

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Elettrofilatura di elettroliti polimerici a base di poliossietilene e lignina per batterie al litio allo stato solido più sicure e sostenibili



Relatori

Prof. Claudio Gerbaldi
Prof.ssa Sonia Lucia Fiorilli

Co-Relatori

Dott. Alessandro Piovano
Dott.ssa Giorgia Montalbano

Candidata

Caterina Brosio

Luglio 2023

Indice

Lista di Figure	1
Lista di Tabelle.....	2
1. Introduzione	1
1.1 Batterie al litio	6
1.2 Elettroliti a stato solido	8
1.2.1 Poliossietilene - PEO.....	12
1.2.2 Lignina	15
1.3 Tecniche di fabbricazione di elettroliti solidi.....	18
1.3.1 Elettrospinning	19
1.3.2 L'uso dell'elettrofilatura nella realizzazione di componenti di batterie	26
1.4 Scopo del lavoro.....	29
2. Materiali e metodi	30
2.1 Preparazione della soluzione da elettrofilare con solvente acquoso	30
2.2 Preparazione della soluzione da elettrofilare con solvente organico	30
2.3 Preparazione della soluzione con foto-iniziatore	31
2.4 Realizzazione delle membrane tramite elettrospinning	32
2.5 Caratterizzazione reologica delle soluzioni con solvente organico	34
2.6 Caratterizzazione morfologica delle membrane tramite microscopia a scansione elettronica (SEM)	36
2.7 Test elettrochimici.....	39
3. Risultati e discussione.....	41
3.1 Elettrofilatura e caratterizzazione di diverse formulazioni a base di solvente acquoso. 41	
3.1.1 Test elettrochimici con membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_T3h	48
3.2 Elettrofilatura e caratterizzazione di diverse formulazioni a base di solvente organico 52	
3.2.1 Test reologici.....	54
3.2.2 Test elettrochimici con membrana elettrofilata a partire da solvente organico	56
3.3 Foto-reticolazione.....	61
3.4 Caratterizzazione ed elettrofilatura di una soluzione con solvente organico e sale	64
4. Conclusioni e sviluppi futuri.....	65
5. Bibliografia.....	67

Lista di Figure

Figura 1 Schema del principio di funzionamento di una generica cella galvanica [1]	2
Figura 2 Confronto tra le tecnologie di batterie ricaricabili più comuni [3]	3
Figura 3 Rappresentazione schematica di batterie al litio: a sinistra batteria agli ioni di litio[8], a destra batteria al litio metallico [10].....	7
Figura 4 Grafico di Arrhenius che mostra la conducibilità ionica in funzione della temperatura per SPE preparati con vari contenuti di LiTFSI [13]	10
Figura 5 Proprietà dei diversi tipi di elettroliti [15]	11
Figura 6 Struttura chimica del PEO [16].....	12
Figura 7 Struttura semicristallina del PEO [16].....	13
Figura 8 Meccanismo di trasporto di ioni nel PEO [16].....	13
Figura 9 Struttura della lignina [18].....	15
Figura 10 Monolignoli costitutivi della lignina [21].....	16
Figura 11 Tipico set-up per elettrospinning [26]	20
Figura 12 Fasi del processo di elettrospinning[7]	20
Figura 13 Rappresentazione schematica del processo di elettrofilatura. (A) Le fibre casuali si raccolgono su una piastra collegata a terra. (B) Una tecnica a mandrino rotante permette di creare matrici con fibre allineate [30]	25
Figura 14 Struttura chimica del sale Li-TFSI[35].....	31
Figura 15 Meccanismo di azione del 3-benzofenone [36]	32
Figura 16 Elettrospinning Fluidnatek LE-50 (Bionicia) usato per realizzare le membrane	33
Figura 17 Reometro impiegato per le analisi	35
Figura 18 Schema di funzionamento di un SEM [40].....	36
Figura 19 Apparecchiatura usata per lo sputtering del platino.....	38
Figura 20 Cella montata per i test elettrochimici su scala da laboratorio	39
Figura 21 Immagini SEM di membrane ottenute dall'elettrofilatura di 10%PEO-LIG a differenti ingrandimenti :a) 2000x; b) 5000x; c) 10000x.....	42
Figura 22 Immagini SEM della membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_5 a vari ingrandimenti: a) 2500x; b) 5000x; c) 10000x	43
Figura 23 Immagini SEM della membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_T2h a vari ingrandimenti: a) 2500x; b) 5000x; c)10000x.....	44
Figura 24 Immagini SEM della membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_T3h a vari ingrandimenti: a) 1000x; b) 5000x; c) 10000x.....	45
Figura 25 Membrana 20%PEO-LIG_T3h, a sinistra: misurazione dello spessore a 295x tramite SEM; a destra: campioni di 20%PEO-LIG_T3h staccati dal foglio di alluminio.....	46
Figura 26 Membrane prima dell'immersione in solvente (a sinistra), dopo l'immersione in DMC (in centro), e dopo l'immersione in EMI-FSI (a destra).....	47
Figura 27 Profili CV di LiFeO ₄ al variare dello spessore dell'elettrodo.....	48
Figura 28 Ciclovoltammetria della cella con membrana 20%PEO-LIG_T3h, dal primo ciclo in blu scuro al quarto ciclo in azzurro chiaro	49
Figura 29 Misurazioni di CV per alluminio lucidato meccanicamente a temperatura ambiente in 1M LiCl 0.4 /EC-DMC con l'aggiunta di 500 ppm di H ₂ O ed una velocità di scansione = 5 mV/s	49
Figura 30 Misura di spettroscopia di impedenza (plot di Nyquist) della cella con membrana 20%PEO-LIG_T3h.....	50
Figura 31-Ciclovoltammetria della cella con campione 20%PEO-LIG_T3h liofilizzato, dal primo ciclo in blu scuro al quarto ciclo in azzurro chiaro.....	51
Figura 32 20%PEO-LIG in AC.....	52

Figura 33 Rampe di temperatura delle due soluzioni. In verde 20%PEO-LIG in DMSO e in arancio 20%PEO-LIG in DMSO/AC. G' linea continua, G'' linea tratteggiata	54
Figura 34 Immagini SEM della membrana ottenuta mediante elettrofilatura di 20%PEO-LIG in DMSO/AC: a) 1000x, b) 2500x, c) 5000x	55
Figura 35 Ciclovoltammeteria cella con membrana elettrofilata da 20%PEO-LIG in DMSO/AC, dal primo ciclo in nero al quarto ciclo in verde	57
Figura 36 In alto: misurazioni di impedenza della cella assemblata con membrana elettrofilata preparata con solvente organico; in basso: ingrandimento in cui si può vedere il semicerchio aggiuntivo a bassi valori di resistenza (alte frequenze).....	58
Figura 37 Test di ciclazione galvanostatica in cella su scala da laboratorio LiFePO ₄ /Li	58
Figura 38 Test di ciclazione galvanostatica, rappresentazione dell'efficienza e della capacità specifica con il numero dei cicli.....	60
Figura 39 Immagini SEM di membrana elettrofilata a partire da 20%PEO-LIG+4%BF in DMSO/AC a vari ingrandimenti: a) 1000x, b) 2500x, c) 5000x.....	61
Figura 40 Valutazione della reticolazione della membrana ottenuta a partire da 20%PEO-LIG+4%BF in DMSO/AC	62
Figura 41 Prova di reticolazione della membrana ottenuta partendo da una soluzione contenente solo PEO	62
Figura 42 Immagini SEM della membrana ottenuta da 20%PEO-LIG-Li_TFSI in DMSO/AC a vari ingrandimenti: a) 1000x; b) 2500x; c) 5000x.....	64

Lista di Tabelle

Tabella 1 Range dei parametri impiegati per i test di elettrospinning	33
Tabella 2 Principali relazioni impiegate nel reometro rotazionale	35

1. Introduzione

Il costante bisogno di energia è un elemento caratterizzante la società moderna e ad esso è associato un costante aumento delle emissioni di CO₂ dovute ai processi produttivi. Dall'inizio della rivoluzione industriale fino ad oggi, la concentrazione in atmosfera di CO₂, gas serra causa dell'aumento delle temperature a livello globale, è passata da circa 300 ad oltre 420 ppm. Come conseguenza, la temperatura media è aumentata di +1.2 °C, influenzando notevolmente su diversi fenomeni responsabili di drastici cambiamenti climatici. Dal XIX secolo, circa il 68% del totale delle emissioni sono imputabili alla combustione dei combustibili fossili.

Nello scorso secolo la maggior parte dell'energia è stata ricavata da combustibili fossili. Tuttavia, l'aumento del costo del petrolio, la consapevolezza che sia una risorsa limitata e le crescenti preoccupazioni per i cambiamenti climatici hanno messo in discussione questa dipendenza, con il conseguente spostamento verso lo sfruttamento di fonti di energia alternative quali solare, nucleare, eolica. Una transizione energetica basata su queste fonti di energia rinnovabili è oggi più che mai necessaria se si vuole contrastare il riscaldamento globale. Tuttavia, molti dei dispositivi per la trasformazione delle energie rinnovabili, tra cui i pannelli solari, le centrali idroelettriche o le turbine eoliche, hanno alcuni svantaggi che ne limitano l'utilizzo rispetto ai combustibili fossili. In particolare, lo sfruttamento delle energie rinnovabili non è in grado di fornire energia in modo continuo, ma ad intermittenza, per cui lo sviluppo di sistemi di accumulo e rilascio di energia è diventato sempre più importante.

Una batteria, detta celle elettrochimica o galvanica, è un sistema in grado di immagazzinare energia elettrica sotto forma di energia chimica. In essa avvengono reazioni elettrochimiche di ossidoriduzione termodinamicamente favorevoli, che si verificano spontaneamente quando due materiali con diversi potenziali di riduzione standard vengono posti in contatto fra di loro (nel caso delle batterie il contatto è costituito dal circuito elettrico esterno). Il materiale con il potenziale di riduzione standard inferiore subisce una reazione di ossidazione e perciò fornisce elettroni mediante il circuito esterno al materiale con il potenziale di riduzione standard più elevato, che a sua volta subisce una reazione di riduzione. Poiché queste semi-reazioni avvengono in contemporanea, consentono la conversione di energia chimica in energia elettrica mediante trasferimento di elettroni attraverso il circuito esterno. In Figura 1 è riportato uno schema del principio di funzionamento di una generica

cella galvanica: in essa possiamo distinguere la presenza di un catodo, un anodo, un elettrolita ed un separatore[1].

- **Anodo:** materiale con il potenziale di riduzione standard più basso, è chiamato elettrodo negativo o anodo alla scarica, e fornisce elettroni;
- **Catodo:** materiale con il potenziale di riduzione standard più alto, è chiamato elettrodo positivo o catodo alla scarica, ed accetta elettroni;
- **Elettrolita:** materiale a contatto con i due elettrodi in cui gli ioni fluiscono per bilanciare lo squilibrio di cariche che si crea quando gli elettroni fluiscono nel circuito esterno (gli anioni si spostano verso l'anodo dove avviene l'ossidazione, i cationi verso il catodo dove avviene la riduzione); questo materiale può essere sotto forma di una soluzione liquida o gel, o di membrana solida;
- **Separatore:** membrana che impedisce fisicamente un contatto diretto tra i due elettrodi e consente il passaggio di ioni ma non di elettroni, garantendo quindi l'isolamento elettrico (in caso contrario gli elettroni passerebbero direttamente dall'anodo al catodo, originando un cosiddetto cortocircuito).

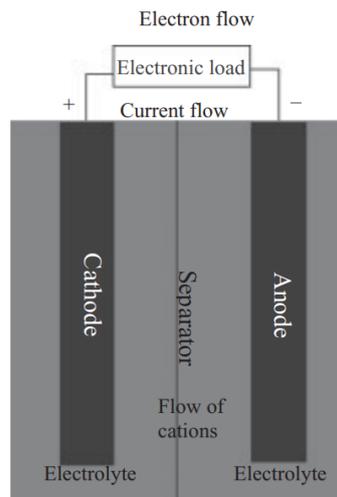


Figura 1 Schema del principio di funzionamento di una generica cella galvanica [1]

Ci sono due tipi principali di batterie: batterie primarie e secondarie. Nelle batterie primarie è possibile utilizzare l'energia chimica immagazzinata nella cella una sola volta per generare elettricità, e una volta che la cella è completamente scarica non può più essere utilizzata. Nelle batterie secondarie, ovvero batterie ricaricabili, può verificarsi la reazione redox inversa quando la corrente viene applicata a un potenziale superiore al potenziale della cella e la batteria può essere utilizzata in modo reversibile molte volte. Durante la scarica, gli elettroni

fluiscono dall'anodo verso il catodo attraverso il circuito esterno e i cationi seguono lo stesso percorso attraverso l'elettrolita, viceversa durante la carica [1].

Nel 1991 Sony per la prima volta ha introdotto le batterie agli ioni di litio (LIB) sul mercato. **Le batterie agli ioni di litio presentano un'elevata densità di carica e flessibilità di progettazione, principale motivo che le porta a costituire il 95% [2] delle vendite mondiali in batterie portatili.** In Figura 2, infatti, è rappresentata la quantità di energia elettrica che una batteria è in grado di erogare per unità di peso o per unità di volume, confrontando fra di loro i diversi dispositivi classificati in base alla chimica del sistema. [3]

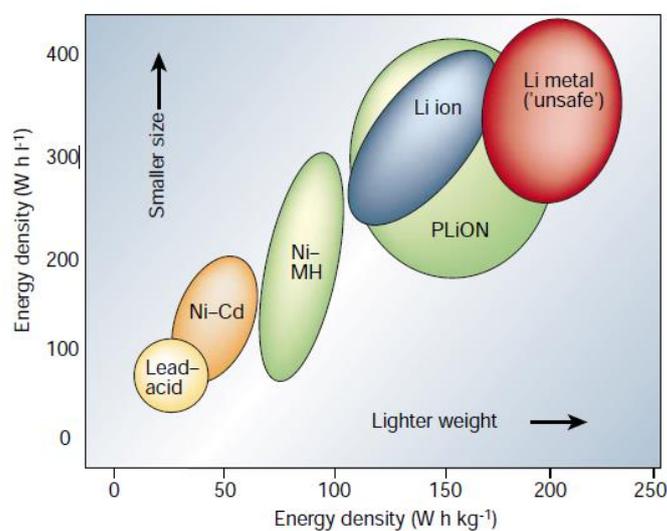


Figura 2 Confronto tra le tecnologie di batterie ricaricabili più comuni [3]

L'attenzione verso lo sviluppo di LIB ad alte prestazioni è in aumento grazie al crescente interesse per la commercializzazione di apparecchi elettrici, veicoli elettrici o ibridi e dispositivi portatili per la vita quotidiana. Tuttavia, vi sono ancora alcuni aspetti problematici su cui si sta lavorando per sviluppare batterie sempre più efficienti, durature e sicure. Ad esempio, uno dei componenti critici su cui si concentra gran parte della ricerca è l'elettrolita, che idealmente dovrebbe fornire un'adeguata conduzione ionica in un ampio range di temperatura, e soprattutto mantenere una buona stabilità chimica e compatibilità con i materiali degli elettrodi.

Nella maggior parte delle batterie commerciali, si impiegano elettroliti in forma liquida, caratterizzati da un'elevata conducibilità ionica e la capacità di mantenere un contatto stabile con gli elettrodi. La maggior parte degli elettroliti liquidi utilizzati nei LIB commerciali sono soluzioni organiche, in cui un sale di litio, come l'esafuorofosfato di litio (LiPF_6), viene sciolto in una miscela di solventi organici bassobollenti. Tra i solventi più impiegati troviamo

i carbonati organici, come etilene carbonato (EC), propilene carbonato (PC), dimetil carbonato (DMC), etil metil carbonato (EMC) e dietil carbonato (DEC). Tuttavia, proprio questi solventi organici costituiscono un problema in termini di sicurezza a causa della loro volatilità ed infiammabilità, risultando facilmente soggetti a perdite, incendi ed esplosioni. Pertanto, lo studio su elettroliti più sicuri e affidabili per LIB è, ad oggi, urgente e necessario.

Un'alternativa è lo sviluppo di elettroliti solidi, che abbiano elevate prestazioni a temperatura ambiente per evitare sviluppi di fiamma a seguito di cortocircuiti. In questo modo, se anche la batteria si degrada e perde in prestazioni, ciò non comporta pericolo per l'utilizzatore e/o l'ambiente esterno.

Sono stati studiati elettroliti a stato solido (SSE) come alternativa ai sistemi organici liquidi; ciò risulta vantaggioso per maggiore sicurezza e migliore stabilità termica. Gli SSE consentono l'utilizzo del Li metallico come anodo, poiché aumentano la durata utile delle batterie, sono non infiammabili ed efficaci nell'inibire la formazione delle dendriti di litio, sottili strutture metalliche che crescono sulla superficie dell'elettrodo e si espandono attraverso l'elettrolita fino a raggiungere l'elettrodo opposto creando potenziali problemi di cortocircuito [4]. Tuttavia, pur essendo considerata una strategia promettente per realizzare batterie al litio completamente solide, gli SSE devono soddisfare determinati requisiti. Tra i più rilevanti ci sono un'elevata conducibilità ionica, non inferiore a quella dei correnti elettroliti liquidi, un'elevata compatibilità chimica nei confronti degli elettrodi, un'ampia finestra di stabilità elettrochimica, ed una conducibilità elettronica trascurabile.

In particolare, **in questo lavoro, si è approfondito l'utilizzo di elettroliti solidi polimerici (SPE)**, i quali da molti anni rappresentano una promettente classe di materiali per diverse applicazioni elettrochimiche. Essi presentano una serie di vantaggi rispetto alle scelte fatte tradizionalmente, anche se attualmente non sono ancora utilizzati a causa della loro intrinseca bassa conducibilità ionica. In particolare, risulta interessante come gli SPE possano essere operativi con il Li metallico in termini di sufficiente stabilità elettrochimica e prevenzione di un'eccessiva crescita di dendriti.

In questo contesto, considerando l'utilizzo di batterie agli ioni di litio nei veicoli elettrici, stanno diventando sempre più rilevanti e severi i requisiti in termini di sicurezza anche considerando l'impiego di temperature operative al di sopra di quella ambiente, contrariamente a quelle che sono state condizioni di utilizzo dominanti per l'elettronica portatile in passato. Questi requisiti sono appropriati per i materiali SPE, che sono meno pericolosi delle loro controparti liquide e mostrano anche una ragionevole conducibilità ionica a temperature elevate.

Le preoccupazioni ambientali ed economiche relative all'utilizzo di materiali a base di petrolio e l'ampia disponibilità di alcuni materiali di origine biologica rappresentano importanti incentivi a trovare nuovi approcci per sostituire i materiali a base di petrolio con i materiali di origine naturale. In quest'ottica troviamo materiali promettenti come ad esempio la lignina. Quest'ultima è un biopolimero di origine vegetale ed è l'abbondante sottoprodotto dell'industria della lavorazione del legno e della produzione della carta, nonché del cosiddetto etanolo cellulosico (ossia di origine vegetale). Considerando l'elevata produzione e domanda sia di carta che di etanolo cellulosico, ogni anno viene prodotta una grande quantità di questo biopolimero. Le attuali applicazioni della lignina sono limitate a prodotti di basso valore come agente disperdente, emulsione stabilizzante, materiali per la modulazione delle proprietà reologiche dei materiali e come combustibile a basso costo per la produzione di energia. Tuttavia, **la lignina ha il potenziale per essere utilizzata in prodotti di valore superiore, contribuendo così allo sviluppo di una vera economia circolare.** [5] Al momento, l'applicazione della lignina nell'industria energetica è stata limitata alla funzione di riempitivo in batterie e condensatori [6]; tuttavia, la lignina, possiede ottime proprietà in termini di un alto contenuto di carbonio, un'elevata stabilità termica, biodegradabilità, attività antiossidante e rigidità meccanica e il suo impiego può contribuire all'ottenimento di dispositivi di accumulo dell'energia più sostenibili e convenienti, contribuendo a migliorarne le prestazioni e a ridurre i costi. Sulla base di ciò, si sta studiando il suo utilizzo anche per la realizzazione di elettroliti solidi. In particolare, in questo lavoro, si è scelto di testare la sua applicazione come rinforzo strutturale per un SPE a base di polietilenossido o ossido di polietilene (PEO). Impiegare un materiale di recupero, disponibile in grandi quantità in natura, con buone proprietà meccaniche può portare un notevole guadagno, soprattutto in prospettiva della produzione su scala globale e in termini di utilizzo di un materiale di origine naturale, ad oggi non molto sfruttato, che garantisce una migliore sostenibilità del prodotto. Infine, oltre alla scelta del materiale, un aspetto fondamentale che incide sulle prestazioni finali della batteria è rappresentato dalla struttura dell'elettrolita solido. In questo contesto, si è scelto di impiegare la tecnica di elettrofilatura.

L'elettrofilatura è un approccio efficiente e versatile per preparare strutture gerarchiche avanzate da impiegare come elettrodi, separatori ed elettroliti per applicazioni in dispositivi per l'accumulo di energia. Questo processo, facilmente scalabile sulla larga scala, **consente di ottenere membrane micro e nanofibrose ad alta superficie esposta a partire da soluzioni o fusi polimerici.** La tecnica può essere combinata con altri processi, quali ad esempio la

deposizione chimica da vapore e il trattamento idrotermale, in modo tale da modificare le proprietà del prodotto finale sia in termini di struttura che di composizione [7].

In particolare, in questo lavoro, si è proceduto all'elettrofilatura di una soluzione polimerica composta da lignina e PEO al fine di ottenere una membrana che potesse fungere da elettrolita solido polimerico per applicazioni in batterie agli ioni litio. Inoltre, per questo processo, si è cercato di utilizzare reagenti a basso impatto per l'ambiente e per la salute, favorendo, ad esempio, l'impiego di soluzioni a base acquosa, quando possibile, ed evitando l'uso di reagenti aggressivi e tossici.

1.1 Batterie al litio

Le batterie al litio sfruttano una particolare reazione redox detta intercalazione degli ioni litio. In chimica, il termine "intercalazione" si riferisce all'inclusione o inserimento reversibile di una molecola (o ione) in composti con strutture stratificate [8]. In questo caso, a seconda del potenziale, gli ioni possono entrare o uscire da una struttura tridimensionale, che a sua volta compensa le variazioni di cariche accettando o rilasciando elettroni.

In Figura 3 sono riportate le due principali tipologie di batterie al litio. In particolare, a sinistra è rappresentata una generica batteria agli ioni di litio e a destra una batteria a litio metallico.

In entrambe, troviamo un catodo che è un materiale intercalante mentre l'anodo può essere un altro materiale intercalante con un opportuno potenziale di lavoro (batteria agli ioni di litio) o il litio metallico che si ossida in scarica e si riduce in carica.

