte.

Dopo questa fase si ottiene sul foglio di rame la parte solida uniforme in spessore e pari a circa $300 \mu\text{m}$. A questo punto dal foglio vengono tagliati dei dischetti, tramite delle apposite fustelle, di diametro 10 mm che costituiranno di fatto l'elettrodo di lavoro.

L'assemblaggio della cella avviene in glove box per cui l'elettrodo viene prima fatto essiccare sottovuoto a 120°C per almeno 12 ore; in questo modo, si eliminano eventuali tracce di NMP ancora presenti e gran parte dell'ossigeno. All'interno della cella viene utilizzato un separatore in fibra di vetro impregnato di elettrolita che è litio (trifluorometilsulfonil) immide (LiTFSI) 1M in tetraetilglicole dimetil etere. Si sceglie questo elettrolita in quanto è caratterizzato da elevata stabilità nel range in cui viene effettuato il test [54]. Gli elettrodi sono appoggiati su delle colonnine di acciaio la cui posizione è assicurata da raccordi idraulici.

Dopo aver collegato la cella con lo strumento viene impostata la prova di stabilità catodica, che si svolge a temperatura di laboratorio ($\approx 23^\circ\text{C}$), e si esegue la scansione tra -0.1 V e 3 V che è il potenziale di circuito aperto con una velocità di 0.1 mV/s.

3.6. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

Per l'applicazione come elettrolita la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) costituisce una tecnica di caratterizzazione fondamentale in quanto permette di i valori di conducibilità ionica del materiale.

Per la valutazione della conducibilità intrinseca dell'elettrolita la prova viene svolta utilizzando una cella di misura simmetrica con due elettrodi bloccanti, in questo modo i risultati della prova non sono influenzati da parametri secondari, ivi compresa la compatibilità elettrodo-elettrolita, la reattività all'interfaccia, le capacità degli elettrodi e gli effetti di trasferimento di carica. Quando si parla di elettrodi bloccanti si intendono elettrodi in acciaio che sono quindi in grado di condurre elettroni e non ioni.

L'impedenza Z è rappresentabile come un numero complesso e quindi caratterizzato da una parte reale e una immaginaria: $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$

La parte reale Re rappresenta la resistenza mentre la parte immaginaria Im coincide con la capacità. Il tipico grafico che si ottiene da una prova come questa è il plot di Nyquist che riporta sulle ascisse la parte reale dell'impedenza mentre sull'asse delle ordinate riporta la parte immaginaria.

In Figura 3.13 è riportato un esempio della tipologia di grafico che si ottiene da una prova di impedenza su un elettrolita solido vetroceramico, in questo caso ci si riferisce a una composizione LAGP generica [50] in cui è indicata con Z' la parte reale mentre con Z'' si intende la parte immaginaria.

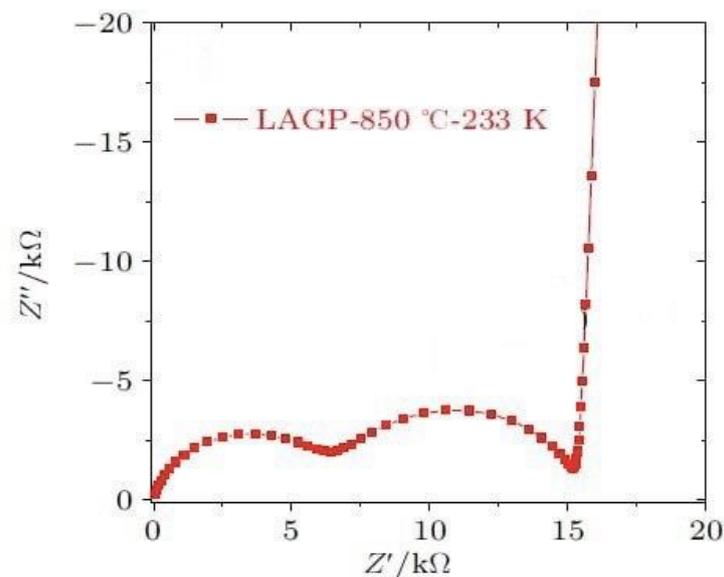


Figura 3.13 Plot di Nyquist esemplificativo [50]

Ogni punto del grafico è caratterizzato da tre coordinate: parte reale, immaginaria e frequenza. All'interno del plot di Nyquist non è riportata, in modo esplicito, la frequenza, in generale i punti più vicini all'origine del grafico sono presi a frequenze alte e viceversa.

Tipicamente si possono identificare tre diverse zone: i due semicerchi (che a seconda delle caratteristiche del materiale in oggetto possono essere più o meno schiacciati) e la coda terminale (con diversa pendenza in base alle caratteristiche dell'elettrolita) relativa ai processi diffusivi.

Per valutare quantitativamente la resistenza bisogna in prima battuta definire il circuito equivalente che approssimi al meglio la curva sperimentale ottenuta.

I componenti del circuito descrivono il comportamento fisico del sistema che si sta analizzando permettendo quindi di ricavare i valori caratteristici. Questo viene costruito usando due tipologie di elementi: il resistore e il capacitore quasi ideale. Quando questi due elementi sono in parallelo si riesce a replicare come forma grafica il semicerchio, quando invece si usa solo il capacitore si ottiene invece la linea finale presente in tutti i grafici. In Figura 3.14 è riportato il circuito equivalente per rappresentare il grafico riportato sopra. Il parallelo tra R1 e Q1 serve per il primo semicerchio, il parallelo R2 e Q2 per il secondo semicerchio mentre Q3 per la parte finale.

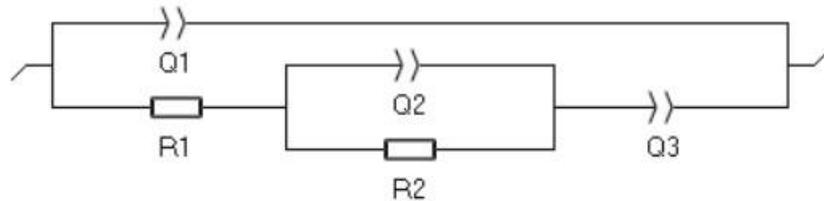


Figura 3.14 Circuito equivalente per la prova di impedenza.

Il primo semicerchio è relativo alla resistenza di bulk il cui valore è ricavabile valutandone l'ampiezza. Mentre dall'ampiezza del secondo semicerchio si ricava il valore della resistenza legata al bordo di grano.

Tipicamente il primo semicerchio ha una minore ampiezza e quindi una minore resistenza in quanto gli ioni riescono a muoversi con una maggiore velocità, per questo motivo sono i punti a che si osservano a frequenza maggiore.

Spesso questo non è rilevato durante la prova perché dato il parallelo R1-Q1 è possibile identificarne la frequenza caratteristica che è inversamente proporzionale sia alla resistenza che alla capacità $f_c \propto \frac{1}{R1 \cdot Q1}$ in cui tipicamente la capacità è 10^{-9} - 10^{-12} per cui se la resistenza non è sufficientemente elevata non viene rilevata. Quando il primo semicerchio non è presente la curva non si chiude nell'origine come quella riportata in Figura 3.13 ma presenta uno shift rispetto all'origine e non è possibile eseguire il fitting con il circuito equivalente esaminato precedentemente (Figura 3.14). Per questo motivo il circuito equivalente che viene utilizzato cambia come riportato in Figura 3.15 in cui l'elemento R1 è utilizzato per avere lo shift della curva.

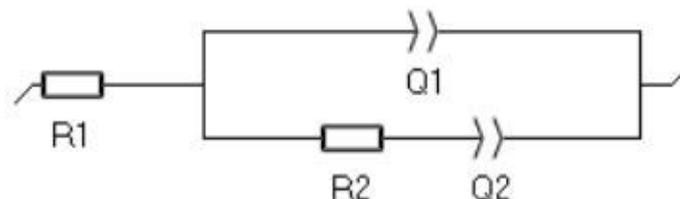


Figura 3.15 Circuito equivalente usato per il fitting.

Per preparare il campione, sia pellet che bulk, vengono preparati dei dischetti tramite levigatura. I dischi, che hanno un diametro dell'ordine della decina di millimetri, devono possedere due facce il più possibile piane, lisce e parallele. Questo aspetto è funzionale al contatto con gli elettrodi di acciaio all'interno della cella simmetrica.

Si cerca di fare in modo che l'area di contatto sia il più possibile simile a quella teorica per poter successivamente ricavare il valore di conducibilità esatto. Nel caso in cui il disco non rispetti i criteri geometrici di planarità e di rugosità l'area effettiva di contatto tra elettrolita ed elettrodo è minore rispetto a quella del disco, il che porterebbe a sottostimare la conducibilità del sistema. Il valore di conducibilità ionica viene calcolato mediante l'equazione 9.

$$\sigma_i = \frac{t}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad (9)$$

Dove σ_i è la conducibilità in S/cm, t è lo spessore in cm, A è l'area del dischetto in cm^2 e R è la resistenza in Ohm misurata durante la prova.

Prima di effettuare la prova, il disco deve essere metallizzato su entrambe le facce (e non sul fianco del dischetto così da evitare la conduzione elettronica attraverso il sistema) per aumentare la compatibilità all'interfaccia con gli elettrodi bloccanti in acciaio. Infine, il materiale viene montato all'interno della cella in assenza di ossigeno.

La prova è condotta attraverso lo strumento VMP3 dell'azienda Biologic applicando un potenziale alternato di 20 mV con una frequenza che varia dai 300 Hz a 1 MHz.

Durante la prova, la cella di test in cui è alloggiato il dischetto di campione, è posta all'interno della camera climatica MK 53 E2 della Binder in modo da poter controllare e variare con precisione la temperatura. In particolare, la temperatura viene variata da -20 a 80 °C con un intervallo di 10 °C ogni 100 minuti per garantire le condizioni di equilibrio termico ad ogni valore di temperatura.

Con lo stesso strumento viene eseguita una seconda prova per valutare la conducibilità elettrica del materiale vetroceramico. La prova viene svolta su un solo campione, quello bulk, in quanto il valore che si ottiene è principalmente legato alla composizione chimica e non al processo di densificazione.

Per lo svolgimento della prova viene utilizzata la medesima cella simmetrica usata per la caratterizzazione EIS. Per valutare la conducibilità elettronica si impone alla cella una differenza di potenziale costante pari a 2 V per un tempo di 10 minuti, viene valutata la variazione di corrente misurata in funzione del tempo. Quest'ulteriore analisi viene svolta in modo da assicurarsi che l'elettrolita conduca unicamente ioni e che il passaggio di elettroni attraverso questo sia trascurabile.

4. Risultati e discussione

4.1. Caratterizzazione della composizione LAMGP-B

La prima parte del presente lavoro è stata focalizzata sullo studio del sistema LAMGP-B in forma di bulk, per valutare le proprietà della composizione proposta (paragrafo 2.4) e validarne l'applicazione come nuovo elettrolita per batterie a ioni di litio. I risultati ottenuti saranno tenuti come riferimento anche per la seconda parte del lavoro, incentrata invece sulla densificazione tramite sinterizzazione di polveri dello stesso materiale, dopo esser stato sottoposto a diversi tempi di macinazione.

Il materiale bulk ottenuto tramite colata secondo quanto descritto nel paragrafo 3, è stato caratterizzato termicamente tramite DSC. In questo modo vengono ricavate le temperature caratteristiche, in particolare quella di transizione vetrosa (T_g) e quella di cristallizzazione (T_p), e decidere il trattamento termico a cui sottoporlo. In Figura 4.1 è riportata la curva ottenuta dall'analisi, il grafico rappresentato è limitato tra 300 e 800 °C in quanto range di interesse per il successivo trattamento termico.

