

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali



Tesi di Laurea di II livello

**Titolo**

**Sintesi e caratterizzazione di una membrana gel polimerica bio -  
rinnovabile per la protezione degli anodi in litio metallico in batterie Litio –  
Aria.**

Relatori:

Prof. Marco Sangermano

Prof.ssa Julia Ginette Nicole Amici

Candidato:

Giorgio Banaudi

# Indice

## Introduzione

1. Batterie al Litio
  - 1.1 Proprietà principali delle batterie al litio
  - 1.2 Anodi per batterie al litio
    - 1.2.1 Grafite
    - 1.2.2 Titanato di litio (LTO)
    - 1.2.3 Silicio
  - 1.3 Elettroliti per batterie al litio
    - 1.3.1 Elettroliti organici
    - 1.3.2 Altri elettroliti
  - 1.4 Catodi per batterie al litio
    - 1.4.1 Ossidi ad intercalazione
    - 1.4.2 Spinelli
    - 1.4.3 Ossidi di polianioni
2. Batterie Litio – aria
  - 2.1 Catodi per batterie litio – aria
  - 2.2 Anodi per batterie litio – aria
  - 2.3 Elettroliti per batterie Litio – aria
    - 2.3.1 Elettroliti acquosi
    - 2.3.2 Elettroliti organici aprotici
    - 2.3.3 Liquidi ionici
    - 2.3.4 Elettroliti solidi
3. Materiali e metodi
  - 3.1 Strumentazione
    - 3.1.1 Glovebox
    - 3.1.2 Essiccatore Buchi
    - 3.1.3 Lampada UV
    - 3.1.4 Fotoreometro
    - 3.1.5 ATR – FTIR
    - 3.1.6 Camera climatica
    - 3.1.7 Ciclatori e potenziostati
    - 3.1.8 TGA
    - 3.1.9 Liofilizzatore
  - 3.2 Materiali
    - 3.2.1 Reagenti
    - 3.2.2 Altri materiali
    - 3.2.3 Metacrilazione del chitosano

- 3.2.4 Preparazione della membrana gel polimerica
- 3.3 Caratterizzazioni chimico – fisiche
  - 3.3.1 Spettroscopia ATR – FTIR
  - 3.3.2 Fotoreologia
  - 3.3.3 Curve di swelling
  - 3.3.4 Analisi termogravimetrica (TGA)
  - 3.3.5 X-Ray Diffraction (XRD)
  - 3.3.6 Scanning Electron Microscope (SEM)
- 3.4 Caratterizzazioni elettrochimiche
  - 3.4.1 Assemblaggio celle
  - 3.4.2 Spettroscopia d'impedenza (EIS)
  - 3.4.3 Linear Sweep Voltammetry (LSV)
  - 3.4.4 Lithium plating and stripping
  - 3.4.5 Lithium transference number
  - 3.4.6 Full discharge
  - 3.4.7 Ciclazioni galvanostatiche
- 4. Risultati
  - 4.1 Caratterizzazioni chimico – fisiche
    - 4.1.1 Spettroscopia ATR – FTIR
    - 4.1.2 Fotoreologia
    - 4.1.3 Curve di swelling
    - 4.1.4 Analisi termogravimetrica (TGA)
  - 4.2 Caratterizzazioni elettrochimiche
    - 4.2.1 Conducibilità ionica
    - 4.2.2 Stabilità interfacciale con litio
    - 4.2.3 Linear Sweep Voltammetry (LSV)
    - 4.2.4 Lithium transference number
    - 4.2.5 Lithium plating and stripping
    - 4.2.6 Full discharge
    - 4.2.7 Caratterizzazione dei catodi: XRD e FESEM
    - 4.2.8 Ciclazioni galvanostatiche
- 5. Conclusioni
- 6. Bibliografia
- 7. Ringraziamenti

## Introduzione

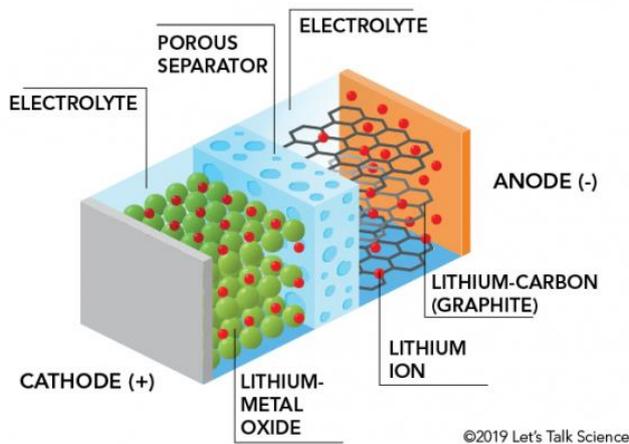
Dalla prima rivoluzione industriale, dove vide luce per la prima volta la macchina a vapore, passando per la fine del 1800, quando l'invenzione del motore a combustione interna applicato alle auto e agli aeroplani aprì nuovi orizzonti, fino ad arrivare ai livelli di industrializzazione odierni, l'uomo ha sempre messo al primo posto lo sviluppo tecnologico e il proprio benessere senza badare alle conseguenze sul pianeta. Questo comportamento è conseguito in un brusco innalzamento della temperatura media globale di circa 1°C dai livelli preindustriali e la tendenza osservata dal 2000 ad oggi fa prevedere che, in mancanza di interventi, potrebbe arrivare a +1,5°C tra il 2030 e il 2050.<sup>1</sup> Le conseguenze sull'ecosistema sarebbero devastanti e, pertanto, si stanno adottando molte misure per riparare agli errori del passato. Gli investimenti nei confronti dei sistemi di produzione di energia rinnovabile stanno crescendo e il parlamento europeo ha imposto il veto alla vendita delle auto a benzina e a gasolio a partire dal 2035. Ciò, ha indirizzato le aziende energetiche e automobilistiche ad investire in sistemi di stoccaggio di energia prodotta da fonti rinnovabili e in batterie per alimentare le automobili elettriche. Nella scena odierna, la tecnologia di batterie che sta permettendo di effettuare questa transizione energetica è quella delle batterie agli ioni litio. Le batterie agli ioni litio sono eccezionali sotto molti punti di vista. Rispetto alle altre batterie attualmente in commercio possiedono l'efficienza migliore, la migliore densità di energia e di potenza e la migliore stabilità. Tuttavia, anche le ottime proprietà delle batterie al litio possono essere migliorate e, infatti, si stanno studiando diverse tecnologie di batterie post litio – ione. Una delle tecnologie più promettenti è quella delle batterie litio – aria, che, grazie all'uso di anodi in litio metallico e catodi carboniosi porosi all'interno dei quali fluisce l'ossigeno, garantiscono elevatissime densità di energia teoriche dell'ordine di 11'000 Wh kg<sup>-1</sup>. I vantaggi di queste densità di energia sono chiari, ma, purtroppo, vi sono ancora molte criticità da risolvere. Una delle principali è l'instabilità degli anodi in litio metallico, i quali sono molto reattivi e non garantiscono una deposizione ottimale degli ioni litio sulla loro superficie. Per questo motivo, in questo lavoro di tesi sono state studiate due membrane gel polimeriche bio – rinnovabili in chitosano metacrilato per la protezione degli anodi in litio metallico. Le membrane si sono dimostrate ottime nello svolgimento del loro compito, permettendo di ottenere ottimi livelli di capacità ed efficienza ma, soprattutto, si sono dimostrate capaci di inibire fortemente la crescita dendritica del litio sugli anodi in litio metallico, dimostrando che anche materiali bio – rinnovabili possono avere un posto di rilievo nello sviluppo futuro di nuove tecnologie di batterie secondarie.

## 1. Batterie al Litio

Le batterie agli ioni di Litio sono il principale sistema di accumulo di energia presente nei dispositivi di elettronica portatile come smartphones, tablets e laptops. Quasi ogni persona della società moderna ne ha sentito parlare e ne sfrutta le potenzialità ogni giorno. Ma le batterie al litio, oltre ad essere presenti nei nostri dispositivi, giocano un ruolo molto più importante. Infatti, in combinazione con l'infrastruttura elettrica appropriata, permettono di stoccare grandi quantità di energia da importanti sistemi di cattura di energia rinnovabile, quali il fotovoltaico e l'eolico. Grazie ad essi, è possibile ridurre notevolmente le emissioni di composti inquinanti, andando verso una produzione di energia sempre più *green*, necessità sempre più urgente, dato il costante innalzamento della temperatura media terrestre dai livelli preindustriali. L'innalzamento della temperatura media globale è un problema che riguarda molte branche della scienza, ma sicuramente lo stoccaggio di energia in accoppiata con la produzione di energia dal nucleare e da fonti rinnovabili ha un posto di rilievo nella possibile inversione di marcia rispetto al passato. Un altro ambito in cui le batterie agli ioni di Litio possono dire la loro, è l'inquinamento dell'aria nei centri urbani. A conferma di ciò, le batterie al litio sono la principale tipologia di batterie utilizzate nelle auto elettriche, ibride e plug-in ibride. Ma le batterie al litio non sono tutte uguali e, a seconda dell'impiego del prodotto finale, hanno chimiche molto differenti. Ad esempio, la prima batteria al Litio, creata nel 1970 da Michael Stanley Whittingham, era composta da litio metallico come anodo e solfuro di titanio come catodo.<sup>2</sup> Questa chimica non venne successivamente utilizzata, ma fu importante per i lavori successivi. Infatti, dopo il lavoro di Whittingham, vennero studiate differenti chimiche e soprattutto l'intercalazione del Litio nella grafite. Tra la fine degli anni '70 e l'inizio degli anni '80 Samar Basu e Rachid Yazami, dimostrarono rispettivamente l'intercalazione del Litio nella grafite e la reversibilità di questo processo.<sup>3,4</sup> Sempre negli anni '80, furono sviluppate e studiate varie tipologie di catodi, fino ad arrivare al 1991 quando venne commercializzata la prima batteria al Litio.<sup>2</sup> I componenti principali di una batteria sono l'anodo, il catodo, l'elettrolita e il separatore (figura 1.1.). Per quanto riguarda il catodo, che è anche il componente che conferisce il nome commerciale alle batterie, vengono utilizzati molti ossidi metallici, quali ad esempio l'ossido di litio – cobalto (LCO), l'ossido di litio – manganese (LMO), il litio – ferro fosfato (LFP), l'ossido di litio – nickel – cobalto – alluminio (NCA) e quello di litio – nickel – manganese – cobalto (NMC). Questa varietà di materiali consegue in una varietà di proprietà e dunque di applicazioni. Per quanto riguarda i materiali utilizzati come anodo il principale è sicuramente la grafite, sebbene non sia del tutto trascurabile la percentuale di batterie con anodi in titanato di litio (LTO,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) e in silicio. L'anodo viene disteso su un foglio di rame, mentre il catodo su un foglio di alluminio. Questi, sono i collettori di corrente e permettono il passaggio di quest'ultima dal e al circuito esterno a cui è collegato il carico. Gli elettroni confluiscono successivamente negli elettrodi, dove avvengono le reazioni di ossido – riduzione, ma non confluiscono mai nell'elettrolita, il quale permette la sola conduzione degli ioni. Come elettrolita, si utilizza una soluzione formata da un sale di litio e un solvente organico. I sali più utilizzati sono l'esafluorofosfato di litio ( $\text{LiPF}_6$ ), il perclorato di litio ( $\text{LiClO}_4$ ) e l'esafluoroarsenato di litio ( $\text{LiAsF}_6$ ). I solventi organici più comuni sono l'etil - metilcarbonato, il dimetilcarbonato, il dietilcarbonato, il propilene carbonato e l'etilene carbonato. Infine, il separatore, è il componente che previene il contatto diretto tra il catodo e l'anodo ma che, allo stesso tempo, è permeabile all'elettrolita e quindi al passaggio degli ioni. Il separatore più comune è composto da polietilene e polipropilene. In caso di riscaldamenti eccessivi fonde,

chiudendo tutte le porosità che permettono il passaggio di liquido. Questo meccanismo di sicurezza, distrugge la cella, ma previene conseguenze molto più gravi.<sup>4,5</sup>

## PARTS OF A LITHIUM-ION BATTERY

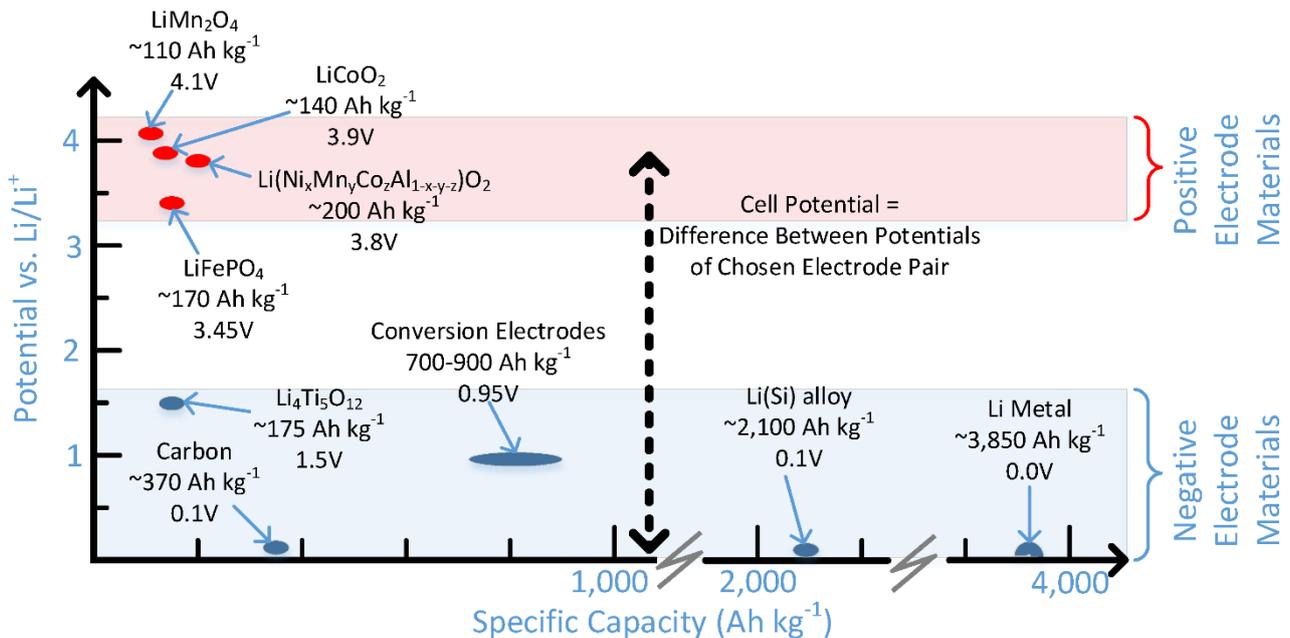


**Figura 1.1.** Struttura generale di una batteria al litio.<sup>4</sup>

### 1.1 Proprietà principali delle batterie al Litio

Le caratteristiche più importanti di una batteria al litio sono l'energia specifica, la potenza specifica, la stabilità nel tempo e la sicurezza. L'energia specifica di una batteria agli ioni di litio dipende dal tipo di anodo e di catodo utilizzati. Le batterie attualmente in commercio, presentano valori di densità di energia compresa tra 90 e 250 Wh kg<sup>-1</sup>. Le migliori sotto questo aspetto sono le batterie con catodo NCA, mentre le peggiori quelle aventi catodi in LFP.<sup>2</sup> L'energia specifica è una misura della quantità di materiale attivo che gli elettrodi possono ospitare in rapporto alla massa totale di quest'ultimi e del voltaggio operativo della cella (Fig.1.2). Per quanto riguarda la potenza specifica di una cella, anch'essa dipende dal voltaggio ma è soprattutto funzione del coefficiente di diffusione degli ioni litio negli elettrodi e della loro conducibilità elettronica. L'unità di misura della potenza specifica è il W kg<sup>-1</sup>. Un altro importante parametro che caratterizza le batterie è la loro durata o stabilità nel tempo. La degradazione delle batterie è un processo che è sempre presente, ma, chiaramente, dipende dall'uso e dalle condizioni esterne a cui la batteria viene assoggettata. Operazioni ad alta o bassa temperatura, cariche e scariche eccessive e correnti troppo elevate ne aumentano il degrado. Le batterie, quindi, soffrono di un invecchiamento dovuto alla ciclazione, che è tanto più accentuato quanto più sono estreme le condizioni esterne, ma soffrono anche di un invecchiamento naturale dovuto alla perdita di litio e materiale attivo degli elettrodi e alla conseguente perdita di capacità e potenza. La perdita di litio è amputabile a reazioni secondarie, mentre la perdita di materiale attivo è dovuta a fattori quali la sua dissoluzione nell'elettrolita e isolamento elettronico. Nonostante questi fenomeni di invecchiamento, le batterie al litio sono molto stabili e durevoli se paragonate con le altre tecnologie in commercio. L'indicatore principale della durata di una batteria al litio è il ciclo vita, che è il numero di cicli completi di carica e scarica che una batteria può sopportare finché la sua capacità e la sua potenza calano all'80% dei valori

iniziali. Infine, l'ultimo parametro che caratterizza le celle al litio è la loro sicurezza. La sicurezza delle batterie al litio non è affatto scontata siccome contengono il litio, uno dei metalli più reattivi, l'ossigeno e un elettrolita liquido infiammabile. Un problema presente tutt'ora in tutte le batterie al litio, ma soprattutto in quelle con catodo LCO, è l'instabilità termica ad elevate temperature. Infatti, se nella batteria vi è un corto circuito oppure viene sottoposta a cariche eccessive, essa può riscaldarsi fino a temperature capaci di decomporre l'ossido metallico del catodo. La decomposizione dell'ossido libera ossigeno che reagisce con il litio. Questa reazione e la presenza di un solvente organico compongono la ricetta perfetta per l'innesco di una fiamma.



**Figura 1.2.** Energia specifica dei principali elettrodi per batterie agli ioni di litio. L'energia specifica è funzione della capacità e del voltaggio operativo della cella.<sup>6</sup>

Nei successivi capitoli verranno analizzati maggiormente in dettaglio gli elettrodi e gli elettroliti attualmente in commercio.

## 1.2 Anodi per batterie al litio

### 1.2.1 Grafite

La grafite è il principale elettrodo negativo commerciale utilizzato fino ad oggi, pertanto, verrà approfondito maggiormente rispetto agli altri anodi nei seguenti sotto capitoli.

#### 1.2.1.1 Proprietà generali della grafite

La svolta per le batterie al litio è avvenuta con la sostituzione degli anodi in litio metallico, molto più capacitivo ma anche molto più instabile, con composti carboniosi, tra cui principalmente la grafite. La grafite è caratterizzata da layer di grafene ibridati  $sp^2$  legati tra loro da deboli legami secondari di tipo van der Waals e interazioni tra gli elettroni  $\pi$ . I piani di grafene possono essere impilati secondo una sequenza con simmetria esagonale ABAB (Figura 1.2), più stabile termodinamicamente, oppure con una sequenza a simmetria romboedrica ABCABC. Solitamente, particelle di grafite contengono entrambe le simmetrie, ma la fase esagonale è presente in quantità maggiori del 70%, grazie alla sua maggiore stabilità termodinamica.<sup>6</sup> La conseguenza di questa struttura a layer è la morfologia a scaglie tipica delle particelle di grafite. Infatti, queste particelle presentano due superfici o piani caratteristici: quelli basali e quelli laterali o prismatici (Figura 1.2). Quest'ultimi presentano una reattività maggiore, dovuta alla maggiore energia superficiale. Questa struttura della grafite consegue in un'anisotropia di proprietà chimiche, fisiche e meccaniche piuttosto marcata. Ad esempio, la conducibilità elettronica e termica lungo i piani basali è molto alta (circa  $2.26 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}$  e  $140 - 500 \text{ W mK}^{-1}$  rispettivamente) grazie al carattere metallico dei legami carbonio – carbonio lungo il piano. Al contrario, si riscontrano valori molto bassi se le misure vengono effettuate perpendicolarmente ai piani ( $5.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $3 - 10 \text{ W mK}^{-1}$  rispettivamente). Questi valori così bassi sono dovuti ai deboli legami di van der Waals tra i piani di grafene, i quali però tornano utili durante l'intercalazione degli ioni litio. Non essendo legami troppo forti permettono ai piani di allontanarsi tra di loro e di accogliere numerosi ioni litio durante il processo di carica.<sup>7</sup>

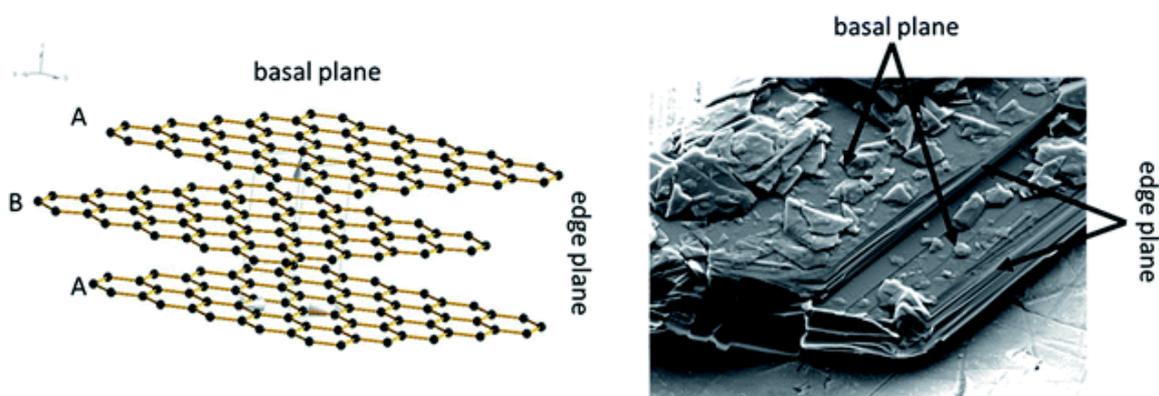


Figura 1.2. Piani basali e piani laterali della grafite.<sup>7</sup>

### 1.2.1.2 Il processo di intercalazione degli ioni litio nella grafite

L'intercalazione degli ioni litio nella grafite durante la carica avviene per stage. Ogni stage prende il numero dal numero di piani di grafene vuoti che separano i piani tra cui vi sono presenti ioni litio. Quindi, all'aumentare della concentrazione degli ioni nella grafite, il numero  $n$  dello stage di riferimento decresce, sebbene per l'intercalazione del litio nella grafite il meccanismo sia leggermente differente da quello osservato nel caso di altri metalli alcalini. Lo stage 1 corrisponde al composto  $\text{LiC}_6$ , il quale è quello a maggior contenuto di litio a temperatura ambiente e consegue in una capacità massima gravimetrica e volumetrica rispettivamente di  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $850 \text{ mAh cm}^{-3}$ .<sup>7</sup> Per riuscire ad accogliere un contenuto di ioni litio così elevato, i piani singoli di grafene slittano leggermente uno rispetto all'altro e la distanza tra di loro aumenta del 10%, da  $3.35 \text{ \AA}$  a  $3.70 \text{ \AA}$ . Come sottolineato in precedenza, il processo di inserimento degli ioni litio nella grafite differisce da quello di altri metalli alcalini e procede secondo il seguente ordine:  $n=1\text{L}$ , 4, 3, 2L, 2 e 1. La lettera L indica che gli ioni litio non sono perfettamente ordinati ma, piuttosto, inseriti in un modo randomico, come fossero in un liquido.<sup>8</sup> Lo stage 1L rappresenta una fase in cui gli ioni sono inseriti in modo casuale tra i piani della grafite. Il passaggio dallo stage 1L allo stage 4 avviene attraverso una transizione di fase del primo ordine. Allo stage 4 segue lo stage 3 secondo un meccanismo non ancora del tutto chiaro. Dallo stage 3 si ha una transizione dipendente dalla temperatura allo stato 2L, anch'essa da descrivere ancora in maniera esaustiva.<sup>8</sup> Dallo stage 2L si passa allo stage 2, tramite un semplice aumento di ioni litio nei layer precedentemente occupati nello stage 2L, a cui segue un aumento di ordine nei piani stessi. Infine, si ha il passaggio finale allo stage 1, corrispondente al composto  $\text{LiC}_6$ . Queste transizioni di fase, si possono monitorare in vari modi, e sono visibili grazie alla presenza di plateau nei grafici  $V$  vs  $\text{Li/Li}^+$  vs Capacità specifica ( $\text{mAh g}^{-1}$ ). In figura 1.3 è visibile il grafico appena menzionato e l'illustrazione dei vari stage di *litiazione* della grafite.<sup>7</sup>

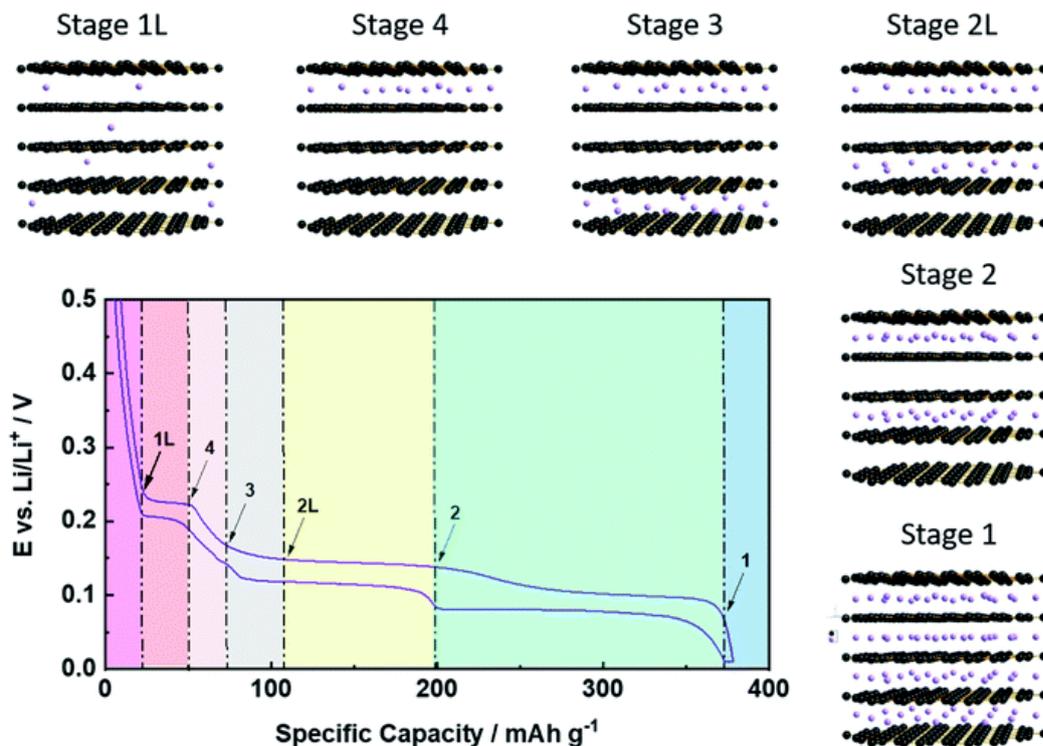
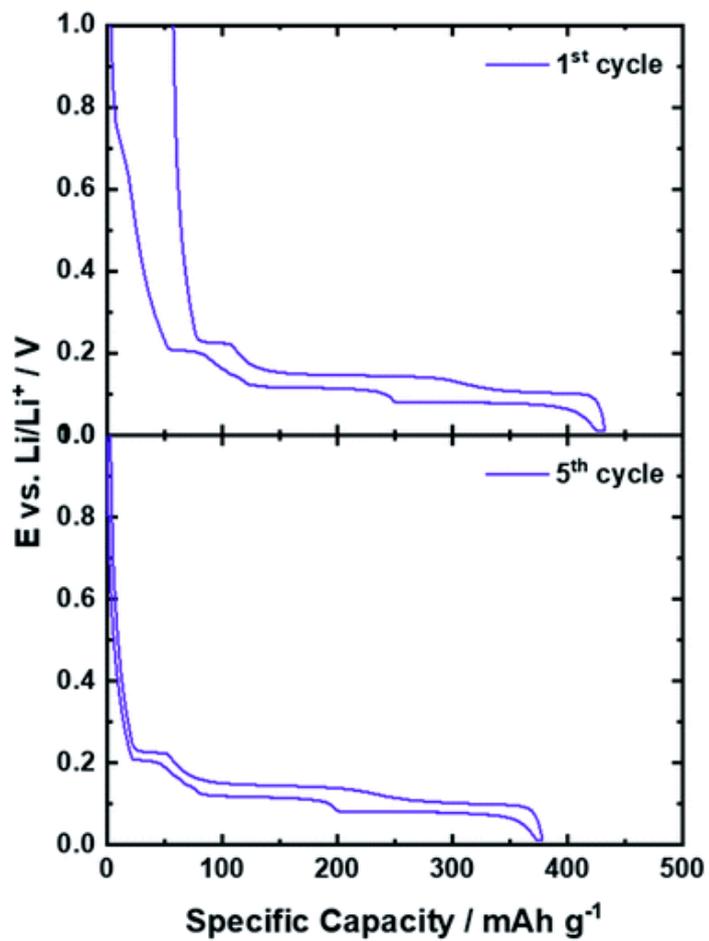


Figura 1.3. Processo di carica della grafite secondo un meccanismo a stage.<sup>7</sup>

### 1.2.1.3 L'importanza della formazione del SEI (solid electrolyte interphase)

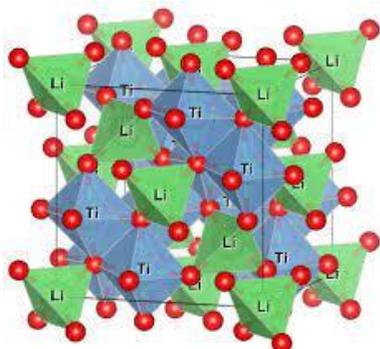
Il fattore principale che ha permesso alla grafite di diventare il principale anodo delle batterie commerciali, oltre alla capacità di ospitare in modo reversibile una grande quantità di ioni litio, è stato trovare uno o più elettroliti liquidi capaci di formare uno strato chiamato SEI (solid electrolyte interphase). Infatti, uno dei problemi principali della grafite era la continua intercalazione di ioni litio solvatati accompagnata dall'esfoliazione di grafite, con conseguente perdita di capacità, e la decomposizione dovuta alla riduzione dell'elettrolita all'interfaccia con l'elettrodo negativo dovuta all'instabilità di molti solventi organici a potenziali così bassi.<sup>9</sup> La maggior parte dei solventi organici carbonati decompongono a circa 0,8 V vs Li/Li<sup>+</sup>, mentre l'intercalazione del litio nella grafite avviene tra 0,25 e 0,01 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Un potenziale così basso è molto importante per avere un'elevata densità di energia, ma presenta anche l'aspetto negativo di ridurre facilmente molti solventi organici. Nel 1990, il gruppo di ricerca del professore Dahn<sup>10</sup>, mostrò che l'intercalazione reversibile del litio era possibile usando l'etil carbonato (EC) come co-solvente, piuttosto che il propilene carbonato (PC) usato fino ad allora. Grazie all'EC si ha la formazione di un'interfaccia solida sulla superficie della grafite, accompagnata da una perdita di capacità (Fig.1.4), ma che previene la continua decomposizione dell'elettrolita e l'esfoliazione della grafite. Secondo vari studi il SEI ha una microstruttura composta da grani di materiale organico e inorganico. La parte di SEI più vicina alla grafite è costituita principalmente da composti molto stabili a contatto con il litio quali Li<sub>2</sub>O, LiF e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Questo layer inorganico è coperto da un layer formato da prodotti di decomposizione, tra cui semicarbonati e poliolefine.<sup>11</sup> La formazione del primo strato inorganico è più veloce e previene una perdita di capacità eccessiva. Per quanto riguarda la conduzione degli ioni litio, è chiaramente differente nei due layer. Infatti, risulta essere molto più veloce nel layer organico rispetto al layer denso inorganico. Infine, un'altra funzione del SEI è quella di desolvatare gli ioni Li<sup>+</sup> e permettere, quindi, la sola loro intercalazione invece che l'intercalazione degli ioni solvatati da molecole del solvente organico dell'elettrolita.



**Figura 1.4.** Comparazione del profilo di potenziale di una semicella grafite – litio per il primo e il quinto ciclo che mostra una perdita di capacità dovuta alla formazione del SEI.<sup>7</sup>

## 1.2.2 Titanato di litio (LTO)

Le variazioni volumetriche della grafite con conseguente potenziale perdita di materiale attivo, le difficoltà a ciclare correttamente a basse temperature (sotto lo 0°C) e ad alte temperature (sopra i 60°C) e la poca sicurezza intrinseca di questi anodi dovuta al potenziale di lavoro vicino a quello del litio hanno spinto ricercatori e aziende a trovare un'alternativa più sicura. Questo materiale è il titanato di litio,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), un ossido che presenta una struttura cubica a spinello (Fig.1.5.).



**Figura 1.5.** Struttura a spinello del titanato di litio, LTO.<sup>12</sup>

Il titanato di litio lavora a potenziali molto maggiori di quelli del litio, pari a 1.55 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  e questo limita fortemente la densità di energia delle celle aventi anodi in LTO. Per quanto riguarda il processo di intercalazione e deintercalazione degli ioni litio, esso non presenta variazioni significative di volume: da 8.3595 a 8.3538 Å, pari a circa lo 0,2%. Infatti, la dimensione degli ioni litio non richiede eccessive deformazioni del cristallo quando lo ione entra nel reticolo e neanche il cambiamento del raggio ionico del titanio durante le reazioni di ossido – riduzione contribuisce a cambiamenti di volume dell'anodo. Ciò, permette di avere sollecitazioni a fatica praticamente nulle sulle particelle di LTO e, conseguentemente, lunga vita della batteria. Il gruppo di ricerca del professore Choi<sup>11</sup> ha studiato approfonditamente la natura del LTO, dimostrando la coesistenza di due fasi durante i processi di carica e scarica:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  e  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Durante l'inserimento del litio, gli ioni si muovono dal sito 8a al sito 16c, formando  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .<sup>12</sup> Questa struttura presenta un elevato numero di vacanze al sito 8a, il quale facilita la diffusione degli ioni litio all'interno del reticolo cristallino. Inoltre, molti studi hanno dimostrato che anodi in LTO presentano un'interfaccia pulita con elettroliti a base carbonati dovuta al potenziale di lavoro compreso tra 1 e 2 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  e il plateau a 1.55 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Fig.1.6.), molto maggiore dei potenziali di lavoro della grafite, capaci di ridurre la maggior parte dei solventi organici in commercio.

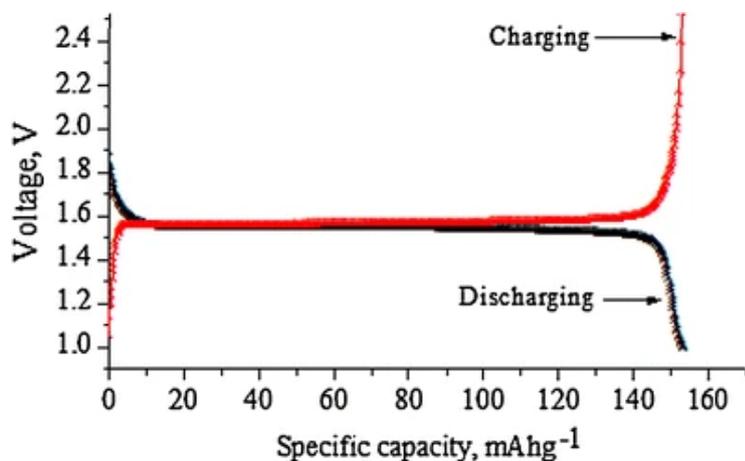
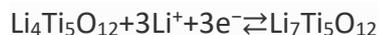


Figura 1.6. Profilo di potenziale dell'LTO durante i processi di carica e scarica.<sup>12</sup>

Come visibile dalla figura 1.6, la capacità degli anodi a base LTO è inferiore a quella degli anodi in grafite, ed è pari a 175 mAh g<sup>-1</sup>. Ciò, è dovuto al maggiore peso molecolare del LTO (457 g mol<sup>-1</sup>) rispetto a quello della grafite (72 g mol<sup>-1</sup>) nonostante la capacità dell'LTO di ospitare tre moli di litio per ogni sua mole, come visibile nella reazione seguente:



La coesistenza di queste due fasi è dimostrata anche dal plateau del profilo di carica e scarica, caratteristica di un meccanismo di reazione a due fasi. Per quanto riguarda le performance ad alte correnti, l'LTO puro non presenta alti valori di conducibilità elettronica (<10<sup>-13</sup> S cm<sup>-1</sup>) e di coefficiente di diffusione del litio, sebbene abbia una struttura 3D che permette la diffusione in tutte le possibili direzioni.<sup>13</sup> Per migliorare queste proprietà, la ricerca negli ultimi anni ha seguito differenti strategie tra cui il drogaggio con vari atomi, la nanostrutturazione dell'elettrodo e l'applicazione di coating superficiali rendendo gli elettrodi negativi in LTO capaci di sostenere elevate correnti, rendendoli molto importanti per la produzione di batterie a livello industriale.

### 1.2.3 Silicio

Infine, l'ultima tipologia di anodo che verrà trattata è quella degli anodi formati da leghe di metalli o semiconduttori. Il silicio è, tra questi, il candidato più promettente alla sostituzione degli anodi in grafite grazie alla sua elevata capacità gravimetrica e volumetrica rispettivamente di circa  $3800 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $2300 \text{ mAh cm}^{-3}$  a temperatura ambiente (Fig.1.7.).<sup>14</sup> Ma non solo, perché il silicio all'ottima capacità abbina altre importanti caratteristiche quali l'abbondanza sul suolo terrestre, il fatto di essere eco - friendly, non tossico e un ottimo valore di potenziale vs  $\text{Li/Li}^+$  pari a  $0.4 \text{ V}$ .<sup>13</sup> Per quanto riguarda il processo di carica degli anodi in silicio, il meccanismo è composto da più step successivi il primo dei quali è la formazione di  $\text{Si}_7\text{Li}_{12}$ , seguito dalla formazione di  $\text{Si}_3\text{Li}_7$ ,  $\text{Si}_4\text{Li}_{13}$  e  $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$  (Fig.1.8.).<sup>15</sup>

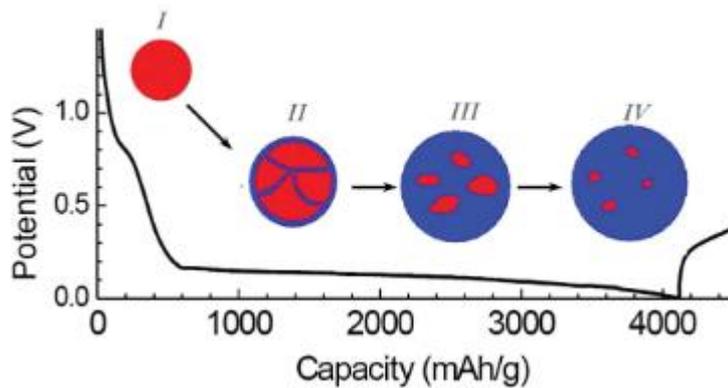


Figura 1.7. Profilo di potenziale del silicio durante il processo di carica.<sup>14</sup>

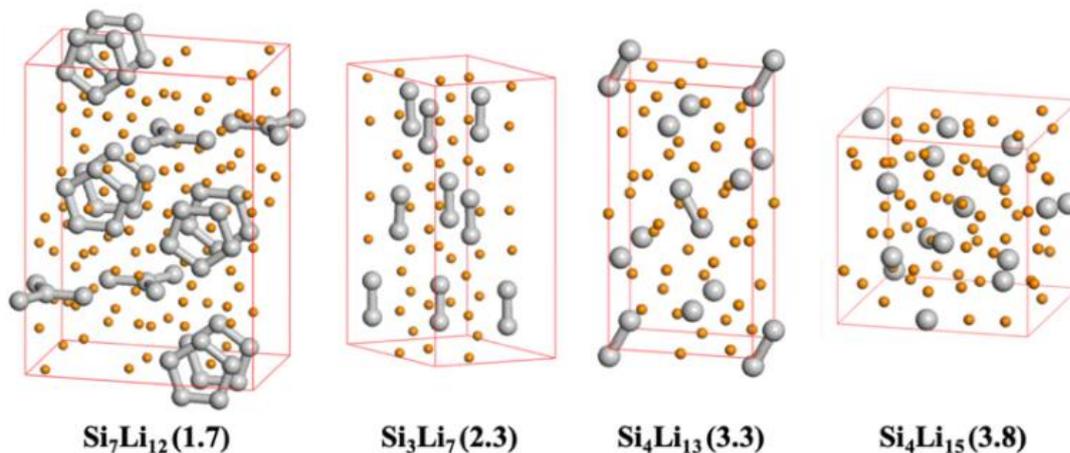
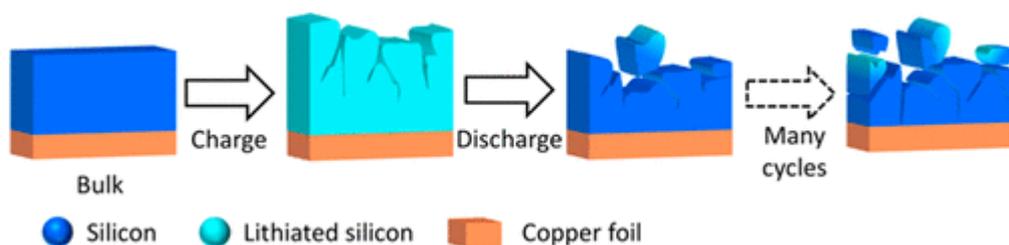


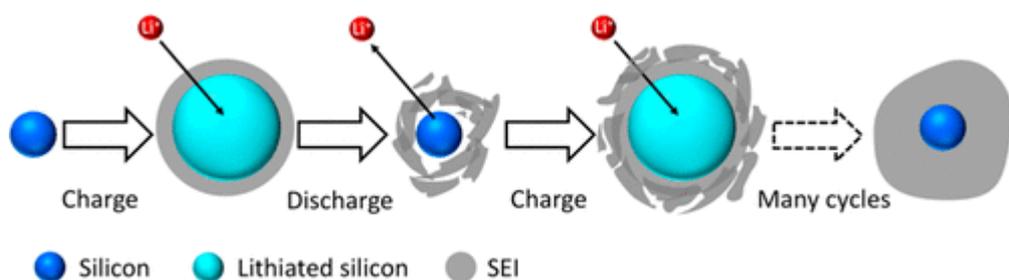
Figura 1.8. Strutture cristalline del silicio durante il processo di litiazione e conseguente rottura dei legami Si-Si. Tra parentesi il numero di atomi di litio per atomi di silicio.<sup>15</sup>

Tuttavia, gli anodi di silicio soffrono anche di alcune problematiche, tra tutte l'importante variazione di volume (dell'ordine del 280% a temperatura ambiente) che porta alla degradazione meccanica e chimica dell'elettrodo. La degradazione meccanica è causata dalla polverizzazione delle particelle di silicio, le quali si frantumano e perdono contatto tra di loro e dal collettore di corrente (Fig.1.9.)<sup>16</sup>



**Figura 1.9.** Degradazione meccanica degli anodi in silicio con conseguente perdita di contatto tra le particelle <sup>16</sup>

Inoltre, la continua frantumazione durante i cicli di carica e scarica distrugge anche lo strato di SEI formatosi sulle particelle esponendo nuovamente il silicio all'elettrolita. Ciò porta ad una nuova formazione di SEI, con conseguente perdita di capacità e inspessimento di quest'ultimo che inficia sulla conducibilità ionica della cella (Fig.1.10.).<sup>16</sup>



**Figura 1.10.** Distruzione dello strato di SEI dovuta alle importanti variazioni di volume con conseguente nuova formazione di SEI e perdita di capacità.<sup>16</sup>

Per risolvere queste problematiche, inizialmente la ricerca ha investito soprattutto sulla nanostrutturazione degli anodi di silicio tramite l'uso di nanoparticelle, nanotubi e nanofibre. Uno step in avanti è stato fatto con la sintesi di strutture 3D nanoporose, mostrando una buona capacità (circa il doppio della grafite) per 100 cicli in semicella.<sup>13</sup> Un sistema di questo tipo, tuttavia, è caratterizzato da un'alta area superficiale e quindi un'elevata esposizione all'elettrolita, con conseguente formazione eccessiva di SEI e perdita di capacità. Gli sviluppi più recenti, invece, sono focalizzati sull'accoppiamento di grafite, silice e silicio, il quale permette di avere una buona stabilità volumetrica e quindi una buona ciclabilità.<sup>13</sup> Vedendo il problema da un altro punto di vista, l'aumento di volume può essere anche contrastato dall'ottimizzazione del binder, minimizzando quindi il distacco dal collettore di corrente e la formazione di ulteriore SEI. Molti studi hanno mostrato l'importanza di polimeri con gruppi funzionali che interagiscono specificatamente con la superficie del silicio. In particolare, polimeri ramificati sono preferiti a quelli lineari e al cross-linking di tipo chimico sono preferiti legami fisici tra le catene, i quali permettono di avere proprietà auto-riparanti.