In una batteria agli ioni di litio l'intercalazione avviene in entrambi i processi di carica e scarica. Durante la scarica, gli ioni Li^+ si muovono dall'elettrodo negativo (solitamente grafite) e si accomodano nella struttura dell'elettrodo positivo (solitamente un ossido di litio e metalli di transizione) attraverso la soluzione elettrolitica. Durante la ricarica avviene l'esatto opposto, in quanto il processo è completamente reversibile. È importante sottolineare che il processo di intercalazione è fortemente condizionato dai materiali utilizzati negli elettrodi e dai composti presenti nelle soluzioni elettrolitiche [8].

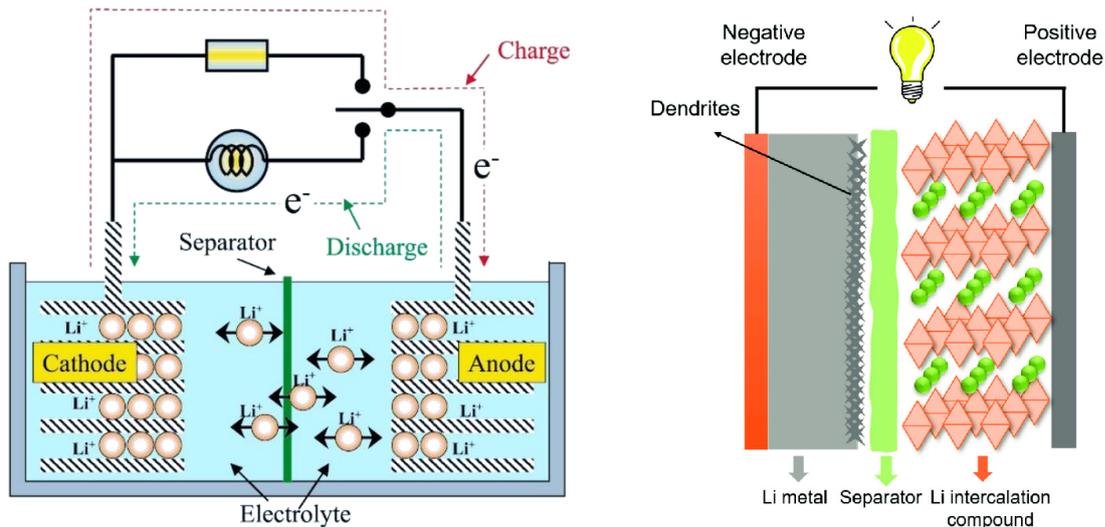


Figura 3 Rappresentazione schematica di batterie al litio: a sinistra batteria agli ioni di litio[8], a destra batteria al litio metallico [10]

Negli anni '70 è stato dimostrato per la prima volta il vantaggio dell'impiego del litio metallico come anodo nelle batterie. La motivazione che ha portato alla scelta del Li come anodo si basava inizialmente su due caratteristiche [3]:

- **l'elevato valore di elettropositività**, infatti esso presenta un potenziale standard di $-3,04$ V rispetto all'elettrodo a idrogeno standard;
- **la sua leggerezza** ($PM = 6,941$ g/mol e $\rho = 0,53$ g/cm³), che facilita la progettazione di sistemi di accumulo ad alta densità energetica.

Grazie alla loro elevata capacità e al tasso di scarica variabile, le batterie a litio hanno rapidamente trovato applicazioni come fonti di energia per orologi, calcolatrici o dispositivi medici impiantabili. Numerosi composti inorganici hanno dimostrato di reagire con i metalli alcalini in modo reversibile. La scoperta di tali materiali, che sono stati successivamente identificati come composti di intercalazione, è stata cruciale nello sviluppo di sistemi a base litio ricaricabili ad alta energia. Tuttavia, però, venne riscontrato un rilevante problema nell'impiego del Li metallico, ovvero la **formazione di dendriti** (come si può vedere anche in Figura 3); la crescita di tali strutture ramificate di litio con il susseguirsi dei processi di carica-scarica può portare al contatto diretto fra i due elettrodi, generando corto circuiti potenzialmente molto pericolosi.

Le batterie agli ioni di litio hanno permesso di superare questo problema in quanto il litio metallico è stato sostituito con un materiale ad intercalazione anche per quanto riguarda l'elettrodo negativo, la grafite. In questo modo la formazione di dendriti è fortemente ridotta, anche se non eliminata completamente (piccole concentrazioni di litio metallico possono comunque formarsi in seguito a riduzione degli ioni Li^+ sulla superficie degli elettrodi).

Le celle agli ioni di litio risolvono il problema delle dendriti, ma per compensare l'aumento del potenziale dell'elettrodo negativo sono necessari composti ad alto potenziale di inserzione per l'elettrodo positivo. Tuttavia, la formazione delle dendriti non è l'unico possibile problema per la sicurezza delle batterie al litio. Un altro elemento critico è costituito dalle soluzioni elettrolitiche basate su solventi organici (come il carbonato di propilene o il carbonato di etilene), a causa della loro infiammabilità intrinseca e facile innesco. Essi, infatti, sono ragionevolmente basso bollenti e volatili, comportando, a seguito di cortocircuiti, un aumento interno della temperatura e l'evaporazione del solvente con possibile sviluppo di fiamma nella cella. Questi problemi possono essere ulteriormente aggravati in caso di sistemi di grande scala/volume, come le batterie per auto o accumulo da stazionario, causando incendi e possibili esplosioni estremamente pericolose.

Ad oggi la sfida è quella di continuare ad aumentare la densità di energia dei dispositivi di accumulo e garantirne al contempo maggiore sicurezza. Per raggiungere questo obiettivo si sta cercando di ottimizzare ogni componente del dispositivo, tra cui, come descritto in questo lavoro di tesi, l'elettrolita.

1.2 Elettroliti a stato solido

Negli ultimi decenni sono stati largamente studiati elettroliti a stato solido (SSE) come alternativa ai sistemi di elettroliti organici liquidi. Ciò risulta vantaggioso sotto diversi punti di vista:

- maggiore sicurezza e stabilità termica, poiché possono fornire uno strato di barriera fisica per separare gli elettrodi positivi e negativi e prevenire la fuga termica ad alta temperatura o impatto;
- possibile utilizzo di anodi al litio metallico, costituendo una barriera alla crescita delle dendriti di litio;
- eliminazione del rischio di infiammabilità.

I sistemi che utilizzano elettroliti SSE anziché elettrolita liquido infiammabile e pericoloso, potrebbero offrire un'ottima alternativa alle batterie a ioni litio attualmente in commercio. Gli elettroliti a stato solido generalmente comprendono conduttori di ioni di litio inorganici, elettroliti polimerici e composti ibridi organici-inorganici.

Tuttavia, pur rappresentando una strategia promettente, per realizzare le batterie al litio completamente allo stato solido, gli SSE devono soddisfare i seguenti requisiti [10]:

- elevata conducibilità ionica, non inferiore a quella degli elettroliti liquidi correnti (almeno $10^{-4} S/cm$);
- elevata compatibilità chimica rispetto a catodi e anodi;
- ampia finestra di stabilità elettrochimica;
- interfaccia con gli elettrodi favorevole al trasferimento degli ioni;
- conducibilità elettronica trascurabile.

Difficilmente un unico materiale riesce a soddisfare contemporaneamente tutti questi requisiti. In particolare, l'aspetto chiave che al momento limita le prestazioni delle batterie al litio completamente allo stato solido (dall'inglese "all-solid-state lithium batteries", ASSLB) è l'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita, sia per quanto riguarda il trasferimento degli ioni attraverso la stessa, che, per quanto riguarda la sua stabilità chimica ed elettrochimica.

Il meccanismo che porta ad un'interfaccia ad alta resistenza coinvolge diversi aspetti, primo fra tutti uno scarso contatto, dovuto alla non ottimale corrispondenza della due superfici dell'elettrodo e della membrana elettrolitica e/o alle variazioni di volume che si verificano durante i cicli di carica e scarica della batteria. In secondo luogo, gli strati di carica, sviluppati lungo l'interfaccia, presentano un'alta resistenza; tale carica è utile al fine di mantenere l'equilibrio dei potenziali chimici, poiché, come detto in precedenza il lato dell'interfaccia sull'elettrolita solido può impoverirsi di ioni di litio. Infine, è stato riportato in alcuni studi lo sviluppo di un sottile strato, il cosiddetto SEI – Solid Electrolyte Interphase, che si origina dalla degradazione dei componenti più reattivi dell'elettrolita a seguito della reazione chimica tra l'anodo e l'elettrolita stesso.

Per soddisfare i requisiti commerciali, gli elettroliti solidi devono quindi presentare un'elevata conducibilità ionica, proprietà meccaniche favorevoli e un'eccezionale stabilità interfacciale con gli elettrodi. Vi sono due tipologie di elettroliti solidi che sono presi maggiormente in considerazione: di tipo ceramico e di tipo polimerico. In questo lavoro, si è scelto di focalizzarsi su elettroliti solidi di tipo polimerico (SPE) poiché presentano vantaggiose caratteristiche, quali:

- Eccellenti caratteristiche di stabilità chimica;
- Alta sicurezza, in quanto la maggior parte di essi, al di sotto di determinate temperature, non sono infiammabili: Questi, infatti, possono degradarsi e portare al degrado delle prestazioni del dispositivo, senza però rappresentare un rischio per l'ambiente circostante;
- Buona adesione alle superfici degli elettrodi, anche a quelle rugose;
- Buone proprietà meccaniche;

- Buona conducibilità entro un range di temperatura da ambiente a circa 80°C;
- Evitano il pericolo della crescita di dendriti permettendo così l'uso del litio metallico all'anodo.

Tra i polimeri più comunemente usati per la realizzazione degli SPE troviamo in particolare l'ossido di polietilene (PEO), i policarbonati, i polisilossani e il polimetacrilato (PMMA).

L'ossido di polietilene rappresenta sicuramente il polimero più studiato. Wright e collaboratori [12] furono i primi, nel 1973, a preparare dei complessi cristallini di sali di metalli alcalini e PEO, in rapporto sale e unità ripetitiva di 1:4, osservando come la conducibilità aumentava (Figura 4) con l'aumento della temperatura, man mano che diminuiva la cristallinità.

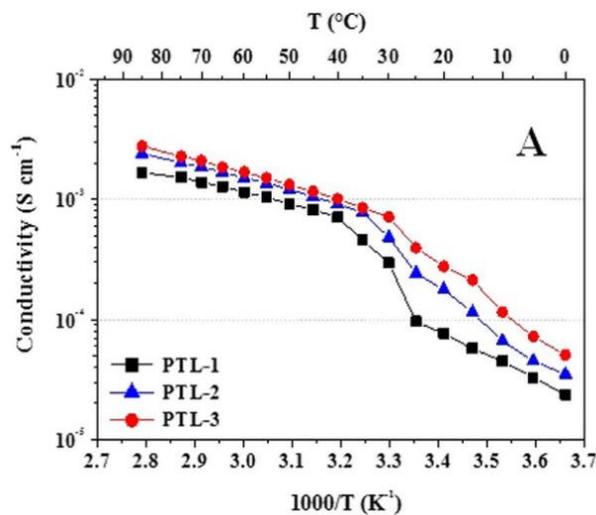


Figura 4 Grafico di Arrhenius che mostra la conducibilità ionica in funzione della temperatura per SPE preparati con vari contenuti di LiTFSI [13]

Dal 1978 gli SPE sono stati considerati promettenti candidati per l'applicazione in dispositivi elettrochimici grazie all'ottimale combinazione di proprietà elettrochimiche a stato solido e facile processabilità inerente alla plastica. Gli SPE sono quindi stati definiti come soluzioni solide di sali di metalli alcalini in matrici polimeriche senza la presenza di solventi liquidi organici. La conducibilità ionica di questi SPE rappresenta un parametro chiave per determinare le prestazioni elettrochimiche, tuttavia, pochi possiedono una conducibilità intrinseca accettabile.

Negli SPE gli ioni si muovono principalmente nella fase amorfa e tale movimento è strettamente correlato al rilassamento strutturale delle catene polimeriche [14].

In Figura 5 sono schematizzate le diverse proprietà dei diversi tipi di elettrolita che possono essere utilizzati. In particolare, l'elettrolita solido polimerico grazie alle sue eccellenti

proprietà, quali sicurezza, proprietà meccaniche e flessibilità risulta sempre più considerato per applicazioni in LIB. Il polimero può essere sfruttato come matrice “solvente” per gli ioni, che sono liberi di muoversi sfruttando il volume libero fra le catene polimeriche, soprattutto grazie alla loro mobilità quando il materiale si trova in fase amorfa al di sopra della propria temperatura di transizione vetrosa (T_g). La conducibilità ionica all’interno dell’elettrolita solido ha un andamento che può essere paragonato a quello di un liquido diffusivo. Tuttavia, nella maggior parte dei casi, la conducibilità ionica presenta valori nell’intervallo di 10^{-8} – 10^{-6} S/cm a temperatura ambiente, che non è adatta per un’applicazione pratica in dispositivi commerciali, ma può essere implementata impregnando la membrana polimerica con una soluzione elettrolitica liquida.

Il ciò risulta nella formulazione di un cosiddetto elettrolita polimerico gel (GPE), che combina i vantaggi dell’elettrolita liquido (elevata conducibilità ionica) e dell’elettrolita solido polimerico (buone proprietà meccaniche e ridotti rischi di fuoriuscite di liquido infiammabile). I GPE al momento sono tra i sistemi più promettenti in vista di una diffusa commercializzazione, anche se non risolvono ancora completamente i problemi legati alla sicurezza.

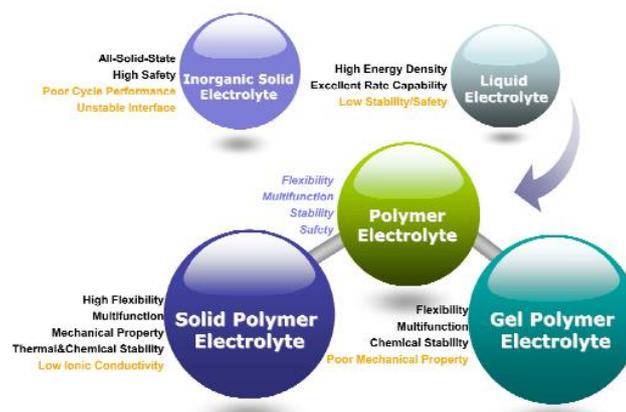


Figura 5 Proprietà dei diversi tipi di elettroliti [15]

Infine, in Figura 5 sono rappresentati anche gli elettroliti solidi inorganici (ISE), che rappresentano un’ulteriore alternativa promettente per l’assemblaggio di LIB non infiammabili. Tuttavia, questi ultimi presentano una bassa conducibilità ionica a temperatura ambiente e la loro efficacia è strettamente correlata alla composizione e alla struttura del solido inorganico. Le LIB completamente a stato solido con ISE offrono scarse prestazioni nei cicli di carica/scarica a causa dell’interfaccia elettrolita/elettrodo instabile durante il processo, e presentano una scarsa adattabilità a causa dell’elevata rigidità, e questo è un limite per l’applicazione in dispositivi flessibili o comunque sottoposti a sollecitazioni.

1.2.1 Poliossietilene - PEO

Il poliossietilene o ossido di polietilene (PEO) è un composto polietere la cui struttura chimica, riportata in Figura 6, è $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ed è [14]. A seconda del peso molare è conosciuto anche come polietilene glicole (PEG); in genere con PEO viene denominato il polimero con un peso molecolare superiore a 20000 g mol^{-1} , mentre PEG si riferisce all'oligomero con peso molecolare inferiore a 20000 g mol^{-1} .

Il PEO è preparato tramite polimerizzazione ad apertura di anello cationica o anionica, a seconda del tipo di catalizzatore impiegato, dell'ossido di etilene. È un prodotto commercialmente impiegato in molteplici applicazioni spaziando dalla produzione industriale alla medicina: Grazie alla sua bassa tossicità, infatti, è presente in una varietà di prodotti ad uso medico, chimico, biologico, commerciale e industriale.

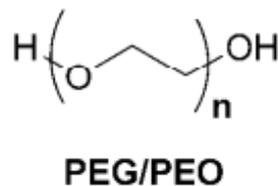


Figura 6 Struttura chimica del PEO [16]

Il PEO è caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa (T_g) relativamente bassa ($-60 \text{ }^\circ\text{C}$) e una costante dielettrica piuttosto bassa ($\epsilon_r \approx 5$) rispetto a molti altri polimeri ed è un ottimo agente complessante per gli ioni Li^+ grazie ai doppietti elettronici disponibili sui vari atomi di ossigeno. [17] Il PEO, infatti, se miscelato con un sale di litio, forma un ottimo elettrolita polimerico grazie all'elevata flessibilità delle catene polimeriche che promuovono il trasporto degli ioni in fase amorfa.

Il PEO viene inoltre categorizzato come polimero semicristallino, in cui la fase amorfa favorisce il trasporto degli ioni anche al di sotto della T_g (Figura 7 [16]); al contrario, la cristallizzazione del PEO è ritenuta dannosa per la conduzione ionica perché il fitto impaccamento delle catene nei domini cristallini costituisce un ostacolo alla diffusione degli ioni. Perciò, uno dei principali criteri di progettazione per elettroliti solidi a base di PEO è generalmente quello di sopprimerne la cristallinità per aumentarne la percentuale di fase amorfa.

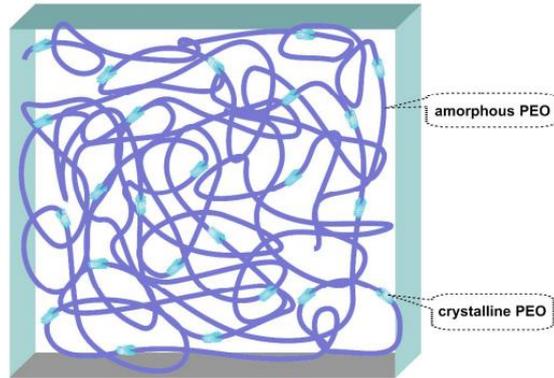


Figura 7 Struttura semicristallina del PEO [16]

Varie strategie e approcci sono stati impiegati per migliorare la conducibilità ionica degli elettroliti a base di PEO solido: aggiunta di plastificanti o nano-riempitivi, uso di miscele polimeriche, innesto di corti oligomeri di PEO su catene portanti polimeriche, reticolazione di polimeri a base di PEO, progettazione di copolimeri a blocchi (BCP) con blocco PEO (per garantire buone proprietà conduttive) e altri blocchi aggiuntivi come polistirene (PS) e polietilene (PE) (per garantire adeguate proprietà meccaniche).

Gli elettroliti a base di PEO rappresentano gli SPE più diffusi grazie alla loro ottima capacità di disperdere i sali di litio: infatti l'unità ripetitiva $-(CH_2CH_2O)_n-$ presenta un elevato numero di siti di interazione per gli ioni Li^+ (i doppietti elettronici liberi sugli atomi di ossigeno), e l'elevata flessibilità della catena favorisce la diffusione degli ioni stessi. La Figura 8 [16] mostra il meccanismo di trasporto ionico proposto nella matrice di PEO, basato sul movimento segmentale delle catene, in cui gli ioni Li^+ inizialmente coordinati da alcuni atomi di ossigeno eterici di una catena di PEO si spostano per coordinarsi ad altri atomi di ossigeno della stessa catena (hopping intracatena) o di un'altra catena (hopping intercatena); questo meccanismo procede per continua rottura e formazione delle interazioni di coordinazione litio-ossigeno, in alcuni casi mediati dalla presenza di contro-anioni liberi.

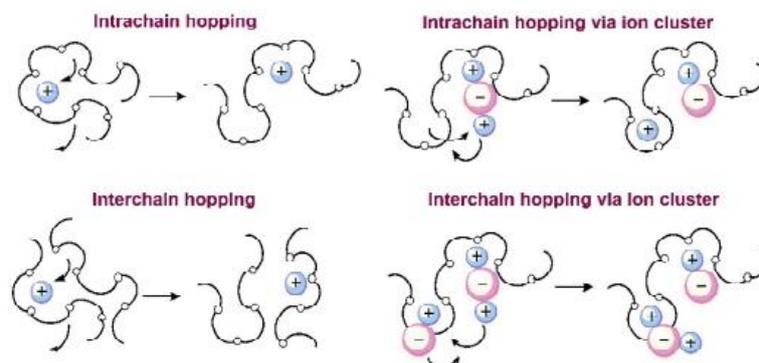


Figura 8 Meccanismo di trasporto di ioni nel PEO [16]

Tuttavia, bisogna considerare che il movimento segmentale delle catene polimeriche è un processo lento a bassa temperatura, vicino alla T_g del PEO, limitando così la conduzione ionica a temperatura ambiente. È stato riscontrato che la conduzione ionica si verifica principalmente nelle fasi amorfe, dove la mobilità delle catene è mantenuta, del PEO, infatti, il movimento del Li^+ è associato a dei rilassamenti strutturali locali correlati a questa mobilità. Il PEO inoltre presenta una maggioranza di fase cristallina; il PEO puro cristallizza al 75-80% a temperatura ambiente. La maggior parte dei sistemi PEO-sale sono associati a diagrammi di fase complessi, con diverse fasi presenti in ampi intervalli di temperatura rilevanti per le batterie al litio. Per questo motivo, l'aggiunta di un altro composto completamente amorfo potrebbe migliorare la conducibilità. Di contro, la stabilità meccanica è piuttosto scarsa a temperature elevate (superiori a 60 °C) dove il PEO conduce bene gli ioni. Questo problema può essere affrontato mediante reticolazione del polimero.

Nonostante gli SPE basati su PEO siano ormai largamente studiati e utilizzati, la sfida tecnica per migliorarne le prestazioni è ancora aperta e si fa sempre più strada la strategia di combinare il PEO con altri materiali per ottenere dei compositi con proprietà e performance ideali per questa applicazione. [17]

1.2.2 Lignina

La lignina, appartenente alla classe dei polifenoli la cui struttura è riportata in Figura 9, è uno dei biopolimeri maggiormente presenti all'interno degli organismi vegetali. Al suo stato naturale, la lignina è indicata come protolignina.