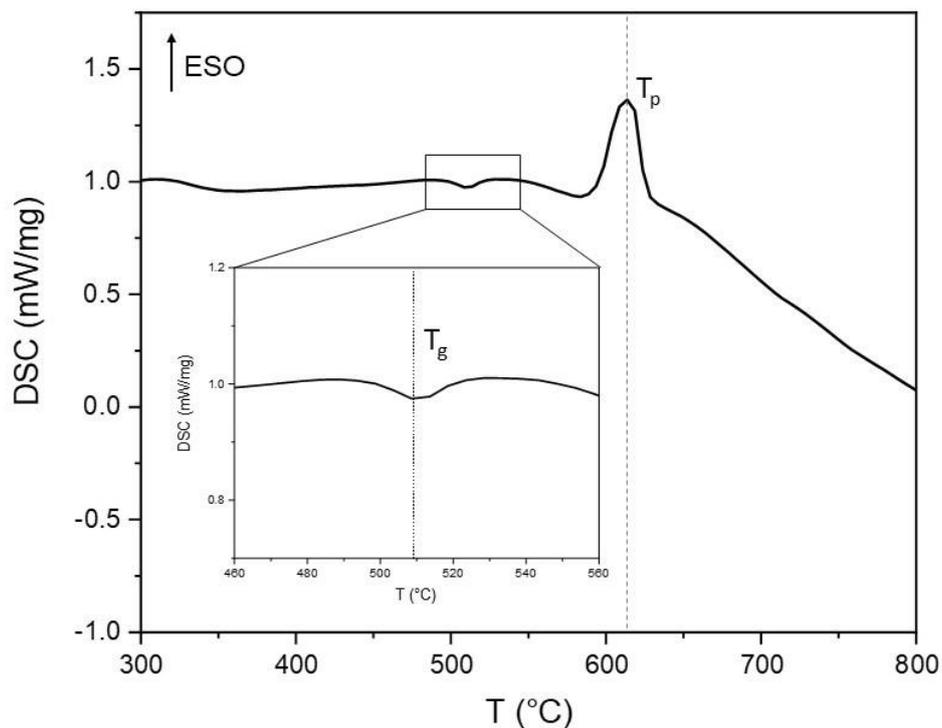


Figura 4.1 Analisi DSC sul campione LAMGP-B bulk. All'interno è presente uno zoom per mettere in evidenza la temperatura di transizione vetrosa.

In accordo con gli studi precedenti riportati in letteratura [32] infatti, per temperature di trattamento superiori ai 700/750 °C si osserva la formazione di fasi secondarie non conduttive, e pertanto indesiderate.

Di conseguenza, non sono state prese in considerazione temperature eccessivamente superiori per lo studio del comportamento termico del materiale. In Figura 4.1 è stato inserito un ingrandimento a temperature prossime alla transizione vetrosa per mettere in evidenza tale fenomeno, altrimenti poco visibile.

La prima informazione che si ricava dall'analisi è che il vetro mostra una T_g pari a 513 °C. La caratterizzazione è stata svolta sul materiale ottenuto con la prima colata il quale è stato macinato per ottenere le polveri. Nota la T_g è possibile individuare anche la temperatura per il trattamento di ricottura che svolto subito dopo la colata. Il trattamento di ricottura è stato condotto a 490 °C, circa 20 °C inferiore rispetto alla T_g , per 3 ore.

Questo risultato permette di determinare la temperatura a cui svolgere il trattamento di nucleazione del vetro bulk. Nel caso in questione, pertanto, questo primo step del trattamento di devetrificazione del materiale bulk è stato condotto a 535 °C per 1 ora.

Dall'analisi DSC si ricava anche la temperatura di cristallizzazione T_p che, come mostrato in Figura 4.1, è pari a 615 °C. Sulla base di questa evidenza, il trattamento di devetrificazione è stato condotto a 750 °C per un tempo di mantenimento di 12 ore, in modo da consentire sia la cristallizzazione sia la crescita dei grani cristallini. La rampa termica utilizzata è di 5 °C/min. L'obiettivo è quello di poter avere la cristallizzazione completa del materiale bulk, diventando di fatto più un materiale ceramico che vetroceramico e, per effetto della temperatura molto maggiore rispetto a quella di cristallizzazione e il lungo tempo di mantenimento, cercare di ottenere i grani cristallini della dimensione maggiore possibile, senza incorrere allo stesso tempo nella formazione di fasi secondarie.

Complessivamente, il trattamento termico di devetrificazione è stato svolto impostando una rampa di temperatura di 5 °C/min, una prima sosta termica di 1 ora a 535 °C per la nucleazione e successivamente a 750 °C per 12 ore.

Al fine di valutare l'effettiva cristallizzazione del sistema vetroso a seguito del trattamento termico sopra definito, il materiale dopo ricottura e il materiale dopo devetrificazione è stato analizzato tramite diffrazione di raggi X. I rispettivi spettri sono riportati in Figura 4.2.

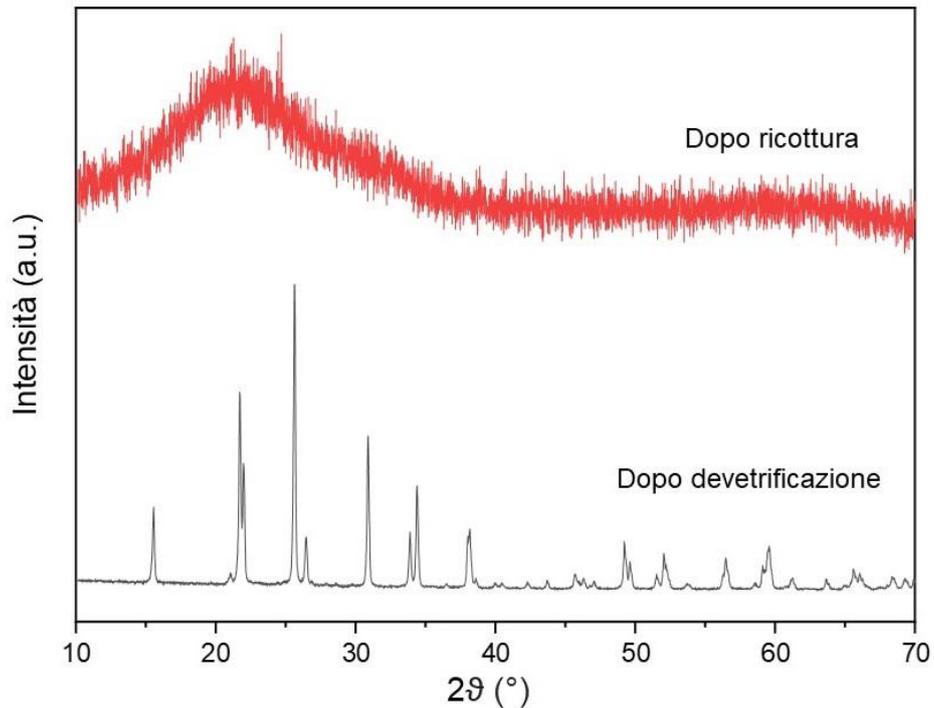


Figura 4.2 Spettri XRD del campione LAMGP-B bulk dopo il trattamento di ricottura (curva rossa) e dopo il trattamento di devetrificazione (curva nera).

Come mostrato in Figura 4.2 dopo il primo trattamento di annealing il materiale sia ancora completamente amorfo, avendo restituito l'alone tipico dei sistemi vetrosi. È possibile, quindi, affermare che la devetrificazione avviene completamente durante il secondo trattamento, come dimostrato dalla comparsa di picchi nello spettro relativo al campione trattato termicamente.

Si può inoltre notare che, dal momento che la curva presenta picchi molto stretti e definiti senza alcun alone amorfo residuo, il trattamento così svolto porta alla cristallizzazione pressoché completa del sistema in esame, a meno di B_2O_3 , ossido amorfo presente però in quantità molto contenuta (0.5% wt).

L'analisi dettagliata dei picchi e quindi delle fasi cristalline presenti nel sistema verrà riportata nella sezione 4.2, per confronto con i campioni sottoposti a sinterizzazione. Dallo spettro dopo il trattamento di devetrificazione presente in Figura 4.2, tramite l'equazione di Scherrer (Equazione 8), è possibile approssimare la dimensione dei domini cristallini L basandosi sulla larghezza e la posizione del picco principale. I risultati sono riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Risultati equazione di Scherrer su LAMGP-B bulk.

Posizione 2θ (°)	FWHM (°)	L (nm)	Incertezza (nm)
25.4689	0.1407	60.9969	± 0.0144

Successivamente il campione bulk è stato caratterizzato elettrochimicamente per valutarne le proprietà. In Figura 4.3 sono riportate le conducibilità ioniche ricavate, secondo l'Equazione 9 in paragrafo 3.3, a partire dalle resistenze estrapolate dal plot di Nyquist, a seguito delle misure spettroscopiche di impedenza elettrochimica EIS effettuate.

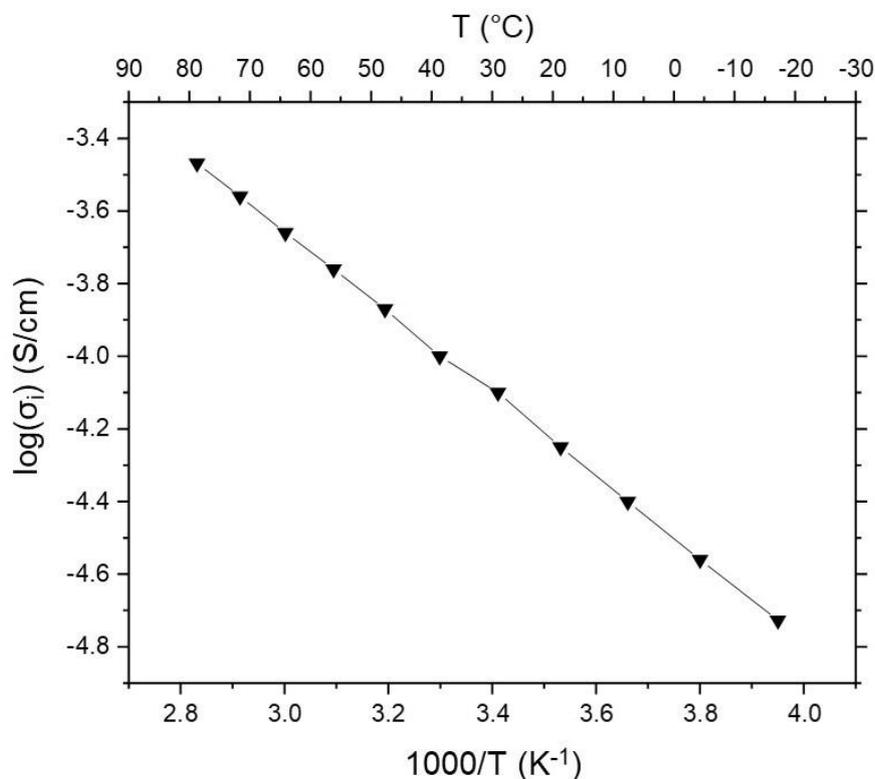


Figura 4.3 Risultati analisi EIS del campione di LAMGP-B bulk.

I valori di conducibilità ionica in funzione della temperatura seguono un andamento tipo Arrhenius la cui equazione è:

$$\sigma_i = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

dove σ_i è la conducibilità ionica in S/cm, A è un fattore pre-esponenziale pari a 1, R è la costante universale dei gas (8,314 J/mol·K), T è la temperatura in K ed E_a è l'energia di attivazione in (J/mol). In questo caso, E_a indica l'energia necessaria per far sì che i meccanismi di conduzione degli ioni di litio, descritti nel capitolo 2, si attivino. Ottenere valori di energia di attivazione ridotti implica una maggiore facilità di attivazione del meccanismo.

Noti i valori di conducibilità ionica a diverse temperature (nel range da -20 a 80 °C secondo quanto definito nel paragrafo 3.3), tramite l'Equazione 11 è possibile ricavare l'energia di attivazione, corrispondente alla pendenza della curva riportata in Figura 4.3. In tabella 4.2 sono riportati i risultati della prova EIS in termini di conducibilità ed energia di attivazione.

Tabella 4.2 Valori di energia di attivazione e conducibilità ionica del campione di LAMGP-B bulk a -10 °C e 30 °C.

σ_i a -10 °C (S/cm)	σ_i a 30 °C (S/cm)	E_a (kJ/mol)
$2.71 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$	29.9932

La prova EIS per la composizione in esame mostra come a 30 °C si ottenga una conducibilità pari a $1.05 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Questo valore è in linea con i risultati riportati da Fu J. [55] dove si mostra come il sistema LAGP ($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $x=0.6$) abbia una conducibilità di $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente.

Confrontando l'energia di attivazione del sistema LAMGP-B con quello LAGP si osserva una diminuzione, circa 30 kJ/mol contro i 35 kJ/mol riportati per LAGP [55]. Questo potrebbe essere indice del fatto che l'inserimento del magnesio all'interno della struttura cristallina [56] e il conseguente allargamento dei canali effettivamente faciliti il movimento degli ioni di litio.

Per quanto riguarda la prova di stabilità catodica che è stata eseguita, in Figura 4.4 sono riportati i primi due dei cinque cicli eseguiti.