A conferma dei grandi progressi compiuti sugli anodi in silicio, nel 2015 sono nate le prime batterie commerciali con anodi in silicio dalla capacità di  $730 \text{ Wh L}^{-1}$  da parte di LG chem e Panasonic.<sup>13</sup>

## 1.3 Elettroliti per batterie al litio

### 1.3.1 Elettroliti organici

La grande maggioranza delle batterie agli ioni di litio utilizzano un elettrolita composto da un solvente organico e da un sale di litio. Come sottolineato nel capitolo 1, i principali solventi organici utilizzati sono dei carbonati lineari quali DMC, EMC, EC, DEC, mentre i principali Sali di litio usati sono il  $\text{LiPF}_6$ , il  $\text{LiClO}_4$ , il  $\text{LiAsF}_6$ , il  $\text{LiTFSI}$  e il  $\text{LiFSI}$  (Fig.1.11.). Talvolta vengono anche utilizzati additivi per una formazione ottimale del SEI, come il vinilene carbonato VC, e per migliorare le proprietà. Il sale principalmente utilizzato è il  $\text{LiPF}_6$  grazie alla sua alta solubilità in solventi organici, bassa energia di dissociazione, elevata conducibilità ionica nei sopracitati solventi (fino a circa  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente) e l'elevata stabilità all'ossidazione dell'anione  $\text{PF}_6^-$  anche a potenziali maggiori di 4 V. Nonostante questi pregi, gli elettroliti liquidi presentano molte criticità. Infatti, il  $\text{LiPF}_6$  decompone a temperature dell'ordine dei  $100^\circ\text{C}$  e tracce di umidità ne accelerano sensibilmente la degradazione. La criticità principale degli elettroliti liquidi risulta però essere l'alta infiammabilità e, la presenza di un metallo reattivo come il litio abbinata al fatto che in prossimità di anodo e catodo gli ambienti sono estremamente riducenti e ossidanti, la possibilità di avere rampe di temperatura è elevata.<sup>13</sup>

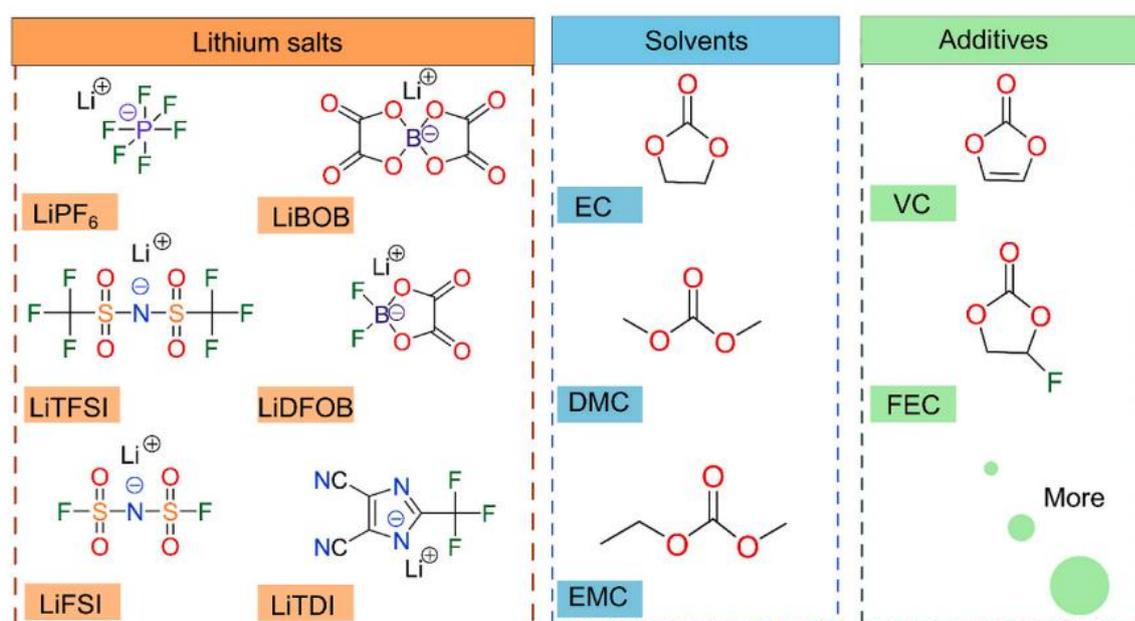


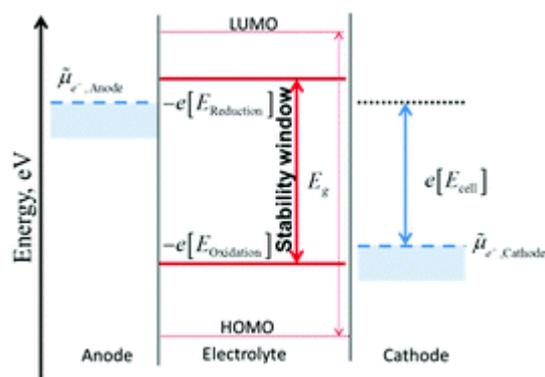
Figura 1.11. Principali Sali di litio, solventi organici e additivi utilizzati nelle batterie al litio.<sup>13</sup>

Nella tabella 1.1 sono elencate le principali caratteristiche dei solventi organici più comuni per batterie agli ioni di litio. Dove  $M_w$  è il peso molecolare,  $d$  la densità,  $\epsilon_r$  la costante dielettrica relativa,  $\eta$  la viscosità,  $E_{\text{HOMO}}$  il livello energetico dell'*highest occupied molecular orbital* (HOMO),  $E_{\text{LUMO}}$  il livello energetico del *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO),  $mp$  la temperatura di fusione (melting point),  $bp$  la temperatura di ebollizione (boiling point) e  $fp$  la temperatura di innesco (flashing point).<sup>17</sup>

**Tabella 1.1.** Proprietà caratteristiche dei principali solventi organici.<sup>17</sup>

Solvente	Mw	$d$ , $\text{g cm}^{-3}$ (25 °C)	$\epsilon_r$ (25 °C)	$\eta$ , mPa s (25 °C)	$E_{\text{homo}}$ , eV	$E_{\text{lumo}}$ , eV	mp, °C	bp, °C	fp, °C
Ethylene carbonate (EC)	88	1.32 (40 °C)	90 (40 °C)	1.9 (40 °C)	-12.86	1.51	36	238	143
Propylene carbonate (PC)	102	1.2	65	2.5	-12.72	1.52	-49	242	138
Dimethyl carbonate (DMC)	90	1.06	3.1	0.59	-12.85	1.88	5	90	17
Ethyl methyl carbonate (EMC)	104	1.01	3	0.65	-12.71	1.91	-53	108	23
Diethyl carbonate (DEC)	118	0.97	2.8	0.75	-12.59	1.93	-74	127	25

Caratteristica importante degli elettroliti è la finestra di stabilità, definita come la differenza tra il LUMO e l'HOMO. Inoltre, è particolarmente importante che il LUMO dell'elettrolita sia ad un livello energetico superiore al potenziale chimico dell'anodo (Fig.1.12.).<sup>18</sup> Questo, però, accade solo con anodi in LTO ma non accade mai con anodi in grafite, in silicio e in litio metallico, dove il basso potenziale di lavoro porta alla riduzione dell'elettrolita. Grazie all'impiego di elettroliti a base EC o con additivi quale il VC, come sottolineato in precedenza, la riduzione dell'elettrolita genera uno strato chiamato SEI che protegge l'elettrolita da ulteriore degradazione e l'anodo in grafite dall'esfoliazione accompagnata da perdita di capacità.



**Figura 1.12.** Finestra di stabilità delle batterie agli ioni di litio.<sup>18</sup>

### 1.3.2 Altri elettroliti

Una possibile alternativa all'utilizzo di elettroliti con solventi organici infiammabili è quella dei liquidi ionici, una nuova classe di liquidi caratterizzata da bassa volatilità e/o proprietà di ritardo alla fiamma. I liquidi ionici sono composti da cationi e anioni dalle grandi dimensioni, le quali permettono di avere basse temperature di fusione se comparate con quelle di Sali come il cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ ,  $T_m=803^\circ\text{C}$ ). Inoltre, i liquidi ionici presentano ottime proprietà quali la bassa pressione di vapore e bassa infiammabilità, alta densità di ioni, finestra di esistenza della fase liquida molto ampia (solitamente dai  $-100$  ai  $400^\circ\text{C}$ ) ed elevata stabilità elettrochimica (anche fino a 5-6 V). I principali liquidi ionici utilizzati sono caratterizzati dalla presenza dell'ammonio quaternario, un catione organico dalla formula  $\text{R}_4\text{N}^+$ , tra cui ad esempio l'imidazolo, il piridinio e il piperidinio. Nonostante questi liquidi presentino ottime proprietà di stabilità termica ed elettrochimica, ci sono alcune problematiche ancora da risolvere tra cui la bassa conducibilità ionica dovuta alla loro alta viscosità, e l'incompatibilità con alcuni materiali attivi, tra cui la grafite.<sup>19</sup>

Un'altra classe di elettroliti è quella degli elettroliti polimerici. Essi, non contengono liquidi organici infiammabili, sono flessibili e resistenti meccanicamente. Possono essere completamente solidi (SPE, *solid polymer electrolyte*), dei gel (GPE, *gel polymer electrolyte*), oppure degli elettroliti compositi tramite l'inclusione di particelle ceramiche al loro interno. I requisiti principali che devono soddisfare sono requisiti di resistenza meccanica, termica, chimica ed elettrochimica, avere una bassa resistenza interfacciale con gli elettrodi e, soprattutto, essere degli isolanti elettrici. Per quanto riguarda i SPE, il sistema più studiato è quello di un complesso formato dall'ossido di polietilene (PEO) e il LiTFSI. Infatti, il PEO garantisce una buona solubilità del sale di litio al suo interno, una discreta conducibilità elettrica ad alte temperature ( $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente e  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  tra  $80-100^\circ\text{C}$   $\text{S cm}^{-1}$ )<sup>19</sup> e un apprezzabile numero di trasporto. Nel caso degli elettroliti solidi polimerici, e in particolare nel caso del PEO, la conducibilità degli ioni litio avviene principalmente per due meccanismi: il trasferimento degli ioni  $\text{Li}^+$  lungo la catena grazie alle interazioni tra litio e ossigeno del PEO e il movimento stesso della catena, reso possibile dalle temperature di lavoro maggiori alla  $T_g$  del PEO ( $-64^\circ\text{C}$ ). Il problema principale degli elettroliti solidi polimerici riguarda i bassi valori di conducibilità a temperatura ambiente, pertanto, sono stati studiati anche altri sistemi, tra cui gli elettroliti gel polimerici.

Gli elettroliti gel polimerici sono costituiti da una matrice polimerica capace di rigonfiarsi se immersa in un solvente e di trattenere al suo interno il liquido assorbito. In questo modo, il liquido è completamente contenuto all'interno della matrice polimerica e rischi di perdite o di evaporazione sono soppressi. Inoltre, grazie alla presenza del liquido, non risulta necessario che la matrice partecipi alla dissoluzione del sale e la conduzione degli ioni litio avviene anche attraverso il liquido stesso oltre che per i due meccanismi presenti negli elettroliti solidi polimerici. Pertanto, si riescono ad ottenere valori di conducibilità ionica molto superiori, dell'ordine degli elettroliti liquidi, pari a  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Questi sistemi combinano le buone proprietà degli elettroliti solidi (stabilità meccanica, termica, flessibilità e maggiore sicurezza) con una superiore conducibilità ionica. Conducibilità che può essere ulteriormente migliorata con la presenza di elementi polari lungo le catene polimeriche, i quali interagiscono con il litio e ne facilitano il trasporto, quali ad

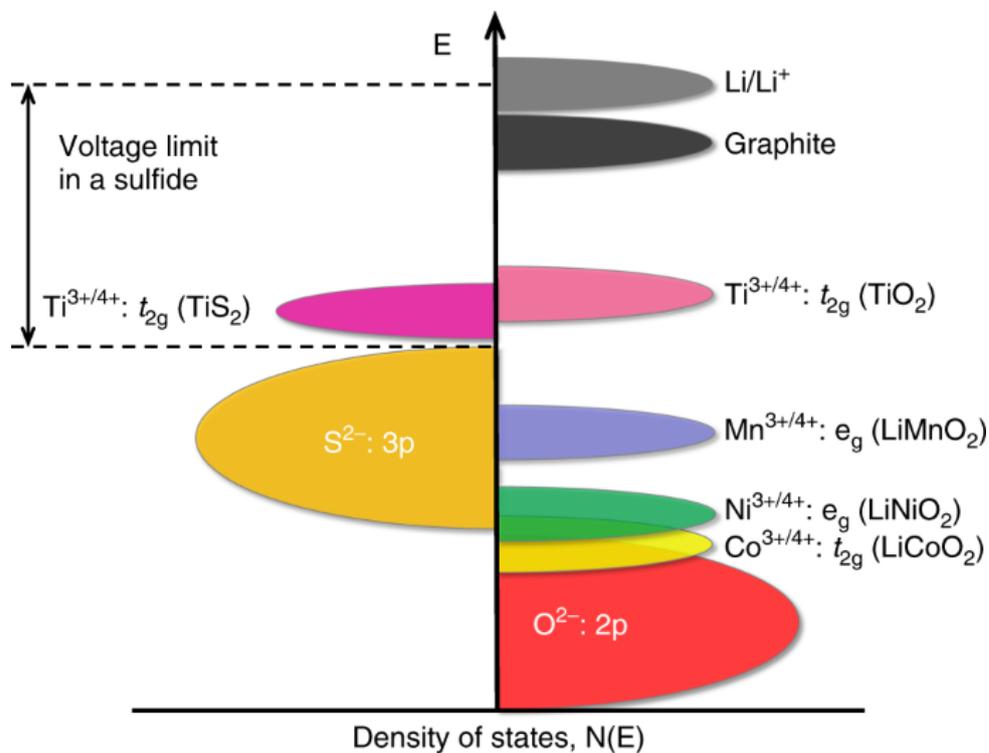
esempio ossigeno e azoto presenti nei principali polimeri utilizzati come elettroliti quali PEO, PPO (ossido di polipropilene), PMMA (polimetilmetacrilato), PAN (poliacrilonitrile). Ma non solo, la presenza di N-H, O-H sulla catena come nel caso del chitosano, può facilitare la dissociazione del sale di litio, “bloccando” gli anioni del sale e lasciando liberi di muoversi lungo le catene solo gli ioni litio.<sup>20</sup>

Infine, l’ultima classe di elettroliti è quella degli elettroliti solidi ceramici o vetrosi. Questa classe elimina completamente la presenza di composti infiammabili come i polimeri e i solventi organici. La ricerca verte anche sui ceramici compositi, ma finora i migliori risultati sono stati ottenuti con i solidi vetrosi. Questi, grazie alla loro natura amorfa garantiscono una conducibilità ionica superiore, dovuta ad un trasporto più isotropo degli ioni litio a cui abbinano la facilità di produzione di elettroliti sottili. I composti più promettenti sono ossidi di tipo garnet come il  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , ossonitruri di fosforo litio come il LAPON e solfuri come, ad esempio, sistemi quali il  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$  e il  $\text{Li}_{10}\text{GePS}_{12}$ .<sup>19</sup> Sebbene, alcune aziende abbiano già realizzato batterie totalmente allo stato solido, alcune sfide sono ancora da risolvere tra cui la minore densità di potenza (dovuta alla conducibilità ionica inferiore), minore densità di energia (causata dal maggiore peso degli elettroliti ceramici e vetrosi), stress generati negli elettrodi nei processi di carica e scarica non accomodati dall’elettrolita e minore facilità di produzione. Nonostante, queste sfide e problematiche ancora da risolvere, gli elettroliti solidi sono, per quanto riguarda la sicurezza, i materiali ottimali per il futuro delle batterie al litio.

## 1.4 Catodi per batterie al litio

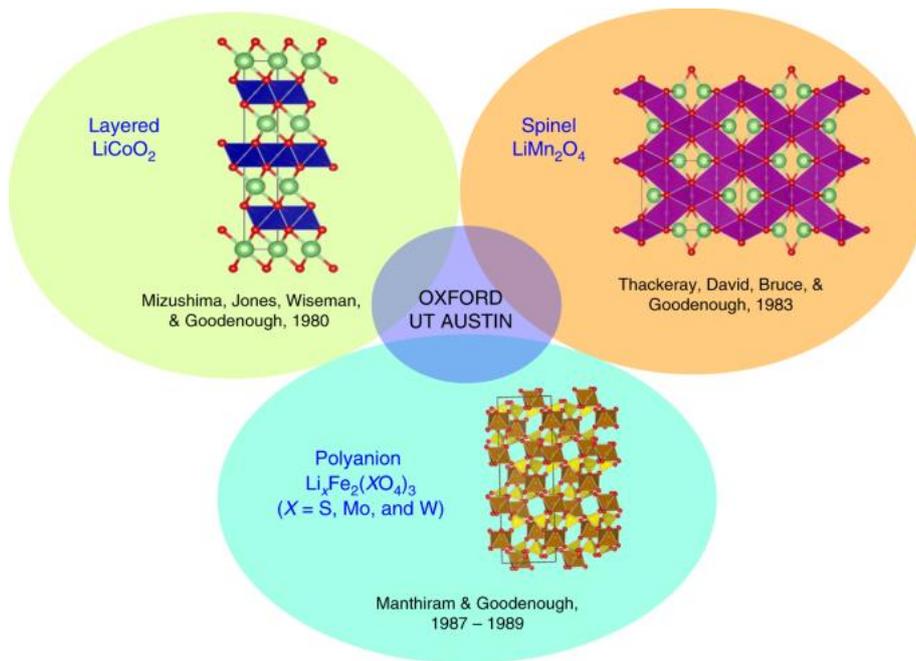
I materiali più comuni utilizzati come catodi sono ossidi di metalli di transizione, quali l'LCO, LNO, LMO e l'NMC, spinelli come l'LMO, spinelli ad alto voltaggio quale l'LMNO ed infine l'LFP, una fosfolivina sempre più diffusa nel mercato delle batterie per automobili.

Fondamentalmente, la differenza di potenziale di una cella è determinata dalla differenza delle energie redox tra il catodo e l'anodo. Questo implica che l'energia del catodo deve essere più bassa possibile e quella dell'anodo più alta possibile. Negli anni '80, sono stati fatti grandi progressi rispetto alla prima batteria al litio inventata da Whittingham, la quale utilizzava litio metallico e solfuro di titanio come elettrodi. In particolare, il gruppo di ricerca di John Goodenough si concentrò sugli ossidi metallici, basandosi su una semplice considerazione: l'energia delle bande  $S^{2-}:3p$  è molto maggiore di quella delle bande  $O^{2-}:2p$ . Di conseguenza anche le energie dei metalli degli ossidi risultano molto minori dell'energia della coppia redox  $Ti^{3+/4+}: t_{2g}$  presente nel solfuro di titanio, permettendo di raggiungere potenziali di cella molto maggiori dell'ordine dei 4V (Fig.1.13).<sup>21</sup>



**Figura 1.13.** Bande energetiche delle principali coppie redox coinvolte nelle batterie agli ioni di litio. Di particolare rilievo la sovrapposizione della banda  $Co^{3+/4+}$  con la banda  $O^{2-}: 2p$ .<sup>21</sup>

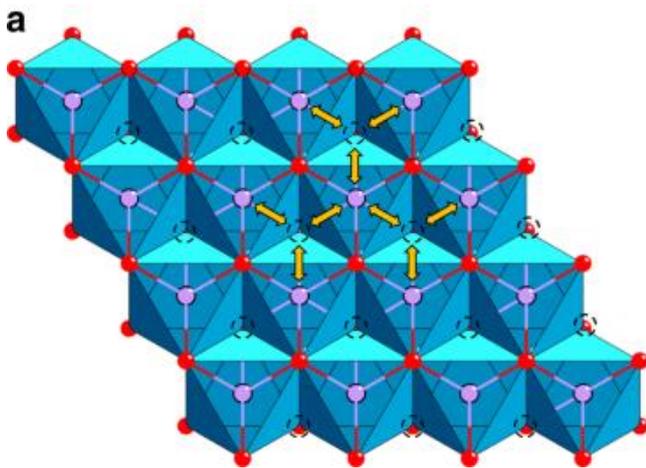
Questa importante idea sviluppata dal gruppo di Goodenough portò all'importante scoperta di tre classi di catodi ossidici: gli spinelli, i polianioni (di cui fanno parte le fosfolivine) e quelli ad intercalazione (Fig. 1.14.).



**Figura 1.14.** Le tre classi di catodi ossidici e i rispettivi inventori.<sup>21</sup>

### 1.4.1 Ossidi ad intercalazione

Il primo ossido ad intercalazione investigato è stato il  $\text{LiCoO}_2$ . In questo ossido gli ioni  $\text{Li}^+$  e  $\text{Co}^{3+}$  sono disposti sui piani (111) della struttura cubica compatta denominata O3. La grande differenza di dimensione tra i due ossidi permette di avere ottimo ordine e, conseguentemente, una diffusione rapida degli ioni litio. La diffusione degli ioni avviene tra un sito ottaedrico e l'altro, passando per un vuoto tetraedrico, il quale offre la minor barriera energetica al trasporto degli ioni litio (Fig. 1.15.).



**Figura 1.15.** Schema esemplificativo della diffusione 2D del litio da un sito ottaedrico ad un altro passando per un sito tetraedrico vuoto nei catodi ad intercalazione  $\text{LiMO}_2$  con struttura O3.<sup>21</sup>

Inoltre, grazie all'ordine presente, gli atomi di Co sullo stesso lato di ottaedri vicini risultano interagire molto facilmente, permettendo di ottenere anche un'ottima conducibilità elettronica.

Queste proprietà permettono di avere cariche e scariche molto rapide, mantenendo un'elevata reversibilità. L'LCO ha permesso un sostanziale salto in avanti, grazie al raggiungimento di potenziali pari a 4V e la creazione di celle senza litio metallico ma con la grafite come anodo. Nonostante questi pregi, l'LCO presenta un grave svantaggio. La banda  $\text{Co}^{3+/4+}$  si sovrappone parzialmente alla banda  $\text{O}^{2-}$ : 2p (Fig.1.13.), ciò consegue in un rilascio di ossigeno a cariche maggiori del 50% ( $1-X < 0.5$ ) del  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , limitando nella pratica la capacità a  $140 \text{ mA h g}^{-1}$ .

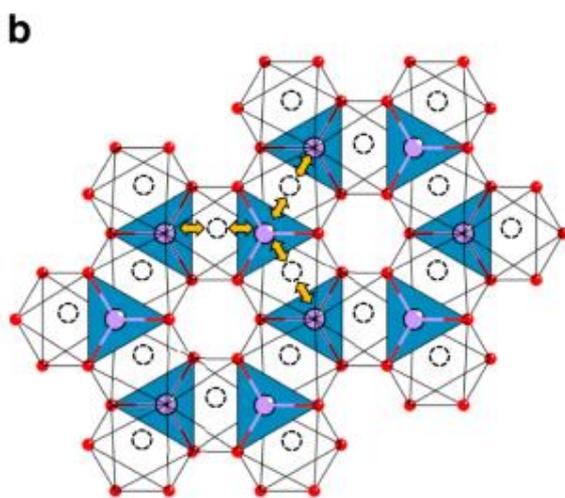
Sulla scia dell'LCO molti altri catodi con metalli di transizione sono stati studiati. Alcuni, come il  $\text{LiMnO}_2$  e il  $\text{LiFeO}_2$ , vengono sintetizzati per scambio ionico con un sale di litio perché se sintetizzati ad alte temperature non cristallizzano secondo la struttura O3. Questi però, durante i cicli di carica e scarica non rimangono stabili ma si trasformano in spinelli. Anche il  $\text{LiNiO}_2$  risulta difficile seppur possibile da sintetizzare ad alte temperature con il mantenimento della struttura O3. Durante questa sintesi svolta a  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ , il nickel tende a ridursi e del litio viene perso per volatilizzazione. Tuttavia, nonostante le problematiche degli ossidi di nickel e manganese, l'alto costo e la rarità del cobalto hanno spinto la ricerca verso la sua sostituzione con Mn e Ni per formare l'NMC,  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ . Nella sintesi dell'NMC, il manganese tende ad ossidarsi, riducendo il nickel da  $3+$  a  $2+$ , siccome quest'ultimo presenta una posizione delle bande inferiore rispetto a quella del manganese (Fig.1.13.) servendo quindi da stabilizzatore senza partecipare direttamente alle reazioni. Il manganese, a differenza del Co non presenta sovrapposizioni con le bande dell'ossigeno e quindi le sue reazioni non rischiano di coinvolgere il rilascio di quest'ultimo. Tuttavia, il manganese soffre di instabilità strutturale, in quanto migra facilmente dai siti ottaedrici dei piani occupati dai metalli di transizione ai siti ottaedrici occupati dal litio. Ciò è dovuto alla bassa energia di stabilizzazione dei siti ottaedrici dell'LMO (OSSE, low octahedral – site stabilization energy) risultando in una transizione da ossido ad intercalazione a spinello, accompagnata da una caduta di potenziale. Tornando invece al cobalto, esso presenta un'alta OSSE ed inoltre diventa metallico durante la carica a differenza del Mn che rimane semiconduttore. Infine, per quanto riguarda il nickel, esso presenta caratteristiche intermedie tra i due: ha un OSSE sufficientemente alto che gli conferisce sufficiente stabilità strutturale e la banda  $\text{Ni}^{3+/4+}$  tocca a malapena quella dell'ossigeno, permettendogli di essere ossidato completamente fino a  $\text{Ni}^{4+}$ . Ciò ha spinto la ricerca ad investire sempre di più sul nickel, il quale permette un incremento di capacità e costi minori. In tabella 1.2. un breve sommario delle proprietà del nickel, del cobalto e del manganese.<sup>21</sup>

**Tabella 1.2.** Comparazione delle caratteristiche dei catodi a base Mn, Ni e Co.<sup>21</sup>

Parametro	Tendenza
Stabilità chimica	Mn > Ni > Co
Stabilità strutturale	Co > Ni > Mn
Conducibilità elettrica	Co > Ni > Mn
Abbondanza	Mn > Ni > Co
Impatto ambientale	Mn > Ni > Co

## 1.4.2 Spinelli

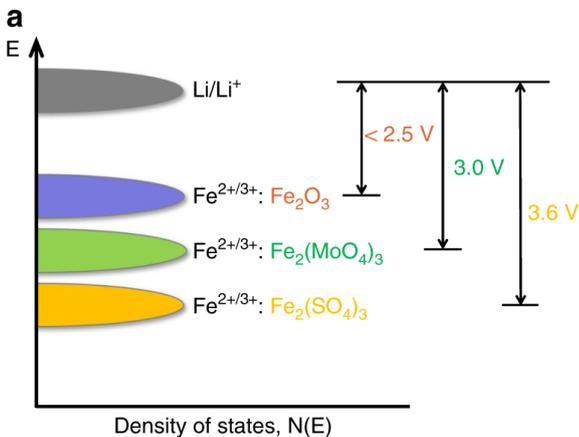
Il principale spinello studiato fino ad oggi come catodo è il  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nel quale gli ioni  $\text{Mn}^{3+/4+}$  occupano i siti ottaedrici 16d e gli ioni litio occupano i siti tetraedrici 8a della struttura dello spinello. La struttura  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  permette di avere una diffusione molto veloce degli ioni litio lungo le tre dimensioni. La diffusione degli ioni litio avviene dai e ai siti tetraedrici 8a passando per i siti ottaedrici 16c vuoti (Fig. 1.16.).<sup>21</sup> Inoltre, come nel caso dell'LCO, l'interazione diretta Mn – Mn lungo i lati ottaedrici vicini, garantisce ottima conducibilità elettronica anche se l'Mn rimane semiconduttore durante i processi di carica e scarica. Nonostante ciò, la facile diffusione degli ioni litio nel network 3D e l'alta stabilità strutturale, permettono di avere cariche e scariche anche più rapide dell'LCO. Il livello energetico delle bande del manganese però risulta superiore a quelle del cobalto e, di conseguenza, il voltaggio della cella risulta inferiore e pari a 4 V, garantendo una capacità pratica dell'ordine dei 130 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Una caratteristica interessante di questo spinello è la possibilità di introdurre ulteriore litio al suo interno, sfruttando i siti ottaedrici 16c liberi. Ciò, però, consegue in un calo di potenziale di 1 V, dimostrando che anche l'energia del sito all'interno del quale si dispone il litio ha un'influenza significativa sul potenziale dei solidi. Un altro vantaggio del passaggio dal LCO allo spinello LMO è chiaramente la riduzione dei costi. Tuttavia, un problema dell'LMO è la dissoluzione del Mn in presenza di ioni  $\text{H}^+$  contenuti nell'elettrolita. Ciò, degrada il catodo ma degrada anche l'anodo poiché gli ioni  $\text{Mn}^{2+}$  migrano fino alla grafite presente all'anodo. Per quanto riguarda la sintesi e l'utilizzo di altri metalli di transizione negli spinelli, purtroppo la ricerca si è spinta solamente alla sostituzione del manganese con titanio e vanadio. Il titanato di litio,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  opera ad 1.5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , pertanto non è adatto come catodo, bensì come anodo. Il  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ , lavora anch'esso a bassi potenziali (3 V) e soffre di instabilità strutturali. Tuttavia, sono stati fatti dei tentativi sostituendo parzialmente il manganese con cromo, cobalto e nickel. Il più promettente attualmente risulta essere il  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  il quale opera a 4.7 V ed ha una capacità di 135 mA  $\text{h g}^{-1}$ . Nonostante questi risultati promettenti, l'LMNO soffre di perdite di capacità dovute al fatto che molti elettroliti non sono stabili a potenziali così elevati.<sup>21</sup>



**Figura 1.16.** Schema della diffusione 3D degli ioni litio negli spinelli da un sito tetraedrico 8° ad un altro attraverso un sito ottaedrico 16c vuoto.<sup>21</sup>

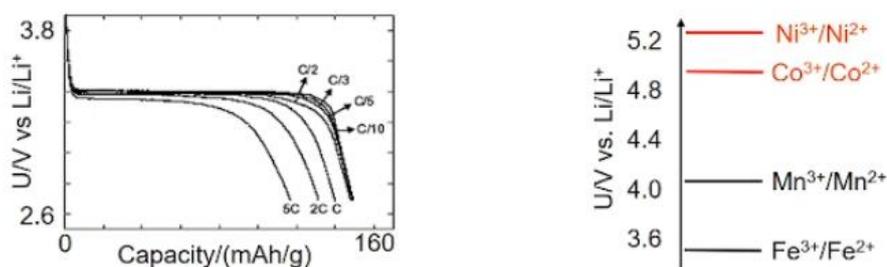
### 1.4.3 Ossidi di polianioni

I principali ossidi di polianioni studiati sono  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  e  $\text{LiFePO}_4$  (LFP). Questi materiali, presentano dei potenziali di scarica dell'ordine dei 3 V, molto maggiori di ossidi ferrosi che operano con la stessa coppia redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (<2.5 V). In particolare,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lavora a 3.6 V,  $\text{LiFePO}_4$  lavora a 3.45 V (Fig.1.14.) e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a 3 V (Fig.1.17).<sup>21</sup>



**Figura 1.17** Influenza dell'effetto induttivo di diversi atomi sul potenziale della coppia redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .<sup>21</sup>

Nel corso degli anni sono stati studiati molti polianioni, soprattutto fosfati come la fosfolivina LFP, ma anche altri tra cui  $\text{LiCoPO}_4$  e  $\text{LiNiPO}_4$ , i quali grazie all'effetto induttivo del fosforo raggiungono potenziali dell'ordine dei 5 V. infatti, l'elevata elettronegatività di elementi quali il molibdeno, lo zolfo e il fosforo, indebolisce il legame Fe – O, abbassando conseguentemente l'energia della coppia redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , facilitando quindi la riduzione del ferro e aumentando il potenziale di cella.<sup>21</sup> Questa tipologia di catodi, presenta una conducibilità ionica monodirezionale e quindi inferiore rispetto ai catodi ad intercalazione e agli spinelli. Inoltre, anche la conducibilità elettronica non è delle migliori, ma grazie all'aggiunta di nanoparticelle di carbonio dell'ordine del 2% in peso si riescono ad ottenere degli ottimi valori. La capacità non è elevata in quanto si aggira intorno ai 140 mAh  $\text{g}^{-1}$  (Fig.1.18).

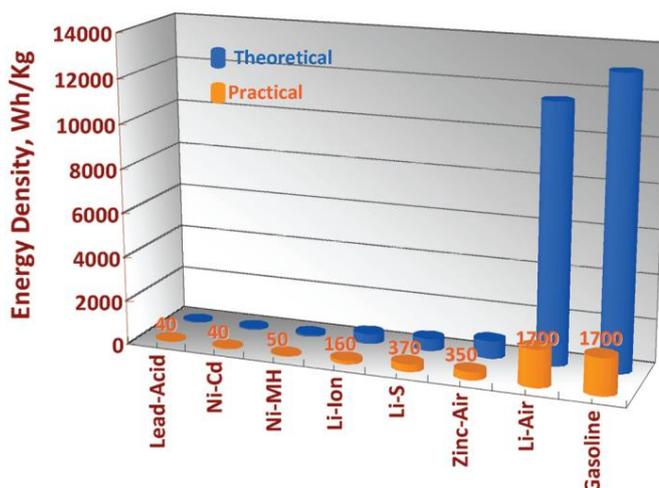


**Figura 1.18.** Profilo di potenziale dell'LFP durante il processo di carica e scarica e potenziali di diverse coppie redox nelle fosfolivine.

In conclusione, con l'LFP si ha un materiale stabile e sicuro in quanto non si decompone ad alte temperature, economico siccome è un minerale presente in natura, adatto per applicazioni automotive data la resistenza a cariche e scariche veloci e duraturo nel tempo. Un ottimo candidato per la futura generazione di batterie senza cobalto.

## 2. Batterie litio – aria

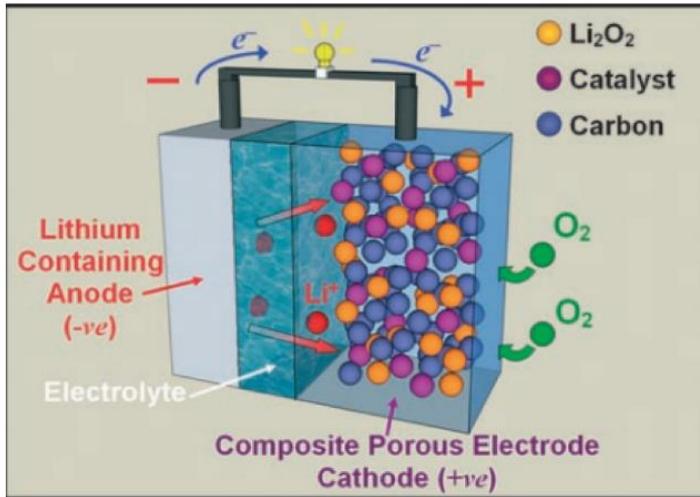
La crescente necessità di elevate densità di energia nei sistemi di accumulo da fonti rinnovabili e nelle batterie per veicoli elettrici ha indirizzato la ricerca verso lo studio di batterie sempre più performanti. Queste tecnologie includono batterie litio ione con valori di densità di energia e di potenza sempre più elevati ma, soprattutto, batterie post litio ione. Infatti, le batterie agli ioni di litio presentano un limite teorico di densità di energia di circa  $250 \text{ Wh kg}^{-1}$ .<sup>22</sup> Le batterie post litio ione più conosciute e studiate sono le batterie litio – zolfo, zinco – aria, le batterie al sodio, al potassio e soprattutto, le batterie litio – aria. Tra queste tecnologie di batterie secondarie, le batterie litio – aria sono quelle potenzialmente più performanti in quanto hanno la maggiore densità di energia teorica e pratica (Fig.2.1.). Esse, infatti, presentano un'elevatissima densità di energia teorica dell'ordine di  $11000 \text{ Wh kg}^{-1}$  che nella pratica si traduce in un valore di  $1700 \text{ Wh kg}^{-1}$ , addirittura pari a quello dei combustibili fossili.<sup>23</sup> Le batterie litio – aria sono state studiate per la prima volta da Blurton e Sammels nel 1979.<sup>24</sup> Tuttavia, i due professori inizialmente consideravano più promettente il sistema zinco – aria rispetto a quello litio – aria. Negli anni '90 vennero condotti ulteriori studi sulle litio – aria e il professore Abraham con il suo gruppo di ricerca dimostrò la reversibilità del processo di carica nei sistemi litio – ossigeno con anodo in litio metallico, elettrolita gel polimerico formato da carbonati e PVDF e un substrato carbonioso come catodo.<sup>25</sup> Dal lavoro del gruppo di ricerca di Abraham fino ai giorni nostri le litio – aria sono state studiate intensamente, soprattutto nell'ultimo decennio. Nonostante ciò, si è ancora lontani dalla commercializzazione e sebbene vengano chiamate batterie litio – aria, esse lavorano in realtà con l'ossigeno. Infatti, è risaputo che i costituenti principali dell'aria siano l'azoto (78%), l'ossigeno (21%) e altri gas, tra cui la  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . l'azoto, ma soprattutto quest'ultimi possono influenzare pesantemente le ciclagioni e peggiorare le performance delle celle. Ad esempio, l'umidità presente nell'aria può reagire con il litio metallico e formare idrossido di litio,  $\text{LiOH}$ , e idrogeno gassoso,  $\text{H}_2$ . Anche l'anidride carbonica può reagire con il litio e formare  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Fig. 2.2.).