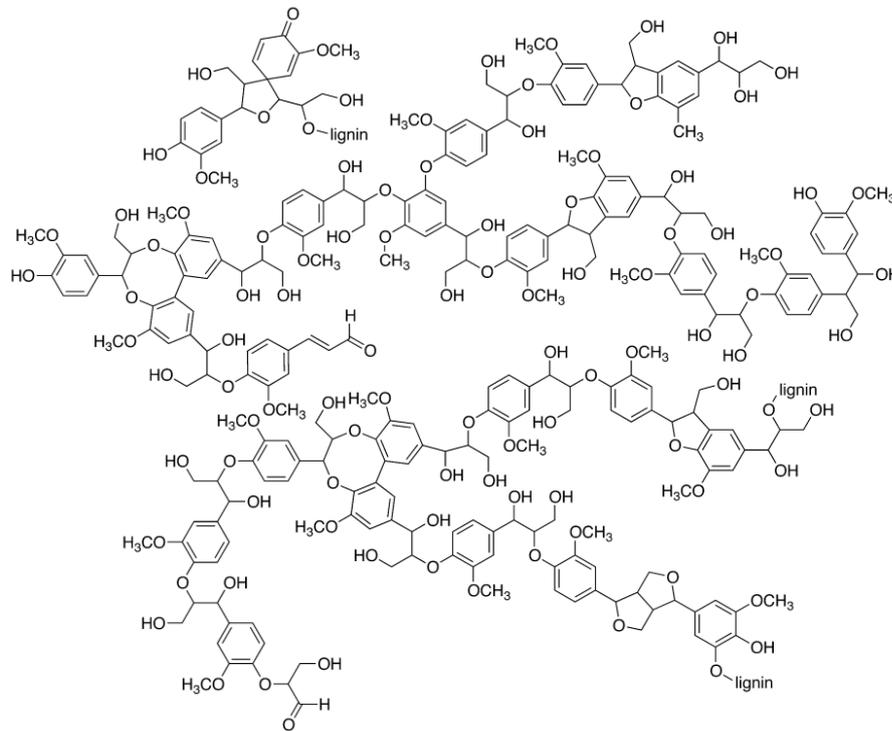


Figura 9 Struttura della lignina [18]

Lignina, cellulosa ed emicellulosa sono i costituenti della parete cellulare di alcune cellule vegetali, una struttura polistratificata costituita da una componente fibrillare polisaccaridica immersa in una matrice glicidica e proteica, che determina la forma e dimensione delle cellule vegetali e regola lo scambio di molecole con l'esterno.

La complessità della segmentazione della lignina e dell'emicellulosa è nota dalla metà del XIX secolo. La difficoltà nell'identificazione della struttura della lignina deriva anche dal fatto che nelle piante la maggior parte delle molecole di lignina sono legate a emicellulose o molecole di cellulosa nei complessi lignina-carboidrati (LCC).

Diversi tipi e proporzioni di lignina e polisaccaridi presenti nella biomassa portano alla formazione di LCC con una grande varietà di composizioni e strutture. La natura e la quantità dei legami LCC e delle sottostrutture di lignina influenzano l'efficienza della macerazione, l'idrolisi e la digeribilità della biomassa [19].

Ad oggi l'esatta struttura della protolignina non è ancora stata definita poiché, a causa della complessità molecolare della stessa e della grande varietà di interazioni con altri biopolimeri, i processi di isolamento e identificazione risultano complicati.

Le proprietà della lignina sono influenzate da molti fattori, tra cui la sua origine, il metodo di frazionamento e i successivi trattamenti [20].

La lignina si forma per polimerizzazione di vari alcoli cinnamilici (detti monolignoli), che differiscono fra di loro in struttura e funzionalità a seconda del tipo di pianta di provenienza. I tre principali alcoli cinnamilici sono l'alcol coniferilico, l'alcol sinapilico e l'alcol p-coumarilico, le cui strutture sono riportate in Figura 10 [21].

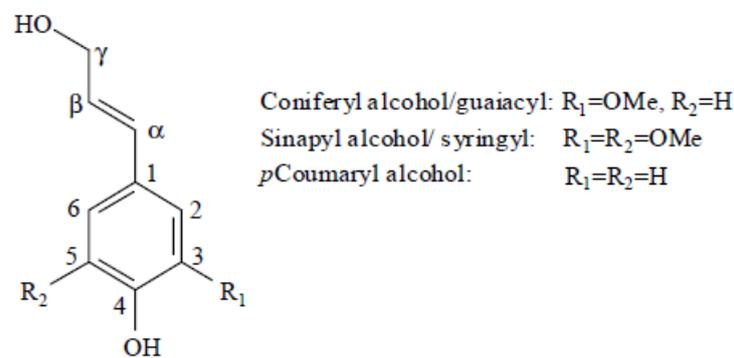


Figura 10 Monolignoli costitutivi della lignina [21]

Esistono diversi processi di estrazione o separazione dei prodotti della lignina che la portano ad avere diverse proprietà fisiche, solubilità, peso molecolare e gruppi funzionali influenzando di conseguenza il suo successivo trattamento, le prestazioni e le potenziali applicazioni. Per quanto riguarda il suo pretrattamento, esistono cinque diversi processi impiegati per la sua separazione e da cui si ottengono cinque differenti tipi di prodotti specifici di lignina: solfito, kraft, organosolv, soda e idrolisi enzimatica. In questo lavoro è stata impiegata la lignina ricavata dal processo kraft che rappresenta il processo più tradizionalmente utilizzato. Esso è noto anche come processo al solfato, da cui si ottengono fibre cellulosiche (per imballaggi, carte da stampa e tessuti), mentre la lignina così ottenuta può essere raccolta separatamente o utilizzata come combustibile interno per alimentare il processo stesso. [21] La lignina kraft rappresenta circa l'85% della lignina industriale, dove il processo è caratterizzato da temperature e valori di pH elevati.

Inizialmente, la lignina subisce un pretrattamento con idrossido di sodio e solfuro di sodio con valori di pH di 13-14 ad una temperatura di circa 170 °C. Ciò causa la solubilizzazione della lignina tramite la scissione del legame etereo e l'introduzione di gruppi idrossilici fenolici.

Successivamente, attraverso un processo di precipitazione acida (ad esempio con acido solforico) in cui il pH viene abbassato ad un valore di circa 5-7,5, la lignina viene separata dalle restanti soluzioni alcaline. [22]

La lignina kraft, rispetto a quella ottenuta mediante altri metodi, possiede una purezza maggiore grazie al minor numero di impurità inorganiche e residui di carboidrati; tuttavia, contiene una minore quantità di zolfo e ciò si traduce in una peggiore solubilità in acqua.

La lignina kraft, ad oggi, viene impiegata principalmente come materiale polimerico tramite miscelazione, come vari disperdenti industriali dopo modifiche chimiche e come biocarburanti e prodotti biochimici dopo pirolisi chimica o degradazione. [22]

In generale, quindi, impiegare la lignina come rinforzo strutturale per il PEO, grazie alle sue buone proprietà meccaniche, può essere vantaggioso sia dal punto di vista economico, in prospettiva di produzioni su scale globali e sia dal punto di vista di sostenibilità del prodotto ottenuto.

1.3 Tecniche di fabbricazione di elettroliti solidi

Le tecniche più comunemente utilizzate per la realizzazione di elettroliti solidi sono il '*solvent casting*' ovvero la filmatura a seguito dell'evaporazione di un solvente e la fotopolimerizzazione mediante irraggiamento UV.

Il **solvent casting** è un metodo semplice ed economico, che consiste nella dissoluzione di un polimero in un solvente organico seguito da colatura all'interno di un contenitore della forma desiderata. In seguito, avviene l'evaporazione del solvente dalla quale si ottiene un sottile film solido del polimero, in genere scarsamente omogeneo. Questo metodo ha il vantaggio di non necessitare di attrezzature o strumenti particolari e di richiedere tempistiche molto brevi. Tuttavia, è una tecnica discontinua e risulta efficace solo per superfici molto piccole (pochi cm² al massimo). Inoltre, i film ottenuti sono molto disomogenei e il suo impiego non permette patterning e richiede sistemi di evaporazione e controllo adeguati, soprattutto nel caso di uso di solventi tossici [23].

La **fotopolimerizzazione**, ovvero la polimerizzazione mediante irraggiamento UV, è una tecnica che sfrutta l'energeticità delle onde elettromagnetiche ultraviolette per innescare una reazione di polimerizzazione o reticolazione. Le radiazioni possono essere raggi X, raggi UV, luce visibile e microonde, ma le più utilizzate sono le radiazioni ultraviolette tra (lunghezza d'onda compresa fra 280 e 400 nm). Per far avvenire la reazione, una miscela deve essere adeguatamente formulata impiegando monomeri o oligomeri precursori del polimero desiderato e un fotoiniziatore o fotosensibilizzante. Tra i vantaggi di questa tecnica vanno sottolineate la grande versatilità e scalabilità, inoltre generalmente avviene in assenza di solventi che ne garantiscono una notevole sostenibilità. Se i precursori sono polifunzionali, si crea una rete tridimensionale mediante reticolazione (cross-linking) e si parla di foto reticolazione. Questa tecnica presenta alcune limitazioni, legate soprattutto allo spessore, poiché se quest'ultimo è troppo elevato, le radiazioni non sono in grado di penetrare in tutta la miscela di reazione; oltretutto, se la superficie irraggiata non è piana si possono avere delle differenze sulle radiazioni che raggiungono i fotoiniziatori, e ciò influisce negativamente sull'omogeneità della reazione [24].

La scelta di impiegare il metodo di elettrofilatura, per ottenere una membrana da utilizzare come elettrolita solido polimerico, è legata principalmente alla versatilità e alla scalabilità tipiche di questo processo. Questa tecnica ha un funzionamento semplice, risulta di facile preparazione e di efficace integrazione con diversi componenti. Risulta efficiente nella sintesi delle nanofibre composite con uno spessore sottile, elevata porosità e buona flessibilità.

Attraverso la regolazione dei parametri di elettrofilatura, diametro, la lunghezza e la morfologia superficiale delle nanofibre possono essere controllati in modo flessibile. Inoltre, l'elettrofilatura può essere combinata con altri metodi per ottenere architetture e composizioni avanzate per gli elettroliti solidi, che possono migliorare il contatto interfacciale e aumentare la stabilità elettrochimica a contatto con l'elettrodo di litio metallico. Quindi, elettrospinning la tecnica dell'elettrospinning ha un'ampia prospettiva di applicazione nella preparazione di SE [25].

1.3.1 Elettrospinning

L'elettrospinning o elettrofilatura rappresenta uno dei principali processi utilizzati nel campo delle nanotecnologie in quanto consente di realizzare matrici fibrose nanostrutturate caratterizzate da alta porosità e superficie esposta, con diametri delle fibre che variano da pochi nanometri fino ad alcuni micrometri. [7] La tecnica prevede la deposizione di nanofibre su un collettore messo a terra a partire dall'estrusione di una soluzione o di un fuso polimerico sottoposto ad alta tensione, dove la differenza di potenziale tra ago e collettore rappresenta la forza motrice per la creazione della membrana nanostrutturata. Tra i vantaggi di questa tecnica va sottolineata la grande versatilità e la scalabilità del sistema.

In Figura 11 è rappresentato uno schema del sistema di elettrofilatura, composto nello specifico da:

- un alimentatore ad alta tensione (1-30 kV) in corrente continua;
- una filiera con ugello ad ago cavo di diametro che varia da 0.1 a 1.0 mm;
- una pompa per l'erogazione costante della soluzione polimerica ad un flusso costante controllato;
- un collettore metallico, generalmente in alluminio, utilizzato come superficie su cui vengono depositare le fibre polimeriche. Il collettore può avere forme differenti: piano, cilindro rotante, a piani paralleli, a griglia o a disco. La tipologia utilizzata influenza la morfologia finale delle membrane create.

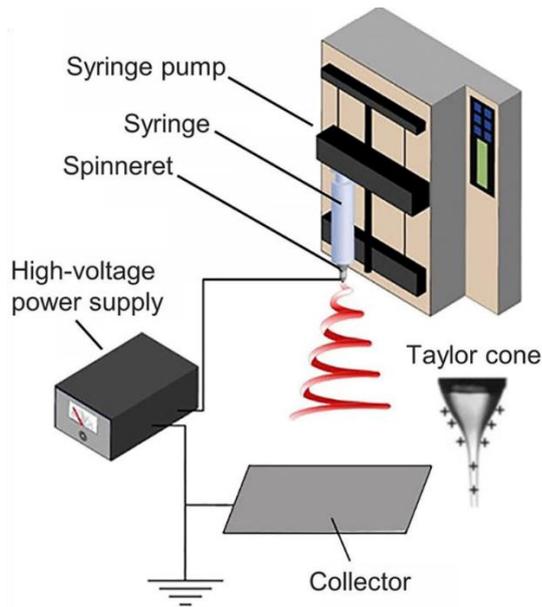


Figura 11 Tipico set-up per elettrospinning [26]

Nello specifico, il processo di elettrospinning si può suddividere in quattro fasi consecutive (Figura 12): [27]

1. Caricamento della soluzione polimerica e formazione del cono di Taylor a seguito dell'applicazione di alta tensione;
2. Estensione del getto lungo una linea retta;
3. Assottigliamento del getto in presenza di un campo elettrico e crescita dell'instabilità elettrica alla flessione;
4. Solidificazione e raccolta del getto come fibre solide su un collettore collegato a terra.

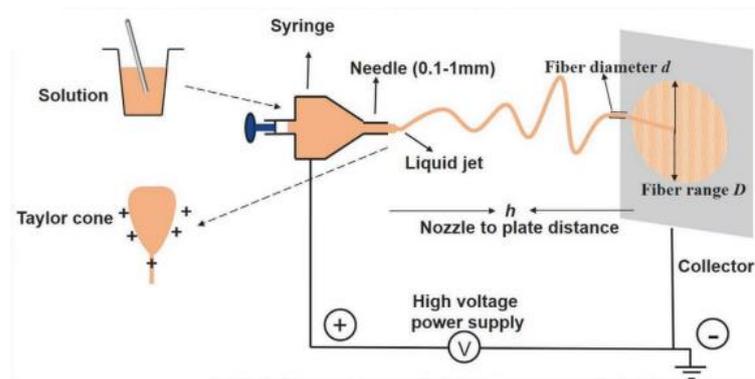


Figura 12 Fasi del processo di elettrospinning[7]

Nella prima fase il liquido viene alimentato alla filiera attraverso una siringa-pompa che garantisce una velocità costante controllata. Tra ago e collettore, posti ad una distanza “h” uno dall'altro, viene generata una differenza di potenziale e in seguito a ciò avviene la separazione di carica all'interno del liquido: le cariche, avendo lo stesso segno della polarità della filiera

migrano verso la superficie della goccia creata, producendo così cariche in eccesso. Aumentando gradualmente la tensione, si induce un accumulo delle cariche, causando un aumento della densità delle cariche superficiali che risiedono sulla goccia. Al fine di minimizzare l'energia libera superficiale totale della goccia, la tensione superficiale favorisce una forma sferica, mentre, la repulsione elettrostatica tende a deformare la forma della stessa. Ciò causa un aumento della superficie di quest'ultima in modo da attenuare la repulsione, assumendo quindi una forma che minimizzi la somma dell'energia elettrostatica e dell'energia libera superficiale. Nel momento in cui la repulsione elettrostatica è forte abbastanza da superare la tensione superficiale, la goccia si deforma assumendo una forma conica. Esiste una tensione critica, strettamente dipendente dalle proprietà di liquido, oltre la quale la goccia assume la forma conica. Se il liquido presenta una elevata viscosità, la tensione deve raggiungere un valore critico in grado di generare una repulsione elettrostatica sufficientemente forte da superare non solo la tensione superficiale ma anche la forza viscoelastica del liquido. Una volta formato, il getto viene espulso dall'apice del cono di Taylor carico elettricamente e successivamente accelerato dal campo elettrico. Mentre si sposta verso il collettore, il getto si estende nella direzione del campo elettrico.

Nella seconda fase, l'accelerazione del getto lungo una linea retta viene attenuata dalla tensione superficiale e della forza viscoelastica nel getto che tendono a impedirgli di avanzare. Nel frattempo, il diametro del getto nel segmento rettilineo diminuisce con la distanza dalla punta mentre il getto viene allungato continuamente. Ad una certa distanza dall'ago l'accelerazione scende a zero o a una costante, e qualsiasi piccola perturbazione è in grado di distruggere il movimento rettilineo.

Nella terza fase, durante il processo di allungamento, avviene l'evaporazione del solvente o il raffreddamento del fuso che porta alla solidificazione del getto e alla conseguente formazione di fibre. Se il processo di solidificazione è lento si generano fibre con un diametro più sottile, ciò è dovuto alla maggiore durata dell'allungamento del getto caricato.

La fase finale del processo di elettrofilatura è rappresentata dalla deposizione di fibre su un collettore collegato a terra, che dissipa rapidamente la maggior parte delle cariche. Si forma così un non tessuto di fibre con allineamento dipendente dal collettore impiegato e con diametri variabili da decine di nanometri ad alcuni micrometri.

Il processo di elettrofilatura è condizionato da molteplici parametri che influenzano la morfologia delle fibre ottenute e perciò la buona riuscita del processo. Innanzitutto, occorre assicurarsi che la fibra filata sia completamente secca quando si deposita sul collettore e ciò è strettamente correlato alla perfetta evaporazione del solvente. Per quanto riguarda

quest'ultimo, occorre valutare attentamente la sua volatilità, infatti, in genere vengono impiegati solventi polari e volatili. Nella maggior parte dei casi, i solventi che presentano le migliori prestazioni per il processo di elettrofilatura sono però caratterizzati da tossicità acuta e possono inoltre indurre la degradazione o la denaturazione di alcuni polimeri naturali. Negli ultimi anni si sta quindi cercando di sviluppare formulazioni basate sull'uso di solventi a base acquosa o solventi organici che risultino meno tossici sia per l'uomo che per l'ambiente [26].

I principali parametri da considerare durante il processo di elettrofilatura possono essere classificati in tre macrogruppi: parametri legati alla soluzione, parametri di processo e parametri ambientali. Occorre ottimizzare ciascuno di questi in modo da ottenere matrici caratterizzate da nanofibre di morfologia e diametro desiderato.

I principali **parametri di processo** dipendono strettamente dallo strumento utilizzato e sono elencati qui di seguito:

- **Voltaggio:** vi è un potenziale minimo da applicare al fine di garantire la formazione delle fibre. All'aumentare del voltaggio le fibre mostrano dei diametri minori in quanto le forze di repulsione all'interno del getto aumentando favorendone l'assottigliamento. Molti studi, tuttavia, hanno dimostrato come la dipendenza del diametro dalla differenza di potenziale applicata sia ambigua, probabilmente a causa della maggiore incidenza di altri parametri. In alcuni lavori, infatti, è riportato un incremento del diametro all'aumentare della tensione. [26]
- **Flusso di materiale:** determina la morfologia delle nanofibre elettrofilate. Esiste un valore critico di portata che differisce per ogni sistema polimerico, infatti, aumenti e diminuzioni della portata influiscono sulla formazione e sul diametro delle nanofibre. Se il flusso è troppo elevato avverrà la formazione di fibre poco omogenee caratterizzate dai tipici difetti di elettrofilatura definiti 'beads' (perline) causati dalla non adeguata evaporazione del solvente. [28]
- **Distanza tra ugello e collettore:** anche la distanza tra la punta dell'ago metallico e il collettore varia con il sistema polimerico. Esiste, anche in questo caso, una distanza minima per cui, al di sotto di essa, non vi è la formazione di fibre poiché il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare e ciò porta all'instabilità del flusso. In diversi studi è stato riscontrato come all'aumentare della distanza tra emettitore e collettore il diametro delle fibre diminuisce [29].

I **parametri di sistema** dipendono invece principalmente dalla soluzione utilizzata. Tra questi troviamo:

- **Concentrazione e viscosità:** ad un aumento della concentrazione della soluzione polimerica ne consegue un aumento della viscosità, e ciò si riflette in un aumento dell'aggrovigliamento tra le catene polimeriche. Questi intrecci superano la tensione superficiale e si traducono in nanofibre elettrofilate uniformi e prive di microsferi. Tuttavia, l'aumento della concentrazione oltre un valore critico porta alla produzione di nanofibre difettose o con beads. Ciò è dovuto ad un intasamento del flusso della soluzione attraverso la punta dell'ago: la soluzione polimerica si asciuga sulla punta dell'ago metallico e questo ne causa il blocco. Quando il livello di concentrazione è al di sotto di una certa soglia minima si avrà un fenomeno di "elettrospray" in cui il getto si trasforma in gocce poiché la viscosità della soluzione è eccessivamente bassa.
- **Tensione superficiale:** la diminuzione della tensione superficiale porta alla formazione di fibre più sottili e oltretutto minimizza la formazione di gocce o difetti sulle fibre. È un parametro strettamente dipendente dal solvente impiegato. Una tensione superficiale elevata porta ad una maggiore formazione di difetti sul prodotto finale poiché la produzione delle fibre avviene in maniera discontinua.
- **Conducibilità:** dipende dal tipo di polimero utilizzato, dal solvente in cui viene disciolto e dalla presenza di sali in soluzione. La soluzione non deve essere perfettamente isolante perché non sarebbe in grado di condurre cariche dall'interno della soluzione alla sua superficie. Tuttavia, se la soluzione è troppo conduttiva sarà difficile generare un cono di Taylor perché le cariche superficiali non possono essere accumulate su una goccia o un getto conduttivo e ci sarà la formazione di fibre poco uniformi. Vi è un range adeguato a cui l'aumento della conducibilità elettrica favorirà la formazione di fibre più sottili a causa dell'ampia flessione del getto. Una strategia efficiente per aumentare la conducibilità di una soluzione polimerica consiste nell'introdurre composti ionici come sali o acidi minerali [24]. Il diametro delle fibre aumenta con una conducibilità maggiore, mentre una conducibilità bassa crea fibre discontinue e caratterizzate da difetti.
- **Peso molecolare:** influenza significativamente le proprietà reologiche, e quindi la viscosità, la tensione superficiale, e la conducibilità della soluzione. Un peso molecolare maggiore, a parità di concentrazione, porta ad un aumento significativo della viscosità della soluzione e ad una riduzione della velocità di evaporazione del solvente. Le fibre raggiungeranno il collettore ancora relativamente umide, e ciò si tradurrà in una morfologia appiattita. Al contrario, per bassi pesi molecolari la velocità di evaporazione del solvente aumenta.

Per quanto riguarda i **parametri ambientali**, sia l'umidità relativa che la temperatura rappresentano dei parametri importanti per la riuscita del processo. Essi, infatti, sono monitorati costantemente all'interno della camera attraverso dei sensori. L'**umidità relativa (RH)** influenza la velocità di evaporazione del solvente e la velocità di solidificazione del getto. Una minore RH favorisce la formazione di fibre più sottili con una superficie più asciutta. Tuttavia, se l'umidità è troppo bassa, il solvente evapora troppo rapidamente ostacolando così l'estensione del getto. Se, al contrario, l'umidità relativa raggiunge valori elevati, l'umidità presente nell'aria può alterare il getto, provocando alterazioni morfologiche delle nanofibre. [26] La **temperatura** è un parametro cruciale per la formazione di fibre ultrafini. Una temperatura elevata porta ad una riduzione della tensione superficiale e della viscosità favorendo la formazione di fibre più sottili. Tuttavia, in questo caso l'evaporazione del solvente sarà accelerata, limitando così l'estensione del getto. Conseguentemente, la temperatura ha due impatti opposti sul diametro delle fibre e ne consegue un'evidente necessità di ottimizzazione. [26] Oltretutto, A seconda del polimero impiegato, può inoltre essere necessario impostare una specifica temperatura al fine di mantenere la stessa viscosità della soluzione polimerica durante tutto il processo.