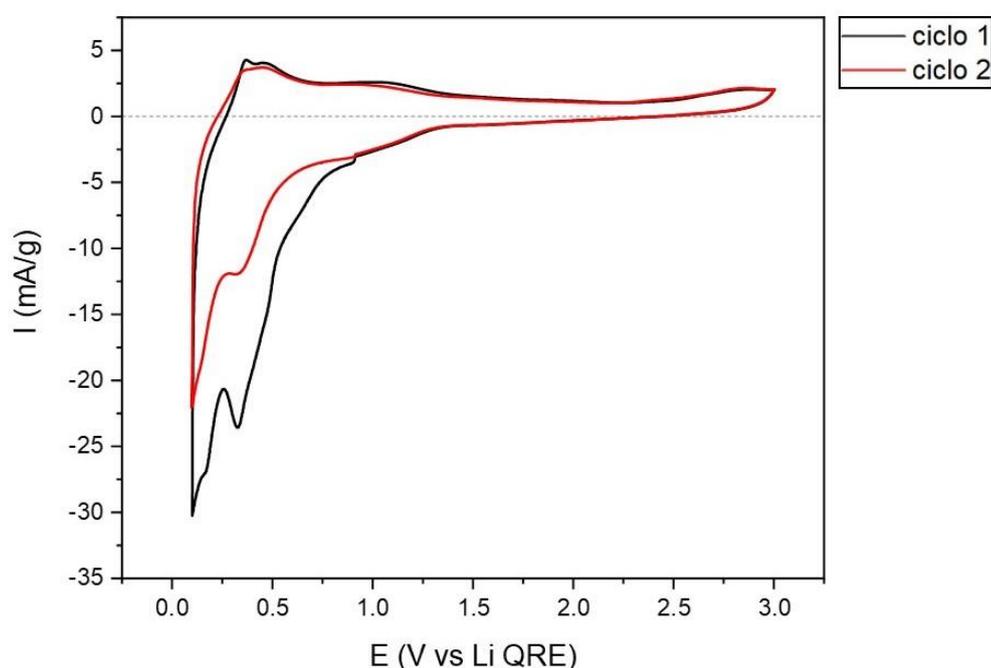


Figura 4.4 Risultati della finestra di stabilità catodica per LAMGP-B bulk.

Il picco presente in Figura 4.4, centrato a 0.33 V, è associabile a una reazione redox reversibile in quanto si può notare, circa nella medesima posizione, il corrispettivo picco con correnti positive. Si esclude che il fenomeno sia legato a reazioni associabili al carbone presente nella formulazione dell'elettrodo in quanto una situazione simile viene presentata anche nel lavoro di Zallocco V. M. et al. [56] in cui viene analizzata la stabilità elettrochimica del sistema LAGP. All'interno dello studio viene mostrato come l'inizio della reazione sia a 1.7 V, mentre in questo caso l'inizio della reazione è a 1.3 V rappresentando complessivamente un aumento della stabilità catodica rispetto alla composizione LAGP di base. Il processo che è plausibile avvenga, in accordo con quanto riportato da Chung H. et al. per la composizione LAGP, è l'inizio della riduzione a 1.3 V del Ge^{4+} contenuto all'interno dell'elettrodo di (LAMGP-B+C)/Cu a Ge^{2+} causando una modifica della stechiometria della composizione [57]. A potenziali inferiori a 1.3 V il germanio potrebbe ridursi ulteriormente portando alla formazione di altri composti contenuti come Ge, GeO_2 o leghe Li-Ge [58].

In fine, è stata svolta la prova di conducibilità elettronica, per assicurarsi che il materiale in oggetto sia isolante elettricamente e solo conduttore ionico. La prova è stata eseguita subito dopo la misura di impedenza, all'interno della medesima cella. Il risultato che si ottiene è il valore della corrente che fluisce attraverso il materiale in funzione del tempo, noto questo si ricava il valore della conducibilità tramite l'Equazione 10.

$$\sigma_e = \frac{i}{E} \cdot \frac{t}{A} \quad (10)$$

dove σ_e è la conducibilità elettronica in S/cm, i è la corrente in A, E è il potenziale applicato (pari a 2 V), t è lo spessore del campione in cm e A è l'area del campione in cm^2 . Tramite l'Equazione 12 è possibile valutare come varia la conducibilità in funzione del tempo come mostrato in Figura 4.5 (a).

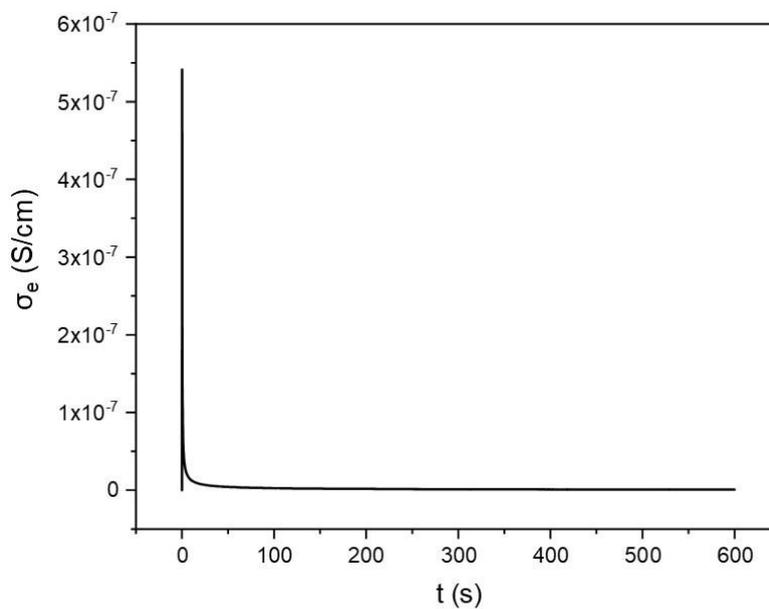


Figura 4.5 Conducibilità elettronica in funzione del tempo per LAMGP-B bulk.

I risultati mostrano un valore di conducibilità elettronica pressoché costante, pari a $1.05 \cdot 10^{-9}$ S/cm, che può essere considerato trascurabile. Il picco registrato a inizio prova è stato riportato in un ingrandimento in Figura 4.6.

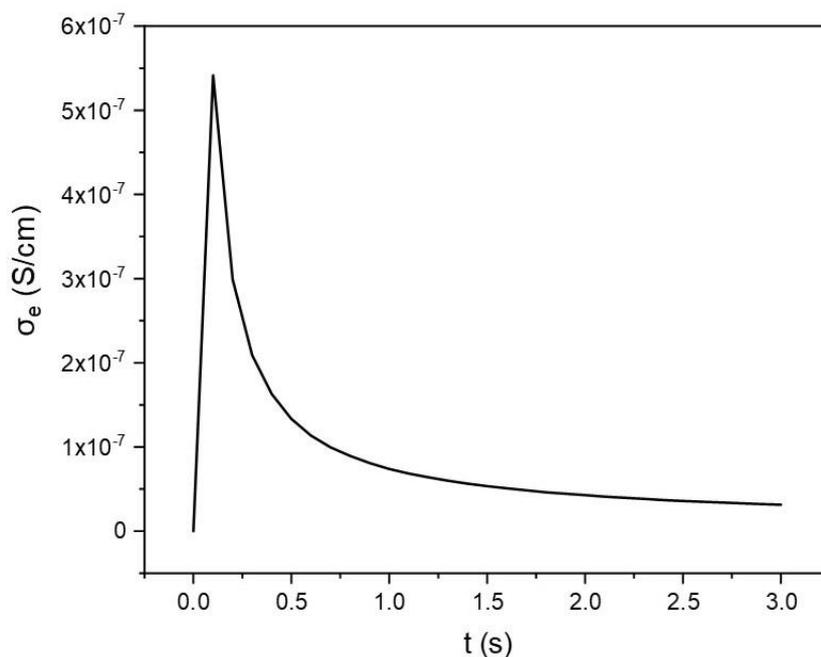


Figura 4.6 Conducibilità elettronica LAMGP-B: zoom del picco a inizio prova.

Il picco di conducibilità elettronica si raggiunge dopo un tempo pari a 0.1 s di prova, il relativo valore di conducibilità è pari a $5.41 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Si tratta di un valore molto basso e non è indice di un passaggio di corrente significativo a inizio prova. Inoltre, come è possibile vedere dalla Figura 4.6 dopo 3 secondi di prova si raggiunge il valore di conducibilità costante sopra descritto. La presenza di questo picco è presumibilmente legata al fatto che, durante la prova EIS svolta prima, si applica un potenziale alternato che porta ad un accumulo di carica all'interfaccia elettrodo-elettrolita, durante la prova di conducibilità elettronica, viene applicato un potenziale costante, e si ha la scarica della carica precedentemente accumulata.

A valle della caratterizzazione elettrochimica condotta sul sistema sviluppato, è stata inoltre effettuata una valutazione morfologica del materiale al fine di verificare l'effetto dell'ossido di boro amorfo, che fonde a 450 °C durante il trattamento termico, sulla coesione tra grani cristallini, rispetto ad un riferimento di LAMGP non addizionato con boro.

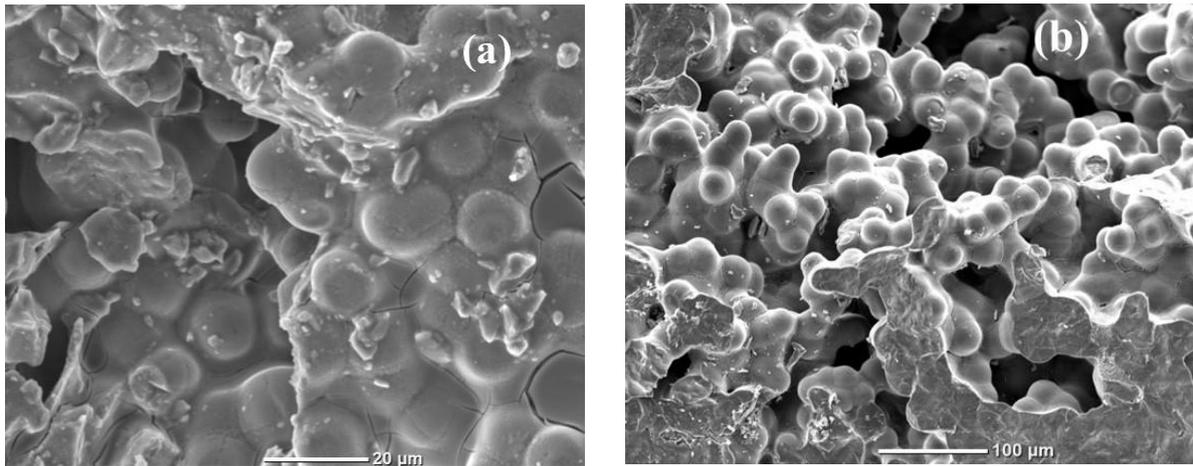


Figura 4.7 Immagini SEM con elettroni secondari di superfici di frattura (a) LAMGP-B e (b) LAMGP.

Come si vede dalle immagini il campione, in cui è stato inserito l'ossido di boro, presenta una migliore coesione dei grani rispetto alla composizione senza. Questa fase amorfa rimane tra un grano e l'altro rendendo, a livello morfologico, il materiale più omogeneo.

In conclusione la composizione LAMGP-B presenta una conducibilità ionica a 30 °C paragonabile con quella della composizione di base LAGP. L'aggiunta di magnesio all'interno della composizione ha come possibile effetto quello di far abbassare l'energia di attivazione, mentre l'ossido di boro comporta una migliore coesione dei grani come precedentemente verificato [43]. Per le caratteristiche elettrochimiche che sono state analizzate la composizione in esame presenta interessanti caratteristiche per l'applicazione come elettrolita allo stato solido [56].

4.2. Studio della densificazione delle polveri di LAMGP-B

Nella seguente sezione, in vista dell'uso della tecnologia di sinterizzazione veloce ad alta temperatura UHS, vengono presentati i risultati relativi allo studio dell'influenza della macinazione sulla densificazione del materiale. Il vetro è stato macinato all'interno della giara descritta nella sezione 3, si considerano tre diversi tempi di macinazione: 2 ore, 4 ore e 6, ore a seguito delle quali le polveri sono state setacciate ad una taglia $\leq 25 \mu\text{m}$. Ci si aspetta quindi che la diversa densificazione dei pellet sia dovuta ad una diversa distribuzione granulometrica di partenza delle polveri.