**Figura 2.1.** Densità di energia delle principali batterie secondarie a confronto con la densità di energia dei combustibili fossili.<sup>23</sup>

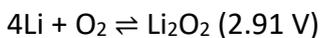
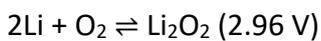
L'architettura delle batterie litio – aria comprende un anodo in litio metallico, un catodo carbonioso poroso con l'eventuale presenza di catalizzatori attraverso cui fluisce l'ossigeno e un elettrolita

(Figura 2.2.).<sup>26</sup> L'elettrolita può essere acquoso, aprotico, sia acquoso che aprotico ed infine si può anche avere un elettrolita solido.



**Figura 2.2.** Architettura delle batterie litio aria: anodo in litio metallico, elettrolita e catodo in carbonio poroso.<sup>26</sup>

In un elettrolita aprotico, che è la tipologia di elettrolita che è stata oggetto del lavoro di tesi, le reazioni principali che avvengono tra litio e ossigeno durante il processo di scarica sono le seguenti:<sup>27</sup>



Purtroppo per lo sviluppo energetico, l'ottimo valore di densità di energia è accompagnato da molte criticità presenti nelle batterie litio – aria. Infatti, essendo una tecnologia relativamente nuova, essa è ancora molto lontana dai livelli di stabilità delle batterie agli ioni di litio attualmente in commercio. Tuttavia, ciò è comprensibile se si considera che per quest'ultime sono serviti all'incirca trentacinque anni dall'inizio del loro studio all'essere prodotte e utilizzate su scala industriale. I principali problemi che affliggono le batterie litio – aria sono i seguenti (Fig.2.2.):

- Bassa densità di potenza: attualmente batterie litio – aria con elettroliti aprotici raggiungono al massimo densità di correnti dell'ordine di  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Bassa efficienza dell'ordine del 60-70%.
- Perdita di capacità: sistemi litio – aria presentano una buona ritenzione di capacità solo per circa 50 cicli. <sup>28</sup>
- L'utilizzo del litio metallico come anodo consegue nella possibile crescita di dendriti.
- Cross – over dell'ossigeno.
- Decomposizione dell'elettrolita e del catodo carbonioso.

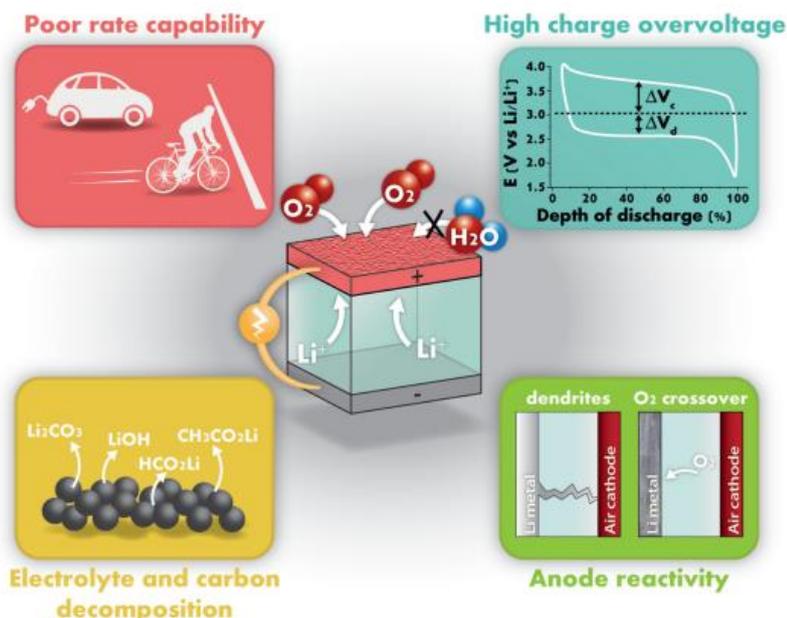
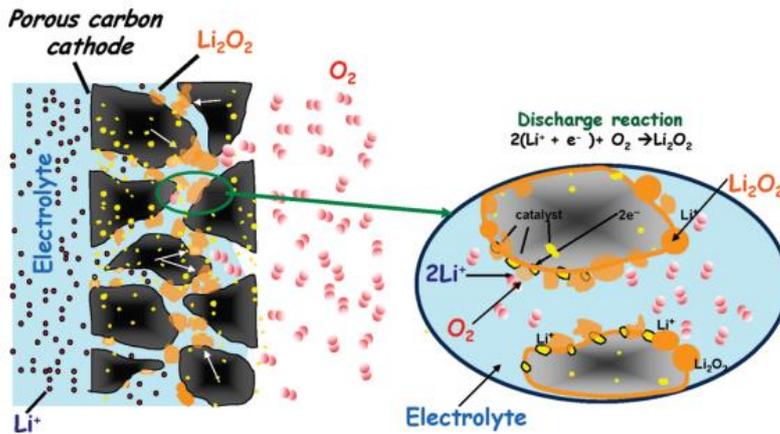


Figura 2.3. Principali problematiche delle batterie litio - aria.<sup>27</sup>

Di seguito verranno analizzati nel dettaglio i componenti delle batterie litio-aria.

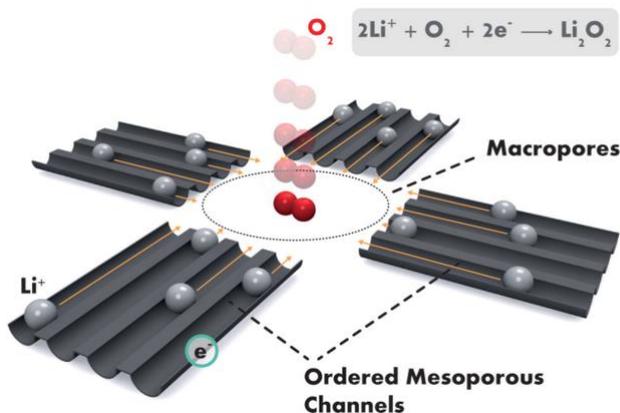
## 2.1 Catodi per batterie litio – aria

I meriti dell'elevata densità di energia delle batterie litio – aria sono sicuramente dovuti all'anodo in litio metallico ma sono soprattutto da attribuire al catodo poroso in carbonio. Infatti, è all'interno di quest'ultimo che viene fatto fluire l'ossigeno, il materiale attivo di questa tipologia di batterie. L'ossigeno arriva dall'esterno, permea all'interno del catodo e reagisce con gli ioni litio trasportati dall'elettrolita formando  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (Figura 2.4.). Ma l'alta densità di energia, oltre ad essere dovuta al fatto che l'ossigeno non è contenuto all'interno della cella ma fluisce dall'esterno è, in minor parte, anche dovuta al fatto che questi catodi sono formati solamente da carbonio, binder e un catalizzatore mentre quelli delle batterie agli ioni litio utilizzano ossidi di metalli. Le principali caratteristiche che un catodo deve possedere sono chiaramente un'elevata porosità per accogliere elettrolita, ossigeno ed avere sempre un elevato numero di pori non chiusi dalla formazione di  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , elevata area superficiale dove far nucleare particelle di  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , elevata conducibilità elettronica, elevata attività catalitica e stabilità elettrochimica.<sup>29</sup> Le reazioni che avvengono sul catodo prendono il nome di oxygen reduction reaction (ORR) durante il processo di scarica e oxygen evolution reaction (OER) durante il processo di carica. La ORR consiste nella reazione  $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$  mentre la OER nella  $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2e^-$ .



**Figura 2.4.** struttura porosa del catodo in carbonio che permette la diffusione dell'ossigeno al suo interno.<sup>23</sup>

La ORR procede secondo un intermedio di reazione che prevede la formazione di  $\text{LiO}_2$ , da cui la formazione di perossido di litio può procedere secondo un meccanismo di disproportionazione:  $2\text{LiO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ , oppure di riduzione elettrochimica:  $\text{LiO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ .<sup>29</sup> Tra le due reazioni di carica e di scarica, quella di carica (OER) è quella che presenta la sovratensione maggiore, risultando in una bassa efficienza energetica. Infatti, l'effetto catalitico del carbonio, che si osserva nella reazione di ORR, suggerisce che un catalizzatore possa essere utile, ma che sia ben più necessario nella reazione di carica. Le forme di carbonio che vengono utilizzate sono varie e sono ad esempio il Super P, il Ketjen Black e il Vulcan carbon.<sup>27</sup> Purtroppo per lo sviluppo delle batterie litio – aria questi substrati in carbonio hanno riscosso limitato successo. Di conseguenza, la ricerca si è indirizzata verso lo sviluppo di nuovi catodi in carbonio. Tra le forme di carbonio più promettenti, quella studiata dal gruppo di ricerca del professore Yang, una schiuma di carbonio cellulare mesoporosa (MCF-C), presenta una capacità di scarica molto maggiore di quella dei catodi commerciali.<sup>30</sup> Un altro substrato in carbonio promettente è quello formato da canali mesoporosi ordinati che hanno il merito di facilitare il trasferimento di elettroni e la diffusione degli ioni litio al loro interno (Fig.2.5).<sup>31</sup> Infine, altre tipologie di substrati studiati sono quelle formate da nanotubi di carbonio e nanofibre di carbonio.



**Figura 2.5** Struttura mesoporosa ordinata dei catodi in carbonio proposta dal professore Guo.<sup>27</sup>

Questi catodi risultano molto efficienti durante il processo di scarica ma presentano alcune problematiche. Ad esempio, architetture con pori di dimensioni minori di 2 nm e architetture mesoporose (pori dell'ordine di 2-50 nm) soffrono della chiusura dei pori dovuta alla formazione di  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Questo fenomeno, nel caso di strutture mesoporose, può essere evitato nanostrutturando l'elettrodo carbonioso in modo da avere dei canali che conducono solo gli ioni litio, dove, idealmente, non si formano prodotti di scarica (Fig.2.5.).

Un altro problema dei catodi in carbonio è l'ossidazione del carbonio insieme a quella dell'elettrolita che consegue nella formazione di  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , il quale porta a perdita di capacità, instabilità strutturale e soprattutto decrescita marcata della densità di corrente. Catodi in carbonio, infatti, presentano alcuni problemi di stabilità a potenziali maggiori di 3.5 V e attualmente vengono studiati anche dei catodi *carbon free* basati su metalli porosi e ossidi di metalli di transizione porosi.<sup>27</sup>

Infine, come sottolineato in precedenza, la sovratensione che si genera durante la reazione di carica OER è un grande problema dei catodi carboniosi. Per ovviare alla bassa efficienza della reazione di decomposizione del  $\text{Li}_2\text{O}_2$  la ricerca si è rivolta verso l'uso di catalizzatori. I catalizzatori attualmente utilizzati sono ossidi di metalli e metalli, tra cui ad esempio ossido di manganese, ossido di rame, di ferro, di palladio e più recentemente anche ossidi di rutenio e dell'iridio i quali presentano delle abilità eccellenti nella catalizzazione delle reazioni di OER. Invece per quanto riguarda i catalizzatori metallici, essi vengono soprattutto utilizzati per la reazione di ORR e i più promettenti sono il palladio e il platino.<sup>27</sup> Tuttavia, ulteriori studi sono necessari per sviluppare catalizzatori stabili e selettivi, in modo da catalizzare solamente le reazioni desiderate di ORR e OER e non eventuali reazioni parassitiche quali la formazione di  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o la reazione di decomposizione dell'elettrolita.<sup>27</sup>

## 2.2 Anodi per batterie litio – aria

Nella pratica, l'unico modo per ottenere una densità di energia così elevata nelle batterie litio - aria è l'utilizzo di anodi in litio metallico. Il litio, presenta il potenziale redox nei confronti dell'elettrodo d'idrogeno (HSE) più basso di tutti gli elementi, dell'ordine di -3.05 V e un'elevatissima capacità gravimetrica di  $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ . Le problematiche principali di questa scelta sono la risaputa tendenza del litio a depositarsi irregolarmente nel processo di carica con conseguente formazione di dendriti (Figura 2.6.).<sup>32</sup> Quest'ultime, durante i processi di scarica rischiano inoltre di venire staccate dalla superficie dell'anodo. Infatti, il processo di stripping del litio può avvenire anche dalla base delle dendriti, in questo modo si verifica la formazione del cosiddetto *dead lithium* con conseguente perdita di capacità. Inoltre, se una dendrite cresce eccessivamente può perfino giungere fino al catodo e, conseguentemente, creare un corto circuito. Ciò è particolarmente pericoloso: lo spessore delle dendriti è molto ristretto e di conseguenza le correnti che si creano lungo esse presentano una densità di corrente molto elevata la quale può generare temperature elevate.

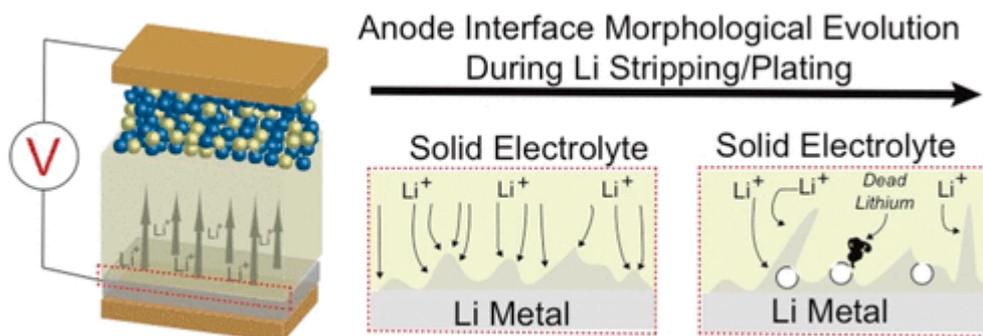


Figura 2.6. Processo di *plating e stripping* degli anodi in litio metallico.<sup>32</sup>

Per questi motivi, gli anodi in litio metallico se non protetti adeguatamente non possono essere utilizzati nell'industria manifatturiera delle batterie al litio.<sup>23</sup> A queste problematiche, presenti in tutte le tipologie di batterie che implementano anodi in litio metallico, vanno aggiunte quelle che sono presenti in batterie litio – aria. La presenza dell'ossigeno, ma soprattutto il suo crossover dal catodo all'anodo, con conseguente decomposizione dell'elettrolita all'anodo, con formazione di  $\text{LiOH}$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Una soluzione al crossover dell'ossigeno è l'utilizzo di membrane polimeriche impermeabili a quest'ultimo.<sup>27</sup> Tuttavia, questa soluzione può aumentare la resistenza interna della cella senza completamente inibire la crescita di dendriti. Molte proposte sono state fatte per proteggere il litio metallico e avere una ciclazione stabile delle batterie litio – aria. Nel successivo paragrafo verranno analizzate le varie tecnologie di elettroliti studiate per ovviare a queste problematiche.

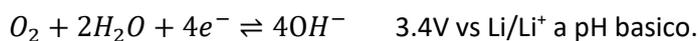
## 2.3 Elettroliti per batterie litio – aria

La ricerca sulle batterie litio – aria è chiaramente molto incentrata sugli elettroliti. Gli elettroliti per questa tipologia di batteria sono sistemi dal design molto complesso in quanto oltre a possedere le proprietà generali di un elettrolita per batterie agli ioni di litio devono avere caratteristiche particolari dovute all'ambiente elettrochimico ricco di ossigeno, ma anche essere stabili a contatto con gli anodi in litio metallico. Infatti, le principali caratteristiche richieste sono la stabilità durante le reazioni di riduzioni dell'ossigeno e a contatto con le specie prodotte da tali reazioni, elevata solubilità dei superossidi per avere elevata capacità, bassa volatilità, bassa bagnabilità a contatto con l'elettrodo positivo, elevata solubilità dell'ossigeno ed infine compatibilità con anodi in litio metallico.<sup>26</sup> Per sviluppare un sistema di questo tipo i ricercatori si sono concentrati principalmente su elettroliti acquosi, elettroliti aprotici, liquidi ionici ed elettroliti solidi. Nei successivi paragrafi verrà analizzato nel dettaglio ognuno di essi.

### 2.3.1 Elettroliti acquosi

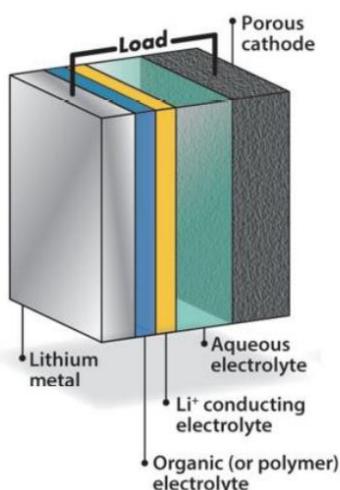
Le batterie litio – aria con elettroliti acquosi presentano molti vantaggi rispetto a quelle aventi elettroliti organici. Ad esempio, possiedono un potenziale della reazione di scarica maggiore, maggiore efficienza, assenza di prodotti di scarica solidi che causano la chiusura dei pori del catodo e assenza di corrosione dell'anodo in litio metallico causata dall'umidità presente nel flusso d'aria

che permea il catodo. Il potenziale di reazione dipende dal pH dell'elettrolita acquoso ed in particolare avvengono le seguenti reazioni:



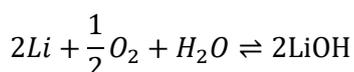
Le batterie che utilizzano un elettrolita acquoso sono composte da un layer organico o inorganico e un elettrolita organico che separano l'elettrolita acquoso dall'anodo in litio metallico (Figura 2.7.)<sup>27</sup>

### Aqueous/Dual electrolyte



**Figura 2.7.** Struttura esemplificativa di una batteria litio – aria con elettrolita acquoso.<sup>27</sup>

Durante la scarica gli ioni litio reagiscono secondo la seguente reazione:



L'idrossido di litio, che è parzialmente solubile nell'elettrolita acquoso, precipita quando la sua concentrazione supera 5.2 M, limitando di fatto la capacità intrinseca delle litio – aria con elettrolita acquoso a 477 W h kg<sup>-1</sup>. Tuttavia, la solubilità dell'idrossido di litio può essere aumentata andando verso pH acidi e in questi casi la densità di energia massima ottenibile è di 700 W h kg<sup>-1</sup>.<sup>27</sup> Un fattore da tenere sicuramente a mente è che l'anodo in litio metallico va protetto adeguatamente quando si progetta questo determinato tipo di celle. Infatti, come è noto il litio a contatto con ossigeno si passiva molto velocemente e a contatto con acqua reagisce in modo violento producendo H<sub>2</sub>. Per ovviare a queste problematiche sono stati studiati sistemi per proteggere l'anodo e, nel 2004, il gruppo di ricerca del professore Visco riuscì a produrre un elettrolita solido che conduceva ioni litio e che proteggesse l'anodo.<sup>27</sup> Grazie a questo layer in nitrato di litio (Li<sub>3</sub>N) sono riusciti a proteggere l'anodo a discapito però della conducibilità ionica. Inoltre, la diminuzione del pH durante la scarica dovuta alla precipitazione di LiOH porta ad una diminuzione della conducibilità ionica. Inserendo LiCl, alcuni ricercatori riuscirono a diminuire il pH e aumentare quindi la conducibilità.<sup>33</sup> Sebbene la

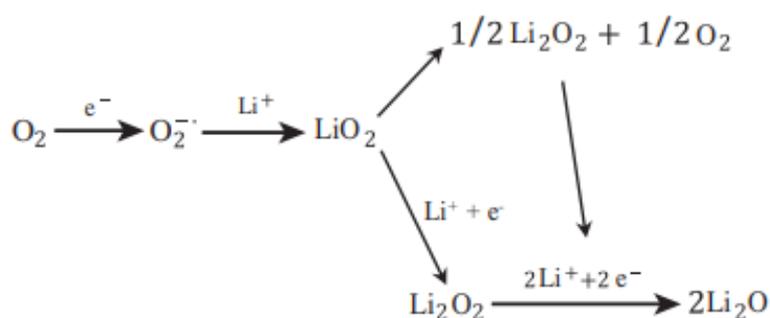
diminuzione del pH sia utile a diminuire la reattività dell'elettrolita ceramico protettivo e a mantenere elevata la conducibilità ionica, rimangono ancora alcuni problemi riguardanti la degradazione meccanica durante i cicli di carica e scarica dovuta alla variazione di volume del litio metallico. Grazie all'implementazione di membrane solide polimeriche in PEO questo problema è stato risolto. L'ossido di polietilene (PEO) garantisce flessibilità e stabilità chimica contro il litio metallico e, soprattutto, una buona conducibilità ionica.

### 2.3.2 Elettroliti organici aprotici

Gli elettroliti aprotici hanno da sempre attirato molto interesse da parte dei ricercatori. Infatti, essi sono i più utilizzati nelle batterie al litio. Un elettrolita ideale per batterie al litio deve garantire un'ottima conducibilità ionica, ampia finestra di stabilità elettrochimica, elevata temperatura di ebollizione, bassa tensione di vapore ed essere chiaramente un isolante elettrico. Questi requisiti sono sicuramente necessari anche per batterie litio aria, le quali, però, hanno anche altre necessità da essere soddisfatte dagli elettroliti, tra cui: <sup>34</sup>

- Elevata diffusività e solubilità dell'ossigeno.
- Elevata stabilità chimica ed elettrochimica in ambienti ricchi di ossigeno.
- Ottima coordinazione con gli intermedi di reazione per promuovere la formazione di perossido di litio ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ).
- Elevata abilità di solvatazione nei confronti del perossido di litio in modo da promuovere la sua decomposizione.

Il meccanismo attraverso il quale avviene la reazione di ORR negli elettroliti aprotici è già stato evidenziato nel capitolo introduttivo sulle batterie litio – aria ma per completezza viene presentato anche di seguito (Figura 2.8.):



**Figura 2.8.** Meccanismo attraverso il quale avviene la reazione di scarica (ORR) in solventi aprotici. <sup>27</sup>

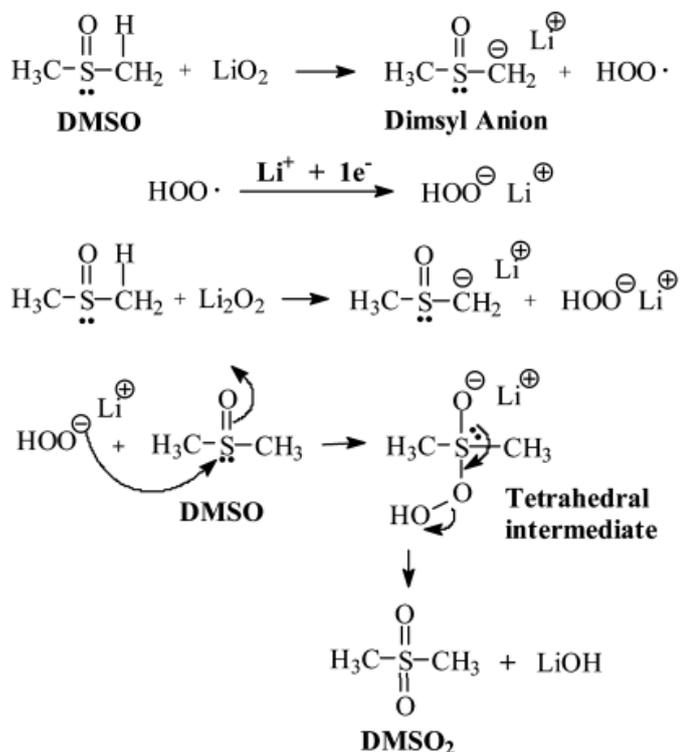
Tuttavia, nonostante gli elettroliti aprotici siano molto promettenti, le batterie litio – aria sono ancora agli inizi del loro sviluppo e un elettrolita che svolga queste richieste in modo eccellente non è ancora stato trovato. Nelle successive righe verranno analizzati gli elettroliti aprotici più promettenti, evidenziando gli aspetti positivi e quelli negativi.

### 2.3.2.1 DMSO

Uno dei problemi principali degli elettroliti per batterie litio – aria è la bassa solubilità del perossido di litio al loro interno. La solubilità di quest’ultimo, secondo la teoria HSAB (Hard Soft Acid Base) dipende dal rapporto tra il DN (donor number) e l’AN (acceptor number) dell’elettrolita. Secondo questa teoria, lo ione litio  $\text{Li}^+$  è un acido di Lewis forte e possiede elevata affinità nei confronti delle basi di Lewis forti, ovvero solventi con elevato DN. Nei solventi con elevato DN, l’acidità del  $\text{Li}^+$  viene ridotta. Conseguentemente, lo ione  $\text{O}_2^-$ , che è una base debole, risulta molto più stabile in solventi con alto DN grazie all’affinità tra basi deboli e acidi deboli.<sup>26</sup>

Tra tutti i solventi non acquosi utilizzati per batterie litio – aria, il DMSO è quello che presenta il valore di DN maggiore, pari a 29.8. Di conseguenza, è ragionevole pensare che il DMSO permetta di avere ciclagioni migliori e capacità maggiori degli altri solventi. Inoltre, il DMSO possiede una bassa viscosità e volatilità, buona diffusione dell’ossigeno al suo interno e soprattutto elevata conducibilità ionica che ne fanno il solvente aprotico più utilizzato per batterie litio – aria.

Molti lavori hanno dimostrato la stabilità del DMSO e le sue ottime performance elettrochimiche. Tuttavia, anche il DMSO presenta alcune problematiche. Alcuni studi hanno evidenziato l’instabilità del DMSO in presenza di anioni superossidi, il quale può ridursi, formando il dimetilsulfone ( $\text{DMSO}_2$ ). In figura 2.9. è visibile il meccanismo di reazione attraverso il quale il DMSO si ossida e produce  $\text{DMSO}_2$  e  $\text{LiOH}$  durante la scarica.<sup>35</sup>



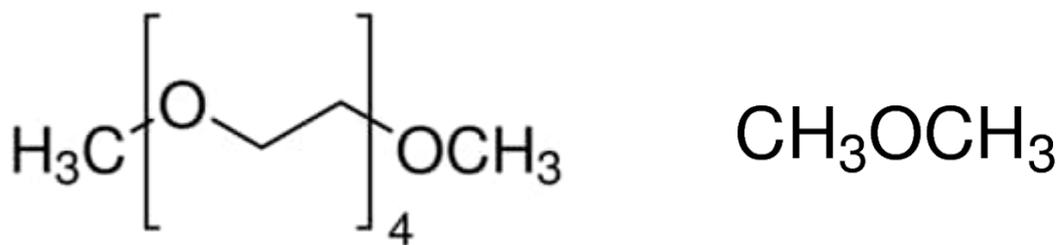
**Figura 2.9.** Meccanismo di degradazione del DMSO durante la reazione di ORR in presenza di ioni litio.<sup>35</sup>

Il lavoro svolto dal gruppo di ricerca del Professore David ha dimostrato che la presenza di  $\text{LiOH}$  non è da attribuire ad impurità di acqua, bensì alla degradazione del DMSO. Questo importante risultato

ha evidenziato che il DMSO non è stabile in presenza di superossidi e perossidi e che la sua degradazione aumenta con l'esposizione prolungata nel tempo. Ciò dimostra che la stabilità nel tempo del DMSO è un problema e che potrebbe non essere il solvente ideale per le batterie litio – aria.

### 2.3.2.2 Eteri

Gli elettroliti a base etere sono stati intensamente studiati nelle batterie litio – aria. Essi possiedono un valore intermedio di DN, sono più stabili del DMSO contro il litio metallico, resistono fino a potenziali dell'ordine dei 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>, garantiscono sicurezza e bassi costi. Se si considerano eteri ad alto peso molecolare quale ad esempio il TEGDME (tetraethylene glycol dimethyl ether), essi presentano anche bassa volatilità ed elevata costante dielettrica (Figura 2.10.). Se si confrontano con i carbonati, gli eteri hanno viscosità minore, la quale gli permette di avere migliore trasporto di ossigeno. Infine, presentano anche maggiore stabilità nei confronti delle specie derivanti dalla riduzione dell'ossigeno molecolare rispetto ai carbonati.<sup>26</sup>



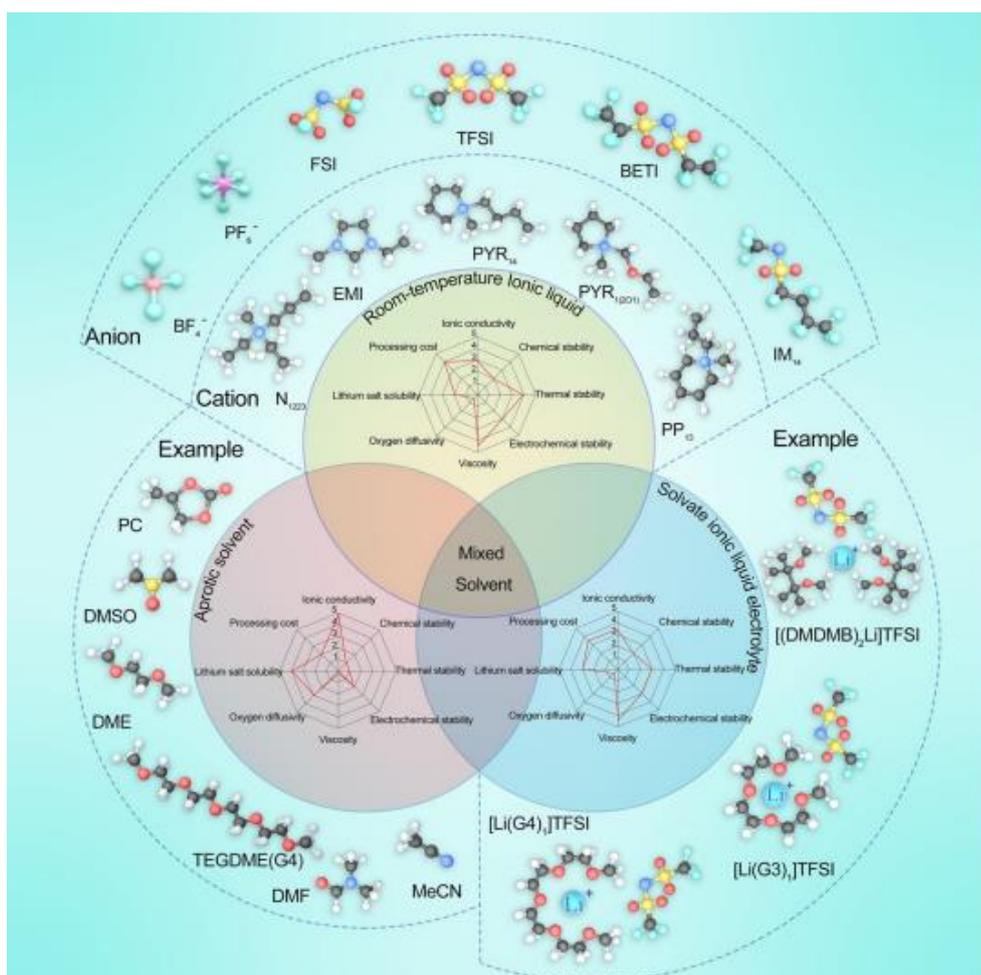
**Figura 2.10.** Formule di struttura del TEGDME e del DME.

i primi studi effettuati sugli eteri si sono concentrati sul DME e il TEGDME (Fig.2.10.). Vari studi sono stati effettuati ed è stato dimostrato che il DME è stabile e permette di utilizzare densità di corrente relativamente elevate. Inoltre, è comprovato che il prodotto di scarica principale è il perossido di litio, tuttavia, durante la scarica quest'ultimo libera ossigeno e ossida il DME ad alti potenziali vs Li/Li<sup>+</sup>. Dal gruppo di ricerca del professor Sharon è stato proposto un meccanismo di degradazione degli elettroliti a base etere.<sup>36</sup> Nei solventi con DN medio – alto, lo ione ossigeno, che è una base di Lewis debole, tende ad essere legata dal catione litio essendo quest'ultimo un acido di Lewis forte. In tal modo, viene promossa l'uscita dei gruppi alcossidi dalla catena, facilitando il successivo attacco nucleofilo da parte dei superossidi e perossidi (Figura 2.11.).<sup>26</sup>



### 2.3.3 Liquidi ionici

I liquidi ionici sono una classe di elettroliti non acquosi ma, contrariamente ai solventi aprotici classici, hanno una tensione di vapore trascurabile che fondamentalemente risolve il problema dell'evaporazione dell'elettrolita nei sistemi aperti.<sup>34</sup> inoltre, come sottolineato nel capitolo sulle batterie agli ioni litio, i liquidi ionici assicurano elevata sicurezza per l'ampia finestra elettrochimica in cui possono lavorare, bassa infiammabilità ed elevata stabilità elettrochimica e termica. Inoltre, alcuni liquidi ionici sono altamente idrofobici, il che aiuta a lavorare con aria e non solo ossigeno. In figura 2.12. sono visibili i principali liquidi ionici utilizzati a temperatura ambiente insieme ai più comuni solventi aprotici.<sup>34</sup>



**Figura 2.12.** Principali liquidi ionici, solventi aprotici e Sali di litio utilizzati per batterie litio – aria.<sup>34</sup>

Entrando maggiormente nel dettaglio, i liquidi ionici hanno dimostrato di riuscire a svolgere in modo reversibile le reazioni di ORR e OER. In particolare, il gruppo di ricerca del professore Kuboki, utilizzando un liquido ionico basato sull'imidazolio (1-methyl-3-octylimidazolium) e il sale EMITFSI è riuscito a far ciclare stabilmente una cella litio – aria per 56 giorni, registrando una considerevole capacità di 5360 mAh g<sup>-1</sup>.<sup>38</sup> A partire da questo importante risultato sono stati usati diverse combinazioni di anioni e cationi, schematizzate in figura 2.12. Purtroppo, però, nonostante il crescente interesse degli ultimi anni, lo sviluppo di liquidi ionici per batterie litio – aria è ancora in

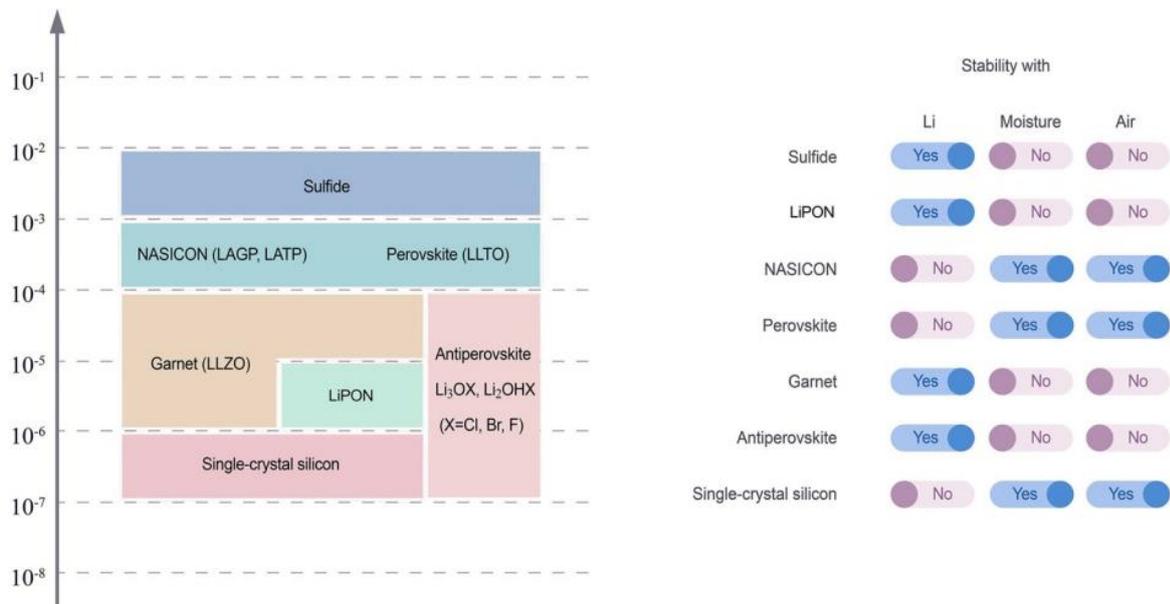
una fase embrionale. Attualmente, la tecnologia dei liquidi ionici presenta ancora molti svantaggi tra cui:

- Bassa solubilità dei sali e bassa conducibilità ionica
- Basso coefficiente di diffusione dell'ossigeno, circa minore di un ordine di grandezza rispetto a DME e DMSO.
- Alta viscosità che non permette ai liquidi ionici di infiltrarsi nei catodi porosi risultando in un'elevata resistenza interfacciale ed un'elevata polarizzazione nelle ciclezioni.
- Elevato costo che ne limita la loro applicazione.

## 2.3.4 Elettroliti solidi

### 2.3.4.1 Elettroliti solidi ceramici

Gli elettroliti ceramici sono gli elettroliti più promettenti per lo sviluppo di batterie allo stato solido sicure e ad alta densità di energia. Essi garantiscono maggiore conduzione degli ioni litio rispetto agli elettroliti solidi polimerici e migliore stabilità termica, chimica ed elettrochimica. Tuttavia, non avendo la possibilità di accomodare le variazioni di volume dell'anodo in litio non risultano molto stabili a contatto con esso e la loro stabilità a contatto con umidità e aria deve essere certificata in modo da valutare il loro effettivo potenziale. In figura 2.13. sono visibili i principali elettroliti ceramici studiati e presenti sul mercato e la loro stabilità a contatto con litio, umidità e aria.



**Figura 2.13.** Conduzione degli ioni litio nei principali elettroliti ceramici e la loro stabilità a contatto con litio, umidità e aria.<sup>34</sup>

Tra gli elettroliti mostrati in figura, i più promettenti per lo sviluppo di una batteria litio – aria sono il NASICON, le perovskiti, le antiperovskiti e i GARNET. Questi garantiscono buona conducibilità degli ioni litio e stabilità a contatto con aria.

In particolare, gli ossidi con struttura NASICON e GARNET grazie alla loro buona conducibilità e stabilità in aria risultano più promettenti per le batterie litio – aria. Gli ossidi di tipo NASICON sono molto promettenti in quanto, oltre alle proprietà sopra menzionate, possono venire sinterizzati a temperature relativamente basse e la loro sintesi è più scalabile.<sup>34</sup> Tuttavia, i NASICON  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) presentano la problematica della riduzione del  $\text{Ti}^{4+}$  a contatto con il litio metallico. Pertanto, risulta necessario l'uso di SEI artificiali da porre tra l'anodo in litio metallico e l'elettrolita ceramico. A differenza del LATP, il LAGP,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , risulta stabile a contatto con il litio metallico. Un'altra problematica degli elettroliti ceramici è l'interazione con l'ossigeno nel catodo. In questo caso, risulta necessario integrare elettrolita e catodo per formare un network, grazie al quale poter aumentare l'area di contatto e le interazioni tra ossigeno, ioni litio ed elettroni.

Per quanto riguarda gli ossidi di tipo GARNET, i più utilizzati sono l'LLZO ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) e l'LLZTO ( $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ). Essi risultano molto stabili a contatto con litio metallico e garantiscono una buona conducibilità ionica. Tuttavia, esibiscono elevata resistenza all'interfaccia con gli elettrodi e instabilità a contatto con umidità e  $\text{CO}_2$ . Anch'essi, come tutti gli elettroliti ceramici, soffrono di instabilità meccanica con il litio metallico. Il litio, come risaputo, si deposita in modo irregolare e nei casi correnti particolarmente elevate, possono rimanere dei vuoti tra elettrolita ceramico e litio metallico. Perciò, nuovamente, vengono usati dei layer da porre tra anodo ed elettrolita ceramico.