Un ulteriore elemento da tenere in considerazione è un processo definito '*bending*' che causa la deposizione disordinata delle fibre con ottenimento di strutture interconnesse con porosità variabile. Ciò è dovuto al fatto che durante il tempo di volo, a causa dell'instabilità delle cariche elettriche, la traiettoria del fluido subisce delle deviazioni causando questo processo. L'effetto del bending può essere minimizzato impiegando collettori rotanti con alte velocità rotazione.

Infine, è importante considerare che oltre alle proprietà fisico-chimiche del materiale e ai parametri di processo, la scelta del collettore determina le caratteristiche morfologiche della matrice risultante. In Figura 13 sono rappresentate due diverse configurazioni, che consistono in un collettore piano e uno rotante, che portano rispettivamente alla formazione di matrici nanofibrose con orientamento casuale e con orientamento di fibre allineate o strutture tubolari.

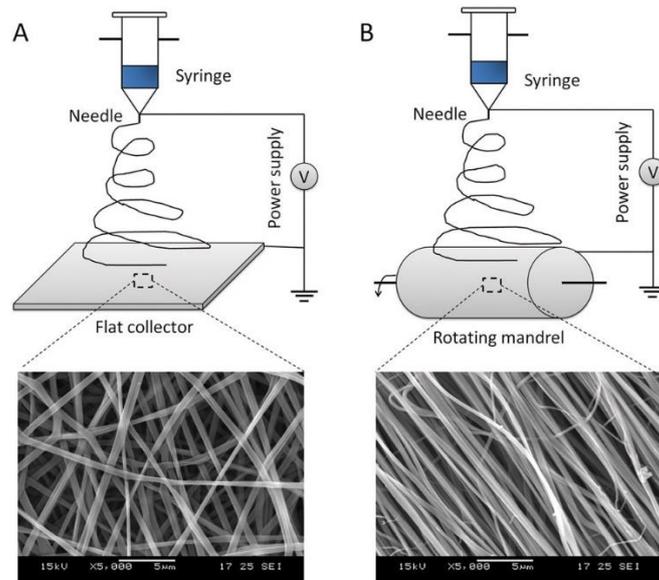


Figura 13 Rappresentazione schematica del processo di elettrofilatura. (A) Le fibre casuali si raccolgono su una piastra collegata a terra. (B) Una tecnica a mandrino rotante permette di creare matrici con fibre allineate [30]

1.3.2 L'uso dell'elettrofilatura nella realizzazione di componenti di batterie

In letteratura sono presenti diversi studi nei quali viene riportato l'uso dell'elettrofilatura per realizzare diverse componenti di sistemi di accumulo di energia. L'uso di questa tecnica di fabbricazione, in combinazione con polimeri come PEO e lignina, ha dimostrato buoni risultati, ad esempio, nella realizzazione di substrati in fibra di carbonio come anodi autoportanti nelle batterie agli ioni di metalli alcalini (Li, Na).

Molte ricerche sono state effettuate in questo campo in risposta alla bassa densità energetica della grafite normalmente impiegata come materiale anodico per LIB (capacità teorica 372 mA h g^{-1}), alle crescenti richieste del mercato e alla carenza di energia. Queste problematiche hanno rappresentato degli incentivi a trovare fonti economiche e inesauribili per la produzione di materiali nano-carboniosi ad alte prestazioni. Lo sviluppo di fibre di carbonio elettrofilate per formare membrane autoportanti altamente porosi ha il vantaggio di semplificare notevolmente il processo di fabbricazione, grazie alla possibilità di un loro impiego diretto come materiali per elettrodi, accessibili agli ioni elettroliti senza l'aggiunta di qualche agente conduttivo o legante. Oltretutto, le prestazioni delle nanofibre di carbonio potrebbero essere ulteriormente migliorate incorporando eteroatomi tramite un semplice post-trattamento.

Su-Xi Wang et al. [31] hanno presentato un metodo semplice di fabbricazione di queste membrane tramite la tecnica di elettrofilatura seguita successivamente da una carbonizzazione e una ricottura termica in presenza di urea. La lignina è stata utilizzata come precursore sostenibile per questa fabbricazione a cui è stato aggiunto del PEO in modo da migliorare la viscosità e la processabilità della soluzione. Si sono ottenute fibre di carbonio che presentano una resistenza elettrica molto inferiore nonché buone prestazioni elettrochimiche. Questo processo di fabbricazione è risultato economico e semplice e può essere condotto in produzione su larga scala. Ciò ha dimostrato il promettente impiego dei materiali nano-carboniosi derivati dalla lignina per applicazioni nei sistemi di immagazzinamento dell'energia e ha aperto nuove possibilità per convertire la biomassa poco costosa in materiali carboniosi di alto valore.

Wang e colleghi [32] hanno sviluppato una procedura per creare membrane elettrofilate come anodi indipendenti per LIB da una miscela di lignina Organosolv e PEO. In questo caso è stata riscontrata un'elevata capacità in seguito alla carbonizzazione e un'efficienza coulombica iniziale (ICE) relativamente alta del 68% aumentata all'83% mediante un trattamento con urea.

Peuvot et al. [32] hanno sviluppato membrane fibrose, sempre tramite elettrofilatura di lignina, che offrivano una migliore prestazione per l'accumulo di ioni Na^+ , raggiungendo una buona capacità (310 mAh/g dopo 20 cicli misurati a 30 mA/g) ed un elevato ICE (89%).

Molti altri studi [32] hanno prodotto membrane elettrofilate preparate da una miscela di lignina alcalina e PVA e le membrane risultanti sono stati utilizzati come anodi autoportanti per l'accumulo reversibile di ioni Li^+ e Na^+ e hanno raggiunto buone capacità, 215 mAh/g (100 cicli) e 122 mAh/g (350 cicli) rispettivamente quando misurati a 50 mA/g.

La tecnica di elettrofilatura è stata studiata anche in merito alla realizzazione di separatori per batterie, con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni chimiche.

Yerkinbekova et al [33] hanno sviluppato, tramite l'elettrofilatura e successiva reticolazione UV, un separatore per batterie agli ioni di litio (LIB) a partire dalla lignina maleata (ML) e poli(acrilonitrile) (PAN), ottenendo una membrana nano-fibrosa reticolata PAN/ML/HMEMO/PEGDA (PMHP). Diversi vantaggi sono stati riscontrati per queste membrane PMHP, a partire da una conducibilità ionica ($2,79 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) molto maggiore di quella del separatore commerciale Celgard 2400 ($6,5 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$). In aggiunta, questa membrana PMHP con nanofibre ha presentato caratteristiche fisiche come porosità, assorbimento di elettroliti e proprietà termiche e meccaniche notevolmente migliorate. Tutti questi fattori hanno influenzato positivamente le prestazioni elettrochimiche dell'intera cella portando la batteria a semi-cella, costruita con questa membrana, ad avere un migliore contatto dell'interfaccia dell'elettrodo e un'elevata capacità specifica di scarica iniziale. Inoltre, a differenza del Celgard 2400 commerciale, la membrana PMHP è stata in grado di limitare efficacemente la formazione di dendriti di litio oltre 1000 ore di stripping e plating (deposizione e ridissoluzione) di litio continui. Pertanto, lo sviluppo di un separatore, elettrofilato UV, nano-fibroso è risultato promettente per il sistema LIB.

Infine, vi sono diversi studi in cui la tecnica di elettrofilatura è stata impiegata anche nella realizzazione di elettroliti solidi per usi in batterie al litio.

In uno studio di Patrick Walke et al. [34] sono state realizzate delle membrane sottili, mediante elettrofilatura, di litio bis(trifluorometano)sulfonimmide e PEO ($\text{Li}(\text{TFSI})@\text{PEO}$) a partire da una soluzione di acetonitrile a temperatura ambiente e ad alcune è stato aggiunto un plastificante che ne migliorasse la mobilità ionica nel sistema. Queste membrane sono state utilizzate come elettroliti solidi senza l'ausilio di elettrolita aggiuntivo nelle celle Li vs Li simmetriche. Da questo studio è stata ottenuta una ragionevole stabilità in termini di ciclazione galvanostatica. Le membrane elettrofilate, con aggiunta di plastificante, hanno presentato elevate conducibilità ($2,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 328K) a concentrazioni di sale conduttivo

molto basse in confronto a quelle realizzate utilizzando la comune tecnica di *'casting'* in soluzione ($1.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 328 K). Questo ha dimostrato come, le membrane elettrofilate Li(TFSI)@PEO rappresentino un'interessante alternativa per la realizzazione di separatori all'avanguardia e come materiale solido conduttore di ioni nelle applicazioni in batterie.

1.4 Scopo del lavoro

In questo lavoro ci si è incentrati sullo sviluppo di nuovi elettroliti solidi polimerici (SPE) attraverso la creazione di membrane che siano in grado di condurre gli ioni, combinando il poliossietilene (PEO), già molto utilizzato per l'ottima capacità di dissolvere i sali di litio, e la lignina, uno dei biopolimeri maggiormente presenti in natura, ma ad oggi non ancora molto impiegata e, che anzi, rappresenta principalmente un prodotto di scarto dell'industria cartiera. L'obiettivo è quello di realizzare SPE con migliori prestazioni e minori costi, contribuendo così ad ottenere dispositivi energetici più sostenibili e convenienti. Le membrane sono state prodotte a partire da una soluzione contenente PEO e lignina, in modo da sfruttare la conducibilità ionica propria del PEO e la maggiore resistenza strutturale conferita dalla lignina. Il vantaggio è quello di ottenere una membrana composta da una matrice fibrosa nanostrutturata, caratterizzata da alta porosità e superficie esposta. Si è scelto di utilizzare la tecnica di elettrospinning per via della sua grande versatilità e scalabilità. Sono stati testati diversi solventi a basso impatto ambientale quali acqua, DMSO e acetone, in modo da non coinvolgere solventi organici pericolosi o tossici. A seguito della preparazione, le membrane sono state opportunamente caratterizzate ed ottimizzate e su di esse sono stati svolti diversi test elettrochimici, quali ciclovoltammetria, misure di spettroscopia d'impedenza e test di ciclazione galvanostatica in celle elettrochimiche su scala da laboratorio.

2. Materiali e metodi

In questo capitolo vengono elencati e descritti i materiali impiegati per la realizzazione delle membrane elettrofilate, le diverse tecniche di caratterizzazione e le diverse prove in celle elettrochimiche.

2.1 Preparazione della soluzione da elettrofilare con solvente acquoso

Per preparare la formulazione contenente polioossietilene (PEO) e lignina per l'elettrofilatura, si è usato come riferimento un lavoro riportato in letteratura [11] in cui una miscela dei due polimeri viene elettrofilata a partire da una soluzione che impiega come solvente l'acqua.

In questo lavoro di tesi si sono impiegati il polioossietilene commerciale (Sigma-Aldrich) con peso molecolare 200000 e la lignina recuperata dal processo Kraft prodotta e fornita dall'Università dei Paesi Baschi.

La soluzione è stata preparata definendo un rapporto di 9:1 fra PEO e lignina in modo da mantenere l'elevata conducibilità data dal PEO e garantendo un opportuno rinforzo strutturale da parte della lignina.

Le soluzioni sono state preparate per un volume finale di 5 mL e testando una concentrazione in peso complessiva di polimero pari rispettivamente al 10% e 20% per testare la processabilità della formulazione tramite elettrofilatura.

La soluzione finale è stata ottenuta miscelando separatamente le soluzioni dei due polimeri. In particolare, il PEO è stato disciolto in acqua e la lignina in acqua a pH 10. L'intera soluzione è stata lasciata in agitazione per circa due ore su una piastra riscaldante, a circa 70°C, con agitatore magnetico per favorirne la corretta dissoluzione.

2.2 Preparazione della soluzione da elettrofilare con solvente organico

In una seconda fase dello studio sono state testate delle soluzioni preparate a partire da solvente organico, per evitare residui di acqua nella membrana finale. Sono stati impiegati sia singolarmente sia in miscela due solventi differenti: il dimetilsolfossido (DMSO) e l'acetone.

Nel caso della miscela, tra i diversi rapporti sperimentati si è scelto il rapporto DMSO: acetone di 7:3 a partire da altri studi presenti in letteratura.

In particolare, la concentrazione di polimero è stata mantenuta al 20% m/v.

Nelle formulazioni contenenti entrambi i solventi organici, il PEO è stato precedentemente disciolto in DMSO a causa della sua scarsa solubilità in acetone e la lignina è stata aggiunta in un secondo momento a seguito della sua dissoluzione in acetone. Infine, l'intera soluzione è stata lasciata in agitazione mantenendo una temperatura di circa 70 °C per qualche ora in modo da favorirne la completa dissoluzione.

Con l'obiettivo di incrementare la conducibilità della membrana, un sale a base di litio bis(trifluorometil)sulfonimide (Li-TFSI) è stato aggiunto alle formulazioni a base di solvente organico (sia con solo DMSO e sia con DMSO e acetone), seguendo il procedimento già descritto precedentemente e ottenendo un rapporto PEO:sale pari a 10:1.

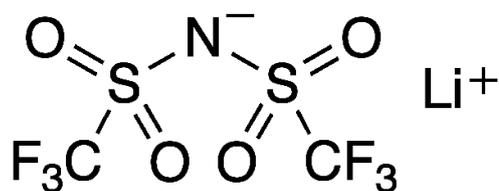


Figura 14 Struttura chimica del sale Li-TFSI[35]

2.3 Preparazione della soluzione con foto-iniziatore

Per preparare delle formulazioni fotoreticolabili, alla soluzione di PEO e lignina Kraft a base di DMSO e acetone (nei rapporti e con le procedure descritte in sezione 2.2), sono stati aggiunti 52 mg di foto iniziatore (4% sul contenuto di polimero) a seguito della sua dissoluzione in acetone. Esso è stato inserito con lo scopo di reticolare la membrana elettrofilata così da aumentarne le proprietà meccaniche e la stabilità una volta immersa nella soluzione salina di elettrolita.

Per questo studio è stato impiegato come foto-iniziatore il benzofenone, in grado di indurre la reticolazione del polimero per via radicalica estraendo un idrogeno dalla catena del PEO, come mostrato in Figura 15.

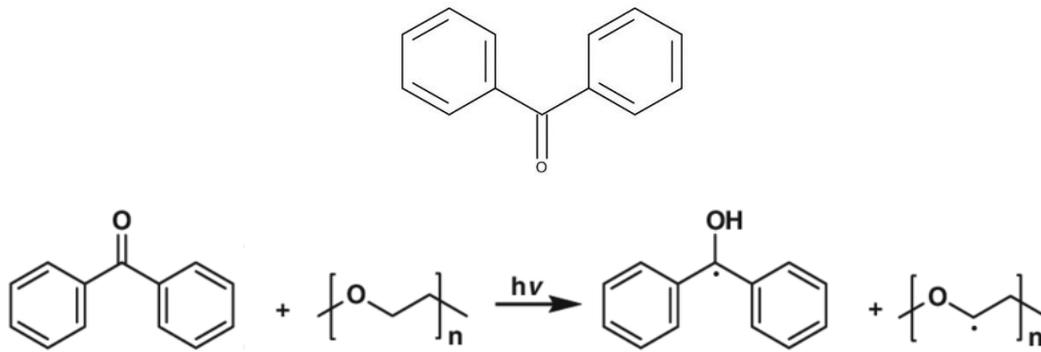


Figura 15 Meccanismo di azione del 3-benzofenone [36]

La soluzione è stata protetta da fonte luminosa sia durante la preparazione che durante il processo di elettrofilatura per evitare di innescare prematuramente il processo di reticolazione.

2.4 Realizzazione delle membrane tramite elettrospinning

Per la realizzazione delle membrane dalle diverse soluzioni preparate è stata impiegata la tecnica di elettrofilatura.

L'elettrospinning sfrutta l'applicazione di forze elettrostatiche per la produzione di fibre micro-nanometriche partendo dall'estrusione di una soluzione o un fuso polimerico.

In particolare, in questo lavoro è stato impiegato per l'elettrospinning lo strumento Fluidnatek LE-50 (Bionicia), riportato in Figura 16, i cui componenti sono rispettivamente [37]:

- Un generatore di tensione impiegato nella polarizzazione dell'emettitore che può essere regolato da 0 kV a 30 kV.
- Una pompa a siringa in grado di assicurare un accurato controllo dell'estrusione delle soluzioni e un flusso costante di materiale, impostando valori da 0,1 $\mu\text{L/h}$ a 6000 mL/h.
- Un collettore per la raccolta delle fibre collegato a terra. In particolare, in questo lavoro è stato impiegato un collettore piatto di dimensioni 200 x 200 mm^2 , formato da acciaio inossidabile e avente un supporto regolabile in altezza in modo da regolare la distanza dall'ago. Il collettore piano è stato selezionato per ottenere membrane fibrose caratterizzate da orientamento casuale.
- Un sistema di controllo della temperatura e dell'umidità, rilevate grazie ad appositi sensori presenti all'interno della camera di filatura.
- Una telecamera analogica per garantire il monitoraggio del Taylor Cone e del getto in modo ravvicinato in modo da facilitare la corretta ottimizzazione dei parametri di filatura.

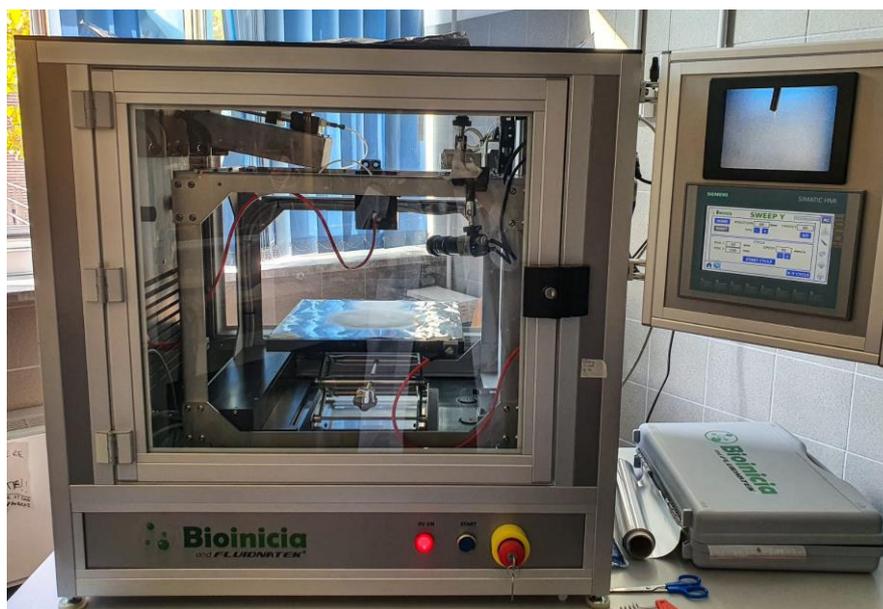


Figura 16 Elettrospinning Fluidnatek LE-50 (Bionicia) usato per realizzare le membrane

In questo lavoro sono state elettrofilate diverse soluzioni, la cui preparazione è stata approfondita nelle sezioni precedenti 2.1 e 2.2.

Le diverse soluzioni preparate sono state inserite all'interno di una siringa da 6 mL, successivamente alloggiata nella pompa volumetrica dello strumento, ed estruse attraverso un ago da 21 G con diametro interno pari 0.8 mm. Al fine di ricercare i parametri ottimali, per ogni formulazione sono state eseguite delle prove preliminari in modo di ottenere la stabilizzazione del flusso. In Tabella 1 sono riassunti i diversi range di parametri impiegati per questo lavoro.

Flow-rate [μl/h]	200-500
Distanza ago-collettore [cm]	10-22
Tensione Applicata [kV]	15-23
Tempo	15 min – 4h

Tabella 1 Range dei parametri impiegati per i test di elettrospinning

Al fine di valutare quale potesse essere la corretta scelta dei parametri da impiegare per l'elettrofilatura (tensione, distanza ago-collettore e flusso) sono stati prodotti dei campioni processando le diverse formulazioni per circa 10-15 minuti, e successivamente analizzati tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) in modo da definire le caratteristiche morfologiche delle fibre depositate.

Una volta identificati i parametri ottimali, per ciascuna tipologia di soluzione, le membrane sono state ottenute a seguito di circa 3 ore di processo, in modo da garantire uno spessore adeguato all'utilizzo, ovvero circa 200 μm .

Per garantire una corretta rimozione della membrana, un foglio di alluminio è stato posto sul collettore prima di iniziare il processo di elettrofilatura.

Per le formulazioni fotoreticolabili, a seguito della deposizione della membrana si è eseguito su di essa un irraggiamento UV con una lampada a media pressione di mercurio (Helios Quartz) con una potenza pari a 40 mW/cm^2 per circa 30 secondi.

2.5 Caratterizzazione reologica delle soluzioni con solvente organico

Le caratterizzazioni reologiche sono state eseguite sulle soluzioni contenenti solo solvente organico data la loro stretta dipendenza della viscosità con la temperatura a causa della presenza di DMSO, al fine di studiare la loro processabilità tramite la tecnica di elettrospinning. In particolare, sono state valutate le soluzioni contenenti solo DMSO e miscela DMSO ed acetone.

Col termine reologia, dal greco "rheo" che significa "flusso" e "logia" che significa "studio", ci si riferisce alla scienza che descrive la deformazione di un corpo nel momento in cui esso viene sottoposto all'applicazione di una forza. Questa deformazione è strettamente correlata all'intensità, alla durata e alla velocità di applicazione di questa forza. [38] La reologia si avvale di strumenti specifici come i reometri, che possono eseguire test sia in regime di flusso che in regime dinamico, per ottenere informazioni dettagliate sulle proprietà dei materiali sotto differenti condizioni di stress e deformazione.

I materiali più studiati impiegando analisi reologiche sono i materiali viscoso-elastici complessi. Questo tipo di materiali presenta un comportamento intermedio tra i solidi elastici e i fluidi viscosi, il che significa che essi mostrano proprietà sia elastiche che viscosi quando sono sottoposti a sollecitazioni meccaniche. A differenza dei solidi elastici e dei fluidi viscosi, i materiali visco-elastici hanno una risposta intermedia ai due casi ideali. La deformazione osservata può essere considerata come la somma della componente elastica e della componente viscosa. [36]

Uno dei reometri più comunemente impiegati nella caratterizzazione dei materiali è quello rotazionale a piatti paralleli, il cui funzionamento si basa principalmente sulle relazioni riportate in Tabella 2, dove "r" è il raggio del piatto, "h" la distanza fra i piatti, "M" la coppia, " θ " la deflessione angolare del motore e " Ω " la velocità angolare del motore. Questo

strumento consente la valutazione i parametri reologici quali viscosità e modulo complesso di un materiale tramite, rispettivamente, curve di flusso e test in regime oscillatorio.

Stress (σ) = $\frac{2}{\pi r^3} \times M$	Strain (γ) = $\frac{r}{h} \times \theta$	Strain Rate $\dot{\gamma} = \frac{r}{h} \times \Omega$
---	--	--

Tabella 2 Principali relazioni impiegate nel reometro rotazionale

In particolare, come visibile in Figura 6, in questo lavoro di tesi è stato impiegato un reometro rotazionale a sollecitazione controllata DHR-2 (TA Instruments, Waters) dotato di una geometria a piatti paralleli da 20 mm e di un sistema Peltier, per controllare costantemente la temperatura del sistema.