Come per la caratterizzazione del bulk, anche per le polveri come prima cosa viene eseguita la caratterizzazione termica per poter identificare il trattamento termico più adeguato. A tale scopo per ogni tempo di macinazione vengono eseguite due diverse caratterizzazioni: DSC ed HSM. In Figura 4.8 sono riportati i tre grafici relativi ai 3 diversi tempi di macinazione in cui viene riportata la sovrapposizione delle curve ottenute delle due caratterizzazioni termiche. In questo modo è possibile visualizzare contemporaneamente il fenomeno della cristallizzazione e della sinterizzazione per poter comprendere come si susseguono all'aumentare della temperatura.

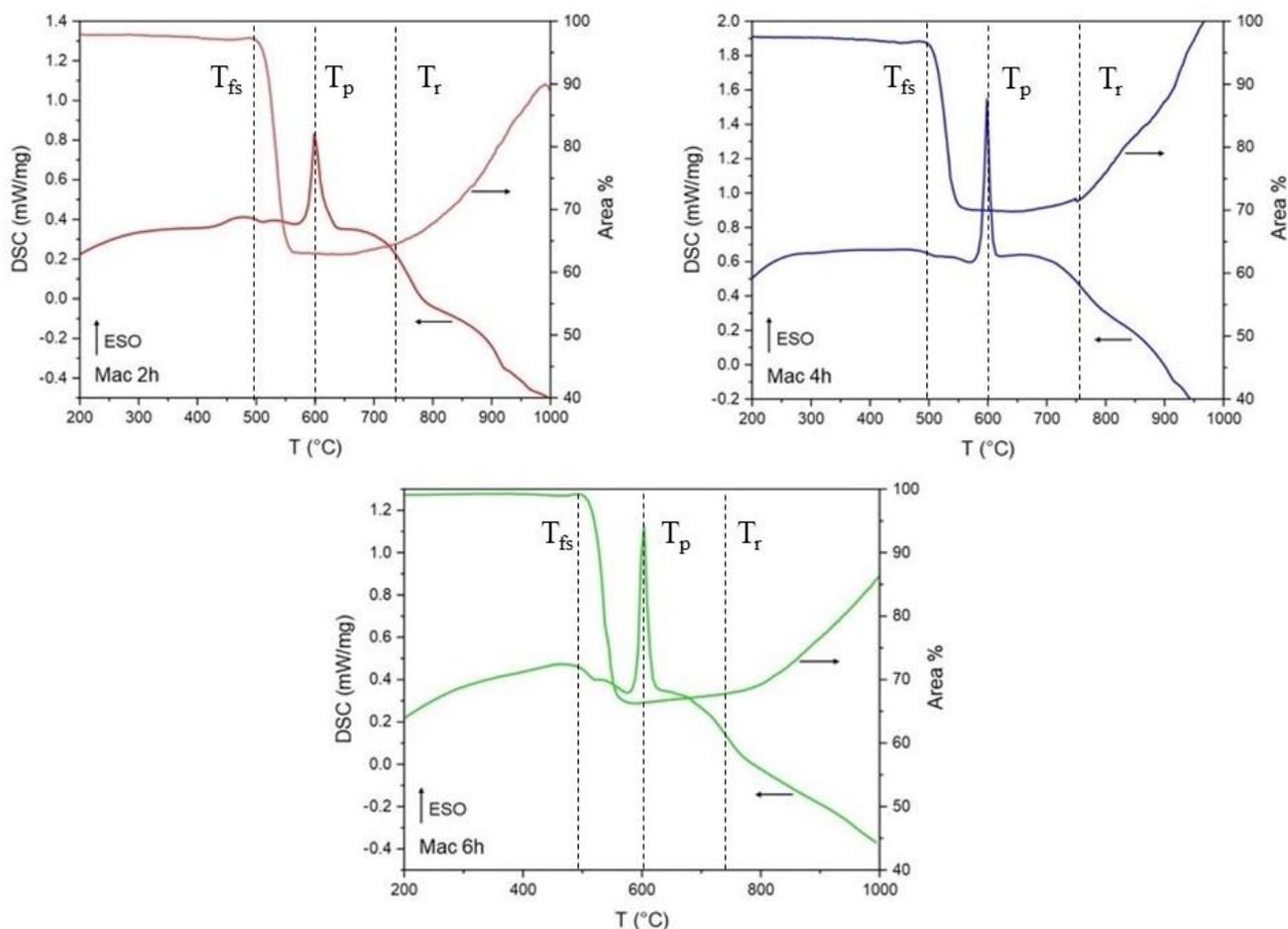


Figura 4.8 Sovrapposizione curve HSM e DSC: macinato 2 ore (curva rossa), macinato 4 ore (curva blu) e macinato 6 ore (curva verde).

In Tabella 4.3 sono riportati i valori significativi che si possono evincere dalla caratterizzazione termica che è stata svolta, in particolare per quanto riguarda l'analisi tramite microscopio riscaldante, al fine di determinare il trattamento termico da eseguire.

Tabella 4.3 Risultati prove HSM e DSC sulle polveri di LAMGP-B.

	Inizio sinterizzazione (T_{fs})	Temperatura di massimo ritiro	Temperatura di rigonfiamento (T_r)
Macinato 2h	493 °C	563 °C	743 °C
Macinato 4h	492 °C	555 °C	770 °C
Macinato 6h	494 °C	572 °C	768 °C

Il primo dato significativo che si può ricavare dai grafici in Figura 4.8 è che il picco di cristallizzazione è posizionato, in termini di temperatura, dopo il raggiungimento della temperatura di massimo ritiro. Ciò significa che durante il trattamento di sintercristallizzazione si ha prima la sinterizzazione e poi la formazione della fase cristallina, se fosse il contrario si otterrebbe una minore densificazione.

Per poter massimizzare la densificazione del sistema è anche importate che la temperatura di trattamento non sia superiore rispetto alla temperatura di rigonfiamento, che viene riportata in Tabella 4.3 per ogni tempo di macinazione. La temperatura di rigonfiamento è fissata considerando un aumento del 2% dell'area rispetto al minimo del plateau di sinterizzazione.

Sulla base di questi risultati vengono decisi i trattamenti termici da eseguire sui pellet per poi poter eseguire la caratterizzazione ai raggi X e quella elettrochimica di impedenza. Dato che le polveri macinate 2 ore vanno incontro a rigonfiamento per temperature superiori ai 740 °C, si è deciso di svolgere il trattamento termico per queste polveri a 700 °C con un mantenimento di 12 ore, impostando una rampa di salita e discesa di 5 °C/min. Per quanto riguarda i materiali macinati 4 e 6 ore, la temperatura di rigonfiamento ad essi associata è superiore ai 750 °C, temperatura di trattamento del materiale bulk, ovvero rispettivamente 770 °C e 768 °C. Per questo motivo si è scelto di eseguire due distinti trattamenti per questi pellet: uno a 750 °C con un mantenimento di 12 ore (gradiente di 5 °C/min) come per il materiale bulk, l'altro, invece, viene svolto a 700 °C per 12 ore con velocità di riscaldamento e raffreddamento di 5 °C/min, al pari di quello fatto per le polveri di macinate 2 ore. Dal momento che i due trattamenti differiscono unicamente per la temperatura di mantenimento, è possibile andare ad evidenziare, se presente, la diversa taglia dei grani della fase cristallina in quanto trattando a temperatura maggiore ci si aspetta una maggiore crescita del grano.

Dopo il trattamento termico e l'ottenimento dei pellet è stata svolta l'analisi EIS in una cella simmetrica al pari di quanto fatto per il materiale bulk. In Figura 4.9 sono riportati i risultati a confronto con il campione bulk precedentemente presentato.

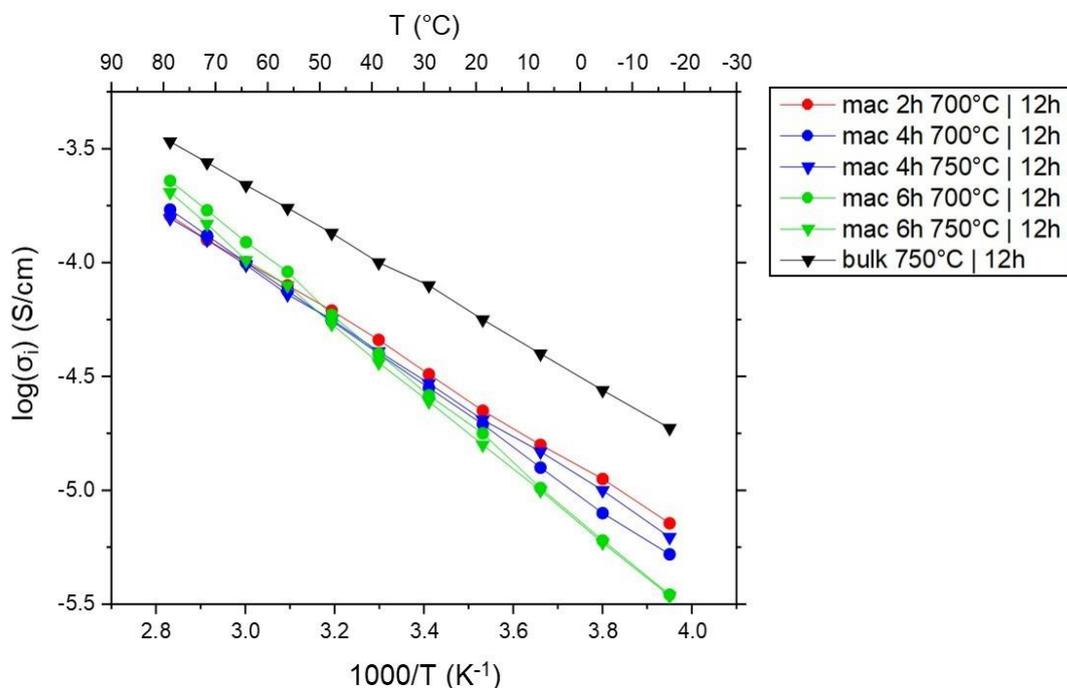


Figura 4.9 Risultati prova EIS di LAMGP-B pellet con diversi tempi di macinazione rispetto al campione LAMGP-B bulk.

In Tabella 4.4 sono riassunti i risultati della prova EIS per i pellet in termini di conducibilità ionica ed energia di attivazione, al pari di quanto fatto per il materiale bulk.

Tabella 4.4 Valori di energia di attivazione e conducibilità ionica dei pellet di LAMGP-B bulk a -10 °C e 30 °C.

	σ_i a -10 °C (S/cm)	σ_i a 30 °C (S/cm)	E_a (kJ/mol)
Macinato 2h 700 °C 12 h	$1.12 \cdot 10^{-5}$	$4.57 \cdot 10^{-5}$	30.47
Macinato 4h 700 °C 12 h	$7.94 \cdot 10^{-6}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	31.08
Macinato 4h 750 °C 12 h	$1.00 \cdot 10^{-5}$	$4.07 \cdot 10^{-5}$	30.37
Macinato 6h 700 °C 12 h	$6.03 \cdot 10^{-6}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	32.22
Macinato 6h 750 °C 12 h	$5.89 \cdot 10^{-6}$	$3.63 \cdot 10^{-5}$	32.12

Come evidenziato dai risultati riportati in Tabella 4.4 il valore della conducibilità ionica a 30 °C non presenta differenze significative in funzione del tempo di macinazione. Le ragioni di questo verranno investigate nel capitolo successivo tramite una caratterizzazione completa dei campioni. Con i pellet ottenuti tramite il processo di sintercristallizzazione precedentemente descritto si ottiene una conducibilità ionica media di $4.05 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Per quanto riguarda l'energia di attivazione, ricavata valutando la pendenza della retta, non si notano sostanziali differenze confrontando i diversi pellet. Il valore medio che si ottiene è di 31.25 kJ/mol, dal grafico in Figura 4.9 la pendenza, e di conseguenza E_a , dei pellet ottenuti con polveri macinate 6 ore sembra essere significativamente maggiore. Come riportato in Tabella 4.4 questi sono effettivamente maggiori, pari a 32 kJ/mol, ma la differenza rispetto agli altri pellet è contenuta. La maggiore pendenza di queste due rette nel grafico in Figura 4.9 è unicamente legata alla scala scelta per il grafico.