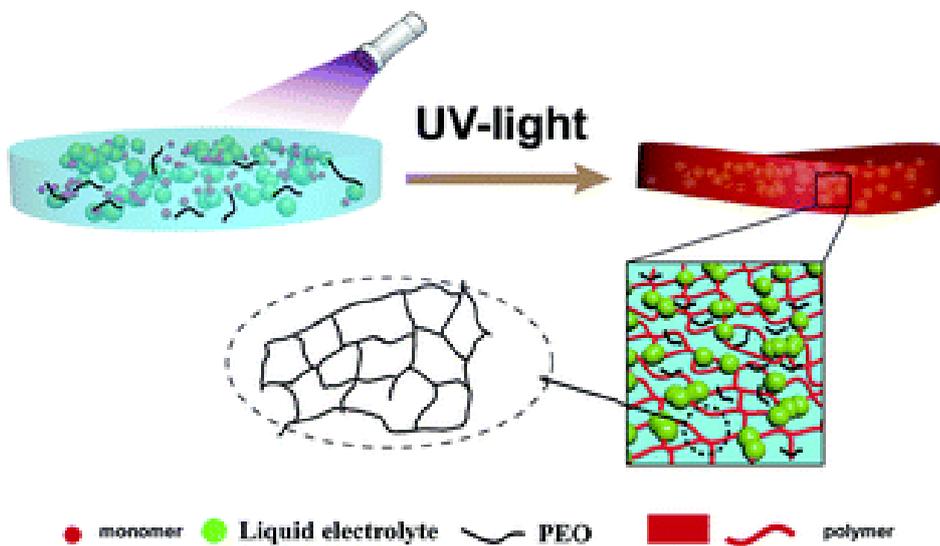
#### 2.3.4.2 Elettroliti solidi polimerici (SPE)

Già sottolineati nel paragrafo riguardante le batterie al litio, i principali elettroliti solidi polimerici utilizzati attualmente sono il PEO, il PMMA, il PVDF, il PTFE e il PAN. Questi materiali sono molto usati in quanto garantiscono flessibilità e tolleranza alle variazioni di volume, scalabilità e facile processabilità. Nelle litio – aria gli elettroliti solidi polimerici devono garantire anche altre proprietà rispetto alle già menzionate necessarie nelle batterie agli ioni litio. Innanzitutto, anche nelle litio – aria, la cristallinità dei polimeri deve essere ridotta il più possibile in quanto le zone cristalline non permettono una conduzione degli ioni litio sufficiente. Una seconda criticità è la bassa solubilità dell'ossigeno all'interno degli SPE. Alcuni ricercatori hanno progettato una membrana con PEO e nanotubi di carbonio porosa in modo da garantire un'ottima interazione tra gli ioni litio, l'ossigeno e gli elettroni.<sup>39</sup> L'ultima e più importante criticità è la decomposizione di molte matrici polimeriche ad alti voltaggi in presenza di specie reattive dall'  $\text{O}_2$ . Molti polimeri sono stati studiati attraverso tecniche quali lo FTIR, l'XRD e l'XPS, dimostrando la loro instabilità a contatto con  $\text{O}_2^-$  e  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Ad esempio, il PEO, che è uno dei polimeri più studiati e utilizzati nelle batterie al litio, si ossida in presenza di ossigeno. Infatti, il PEO è ricco di atomi di idrogeno vicini ad atomi quali l'ossigeno che attira a sé la nuvola elettronica. Questi atomi di idrogeno risultano facilmente attaccabili da specie  $\text{O}_2$  reattive, portando il polimero alla decomposizione. Una possibile strategia per migliorare la stabilità dei SPE è la sostituzione degli idrogeni con pendagli o gruppi funzionali, meno suscettibili ad attacchi nucleofili. Antiossidanti come i fenoli impediti o ammine possono stabilizzare e allungare la vita degli elettroliti solidi polimerici in batterie litio – aria.<sup>34</sup>

#### 2.3.4.3 Elettroliti gel polimerici

Gli elettroliti gel polimerici sono composti da un polimero reticolato all'interno del quale viene "intrappolato" un elettrolita. Questo processo può avvenire *in situ* tramite un processo di solubilizzazione del polimero nell'elettrolita e successiva reticolazione, oppure si può ricorrere alla tecnica dello *swelling*, che sostanzialmente consiste nel rigonfiamento di solvente del polimero

reticolato semplicemente ponendolo all'interno del liquido stesso (Figura 2.14.).<sup>40</sup> Gli elettroliti gel polimerici combinano le buone proprietà di conducibilità dei liquidi con le proprietà meccaniche ideali dei polimeri.



**Figura 2.14.** Esempio di elettrolita gel polimerico.<sup>40</sup>

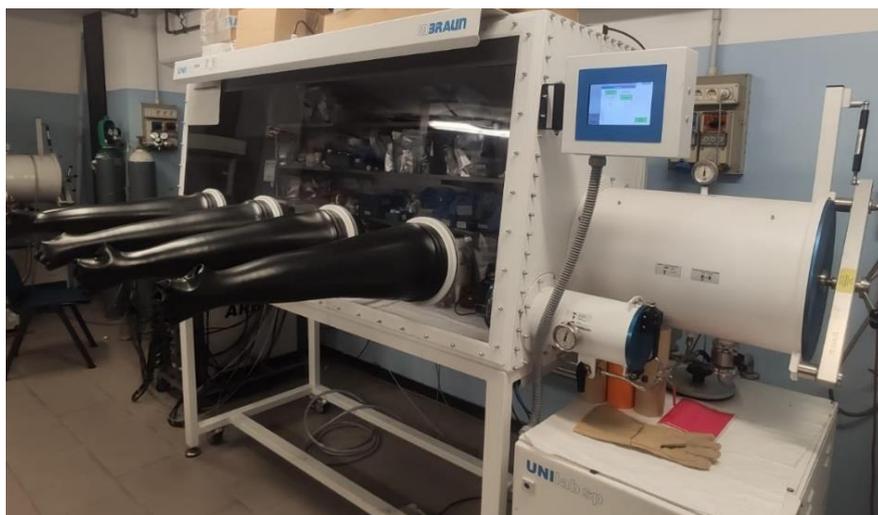
Una delle matrici polimeriche maggiormente utilizzate per batterie litio – aria è quella formata da PVDF-HFP (polivinildenfluoruro – esafluoropropilene). Essa, viene rigonfiata con 1M LiTFSI/TEGDME e ha mostrato buona conducibilità ionica a RT ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ), ottima capacità di circa  $3000 \text{ mAh g}^{-1}$  e una lunga vita dell'ordine di 50 cicli, di molto superiore ai 20 cicli che mediamente sostiene un elettrolita liquido a base TEGDME.<sup>34</sup> Ma elettroliti gel polimerici possono anche essere sviluppati con liquidi ionici. Rispetto ai classici solventi organici, quest'ultimi presentano una maggiore protezione dell'anodo di litio da specie come  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Anche in questo caso la matrice in PVDF-HFP è una delle più utilizzate e il liquido ionico principalmente utilizzato è il  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ .<sup>34</sup>

### 3. Materiali e metodi

#### 3.1 Strumentazione

##### 3.1.1 Glovebox

La glovebox è un contenitore ermeticamente chiuso costruito per manipolare sostanze in un'ambiente separato da quello in cui si trova l'operatore. La glovebox usata durante il lavoro di tesi è la UNILab Plus della MBraun (Figura 3.1.). La manipolazione degli oggetti e delle sostanze presenti in glovebox è possibile grazie all'uso di guanti in nitrile. L'atmosfera presente in glovebox è un'atmosfera inerte e controllata di Argon (Ar). All'interno della glovebox le concentrazioni di ossigeno (O<sub>2</sub>) e acqua (H<sub>2</sub>O) sono inferiori rispettivamente agli 0,5 e 1 ppm. La glovebox inoltre consta di due precamere attraverso le quali è possibile introdurre oggetti e sostanze. La procedura utilizzata per il loro inserimento è articolata in tre passaggi in cui si alterna il vuoto al flussaggio di Argon nella precamera. I gas aspirati durante la fase di vuoto vengono riemessi nell'ambiente circostante, mentre l'argon flussato viene prelevato dalla glovebox. Inoltre, è presente un monitor con cui poter azionare la pompa, accendere la luce interna della camera e visualizzare i livelli di ossigeno e acqua presenti all'interno in tempo reale.

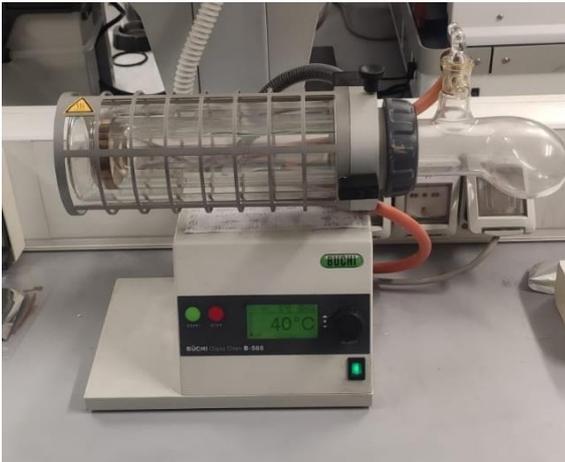


**Figura 3.1.** Glovebox UNILab Plus della Mbraun.

##### 3.1.2 Essiccatore

L'essiccatore è un macchinario composto da una pompa in grado di generare il vuoto (dell'ordine delle unità di mbar) e di un sistema in grado di riscaldare. Il modello di essiccatore utilizzato in laboratorio è il Glass Oven B-585 della Buchi (Figura 3.2.). il sistema riscaldante consiste in delle resistenze presenti intorno al vano dell'essiccatore all'interno del quale giace il tubo di quarzo. La camera di quarzo, inoltre, per mezzo di un tubo di gomma è collegata alla pompa a vuoto. All'interno del tubo di quarzo vengono posti i campioni da essiccare. Durante il lavoro di tesi sono stati svolti essiccazioni alla temperatura di 40°C sia per 4 ore, sia per 16 ore. Il Chitosano, essendo un polisaccaride con molti gruppi idrofili è potenzialmente instabile a contatto con il litio metallico.

Proprio per questa ragione, connessa al fatto che i prodotti da essiccare non fossero polveri, bensì dischi, le membrane sono state essiccate a lungo.



**Figura 3.2.** Essiccatore Glass Oven B-585 della Buchi.

### 3.1.3 Lampada UV

La lampada UV usata durante il lavoro di tesi è la lampada Dymax ECE 5000 (Figura 3.3.). Essa presenta un vano all'interno del quale può essere inserito una base porta oggetti con area superficiale di 12,7 cm x 12,7 cm. Questa base può essere alzata o abbassata in modo da modulare l'energia della radiazione incidente sugli oggetti posti in camera. La lampada UV è una lampada ad alogenuri metallici con potenza nominale di 400 Watt. A seconda della distanza a cui vengono posizionati gli oggetti, quest'ultimi riceveranno una radiazione con energia diversa. Durante il lavoro di tesi, le membrane sono state poste ad un'altezza pari a 8 cm, equivalente a 108,011 mW/cm<sup>2</sup> per un tempo pari a 7 minuti.



**Figura 3.3.** Lampada UV Dymax ECE 5000.

### 3.1.4 Fotoreometro

Il fotoreometro è uno strumento che permette di misurare la viscosità di una soluzione e della variazione di quest'ultima all'irraggiamento di luce visibile o UV grazie all'applicazione di un momento torcente. Nel lavoro di tesi è stato usato un reometro Modular Compact della Anton PAAR (Figura 3.4.) insieme ad una lampada UV con fibra ottica in quarzo. La misura è stata condotta applicando poche gocce dell'ordine di qualche microlitro di campione sul piatto inferiore in quarzo del reometro. Successivamente, il piatto superiore viene abbassato fino ad ottenere lo spessore desiderato, pari a 0,1 mm nelle analisi condotte in questo lavoro di tesi. La fibra viene inserita dal basso e infine si fa partire la misura applicando il momento torcente. La risposta del campione viene misurata e di conseguenza ne viene ricavato il modulo.



**Figura 3.4.** Fotoreometro della Anton PAAR.

### 3.1.5 ATR - FTIR

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è un'analisi usata per ottenere uno spettro infrarosso di assorbimento o di riflessione di un campione solido, liquido o gassoso. Questa analisi è usata per valutare la struttura chimica di un materiale, si basa sull'assorbimento di fotoni nella regione del medio infrarosso da parte dei gruppi funzionali presenti nel campione da analizzare. In particolare, il macchinario genera un fascio di fotoni nell'infrarosso e il campione assorbirà solo i fotoni con energia pari a quella necessaria per eccitare i modi vibrazionali delle molecole e dei gruppi funzionali presenti. Data una molecola formata da  $N$  atomi, il numero di modi vibrazionali possibili è  $3N-6$ , i quali possono essere sia di *stretching* sia di *bending*, ognuno associato ad una caratteristica energia di eccitazione. In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la tecnica ATR (*attenuated total reflection*). Questa tecnica sfrutta l'attenuazione che un fascio di luce subisce quando si riflette totalmente all'interno di un materiale accoppiato ad un altro materiale avente indice di rifrazione maggiore. La ATR-FTIR (Fig. 3.5.) permette di caratterizzare campioni con un elevato assorbimento nell'IR in fase sia liquida ma soprattutto solida. Durante il lavoro di tesi lo strumento è stato utilizzato per verificare l'avvenuta metacrilazione del chitosano.



**Figura 3.5.** FTIR della Thermo Fischer.

### 3.1.6 Camera climatica

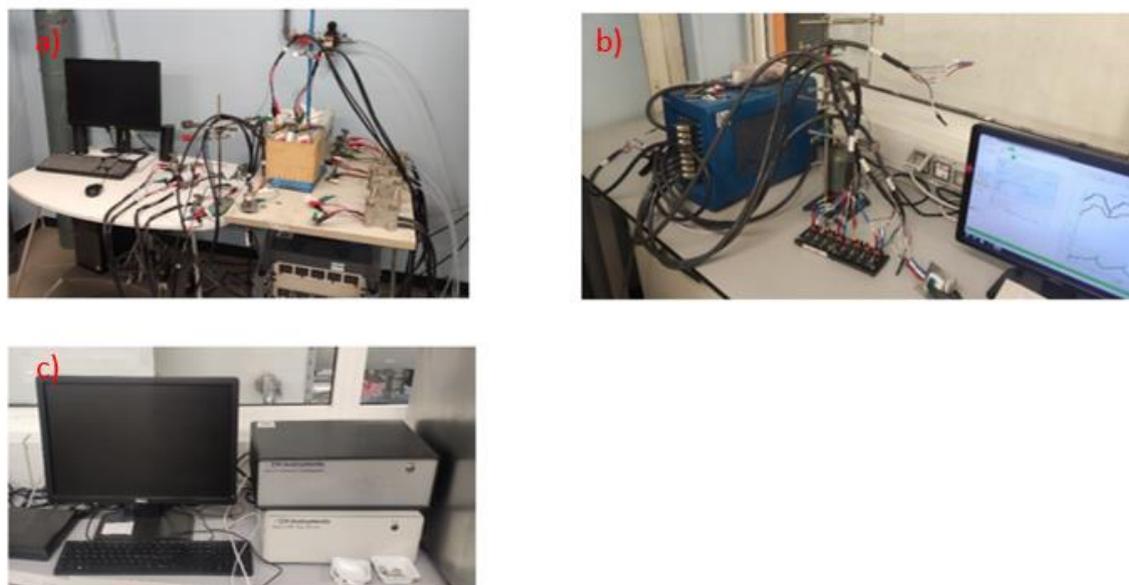
La camera climatica è un sistema che permette di avere un ambiente ermeticamente chiuso ad una temperatura controllata. La camera utilizzata durante il lavoro di tesi è la MKF56 della Binder (Figura 3.6.). Con questo modello è possibile lavorare a temperature comprese tra  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $180^{\circ}\text{C}$ . Su uno dei due lati della camera sono presenti due fori chiusi da tappi ermetici per permettere il passaggio di sensori, e apparecchiature utili per le caratterizzazioni dei materiali. In particolare, la camera è stata usata per fare dei test di impedenza nel range di temperature compreso tra  $20^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$  in modo da calcolare la conducibilità ionica dell'elettrolita gel polimerico sintetizzato.



**Figura 3.6.** Camera climatica MKF56 della Binder usata durante il lavoro di tesi.

### 3.1.7 Ciclatori e Potenziostati

Il ciclatore è uno strumento che permette l'imposizione di un dato parametro, quale può essere il potenziale o la densità di corrente, ad una cella elettrochimica e in contemporanea ne misura la risposta della cella nel tempo. Lo strumento usato durante lo svolgimento della tesi è comandato attraverso il software Arbin's MIT Pro (Figura 4.11). Attraverso il software si può definire il programma da applicare alla cella, andando a controllare i vari range di potenziale, densità di corrente da applicare, tempi di carica, scarica, riposo e molti altri parametri. Il potenziostato lavora in modo simile al ciclatore ed è stato utilizzato per effettuare misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e di *linear sweep voltammetry* (LSV). I modelli di potenziostato usati sono il Biologic VSP3-e e il CHI660D Electrochemical Workstation (Figura 3.7).

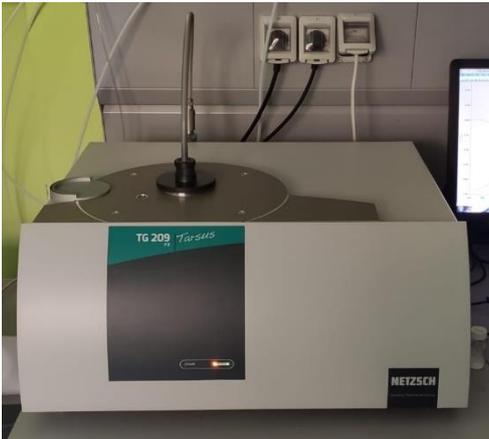


**Figura 3.7.** Ciclatori e potenziostati. a) Arbin; b) Biologic; c) CH.

### 3.1.8 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica con cui è possibile misurare il peso di una sostanza mentre essa è soggetta al riscaldamento con crescita controllata della temperatura. Lo strumento è composto da una bilancia analitica con sensibilità dell'ordine dei decimi di microgrammo ( $10^{-7}$ g) e una portata fino a circa 100 mg, un forno che può raggiungere la temperatura di  $1500^{\circ}\text{C}$  a velocità da poco più di zero a  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , un sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte o reattiva e una CPU per elaborare i dati, acquisirli e visualizzarli su schermo. Tramite la TGA è possibile valutare a che temperatura il campione inizia a degradare, la temperatura a cui si ha la massima velocità di degradazione, il numero di step di degradazione e la percentuale di residuo carbonioso al termine della prova. Il modello di TGA usato è un Netzsch TG 209 F3 della Tarsus. In particolare, nel lavoro di tesi la termogravimetria è stata sfruttata per valutare i diversi pattern di degradazione tra il chitosano e il chitosano metacrilato, la finestra di stabilità termica del chitosano

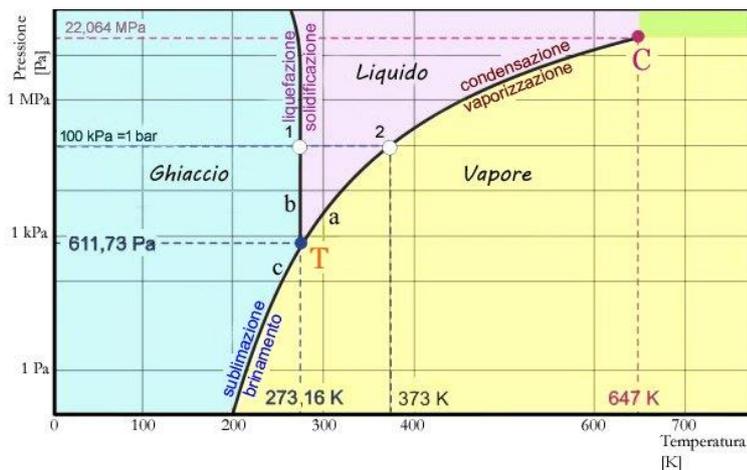
metacrilato a basso e medio peso molecolare e per valutare l'effettiva riuscita dei processi di essiccazione sui campioni.



**Figura 3.8.** TGA Netzsch TG 209 F3 usata durante il lavoro di tesi.

### 3.1.9 Liofilizzatore

Il liofilizzatore è uno strumento usato per eliminare o allontanare l'acqua dai campioni tramite il processo di sublimazione (Figura 3.9.). Il processo di sublimazione è la transizione di fase dallo stato solido allo stato aeriforme senza passare per lo stato liquido. Un liofilizzatore è composto principalmente da 3 componenti: una cabina in grado di resistere ad alti valori di depressione, un sistema frigorifero in grado di andare dai -45°C ai -90°C e una pompa da vuoto capace di creare un vuoto pari ad almeno 1 mbar. Il liofilizzatore utilizzato per il processo di eliminazione dell'acqua dal Chitosano metacrilato è il LIO 5PDGT della Savotec (Figura 3.10.). Il macchinario ha lavorato alla temperatura di -45°C e alla pressione di 1 mbar per 7 giorni per allontanare completamente l'acqua dal polisaccaride.



**Figura 3.9.** Diagramma di stato dell'acqua.



**Figura 3.10.** Liofilizzatore LIO 5PDGT della Savotec.

## 3.2 Materiali

### 3.2.1 Reagenti

Il materiale protagonista di questo lavoro di tesi è il chitosano, un polisaccaride che deriva dalla reazione di deacetilazione della chitina, che a sua volta viene estratta dall'esoscheletro di crostacei. Il Chitosano è stato sottoposto ad un processo di metacrilazione, dialisi e liofilizzazione. Ottenuto il chitosano metacrilato, è stato solubilizzato in acqua e acido acetico, fotopolimerizzato con luce UV e fatto essiccare. Infine, la membrana così ottenuta è stata fatta rigonfiare in una soluzione di dimetilsolfossido (DMSO) e lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) 0,5 M. I reagenti utilizzati nella produzione del chitosano metacrilato sono riportati nella Tabella 3.1.

**Tabella 3.1.** Reagenti utilizzati nella sintesi del chitosano metacrilato.

Reagenti	Ruolo	CAS
Chitosano	Monomero	9012 – 76 - 4
Anidride metacrilica	Agente funzionalizzante	760 – 93 - 0
Acido acetico	Solvente	64 – 19 - 7
Acqua distillata	Solvente	/

I reagenti utilizzati nella produzione dell'idrogel sono i seguenti in tabella 3.2.

**Tabella 3.2.** Reagenti utilizzati nella produzione dell'idrogel di chitosano.

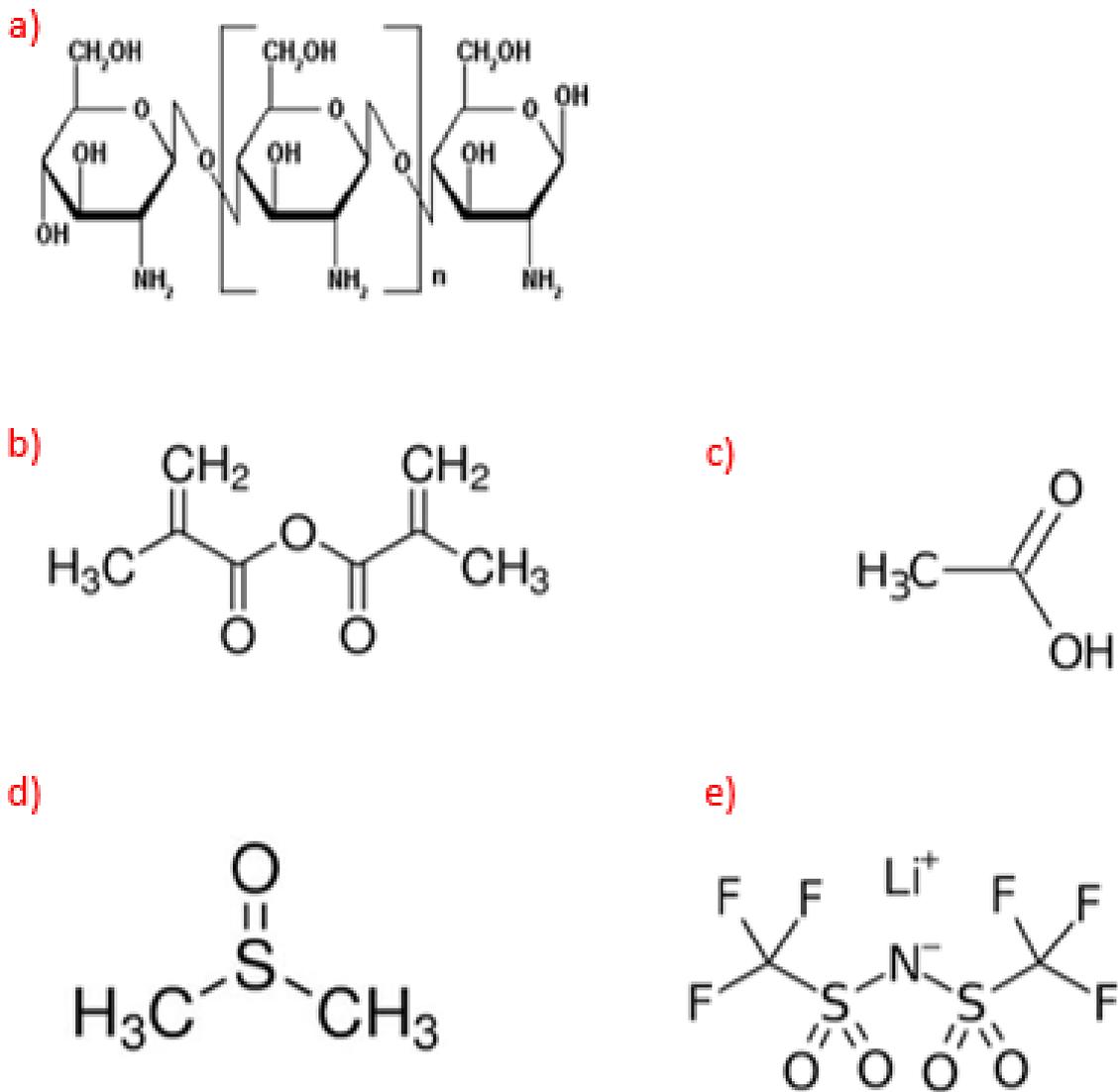
Reagenti	Ruolo	CAS
Chitosano metacrilato	Monomero	/
Acido acetico	Solvente	64 – 19 - 7
Acqua distillata	Solvente	/
Irgacure 2959	Iniziatore fotoradicalico	106797 – 53 - 9

I componenti dell'elettrolita gel polimerico sono evidenziati in tabella 3.3.

**Tabella 3.3.** Materiali utilizzati per la produzione dell'elettrolita gel polimerico.

Reagenti	Ruolo	CAS
Chitosano metacrilato reticolato	Membrana	/
LiTFSI 0.5 M in DMSO	Elettrolita	/

Le formule di struttura dei reagenti utilizzati durante il lavoro di tesi sono visibili in figura 3.11



**Figura 3.11.** Formule chimiche dei reagenti utilizzati nella sintesi dell'elettrolita gel polimerico. a) chitosano; b) anidride metacrilica; c) acido acetico; d) dimetilsulfossido (DMSO); e) lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imide (LiTFSI).

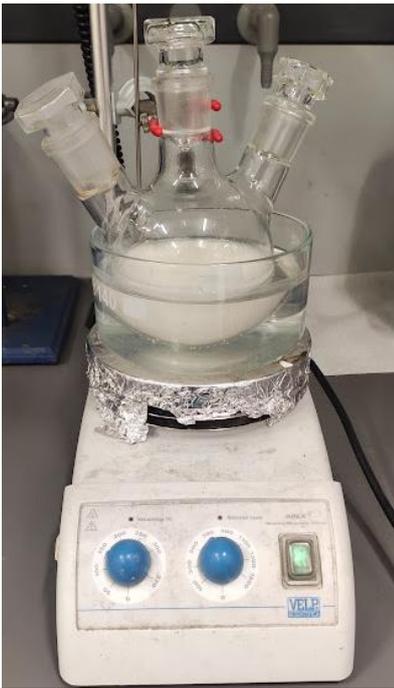
### 3.2.2 Altri materiali

Nel seguente paragrafo verranno elencati i materiali utilizzati con un fine diverso da quello della sintesi dell'elettrolita gel polimerico a base chitosano metacrilato. Questi materiali sono:

- Membrane di cellulosa con spessore 3,5 mm (MW Cutoff 12 kDa da SigmaAldrich) utilizzate durante il processo di dialisi.
- Gas Diffusion Layer in carbonio (GDL24BC) della Sigracet come elettrodo positivo con spessore medio di 235  $\mu\text{m}$ . Questo materiale elettrodo presenta una porosità complessiva pari al 76 %, un peso per unità di area pari a 100  $\text{g}/\text{m}^2$ , una permeabilità all'aria di 0.6  $\text{cm}^3/(\text{cm}^2\text{s})$  e una resistenza elettrica perpendicolarmente al piano  $< 12 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ .<sup>41</sup> Il GDL24BC è stato tagliato in dischi di diametro pari a 18 mm e presenta una struttura a due layer dove il primo è un foglio macroporoso a struttura fibrosa con buone proprietà meccaniche in compressione e a taglio, mentre il secondo (Microporous layer MPL) avrà una struttura microporosa che permetterà l'intimo contatto del catodo con l'elettrolita.
- Litio metallico della Chemetall utilizzato come anodo.
- Riferimento per il confronto dell'elettrolita polimerico con l'elettrolita liquido: fibra vetro ECC1-01-0012-A/L della EL-CELL di spessore 650  $\mu\text{m}$  e diametro 18 mm impregnato con 400  $\mu\text{l}$  di LiTFSI 0,5 M in DMSO

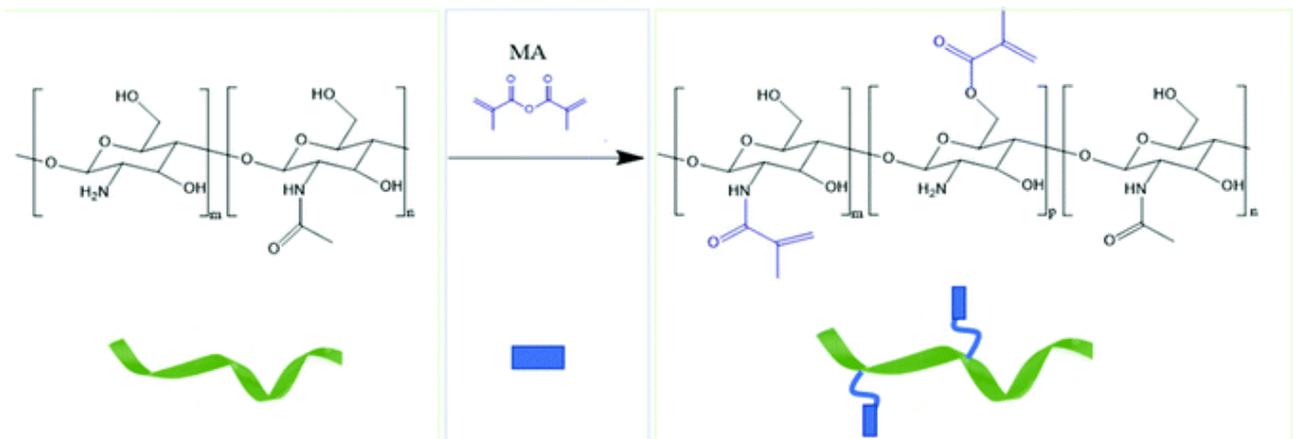
### 3.2.3 Metacrilazione del chitosano

È stato metacrilato sia chitosano a basso peso molecolare ( $<100 \text{ kDa}$ ), sia chitosano a medio peso molecolare (190 – 310 kDa). La reazione di metacrilazione è stata condotta in un pallone posto su una piastra riscaldante sotto cappa a flusso laminare (Figura 3.12.). È stata preparata una soluzione di chitosano all' 1,5% in peso su acqua distillata e acido acetico al 2% in peso. Preparata la soluzione, è stata trasferita in un pallone e riscaldata alla temperatura di 50°C per facilitare la solubilizzazione. In seguito, è stata aggiunta anidride metacrilica goccia a goccia (in rapporto molare 20:1, 20 moli di anidride metacrilica per ogni mole di chitosano) mantenendo la soluzione sotto miscelazione costante. La reazione è stata fatta avvenire per 4 ore a 50°C in modo da ottenere un grado di metacrilazione del chitosano sufficiente allo scopo del lavoro di tesi.



**Figura 3.12.** Metacrilazione del chitosano in un pallone posto sotto cappa a flusso laminare.

La reazione di metacrilazione (Figura 3.13.) inizia con la rottura del legame C – O dell’anidride metacrilica, a cui segue la reazione con un gruppo amminico o idrossile del chitosano, e la produzione di acido metacrilico.<sup>42</sup>



**Figura 4.11.** Schema esemplificativo del processo di metacrilazione del chitosano.<sup>42</sup>

Proprio per l’elevata produzione di acido durante la reazione, la soluzione ottenuta viene fatta raffreddare fino a temperatura ambiente e posta in membrane di cellulosa di spessore medio 3,5 mm immerse in acqua distillata (Figura 4.12.). Il processo, che dura quattro giorni nei quali viene cambiata l’acqua due volte al giorno, prende il nome di dialisi. È necessario per eliminare per osmosi i prodotti di scarto della reazione di metacrilazione. Terminata la dialisi, il prodotto viene versato in

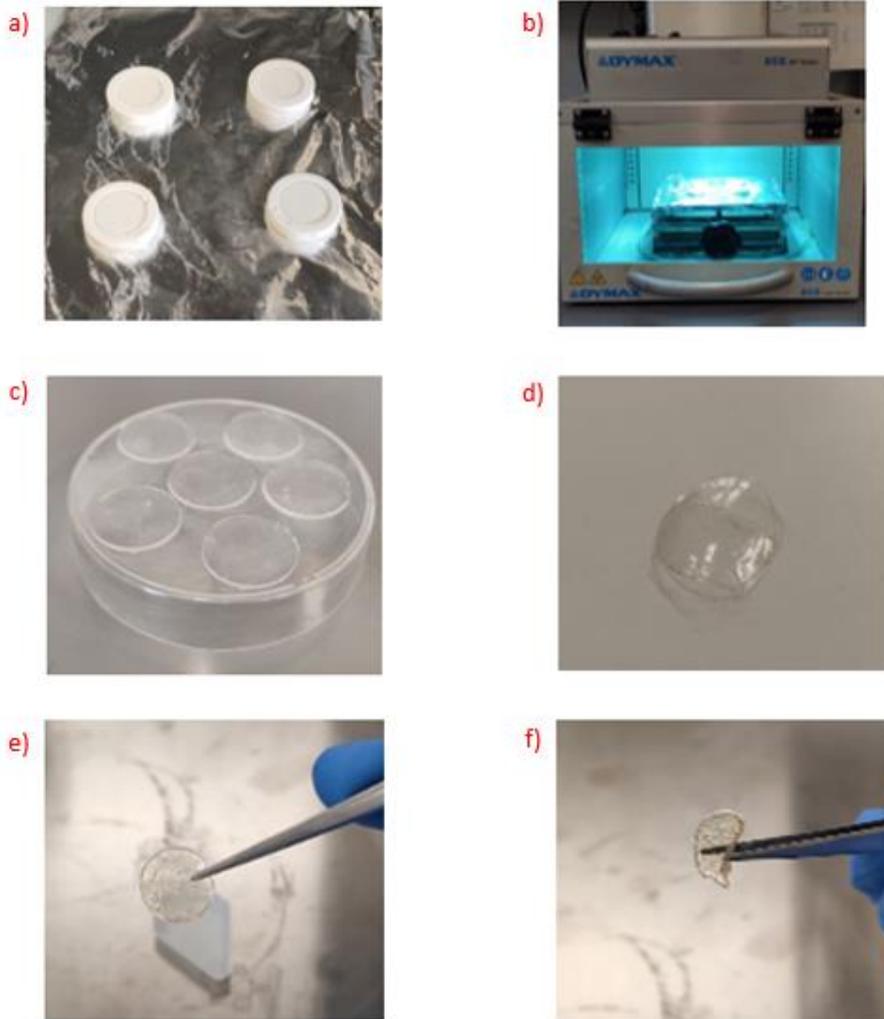
appositi contenitori e liofilizzato per sette giorni in modo da far sublimare tutta l'acqua presente. Il processo di liofilizzazione avviene a  $-45^{\circ}\text{C}$  alla pressione di 1 mbar.



**Figura 3.14.** a) dialisi del chitosano inserito in fogli di cellulosa immersi in acqua distillata; b) liofilizzatore utilizzato per la rimozione dell'acqua; c) chitosano metacrilato inserito nella camera del liofilizzatore.

### 3.2.4 Preparazione della membrana gel polimerica per la protezione dell'anodo in litio metallico

Il chitosano metacrilato ottenuto dalla procedura appena descritta viene solubilizzato all'1,5% in peso in una soluzione contenente come solvente acqua distillata e acido acetico al 2% in peso. La solubilizzazione viene condotta a 300 rpm per almeno 12 ore in modo da non creare troppe bolle d'aria e permettere al chitosano metacrilato di sciogliersi completamente. Successivamente viene aggiunto il fotoiniziatore radicalico Irgacure 2959 al 2% in peso sulla massa di chitosano metacrilato e fatto solubilizzare. Dopo aver eliminato tutte le bolle e solubilizzato l'Irgacure 2959, la soluzione viene colata su stampi di silicone a forma di disco e fotoreticolata per mezzo della lampada Dymax per 7 minuti con un'energia di  $108 \text{ mW/cm}^2$  (Figura 4.13.). A reticolazione avvenuta, l'idrogel viene posto su un piattino di polietilene e fatto asciugare all'aria a temperatura ambiente per circa 15h. Dopo di che, i dischi vengono sottoposti ad essiccazione sottovuoto nell'essiccatore Buchi a 5 mbar e  $40^{\circ}\text{C}$ . L'essiccazione dei dischi è stata eseguita per quattro e sedici ore e al termine è stata valutata la differente percentuale di acqua presente nei campioni in modo da verificare l'effettiva necessità di un trattamento di essiccazione più lungo. Infine, i dischi asciugati ed essiccati vengono fatti rigonfiare ("swellare") in una soluzione di LiTFSI 0,5 M in DMSO per almeno 8h. In questo modo le membrane presentano un aumento di massa dell'ordine del 300%.



**Figura 3.15.** a) stampi in silicone all'interno dei quali viene colato il chitosano; b) lampada Dymax per la fotoreticolazione del chitosano; c) dischi di chitosano reticolato posti su piatto di polietilene per l'asciugatura; d) membrana di chitosano reticolato asciugata all'aria; e,f) membrana di chitosano rigonfiata (*swellata*) in DMSO e LiTFSI 0,5M.

### 3.3 Caratterizzazioni chimico – fisiche

#### 3.3.1 Spettroscopia ATR – FTIR

La spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR – FTIR) è stata eseguita per valutare la composizione chimica dei materiali utilizzati durante il lavoro di tesi. In particolare, è stata utilizzata con lo scopo di valutare la riuscita della reazione di metacrilazione del chitosano a basso e medio peso molecolare. Il macchinario genera un fascio di fotoni nell'infrarosso e il campione assorbe solo i fotoni con energia pari a quella necessaria per eccitare i modi vibrazionali delle molecole e dei gruppi funzionali presenti. Data una molecola formata da  $N$  atomi, il numero di modi vibrazionali possibili è  $3N-6$ , i quali possono essere sia di *stretching* sia di *bending*, ognuno associato ad una caratteristica energia di eccitazione. In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la tecnica ATR (*attenuated total reflection*). Questa tecnica sfrutta l'attenuazione che un fascio di luce subisce quando si riflette totalmente all'interno di un materiale accoppiato ad un altro materiale avente indice di rifrazione maggiore. Per ogni campione sono stati raccolti trentadue spettri ATR con una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$  nel range compreso tra  $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$ . Prima di ogni campione è stato collezionato lo spettro del background i cui picchi sono associabili alla presenza di aria, umidità e altri gas. Questo spettro viene poi sottratto dallo strumento agli spettri dei campioni dei materiali di interesse in modo da valutare solo la composizione chimica di quest'ultimi.<sup>43</sup>

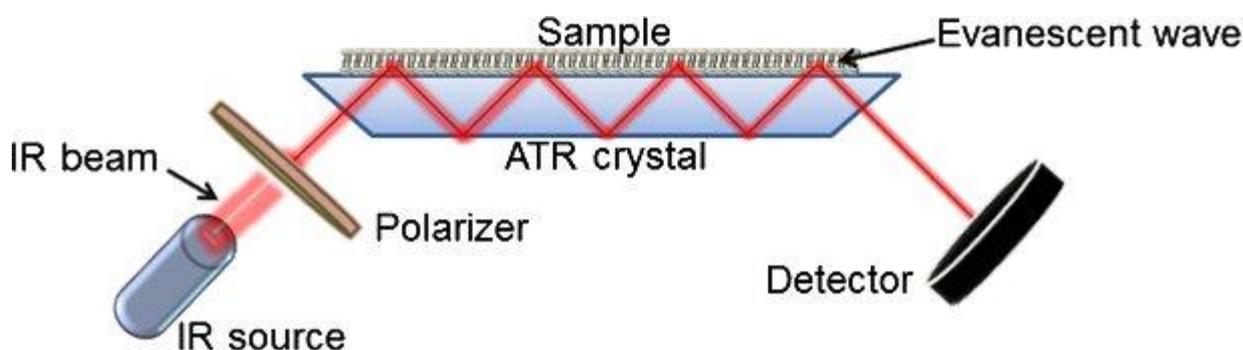


Figura 3.16. Schema esemplificativo del funzionamento dell'ATR-FTIR.<sup>43</sup>

#### 3.3.2 Fotoreologia

La caratterizzazione fotoreologica del materiale è stata eseguita con un fotoreometro Anton PAAR utilizzando una configurazione a piatti paralleli dal diametro di 15 mm con il piatto basale in quarzo. La distanza tra i due piatti è stata fissata a  $500\text{ }\mu\text{m}$ . Le misure sono state eseguite nella regione viscoelastica lineare del materiale ad un'ampiezza dello sforzo costante ( $\gamma$ ) dell'1% e ad una frequenza costante di 1 Hz, in modo da monitorare la reticolazione del materiale seguendo l'andamento del modulo  $G'$  nel tempo. La reazione di reticolazione del materiale è considerata completata quando il materiale ha raggiunto il plateau. Nelle prove eseguite, la lampada UV è stata accesa dopo 60 s. La lampada è una Hamamatsu LC8, utilizza la tecnologia della fibra ottica, ed è stata posizionata in modo da avere un'intensità dell'ordine dei  $100\text{ mW/cm}^2$ .