Figura 17 Reometro impiegato per le analisi

In particolare, rampe di temperatura in regime oscillatorio sono state eseguite sulle formulazioni a base di acetone e DMSO, per valutare la variazione delle proprietà viscoelastiche del materiale espresse in termini di G' (contributo elastico del modulo complesso) e G'' (contributo viscoso del modulo complesso). Il test è stato eseguito in un range di temperature compreso tra 22 e 40 °C, ad una frequenza angolare di 10 rad/s e percentuale di deformazione di 1,0 %.

2.6 Caratterizzazione morfologica delle membrane tramite microscopia a scansione elettronica (SEM)

Le caratteristiche morfologiche delle membrane elettrofilate sono state osservate per mezzo di un microscopio a scansione elettronica (SEM).

Il SEM è uno strumento ampiamente utilizzato in vari campi della ricerca scientifica per la sua alta risoluzione e capacità di visualizzare micro/nano dettagli della struttura superficiale dei materiali. È comunemente utilizzato per condurre un'indagine di tipo non distruttiva su un campione che sfrutta l'interazione fra un fascio di elettroni accelerati e il campione stesso su cui il fascio incide. Tramite questa tecnica si può raggiungere una risoluzione spaziale circa 100 volte maggiore di un microscopio ottico (circa 10 nm) e ciò è dovuto al fatto che gli elettroni presentano una lunghezza d'onda inferiore rispetto a quella della luce. [40] In Figura 18 è riportato lo schema di funzionamento tipico di un microscopio a scansione elettronica.

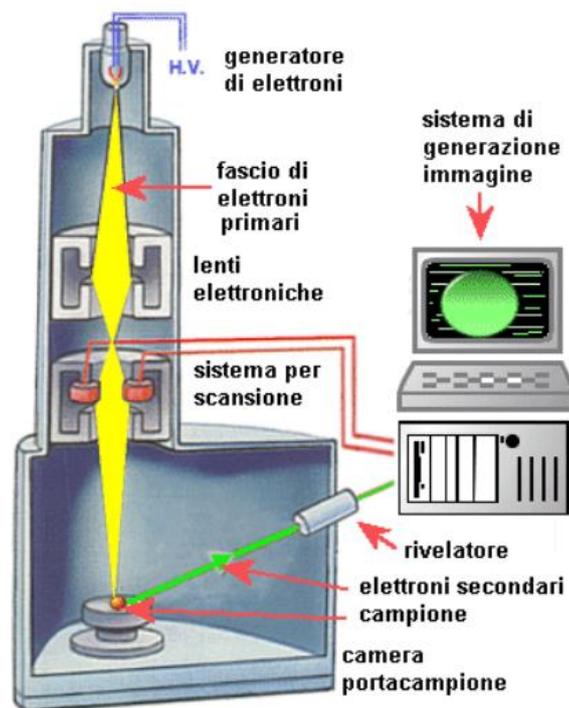


Figura 18 Schema di funzionamento di un SEM [40]

Esso è generalmente composto da una colonna di altezza variabile e una camera di alloggiamento per il campione. All'interno della colonna viene generato un fascio di elettroni primari, che vengono emessi tramite una sorgente per effetto termoionico, di solito un

filamento di tungsteno riscaldato ad alte temperature. In seguito, gli elettroni primari vengono accelerati tramite l'applicazione di una differenza di potenziale che varia fra 0.5 e 30 kV.

Il fascio viene accelerato e successivamente condotto attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche che lo collimano verso la superficie del campione da analizzare. Una volta raggiunta la superficie del campione, il fascio di elettroni primari, essendo cariche negative, viene interessato da fenomeni di diffusione (scattering) per interazione coulombiana con il materiale analizzato. Le interazioni tra il fascio elettronico ed il materiale sono di tipo elastico e di tipo anelastico. Lo scattering elastico deriva dall'interazione del fascio incidente con i nuclei degli atomi del campione. In questo caso non avviene trasferimento di energia e l'energia cinetica degli elettroni rimane invariata. Si osserva un cambiamento nella direzione del moto dell'elettrone del fascio. Lo scattering anelastico è generato dall'interazione degli elettroni incidenti con gli elettroni degli atomi del campione, ciò comporta il trasferimento di energia verso gli elettroni degli atomi del campione portando ad una diminuzione dell'energia cinetica dell'elettrone incidente. In questo caso non avviene un cambiamento nella direzione del moto del fascio elettronico. Per evitare la dispersione del fascio elettronico incidente e la rilevazione degli elettroni emessi dal campione è necessario che la superficie del campione sia conduttiva e che all'interno della camera del microscopio sia applicato il vuoto, in modo da creare un ambiente ideale per l'analisi. In caso di materiali non conduttivi, questi dovranno essere sottoposti a trattamenti di metallizzazione superficiale tramite un processo di sputtering in modo da promuovere e supportare la diffusione del fascio primario.

Per effettuare l'analisi al SEM i campioni sono stati fissati su un apposito portacampioni (stub) e successivamente metallizzati tramite uno sputter coater (Figura 19) in modo da ottenere un rivestimento di circa 7 nm di platino, tramite l'applicazione di una corrente di 30 mA per un tempo di 20 secondi.



Figura 19 Apparecchiatura usata per lo sputtering del platino

Successivamente, i campioni metallizzati sono stati inseriti all'interno della camera porta campione del microscopio a scansione elettronica (Phenom XL) per procedere all'analisi morfologica.

I campioni sono stati analizzati tramite un SEM da banco (Phenom XL, Bruker) acquisendo le immagini a diversi ingrandimenti: 1000x, 2500x, 5000x, 10000x. Al massimo ingrandimento sono stati valutati i diametri delle fibre ottenute. Questa analisi è stata usata anche per valutare lo spessore dei campioni osservandone la sezione trasversale.

2.7 Test elettrochimici

Sono state assemblate delle celle elettrochimiche utilizzando le membrane elettrofilate come separatori, poi sottoposte a misure di voltammetria ciclica o ciclovoltammetria (CV), di spettroscopia d'impedenza e di ciclazione galvanostatica di carica-scarica.

Le membrane impiegate nei test elettrochimici avevano uno spessore di circa 200 μm .

Per prima cosa, ciascuna membrana è stata trattata in vuoto ad una temperatura di 50 °C per circa 24h, tramite l'utilizzo di un fornello B-585 BUCHI.

Successivamente, le varie celle elettrochimiche (ECC-Std della EL-Cell GmbH, Amburgo, Germania; Figura 20) sono state montate operando in atmosfera inerte all'interno di una glove-box (livello di O_2 e H_2O < 1 ppm), il cui impiego si rende necessaria vista l'elevata reattività all'atmosfera del litio metallico. Ciascuna cella era composta da un elettrodo di litio metallico (anodo), una membrana impregnata di elettrolita LP30 (soluzione 1M di LiPF_6 in EC:DC) ed un elettrodo di lavoro a base di LiFePO_4 (catodo). In particolare, il catodo è stato prodotto sottoforma di strato sottile contenente la materia attiva (LiFePO_4 , 80% in peso), carbone conduttivo (nerofumo, 10% in peso) per migliorare la conduzione elettrica e un binder polimerico (PVDF, 10% in peso) per dare coesione meccanica, disteso sopra un foglio di alluminio usato come collettore di corrente.

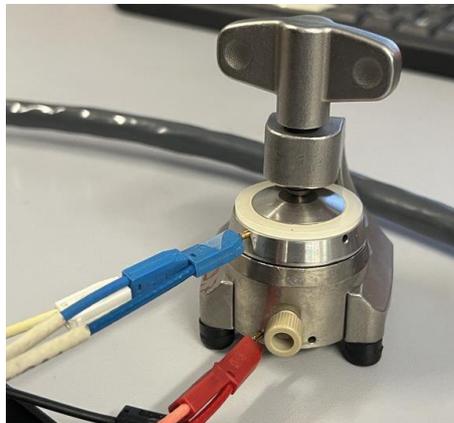


Figura 20 Cella montata per i test elettrochimici su scala da laboratorio

La voltammetria [41] registra la corrente che passa attraverso un certo dispositivo a seguito della scansione del potenziale; in particolare si parla di ciclovoltammetria (CV) quando l'andamento del potenziale viene invertito più e più volte (in maniera ciclica) per studiare la reversibilità dei processi.

Un sistema reversibile, che non coinvolge reazioni secondarie, presenta un rapporto unitario fra le correnti di picco catodiche e anodiche, ovvero $|i_{pc}/i_{pa}|=1$.

Una reversibilità massima si riscontra con una velocità di scansione più lenta poiché le specie reagenti hanno sufficiente tempo per raggiungere l'equilibrio. Tuttavia, negli esperimenti reali raramente si ottengono profili CV del tipo ideale e ciò è dovuto ad alcune limitazioni quali la resistenza alla diffusione degli ioni nelle soluzioni, l'avvento di reazioni secondarie, la formazione di interfacce fra le componenti e le variazioni di volume allo stato solido.

Nelle misure di impedenza si perturba il sistema con una piccola oscillazione di potenziale (a diverse frequenze) e si registra quanto rapidamente le cariche nel sistema si muovono in risposta a questa oscillazione (in modo tale da misurare le varie resistenze del sistema).

Nelle misure di ciclazione galvanostatica si impone una certa corrente al sistema e si misura quanta carica elettrica (energia) è in grado di immagazzinare il sistema (carica) o di rilasciare (scarica).

In questo lavoro, le misurazioni di spettroscopia di impedenza (EIS) e di ciclovoltammetria (CV) sono state condotte utilizzando un potenziostato VMP3 di BioLogic Science Instruments (Seyssinet-Pariset, Francia). Le misurazioni EIS sono state eseguite al potenziale di equilibrio del sistema, applicando un'oscillazione 10 mV a varie frequenze (da 300 kHz a 0,1 Hz). La CV è stata eseguita nell'intervallo di 2.5-4 V vs. Li⁺/Li con una velocità di scansione di 0.1 mV s⁻¹.

I test di carica-scarica sono stati condotti a temperatura ambiente con un ciclatore per batterie multicanale ARBIN BT2000, misurando ad ogni ciclo la carica elettrica accumulata e rilasciata dal sistema (la cosiddetta capacità) normalizzata per la quantità di materia attiva (capacità specifica gravimetrica). Durante la ciclazione sono state testate diverse correnti, genericamente indicate come C/n, dove n corrisponde al numero di ore ideali per una scarica completa (o una carica completa), sulla base della quantità di materia attiva nella cella e della sua capacità teorica riportata in letteratura. In particolare, la sequenza eseguita è stata: 5 cicli di carica-scarica a corrente C/10, 5 cicli a C/5, 5 cicli a C/2, 5 cicli a C/1 e 10 cicli di nuovo a C/10 (per vedere se il sistema risultava in grado di recuperare la capacità iniziale senza subire degrado).

3. Risultati e discussione

In questo capitolo verranno riportati e discussi i risultati ottenuti nella realizzazione di membrane polimeriche elettrofilate a partire da diverse formulazioni a base di PEO e lignina.

In particolare, la prima sezione sarà dedicata alla caratterizzazione della membrana elettrofilata realizzata a partire da una soluzione a base acquosa, presentando i test elettrochimici condotti e le relative problematiche che hanno suggerito l'uso di solventi alternativi.

Nella seconda parte dello studio, sarà presentata la caratterizzazione della membrana elettrofilata impiegando solvente organici, le prove reologiche condotte a supporto della scelta della tipologia di solvente da impiegare ed infine i relativi test elettrochimici condotti usando la membrana ottenuta. Il capitolo si concluderà con lo studio preliminare relativo alla realizzazione di membrane fotoreticolabili per migliorarne la stabilità ed evitarne la degradazione.

3.1 Elettrofilatura e caratterizzazione di diverse formulazioni a base di solvente acquoso

La scelta del solvente e delle concentrazioni dei diversi polimeri giocano un ruolo fondamentale per la fabbricazione di membrane elettrofilate, così come la scelta dei parametri per il processo di elettrospinning, quali velocità di flusso, tensione e distanza ago-collettore. I polimeri naturali risultano generalmente complicati da elettrofilare; a causa della loro alta viscosità e bassa solubilità, spesso richiedono la combinazione con polimeri sintetici o l'uso di reagenti tossici. Sulla base di queste considerazioni, in questo lavoro si sono inizialmente esplorati soluzione a base acquosa per ottenere membrane elettrofilate nanostrutturate a base di PEO e lignina. Nello specifico, acqua a pH moderatamente basico è stata testata come primo solvente.

Come punto di partenza, sulla base di studi precedentemente riportati in letteratura [11], è stata preparata una soluzione acquosa di PEO, lignina Kraft, con 10% m/v di polimero in rapporto 9:1 PEO: lignina (10%PEO-LIG). La soluzione è stata mantenuta in agitazione, per circa due ore, su una piastra riscaldata dotata di agitatore magnetico per ottenere una completa dissoluzione dei due polimeri in acqua.

Per i test di elettrofilatura, si è ottenuta la stabilizzazione del getto variando la tensione applicata e la portata rispettivamente in un range di 20-22 kV e 300-1000 μ l/h, impiegando un collettore a piatto e mantenendo costanti le condizioni di temperatura e umidità.

Sono state preparate quattro diverse tipologie di campioni, impiegando una tensione di 20kV, una distanza ago-collettore variabile fra 10-15 cm, una portata da 300-1000 $\mu\text{l/h}$, mantenendo un tempo di operazione di circa 15 minuti, al fine di ricercare la migliore scelta dei parametri da impiegare. Tutti i test sono stati effettuati ad una temperatura di 23 °C e ad un'umidità relativa di 46% in camera.

Le membrane risultanti sono state raccolte ed analizzate tramite l'impiego di un microscopio a scansione elettronica (SEM) in modo tale da definire le loro caratteristiche morfologiche. A titolo di esempio, in Figura 21 vengono riportate alcune immagini ricavate dai test a differenti parametri di processo e a diversi ingrandimenti.

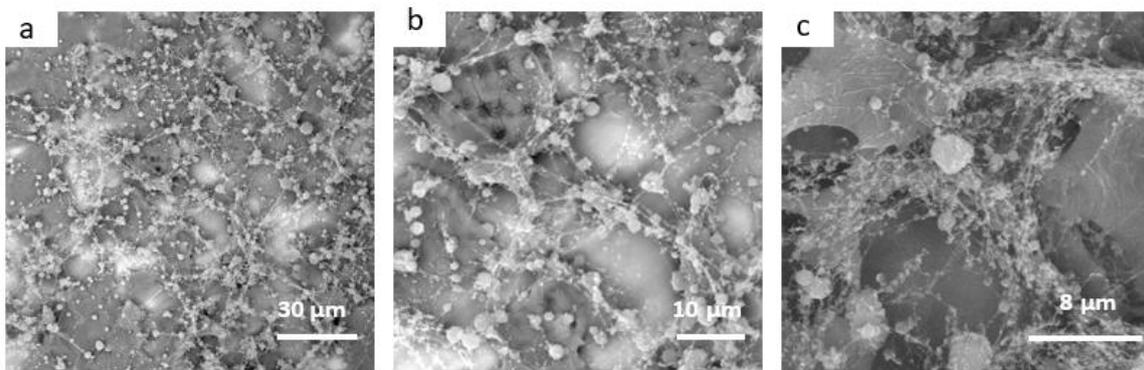


Figura 21 Immagini SEM di membrane ottenute dall'elettrofilatura di 10%PEO-LIG a differenti ingrandimenti :a) 2000x; b) 5000x; c) 10000x

La caratterizzazione morfologica delle membrane ottenute ha evidenziato come la formulazione impiegata contenente il 10% di polimero non è stata sufficiente per la generazione di fibre, ma solo di particelle con caratteristiche sferiche. Ciò ha suggerito la necessità di impiegare una formulazione differente, poiché, non essendoci fibre da ottimizzare, la variazione dei parametri di elettrospinning non avrebbe portato al risultato cercato. In accordo con diversi lavori in letteratura [42, 43], la concentrazione del polimero in soluzione è stata aumentata in modo da migliorare la processabilità del materiale e garantire la formazione di una matrice fibrosa. Infatti, in letteratura è riportato come il medesimo problema è stato rilevato e risolto tramite un incremento della percentuale di polimero all'interno della medesima soluzione. In particolare, nello studio di Montalbano G. e colleghi [42], viene riportata l'elettrofilatura per la produzione di scaffold a partire da una soluzione contenente collagene, e sono state riscontrate similitudini nelle immagini SEM ottenute ad una concentrazione 12% di collagene. Le prime fibre sono state ottenute aumentando la concentrazione fino al 20% in peso, che ha portato la diminuzione del numero di aggregati sferici e la presenza evidente di fibre negli scaffold risultanti [42]. In aggiunta, in molti studi di letteratura [43,44,45] è stato evidenziato come la concentrazione di polimero abbia un ruolo

critico nella creazione di fibre mediante elettrofilatura. In uno di essi [44], è stato determinato come il diametro delle fibre e la concentrazione del polimero (nello specifico chitosano) abbiano una relazione inversa; infatti, al diminuire della concentrazione nella formulazione iniziale, il diametro delle fibre elettrofilate va incontro ad un aumento lineare.

Sulla base di queste considerazioni, sono stati svolti altri test di elettrofilatura utilizzando la medesima formulazione, ma con una concentrazione di polimero di 20% m/v, in rapporto 9:1 di PEO: lignina (20% PEO-LIG).

Come effettuato in precedenza, previa stabilizzazione del getto, si è proceduto all'elettrofilatura di sei diversi campioni (20% PEO-LIG_1, 20% PEO-LIG_2, 20% PEO-LIG_3, 20% PEO-LIG_4, 20% PEO-LIG_5, 20% PEO-LIG_6) con un tempo operativo di 10 minuti, mantenendo la portata ad un valore fisso di 200 $\mu\text{l/h}$ e variando la distanza ago-collettore e la tensione applicata, rispettivamente nei range di 10-22 cm e di 20-23 kV. La temperatura e l'umidità relativa misurate in camera sono state rispettivamente 27,3 °C e 28%. Anche in questo caso, le membrane elettrofilate sono state raccolte ed analizzate mediante SEM. In tutte è stata riscontrata l'evidente presenza di fibre, anche se con qualche imperfezione, dovuta alla non completa evaporazione del solvente. Per ogni campione, sono state effettuate cinque misurazioni del diametro delle fibre impiegando un ingrandimento pari a 10000x. La membrana che ha riportato le caratteristiche migliori fra i sei campioni elettrofilati in termini di fibre sviluppate è risultata quella al 20% PEO-LIG_5 con un range di valori di diametro pari a 208-329 nm. In Figura 22 sono riportati alcuni ingrandimenti relativi al campione 20% PEO-LIG_5.

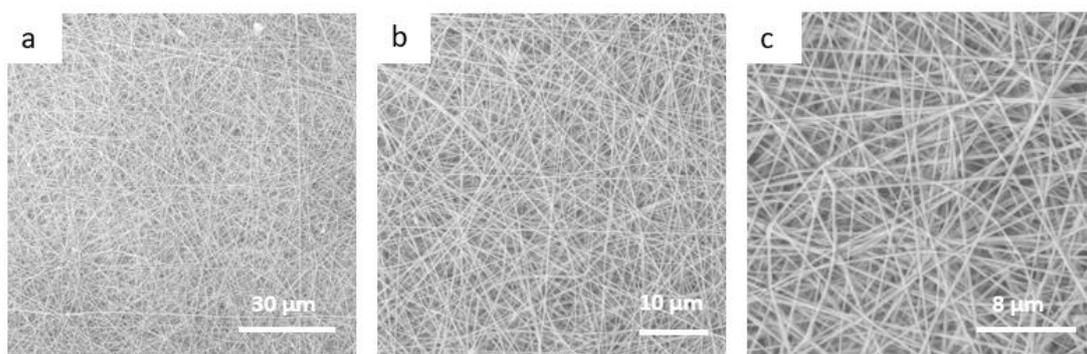


Figura 22 Immagini SEM della membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_5 a vari ingrandimenti: a) 2500x; b) 5000x; c) 10000x

L'aumento della concentrazione di polimero ha quindi portato allo sviluppo di una formulazione ottimale per la tecnica di elettrospinning. Per questo motivo si è scelto di proseguire con la medesima formulazione e di incrementare il tempo di elettrofilatura per ottenere delle membrane di maggior spessore.

Una soluzione analoga a 20% PEO-LIG è stata preparata e successivamente elettrofilata, per circa 2 ore, utilizzando i parametri precedentemente ottimizzati, previa stabilizzazione del flusso. In particolare, sono stati impiegati una portata di 200 $\mu\text{l/h}$, un tensione di 20kV ed una distanza ago-collettore di 22 cm (20% PEO-LIG_T2h). L'elettrofilatura è stata condotta ad una temperatura di 27.4°C e umidità di 34 % presenti in camera.

In Figura 23 è riportata la caratterizzazione morfologica effettuata tramite SEM. La membrana ottenuta ha presentato fibre omogenee caratterizzate da un diametro medio di circa 200 nm.

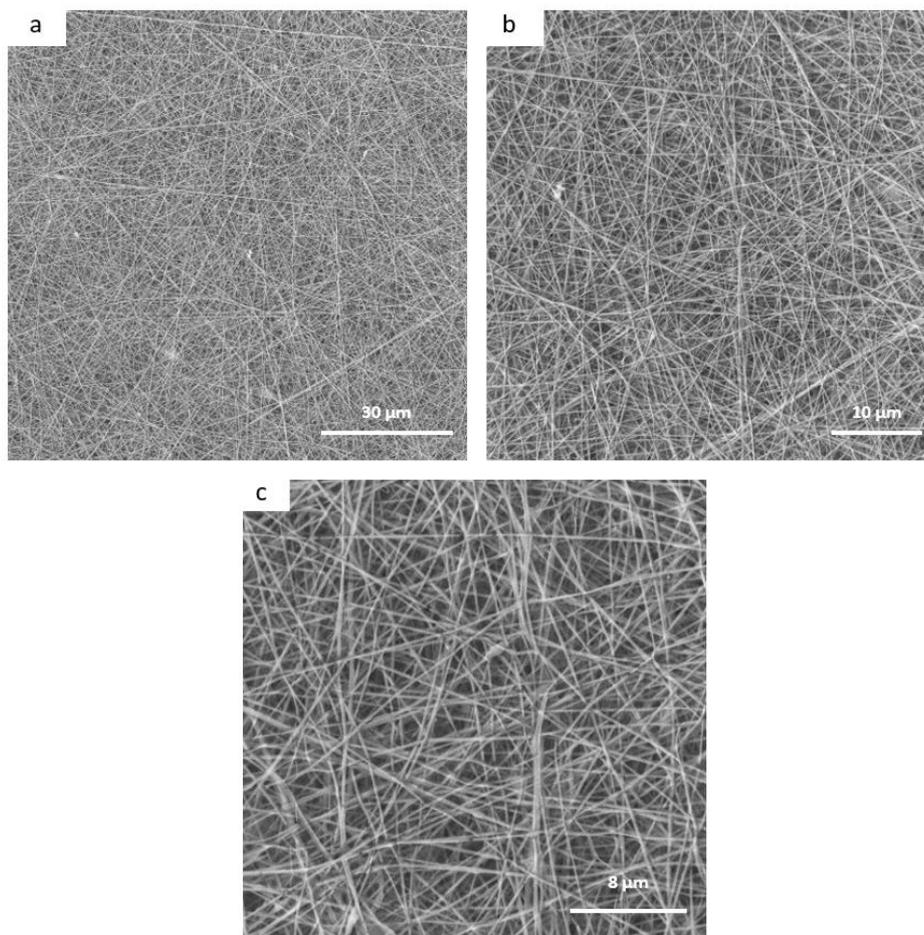


Figura 23 Immagini SEM della membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_T2h a vari ingrandimenti: a) 2500x; b) 5000x; c)10000x

Lo spessore della membrana è risultato di circa 40 μm . Questa prova, oltre a dare conferma del corretto ottenimento di fibre a partire dalla formulazione impiegata, ha permesso di avere un'idea dello spessore che veniva ottenuto in un determinato arco di tempo di elettrofilatura. Ricercando, per l'applicazione finale, uno spessore più elevato, si è svolta un'ulteriore prova, con le medesime caratteristiche delle precedenti, ma in cui è stato aumentato ulteriormente il tempo di elettrofilatura.