Quello che si nota dal confronto tra la conducibilità ioniche dei pellet macinati per lo stesso tempo ma trattati a diversa temperatura, è che l'aumento della temperatura di trattamento non comporta un significativo miglioramento dei valori di conducibilità ionica. Le ragioni che si possono identificare sono diverse: la prima è che la temperatura di sinterizzazione, che cambia di 50 °C tra un trattamento e l'altro, non sia sufficiente per poter osservare una diversa dimensione del grano tra i due pellet. Inoltre, è possibile che dato il lungo tempo di trattamento il grano cresca fino a una dimensione massima e che nonostante le variazioni di temperatura non sia fisicamente possibile l'ulteriore crescita della taglia.

Questo effetto potrebbe essere valutato usando tempi minori di trattamento, in letteratura il trattamento sono riportati trattamenti anche della durata di 3 ore [55], per poter osservare una diversa crescita del grano in funzione della temperatura. Un'ulteriore motivazione potrebbe essere che il fattore limitante alla conducibilità non sia il bordo di grano ma la porosità.

Dato che presentano sostanzialmente le stesse caratteristiche i risultati che verranno presentati faranno riferimento unicamente ai pellet trattati a 700 °C per 12 ore. A questo punto, visti i risultati ottenuti dalla caratterizzazione elettrochimica dei pellet risulta necessario comprendere due aspetti: le motivazioni della differenza significativa di conducibilità rispetto al materiale bulk e il motivo di una conducibilità così simile tra i vari pellet.

4.2.1. Confronto tra bulk e pellet di LAMGP-B

Le differenze tra i pellet e il bulk possono essere causate da due diversi fattori: innanzi tutto la densificazione, trattandosi di materiali sinterizzati, ma anche la possibile presenza di un maggior contenuto di fasi secondarie [45].

Per quanto riguarda l'analisi delle seconde fasi, in Figura 4.10 sono riportati gli spettri ottenuti dall'analisi dei pellet e del bulk.

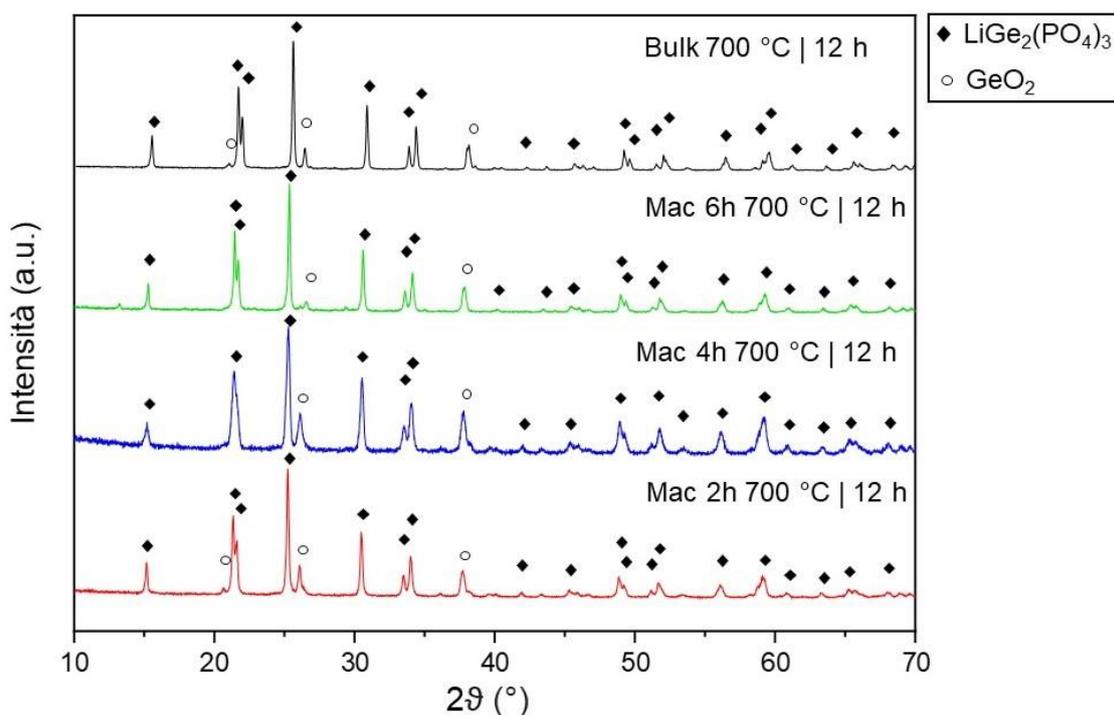


Figura 4.10 Spettri XRD di LAMGP-B bulk (curva nera), macinato 6 ore (curva verde), macinato 4 ore (curva blu) e macinato 2 ore (curva rossa).

Come evidenziato per il campione bulk, anche per i pellet si osserva la completa cristallizzazione dei campioni.

La fase principale che viene rilevata dall'analisi è $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (ref: 01-080-1924) avente struttura cristallina romboedrica (gruppo spaziale R-3c) ed è responsabile della conduzione all'interno del materiale.

Tramite l'equazione di Scherrer (Equazione 8) si ottiene che la dimensione media della fase cristallina è 55.85 ± 0.143 nm, in linea con i risultati ottenuti con il campione bulk.

La posizione dei picchi riportata nella scheda di riferimento non ha una perfetta corrispondenza con le posizioni dei picchi, attribuiti a questa fase, sullo spettro ottenuto. Lo shift è dovuto all'inserimento di alluminio e magnesio in soluzione solida nel reticolo di LGP. I due elementi, avendo un raggio ionico maggiore rispetto a quello del germanio come descritto in precedenza, fanno sì che cambi il parametro di cella.

Lo spettro evidenzia anche la presenza di una fase secondaria, per la quale sono possibili due alternative: GeO_2 (ref: 00-001-0617) o AlPO_4 (ref 00-011-0500). La determinazione della fase secondaria risulta essere più complessa in quanto le due possibili fasi hanno diversi picchi in comune ed inoltre corrispondenti a quelli della fase principale. Quindi per essere sicuri di quale fase sia presente è stata eseguita un'analisi EDS sulla superficie di rottura del pellet macinato 2 ore, a titolo rappresentativo anche degli altri due pellet, dal momento che presentano i medesimi picchi. In Figura 4.11 è mostrata (a) l'immagine ad elettroni back-scattered, che mette in luce le differenze composizionali, con l'indicazione (+) delle zone in cui è stata eseguita l'analisi e (b) l'immagine ad elettroni secondari della stessa zona, che ne evidenzia la morfologia superficiale.

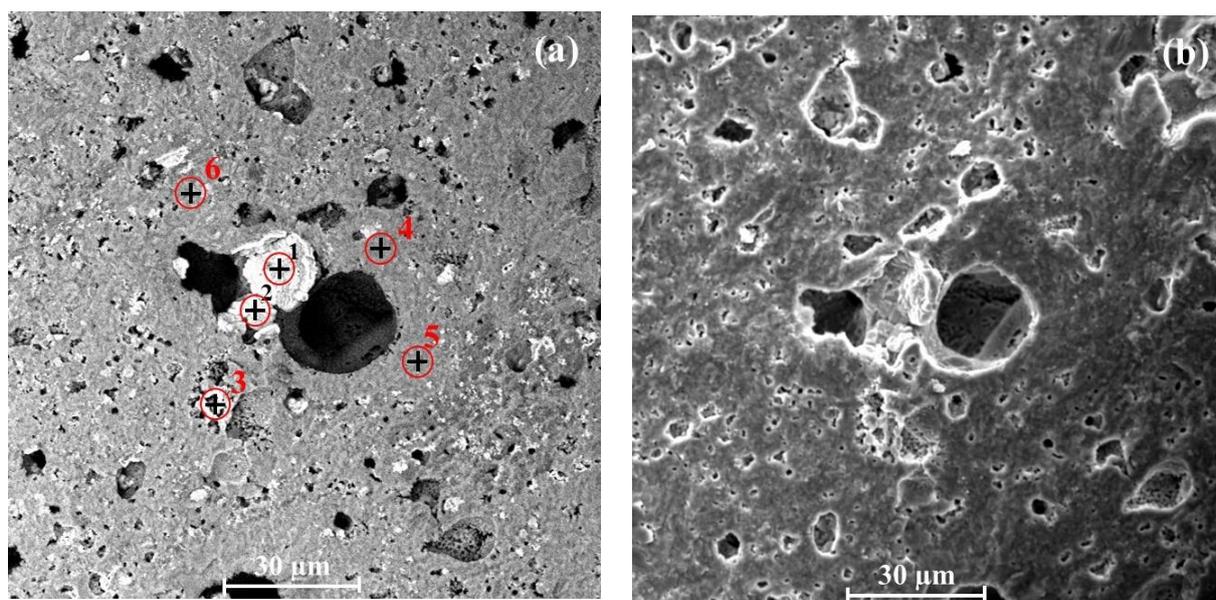


Figura 4.11 Immagini SEM pellet macinato 2 ore (a) BSE con punti di analisi EDS (b) SE morfologia della superficie di frattura.

Le zone in cui viene svolta l'analisi sono state scelte sulla base dell'immagine tramite elettroni back-scattered, Figura 4.11 (a), che mostra la presenza di due fasi distinte (zone chiare e zone scure). In queste due zone è stata eseguita l'analisi EDS per poter individuare la composizione delle fasi; i risultati sono riportati in Tabella 4.5. Per ogni fase sono stati scelti 3 diversi punti, in modo da valutare la percentuale atomica media e confrontarla con i risultati XRD, per discriminare GeO_2 da AlPO_4 .

Tabella 4.5 Risultati analisi EDS in percentuale atomica.

	Fase 1 (zona chiara)				Fase 2 (zona scura)			
	1	2	3	Media	4	5	6	Media
O	53.03	61.41	61.71	58.72	63.85	57.75	61.66	61.09
Ge	41.97	34.53	28.55	35.02	21.38	24.70	23.07	23.05
P	5.00	4.01	6.86	5.29	9.77	12.17	10.01	10.65
Al	0.00	0.05	2.87	0.79	5.01	5.39	5.26	5.22
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-

Per valutare i risultati dell'analisi EDS bisogna tenere conto delle sue caratteristiche di analisi semiquantitativa e quindi del fatto che i valori trovati non rispecchiano gli esatti rapporti stechiometrici della composizione iniziale.

Inoltre il litio, essendo un elemento leggero, non viene rilevato dallo strumento; per quanto riguarda il magnesio, anche questo è classificabile come elemento leggero, ma è considerato rilevabile dallo strumento. In Tabella 4.5 non sono presenti le quantità legate a questo elemento in quanto la radiazione caratteristica dell'elemento, la transizione $K\alpha_1$, è circa corrispondente alla transizione $L\alpha_1$ caratteristica del germanio. Quando si include il magnesio nell'analisi vengono restituiti dei valori di non accettabili, analizzando lo spettro, riportato in Figura 4.12, non è presente un picco legato al magnesio ma si tratta del picco del germanio.

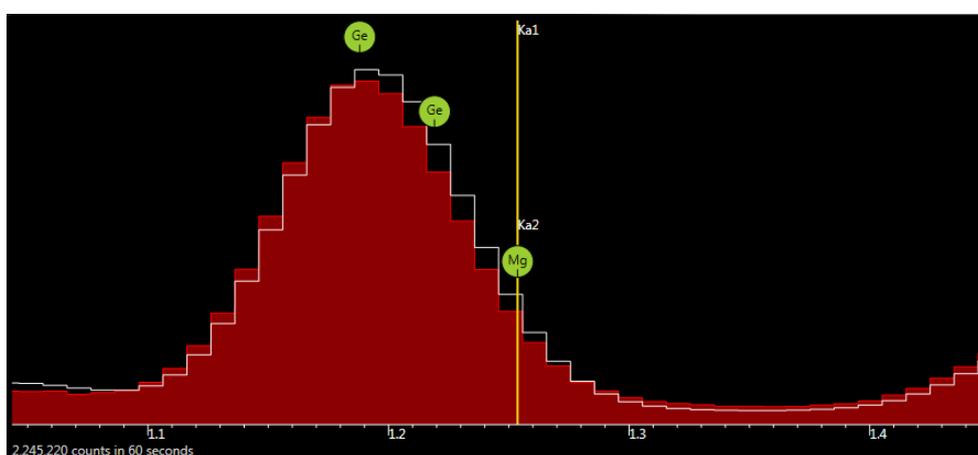


Figura 4.12 Spettro EDS zona di sovrapposizione tra Mg e Ge.