### 3.3.3 Swelling

Le proprietà di swelling del chitosano sono state testate secondo una procedura di tipo gravimetrico. Le membrane di chitosano metacrilato (CHMA) reticolato sono state asciugate prima all'aria e successivamente tramite l'essiccatore BUCHI per 16 ore a 40°C. L'aumento di peso è stato monitorato a diversi intervalli di tempo semplicemente estraendo i campioni dall'elettrolita 0.5M LiTFSI/DMSO e togliendo il liquido libero sulle superfici. Il grado di swelling percentuale è stato calcolato secondo l'equazione riportata di seguito:

$$SD\% = \left( \frac{W_t - W_d}{W_d} \right) \times 100$$

Dove  $W_t$  è il peso al tempo  $t$  e  $W_d$  il peso del campione secco. Tutte le misure sono state ripetute tre volte a temperatura ambiente.

### 3.3.4 TGA

L'avvenuta reazione di metacrilazione, la stabilità termica e la presenza di umidità nel chitosano a basso e medio peso molecolare sono state valutate tramite l'uso dell'analisi termogravimetrica (TGA). Tramite la TGA è possibile determinare la temperatura di inizio degradazione, la temperatura a cui avviene il principale processo degradativo e a cui il campione degrada più rapidamente. Inoltre, è anche possibile valutare l'eventuale presenza di umidità nei campioni e il residuo carbonioso che rimane al termine della prova. In particolare, le analisi sono state condotte in atmosfera d'azoto ( $N_2$ ) utilizzando una rampa termica di 10°C/min tra 25°C e 800°C. I campioni sono stati posti su un crogiolo di allumina ( $Al_2O_3$ ) di volume 85  $\mu$ l. Sono stati analizzati campioni di chitosano, chitosano metacrilato post - liofilizzazione e chitosano metacrilato reticolato essiccato per tempi differenti. Le analisi sono state effettuate sia sul chitosano a basso peso molecolare, sia su quello a medio peso molecolare.

### 3.3.5 X-Ray Diffraction (XRD)

L'analisi XRD è una tecnica utilizzata per valutare e identificare il tipo di fase cristallina, il grado di cristallinità e la taglia dei grani cristallini. È un'analisi non distruttiva e consiste nella generazione di un fascio di fotoni X e il suo invio verso il campione. La radiazione elettromagnetica viene diffratta quando la distanza interatomica è del suo stesso ordine di grandezza. La lunghezza d'onda dei fotoni X è compresa tra  $10^{-12}$  e  $10^{-8}$  m ed è paragonabile alle distanze tra atomi nei reticoli cristallini. Il reticolo dei materiali analizzati provoca diffrazione della radiazione in tutte le direzioni. La diffrazione può essere costruttiva o distruttiva. La diffrazione costruttiva viene rilevata e restituisce i classici picchi dei diffrattogrammi. Attraverso la legge di Bragg, si riesce a correlare i picchi ottenuti con i parametri di cella dei cristalli che li hanno generati. La legge di Bragg esprime la seguente relazione:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$n$  è un numero intero che indica l'ordine della diffrazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del raggio X,  $d$  è la distanza tra i piani cristallini e  $\theta$  l'angolo tra la radiazione incidente e il piano cristallino.

### 3.3.6 Scanning Electron Microscope (SEM)

Il SEM è un microscopio a scansione elettronica (da cui il nome SEM, Scanning Electron Microscope) che sfrutta un fascio elettronico generato tipicamente da un filamento di Tungsteno per visualizzare il campione. Il fascio eccita gli elettroni degli atomi del campione, i quali vengono diffusi via ("scatterati", dall'inglese *scattering*). Il risultato di questa interazione è la produzione di elettroni secondari (SE), elettroni backscattered (BSE) e raggi X caratteristici. Gli elettroni secondari hanno un'energia inferiore ai 50 eV e vengono solitamente catturati da un rivelatore Everhart – Thorley posto lateralmente sopra il campione, il quale può essere inclinato e spostato in modo da analizzare diverse aree. L'intensità degli elettroni secondari generati da una determinata porzione del materiale è molto influenzata dal relativo posizionamento tra la zona stessa e il detector. Infatti, quest'ultimi sono molto utili per analizzare la morfologia superficiale dei campioni. Per quanto riguarda gli elettroni backscattered essi hanno energie maggiori di 50 eV. I BSE sono utili per visualizzare i diversi elementi chimici presenti in un materiale, in quanto la loro emissione è direttamente proporzionale al numero atomico degli elementi. Infine, i raggi X vengono emessi dagli elettroni di orbitali atomici esterni che per minimizzare l'energia del sistema vanno negli orbitali atomici più interni dove gli elettroni secondari emessi hanno lasciato una lacuna. Ogni elemento chimico ha distanza tra gli orbitali differente e, di conseguenza, energia dei raggi X emessi caratteristica. In questo modo, è possibile fare un'analisi elementale dei campioni. In particolare, nel lavoro di tesi è stato utilizzato un microscopio elettronico ad emissione di campo (FESEM) per caratterizzare i catodi di carbonio poroso (GDL) prima del processo di full discharge, dopo la full discharge e dopo la full discharge – full recharge.

## 3.4 Caratterizzazioni elettrochimiche

### 3.4.1 Assemblaggio cella

Le celle utilizzate durante il lavoro di tesi sono le EL-CELL modello ECC-Std e modello ECC-Air. Il primo modello è funzionale alla caratterizzazione di celle con due elettrodi (elettrodi bloccanti in acciaio inox, litio metallico, vari catodi), mentre il secondo modello è progettato in modo da caratterizzare celle con elettrodi a diffusione. Queste celle permettono l'inserimento di membrane ed elettrodi dal diametro massimo di 18 mm, risultano facili da montare e smontare e possiedono il vantaggio di poter inserire elettrodi ed elettroliti della stessa geometria di quelli per le coin – cell commerciali. Le strutture dei due modelli di EL – CELL utilizzati sono visibili in figura 3.17.<sup>44</sup> In particolare, gli elementi principali e comuni a queste due celle sono:

- La molla d'oro che permette il passaggio di corrente e di chiudere la cella imprimendo una forza riproducibile sul campione.
- La guarnizione di polietilene (PE) che permette una chiusura migliore della cella e che quest'ultima non vada in corto circuito.
- Il pistone in acciaio INOX garantisce resistenza elettrochimica e pressione omogenea sul sistema elettrodi – elettrolita.
- L'anello in PEEK garantisce concentricità tra gli elementi della cella.
- Il componente superiore e quello inferiore chiudono la cella e grazie alla presenza di due fori possono essere collegati ai ciclatori e potenziostati.

Per quanto riguarda la configurazione ECC-Air la maggior parte dei componenti sono simili ma vi sono alcune differenze:

- Il pistone in acciaio INOX è cavo e sul fondo ha una griglia per il passaggio dei gas.
- All'interno della molla viene posizionato un sifone che permette il passaggio dei gas dall'esterno all'interno e viceversa.
- La parte superiore della cella è dotata di due fori per il passaggio del gas.

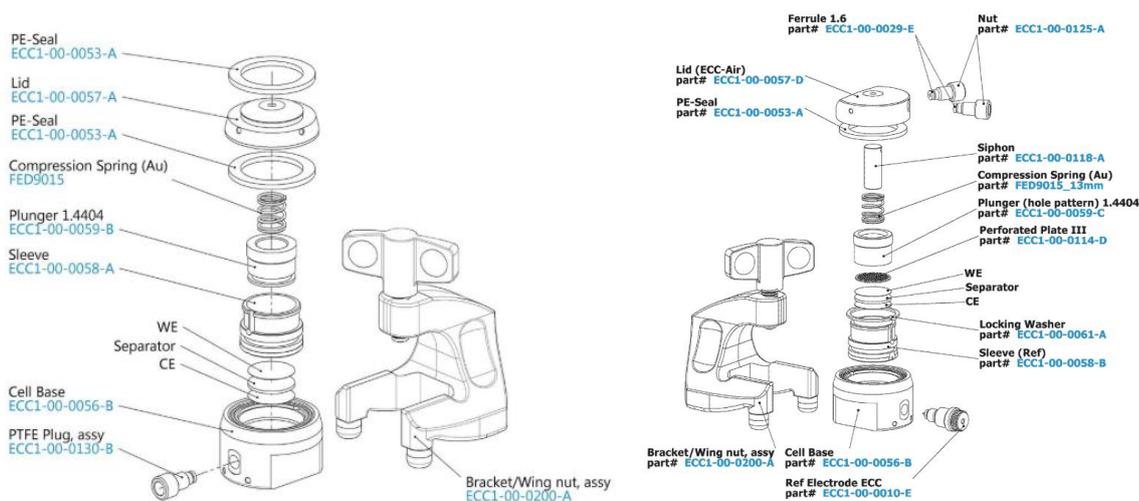


Figura 3.17. A sinistra: EL CELL-Std, a destra: EL CELL-Air.<sup>44</sup>

Nel corso del lavoro di tesi le EL CELL-Std sono state usate per le seguenti caratterizzazioni:

- Spettroscopia d'impedenza (EIS) per misurare:
  - o Conducibilità ionica
  - o Stabilità interfacciale
- Linear sweep voltammetry (LSV)
- Lithium plating and stripping
- Lithium transference number

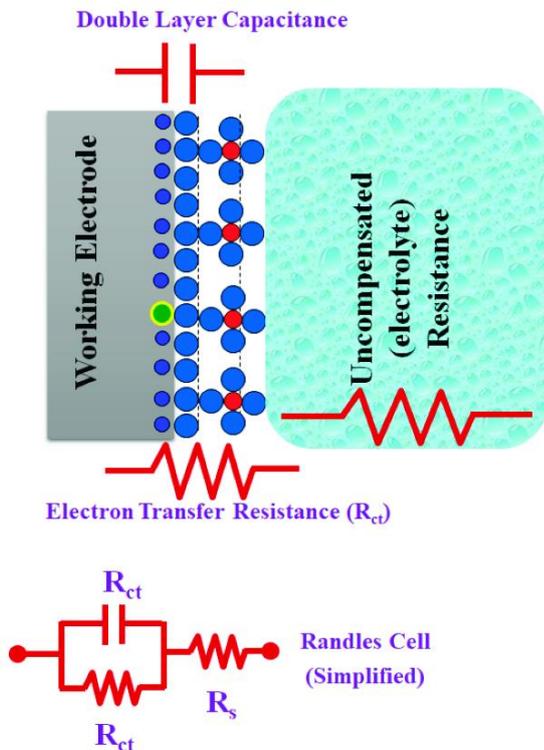
Invece, le EL CELL – Air sono state utilizzate per:

- Full discharge
- Ciclazioni galvanostatiche

Nei successivi paragrafi verranno descritte brevemente le analisi qui riportate.

### 3.4.2 Spettroscopia d'impedenza (EIS)

In una cella elettrochimica, le interazioni tra elettrolita ed elettrodi vengono descritte da un circuito elettrico composto da resistenze e capacitori connessi in serie o in parallelo a formare un circuito equivalente. Le caratteristiche che vengono modellate con il circuito equivalente sono ad esempio il trasferimento di carica e di massa all'interfaccia elettrolita – elettrodo, la concentrazione delle specie attive e la resistenza interna dell'elettrolita. In figura 3.18. è possibile vedere uno schema che rappresenta il circuito equivalente e le reazioni che avvengono sulla superficie degli elettrodi.<sup>45</sup>



**Figura 3.18.** Reazioni che avvengono all'interfaccia elettrolita – elettrodo e circuito equivalente.<sup>45</sup>

Grazie alla spettroscopia EIS si possono studiare le proprietà intrinseche dei materiali che influenzano la conducibilità, la resistenza e la capacità di un sistema elettrochimico. Per misurare l'impedenza viene eccitato il sistema tramite l'applicazione di un segnale. La risposta delle celle ad un potenziale applicato sinusoidale è una corrente sinusoidale in ritardo di fase.

Il potenziale applicato (segnale di eccitazione) è descrivibile dalla seguente equazione:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

La risposta del sistema è:

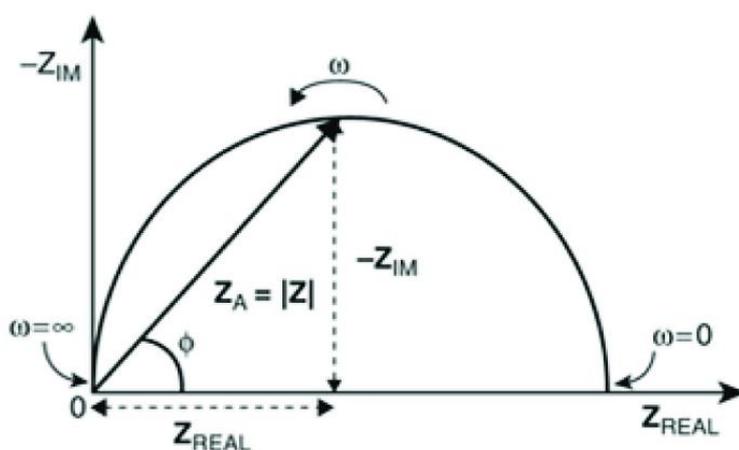
$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$$

$$\omega = 2\pi f$$

Dove  $E_t$  è il potenziale al tempo  $t$ ,  $E_0$  l'ampiezza del segnale,  $I_t$  la corrente al tempo  $t$ ,  $I_0$  l'ampiezza della corrente,  $\omega$  è la frequenza radiale e  $f$  è la frequenza applicata. Di conseguenza, l'impedenza del sistema può essere ottenuta dalla seguente relazione:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(i\Phi) = Z_0(\cos\Phi + i\sin\Phi)$$

L'impedenza è espressa in termini di modulo  $Z_0$  e ritardo di fase  $\Phi$ , ed è descritta, quindi, da una parte immaginaria e una reale. La parte reale viene rappresentata sull'asse  $x$ , mentre quella immaginaria sull'asse  $y$ . Il grafico su cui si rappresentano le impedenze è il grafico di Nyquist (Figura 3.19.). Ogni punto del grafico è un valore di impedenza ad una determinata frequenza. Il valore delle  $Z_{im}$  è negativo, mentre sull'asse  $X$  le impedenze misurate ad alte frequenze si trovano sul lato sinistro del grafico e quelle misurate a basse frequenze si trovano sul lato destro.<sup>45</sup>



**Figura 3.19.** Rappresentazione di una misura di impedenza sul grafico di Nyquist.<sup>45</sup>

Durante il lavoro di tesi, la spettroscopia d'impedenza è stata utilizzata per valutare la conducibilità ionica e la stabilità interfacciale della membrana a contatto con litio metallico.

La misura di conducibilità ionica consiste in delle analisi EIS, condotte in un range di frequenza tra 1 Hz e 100 kHz con un'ampiezza pari a 0.01 V. La misura avviene grazie all'uso di un potenziostato e della camera climatica. Il range di temperatura all'interno del quale è stata misurata la conducibilità ionica delle membrane è 20°C – 60°C. Prima di effettuare la misura di impedenza la cella rimane per un'ora alla temperatura scelta, in modo da permettere la completa trasmissione di calore al suo interno. Per questa analisi viene utilizzata una EL CELL-Std con elettrodi bloccanti (in acciaio inox). Il risultato delle analisi EIS in questa configurazione è una retta sul grafico di Nyquist. L'intersezione della retta con l'asse delle ascisse è il valore della resistenza di bulk dell'elettrolita,  $R_B$ . Dalla resistenza di bulk è possibile calcolare la conducibilità tramite la seguente relazione:

$$\sigma = \frac{S}{R_B A}$$

Dove S è lo spessore della membrana e A è l'area superficiale dell'elettrolita.

La valutazione della stabilità interfacciale della membrana con il litio metallico è una misura che viene effettuata nel tempo. In particolare, la misura effettuata nel lavoro di tesi è stata svolta nell'arco di un mese, eseguendo ogni giorno una spettroscopia d'impedenza (EIS). In questo caso si utilizza una EL CELL-Std ma come elettrodi si usa il litio metallico. Questo test è stato effettuato per valutare la stabilità delle membrane nell'arco di tempo considerato, a potenziale di circuito aperto, e le possibili reazioni che avvengono all'interno della cella come, ad esempio, la formazione del SEI.

### 3.4.3 Linear Sweep Voltammetry (LSV)

La voltammetria a scansione lineare è una caratterizzazione elettrochimica che permette di determinare il range di potenziale all'interno del quale l'elettrolita è stabile. La misura prevede l'applicazione di un potenziale crescente nel tempo e la valutazione della corrente di risposta all'interno della cella. La cella utilizzata per la prova è una EL CELL-Std con un elettrodo in litio metallico e un elettrodo bloccante in acciaio inox. Il range di potenziale all'interno del quale le membrane sono state testate è 2 – 5 V con un incremento di potenziale pari a 0.0001 V s<sup>-1</sup>. La sensibilità della misura è stata fissata a 0.001 A V<sup>-1</sup> e la frequenza di campionamento a 0.001 V-s<sup>-1</sup>.

### 3.4.4 Lithium plating and stripping

La prova di plating e stripping degli ioni litio è volta alla misura della stabilità della membrana a contatto con il litio metallico, della facilità di trasporto degli ioni litio all'interno della membrana, della modalità di deposizione e rimozione degli ioni litio e dell'eventuale presenza di dendriti di litio. La cella che viene usata per la prova è una EL CELL – Std nella configurazione avente come elettrodi litio metallico e come elettrolita la membrana oggetto del lavoro di tesi. L'analisi consiste nell'imposizione di una corrente costante di carica e di scarica, entrambe per un'ora, e della misurazione della variazione del potenziale all'interno della cella. A turno, un elettrodo funge da anodo rilasciando ioni litio (stripping) che vengono "accolti" dall'altro elettrodo che funge da catodo (plating). Essendo una cella simmetrica, l'ideale è la misurazione di potenziali molto bassi dell'ordine

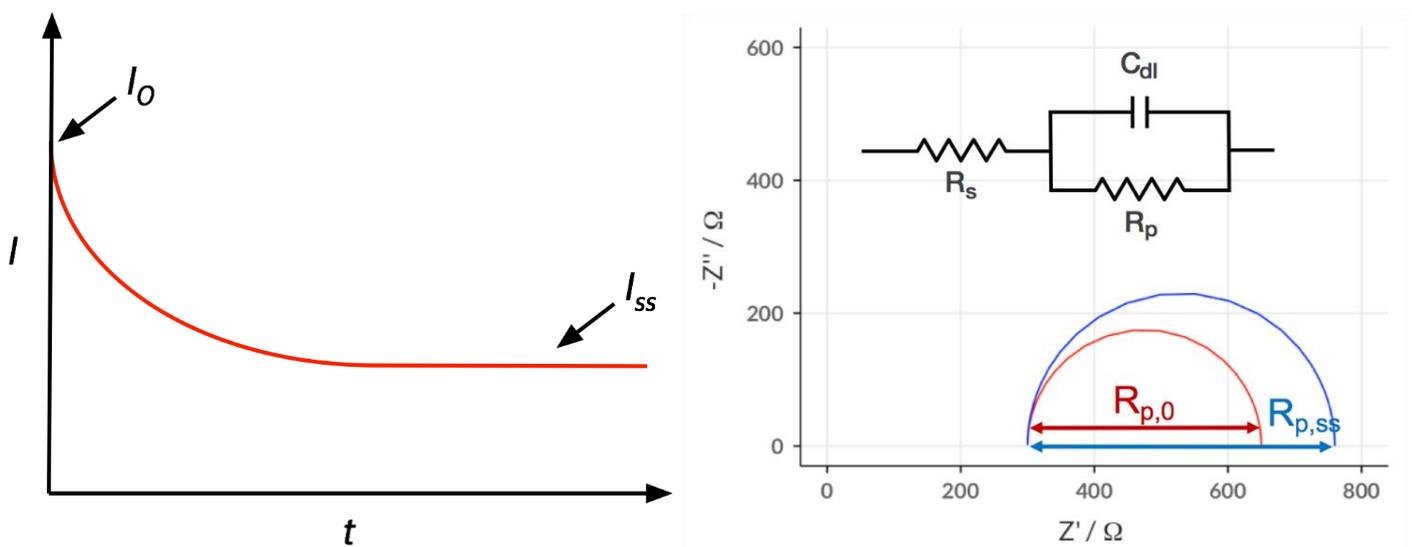
delle decine di mV. In particolare, durante il lavoro di tesi le membrane di chitosano a basso e medio peso molecolare sono state testate alle densità di corrente di 0.1, 0.3 e 0.5 mA cm<sup>-2</sup>.

### 3.4.5 Lithium transference number

Il *lithium transference number* è uno dei parametri più importanti di un elettrolita. Un elettrolita, solitamente, è composto da un solvente e da un sale di litio. Durante la scarica, come è noto, gli ioni litio sono estratti dall'elettrodo negativo, si muovono nell'elettrolita e si inseriscono nell'elettrodo positivo. Tuttavia, anche gli anioni dei sali di litio si muovono all'interno dell'elettrolita, ma nel verso opposto. La frazione di corrente generata dal trasporto dei soli ioni litio viene chiamata *transference number* degli ioni litio. Viene solitamente rappresentata dal simbolo  $t_+$  ed è un valore compreso tra 0 e 1. La somma del *transference number* degli ioni litio e degli anioni del sale deve essere necessariamente 1. Un tipico valore di  $t_+$  per elettroliti liquidi è di 0.3. Solitamente, infatti, il guscio di solvatazione dello ione litio o la sua interazione con catene polimeriche rendono meno favorevole la sua mobilità. Il metodo più comune con cui si misura il *transference number* degli ioni litio è il metodo Bruce – Vincent.<sup>46</sup> Seguendo i dettami del metodo, questa misura è stata effettuata su una EL CELL-Std simmetrica con elettrodi litio metallico. In particolare, la misura è stata articolata nei seguenti passaggi:

- Impedenza (EIS) al tempo iniziale
- Imposizione di un potenziale di 10 mV e valutazione della corrente di risposta
- Impedenza (EIS) al tempo finale (allo stato stazionario)

Output tipici di questa misura sono visibili in figura 3.20.



**Figura 3.20.** Output della misura di *lithium transference number*: a sinistra, grafico della variazione di corrente nel tempo; a destra, misure di impedenza effettuate prima e dopo l'applicazione del potenziale.<sup>46</sup>

La corrente  $I_0$ , che è la risposta iniziale del sistema all'applicazione della differenza di potenziale tra gli elettrodi, è attribuibile alla migrazione degli anioni e dei cationi, supposti perfettamente dissociati e non interagenti. Allo stato stazionario, invece, il movimento degli anioni per migrazione

elettrica è bilanciata dalla loro diffusione nel verso opposto, siccome quest'ultimi non possono depositarsi o entrare negli elettrodi. La corrente allo stato stazionario, dunque, è dovuta alla sola migrazione degli ioni litio. Tuttavia, durante la prova le resistenze interfacciali tra elettrodi ed elettrolita possono cambiare e mutare con l'avanzare del tempo o con il variare della concentrazione. Pertanto, nel calcolo del *transference number* vanno considerate anche quest'ultime. La formula con cui viene calcolato il *transference number* è la seguente:

$$t_+ = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})}$$

Dove  $I_{ss}$  è la corrente allo stato stazionario,  $I_0$  la corrente iniziale,  $\Delta V$  la differenza di potenziale imposta,  $R_0$  l'impedenza iniziale misurata prima dell'applicazione del potenziale e  $I_{ss}$  l'impedenza misurata al termine della prova.<sup>46</sup>

### 3.4.5 Full discharge

La prova di scarica completa è la prima caratterizzazione svolta in cella completa a contatto con l'ossigeno gassoso. L'analisi è stata eseguita utilizzando le EL CELL – Air nella seguente configurazione:

- Anodo in litio metallico.
- Membrana in chitosano rigonfiata in LiTFSI 0,5 M in DMSO.
- Separatore in fibra vetro della EL - CELL di spessore 1,55 mm e diametro 18 mm impregnato con 400  $\mu$ l di LiTFSI 0,5 M in DMSO.
- Catodo Gas diffusion layer in carbonio della Sigracet.

La caratterizzazione viene svolta per valutare la capacità di scarica massima della cella. Il potenziale a circuito aperto della cella è dell'ordine dei 3V. Pertanto, i parametri utilizzati durante lo svolgimento della prova sono i seguenti:

- Rest di sei ore (a potenziale di circuito aperto) per fare permeare l'ossigeno all'interno del catodo carbonioso.
- Scarica a densità di corrente 0,1 mA cm<sup>-2</sup> fino al raggiungimento del potenziale di 2V.

Data la lenta cinetica di reazione dell'ossigeno con gli ioni litio si è deciso di utilizzare una densità di corrente di 0,1 mA cm<sup>-2</sup>. La prova è stata effettuata sia su celle con la membrana in chitosano per la protezione dell'anodo in litio metallico, sia su celle aventi il solo separatore di fibra vetro.

### 3.4.6 Ciclazioni galvanostatiche

Le ciclazioni galvanostatiche sono la prova finale di questo lavoro di tesi. Il setup utilizzato per lo svolgimento di questa caratterizzazione è lo stesso utilizzato nella prova di full discharge. Sono state caratterizzate sia celle con la membrana di chitosano per la protezione del litio metallico sia celle con il solo separatore in fibra vetro. Le ciclazioni sono state effettuate secondo i seguenti parametri:

- Rest di sei ore (a potenziale di circuito aperto) per fare permeare l'ossigeno all'interno del catodo carbonioso.

- Scarica a  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  per 5 ore o fino al raggiungimento di 2 V.
- Rest di un minuto.
- Carica a  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  per 5 ore o fino al raggiungimento di 4.4 V.

Il fine di questa prova è la valutazione della stabilità della cella, della reversibilità dei processi di scarica e carica e le eventuali perdite di capacità. Per ogni ciclo di carica e scarica viene valutata l'efficienza columbica  $\eta_c$  della cella, secondo l'equazione:

$$\eta_c = \frac{C_d}{C_c}$$

Dove  $C_c$  è la capacità di carica e  $C_d$  la capacità di scarica.

## 4. Risultati

### 4.1 Caratterizzazioni chimico – fisiche

#### 4.1.1 Spettroscopia ATR – FTIR

La spettroscopia ATR – FTIR è stata utilizzata per valutare la composizione chimica dei materiali e la riuscita della reazione di metacrilazione del chitosano a basso e medio peso molecolare. In figura 4.1 e 4.2 sono visibili rispettivamente gli spettri FTIR del chitosano a basso e medio peso molecolare metacrilati (CHMA) e commerciali (CH).

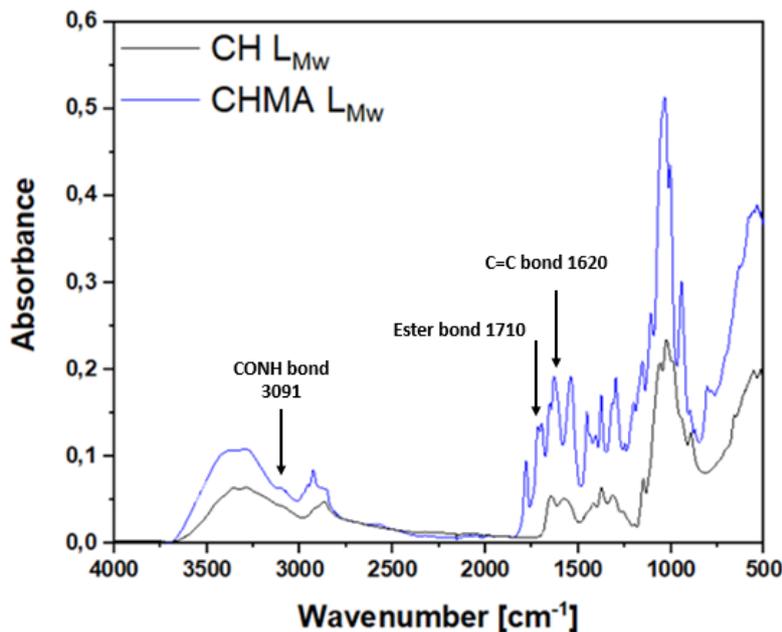


Figura 4.1. Spettri FTIR del chitosano e del chitosano metacrilato a basso peso molecolare.

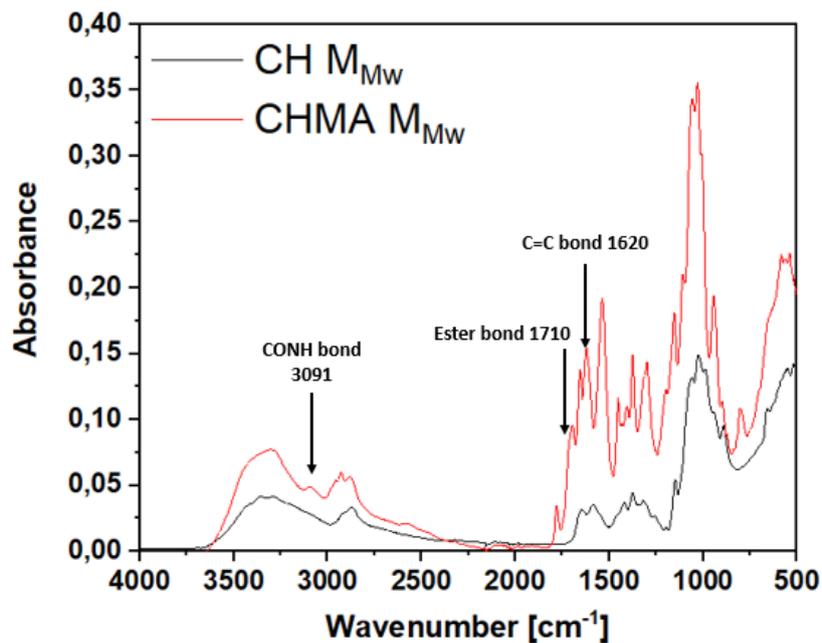


Figura 4.1. Spettri FTIR del chitosano e del chitosano metacrilato a medio peso molecolare.

In entrambi i casi, la presenza del segnale a  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) ha confermato che l'introduzione di gruppi metacrilici è avvenuta con successo. Inoltre, la metacrilazione sui gruppi ossidrilici è visibile grazie alla formazione di legami esteri a  $1710\text{ cm}^{-1}$ . La reazione di metacrilazione, però, avviene sia sugli ossidrilici sia sui gruppi amminici del chitosano e, ciò, è visibile grazie al picco del gruppo  $\text{CONH}$  a  $3091\text{ cm}^{-1}$ . Grazie alla presenza di questi picchi è stato possibile valutare la riuscita della reazione di metacrilazione e, pertanto, sottoporre il chitosano metacrilato (CHMA) al processo di reticolazione radicalica grazie all'uso del fotoiniziatore Irgacure 2959.<sup>47</sup>

#### 4.1.2. Fotoreologia

I test fotoreologici sono stati effettuati per misurare la velocità di reticolazione del chitosano a basso e medio peso molecolare e i rispettivi moduli conservativi  $G'$  al termine della reazione. Le formulazioni utilizzate, già descritte nel capitolo 3, sono uguali per il chitosano a basso e medio peso. In particolare, il chitosano, al 2% in peso, è stato sciolto in una soluzione di acqua e acido acetico al 2%. Il fotoiniziatore utilizzato è l'Irgacure 2959 al 2% in peso rispetto al peso di chitosano. La prova, visibile in figura 4.3, è stata condotta accendendo la lampada dopo 60s. Entrambi i campioni hanno avuta una salita repentina del modulo conservativo nell'istante in cui la luce è stata accesa, sintomo dell'elevata velocità di reticolazione del chitosano metacrilato. Il plateau è stato raggiunto in entrambi i casi dopo circa 350 secondi. I valori di modulo  $G'$  raggiunti sono chiaramente differenti, data la pronunciata differenza di peso molecolare tra i due campioni. Infatti, in un materiale con un elevato peso molecolare, la vicinanza delle catene polimeriche e la densità degli *entanglements*, o nodi di reticolazione, sono molto maggiori, facilitando, di conseguenza, la reticolazione del campione a medio peso e, di fatto, risultando in una maggiore densità di reticolazione e in un maggiore modulo conservativo  $G'$ . Il modulo  $G'$  raggiunto dal chitosano a medio peso molecolare, infatti, è risultato circa quattro volte quello del chitosano a basso peso molecolare. In particolare, il CHMA a medio peso molecolare ha raggiunto un modulo pari a 4,7 kPa, mentre quello a basso peso molecolare ha raggiunto 0,93 kPa.

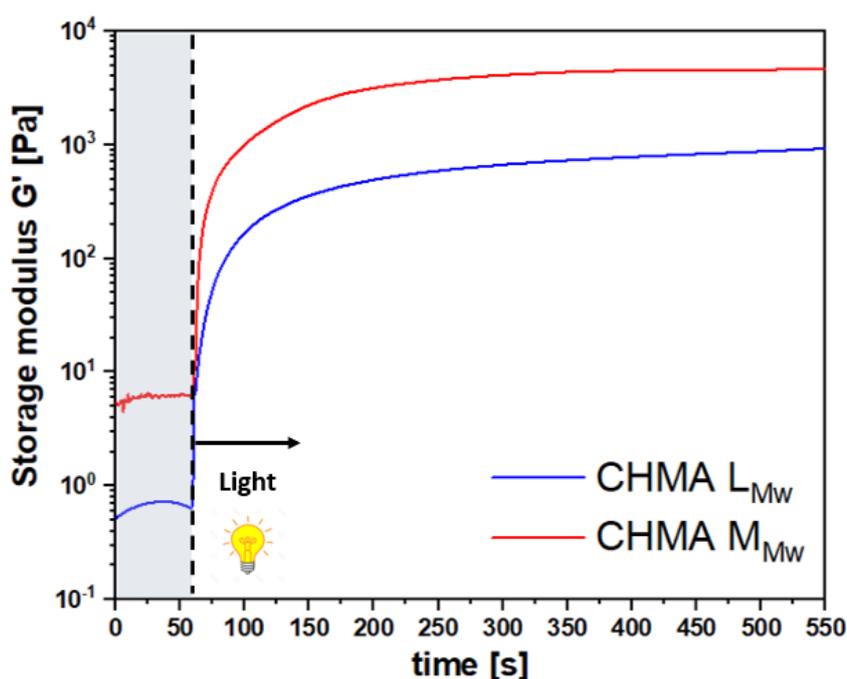
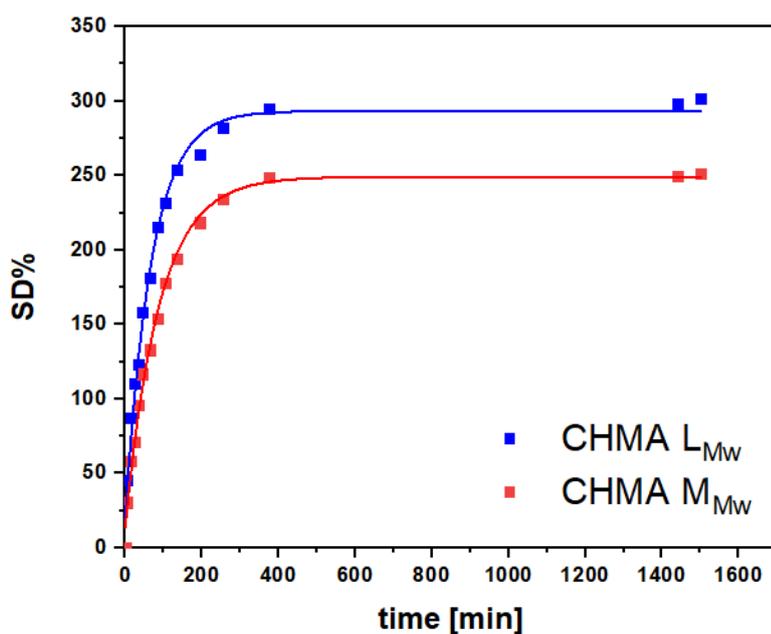


Figura 4.3. Curve fotoreologiche del chitosano metacrilato a medio e basso peso molecolare.

### 4.1.3 Curve di Swelling

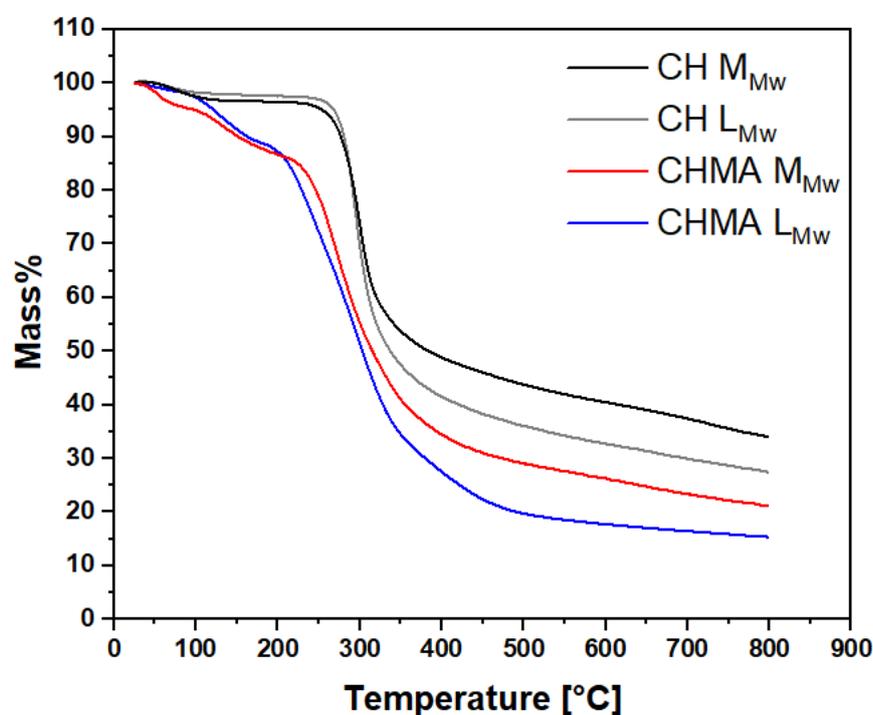
In modo da poter usare le membrane così ottenute per la protezione del litio metallico in celle Li-aria è primordiale garantire una corretta conduzione degli ioni litio. A questo scopo viene valutato il loro rigonfiamento in una soluzione elettrolitica formata da LiTFSI 0.5 M in DMSO. La procedura, attraverso cui è stata misurata l'abilità di *swelling* del chitosano, è stata descritta nel paragrafo 3.3.3. Come è visibile dal grafico 4.4 entrambi i materiali presentano una rapida salita di peso nei primi 200 minuti nei quali sono stati immersi nell'elettrolita liquido. In particolare, è visibile la maggiore velocità di aumento di peso nel chitosano a basso peso molecolare rispetto a quello a medio peso molecolare. Inoltre, il chitosano a basso peso raggiunge un valore di *swelling* a plateau del 300% dopo circa 7 ore, mentre quello a medio peso, che raggiunge il plateau in un intervallo di tempo leggermente superiore, raggiunge un valore del 250%. Questi risultati si possono spiegare considerando le curve fotoreologiche in figura 4.3. Infatti, il minor modulo conservativo  $G'$  del chitosano a basso peso è da attribuire alla minore densità di reticolazione. La minore densità di reticolazione consegue in una maggiore facilità di allargamento delle catene polimeriche e, pertanto, rende più facile l'incorporazione dell'elettrolita liquido nella matrice di chitosano metacrilato.



**Figura 4.3.** Curve di swelling per il chitosano metacrilato a basso e medio peso molecolare.

#### 4.1.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate per valutare l'eventuale pattern di degradazione differente nei campioni di chitosano commerciale, chitosano metacrilato e chitosano metacrilato e reticolato. In particolare, le misure sono state effettuate previa essiccazione dei campioni di chitosano (CH) e chitosano metacrilato (CHMA) per quattro ore. Invece, le membrane di chitosano metacrilato reticolato sono state essiccate sia per quattro che per sedici ore in modo da valutare l'effettiva utilità di un trattamento di essiccazione più lungo nel tempo. Le curve di TGA e DTGA dei vari campioni sono state divise in quattro grafici diversi, in modo da evidenziare più chiaramente le differenze tra chitosano commerciale e chitosano metacrilato, e tra chitosano metacrilato e reticolato, essiccato per quattro e sedici ore. Le misure sono state effettuate sia su campioni a basso peso molecolare, sia su campioni a medio peso molecolare. I risultati delle analisi di TGA e DTGA eseguite sui campioni di chitosano e chitosano metacrilato sono visibili in figura 4.4 e 4.5.