La soluzione 20% PEO-LIG è stata nuovamente preparata ed elettrofilata ad una temperatura di 23°C ed a un'umidità relativa del 23 % (condizioni in camera). Rispetto alle soluzioni precedenti, si è scelto di condurre la prova aumentando la portata a 400 $\mu\text{l/h}$ (previa stabilizzazione dei parametri), in modo tale da ottenere una membrana molto più spessa della precedente, ma in un tempo non eccessivamente prolungato, ovvero 3h. La distanza ago-collettore e la tensione applicata sono stati rispettivamente 15 cm e 20kV (20%PEO-LIG_T3h). La caratterizzazione morfologia effettuata tramite SEM è riportata in Figura 24:

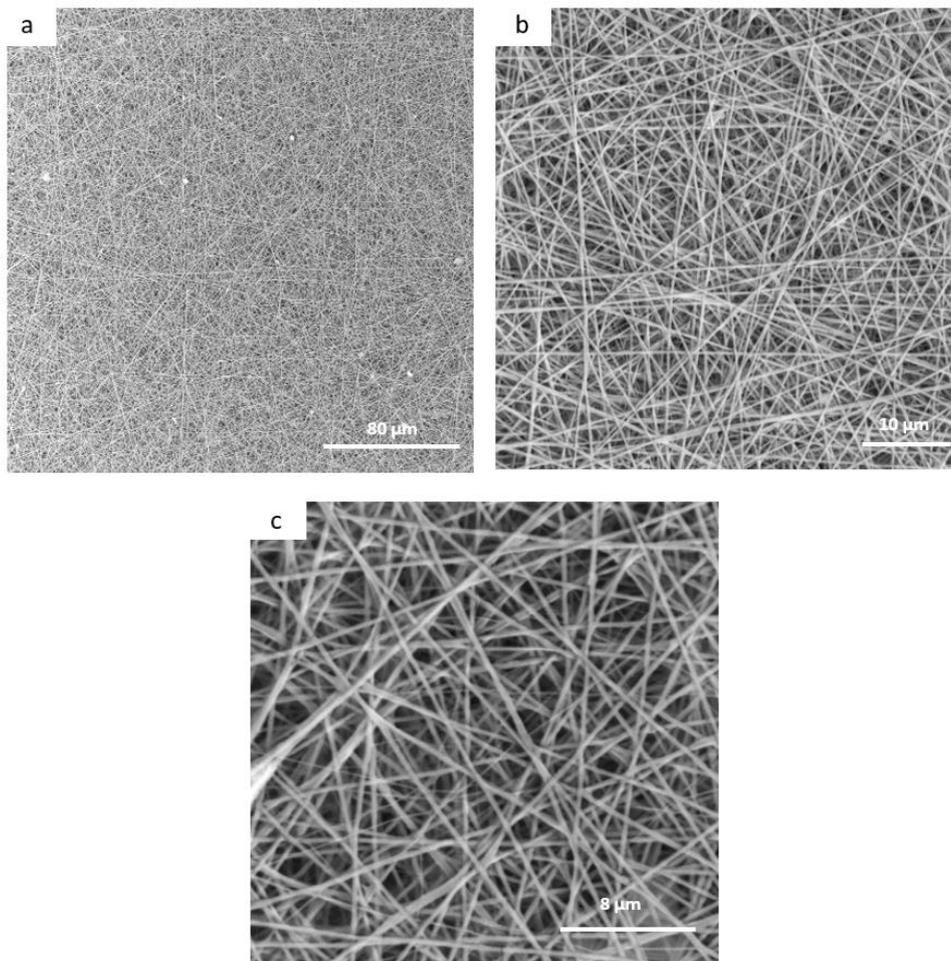


Figura 24 Immagini SEM della membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_T3h a vari ingrandimenti: a) 1000x; b) 5000x; c) 10000x

La membrana ottenuta ha presentato una distribuzione dello spessore del diametro delle fibre molto più uniforme rispetto a 20%PEO-LIG_T2h. Lo spessore finale della membrana è risultato essere di circa 257 μm (Figura 25) ed è stato riscontrato come la membrana si staccasse facilmente dal foglio di alluminio su cui è stata depositata (Figura 25).

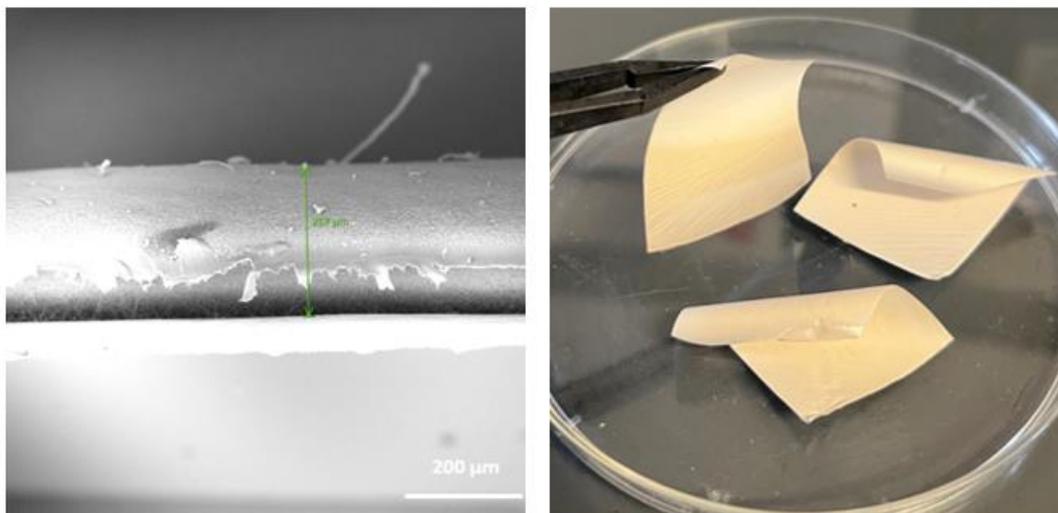


Figura 25 Membrana 20%PEO-LIG_T3h, a sinistra: misurazione dello spessore a 295x tramite SEM; a destra: campioni di 20%PEO-LIG_T3h staccati dal foglio di alluminio

In conclusione, la formulazione 20%PEO-LIG ha permesso di ottenere una membrana elettrofilata con buone caratteristiche dal punto di vista morfologico; un tempo di lavoro di circa 3h è risultato sufficiente per l'ottenimento di una membrana con spessore adeguato all'utilizzo come separatore in celle elettrochimiche (20%PEO-LIG_T3h). Questo risultato ha permesso di confermare come si possa ottenere una membrana elettrofilata ottimizzata, dal punto di vista morfologico, impiegando una soluzione a base acquosa.

A seguito dell'ottimizzazione dei parametri di elettrofilatura della membrana, sono state svolte prove di solubilità, in modo tale da verificare la resistenza della membrana a seguito dell'immersione in elettrolita liquido organico, prima di essere impiegata come elettrolita solido in batterie a base di litio. La solubilità della membrana è stata verificata per immersione in due diversi solventi tipicamente utilizzati per le soluzioni elettrolitiche: dimetilcarbonato (DMC), impiegato nella maggior parte delle batterie commerciali, e un liquido ionico (EMI-FSI), solvente sempre di più argo impiego in dispositivi grazie alle caratteristiche di bassa tensione di vapore e non infiammabilità.

In Figura 26 sono riportate le immagini delle membrane tal quali e delle loro caratteristiche a seguito dell'immersione nei due solventi.



Figura 26 Membrane prima dell'immersione in solvente (a sinistra), dopo l'immersione in DMC (in centro), e dopo l'immersione in EMI-FSI (a destra)

Come si vede chiaramente dalle immagini, la membrana immersa nel liquido ionico si è completamente dissolta, mentre quella immersa in DMC ha perso consistenza formando una sorta di gel viscoso. Di conseguenza, si è scartato l'impiego di elettroliti a base di liquido ionico, mentre sono stati comunque condotti alcuni test elettrochimici con la membrana immersa in elettrolita a base di solvente organico, aggiungendo uno spaziatore rigido di PET fra gli elettrodi per evitarne il contatto diretto ed il conseguente corto circuito del dispositivo.

3.1.1 Test elettrochimici con membrana elettrofilata 20%PEO-LIG_T3h

In questa sezione si riportano i risultati ottenuti assemblando le membrane elettrofilate in celle di test su scala da laboratorio al fine di valutarne le prestazioni elettrochimiche come separatori elettrolitici. Le celle elettrochimiche sono state sottoposte a misure di ciclovoltammetria e di spettroscopia di impedenza.

La prima prova è stata effettuata su una membrana (20%PEO-LIG_T3h) trattata in vuoto ad una temperatura di 50°C per circa 24h prima dell'uso. Dopo trattamento, la membrana è stata impiegata in cella elettrochimica è stata assemblata in atmosfera inerte operando all'interno di una glove-box. La cella aveva la seguente configurazione: Li metallico come anodo, membrana impregnata di elettrolita LP30 come elettrolita separatore ed un elettrodo a base di LiFePO₄ come catodo. In particolare, il catodo si presentava come un disco di 18 mm di diametro dal peso complessivo di 18.8 mg, era costituito da uno strato sottile contenente la materia attiva (70 % di LiFePO₄, per un loading totale di materia attiva di 5.81 mg), carbone (20%, per migliorare la conduzione elettrica) e un binder polimerico (10% di PVDF, per dare coesione meccanica), steso sopra un foglio di alluminio (5.5 mg/cm²) usato come collettore di corrente.

Batterie con Li metallico e LiFePO₄ come catodo costituiscono un sistema ampiamente studiato in letteratura, in presenza di diversi elettroliti e sotto diverse condizioni operative[46]. La Figura 27 mostra il profilo CV riportato in letteratura al variare del loading di LiFePO₄ nell'elettrodo [41].

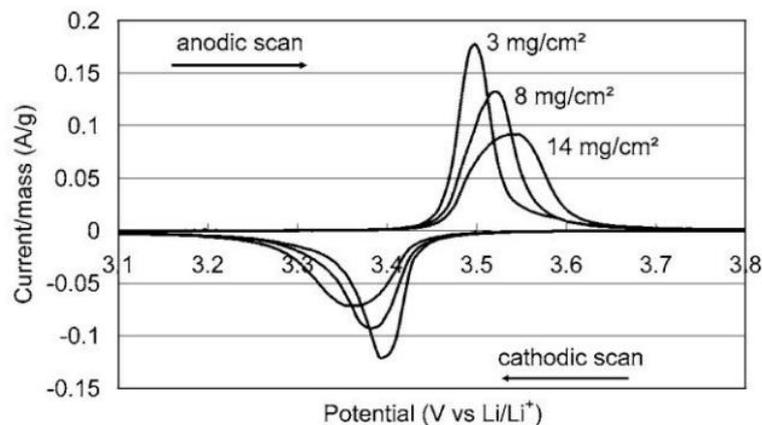


Figura 27 Profili CV di LiFeO₄ al variare dello spessore dell'elettrodo

La cella elettrochimica assemblata nel corso di questo lavoro ha tuttavia evidenziato una ciclovoltammetria (CV), come riportato in Figura 28, con un andamento molto diverso da quello atteso, con alti valori di corrente in corrispondenza di potenziali superiori a 3.5 V.

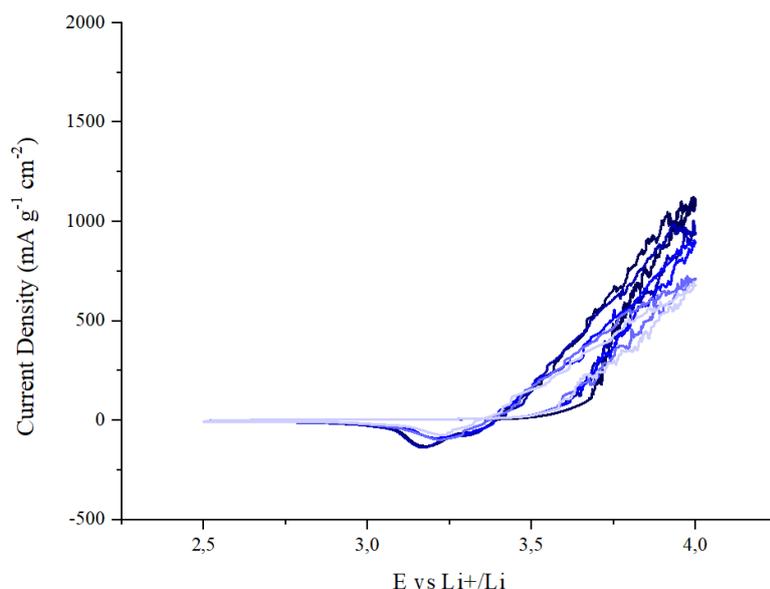


Figura 28 Ciclovoltammetria della cella con membrana 20%PEO-LIG_T3h, dal primo ciclo in blu scuro al quarto ciclo in azzurro chiaro

Sono stati ricercati in letteratura dei grafici che riportassero un andamento analogo, al fine di ricercarne la causa. Si è riscontrata una certa similarità con un profilo riportato in uno studio [47] in cui è stato valutato l'effetto della presenza di acqua sui profili di corrente. Nel caso dello studio [47] le CV (Figura 29) erano state registrate per alluminio lucidato meccanicamente a temperatura ambiente in 1M LiCl 0.4 /EC-DMC con l'aggiunta di 500 ppm di H₂O ed una velocità di scansione di 5 mV/s.

Di conseguenza, è stato constatato che le curve che mostravano una forte degradazione possono essere correlate alla presenza importante di acqua all'interno della membrana.

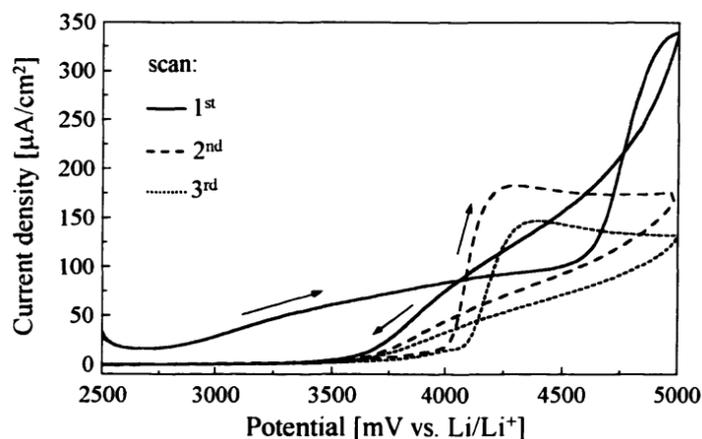


Figura 29 Misurazioni di CV per alluminio lucidato meccanicamente a temperatura ambiente in 1M LiCl 0.4 /EC-DMC con l'aggiunta di 500 ppm di H₂O ed una velocità di scansione = 5 mV/s

La presenza di tracce di acqua è fortemente deleteria per le batterie a base di metallico, in quanto quest'ultimo reagisce violentemente con l'acqua liberando idrogeno (altamente infiammabile) e idrossido di litio (corrosivo). Inoltre, una ricerca riportata in letteratura [48] ha studiato l'effetto deleterio di eccessiva umidità in fase di produzione di batterie agli ioni di litio. A tal proposito, Xiao Han et al. hanno volontariamente contaminato con acqua l'elettrolita LP30, in una cella con catodo di LiFePO_4 e anodo di grafite. Hanno così osservato che anche il sale di litio LiPF_6 si deteriora in presenza di acqua quando sottoposto a una certa corrente elettrica, risultando nella formazione di LiF , POF_3 e HF . LiF si deposita sugli elettrodi ostacolando la reazione di inserzione e deinserzione degli ioni Li^+ ed aumentando la resistenza al trasferimento di carica. HF è altamente corrosivo e, nel caso di fuoriuscite, potrebbe portare alla formazione di gas velenosi.

In Figura 30 viene riportata la misura di spettroscopia di impedenza della cella. La curva nera rappresenta l'impedenza prima della ciclovoltammetria: ad alte frequenze il grafico ha la forma di un ampio semicerchio, risultante dalla resistenza al trasferimento di carica fra l'elettrolita e l'elettrodo (circa 650 Ω); questo valore relativamente elevato è indice del fatto che il materiale attivo dell'elettrodo non sia stato ancora attivato. A basse frequenze, invece, il grafico presenta un andamento quasi lineare dato dalla diffusione degli Li^+ nell'elettrodo di LiFePO_4 . La curva rossa, che rappresenta l'impedenza dopo la ciclazione, è risultata molto più piccola di quella nera, rivelando così come la resistenza complessiva del sistema sia diminuita; questo è in parte dovuto all'attivazione dell'elettrodo a seguito dell'inserzione/deinserzione degli ioni di litio, ma anche probabilmente alla presenza di prodotti di degradazione che favoriscono la conduzione all'interfaccia.

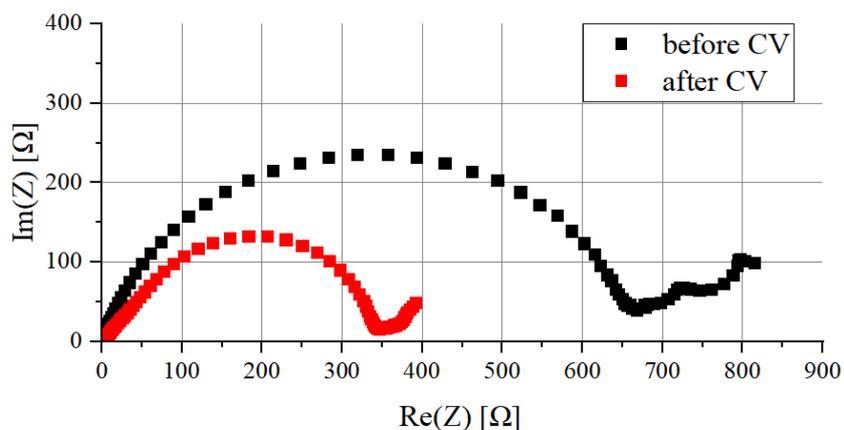


Figura 30 Misura di spettroscopia di impedenza (plot di Nyquist) della cella con membrana 20%PEO-LIG_T3h

Al fine di risolvere il problema della presenza dell'acqua all'interno della membrana si è scelto di trattare il campione (20%PEO-LIG_T3h) tramite **liofilizzazione**, un particolare

metodo di essiccazione (detto anche crioessiccazione) in cui il materiale da essiccare viene prima congelato e poi sottoposto ad evacuazione in vuoto per facilitare la rimozione dell'acqua dalla fase solida (sublimazione) [49]. In questo caso si è impiegata una temperatura di -20°C e un vuoto di 0.1 mbar. In seguito a questo trattamento, la membrana è stata trattata in vuoto ad una temperatura di 50°C per 24 h; a seguire, si è eseguita la medesima procedura in glove box per assemblare un'altra cella al litio avente le medesime caratteristiche descritte in precedenza.

In Figura 31 è riportata la ciclovoltammetria della cella, dove si può riscontrare come, nonostante un leggero miglioramento, la liofilizzazione e il trattamento in vuoto non abbiano dato l'effetto desiderato: ad alti potenziali sono ancora presenti i segnali precedentemente assegnati a processi di degradazione della cella dovuti alla presenza di acqua. È però importante notare come l'intensità di tali segnali diminuisca ad ogni ciclo e che dopo i primi cicli è possibile intravedere il profilo atteso, caratteristico del LiFePO_4 sia in ossidazione (anodica) che in riduzione (catodica), come riportato in Figura 27. Ciò probabilmente è dovuto al fatto che la quantità d'acqua nel materiale è effettivamente diminuita in seguito al trattamento di liofilizzazione e che quindi, una volta che questa è stata consumata nelle reazioni elettrochimiche di degradazione che avvengono nel corso dei primi cicli, la batteria può funzionare, seppure con efficienza inferiore rispetto al valore teorico calcolabile sulla base della quantità di materiale attivo presente.

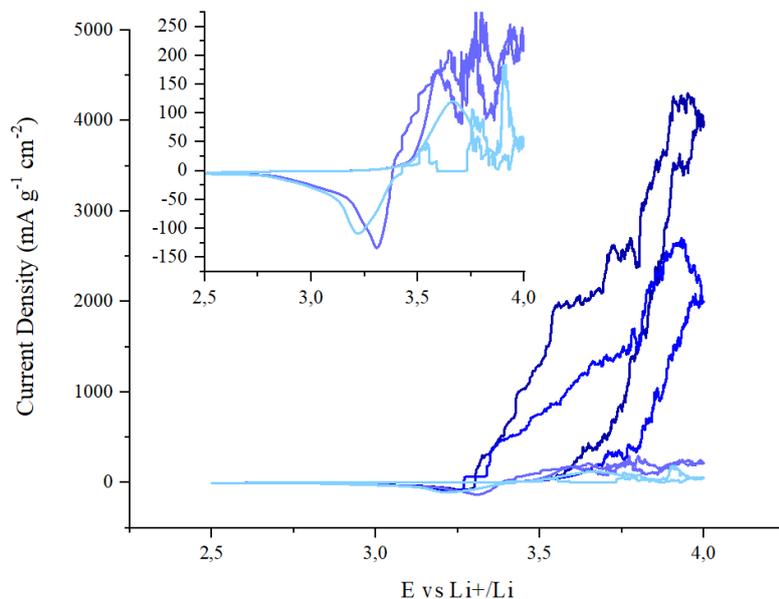


Figura 31-Ciclovoltammetria della cella con campione 20%PEO-LIG_T3h liofilizzato, dal primo ciclo in blu scuro al quarto ciclo in azzurro chiaro

Anche in questo caso l'impedenza del sistema è stata misurata prima e dopo la ciclovoltammetria, con un risultato analogo a quello riportato e commentato in Figura 30. I

risultati ottenuti in questa prima parte del lavoro sperimentale hanno evidenziato la difficoltà ad ottenere membrane elettrofilate stabili e performanti partendo da miscele a base acquosa.