La fase scura, dati i risultati dell'analisi EDS sui punti 4, 5 e 6, corrisponde a $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, mentre la fase chiara è associata alla presenza di GeO_2 , permettendo così di confermare la presenza GeO_2 , anche per analisi XRD. È stata esclusa la presenza di AlPO_4 vista l'assenza di Al nell'analisi EDS nella fase 1.

Presenza di P all'interno delle zone di GeO_2 , seppur ridotta rispetto al suo contenuto nella fase principale, è comunque rilevabile, in quanto principale costituente del sistema LAMGP-B ed essendo l'interazione del fascio non limitata al punto selezionato per l'analisi. L'interazione è infatti, estesa anche in profondità all'interno del campione, interessando un volume tipicamente a forma di goccia e definito pertanto *goccia di interazione*. Questo fa sì che l'analisi restituisca valori di P non trascurabili, nonostante non sia presente in GeO_2 , fase secondaria ampiamente riportata in letteratura per i sistemi LAGP.

Dal confronto dell'analisi EDS e XRD è possibile concludere che la fase principale risulta essere $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ mentre la fase secondaria GeO_2 . Queste due fasi sono distinguibili in tutti i campioni analizzati, escludendo come causa della diversa conducibilità la presenza di ulteriori fasi secondarie.

L'analisi dell'intensità dei picchi della fase secondaria fornisce un'indicazione semi-quantitativa della fase secondaria presente. Nello studio del sistema LAGTP di Saffirio S. et al. [45], dal confronto tra il sistema bulk e i pellet si ha un evidente aumento di fase secondaria sui secondi, per cui essendo un sistema simile ci si potrebbe aspettare anche in questo caso un effetto simile. Qualitativamente, non sono osservabili differenze sostanziali tra bulk e pellet in Figura 4.10, non permettendo di attribuire la minor conducibilità dei pellet alla maggior presenza di fasi secondarie.

La causa dell'inferiore conducibilità va quindi ricercata nella densificazione dei pellet rispetto ai campioni bulk. In Figura 4.13 sono riportate le immagini, in elettroni secondari di superfici levigate dei pellet e del bulk.

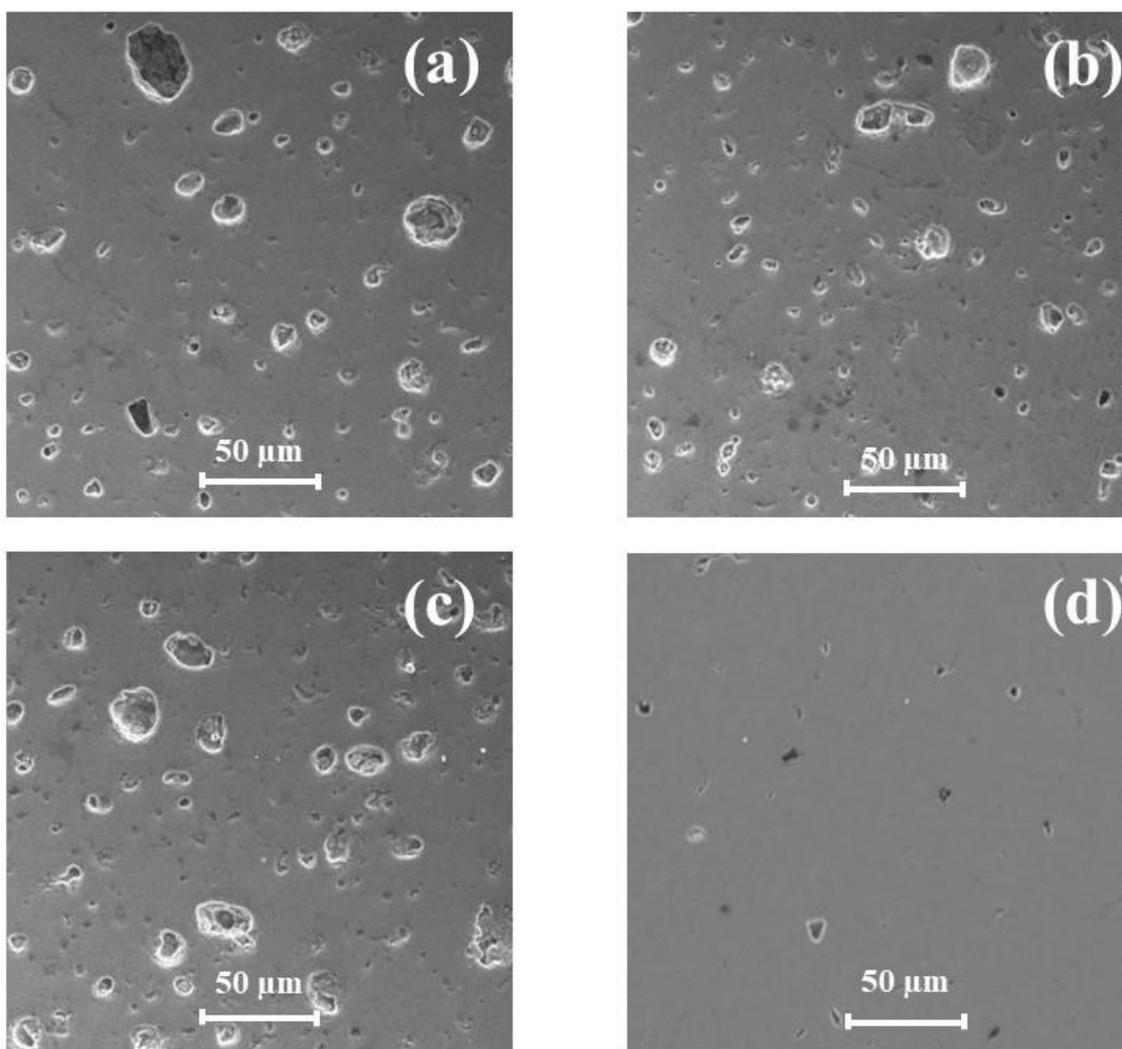


Figura 4.13 Immagini SEM in elettroni secondari di LAMGP-B (a) pellet macinato 2 ore, (b) pellet macinato 4 ore, (c) pellet macinato 6 ore e (d) bulk.

Dalle immagini SEM riportate in Figura 4.13, si nota come rispetto al campione bulk il pellet abbia delle notevoli differenze in termini di porosità residue dopo il trattamento termico. Il bulk presenta una minore quantità di porosità. I pellet, al contrario, sono caratterizzati da un maggior numero di pori ma di dimensione minore. Il fatto che sia presente una porosità di taglia minore è legato alla preparazione del verde ceramico: le polveri in quella fase non raggiungono una compattazione del 100% e durante il processo di sinterizzazione con la formazione dei colli e poi la fase di diffusione atomica non si riescono a chiudere tutti i pori formati durante la compattazione. In termini di conducibilità avere un numero di pori elevato, seppur di piccola dimensione costituisce un ostacolo molto maggiore alla diffusione degli ioni rispetto ad avere un numero di pori inferiore ma di taglia maggiore [45].

In conclusione, è possibile affermare che la possibile causa della ridotta conducibilità dei pellet rispetto al bulk sia legata alla porosità residua dopo il processo di sinterizzazione e non sia correlata alla diversa quantità o tipologia delle fasi cristalline presenti. Tutti i campioni presentano come fase principale $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ e GeO_2 come fase secondaria.

4.2.2. *Confronto tra pellet di LAMGP-B*

Infine, è necessario comprendere il motivo per cui, confrontando i pellet ottenuti da polveri di vetro macinati per diversi tempi si ottengano le medesime caratteristiche elettrochimiche senza alcuna differenza sostanziale.

Per prima cosa sono state analizzate le curve ottenute mediante l'analisi con microscopio riscaldante per poter valutare il differente ritiro dei primi campioni analizzati. In Tabella 4.6 sono riportati i valori di massimo ritiro ottenuti durante l'analisi dei campioni di polveri

Tabella 4.6 Massimo ritiro ottenuto con i primi campioni di polveri di LAMGP-B.

	Macinato 2 ore	Macinato 4 ore	Macinato 6 ore
Massimo ritiro	66.7%	68.3%	66.1%

Si può notare come sia presente una minima differenza tra un campione e l'altro anche se non come da aspettative. L'idea era infatti quella di ottenere una sempre maggiore frazione di polveri fini così da poter raggiungere una migliore compattazione del verde e, di conseguenza, una maggiore densificazione del sinterizzato all'aumentare del tempo di macinazione. In particolare, le polveri macinate 4 ore presentano una densificazione minore rispetto agli altri campioni. Per questo motivo, al fine di individuare le cause di questo comportamento inaspettato, per ogni campione sono state svolte altre due caratterizzazioni HSM nelle medesime condizioni di misura al fine di poter calcolare la curva media e il range di errore. In Figura 4.14 sono riportate le 3 curve medie ottenute e la barra di errore ricavata calcolando la deviazione standard dei valori nei plateaux e prima dell'inizio della sinterizzazione.

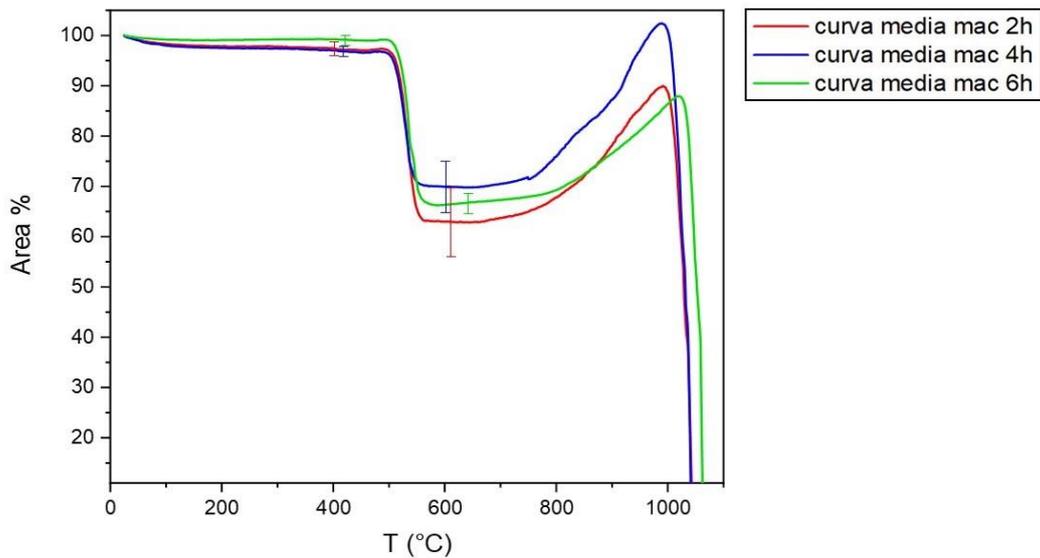


Figura 4.14 Sovrapposizione curve medie HSM on la relativa barra di errore.

I risultati mostrano come la temperatura di inizio ritiro rimanga la medesima indipendentemente dal tempo di macinazione. Quello che si è notato è che la deviazione standard dei valori è piuttosto ampia, si aggira in media attorno al 4%, e quindi il plateau di sinterizzazione di ogni curva rientra nel range di errore di un'altra curva. Questo significa che sostanzialmente è possibile considerare uguale la densificazione dei diversi campioni, macinati per tempi diversi, in quanto la differenza, in relazione alla deviazione standard, non è significativa.

Durante la misura il software identifica il profilo del campione e nel calcola l'area in funzione della temperatura. Il processo di sinterizzazione comporta delle deformazioni del campione ed è quindi possibile che il profilo identificato non sia perfettamente corrispondente con le reali dimensioni del campione, questo ha come effetto quello di ottenere dalla misura dei valori di ritiro maggiori o minori. Infatti, l'errore che si ottiene prima della sinterizzazione, in cui non avviene nessuna sostanziale deformazione nella forma del provino, è decisamente minore: dell'ordine dell'1%.

Le ragioni di questo fenomeno possono ascriversi al processo di macinazione eseguito. Come detto in precedenza la macinazione è stata eseguita in una giara di zirconia in cui era presente un'unica sfera di zirconia. Il volume della giara, il numero di sfere e la loro dimensione determinano un preciso rapporto di riduzione, ossia la massima riduzione di taglia che è possibile ottenere per un materiale che sia sottoposto a macinazione in quelle condizioni. Questo significa che, una volta raggiunta tale taglia, anche se il processo continua, non si ottengono variazioni nella sia granulometria.

Per poter valutare questo aspetto in Figura 4.15 sono riportate le immagini delle polveri dopo la macinazione, ottenute tramite SEM con elettroni.