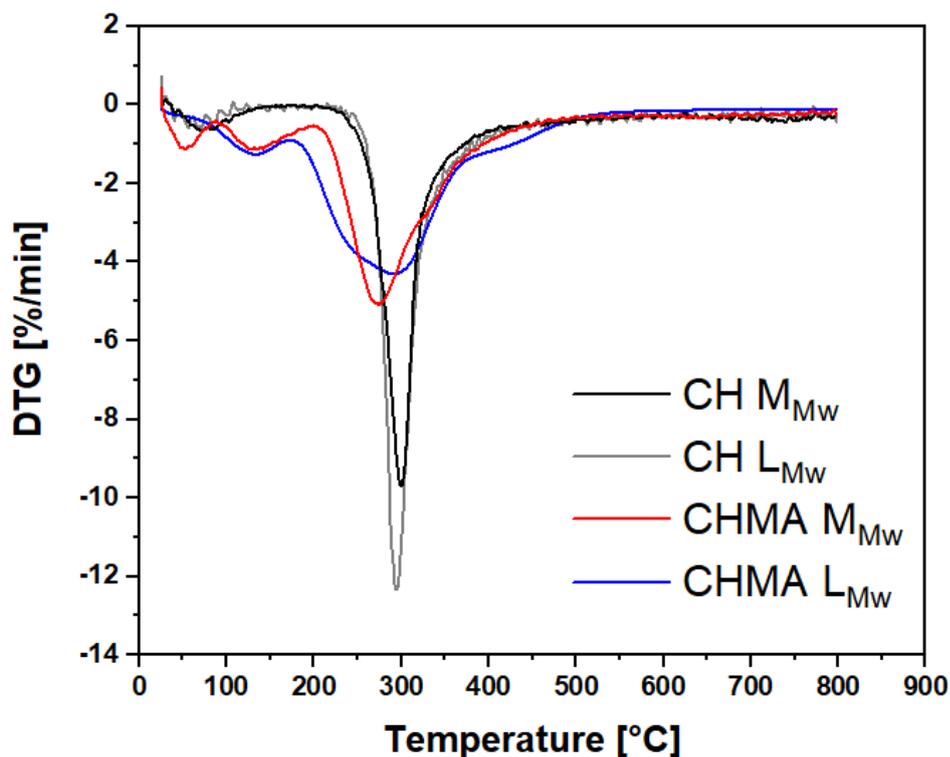


**Figura 4.4.** Curve TGA dei campioni in chitosano e chitosano metacrilato a basso e medio peso molecolare.

In particolare, dalle curve di TGA è chiaramente visibile la maggiore perdita di massa tra 0 e 200°C nei campioni di chitosano metacrilato. Questa variazione di massa è imputabile alla perdita di acqua adsorbita fisicamente e chimicamente durante il processo di sintesi del materiale. L'acqua adsorbita fisicamente viene eliminata tra 40°C e 100°C con maggiore velocità a 60°C come visibile dal grafico di DTGA. Invece, l'acqua adsorbita chimicamente, la quale può essere legata fortemente ai gruppi ossidrilici, amminici e carbossilati ( $\text{ROO}^-$ ) del chitosano tramite legami idrogeno o forti interazioni polari viene rilasciata a temperature maggiori. In particolare, l'acqua legata con legami idrogeno viene rilasciata tra 80°C e 120°C, mentre quella legata tramite forti interazioni polari a circa 160°C.<sup>48</sup> Come visibile sia dal grafico di TGA sia da quello di DTGA entrambi i campioni metacrilati presentano picchi di degradazione sia tra 0 e 100°C, sia tra 100 e 200°C, i quali confermano la presenza di acqua

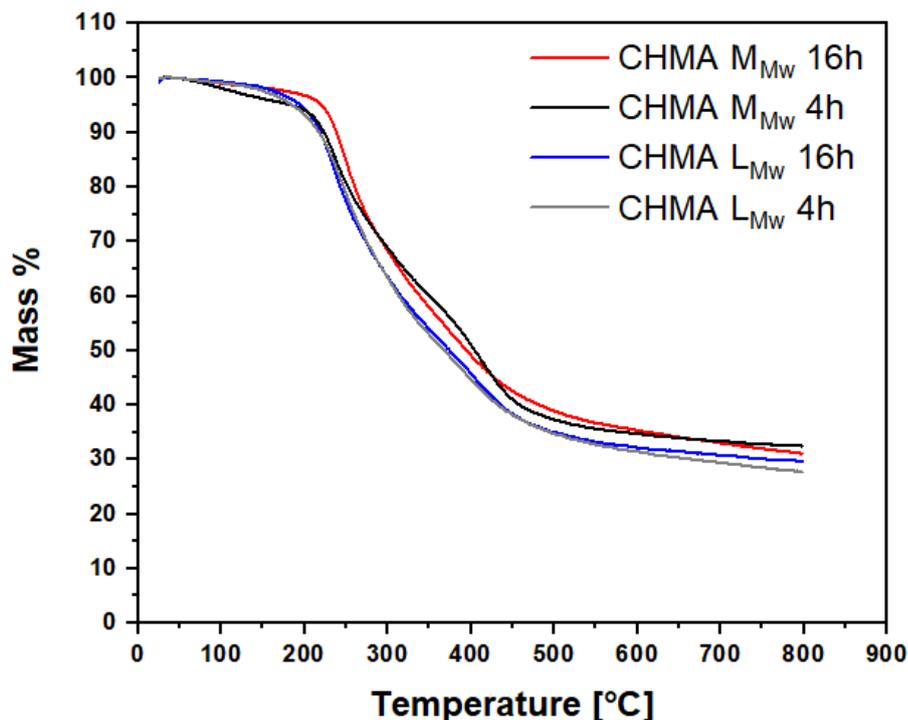
legata chimicamente e fisicamente ai campioni che consegue in una perdita di massa iniziale di circa il 10-12%.

La seconda differenza visibile nei grafici di TGA e DTGA è la degradazione a temperature leggermente inferiori nei campioni metacrilati rispetto a quelli commerciali. In particolare, i campioni commerciali a basso e medio peso degradano con la massima velocità a temperature rispettivamente di circa 290°C e 300°C mentre quelli metacrilati degradano con la massima velocità a circa 275°C. Questo step di degradazione è dovuto alla rottura delle catene di chitosano e alla conseguente formazione di composti volatili. Questa differenza, seppur minima, è stato ipotizzato sia imputabile alla presenza di tracce di acidi non eliminati completamente nel processo di dialisi. Quest'ultimi possono catalizzare le reazioni di degradazione e farle avvenire a temperature inferiori. Infine, l'ultima differenza sostanziale che si osserva nel grafico di TGA è la percentuale di residuo carbonioso. Infatti, nei campioni di chitosano commerciale (CH) a basso e medio peso molecolare risulta essere rispettivamente del 27% e del 34%, mentre nei campioni metacrilati a basso e medio peso molecolare il residuo è solamente del 16% e del 21%. La differenza tra i campioni a basso e medio peso molecolare è dovuta alla maggiore vicinanza delle catene nel campione a medio peso molecolare rispetto a quello a basso peso molecolare, le quali, di conseguenza, ciclizzano più facilmente e formano più *char*. Invece, per quanto riguarda la differenza di circa 11% e 13% tra i campioni a basso peso commerciali e metacrilati e tra i campioni a medio peso commerciali e metacrilati, questa è imputabile alla perdita di acqua osservata tra 40°C e 200°C nei campioni metacrilati. In particolare, la differenza maggiore osservabile nei campioni a medio peso è dovuta alla maggiore compattezza delle catene polimeriche e, quindi, alla maggiore difficoltà di eliminazione d'acqua nei processi di essiccazione.

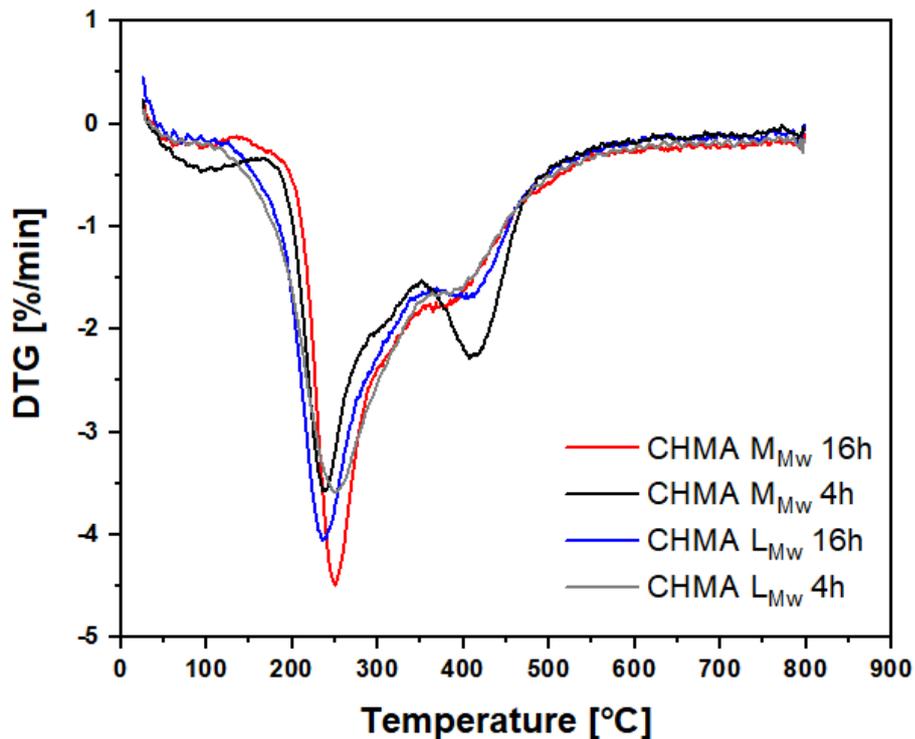


**Figura 4.5.** Curve differenziali DTGA dei campioni in chitosano e chitosano metacrilato a basso e medio peso molecolare.

Per quanto riguarda le analisi termogravimetriche svolte sulle membrane essiccate per quattro e sedici ore, i risultati sono visibili in figura 4.6, 4.7 e 4.8. Queste misure sono state eseguite in modo da valutare il trattamento di essiccazione necessario da effettuare sulle membrane prima di inserirle in glovebox e sottoporle al processo di swelling in LiTFSI 0.5 M in DMSO. Osservando le TGA in figura 4.6 è immediatamente visibile la minore perdita di peso nell'intervallo tra 0 e 200°C associabile all'eliminazione di acqua fisisorbita e chemisorbita. Ciò è dovuto al lungo processo di asciugatura svolto prima all'aria a temperatura ambiente e successivamente tramite l'essiccatore Buchi a 40 °C e 5 mbar. Proseguendo nell'analisi delle curve e osservando anche la figura 4.7 è possibile notare una degradazione a due step. Il primo step a circa 270°C, presente anche nelle curve del chitosano commerciale e del chitosano metacrilato in figura 4.4 e 4.5 è associabile alla rottura della catena principale e la conseguente produzione di composti volatili. Il secondo step, leggermente visibile anche nel chitosano metacrilato in figura 4.5, che avviene alla temperatura di circa 400°C, è ipotizzabile sia dovuto alla degradazione dei pendagli metacrilici. Infine, la quantità di *char* presente a fine prova risulta leggermente inferiore a quella presente nel chitosano commerciale in figura 4.4. Tuttavia, il numero di prove effettuate non è sufficiente a correlare la differenza di residuo carbonioso tra il chitosano metacrilato reticolato e il chitosano commerciale con il grado di metacrilazione ottenuto dopo la sintesi.



**Figura 4.6.** Curve TGA dei campioni in chitosano metacrilato reticolato a basso e medio peso molecolare per diversi tempi di essiccazione.

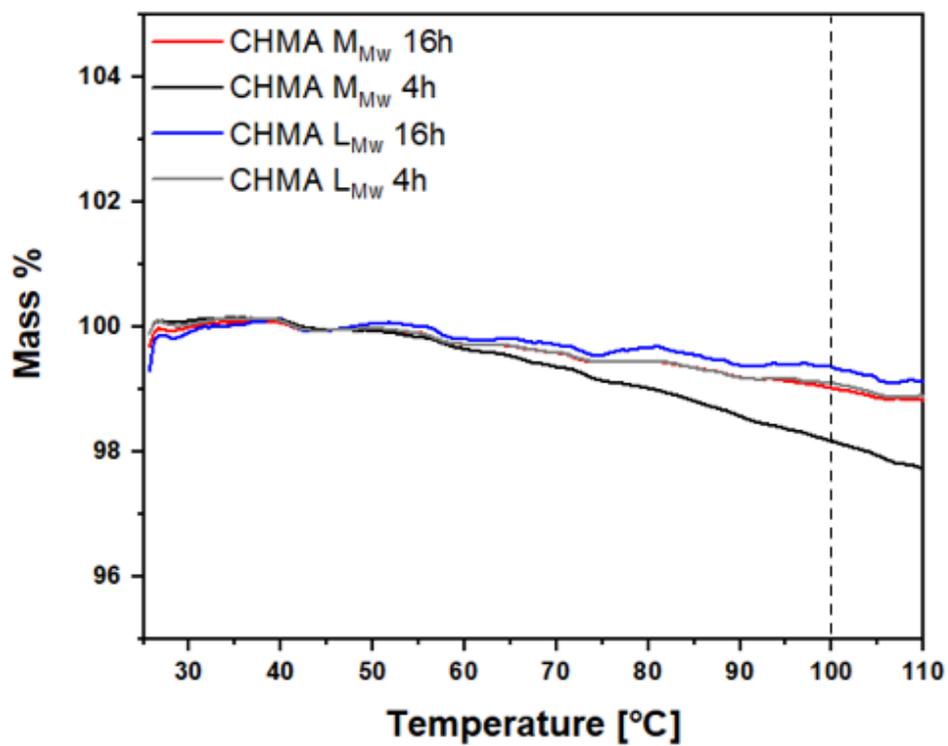


**Figura 4.7.** Curve differenziali DTGA dei campioni in chitosano metacrilato reticolato a basso e medio peso molecolare per diversi tempi di essiccazione.

Infine, in figura 4.8 sono visibili maggiormente nel dettaglio le curve di TGA nel range di temperatura compreso tra 25°C e 110°C, in modo da valutare con maggiore precisione la riuscita del processo di essiccazione. Confrontando rispettivamente i campioni essiccati per quattro e sedici ore di chitosano a basso e medio peso è visibile la differente perdita di peso fino a 100°C, associabile all'evaporazione dell'acqua. In particolare, i campioni hanno presentato le seguenti variazioni di peso:

- CHMA  $M_{Mw}$  essiccato per 4h: -1.82%.
- CHMA  $M_{Mw}$  essiccato per 16h: -0.75%.
- CHMA  $L_{Mw}$  essiccato per 4h: -1.08%.
- CHMA  $L_{Mw}$  essiccato per 16h: -0.16%.

Dai risultati ottenuti è chiaro che il trattamento di essiccazione di sedici ore risulta necessario, soprattutto per le membrane in chitosano a medio peso molecolare e che per quest'ultimo l'eliminazione dell'acqua durante l'essiccazione risulta più difficile. Ciò, è probabilmente dovuto alla maggiore densità di reticolazione che impedisce all'acqua intrappolata tra le catene polimeriche di essere eliminata durante l'essiccazione.



**Figura 4.8.** Curve TGA dei campioni in chitosano metacrilato reticolato a basso e medio peso molecolare per diversi tempi di essiccazione nell'intervallo di temperatura d'interesse alla valutazione dell'effettiva riuscita del processo di essiccazione.

## 4.2 Caratterizzazioni elettrochimiche

### 4.2.1 Conducibilità ionica

Le misure di conducibilità ionica sono una delle caratterizzazioni più importanti da svolgere su un elettrolita. Nel lavoro di tesi sono state condotte misure di conducibilità ionica tra 20°C e 60°C, in triplicato, su membrane in chitosano a basso peso molecolare, a medio peso molecolare e su un separatore in fibra vetro impregnato con l'elettrolita liquido (400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO) per avere un riferimento. Sia il CHMA  $L_{Mw}$ , sia il CHMA  $M_{Mw}$ , presentano un'ottima conducibilità ionica a tutte le temperature investigate. Il valore di conducibilità a 20°C è di  $2,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  per la membrana di chitosano a basso peso e di  $1,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  per la membrana di chitosano a medio peso, sono valori eccellenti e del tutto paragonabili ad elettroliti liquidi e al riferimento in fibra vetro utilizzato, il quale ha una conducibilità di  $3,6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Analizzando più nel dettaglio i risultati delle misure di conducibilità ionica in figura 4.9 è possibile valutare il principale meccanismo di trasporto degli ioni litio all'interno delle membrane. Infatti, gli ioni possono muoversi all'interno dell'elettrolita liquido "intrappolato" tra le catene polimeriche, oppure tramite il meccanismo di *ion hopping* lungo le catene polimeriche. Data l'elevata quantità di elettrolita presente nelle membrane e l'andamento lineare nel piano semilogaritmico riportato in figura 4.9, si può dedurre che il principale meccanismo di trasporto nelle membrane sia quello attraverso l'elettrolita liquido.

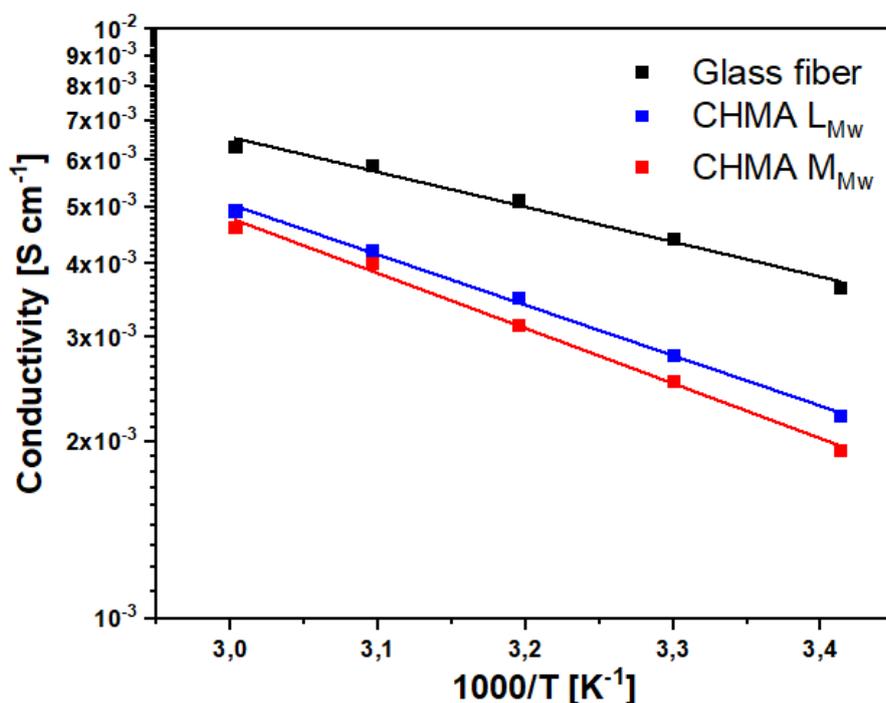
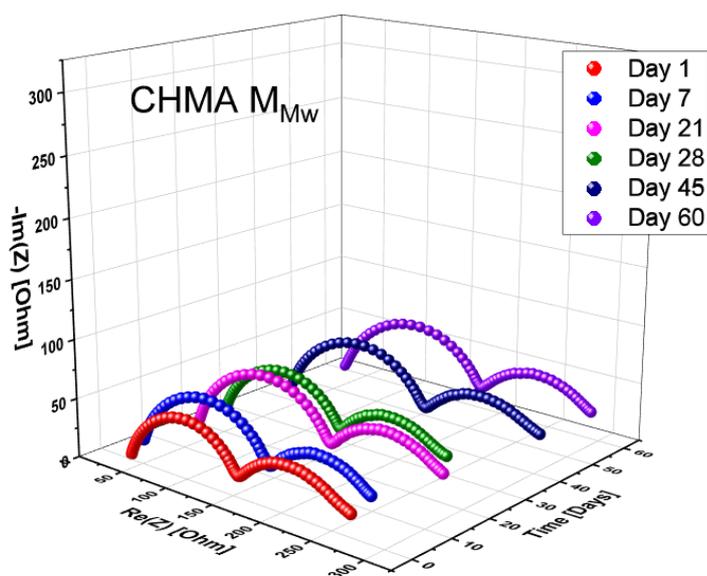


Figura 4.9. Curve di conducibilità delle membrane in chitosano e del riferimento in fibra vetro.

#### 4.2.2 Stabilità interfacciale con litio

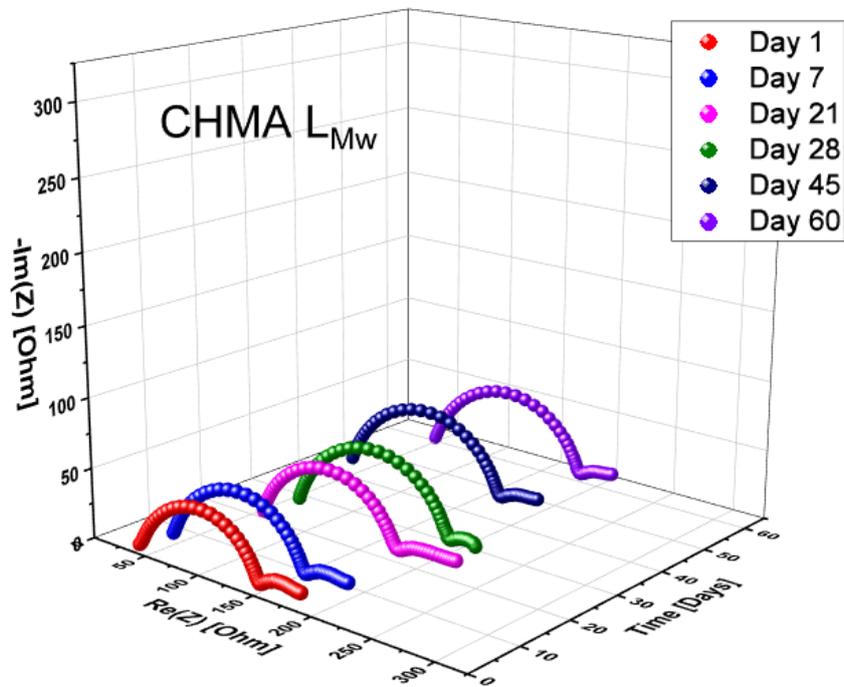
Le misure di stabilità interfacciale dell'elettrolita a contatto con litio metallico sono volte a caratterizzare la variazione di resistenza intrinseca dell'elettrolita e della resistenza interfacciale del sistema elettrolita – elettrodo di litio metallico nel tempo. Questo tipo di caratterizzazione viene effettuata svolgendo una misura di impedenza EIS al giorno, in modo da valutare l'andamento nel tempo dei valori di resistenza. Infatti, se tra elettrolita ed elettrodo avvengono delle reazioni elettrochimiche il risultato della misura di impedenza sarà un semicerchio sul piano di Nyquist. In particolare, il primo punto del semicerchio è indicativo della resistenza di bulk dell'elettrolita  $R_b$ , l'ampiezza del primo semicerchio è indicativa della formazione del SEI e, pertanto, rappresenta la resistenza di quest'ultimo  $R_{SEI}$  e, infine, il secondo semicerchio indica la resistenza al trasferimento di carica  $R_{ct}$ . In figura 4.10. è visibile l'andamento delle misure di impedenza della membrana in chitosano a medio peso molecolare nell'arco di due mesi. Come visibile dal grafico, la membrana forma uno strato di SEI che rimane stabile nel tempo. Infatti, il valore di  $R_{SEI}$  nell'arco dei due mesi in cui è stato testato rimane sempre nell'intervallo compreso tra 140 – 150  $\Omega$ . Inoltre, anche i valori di  $R_b$  e  $R_{ct}$  rimangono costanti rispettivamente nell'intorno di 30  $\Omega$  e 250  $\Omega$ , sintomo dell'elevata stabilità del materiale a contatto con litio metallico.



**Figura 4.10.** Andamento della stabilità interfacciale della membrana gel polimerica in chitosano a medio peso molecolare.

Per quanto riguarda la membrana in chitosano a basso peso molecolare, anch'essa risulta molto stabile a contatto con litio metallico nell'intervallo di tempo indagato (figura 4.11.). Essa presenta valori di  $R_b$  e  $R_{SEI}$  paragonabili a quelli del CHMA  $M_{Mw}$ .  $R_b$  rimane stabile nell'intorno di 50  $\Omega$  con oscillazioni dell'ordine di  $\pm 10 \Omega$  e  $R_{SEI}$  presenta dei valori compresi tra 150 e 170  $\Omega$ . Focalizzandosi di più sulla porzione di grafico relativa al semicerchio della resistenza  $R_{ct}$ , quest'ultimo risulta solo parzialmente presente. Ciò è dovuto alle frequenze utilizzate durante le misure d'impedenza, non sufficientemente basse per investigare la resistenza interfacciale della membrana nella sua totalità. Tuttavia, osservando il grafico, si può ragionevolmente ipotizzare che l'ampiezza del semicerchio

della  $R_{ct}$  sia simile, se non inferiore, a quella mostrata dalle membrane in chitosano a medio peso molecolare.

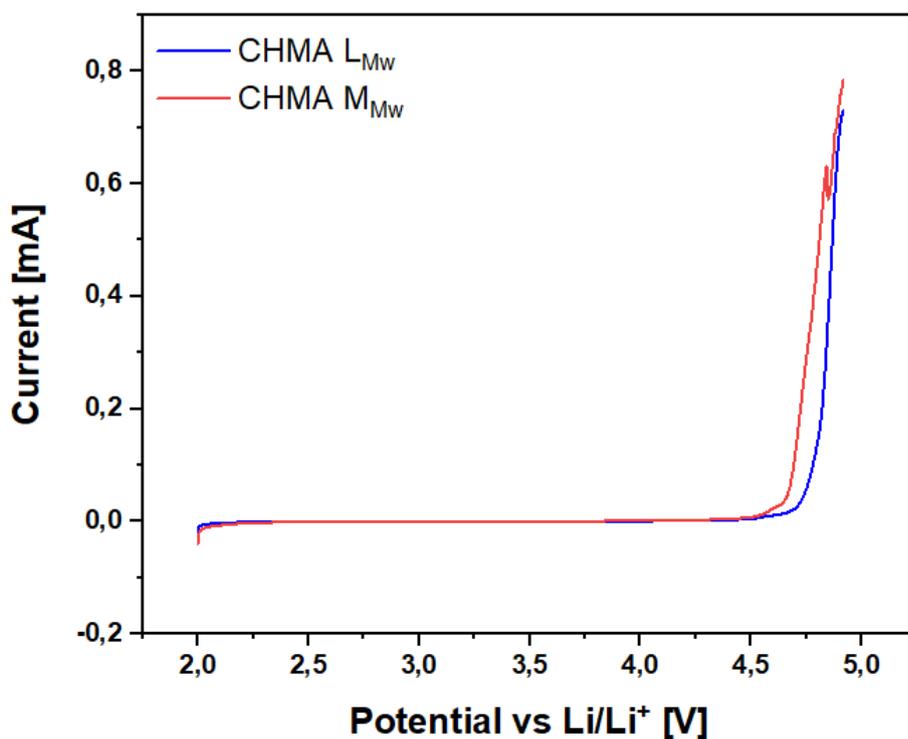


**Figura 4.11.** Andamento della stabilità interfacciale della membrana gel polimerica in chitosano a basso peso molecolare.

In conclusione, entrambe le membrane sono risultate stabili a contatto prolungato nel tempo con litio metallico, sintomo della formazione di uno strato di SEI stabile e della stabilità della matrice in chitosano con il litio.

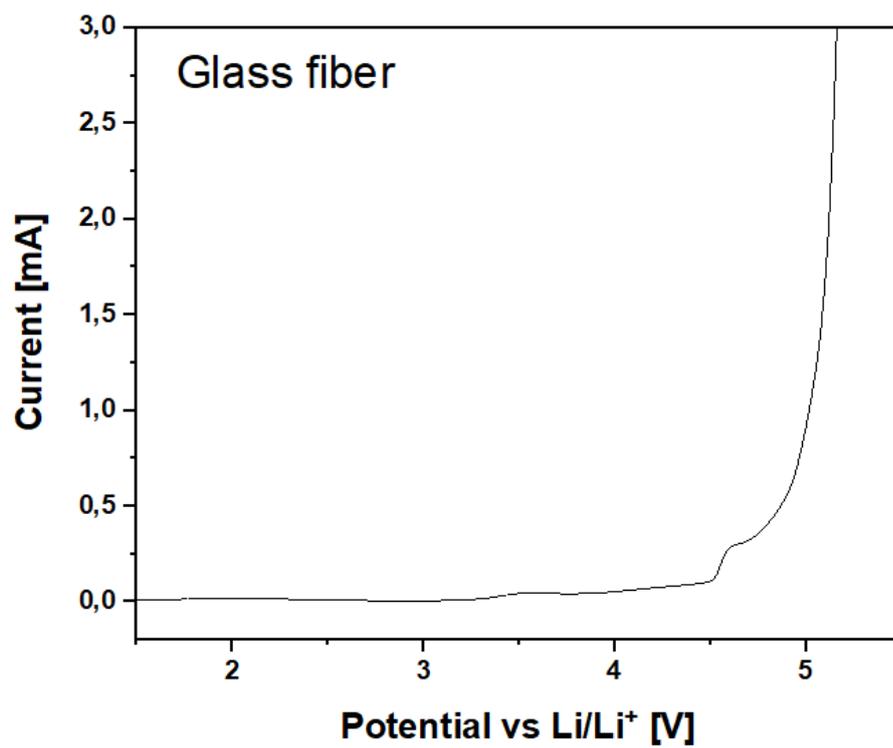
### 4.2.3 Linear sweep voltammetry (LSV)

La voltammetria a scansione lineare è una prova che permette di valutare la stabilità dell'elettrolita in un range di potenziale considerato. Durante il lavoro di tesi il CHMA  $L_{Mw}$ , il CHMA  $M_{Mw}$  e il riferimento in fibra vetro (400  $\mu$ l di LiTFSI 0.5 M in DMSO) sono stati studiati nell'intervallo di potenziale compreso tra 2 e 5 V, utilizzando una cella con un elettrodo di litio metallico e un elettrodo bloccante in acciaio inox. In figura 4.12 è visibile il grafico della misura di LSV delle membrane in chitosano a basso e medio peso molecolare. Analizzando nel dettaglio la misura, è possibile valutare che entrambi i materiali risultano stabili nel potenziale d'interesse per l'applicazione in batterie litio – aria. Infatti, un elettrolita è considerato stabile se nel grafico corrente – potenziale non sono presenti picchi di corrente associabili a reazioni di ossido – riduzione o a passaggio di corrente attraverso l'elettrolita. In particolare, dalla figura 4.12 è visibile che entrambe le membrane risultano stabili fino a potenziali di poco superiori a 4.5V. A potenziali maggiori, invece, si osserva un aumento veloce della corrente dovuto a fenomeni di degradazione per ossidazione del sistema membrana – elettrolita.



**Figura 4.12.** Finestra di stabilità delle membrane in chitosano a basso e medio peso molecolare.

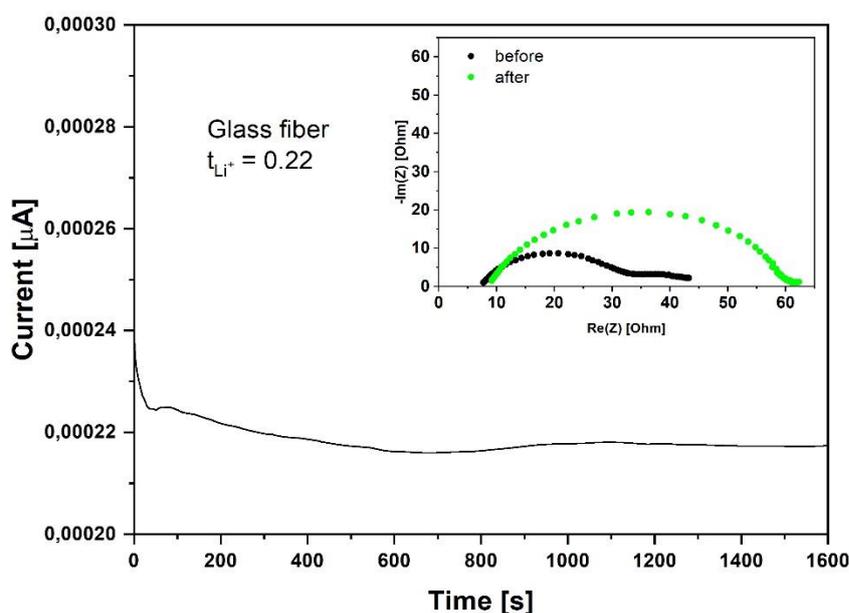
Per quanto riguarda il riferimento in fibra vetro impregnato di LiTFSI 0.5M in DMSO, anch'esso presenta un'ottima stabilità fino a 4.5V (figura 4.13.). Pertanto, entrambi sono utilizzabili come elettroliti per batterie litio – aria.



**Figura 4.13.** Finestra di stabilità del riferimento in fibra vetro.

#### 4.2.4 Lithium transference number

La misura di *lithium transference number* è una caratterizzazione molto importante da svolgere su un elettrolita. Infatti, un elevato numero di trasporto permette di ciclare ad elevate densità di corrente e riduce la crescita dendritica sugli anodi in litio metallico. Come descritto nel paragrafo 3.4.5, questa misura restituisce il valore di conducibilità ionica della membrana dovuta ai soli ioni litio. Infatti, come è noto, è importante che il solvente utilizzato nell'elettrolita faciliti la dissociazione del sale di litio. Il DMSO svolge questo compito discretamente e, nel caso del solo elettrolita liquido immerso nel separatore in fibra vetro (400  $\mu\text{l}$  di LiTFSI 0.5 M in DMSO) si riesce ad avere un numero di trasporto  $t_{\text{Li}^+}$  pari a 0.22 (figura 4.14.). Questo valore è molto comune negli elettroliti liquidi, dove il numero di trasporto è solitamente compreso tra 0.2 e 0.5.



**Figura 4.14.** Misura del numero di trasporto per il riferimento in fibra vetro.

Per quanto riguarda le membrane in chitosano, invece, si ottengono dei numeri di trasporto tra i più elevati presenti in letteratura (figura 4.15 e 4.16). Questo fenomeno è dovuto all'elevata interazione attrattiva tra l'anione del sale di litio e i gruppi amminici ( $\text{NH}_2$ ) e ossidrilici ( $\text{OH}$ ) presenti nella catena di chitosano. Infatti, l'attrazione tra gli atomi di fluoro degli anioni TFSI $^-$  con gli atomi di idrogeno presenti nei gruppi amminici ed ossidrilici, di fatto, immobilizza gli anioni del sale di litio sulle catene polimeriche del chitosano e permette il passaggio dei soli ioni litio.<sup>20</sup> Grazie a questo meccanismo le membrane dissociano in modo molto più efficiente il sale di litio LiTFSI ottenendo, in particolare, per la membrana in chitosano a medio peso molecolare un numero di trasporto di 0.88 e per la membrana di chitosano a basso peso molecolare un numero di trasporto di 0.76. I due risultati ottenuti sono tra i più alti ottenuti da un elettrolita gel polimerico. La differenza tra i due valori, seppur minima, è, probabilmente, dovuta alla differente densità di reticolazione delle due membrane. Infatti, la membrana di chitosano a medio peso presenta una densità di reticolazione maggiore e, pertanto, lo spazio tra una catena polimerica e l'altra sarà inferiore. Uno spazio inferiore

consegue in una maggiore interazione delle catene con l'elettrolita liquido e, in ultima analisi, in un maggiore effetto immobilizzante dei gruppi amminici e ossidrilici del chitosano nei confronti dell'anione TFSI<sup>-</sup> del sale di litio.

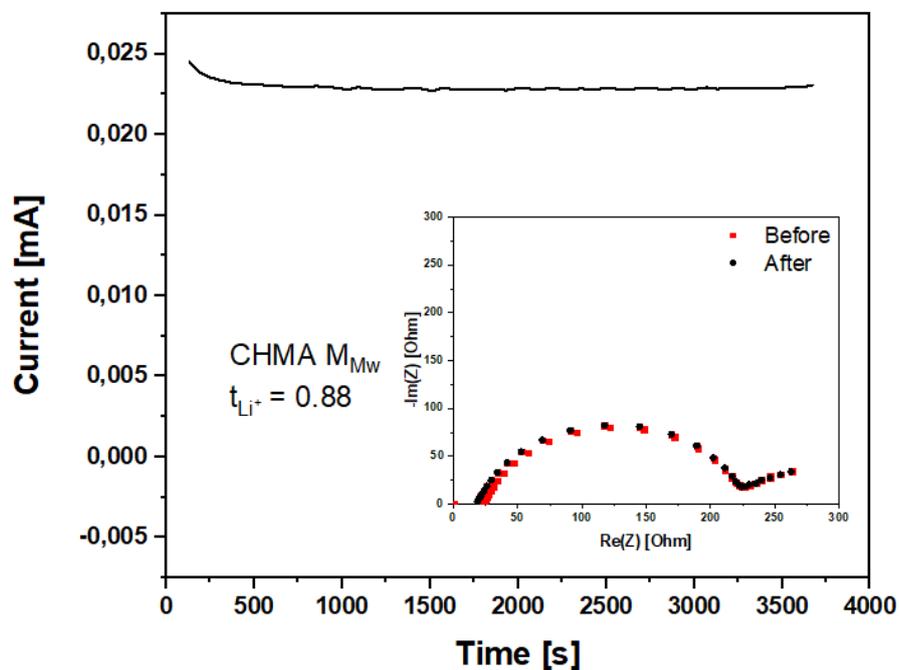


Figura 4.15. Misura del numero di trasporto per la membrana gel polimerica in chitosano a medio peso molecolare.

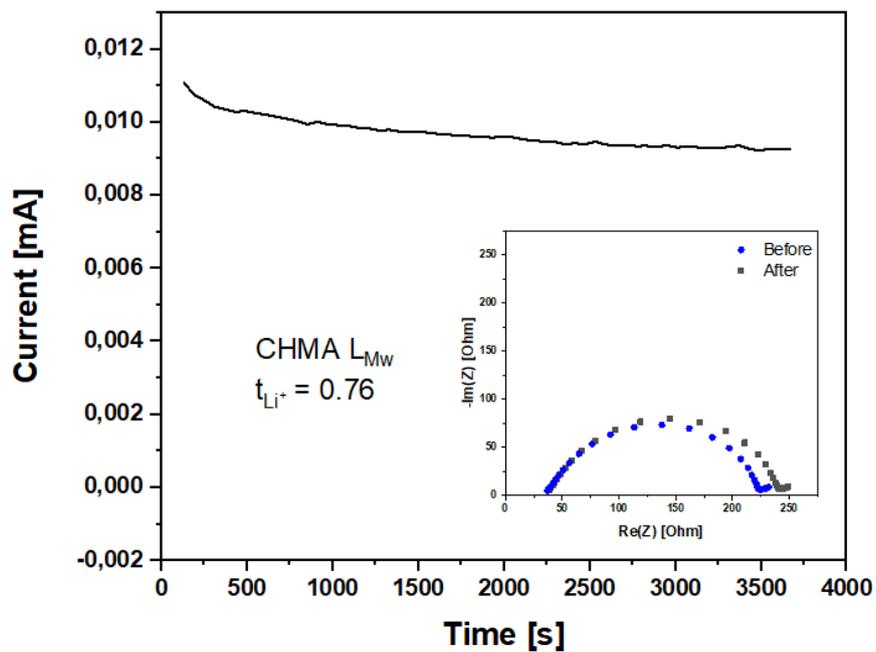
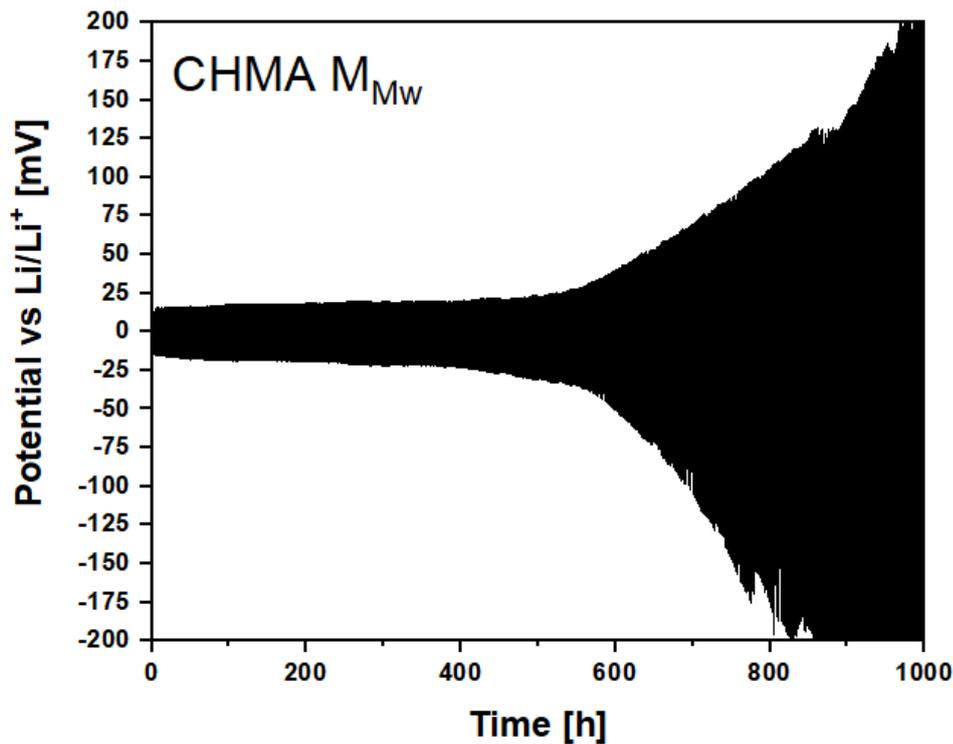


Figura 4.16. Misura del numero di trasporto per la membrana gel polimerica in chitosano a basso peso molecolare.