3.2 Elettrofilatura e caratterizzazione di diverse formulazioni a base di solvente organico

Sulla base dei risultati ottenuti con le membrane elettrofilate preparate in sovente acquoso e relativi problemi legati ai residui di acqua presenti anche a seguito della liofilizzazione, risultanti nel degrado in cella elettrochimica, si è deciso di spostarsi verso l'utilizzo di un solvente organico. A tal proposito, come primo solvente da testare è scelto l'acetone, uno fra i solventi più usati, ragionevolmente non tossico e con un'alta volatilità. In letteratura si è riscontrato come l'acetone sia un solvente adatto per l'elettrofilatura e per questo motivo sia sempre più utilizzato per la preparazione di soluzioni polimeriche [43].

Come punto di partenza, per la preparazione della prima soluzione a base di acetone come solvente, è stato impiegato il 20% m/v di polimero, con rapporto 9:1 di PEO e lignina (20%PEO-LIG in AC). Tuttavia, è stato subito evidente come i due polimeri non siano entrambi solubili in acetone, rimanendo segregati in due fasi distinte, come mostrato in Figura 32: la lignina è risultata perfettamente disciolta (la soluzione risultava di color marrone), mentre i grani di PEO sono rimasti completamente insolubili.

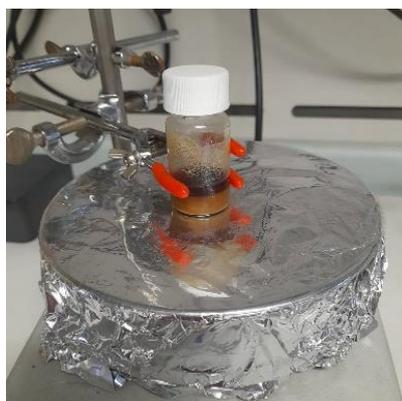


Figura 32 20%PEO-LIG in AC

In risposta a ciò, è stato valutato l'impiego di altri solventi organici. In diversi studi sull'elettrofilatura della lignina viene riportato l'impiego di dimetilformammide (DMF) [50] come solvente; tuttavia, il DMF è stato subito scartato in quanto lo scopo di questo lavoro è quello di evitare l'impiego di composti eccessivamente tossici e dannosi per l'ambiente e per la salute. Julien Roman et al. [51] hanno sperimentato un approccio alternativo fabbricando

delle nanofibre tramite l'elettrofilatura di lignina e alcol polivinilico (PVA) entrambi disciolti in dimetilsolfossido (DMSO). Si è scelto, dunque, di sperimentare l'impiego di DMSO, un solvente più comune e meno tossico del DMF. Tuttavia, il DMSO presenta una temperatura di congelamento relativamente alta, 18.5 °C, ovvero è un solido a temperatura ambiente e questo avrebbe potuto comportare un problema nell'elettrofilatura della membrana, non potendo avere uno stretto controllo sul mantenimento di una determinata temperatura all'interno della camera.

Si è scelto di preparare, assieme alla soluzione contenente solo DMSO, un'altra soluzione in cui è stato aggiunto dell'acetone, come riportato anche da Inam Khan et al. [52] in uno studio in cui hanno impiegato come solvente una miscela di acetone e DMSO. Di conseguenza, sono state preparate due soluzioni con la medesima procedura, entrambe contenenti il 20% m/v di polimero, con rapporto 9:1 di PEO: lignina. In particolare, una soluzione conteneva come solvente unicamente DMSO (20%PEO-LIG in DMSO) mentre l'altra soluzione conteneva DMSO e acetone in un rapporto DMSO: Acetone = 70:30 (20% PEO-LIG in DMSO-AC). Prima di procedere all'elettrofilatura, sono state effettuate delle misurazioni reologiche, tramite un reometro rotazionale, per valutare la soluzione con caratteristiche più opportune per l'elettrofilatura.

3.2.1 Test reologici

I test reologici sono stati effettuati per individuare l'effetto dell'aggiunta di acetone sulla viscosità della soluzione da elettrofilare a diverse temperature di processo. In particolare, si sono svolte rampe di temperatura per i campioni 20%PEO-LIG in DMSO e 20%PEO-LIG in DMSO/AC. In Figura 33 sono riportate le curve che mostrano l'andamento del modulo complesso delle due formulazioni con la temperatura, espresso come modulo conservativo (G') e modulo viscoso (G'').

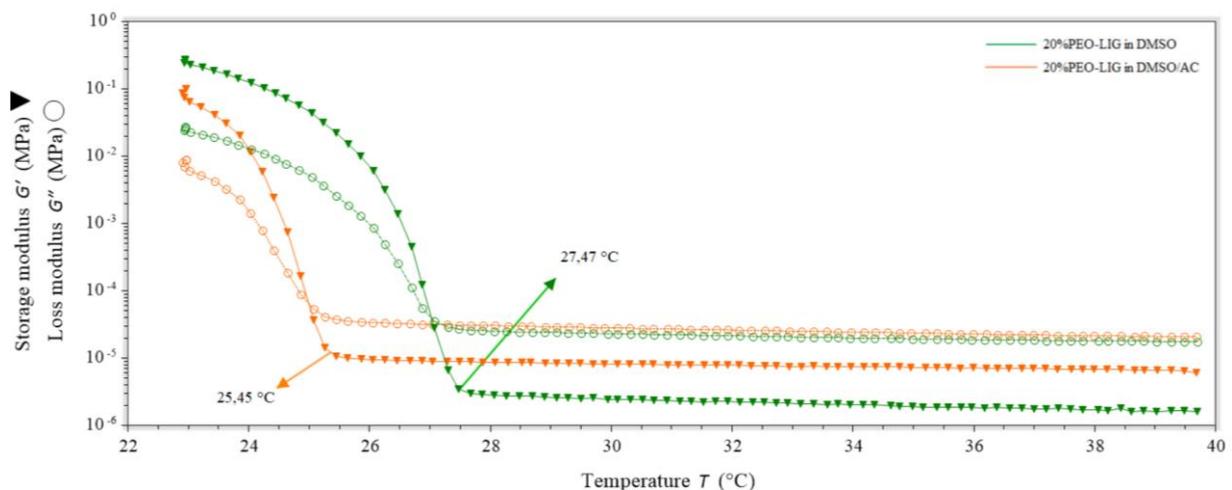


Figura 33 Rampe di temperatura delle due soluzioni. In verde 20%PEO-LIG in DMSO e in arancio 20%PEO-LIG in DMSO/AC. G' linea continua, G'' linea tratteggiata

Il punto di incrocio delle due curve G' e G'' rappresenta il punto di transizione dalla fase liquida alla fase solida del sistema, e identifica quindi il limite inferiore di temperatura oltre al quale il sistema non risulta più processabile tramite elettrofilatura. L'aggiunta di acetone nel sistema ha consentito di aumentare il range di processabilità della soluzione; infatti, oltre ad aver abbassato la viscosità della soluzione, si è potuto riscontrare come la transizione di fase avvenga ad una temperatura minore, ovvero 25,4 °C (come evidenziato del grafico) rispetto ai 27,4 °C del campione 20%PEO-LIG in DMSO, il che ha permesso di ottenere una soluzione processabile ad una temperatura inferiore.

A seguito delle valutazioni reologiche, si è scelta la soluzione 20%PEG-LIG in DMSO/AC, che è stata elettrofilata per circa 3h in modo tale da ottenere una membrana sufficientemente spessa per l'applicazione desiderata, a seguito anche delle considerazioni effettuate nel paragrafo 3.1. Per la prova è stata mantenuta una temperatura di 25,9°C ed un'umidità del 33 %, impiegando, previa stabilizzazione del getto, una portata di 200 $\mu\text{l/h}$, una tensione di 15kV ed una distanza ago-collettore di 15 cm.

Si è così ottenuta una membrana con uno spessore di circa 200 μm , e la relativa analisi SEM, riportata in Figura 34, mostra le immagini del campione.

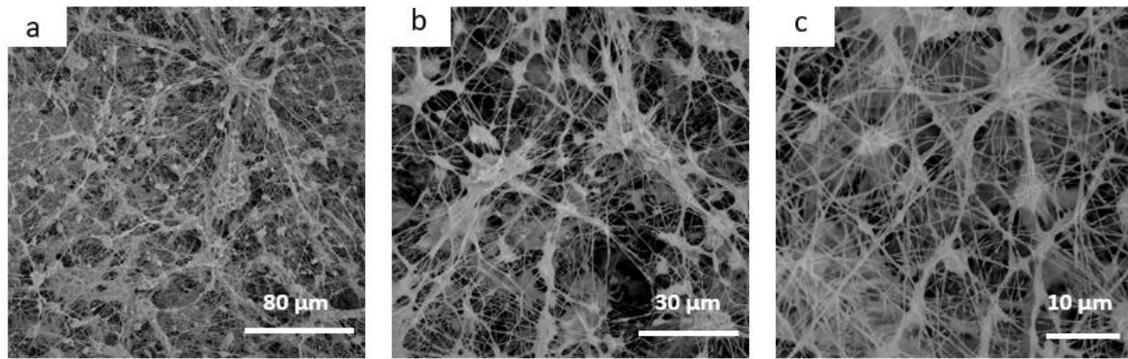


Figura 34 Immagini SEM della membrana ottenuta mediante elettrofilatura di 20%PEO-LIG in DMSO/AC: a) 1000x, b) 2500x, c) 5000x

A differenza della membrana 20%PEO-LIG_T3h, non è stato possibile riscontrare la presenza di fibre uniformi. Il campione presentava diversi difetti, dovuti alla non completa e non omogenea evaporazione del solvente. È stato altresì testato l'aumento della percentuale di polimero all'interno della soluzione, come fatto in precedenza, procedendo alla preparazione di una soluzione al 30% m/v di polimero. La soluzione risultante ha tuttavia mostrato una viscosità troppo elevata per poter essere elettrofilata.

La membrana ottenuta da 20%PEO-LIG in DMSO/AC è stata comunque separata dal foglio di alluminio, tramite applicazione di acetone, e su di essa sono stati effettuati i test elettrochimici.

3.2.2 Test elettrochimici con membrana elettrofilata a partire da solvente organico

In questa sezione, si presentano i risultati ottenuti in cella elettrochimica assemblata con membrana elettrofilata a partire da solvente organico, al fine di valutarne le prestazioni elettrochimiche. Questa, come è stato fatto in precedenza, è stata impiegata come elettrolita separatore e sottoposta a misure di ciclovoltammetria (CV), di spettroscopia d'impedenza e anche a test di ciclazione galvanostatica.

Prima dell'assemblaggio in cella, la membrana (spessore 200 μm) è stata trattata in vuoto ad una temperatura di 50°C per circa 24h. In seguito, la cella elettrochimica è stata assemblata in una cella elettrochimica analogamente a quanto descritto nel paragrafo 3.1.2, operando in atmosfera inerte all'interno di una glove-box.

In questo caso, si è impiegato un catodo di LiFePO_4 sottoforma di disco di 14 mm di diametro e di 1.539 cm^2 di area, con una massa totale di 13.5 mg e una massa di materia attiva di 1.798 mg.

Nella ciclovoltammetria riportata in Figura 35 si può notare come il primo ciclo (in nero) mostri solo il profilo classico del LiFePO_4 , con i due picchi di ossidazione e successiva riduzione ragionevolmente ben definiti, mentre in alcuni cicli intermedi sono presenti dei segnali di degradazione associati a tracce di solvente o instabilità dell'elettrolita; infine l'ultimo ciclo (in verde) presenta nuovamente un profilo analogo a quello del solo LiFePO_4 riportato in Figura 27. Rimane quindi un problema legato alla presenza di solvente residuo a seguito dell'elettrofilatura, che dev'essere adeguatamente risolto.

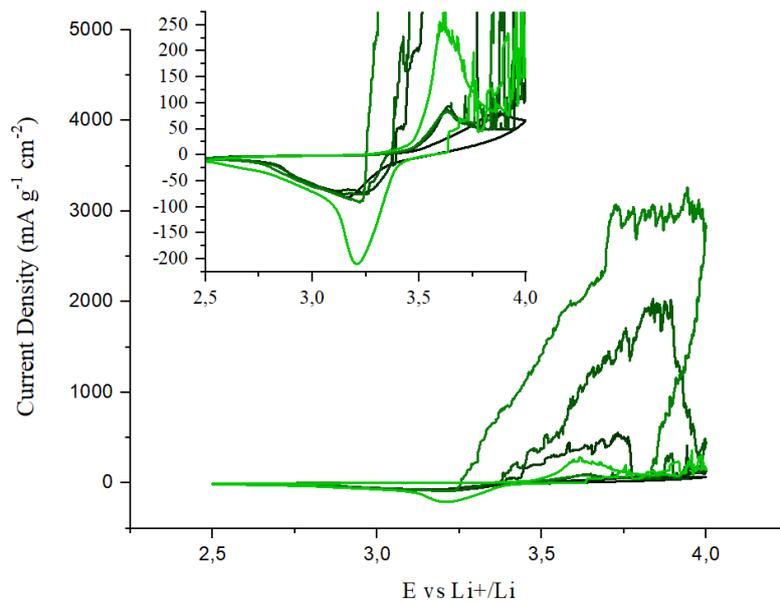
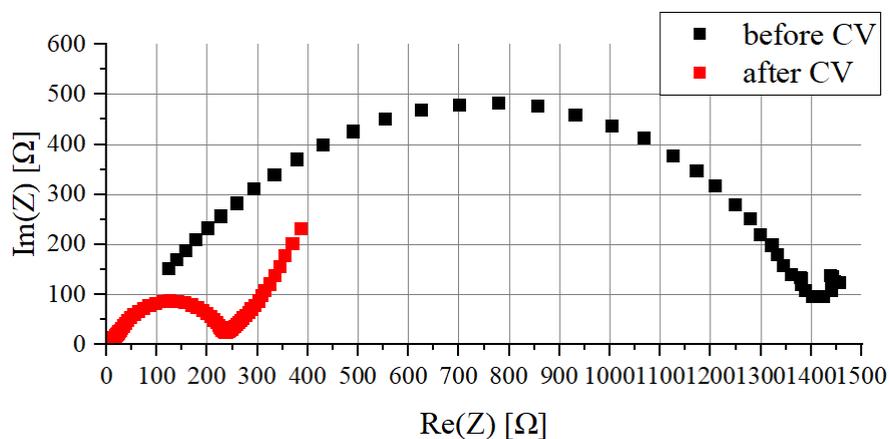


Figura 35 Ciclovoltammetria cella con membrana elettrofilata da 20%PEO-LIG in DMSO/AC, dal primo ciclo in nero al quarto ciclo in verde

Anche in questo caso, come per il campione da solvente acquoso, l'impedenza della cella è stata misurata prima e dopo la ciclovoltammetria. La Figura 36 riporta la misurazione dell'impedenza, dove, in nero è rappresentata la misura prima della CV e in rosso la misura dopo la CV. La curva nera risulta analoga a quella riportata in Figura 30, anche se il valore della resistenza complessiva è leggermente maggiore, indice di un peggiore contatto fra elettrolita ed elettrodo. La curva rossa evidenzia come la resistenza diminuisce a seguito dell'attivazione del materiale (a basse frequenze si vede anche il tratto lineare dovuto alla diffusione degli ioni Li^+ nel catodo, molto più definito rispetto a quanto ottenuto in precedenza). Nel grafico sottostante viene riportato uno zoom per evidenziare come a bassi valori di resistenza (alte frequenze) vi sia un semicerchio aggiuntivo (Figura 36), parzialmente sovrapposto al precedente, e questo può essere indicativo della formazione del classico strato di SEI (Solid Electrolyte Interface).



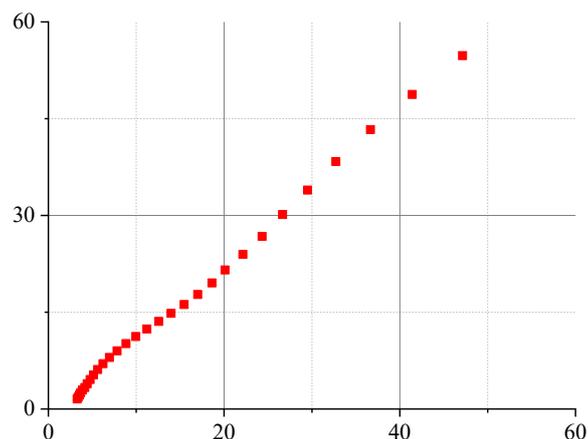


Figura 36 In alto: misurazioni di impedenza della cella assemblata con membrana elettrofilata preparata con solvente organico; in basso: ingrandimento in cui si può vedere il semicerchio aggiuntivo a bassi valori di resistenza (alte frequenze)

Dal momento che la caratterizzazione elettrochimica di questa cella ha dato risultati ragionevolmente in linea con le attese, si è scelto di effettuare sulla stessa cella un test di ciclazione galvanostatica, in modo da simulare l'utilizzo reale in batteria attraverso cicli consecutivi di carica e scarica a corrente costante. L'andamento dell'esperimento è riportato in Figura 37: in blu la corrente impostata e in arancione la conseguente variazione di potenziale nella cella, entro i limiti di lavoro specifici del sistema (2.5-4 V vs Li^+/Li). In generale, una corrente positiva porta alla carica del sistema, con conseguente deinserzione degli ioni litio dalla struttura del LiFePO_4 e deposizione sul controelettrodo di litio metallico, mentre una corrente porta alla scarica del sistema e conseguente ossidazione del litio metallico a ioni di litio e loro re-inserzione nella struttura del catodo. Ad ogni ciclo lo strumento registra il relativo profilo con classico plateau in carica e scarica, da cui si ricava la quantità di carica immagazzinata reversibilmente.

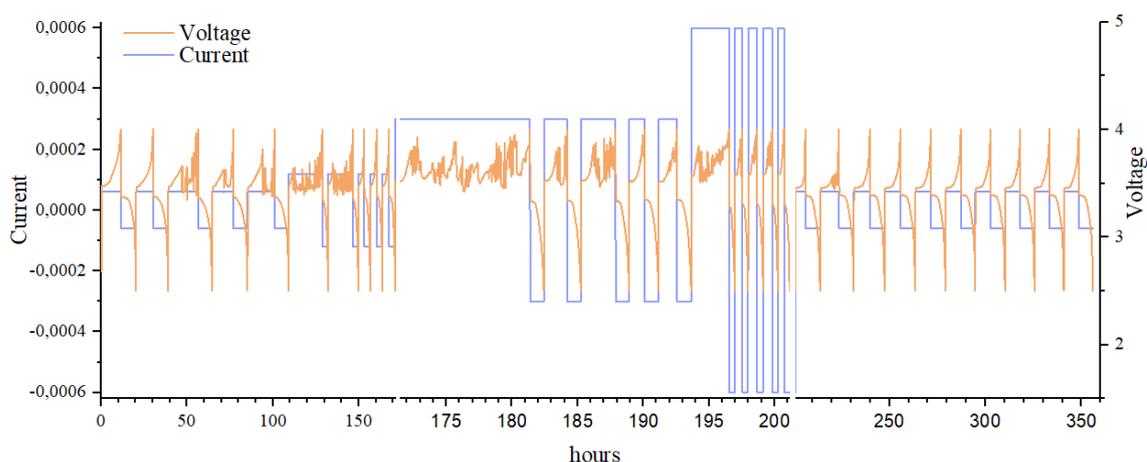


Figura 37 Test di ciclazione galvanostatica in cella su scala da laboratorio $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$

Come è possibile osservare in Figura 37 la variazione di potenziale (entro i limiti stabiliti) presenta due cicli iniziali con profilo a plateau classico del LiFePO_4 ben definiti, a cui seguono alcuni cicli molto poco definiti, con valori di potenziale molto poco stabili soprattutto in carica, indice del fatto che avvengono reazioni secondarie quali la degradazione dell'elettrolita e la disgregazione e la riformazione dello strato di SEI con conseguente possibile formazione di dendriti di litio. E' altresì possibile notare come dopo oltre 200 ore di funzionamento, i profili tendono nuovamente a risultare omogenei e ben definiti, indice del fatto che la cella a seguito dell'attivazione e cessazione delle reazioni secondarie mostri un comportamento stabile e delle buone prestazioni.

Nel secondo grafico (Figura 38), riferito sempre al test di ciclazione galvanostatica, sono riportati i valori della capacità della cella accumulata in fase di carica (in rosso), della capacità rilasciata in fase di scarica (in blu), e dell'efficienza Coulombica complessiva (in verde).

Dal grafico è possibile valutare come a basse correnti la capacità sia più elevata (circa 150 mAh/g, valore prossimo alla capacità specifica pratica di 160 mAh/g del LiFePO_4 commerciale usato in questo lavoro); alcuni punti in rosso escono dal trend e questi sono correlati alla corrente elettrica che è stata consumata in reazioni secondarie, ciò non è indice di un'alta carica accumulata, bensì di una perdita di corrente e, infatti, a ciò corrisponde un'efficienza Coulombica bassa. Passando progressivamente da basse verso alte correnti, la capacità tende a diminuire leggermente, in linea con l'aumento di resistenza interna all'aumentare della corrente. In conclusione, si è rilevata una capacità specifica di circa 75 mAh/g a corrente elevata di 1C, mentre nella seconda parte del test, ovvero quando la cella è stata riportata a bassi valori di corrente imposta di C/10, la batteria ha mostrato un buon recupero di capacità, attestandosi a circa 130 mAh/g, il che dimostra una buona prestazione complessiva e ottima stabilità fino al 30° ciclo (efficienza del 95%).