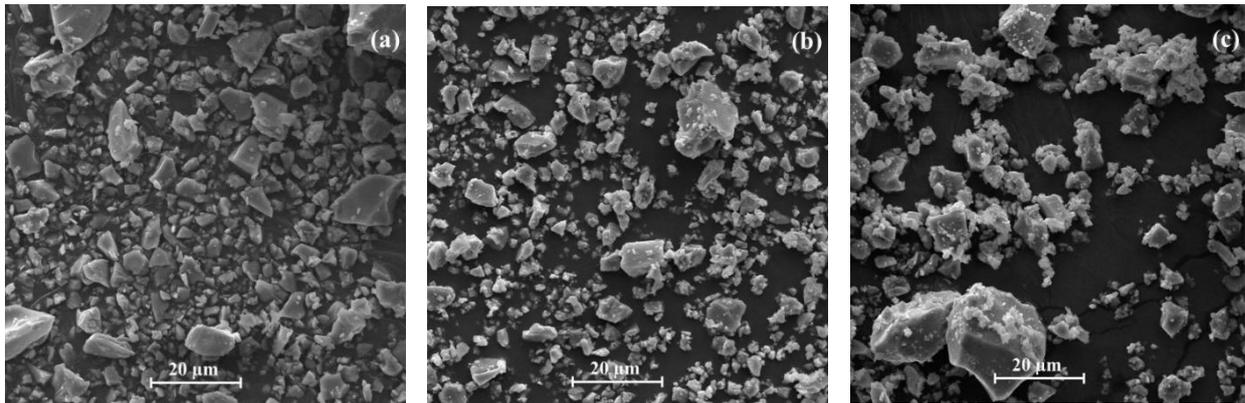


Figura 4.15 Immagini SEM in elettroni secondari di (a) polveri macinate 2 ore, (b) polveri macinate 4 ore e (c) polveri macinate 6 ore.

Dalle immagini SEM, si nota come la granulometria sia mista in ogni set di polveri e circa uguale anche in quantità. Per poter essere certi di questo sarebbe necessario svolgere un'analisi della granulometria tramite setacciatura con diverse taglie per poter separare in maniera efficiente.

Un'indicazione di come la macinazione non sia efficiente si può avere anche dalla caratterizzazione termica svolta tramite DSC. In Figura 4.16 sono riportate le curve per i pellet e per il bulk ottenuti dalla prova calorimetrica tra i 300 °C e gli 800 °C.

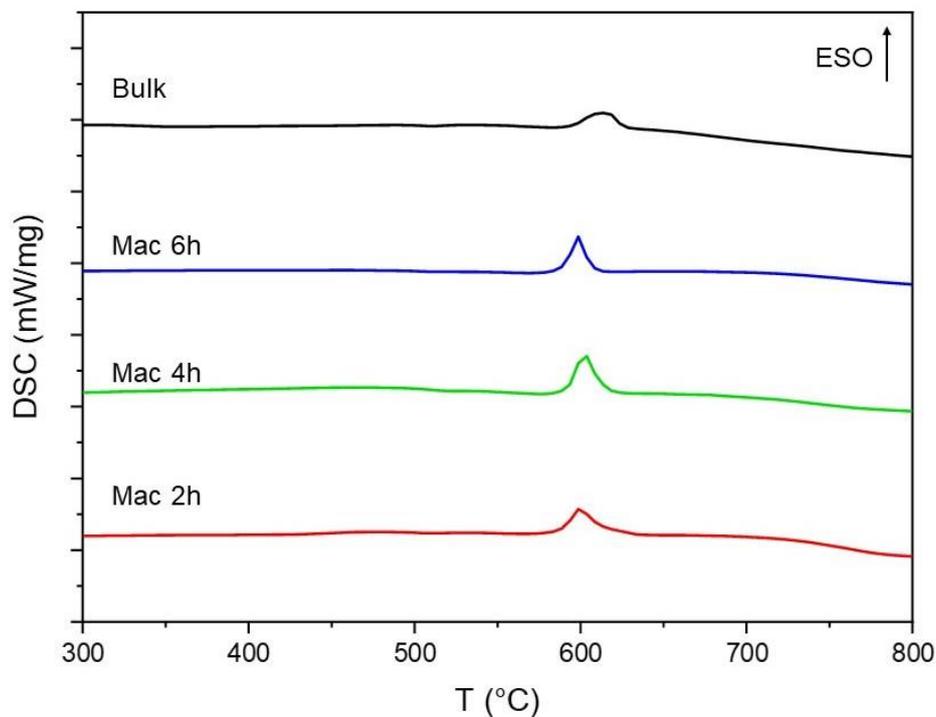


Figura 4.16 Confronto curve DSC di LAMGP-B per le polveri e il bulk.

Confrontando le diverse curve DSC riportate in Figura 4.16, si evince come la temperatura di cristallizzazione non cambi in modo importante con il tempo di macinazione.

Bisogna notare che, inoltre, non si notano differenze sostanziali nemmeno in termini rapporto altezza-larghezza del picco. Per il bulk il picco è allargato, in opposizione a quello che si nota per i pellet in cui il picco è stretto indice che la cristallizzazione avvenga ad un'unica temperatura. Questo potrebbe essere causato da due diversi fattori: la macinazione o il tipo di cristallizzazione.

Se si confronta la temperatura di picco dei campioni macinati, circa 600 °C, con quella del campione bulk, 615 °C, si nota come la macinazione abbia un'influenza nel passaggio da bulk a macinato. Questo potrebbe essere indice del fatto che la cristallizzazione sia un fenomeno, in questo caso, regolato dalla superficie e quindi con l'aumento della superficie ci si aspetta che il picco sia a temperature inferiori. Infatti, quando si passa da bulk a pellet il picco è anticipato, questo si può correlare all'aumento di superficie che si ottiene tramite la macinazione. Il fatto che confrontando i diversi pellet la posizione del picco resti sostanzialmente invariata avvalorata la tesi che prolungando il tempo di macinazione non si abbia una maggiore frazione di polveri fini, e quindi non si verifichi un aumento della superficie.

Questo potrebbe essere indice del fatto che la massima riduzione di taglia che è possibile ottenere con il macinatore usato sia raggiunta dopo 2 ore di macinazione. Infatti, per tempi maggiori di macinazione non si notano sostanziali differenze nel comportamento delle polveri riconducibili ad una diversa granulometria.

In conclusione, la causa del simile comportamento termico ed elettrochimico dei pellet ottenuti da polveri macinate per tempi diversi, è l'effetto della macinazione svolta che, dopo 2 ore, non porta a sostanziali differenze granulometriche tra i campioni. Per poter eseguire questo studio, in vista dell'applicazione con l'UHS, si rende necessario l'utilizzo di un macinatore che presenti un rapporto di riduzione maggiore rispetto a quello usato in questo lavoro.

5. Conclusioni

Il materiale oggetto di sviluppo e studio, di composizione $\text{Li}_{1.5}(\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_{0.1})\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 0.5%wt (LAMGP-B), ha mostrato interessanti caratteristiche, in particolare in termini di conducibilità ionica, per essere impiegato come elettrolita in sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia a ioni di litio a stato solido.

Il materiale vetroso è stato ottenuto tramite colata partendo dai precursori, carbonati ed ossidi a seconda dell'elemento, in rapporto stechiometrico. Successivamente, il materiale è stato sottoposto a due trattamenti termici: ricottura a 490 °C per 3 ore e devettrificazione a 750 °C per 12 ore. Durante il secondo trattamento, prima di raggiungere i 750 °C, è stata fatta una sosta termica di 1 ora a 535 °C per far avvenire la nucleazione.

La composizione sviluppata ha mostrato un'elevata stabilità elettrochimica in quanto la finestra di stabilità catodica risulta superiore rispetto alla composizione di riferimento LAGP la quale presenta l'inizio delle reazioni di redox a 1.7 V [56]. In termini di conducibilità ionica, i campioni bulk presentano una conducibilità, comparabile con quella del sistema di riferimento [55], pari a $1.05 \cdot 10^{-4}$ S/cm a 30 °C.

Rispetto alla composizione LAGP, in questo studio, è stata valutata l'influenza dell'aggiunta di magnesio e di ossido di boro. Il magnesio, avente raggio ionico maggiore rispetto a quello del litio e dell'alluminio, quando entra in soluzione solida nel reticolo cristallino favorisce l'allargamento dei canali di trasporto dello ione Li^+ . Questo effetto ha come conseguenza la diminuzione dell'energia di attivazione: si ottiene un valore di circa 30 kJ/mol per il campione bulk rispetto ai 35 kJ/mol del sistema LAGP [55]. L'ossido di boro, invece, non entra in soluzione solida ma resta come fase amorfa a bordo di grano. L'effetto che si ottiene è, di conseguenza, quello di aumentare la coesione tra un grano e l'altro così da diminuire l'elevata resistività legata alla diffusione degli ioni Li^+ a bordo di grano. Come risultato dall'analisi SEM, l'effetto risulta essere evidente confrontando la morfologia della superficie di frattura dei campioni LAMGP-B e LAMGP, com'era già stato riportato da Jadhav H. S. [43] in cui è descritta la medesima analisi sul sistema LAGP.

Successivamente è stata svolta un'indagine sull'effetto della macinazione sulla densificazione delle polveri per ottenere i campioni sinterizzati. Sono stati valutati tre diversi tempi di macinazione: 2, 4 e 6 ore. I pellet sono stati trattati a 700 °C per 12 ore in modo da far avvenire la sintercristallizzazione. Non è stata eseguita la sosta termica per la nucleazione in questo caso in quanto l'obiettivo principale è la densificazione dei pellet.

Con i pellet, ottenuti in questo modo, si ottiene una conducibilità media di $4.05 \cdot 10^{-5}$ S/cm a 30 °C con un'energia di attivazione pari a 31.25 kJ/mol. Quello che è stato evidenziato dalle caratterizzazioni svolte, è che i diversi pellet non presentano differenze significative in funzione del tempo di macinazione. Inoltre, la conducibilità ionica presentata dai pellet è inferiore rispetto a quella del medesimo materiale bulk.

Le ragioni della ridotta conducibilità ionica dei pellet rispetto ai bulk sono state investigate in termini di fasi cristalline presenti e presenza di difetti nei pellet. Le fasi cristalline che sono state identificate sono due: $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ e GeO_2 , questi risultati sono stati confermati anche dall'analisi EDS. Come riportato da Saffirio S. et al. [45] ci si poteva aspettare di avere una maggiore quantità di GeO_2 nei pellet; tuttavia, confrontando l'intensità dei picchi relativi a questa fase dagli spettri XRD non sono evidenziate sostanziali differenze, indice della presenza di una quantità di fase secondaria simile.

Dall'analisi SEM, svolta sui pellet e sul bulk, è stato evidenziato come i pellet presentino una maggiore porosità rispetto al materiale bulk. La porosità, al pari del bordo di grano, fa aumentare la resistività ed è stata indicata come la causa della diminuzione della conducibilità ionica dei pellet rispetto al bulk.

Per quanto riguarda il confronto tra i diversi pellet non sono state individuate sostanziali differenze in funzione del tempo di macinazione. Come è stato evidenziato dall'analisi HSM e DSC la macinazione, dopo 2 ore, non ha più influenza sulla granulometria della polvere, infatti, neanche le caratteristiche termiche variano in funzione del tempo di macinazione. Ciò è legato probabilmente allo strumento usato che, visto il volume della giara e la presenza di un'unica sfera in zirconia, permette di raggiungere una taglia minima che si raggiunge dopo 2 ore di macinazione e ulteriori tempi di macinazione non permettono ulteriori diminuzioni.

Al fine di migliorare il processo di sinterizzazione, per la futura applicazione della tecnologia UHS, sarebbe necessario svolgere la macinazione in modo più efficiente. Inoltre, come riportato da Zallocco V. M. et al. [56] l'ottimizzazione della granulometria utilizzata e del trattamento termico potrebbe portare ad un aumento significativo della conducibilità, così da raggiungere il target di $5 \cdot 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente.