#### 4.2.5 Lithium plating and stripping

La prova di *lithium plating and stripping* è una caratterizzazione elettrochimica, effettuata su una cella simmetrica litio – elettrolita – litio, volta a valutare la modalità di dissoluzione e di deposizione degli ioni litio sugli elettrodi in litio metallico. Durante il lavoro di tesi sono state effettuate misure su membrane in chitosano a basso e medio peso molecolare e sul separatore in fibra vetro impregnato con l'elettrolita liquido (400  $\mu\text{l}$  di LiTFSI 0.5 M in DMSO), alla densità di corrente di carica (1h) e scarica (1h) di  $\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ . In particolare, in figura 4.17, 4.18 e 4.19 sono visibili le prove di *lithium plating and stripping* rispettivamente del CHMA  $M_{Mw}$ , CHMA  $L_{Mw}$  e dell'elettrolita liquido. Analizzando più nel dettaglio la prova condotta sul chitosano a medio peso molecolare in figura 4.14, è visibile l'elevata stabilità durante le ciclazioni di quest'ultimo a contatto con litio metallico. In particolare, è possibile osservare che la membrana rimane stabile nei primi 250 cicli (500 ore), mostrando un ottimo andamento del potenziale simmetrico, costante e con degli step a circa  $\pm 15 \text{ mV}$ . Superati i 250 cicli il potenziale aumenta, fino a raggiungere un overpotential dell'ordine di 200 mV dopo 400 cicli (800h). Per quanto riguarda la membrana in chitosano a basso peso molecolare in figura 4.15 anch'essa presenta un'ottima stabilità ed un'ottima ciclabilità con un overpotential di  $\pm 15 \text{ mV}$  che cresce gradualmente fino al valore di  $\pm 25 \text{ mV}$  dopo 500 cicli (1000h). Un overpotential dell'ordine dei mV riscontrato nelle caratterizzazioni eseguite sulle due membrane è un risultato molto importante per una membrana gel polimerica. I meriti di questi risultati sono sicuramente da attribuite all'elevata conducibilità ionica delle membrane in chitosano, al basso valore di  $R_{ct}$  (*charge transfer resistance*) valutato nelle prove di stabilità interfacciale, ma, soprattutto, all'elevatissimo *lithium transference number* di queste membrane. Secondo il modello proposto da J.N. Chazalviel, all'interno di un elettrolita si generano due zone: una zona detta *quasineutrale* che si sviluppa a partire dal catodo dove il potenziale è nullo e che arriva fino ad una regione definita *space – charge region* in prossimità dell'anodo dove il potenziale è massimo.<sup>49</sup> Secondo questa teoria, il trasferimento degli ioni litio lato catodo è governato da meccanismi di diffusione, mentre lato anodo è governato dalla presenza di un campo elettrico.<sup>50</sup> Lato anodo, però, bisogna anche tenere in considerazione la presenza del SEI che, non avendo una struttura omogenea, non conduce omogeneamente gli ioni litio, risultando in una deposizione degli ioni non uniforme sul litio metallico. La deposizione non uniforme risulta nella formazione di “colline” e “valli” sulla superficie del litio. Il campo elettrico sulle punte sarà molto maggiore di quello nelle zone piane dell'anodo, e, pertanto, attrarrà molti più ioni litio. Così facendo, le “colline” crescono e si autoalimentano arrivando a formare le dendriti di litio. Una membrana che presenta un alto valore di *lithium transference number* implica, sostanzialmente, una quasi totale immobilità degli anioni del sale di litio e, di conseguenza, una conduzione ionica uniforme e dovuta solamente ai cationi  $\text{Li}^+$ , i quali, in questo modo, si depositano omogeneamente sulla superficie dell'anodo in litio metallico, prevenendo di fatto la formazione di dendriti.<sup>51</sup> I bassi valori di *overpotential* nelle ciclazioni con elettrolita e membrane gel polimeriche in chitosano sono, probabilmente, attribuibili a questo meccanismo. Tuttavia, per ciclazioni molto lunghe, le variazioni di volume durante le fasi di deposizione e di dissoluzione possono formare delle cricche nel SEI, esponendo nuovo litio, il quale possiede un campo elettrico maggiore rispetto a quello passivato dal SEI e pertanto attrarrà molti più ioni litio, rendendo disomogenea la deposizione di quest'ultimi.<sup>51</sup> La formazione di dendriti, ma soprattutto, la formazione di *dead lithium* nella fase di dissoluzione, è la causa principale della salita del potenziale nei grafici in figura 4.17 e 4.18. Infatti, all'aumentare della concentrazione di *dead lithium* all'interfaccia anodo – elettrolita, diminuisce il coefficiente di diffusione degli ioni litio e, ciò,

in ultima analisi, risulta in un maggiore *overpotential* della cella.<sup>52</sup> L'ipotesi che è stata fatta per spiegare la maggiore stabilità della membrana a basso peso molecolare rispetto a quella a medio peso molecolare riguarda la microstruttura delle membrane e la disposizione delle catene polimeriche di quest'ultime. Come già sottolineato nel paragrafo 4.2.4 la differente densità di reticolazione è un parametro che influenza molto le proprietà di un gel polimerico. Una proprietà che risulta essere molto influenzata dalla densità di reticolazione è l'energia superficiale. Infatti, una maggiore densità di reticolazione consegue in un minore capacità di rilassamento degli sforzi. Inoltre, la maggiore vicinanza delle catene tra loro rende maggiore l'intensità dei legami secondari tra esse. Per questi due motivi, è stato ipotizzato che il chitosano a medio peso molecolare "bagni" in modo meno uniforme l'anodo in litio metallico rispetto al chitosano a basso peso molecolare. Ciò risulta in una formazione di un SEI meno stabile e uniforme che all'aumentare del numero dei cicli resiste meno alle variazioni di volume generate nei processi di *plating e stripping*. Resistendo meno, all'interno del SEI del chitosano a medio peso si formano più cricche che portano alla formazione di dendriti, di *dead lithium* e, in conclusione, di un aumento dell'*overpotential* della cella anticipato rispetto all'aumento presente nelle membrane a basso peso molecolare.



**Figura 4.17.** Andamento della prova di *plating e stripping* a  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  per la membrana in chitosano a medio peso molecolare.

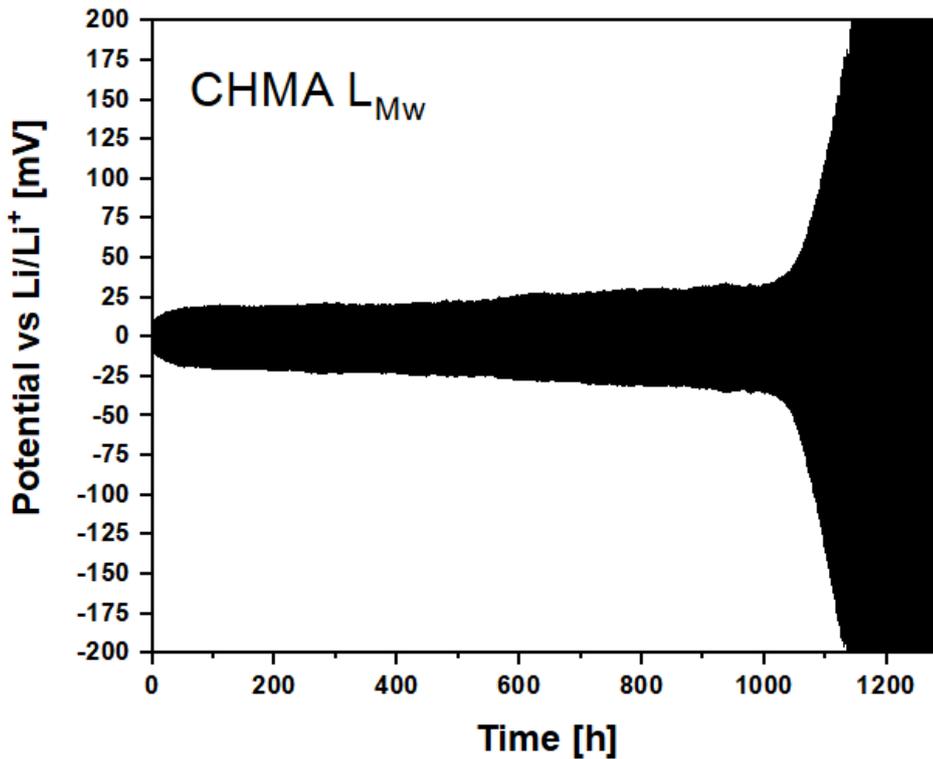


Figura 4.18. Andamento della prova di *plating e stripping* a  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  per la membrana in chitosano a basso peso molecolare.

Per quanto riguarda la prova di *plating e stripping* del riferimento in fibra vetro (figura 4.19.), si nota un elevato valore di potenziale nei primi cicli (250h) sintomo della formazione di uno strato di SEI all'interfaccia elettrodo – elettrolita. Dopo di che, l'andamento del potenziale risulta essere relativamente stabile nell'ordine dei 30mV con la presenza di alcuni picchi dopo circa 500h dovuti alla formazione di dendriti di litio, non visibili nelle membrane in chitosano, ulteriore sintomo della diminuzione di questo fenomeno nell'elettrolita gel polimerico. Nell'intervallo compreso tra 500h e 1000h il potenziale continua a salire gradualmente da circa 30 mV fino a circa 50mV. In conclusione, l'elettrolita liquido risulta avere una buona ciclabilità seppur richieda un elevato numero di cicli per la formazione del SEI e non inibisca la formazione di dendriti di litio.

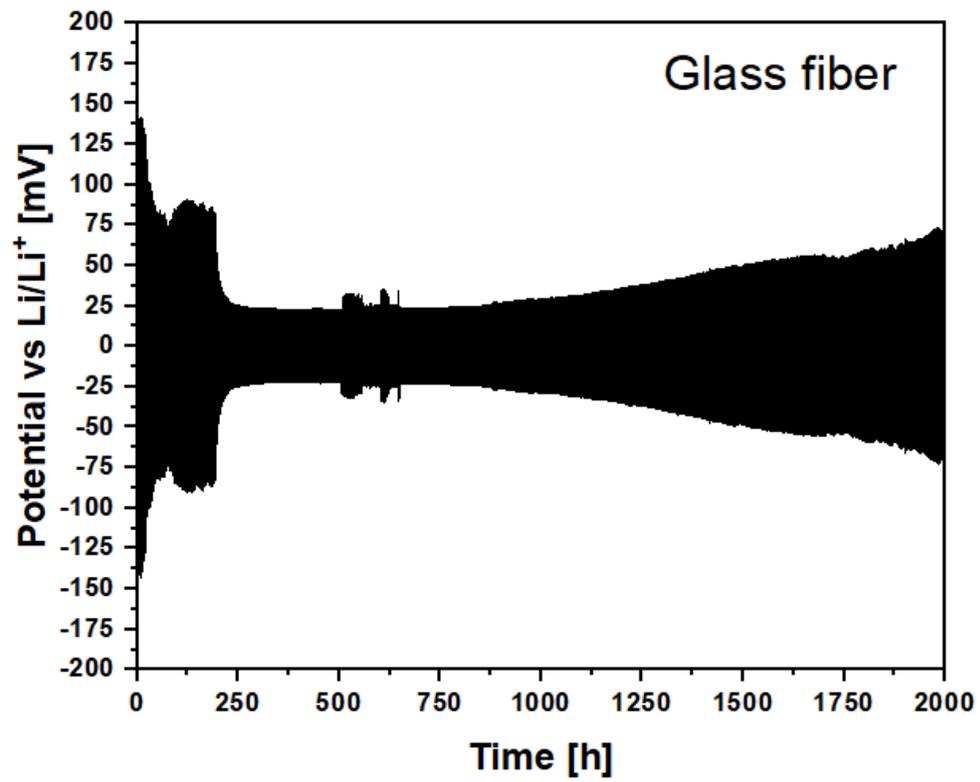


Figura 4.19. Andamento della prova di *plating e stripping* a  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  per il riferimento.

## 4.2.6 Full discharge

La prova di scarica completa è la prima caratterizzazione effettuata sulla cella completa composta dall'anodo in litio metallico, l'elettrolita ibrido formato dalle membrane in chitosano per la protezione dell'anodo in litio metallico e il separatore in fibra vetro impregnato di 400  $\mu\text{l}$  di LiTFSI 0.5 M in DMSO e il catodo in carbonio poroso (GDL). La prova è volta a valutare la capacità della cella. Infatti, quando si tratta di batterie litio – aria, la capacità non si può calcolare a priori in quanto quest'ultima dipende da molti fattori, tra cui il grado di porosità del catodo, la tipologia di nucleazione del principale prodotto di scarica, il  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , la degradazione dell'elettrolita liquido a contatto con il perossido di litio, la formazione di *dead lithium* e il *crossover* dell'ossigeno fino all'anodo in litio metallico. Nel lavoro di tesi, la caratterizzazione è stata effettuata sia su celle contenenti l'elettrolita ibrido con membrana in chitosano a medio e basso peso molecolare, sia su celle contenenti il solo elettrolita liquido. I risultati di questa prova sono visibili in figura 4.20.

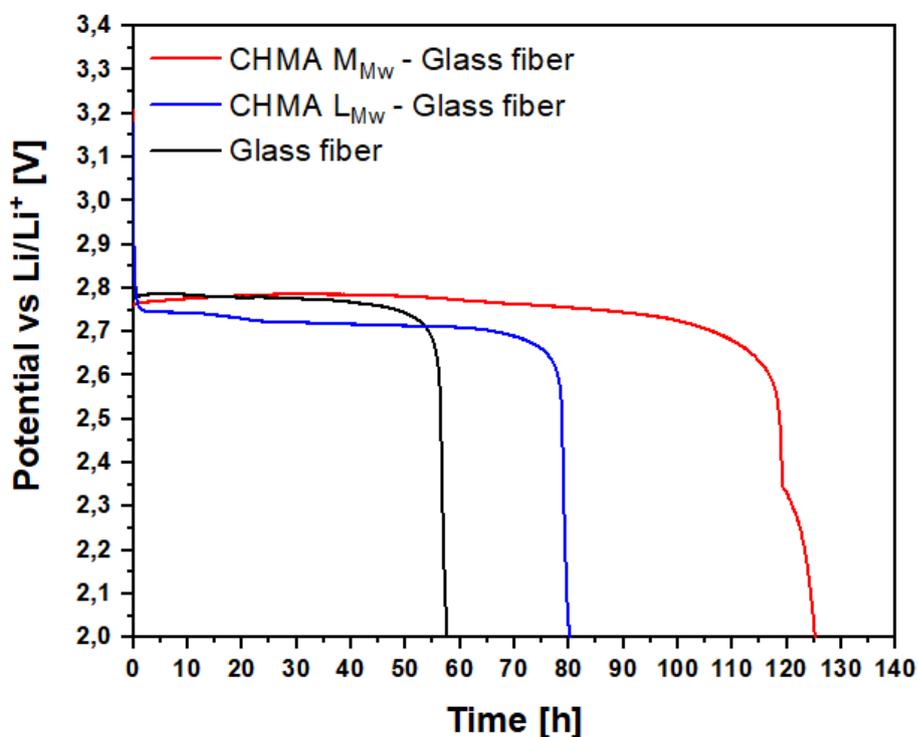


Figura 4.20. Curve di *full discharge* per le celle con l'elettrolita ibrido e con il solo elettrolita liquido.

Le prove sono state condotte alla densità di corrente di scarica di  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tutte e tre le celle presentano un OCV (*Open Circuit Voltage*), prima dell'applicazione della corrente di scarica, dell'ordine di 3.10 V. All'applicazione della corrente tutti e tre i potenziali calano bruscamente fino a circa 2.75V, il quale risulta essere molto vicino al potenziale di formazione del perossido di litio (2.91 V). Come si può osservare dal grafico, il potenziale rimane costante per un elevato numero di ore, sintomo della stabilità della reazione di scarica in tutti e tre i sistemi. In particolare, per il riferimento in fibra vetro il potenziale rimane stabile e cala bruscamente solo dopo 50 h, per l'elettrolita ibrido con membrana in chitosano a basso peso molecolare dopo circa 75 h e per l'elettrolita ibrido con membrana in chitosano a medio peso molecolare dopo addirittura 105 h. La

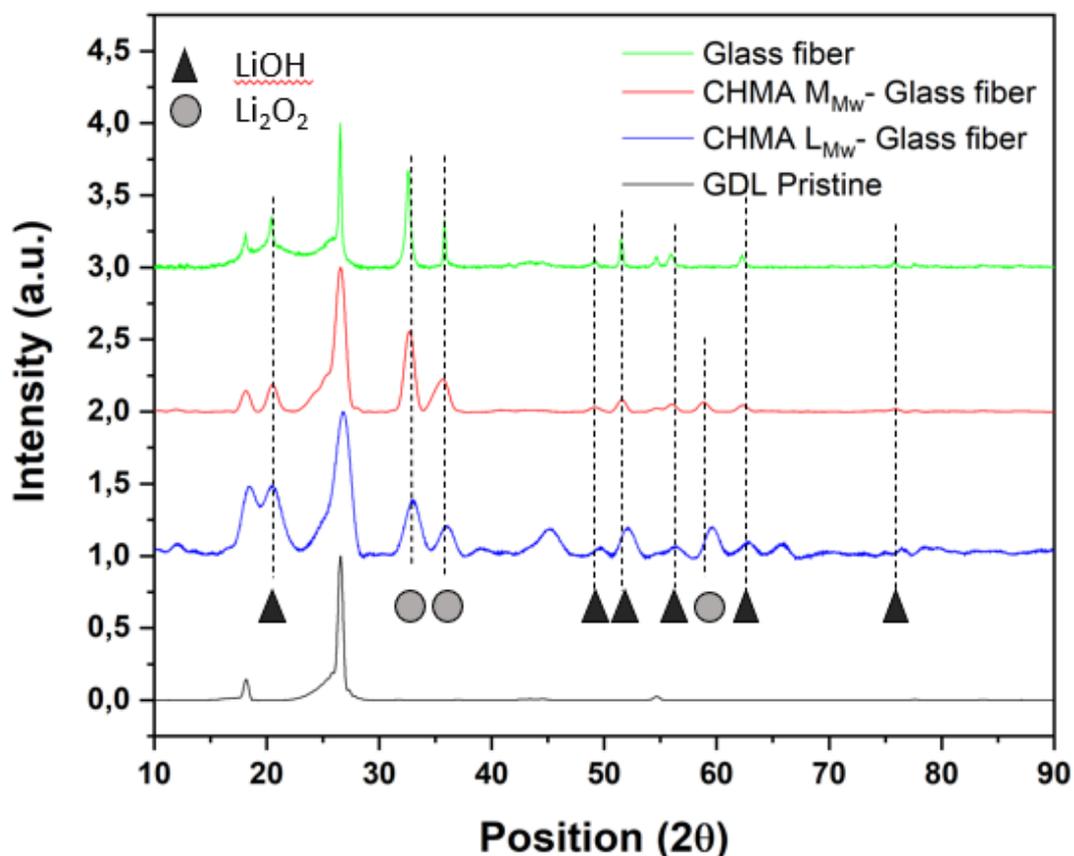
rapida caduta di potenziale è imputabile all'occlusione di tutti i pori per mezzo della formazione di perossido di litio, ma anche eventualmente di altri prodotti parassitici come l'idrossido o il carbonato di litio, che, in questo modo, impediscono il passaggio di ossigeno e, dunque, l'ulteriore scarica della cella. Infatti, uno dei principali limiti alla capacità della cella è il grado e la tipologia di pori presenti nel catodo. Tuttavia, i risultati ottenuti sono ottimi e considerando la scarica complessiva della cella (includendo la discesa fino ai 2 V) e la densità di corrente a cui sono state sottoposte le celle, questi tempi di scarica si traducono rispettivamente nelle seguenti capacità:

- 5.7 mAh cm<sup>-2</sup> per la cella con il solo elettrolita liquido.
- 8.1 mAh cm<sup>-2</sup> per la cella con l'elettrolita ibrido avente la membrana di chitosano a basso peso molecolare per la protezione dell'anodo in litio metallico.
- 12.5 mAh cm<sup>-2</sup> per la cella con l'elettrolita ibrido avente la membrana di chitosano a medio peso molecolare per la protezione dell'anodo in litio metallico.

È stato ipotizzato che le maggiori capacità degli elettroliti ibridi siano dovute al maggiore effetto barriera che le membrane in chitosano offrono al passaggio di ossigeno rispetto al solo elettrolita liquido nel quale l'ossigeno è solubile e alla differente tipologia di deposizione dei prodotti di scarica sui catodi carboniosi. Infatti, per quanto riguarda il crossover dell'ossigeno fino all'anodo in litio metallico, se quest'ultimo entra in contatto con l'ossigeno, sulla sua superficie si crea istantaneamente un film di ossido di litio che impedisce l'ulteriore *stripping* degli ioni litio dall'anodo e dunque il loro trasporto fino al catodo. In particolare, all'aumentare della densità di reticolazione diminuisce la distanza media tra i siti di permeazione del gas e, pertanto, si avrà un maggiore effetto barriera. Invece, per quanto riguarda la differente deposizione di perossido di litio, studiata nel dettaglio nel paragrafo successivo, è possibile che la deposizione amorfa e in cristalli dalle dimensioni minori, abbia occluso meno velocemente i pori dei catodi delle celle con elettrolita ibrido rispetto a quelli dei catodi delle celle con elettrolita totalmente liquido, permettendo all'ossigeno di fluire per più tempo. A conferma di ciò, le celle con l'elettrolita ibrido hanno mostrato le capacità maggiori e, in particolare, quella con la membrana in chitosano a medio peso molecolare, che offre il miglior effetto barriera, ha dimostrato di possedere la maggiore capacità specifica. Tuttavia, nonostante le ottime capacità misurate in tutti e tre i campioni, questi valori risultano inferiori ai valori di capacità teorizzabili. L'origine di questa differenza tra la capacità teorica e quella pratica è l'insolubilità dei prodotti di reazione all'interno dell'elettrolita, i quali, rimanendo sui pori, al progredire della scarica si accumulano e occludono tutte le porosità del catodo in carbonio poroso, non permettendo all'ossigeno di fluire ulteriormente all'interno del catodo e di reagire con gli ioni litio.

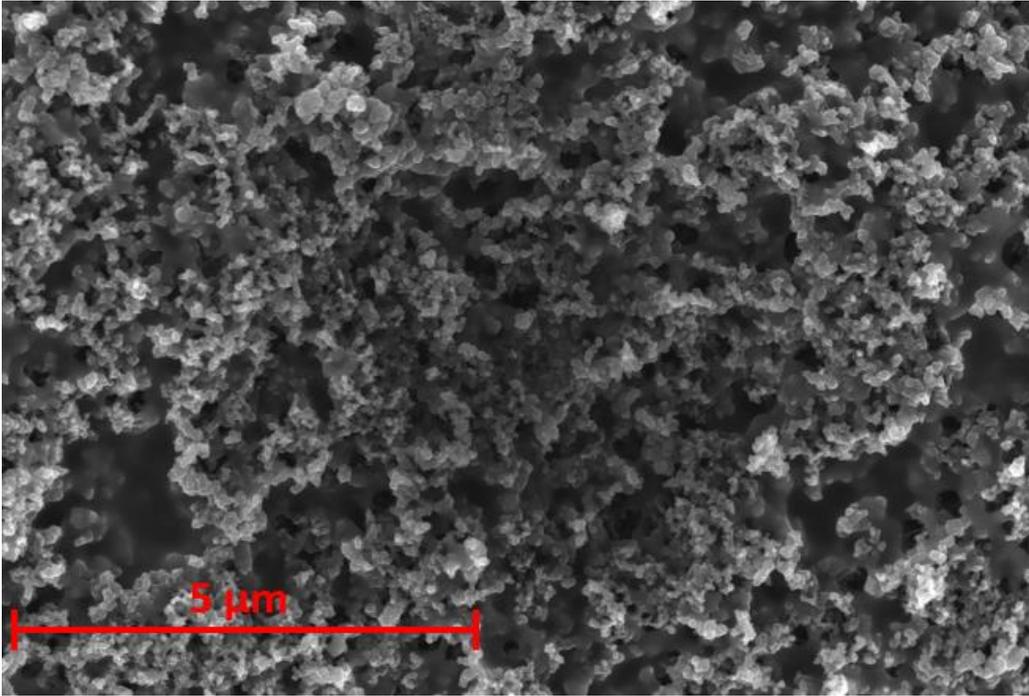
#### 4.2.7 Caratterizzazione dei catodi: XRD e FESEM

La diffrazione ai raggi X (XRD) è stata utilizzata per valutare le fasi cristalline formatesi sul catodo carbonioso poroso (GDL) dopo il processo di scarica completa. L'analisi è stata effettuata sui catodi utilizzati durante le prove di *full discharge* per il riferimento in fibra vetro, per i due elettroliti ibridi con membrane in CHMA  $M_{Mw}$  e CHMA  $L_{Mw}$  e su un GDL vergine non sottoposto a nessun processo. I risultati sono visibili in figura 4.21.



**Figura 4.21.** Diffratogrammi dei catodi delle celle sottoposte al processo di *full discharge* a  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  e del catodo vergine.

L'analisi del GDL vergine mette in evidenza la presenza di 3 picchi caratteristici a  $18.2^\circ$ ,  $26.5^\circ$  e  $54.6^\circ$  i quali, pertanto, non verranno presi in considerazione nell'analisi dei catodi sottoposti alla *full discharge*. La struttura del GDL è stata anche studiata tramite l'analisi al FESEM la quale ha consentito di valutare l'elevato grado di porosità presente nei GDL utilizzati prima di essere sottoposti al processo di *full discharge* (figura 4.22.).



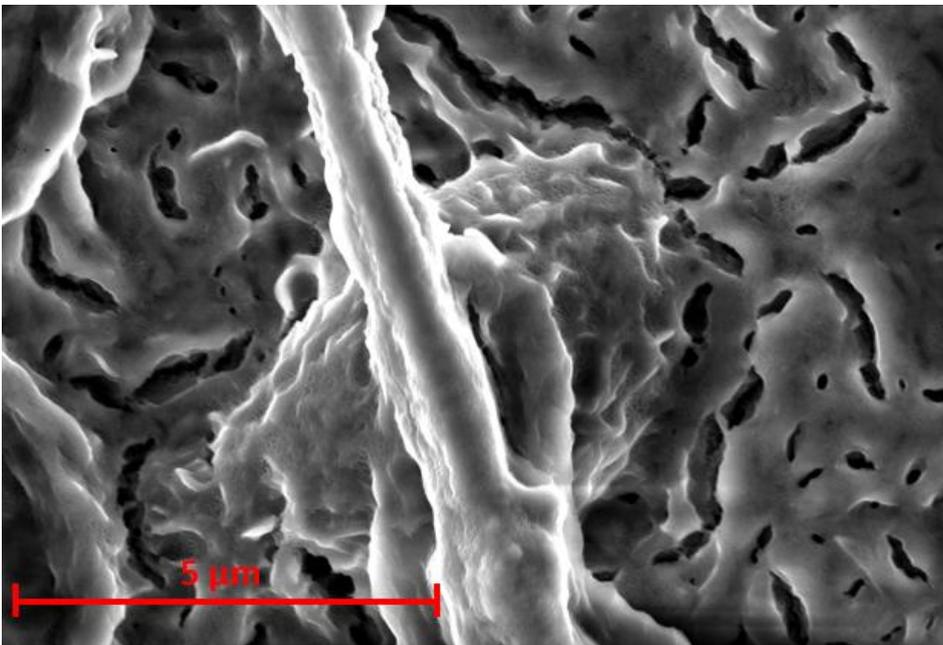
**Figura 4.22.** Fotografia al FESEM del layer microporoso del GDL vergine.

Considerando i tre diffrattogrammi ottenuti dai tre catodi in questione è possibile osservare la presenza degli stessi picchi su tutti i catodi analizzati. Come è noto, il principale prodotto di scarica delle batterie litio – aria con solventi organici aprotici è il perossido di litio,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . A conferma di ciò, nei diffrattogrammi dei catodi delle celle con elettrolita ibrido sono presenti tre picchi relativi al perossido di litio e nel diffrattogramma della cella con il riferimento liquido sono presenti due picchi. In particolare, i picchi sono a  $32.6^\circ$ ,  $35.1^\circ$  (comuni a tutti e tre) e a  $58.6^\circ$  (comune ai due elettroliti ibridi). Il picco a  $32.6^\circ$  è relativo al piano cristallino hkl (2 0 0), quello a  $35.1^\circ$  corrisponde al piano (2 0 1) e, infine, quello a  $58.6^\circ$  è associabile al piano (2 2 0) del perossido di litio.<sup>53,54</sup> Tuttavia, nei diffrattogrammi sono anche presenti molti altri picchi, i quali sono relativi alla formazione di idrossido di litio,  $\text{LiOH}$ . Infatti, come sottolineato nel paragrafo 2.3.2.1 relativo allo studio del DMSO, quest'ultimo degrada in presenza di  $\text{Li}_2\text{O}_2$  formando dimetilsulfone,  $\text{DMSO}_2$  e  $\text{LiOH}$ . La presenza di DMSO è confermata dall'elevato numero di picchi presenti nei diffrattogrammi dei tre catodi studiati. I picchi trovati, relativi alla presenza di  $\text{LiOH}$ , sono:

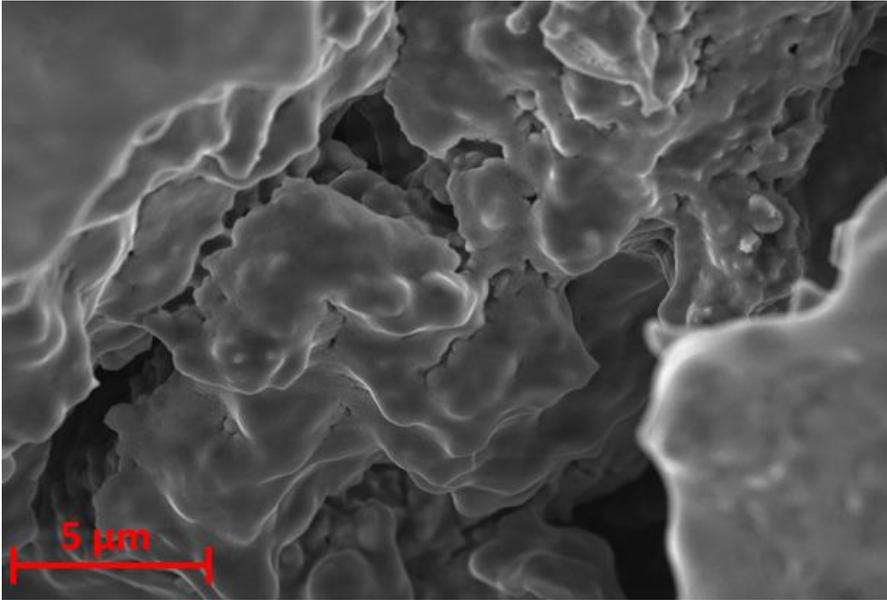
- $20.4^\circ$  (0 0 1)
- $49.2^\circ$  (1 0 2)
- $51.3^\circ$  (2 0 0)
- $55.9^\circ$  (1 1 2)
- $62.1^\circ$  (2 1 1)
- $75.8^\circ$  (1 1 3)

Ottenuti confrontando gli spettri dei catodi in esame con la banca dati del software X'Pert HighScore. È possibile, inoltre, valutare le intensità relative dei picchi, le quali possono esprimere la quantità di fase cristallina presente. In particolare, analizzando i picchi del  $\text{LiOH}$  a  $20.4^\circ$  e a  $51.3^\circ$  è possibile notare una diminuzione della loro intensità nel campione CHMA  $M_{Mw}$  rispetto a quello del riferimento, risultato che potrebbe indicare una minore decomposizione del DMSO nella cella con elettrolita ibrido. Tuttavia, questa tendenza non si osserva nel campione CHMA  $L_{Mw}$  e, pertanto,

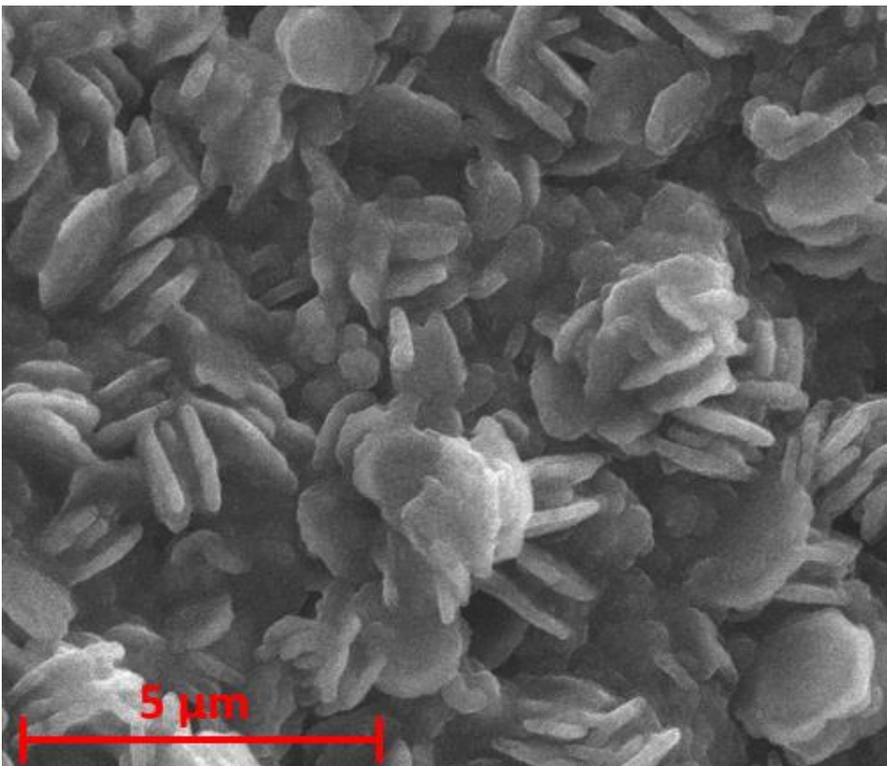
ulteriori investigazioni sono necessarie. Inoltre, è importante sottolineare l'assenza di picchi relativi alla formazione di  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  che è giustificata dall'uso di un elettrolita a base DMSO. Infatti, la formazione di  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  è associabile alla decomposizione dell'intermedio di reazione  $\text{LiO}_2$  con solventi organici carbonati quali il PC e l'EC. Infine, osservando ulteriormente i diffrattogrammi è visibile la maggior presenza di picchi relativi al  $\text{LiOH}$  rispetto a quelli relativi al  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Ciò è dovuto alla formazione di perossido di litio sia in fase amorfa che in fase cristallina. Inoltre, la maggiore larghezza dei picchi presenti nei diffrattogrammi dei catodi delle celle con elettrolita ibrido indica la formazione di cristalli di perossido più piccoli. La presenza di cristalli di dimensione inferiore e soprattutto la struttura amorfa della maggior parte del perossido di litio è visibile nelle immagini scattate al SEM in figura 4.23 e 4.24. Osservando le immagini risulta immediatamente visibile la quasi totale occlusione dei pori, visibili chiaramente in figura 4.22, da parte dei prodotti di scarica. Inoltre, è interessante confrontare le immagini 4.23, 4.24 con l'immagine relativa al catodo della cella con solo elettrolita liquido sottoposta al processo di *full discharge* (figura 4.25.). Risulta particolarmente apprezzabile la differente morfologia del perossido di litio tra le due tipologie di celle. In particolare, nella cella con elettrolita liquido si assiste alla classica nucleazione di cristalli dalla forma toroidale (figura 4.25.) mentre nelle celle con elettrolita ibrido si osserva una nucleazione più uniforme su tutta la superficie del catodo di perossido di litio principalmente in fase amorfa e di cristalli toroidali più piccoli (figura 4.23, 4.24.). La deposizione in forma amorfa è un aspetto benefico, infatti, in questa fase, il perossido di litio risulta più facilmente decomponibile in  $\text{Li}^+$  e  $\text{O}_2$ . Questa differente modalità di nucleazione è stato ipotizzato sia dovuta all'elevato numero *lithium transference number* delle membrane in chitosano metacrilato. Infatti, un elevato *transference number* consegue in un trasporto degli ioni litio molto più omogeneo i quali, di conseguenza, si depositano in modo molto uniforme sulla superficie del catodo poroso, risultando nella formazione di cristalli molto più piccolo o, addirittura, nel perossido di litio amorfo.



**Figura 4.23.** Fotografia al FESEM del GDL della cella con elettrolita ibrido CHMA  $M_{Mw}$  ricoperto di prodotti di scarica dopo la prova di *full discharge*.

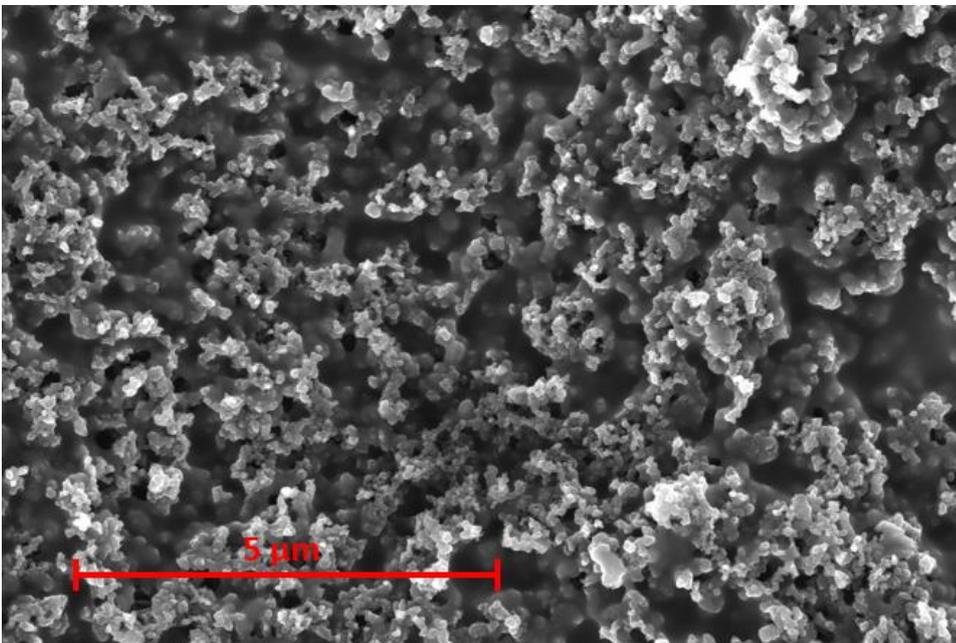


**Figura 4.24.** Fotografia al FESEM del GDL della cella con elettrolita ibrido CHMA L<sub>MW</sub> ricoperto di prodotti di scarica dopo la prova di *full discharge*.

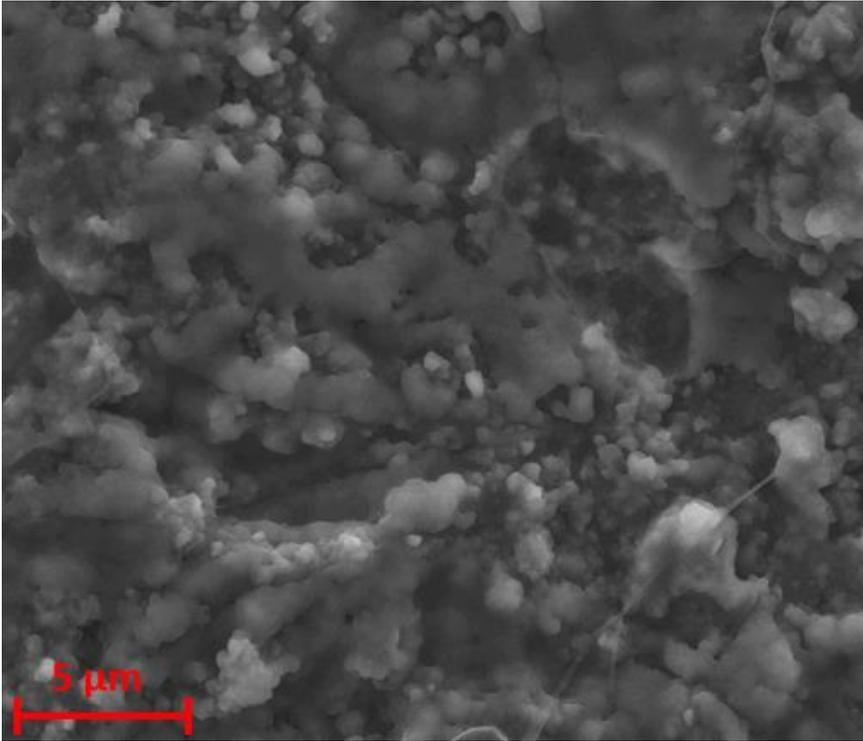


**Figura 4.25.** Fotografia al FESEM del GDL della cella con elettrolita totalmente liquido ricoperto di prodotti di scarica dopo la prova di *full discharge*. Risulta evidente la maggiore cristallinità e grandezza dei cristalli di perossido di litio.

Successivamente al processo di *full discharge*, la cella contenente l'elettrolita ibrido formato dalla membrana in CHMA  $L_{Mw}$  e quella contenente l'elettrolita totalmente liquido sono state sottoposte al processo di *full recharge* alla medesima densità di corrente,  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ , fino ad un potenziale limite di 4.4 V. Terminata la prova, sono stati analizzati i catodi al microscopio elettronico, in modo da valutare qualitativamente la reversibilità dei processi di formazione del perossido di litio. Le immagini scattate al FESEM sono visibili in figura 4.26. e 4.27. ed è immediatamente visibile la maggiore porosità del catodo dell'elettrolita ibrido rispetto a quella del catodo dell'elettrolita liquido. Questo risultato dimostra la maggiore reversibilità della formazione di perossido di litio nella cella con l'elettrolita ibrido, il quale, come dimostrato dall'analisi FESEM (figura 4.23. e 4.24.), risulta essersi depositato principalmente in fase amorfa e in cristalli più piccoli rispetto a quelli in figura 4.26. della cella con l'elettrolita liquido.



**Figura 4.26.** Fotografia al FESEM del GDL della cella con elettrolita ibrido CHMA  $L_{Mw}$  sottoposto al processo di *full recharge*.



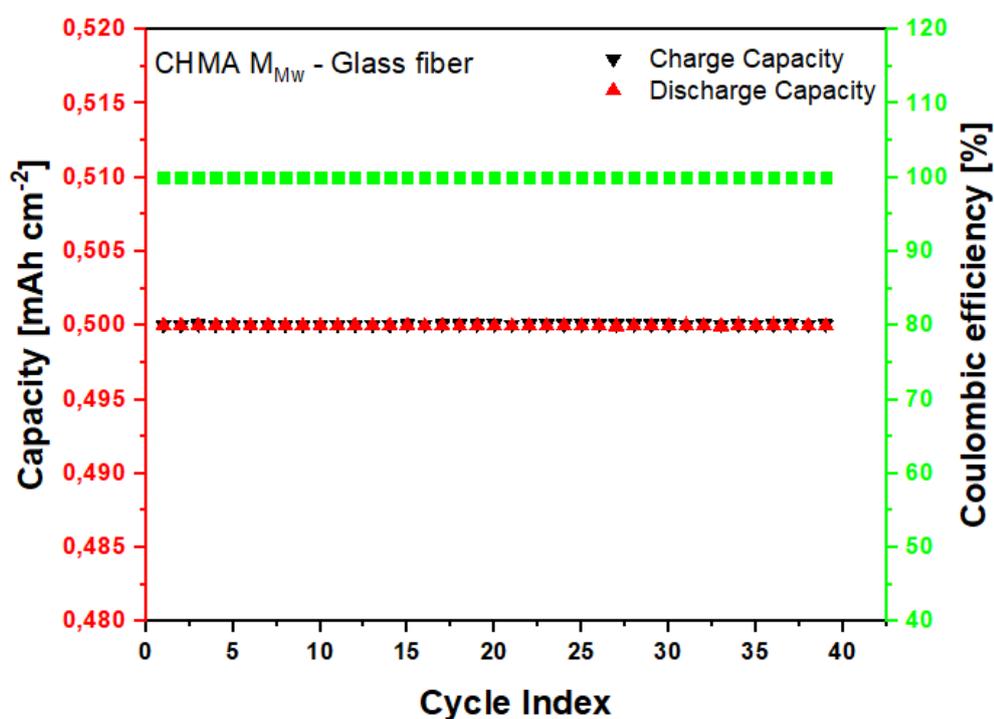
**Figura 4.27.** Fotografia al FESEM del GDL della cella con elettrolita totalmente liquido sottoposto alla prova di *full recharge*.

#### 4.2.9 Ciclazioni Galvanostatiche

Le ciclazioni galvanostatiche sono la prova finale di questo lavoro di tesi. Sono volte a valutare il funzionamento dell'elettrolita ibrido in cella completa sottoposto alternativamente a correnti di scarica e carica. In particolare, le prove sono state effettuate a densità di correnti di  $\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  con le seguenti condizioni:

- Scarica per 5h o fino al raggiungimento del potenziale di 2 V.
- Rest di un minuto.
- Carica per 5h o fino al raggiungimento del potenziale di 4.4 V.

La prova è stata condotta sia su celle contenenti l'elettrolita ibrido formato da membrane in chitosano a basso e medio peso molecolare e il separatore in fibra vetro impregnato di 400  $\mu\text{l}$  di LiTFSI 0.5 M in DMSO, sia sulla cella contenente il solo separatore in fibra vetro impregnato della medesima quantità di elettrolita. I risultati delle prove sono riportati in figura 4.28, 4.29 e 4.30.



**Figura 4.28.** Capacità di carica e di scarica per unità di superficie del catodo ed efficienza coulombica per la cella con elettrolita ibrido con CHMA  $M_{MW}$ .

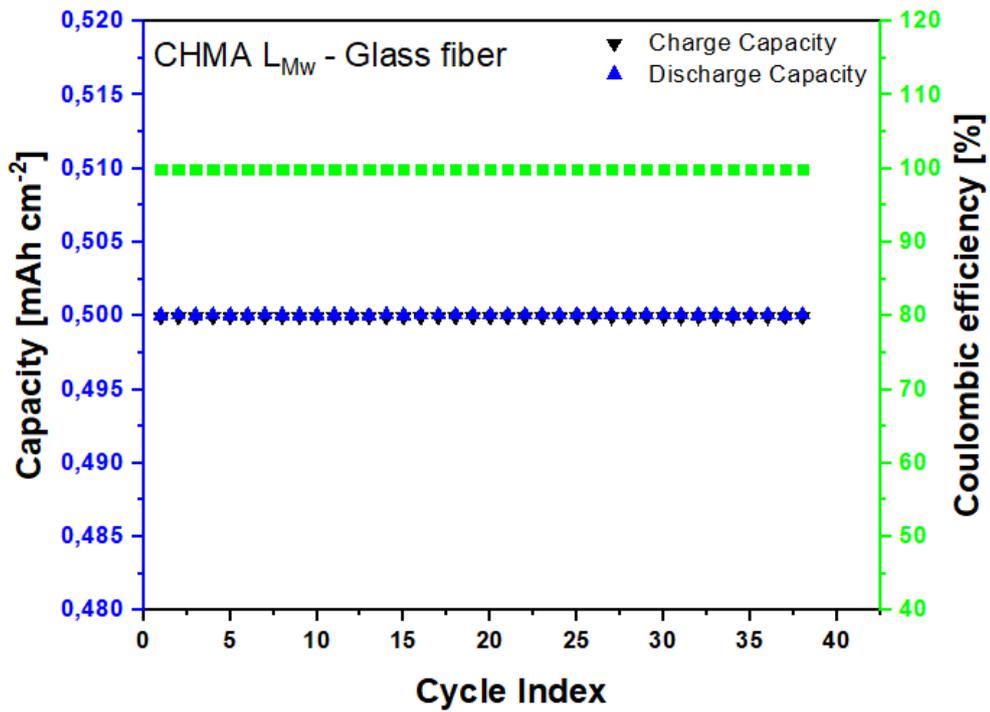


Figura 4.29. Capacità di carica e di scarica per unità di superficie del catodo ed efficienza coulombica per la cella con elettrolita ibrido con CHMA L<sub>Mw</sub>.

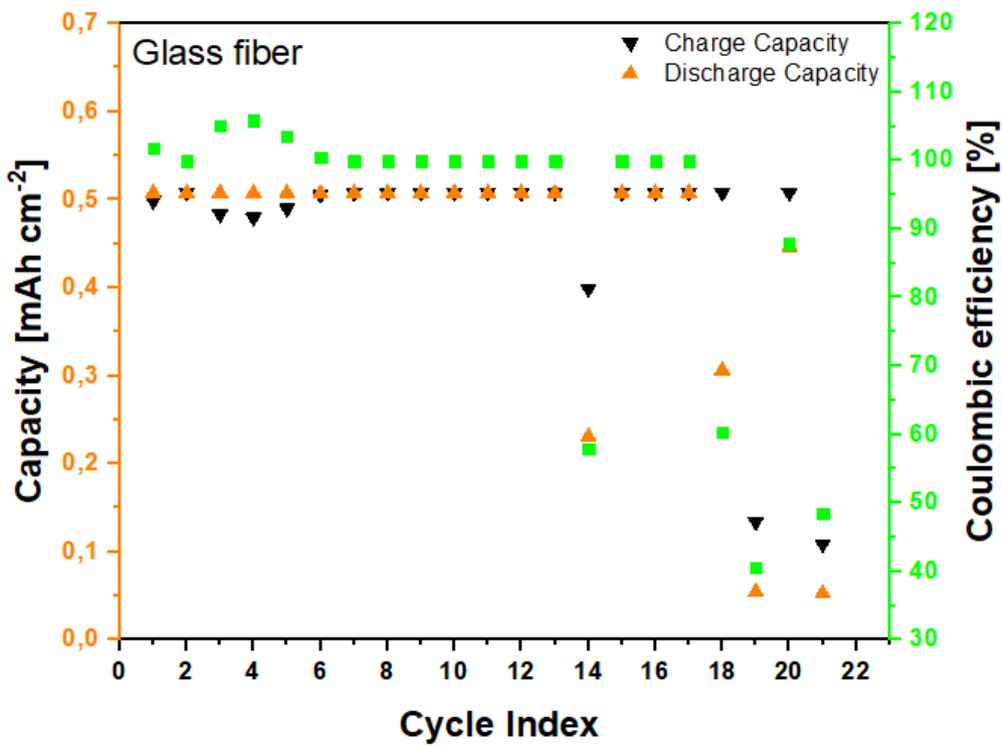


Figura 4.30. Capacità di carica e di scarica per unità di superficie del catodo ed efficienza coulombica per la cella con elettrolita liquido.

Osservando i due grafici delle celle con elettroliti ibridi si nota la loro ottima stabilità e ciclabilità. Infatti, ciclano perfettamente, scaricando e caricando sempre per le 5 ore definite dal programma. Seguendo questo profilo di scarica e carica per 5 ore alla densità di corrente di  $0.1 \text{ mA h cm}^{-2}$  la loro capacità viene limitata a  $0,5 \text{ mA h cm}^{-2}$  ed, in questo modo, i catodi non vengono stressati eccessivamente come, ad esempio, nel processo di full discharge. Tuttavia, anche lavorando in condizioni meno stressanti per i catodi non è scontato ottenere un'ottima reversibilità e un rendimento, definito come capacità di scarica diviso capacità di carica (vedi 3.4.6), costantemente pari al 100%. Infatti, come visibile dal grafico 4.30, la cella contenente il solo separatore in fibra vetro impregnato di  $400 \mu\text{l}$  di LiTFSI 0.5 M in DMSO non presenta lo stesso profilo piano delle celle con elettroliti ibridi. Mentre le celle con elettroliti ibridi resistono per più di 40 cicli, quella con l'elettrolita liquido presenta problemi di rendimento già al terzo ciclo e dal quindicesimo ciclo in poi diventa instabile e inizia ad avere capacità di carica e di scarica molto diverse fra loro con l'efficienza coulombica che si abbassa fino a circa il 30-40%. Le origini della maggiore reversibilità e stabilità delle celle con elettrolita ibrido possono essere molteplici. Nel paragrafo 4.2.8 sono state analizzate le superfici dei catodi ed è stata mostrata l'elevata differenza nella morfologia dei prodotti di scarica. Questa differenza, come visibile in figura 4.26 e 4.27, è risultata in una maggiore facilità di decomposizione del principale prodotto di scarica, il perossido di litio, nelle celle con elettrolita ibrido rispetto alla cella con elettrolita liquido. Ciò, è visibile anche nei grafici in figura 4.28, 4.29 e 4.30 dove la maggiore stabilità e ciclabilità delle celle con elettrolita ibrido è lampante. Un'altra possibile ragione della maggiore ciclabilità delle celle con elettrolita ibrido è la migliore deposizione e dissoluzione di ioni litio dall'anodo in litio metallico. Infatti, l'ottima stabilità interfacciale delle membrane e il loro ottimo *lithium transference number* permettono un trasporto molto omogeneo di ioni litio che risulta in una limitata formazione di dendriti e, lato catodo, in una deposizione più uniforme dei prodotti di scarica sulla sua superficie, la quale, come detto in precedenza, migliora la reversibilità della formazione del perossido di litio. Un ulteriore motivazione alla migliore stabilità delle celle con elettrolita ibrido è il maggior effetto barriera che una membrana gel polimerica garantisce nei confronti dell'ossigeno rispetto al solo elettrolita liquido, nel quale, tra l'altro, l'ossigeno è solubile. Infatti, la membrana, proteggendo l'anodo in litio metallico dall'ossigeno limita la sua passivazione rendendolo disponibile ai processi di *plating e stripping*. Infine, un ulteriore ragione della maggiore ciclabilità delle celle con elettrolita ibrido è l'attività di *scavenger* dei radicali ossigeno da parte dei gruppi amminici e ossidrilici del chitosano. Infatti, come visto nel paragrafo 2.3.2.1 il meccanismo di degradazione del DMSO, che porta alla formazione di LiOH, è causato dalla presenza di radicali idroperossidi  $\text{HO}_2^*$ . I radicali ossigeno però, quali ad esempio il radicale ossidrilico  $\text{HO}^*$  e il radicale idroperossido  $\text{HO}_2^*$  possono venire spenti dai gruppi amminici e ossidrilici del chitosano per estrazione di idrogeno formando radicali macromolecolari più stabili.<sup>55</sup> Ciò, consegue in una minore formazione del principale prodotto di scarica parassitico, l'idrossido di litio, LiOH, e, quindi, in una minore perdita di capacità e una minore occlusione dei pori e, in ultima analisi, in una maggiore reversibilità dei processi di carica e scarica.

Per analizzare ulteriormente le ciclazioni galvanostatiche delle tre celle oggetto di studio, sono mostrati in figura 4.31, 4.33 e 4.34 i profili di potenziale durante il processo di scarica e di carica di alcuni cicli caratteristici.

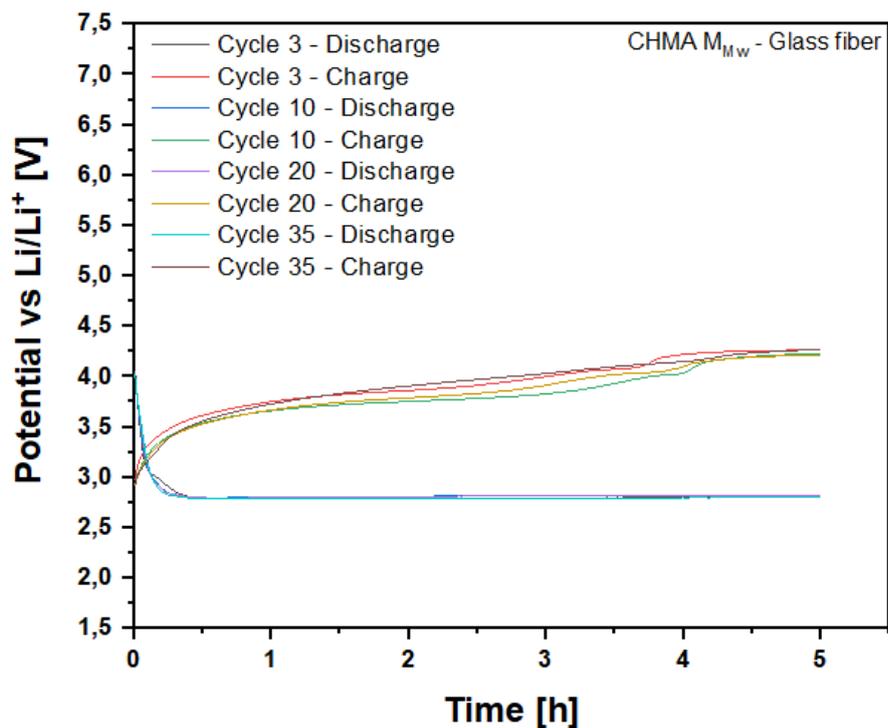


Figura 4.31. Andamento del potenziale di scarica e di carica in funzione del tempo per i cicli 3, 10, 20 e 35 per la cella con elettrolita ibrido con CHMA  $M_{Mw}$ .

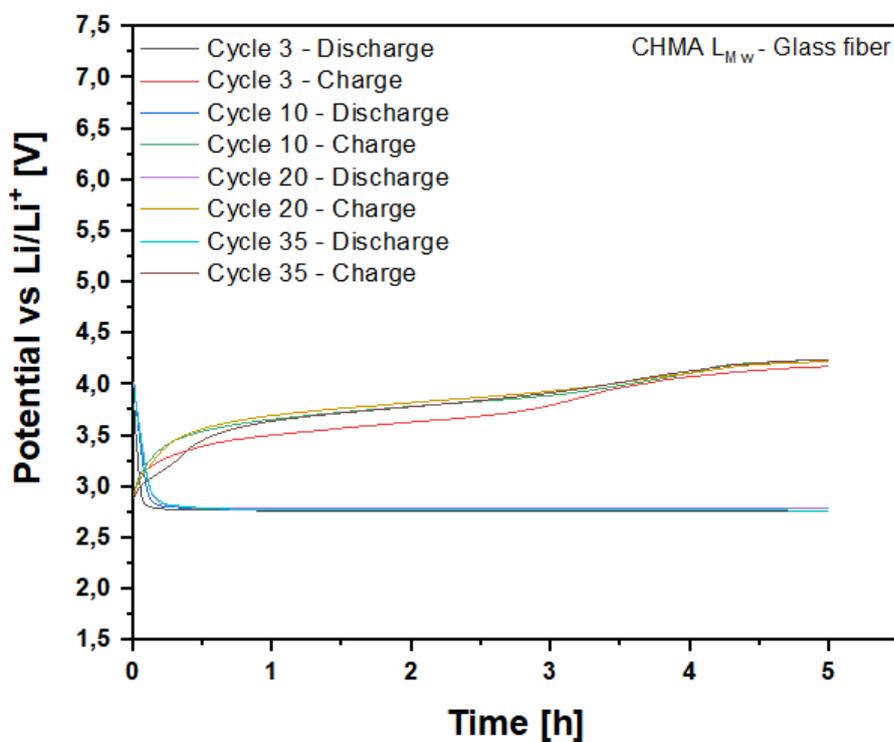
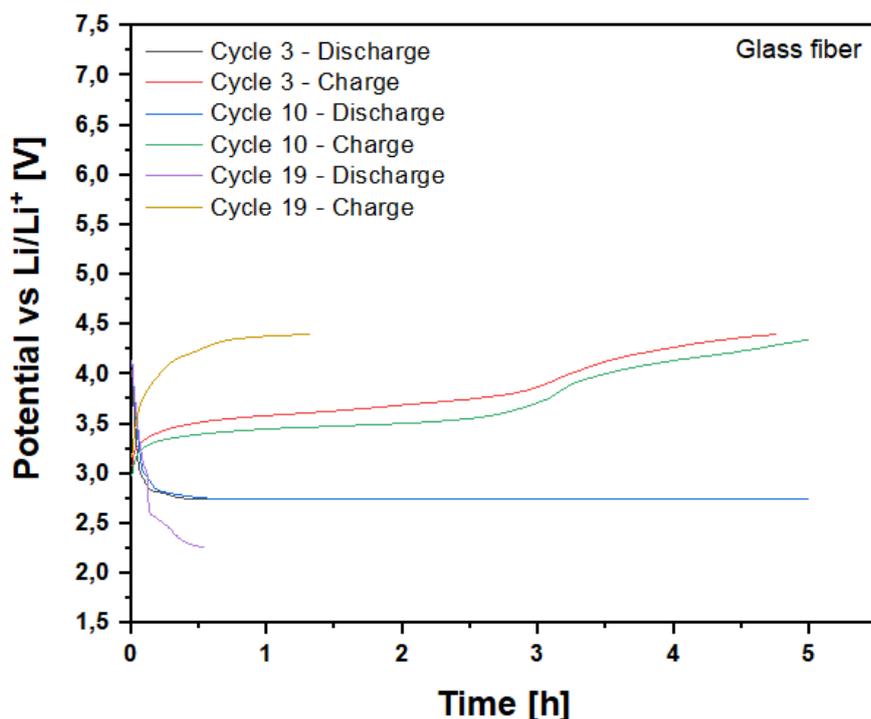


Figura 4.32. Andamento del potenziale di scarica e di carica in funzione del tempo per i cicli 3, 10, 20 e 35 per la cella con elettrolita ibrido con CHMA  $L_{Mw}$ .



**Figura 4.33.** Andamento del potenziale di scarica e di carica in funzione del tempo per i cicli 3,10 e 19 per la cella con elettrolita liquido.

Come si può notare dai grafici, l'andamento del profilo di scarica delle celle con elettrolita ibrido (figura 4.31 e 4.32) presenta un plateau costante a circa 2.75 V per tutta la durata del processo di scarica. Anche i profili di carica risultano molto regolari e nelle 5 ore designate al processo di carica il massimo valore di potenziale che raggiungono risulta essere pari a 4.3 V per la cella con membrana in CHMA  $M_{Mw}$  e 4.26 V per la cella con membrana in CHMA  $L_{Mw}$ . Entrambi questi valori sono stati misurati all'ultimo ciclo preso in considerazione di entrambe le celle, ovvero il trentanovesimo e il trentottesimo rispettivamente per CHMA  $M_{Mw}$  e CHMA  $L_{Mw}$ . Questa limitata polarizzazione delle celle è sintomo dell'ottima reversibilità di queste celle. Invece, per quanto riguarda la cella con elettrolita liquido, il profilo di scarica del terzo e del decimo ciclo risultano molto simili, mentre i rispettivi profili di carica risultano avere una differenza di potenziale piuttosto marcata tra loro, dell'ordine di 100 mV. A conferma di ciò la carica nel terzo ciclo raggiunge anticipatamente i 4.5 V, limitando la capacità a 0.48 mAh cm<sup>-2</sup>. Le difficoltà a ciclare correttamente dopo il decimo ciclo aumentano, come visibile dal grafico in figura 4.30 e, infatti, al diciannovesimo ciclo la formazione di prodotti parassitici impedisce una ciclazione ottimale limitando la scarica a circa 30 minuti (capacità di 0.05 mAh cm<sup>-2</sup>) e la carica ad un'ora e 20 (capacità di 0.13 mAh cm<sup>-2</sup>). Questi risultati dimostrano ulteriormente le migliorie apportate dalla presenza delle membrane gel polimeriche in chitosano metacrilato in termini di protezione dell'anodo in litio metallico e reversibilità dei processi di nucleazione del perossido di litio.

## 5. Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato sintetizzare e caratterizzare una membrana gel polimerica bio – rinnovabile in chitosano per la protezione degli anodi in litio metallico in batterie litio – aria, una delle tipologie di batterie più promettenti per il futuro, grazie alla loro elevatissima densità di energia. Tuttavia, le litio – aria presentano diverse problematiche, le quali sono state analizzate nel corso della stesura della tesi e nei mesi passati in laboratorio. Uno dei problemi principali è, sicuramente, l'anodo in litio metallico, il quale consente di avere elevate densità di energia ma presenta problemi di stabilità per la sua elevata reattività e la tendenza degli ioni litio a depositarsi irregolarmente sulla sua superficie. Per questo motivo, in questo lavoro di tesi, l'obiettivo primario è stato il design di una membrana per la sua protezione. Dove, con il termine protezione si intendono varie caratteristiche da soddisfare in modo da permettere una deposizione e una dissoluzione ottimale degli ioni litio così da sfruttare appieno il potenziale degli anodi in litio metallico. Per fare ciò, il primo passo di questo lavoro di tesi è stato performare la reazione di metacrilazione del chitosano. Così facendo, sono stati aggiunti gruppi metacrilici sulla catena principale del materiale e, grazie ad essi, è stato possibile fotoreticolarlo, ottenendo un idrogel di chitosano metacrilato. L'avvenuta aggiunta dei gruppi metacrilici è stata verificata tramite la presenza di alcuni picchi caratteristici nello spettro ATR-FTIR e la velocità di fotoreticolazione e i moduli raggiunti sono stati valutati tramite l'analisi fotoreologica. Successivamente, seguendo l'ordine cronologico del processo di sintesi della membrana, l'idrogel è stato essiccato e *swellato* in una soluzione di LiTFSI 0.5 M in DMSO. In questo modo, l'elettrolita liquido è stato intrappolato all'interno delle catene polimeriche delle membrane di chitosano. Infatti, è di primario interesse che le membrane si rigonfino adeguatamente in modo da condurre sufficientemente bene gli ioni litio. Le membrane di chitosano a basso e medio peso molecolare hanno dimostrato un'affinità sufficiente all'elettrolita da rigonfiarsi rispettivamente del 300% e del 250% ed è stato ipotizzato che la differente abilità di *swelling* sia dovuta alla differente densità di reticolazione chimica e fisica di membrane con chitosano a basso peso molecolare (<100 kDa) e a medio peso molecolare (190 – 310 kDa). Terminata la sintesi della membrana gel polimerica e caratterizzata la sua abilità di *swelling* e la sua stabilità termica tramite l'analisi TGA, il passo successivo è stato analizzare e verificare le sue proprietà elettrochimiche.

La prima proprietà studiata è stata la conducibilità ionica delle membrane. Entrambe le membrane, sia quella a basso peso (CHMA  $L_{Mw}$ ) sia quella a medio peso (CHMA  $M_{Mw}$ ) hanno dimostrato di possedere un'ottima conducibilità ionica a tutte le temperature investigate (tra 20°C e 60°C) e, in particolare, di possedere elevati valori di circa  $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Verificata l'ottima conducibilità ionica è stata analizzata la stabilità interfacciale con il litio metallico, la quale si è dimostrata ottima nell'arco di tempo investigato (due mesi). Successivamente, è stata misurata la stabilità della membrana nel range di potenziale compreso tra 2V e 5V vs Li/Li<sup>+</sup> tramite l'analisi LSV. Entrambe le membrane in chitosano metacrilato si sono dimostrate stabili fino a potenziali di poco superiori ai 4.5 V, rispettando in pieno i parametri richiesti per le batterie litio – aria. terminate queste prove è stato valutato il *lithium transference number*, il quale restituisce un valore tra 0 e 1 e indica la frazione di conduzione ionica dovuta ai soli ioni litio. Le membrane in chitosano metacrilato hanno mostrato uno tra i valori più elevati in letteratura dell'ordine di 0.8, mentre il solo elettrolita liquido immerso nel separatore ha mostrato un valore di solo 0.22. Questo valore così elevato è da attribuire all'effetto immobilizzante che i gruppi ossidrilici e amminici esercitano

sull'anione TFSI<sup>-</sup> del sale di litio LiTFSI, permettendo, di conseguenza, solo agli ioni litio di passare. Questo ottimo risultato consegue in una conduzione degli ioni molto più uniforme all'interno dell'elettrolita e, in ultima analisi, una deposizione molto uniforme degli ioni litio sull'anodo in litio metallico. Ciò si vede chiaramente nelle prove di *lithium plating and stripping*, dove la membrana in chitosano metacrilato a medio peso molecolare e quella a basso peso molecolare hanno resistito rispettivamente per più di 500 e 1000 ore con un overpotential di soli 15-20 mV, mentre il solo elettrolita liquido ha presentato un overpotential elevato nei primi 100 cicli (per la formazione del SEI), alcuni picchi dovuti alla formazione di dendriti e un overpotential dell'ordine di 30 – 50 mV. Questo risultato ha permesso di certificare l'elevata stabilità delle membrane in chitosano a contatto con litio metallico e la sua forte inibizione della crescita dendritica sugli anodi in litio metallico. Proprio per queste ottime proprietà, le membrane sono state inserite nelle batterie litio – aria all'interno di un elettrolita ibrido formato dalle membrane per la protezione dell'anodo in litio metallico e un separatore in fibra vetro impregnato di 400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO in modo da bagnare in modo ottimale i pori del catodo, sfruttando completamente tutta la porosità dei catodi carboniosi porosi (GDL) utilizzati. La prima prova in cella completa a cui sono state sottoposte le membrane è stata la *full discharge*, con la quale si è verificata la capacità della cella. Le membrane si sono comportate molto bene, incrementando la capacità della cella con il solo elettrolita liquido (5.7 mAh cm<sup>-2</sup>). La cella con elettrolita ibrido formato da CHMA M<sub>MW</sub> ha ottenuto una capacità di 12.5 mAh cm<sup>-2</sup> e quella con CHMA L<sub>MW</sub> una capacità di 8.1 mAh cm<sup>-2</sup>. Considerando la differente struttura delle membrane e la caratterizzazione dei catodi è stato ipotizzato che la maggiore capacità delle celle con sistema ibrido sia dovuta all'effetto barriera all'ossigeno delle membrane reticolate e, soprattutto, alla differente morfologia di deposizione del perossido di litio sulle celle contenenti quest'ultime. Infatti, analizzando i picchi XRD e le foto scattate al FESEM fatte ai catodi è possibile notare una deposizione in cristalli più piccoli e soprattutto in fase amorfa nelle celle con elettrolita ibrido rispetto a quella con elettrolita liquido, dove si notano i classici cristalli di perossido di litio dalla forma toroidale. Questo risultato può essere nuovamente dovuto all'elevato *lithium transference number* delle membrane, dove, di conseguenza, gli ioni litio vengono trasportati molto più uniformemente e pertanto si depositano in modo molto più omogeneo sulle superfici porose del catodo, formando piccoli cristalli o addirittura non cristallizzando. Infatti, è noto che la fase amorfa del perossido di litio sia più reversibile e ciò è stato confermato dalle foto scattate al FESEM ai catodi dopo il processo di full recharge e dalle ciclazioni galvanostatiche, la caratterizzazione finale di questo lavoro di tesi. In questa prova le celle con elettrolita ibrido si sono dimostrate ottime, ciclando con un'efficienza del 100 % per circa 40 cicli (400 ore). Le migliorie apportate dalle membrane sono state rese evidenti dalle ciclazioni effettuate sulle celle con solo elettrolita liquido, le quali già al terzo ciclo sono risultate instabili e dove, dal quindicesimo ciclo in poi, il rendimento è sceso fino al 30%. La migliore stabilità delle celle con elettrolita ibrido può essere dovuta a molteplici fattori, tra cui quelli sopracitati relativi alla differente nucleazione di perossido di litio, ma anche alla minore formazione di idrossido di litio visibile nell'analisi XRD del catodo della cella con CHMA M<sub>MW</sub>. Infatti, il chitosano ha un importante effetto di *scavenger* nei confronti di radicali perossidi responsabili della degradazione del DMSO, il quale, degradando, forma LiOH. Queste numerose caratteristiche e tratti distintivi hanno reso le celle con questo elettrolita ibrido molto stabili, reversibili e certificato l'elevata protezione che le membrane in chitosano metacrilato offrono agli anodi in litio metallico, dimostrando che, talvolta, anche le alternative bio – rinnovabili possono garantire delle performance ottimali.



## 6. Bibliografia

1. 'Il cambiamento climatico: le cause, gli effetti, i rimedi' <https://www.enelgreenpower.com/>. [Visitato il 15/11/22].
2. Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M. & Pasaoglu, G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 89 292–308 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002> (2018).
3. Basu, S. *et al.* *Synthesis and Properties of Lithium-Graphite Intercalation Compounds*.
4. 'How does a lithium-Ion battery work?' <https://letstalkscience.ca/>. [Visitato il 15/11/22]. (2019).
5. Yazami, R. & Touzain, P. H. A REVERSIBLE GRAPHITE-LITHIUM NEGATIVE ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL GENERATORS. *Journal of Power Sources* vol. 9 (1983).
6. Miao, Y., Hynan, P., von Jouanne, A. & Yokochi, A. Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.3390/en12061074> (2019).
7. Asenbauer, J. *et al.* The success story of graphite as a lithium-ion anode material- fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy and Fuels* vol. 4 5387–5416 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0se00175a> (2020).
8. Dahn, J. R. *Phase diagram of Li<sup>+</sup>C<sub>6</sub>*. *PHYSICAL REVIEW B* vol. 44 (1991).
9. Rosamaría Fong *et al* 1990 *J. Electrochem. Soc.* 137 2009.
10. Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev* **104**, 4303–4417 (2004).
11. Peled *et al* 1997 *J. Electrochem. Soc.* 144 L208.
12. Choi, Z., Kramer, D. & Mönig, R. Correlation of stress and structural evolution in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based electrodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* **240**, 245–251 (2013).
13. Armand, M. *et al.* Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *J Power Sources* **479**, (2020).
14. Wang, F. *et al.* Electrochemical reaction of lithium with nanostructured silicon anodes: A study by in-situ synchrotron X-ray diffraction and electron energy-loss spectroscopy. *Adv Energy Mater* **3**, 1324–1331 (2013).
15. Lee, S. E., Lim, H. K. & Lee, S. Ab initio-based structural and thermodynamic aspects of the electrochemical lithiation of silicon nanoparticles. *Catalysts* **10**, (2020).
16. Franco Gonzalez, A., Yang, N. H. & Liu, R. S. Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 27775–27787 (2017).

17. Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X. & Lu, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy and Environment* vol. 1 18–42 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.04.006> (2016).
18. Peljo, P. & Girault, H. H. Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception. *Energy Environ Sci* **11**, 2306–2309 (2018).
19. Kalhoff, J., Gebrekidan, Eshetu, G., Bresser, D. & Asserini, S. *Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives*. [www.chemsuschem.org](http://www.chemsuschem.org) (2015).
20. Han, J. Y. *et al.* High-Performance Gel Polymer Electrolyte Based on Chitosan–Lignocellulose for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem* **7**, 1213–1224 (2020).
21. Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications* vol. 11 Preprint at <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0> (2020).
22. Choi, N. S. *et al.* Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 51 9994–10024 Preprint at <https://doi.org/10.1002/anie.201201429> (2012).
23. Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S. & Wilcke, W. Lithium-air battery: Promise and challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2193–2203 (2010).
24. Blurton, K. F. & Sammells, A. F. METAL/AIR BATTERIES: THEIR STATUS AND POTENTIAL-A REVIEW. *Journal of Power Sources* vol. 4 (1979).
25. Abraham, K. M. & Jiang, Z. ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc* vol. 143 (1996).
26. Li, Y., Wang, X., Dong, S., Chen, X. & Cui, G. Recent Advances in Non-Aqueous Electrolyte for Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Advanced Energy Materials* vol. 6 Preprint at <https://doi.org/10.1002/aenm.201600751> (2016).
27. Grande, L. *et al.* The lithium/air battery: Still an emerging system or a practical reality? *Advanced Materials* **27**, 784–800 (2015).
28. Ogasawara, T., Débart, A., Holzapfel, M., Novák, P. & Bruce, P. G. Rechargeable Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrode for lithium batteries. *J Am Chem Soc* **128**, 1390–1393 (2006).
29. Jung, J. W., Cho, S. H., Nam, J. S. & Kim, I. D. Current and future cathode materials for non-aqueous Li-air (O<sub>2</sub>) battery technology – A focused review. *Energy Storage Mater* **24**, 512–528 (2020).
30. Yang, X. hui, He, P. & Xia, Y. yao. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochem commun* **11**, 1127–1130 (2009).
31. Ziyang Guo, D. Z. , X. D. , Z. Q. , Y. W. , and Y. X. Ordered Hierarchical Mesoporous Macroporous Carbon A High Performance Catalyst for Rechargeable Li O<sub>2</sub> Batteries.
32. Hatzell, K. B. *et al.* Challenges in Lithium Metal Anodes for Solid-State Batteries. *ACS Energy Letters* vol. 5 922–934 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b02668> (2020).

33. Shimonishi, Y. *et al.* A study on lithium/air secondary batteries-Stability of NASICON-type glass ceramics in acid solutions. *J Power Sources* **195**, 6187–6191 (2010).
34. Lai, J. *et al.* Elektrolyte für wiederaufladbare Lithium-Luft-Batterien. *Angewandte Chemie* **132**, 2994–3019 (2020).
35. Sharon, D. *et al.* Oxidation of dimethyl sulfoxide solutions by electrochemical reduction of oxygen. *Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 3115–3119 (2013).
36. Sharon, D. *et al.* Mechanistic Role of Li<sup>+</sup> Dissociation Level in Aprotic Li-O<sub>2</sub> Battery. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 5300–5307 (2016).
37. Liu, Y. *et al.* Novel approach for a high-energy-density Li-air battery: Tri-dimensional growth of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> crystals tailored by electrolyte Li<sup>+</sup> ion concentrations. *J Mater Chem A Mater* **2**, 9020–9024 (2014).
38. Kuboki, T., Okuyama, T., Ohsaki, T. & Takami, N. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. in *Journal of Power Sources* vol. 146 766–769 (2005).
39. Bonnet-Mercier, N. *et al.* A structured three-dimensional polymer electrolyte with enlarged active reaction zone for Li-O<sub>2</sub> batteries. *Sci Rep* **4**, (2014).
40. Li, W. *et al.* A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *RSC Adv* **7**, 23494–23501 (2017).
41. 'Fuel cell store, Sigracet' <https://www.fuelcellearth.com/> [visitato il 21/02/2023].
42. Zanon, M. *et al.* Microwave-assisted methacrylation of chitosan for 3D printable hydrogels in tissue engineering. *Mater Adv* **3**, 514–525 (2022).
43. Ausili, A., Sánchez, M. & Gómez-Fernández, J. C. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. *Biomed Spectrosc Imaging* **4**, 159–170 (2015).
44. 'EL-CELL ECC-Std' <https://el-cell.com/products/test-cells>. [visitato il 5/02/2023].
45. Magar, H. S., Hassan, R. Y. A. & Mulchandani, A. Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors* vol. 21 Preprint at <https://doi.org/10.3390/s21196578> (2021).
46. 'Matt Lacey, Battery science and electrochemistry' <http://lacey.se/> [visitato il 7/02/2023].
47. Zanon, M. *et al.* Microwave-assisted methacrylation of chitosan for 3D printable hydrogels in tissue engineering. *Mater Adv* **3**, 514–525 (2022).
48. Velasco- Rodriguez, B. *et al.* Hybrid methacrylated gelatin and hyaluronic acid hydrogel scaffolds. Preparation and systematic characterization for prospective tissue engineering applications. *Int J Mol Sci* **22**, (2021).
49. Chazalviel, J.-N. *Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. PHYSICAL REVIEW A* vol. 42 (1990).

50. Zhao, C. Z. *et al.* An anion-immobilized composite electrolyte for dendrite-free lithium metal anodes. *Proc Natl Acad Sci U S A* **114**, 11069–11074 (2017).
51. Lin, D., Liu, Y. & Cui, Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotechnology* vol. 12 194–206 Preprint at <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16> (2017).
52. Chen, K. H. *et al.* Dead lithium: Mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes. *J Mater Chem A Mater* **5**, 11671–11681 (2017).
53. Über die Kristallstruktur des Lithiumperoxyds, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
54. Lim, H., Yilmaz, E. & Byon, H. R. *Supporting Information Real-time XRD Studies of Li-O<sub>2</sub> Electrochemical Reaction in Nonaqueous Lithium-Oxygen Battery.*
55. Tamer, T. M., Valachová, K., Mohyeldin, M. S. & Soltes, L. Free radical scavenger activity of chitosan and its aminated derivative. *J Appl Pharm Sci* **6**, 195–201 (2016).



## 7. Ringraziamenti

A mia madre e a mio padre, che hanno sempre creduto in me, guidandomi con il loro esempio e il loro amore fino a questo importante traguardo, dedico un grande pensiero. Senza di loro non ce l'avrei mai fatta.

A mia sorella, che mi ha dovuto sopportare per tanti anni, grazie a lei ho passato una splendida infanzia e, anche se non glielo dico mai, la ammiro molto.

Ai miei nonni e, soprattutto, a mio nonno Salvatore con cui ho sempre avuto un rapporto speciale e che è stato una grande guida per me.

Ai miei zii e a mio cugino, alla bella infanzia che mi hanno fatto passare e al sostegno che mi hanno sempre dato.

Alla mia ragazza, Ludovica, grazie a lei in questi anni sono diventato una persona migliore. La sua dolcezza e onestà la rendono una persona unica.

Ai miei amici, da Luca e Vittoria, con cui sono cresciuto insieme, fino ad Alessio, Fabio, Ervin, Pani, Andre, Campe, Sabi, Divi, Jack, Marco, Gugli e Canni, grazie a loro ho passato dei momenti indimenticabili e degli anni fantastici.

A Rossella, a Michael e soprattutto a Marco, il cui sostegno non è mai venuto a mancare e che mi hanno fatto sentire parte della grande famiglia del gruppo di *photopolymer* per questi mesi.

Al gruppo di elettrochimica, al gruppo di *photopolymer* e, soprattutto, a Mattia e Matteo che sono sempre stati disponibili nei miei confronti e hanno reso piacevoli anche le giornate più noiose.

A Julia, a cui dedico un pensiero speciale, la sua disponibilità e la sua gentilezza mi hanno fatto subito sentire accolto nel gruppo e permesso di studiare e fare ricerca nel modo migliore possibile.