Bibliografia

- [1] IEA, «Electricity Information: Overview - Production,» 2021.
- [2] IEA, «Electricity Information: Overview - Consumption,» 2021.
- [3] IEA, «World Energy Outlook 2021,» Parigi, 2021.
- [4] IEA, «World Energy Outlook 2020,» Parigi, 2020.
- [5] IREA, «Renewable Energy Statistic 2022,» 2022.
- [6] M. D. Esteban, J. G. Diez e V. Negro, «Why offshore wind energy?,» *Renewable Energy*, vol. 36, pp. 444-450, Febbraio 2011.
- [7] R. Cecchini e G. Pelosi, «Alessandro Volta and his battery,» *Antennas and Propagation Magazine*, vol. 34, n. 2, pp. 30-37, Aprile 1992.
- [8] C. M. Shepherd, «Design of Primary and Secondary Cells,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, n. 27, pp. 657-664, Luglio 1965.
- [9] J. Patricio, Y. Kalmykova, P. E. Berg, L. Rosado e H. Aberg, «Primary and secondary battery consumption trends in Sweden 1996–2013: Method development and detailed accounting by battery type,» *Waste Management*, vol. 39, pp. 236-245, Maggio 2015.
- [10] T. Placke, R. Kloepsch, S. Duhnen e M. Winter, «Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, pp. 1939-1964, Maggio 2017.
- [11] P. Weicker, «2.1 Battery Operation,» in *Systems Approach to Lithium-Ion Battery Management*, Artech House, 2014, pp. 25-41.
- [12] C. Gerbaldi, *Fondamenti di Elettrochimica*, 2022.
- [13] T. Okamoto e K. Kishitake, «Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys,» *Crystal Growth*, vol. 29, pp. 137-146, 25 Febbraio 1975.
- [14] «MSE Supplies,» Ottobre 2019. [Online]. Available: <https://www.msесupplies.com/blogs/news/source-of-detrimental-dendrite-growth-in-lithium-batteries-discovered>. [Consultato il giorno 2022].
- [15] R. Zito e H. Ardebili, «10 Electrolytes, Separators and Membranes,» in *Energy Storage - A New Approach (2nd Edition)*, John Wiley & Sons a cura di, 2019, pp. 245-289.
- [16] Y. Sasaki, «Organic Electrolytes of Secondary Lithium Batteries,» *Electrochemistry*, vol. 76, pp. 2-15, Gennaio 2008.
- [17] C. Gerbaldi, *Secondaty, non aqueous Li-ion batteries: basic, properties and functional materials*, 2022, pp. 48-50.
- [18] B. Qiu, B. Lin e F. Yan, «Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based electrolytes for energy devices,» *Polymer International*, vol. 63, pp. 335-337, Marzo 2013.
- [19] X. Yang, C. Li e W. Wang, «Studies on polymeric gel electrolyte of LiClO₄ ethylene carbonate PMMA,» *Acta Polymerica Sinica*, pp. 139-143, Aprile 1998.

- [20] M. A. Stephan, «Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries,» *Electrochemical Power System Division*, vol. 42, pp. 21-42, Settembre 2005.
- [21] Z. Feng, K. Masashi, S. Shufeng e L. Li, «Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 389, pp. 198-213, 2018.
- [22] C. Li, Z.-y. Wang e Z.-j. He, «An advance review of solid-state battery: Challenges, progress and prospects,» *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 29, Settembre 2021.
- [23] Z. Zhizhen, S. Yuanjun, L. Bettina, H. Yong-Sheng, L. Hong, M. Joachim e C. Liquan, «New horizons for inorganic solid state ion conductors,» *Energy & Environmental Science*, vol. 11, Giugno 2018.
- [24] I. Yoshiyuki, K. Tetsuhiro, I. Mitsuru e M. Yukio, «Crystal Structure of a Lithium Ion-Conducting Perovskite $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ ($x=0.05$),» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 166, pp. 67-72, 2002.
- [25] J. L. Fourquet, H. Duroy e M. P. Crosnier-Lopez, «Structural and Microstructural Studies of the Series $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 127, pp. 283-294, 1996.
- [26] A. Mei, X.-L. Wang, Y.-C. Feng, S.-J. Zhao, G.-J. Li, Y.-H. Lin e C.-W. Nan, «Enhanced ionic transport in lithium lanthanum titanium oxide solid state electrolyte by introducing silica,» *Solid State Ionics*, pp. 2255-2259, 2008.
- [27] B. Tao, C. Ren, H. Li, B. Liu, X. Jia, X. Dong, S. Zhang e H. Chang, «Thio-/LISICON and LGPS-Type Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries,» *Advanced Optical Metrology*, vol. 32, pp. 2203551-2203576, 2022.
- [28] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, S. Dehnen e B. Roling, « $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: An Affordable Lithium Superionic Conductor,» *American Chemical Society*, vol. 135, pp. 15694-15697, settembre 2013.
- [29] A. Kuhn, G. Oliver, C. Zhu, F. Falkenberg, J. Maier e B. Lotsch, «A new ultrafast superionic Li-conductor: ion dynamics in $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ and comparison with other tetragonal LGPS-type electrolytes,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 14669-14674, Agosto 2014.
- [30] J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong e J. A. Kafalas, «Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures,» *Materials Research Bulletin*, vol. 11, n. 2, pp. 203-220, 1976.
- [31] H. Aono e e. al, «The Electrical Properties of Ceramic Electrolytes for $\text{LiM}_x\text{Ti}_2-x(\text{PO}_4)_3+y\text{Li}_2\text{O}$, $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{and Zr}$ Systems,» *The Electrochemical Society*, vol. 140, n. 7, 1993.
- [32] B. Lang, B. Ziebarth e C. Elsasser, «Lithium Ion Conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and Related Compounds Based on the NASICON Structure: A First-Principles Study,» *Chemistry Materials*, vol. 27, n. 14, pp. 5040-5048, Luglio 2015.
- [33] R. DeWees e H. Wang, «Synthesis and Properties of NaSICON-type LATP and LAGP,» *ChemSusChem*, vol. 12, pp. 3713-3725, 2019.

- [34] J. S. Thokchom e B. Kumar, «Composite effect in superionically conducting lithium aluminium germanium phosphate based glass-ceramic,» *Journal of Power Sources*, vol. 185, n. 1, pp. 480-485, 2008.
- [35] K. Joo Gon e e. al., «A review of lithium and non-lithium based solid state batteries,» *Journal of Power Source*, vol. 282, pp. 299-322, 2015.
- [36] B. Scrosati, J. Garche e W. Tillmetz, «Advantages of Solid Electrolytes for Vehicles,» in *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, Elsevier, 2015.
- [37] C. Daxian, S. Xiao, L. Qiang, N. Avi, X. Pengyang e Z. Hongli, «Lithium Dendrite in All-Solid-State,» *Matter*, vol. 3, pp. 57-94, 2020.
- [38] S. Somiya, «Honeycomb-Type 3D Battery,» in *Handbook of Advanced Ceramics - Materials, Applications, Processing, and Properties (2nd Edition)*, Elsevier, 2013.
- [39] A. Cordier, H. El Khal, E. Siebert e M. C. Steil, «On the role of the pore morphology on the electrical conductivity of porous,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 2518-2525, Febbraio 2019.
- [40] A. Mertens, S. Yu, N. Schon, D. C. Gunduz, H. Tempel, R. Schierholz, F. Hausen, H. Kungl, J. Granwehr e R. A. Eichel, «Superionic bulk conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte,» *Solid State Ionics*, vol. 309, pp. 180-186, Luglio 2017.
- [41] S. D. Jackman e R. A. Cutler, «Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP,» *Journal of Power Sources*, vol. 218, pp. 65-72, Novembre 2012.
- [42] V. A. Vizgalov e e. al, «Enhancing lithium-ion conductivity in NASICON glass-ceramics by adding yttria,» *the Royal society of Chemistry*, Gennaio 2018.
- [43] H. Jadhav e e. al, «Influence of B_2O_3 addition on the ionic conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass ceramic,» *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 502-508, Aprile 2013.
- [44] «Study on electrical and structural properties in SiO_2 substituted $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramic system,» *Ceramics International*, Febbraio 2018.
- [45] S. Saffirio, M. Falco, G. Appetecchi, F. Smeacetto e C. Gerbaldi, « $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.4}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ promising NASICON-structured glass-ceramic,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, pp. 1023-1032, 2022.
- [46] L. Brewer e J. Margrave, «Vapor pressure of Lithium and Sodium Oxide,» 1955.
- [47] M. J. Pascual, M. O. Prado e A. Duran, «A New Method for Determining Fixed Viscosity Points of Glasses,» *European Journal of Glass Science and Technology*, vol. 46, n. 5, pp. 512-522, Settembre 2005.
- [48] Hesse Instruments, *EM301 Heating Microscope Manual*.
- [49] NETZSCH, *DSC 404 F3 Pegasus Manual*.
- [50] L. Shi-Gang e e. al, «Enhanced ionic conductivity in LAGP/LATP composite electrolyte,» *Chinese Journal of Physics*, vol. 27, n. 3, Febbraio 2018.

- [51] U. o. Chambridge, «Relationship between crystalline structure and X-ray data: peak positions, intensities and widths,» 2018. [Online]. Available: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/peak.php>.
- [52] JEOL, «A Guide to Scanning Microscope Observation».
- [53] H. Luth, Surfaces and interfaces of solid materials, vol. 3, New York: Spinger, 1995.
- [54] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant e M. Anouti, «Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF6 electrolytes for electrochemical storage,» *Journal of power Science*, vol. 196, pp. 9743-9750, Luglio 2011.
- [55] J. Fu, «Fast Li⁺ ion conduction glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃-GeO₂-P₂O₅,» *Solid State Ionics*, vol. 104, pp. 191-184, Giugno 1997.
- [56] V. M. Zallocco, J. M. Freitas, N. Bocchi e A. C. Martins Rodriguez, «Electrochemical stability of a NASICON solid electrolyte from the lithium aluminum germanium phosphate (LAGP) series,» *Solid State Journal*, vol. 378, Febbraio 2022.
- [57] H. Chung e B. Kang, «Mechanical and Thermal Failure Induced by Contact between a Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ Solid Electrolyte and Li Metal in an All Solid-State Li Cell,» *Chemistry of Materials*, vol. 29, pp. 8611-8619, 2017.
- [58] Y. Zhu, X. He e Y. Mo, «Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations,» *Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 23685-23693, 2015.
- [59] Expert System Solution, *Heating Microscope - HSM instantaneous heating*.
- [60] «AlfaTest - Strumentazione Scientifica,» 08 Luglio 2020. [Online]. Available: <https://www.alfatest.it/approfondimenti/1-analisi-termica-differenziale-tda-e-la-calorimetria-differenziale-scansionedsc>.
- [61] E. Mancuso, O. Bretcanu, M. Marshall, M. Birch, A. McCaskie e K. Dalgarno, «Novel bioglasses for bone tissue repair and regeneration: Effect of glass design on sintering ability, ion release and biocompatibility,» *Materials & Design*, vol. 129, 1 Maggio 2017.
- [62] H. Jadhav e e. al, «Influence of B₂O₃ addition on the ionic conductivity of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ glass ceramic,» *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 502-508, 2013.
- [63] U. d. Lille, «Atomsk,» Pierre Hirel, 2015. [Online]. Available: https://atomsk.univ-lille.fr/tutorial_grainboundaries.php.
- [64] Y. Nikidimos e e. al, «A new high-Li⁺-conductivity Mg-doped LAGP solid electrolyte with enhanced electrochemical performance for solid state lithium metal batteries,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, pp. 26055-26065, Novembre 2020.
- [65] «PhysicsOpenLab,» Febbraio 2018. [Online]. Available: <https://physicsopenlab.org/2018/02/13/emissione-raggi-x/#:~:text=I%20raggi%20X%20vengono%20prodotti,colpiscono%20l'anodo%20di%20rame..>

- [66] K. M. Yu, «Instrumental Methods of Analysis,» [Online]. Available: http://www.cityu.edu.hk/phy/appkchu/ap5301/AP5301_lecture3_SEM.pdf.
- [67] MSE Supplies, «SUPER C65 Nano Carbon Black Conductive Additive for Battery Cathode and Anode,» 2022. [Online]. Available: <https://www.msosupplies.com/products/super-c65-carbon-black-conductive-additive-for-lithium-ion-battery-cathode-and-anode-50g?variant=31262541709370>.
- [68] Crow, «Polyvinylidene difluoride (PVDF),» PLASTIC & RESIN, 2017. [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PVDF.html>.
- [69] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant e M. Anouti, «Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 9743-9750, Luglio 2011.
- [70] L. Wang, D. Liu, T. Huang, Z. Geng e A. Yu, «Reducing interfacial resistance of a Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ solid electrolyte/electrode interface by polymer interlayer protection,» *Royal Society of Chemistry*, vol. 10, pp. 10038-10045, Gennaio 2020.