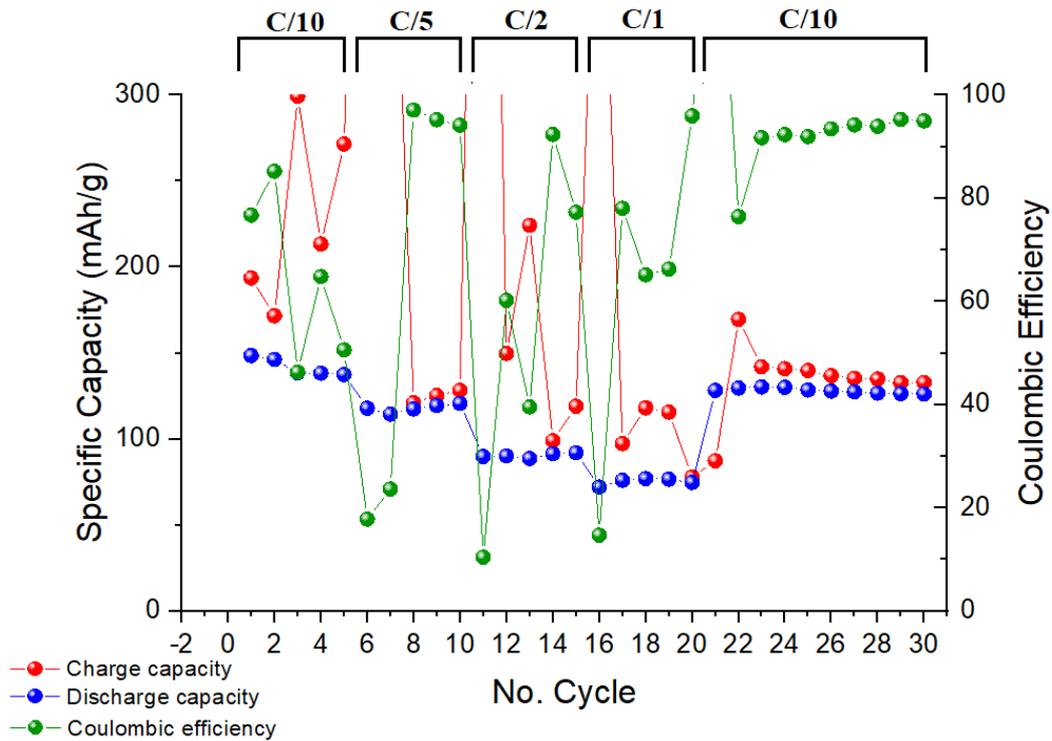


Figura 38 Test di ciclazione galvanostatica, rappresentazione dell'efficienza e della capacità specifica con il numero dei cicli

In generale, un'efficienza del 95% non è ancora sufficiente in quanto questo valore si traduce in una perdita rilevante di ioni litio liberi di fluire fra gli elettrodi ad ogni ciclo; tuttavia, i risultati ottenuti soprattutto dopo il ventesimo ciclo, ovvero quando la cella si è opportunamente stabilizzata, dimostrano le potenzialità del sistema preparato in questo lavoro di tesi e la sua possibile implementazione, previa opportuna ottimizzazione, in dispositivi pratici di accumulo elettrochimico dell'energia, aprendo altresì la strada a studi ulteriori atti a migliorarne le caratteristiche, le prestazioni e la stabilità operativa.

3.3 Foto-reticolazione

Come possibile approccio per superare il problema della perdita di consistenza strutturale delle membrane a seguito di impregnazione con l'elettrolita liquido, si è effettuato un tentativo di foto-reticolazione, in cui vengono formati dei legami covalenti fra le catene polimeriche, che ne aumentano la proprietà meccaniche impedendone la degradazione strutturale e dissoluzione in solvente; questo processo avviene per via radicalica, grazie ad un iniziatore che viene attivato per irraggiamento tramite luce ultravioletta. Come foto-iniziatore si è scelto di impiegare il benzofenone, il cui meccanismo di attivazione procede attraverso l'estrazione radicalica di un idrogeno, ed è particolarmente adatto per la reticolazione (crosslinking) del PEO.

Si è quindi preparata una formulazione analoga alle precedenti (20% m/v, 9:1 PEO: lignina, 70:30 DMSO: acetone), ma con l'aggiunta del foto-iniziatore, in quantità del 4% rispetto alla quantità di polimero (20%PEO-LIG+4%BF in DMSO/AC).

Il campione 20%PEO-LIG+4%BF in DMSO/AC è stato elettrofilato con un tempo di circa 3h, ad una portata di 300 $\mu\text{l/h}$, una tensione di 20kV ed una distanza ago-collettore pari a 15 cm. Le condizioni in camera sono state mantenute costanti, con temperatura e ad umidità rispettivamente pari a 28.7°C e 38 %.

Tramite SEM (Figura 39) sono state acquisite le immagini a diversi ingrandimenti. Come nel caso descritto nel paragrafo 3.2, l'elettrofilatura di questa soluzione, pur presentando accenni di fibre, non ha permesso di produrre i filamenti attesi.

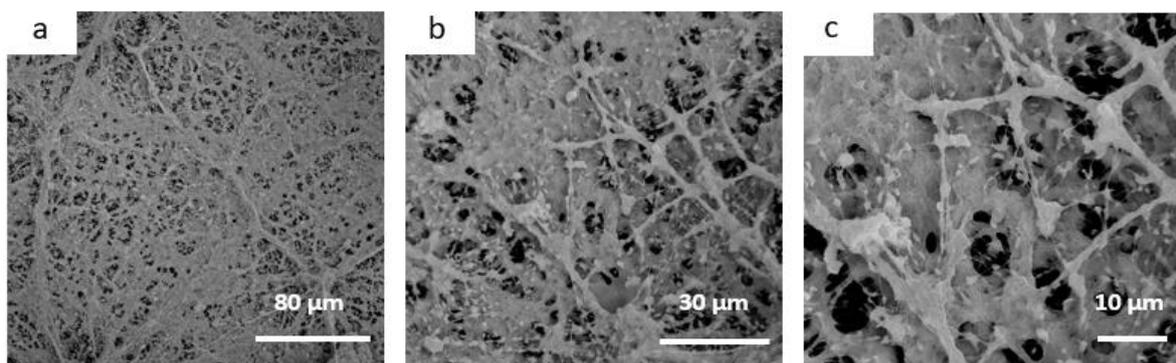


Figura 39 Immagini SEM di membrana elettrofilata a partire da 20%PEO-LIG+4%BF in DMSO/AC a vari ingrandimenti: a) 1000x, b) 2500x, c) 5000x

La membrana è stata reticolata sotto irraggiamento con una lampada a vapori di mercurio con una potenza pari a 40 mW/cm^2 per circa 30 secondi. Sono poi state effettuate delle prove di immersione in acqua e si è riscontrata la mancata reticolazione.

Al fine di capire le cause della mancata reticolazione, sono stati svolti dei test su soluzioni non elettrofilate, stese su vetrini da orologio e poi irraggiate; in questo caso, in seguito ad irraggiamento, si riesce ad ottenere effettivamente una membrana solida e con buone caratteristiche meccaniche.

Inizialmente è stata testata la reticolazione della membrana ottenuta a partire da 20%PEO-LIG+4%BF in DMSO/AC (la medesima che era stata impiegata per l'elettrofilatura) ma la prova di immersione in acqua, come si può notare in Figura 40, ha dato un esito negativo.



Figura 40 Valutazione della reticolazione della membrana ottenuta a partire da 20%PEO-LIG+4%BF in DMSO/AC

Un'ulteriore prova è stata allora svolta su una soluzione priva di lignina. In questo caso, la membrana ottenuta ha resistito alla prova di immersione in acqua, dimostrando così che nella soluzione contenente unicamente PEO la reticolazione abbia effettivamente avuto successo (Figura 41) e che l'ostacolo per la reticolazione della membrana elettrofilata fosse la presenza della lignina.



Figura 41 Prova di reticolazione della membrana ottenuta partendo da una soluzione contenente solo PEO

L'estrema complessità della lignina e la sua struttura altamente aromatica, reticolata, ramificata e rigida rendono la comprensione della sua reattività piuttosto problematica. In generale, la lignina ha proprietà di assorbimento dei raggi UV che accompagnano la formazione di radicali liberi causata dalla foto-ossidazione e da una successiva reazione di scissione a catena dei suoi gruppi funzionali cromofori, come quelli fenolici [53]. Questo rende il suo impiego problematico quando si vogliono reticolare membrane polimeriche tramite irraggiamento ultravioletto, consigliando preferenzialmente l'impiego della reticolazione termoindotta, che è però al di là dello scopo del presente lavoro di tesi.

3.4 Caratterizzazione ed elettrofilatura di una soluzione con solvente organico e sale

In ultima analisi, si è testata un'alternativa che portasse all'impiego della membrana nella sua forma solida all'interno della cella elettrochimica, senza reticolazione e successiva immersione in elettrolita liquido per garantirne la conduzione ionica. Si è quindi introdotto il sale di litio (Li-TFSI) direttamente nella formulazione, in modo da elettrofilare direttamente una membrana che non necessitasse di attivazione con elettrolita liquido, ma che fosse già in grado di condurre gli ioni fungendo allo stesso tempo da elettrolita e da separatore. A partire dalla formulazione impiegata in 20%PEO-LIG in DMSO/AC, è stato aggiunto Li-TFSI in rapporto 10:1 PEO:sale (20%PEO-LIG-Li_TFSI in DMSO/AC). La successiva elettrofilatura della membrana è stata svolta ad una temperatura di 26.1°C e un'umidità del 17 %. Il tempo operativo è stato mantenuto il medesimo (3h), così come la distanza ago-collettore, ovvero i medesimi valori impiegati per 20%PEO-LIG in DMSO/AC, mentre la portata, previa stabilizzazione del getto, è stata mantenuta ad un valore di 400 $\mu\text{l/h}$. In Figura 42, vengono riportate le immagini SEM della membrana così ottenuta. Anche in questo caso si è riscontrata una disomogeneità della membrana ottenuta, con limitata presenza di fibre al suo interno, non ottimale come nel caso del sistema ottenuto in formulazione acquosa; oltretutto, durante l'elettrofilatura si è evidenziata la formazione di evidenti accumuli, con il materiale che non si è distribuito uniformemente sul collettore, indice del fatto che un'ulteriore ottimizzazione di questa formulazione è necessaria prima di poter procedere alla sua caratterizzazione e successiva applicazione in cella elettrochimica.

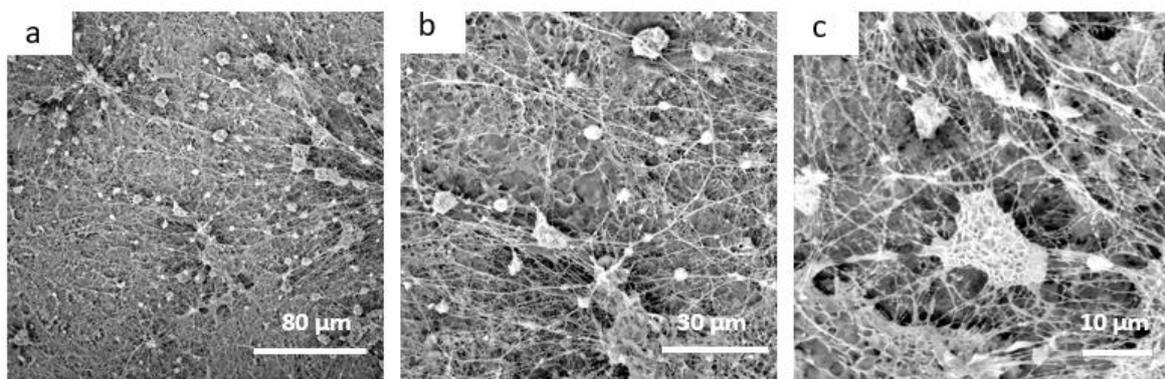


Figura 42 Immagini SEM della membrana ottenuta da 20%PEO-LIG-Li_TFSI in DMSO/AC a vari ingrandimenti: a) 1000x; b) 2500x; c) 5000x

4. Conclusioni e sviluppi futuri

Sulla base dei risultati presentati in questo lavoro di tesi, la prima e più importante conclusione che si può trarre è che, sviluppando un'opportuna formulazione combinando PEO e lignina Kraft (polimeri abbondanti, altamente sostenibili e con buona compatibilità reciproca), ed utilizzando acqua come solvente, è stato possibile ottenere una membrana elettrofilata, perfettamente ottimizzata dal punto di vista morfologico e con ottime proprietà meccaniche. Come aspetto negativo, la membrana ottenuta ha presentato problemi di perdita di consistenza a contatto con l'elettrolita e i test elettrochimici hanno mostrato la presenza rilevante di acqua residua nel materiale, che non ha permesso il corretto funzionamento della cella elettrochimica su scala da laboratorio.

Per risolvere questo problema, si è proceduto a sostituire l'acqua come solvente per l'elettrospinning, passando ad una miscela di DMSO e acetone; tale variazione ha comportato conseguentemente una nuova ottimizzazione dell'intero processo di elettrofilatura. La membrana risultante ha presentato la presenza di fibre, tuttavia, non è stato possibile, ottenere una membrana perfettamente omogenea ed ottimizzata dal punto di vista morfologico, come quanto ottenuto tramite formulazioni in solvente acquoso. Le nuove membrane così ottenute, pur continuando a presentare problemi di consistenza strutturale dopo impregnazione, quando sottoposte a ciclazione galvanostatica in cella elettrochimica su scala da laboratorio hanno dimostrato una buona stabilità a seguito di vari cicli di carica-scarica, con una buona stabilità generale a seguito della conclusione dell'attivazione iniziale ed un'efficienza del 95% intorno al 30° ciclo. Al momento, un valore di efficienza del 95% non è considerabile adeguato all'applicazione pratica in un dispositivo di accumulo (batteria) commerciale; tuttavia, lo scopo principale di questa esperienza era dimostrare le potenzialità dei sistemi innovativi in fase di sviluppo ed il loro possibile impiego, previa ottimizzazione, aprendo così la strada a dei potenziali miglioramenti.

Il problema della perdita della consistenza strutturale non è stato risolto, poiché l'impiego di un processo di fotoreticolazione non ha avuto effetti sulla lignina (assorbe i raggi UV inattivando il fotoiniziatore), ma resta una strada percorribile al fine di ottenere membrane che resistano all'impregnazione, impiegando ad esempio processi di reticolazione differenti, quali quello termico. In aggiunta, passare all'elettrofilatura diretta su una soluzione contenente già il sale di litio può rappresentare una valida alternativa alla reticolazione, garantendo la preparazione di una membrana già pronta all'uso in un singolo step (no attivazione tramite elettrolita liquido) e direttamente utilizzabile come elettrolita separatore all'interno della cella

nel suo stato solido. I risultati preliminari ottenuti hanno comunque confermato che l'elettrospinning, tecnica di facile impiego e scalabilità a livello industriale, risulta adatta alla preparazione di membrane polimeriche per potenziale impiego come elettroliti separatori e l'elettrofilatura di una membrana contenente DMSO e acetone, previa corretta ottimizzazione, può rappresentare un'alternativa percorribile per ottenere elettroliti allo stato solido per le batterie a base di litio di nuova generazione, più convenienti, sicure e performanti.

In aggiunta, le membrane sviluppate con solvente acquoso, correttamente ottimizzate, potrebbero essere impiegate in altre applicazioni in cui la presenza di acqua è meno deleteria (come, ad esempio, le batterie allo zinco o i supercapacitori), permettendo così l'impiego e la valorizzazione della lignina. In aggiunta all'ottimizzazione del sistema presentato in questo lavoro, questa potrebbe essere la strada giusta da perseguire per conseguire lo scopo di questo lavoro e portarlo allo step successivo di applicazione pratica in dispositivi reali.

5. Bibliografia

- [1] High Energy Density Lithium Batteries. Edited by Katerina E. Aifantis, Stephen A. Hackney, and R. Vasant Kumar © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32407-1
- [2] Ferrara, C., Ruffo, R., Quartarone, E., & Mustarelli, P. (2021). Circular Economy and the Fate of Lithium Batteries: Second Life and Recycling. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2(10), 2100047. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100047>
- [3] Tarascon, J. M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In *Nature* (Vol. 414, Issue 6861, pp. 359–367). <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [4] P. Yao, et al., Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries, *Frontiers in Chemistry* 7 (2019) 522
- [5] Kadla, J. F., Kubo, S., Venditti, R. A., Gilbert, R. D., Compere, A. L., & Griffith, W. (2002). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. In *Carbon* (Vol. 40).
- [6] Zhu, J., Yan, C., Zhang, X., Yang, C., Jiang, M., & Zhang, X. (2020). A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 76). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100788>
- [7] Li, X., Chen, W., Qian, Q., Huang, H., Chen, Y., Wang, Z., Chen, Q., Yang, J., Li, J., & Mai, Y. W. (2021). Electrospinning-Based Strategies for Battery Materials. In *Advanced Energy Materials* (Vol. 11, Issue 2). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000845>
- [8] How Does Intercalation Work in Batteries? - News about Energy Storage, Batteries, Climate Change and the Environment (upsbatterycenter.com)
- [9] Huang, P., Wang, Q., Li, K., Ping, P., & Sun, J. (2015). The combustion behavior of large scale lithium titanate battery. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep07788>
- [10] Martins, V. L., Neves, H. R., Monje, I. E., Leite, M. M., de OLIVEIRA, P. F. M., Antoniassi, R. M., Chauque, S., Morais, W. G., Melo, E. C., Obana, T. T., Souza, B. L., & Torresi, R. M. (2020). An overview on the development of electrochemical capacitors and batteries – part ii. *Anais Da Academia Brasileira de Ciencias*, 92(2), 1–29. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020200800>
- [11] Poursorkhabi, V., Mohanty, A. K. and Misra, M. (2014), Electrospinning of aqueous lignin/poly(ethylene oxide) complexes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 41260, doi: 10.1002/app.41260
- [12] Fenton, D. E., Parker, J. M., & Wright, P. V. (1973). Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14(11), 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8)
- [13] Porcarelli, L., Gerbaldi, C., Bella, F., & Nair, J. R. (2016). Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep19892>

- [14] Zhao, W., Yi, J., He, P., & Zhou, H. (2019). Solid-State Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Fundamentals, Challenges and Perspectives. In *Electrochemical Energy Reviews* (Vol. 2, Issue 4, pp. 574–605). Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00048-0>
- [15] Xue, Z., He, D., & Xie, X. (2015). Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 3, Issue 38, pp. 19218–19253). Royal Soc
- [16] Xue, Z., He, D., & Xie, X. (2015). Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 3, Issue 38, pp. 19218–19253). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5ta03471j>
- [17] Mindemark, J., Lacey, M. J., Bowden, T., & Brandell, D. (2018). Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes. In *Progress in Polymer Science* (Vol. 81, pp. 114–143). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>
- [18] Upton, B. M., & Kasko, A. M. (2016). Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. In *Chemical Reviews* (Vol. 116, Issue 4, pp. 2275–2306). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>
- [19] Tarasov, D., Leitch, M., & Fatehi, P. (2018). Lignin-carbohydrate complexes: Properties, applications, analyses, and methods of extraction: A review. In *Biotechnology for Biofuels* (Vol. 11, Issue 1). BioMed Central Ltd. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1262-1>
- [20] Bridson, J. H., van de Pas, D. J., & Fernyhough, A. (2013). Succinylation of three different lignins by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(6), 4355–4360. <https://doi.org/10.1002/app.38664>
- [21] Chakar, F. S., & Ragauskas, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 20(2), 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>
- [22] Tang Q, Qian Y, Yang D, Qiu X, Qin Y, Zhou M. Lignin-Based Nanoparticles: A Review on Their Preparations and Applications. *Polymers* (Basel). 2020 Oct 25;12(11):2471. doi: 10.3390/polym12112471. PMID: 33113775; PMCID: PMC7693155.
- [23] Siemann, U. (2005). Solvent cast technology - A versatile tool for thin film production. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 130, 1–14. <https://doi.org/10.1007/b107336>
- [24] Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. In *Macromolecules* (Vol. 43, Issue 15, pp. 6245–6260). <https://doi.org/10.1021/ma1007545>
- [25] Wang, M., Wu, Y., Qiu, M., Li, X., Li, C., Li, R., He, J., Lin, G., Qian, Q., Wen, Z., Li, X., Wang, Z., Chen, Q., Chen, Q., Lee, J., Mai, Y. W., & Chen, Y. (2021). Research progress in electrospinning engineering for all-solid-state electrolytes of lithium metal batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 61, 253–268. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.02.023>

- [26] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, U. States, and U. States, “Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications,” vol. 119, no. 8, pp. 5298–5415, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00593.Electrospinning.
- [27] Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (n.d.). Lignins: Major Sources, Structure and Properties.
- [28] Y. Zhou, H. Yao, J. Wang, D. Wang, Q. Liu, and Z. Li, “Greener synthesis of electrospun collagen/ hydroxyapatite composite fibers with an excellent microstructure for bone tissue engineering,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 10, pp. 3203–3215, 2015, doi: 10.2147/IJN.S79241.
- [29] A. Haider, S. Haider, and I. K. Kang, “A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology,” *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1165–1188, 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015
- [30] P. S. R. Dan Kai, Guorui Jin, Molamma P. Prabhakaran, “Electrospun synthetic and natural nanofibers for regenerative medicine and stem cells.”
- [31] Wang, S. X., Yang, L., Stubbs, L. P., Li, X., & He, C. (2013). Lignin-derived fused electrospun carbon fibrous mats as high performance anode materials for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(23), 12275–12282. <https://doi.org/10.1021/am4043867>
- [32] Applications of lignin in electrodes for rechargeable batteries. (n.d.). www.fpinnovations.ca
- [33] Yerkinbekova, Y., Kalybekkyzy, S., Tolganbek, N., Kahraman, M. V., Bakenov, Z., & Mentbayeva, A. (2022). Photo-crosslinked lignin/PAN electrospun separator for safe lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23038-7>
- [34] Walke, P., Freitag, K. M., Kirchhain, H., Kaiser, M., van Wüllen, L., & Nilges, T. (2018). Electrospun Li(TFSI)@Polyethylene Oxide Membranes as Solid Electrolytes. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 644(24), 1863–1874. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800370>
- [35] <https://www.mtixtl.com/EQ-Lib-LiTFSI.aspx>
- [36] https://www.merckmillipore.com/IT/it/product/Benzophenone,MDA_CHEM-801801
- [37] <https://nanofaber.com/nanospin/piattaforme-electrospinning/fluidnatek-le-50/>
- [38] Asmoro, R. K., Puspitasari, P., Permanasari, A. A., & Abdullah, M. I. H. C. (2023). Identification of Thermophysical and Rheological Properties of SAE 5w-30 with Addition of Hexagonal Boron Nitride. *TRANSMISI*, 19(1), 41–48. <https://doi.org/10.26905/jtmt.v19i1.9639>
- [39] WHITEPAPER 2 A Basic Introduction to Rheology Shear Flow. (n.d.).
- [40] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM),” *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [41] Yu, D. Y. W., Fietzek, C., Weydanz, W., Donoue, K., Inoue, T., Kurokawa, H., & Fujitani, S. (2007). Study of LiFePO₄ by Cyclic Voltammetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(4), A253. <https://doi.org/10.1149/1.2434687>

- [42] Montalbano, G., Tomasina, C., Fiorilli, S., Camarero-Espinosa, S., Vitale-Brovarone, C., & Moroni, L. (2021). Biomimetic scaffolds obtained by electrospinning of collagen-based materials: Strategies to hinder the protein denaturation. *Materials*, 14(16). <https://doi.org/10.3390/ma14164360>
- [43] Bosworth, L. A., & Downes, S. (2012). Acetone, a Sustainable Solvent for Electrospinning Poly(ϵ -Caprolactone) Fibres: Effect of Varying Parameters and Solution Concentrations on Fibre Diameter. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(3), 879–886. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0436-3>
- [44] Schiffman, J. D., & Schauer, C. L. (2008). A review: Electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. In *Polymer Reviews* (Vol. 48, Issue 2, pp. 317–352). <https://doi.org/10.1080/15583720802022182>
- [45] Fiorani, A., Gualandi, C., Panseri, S., Montesi, M., Marcacci, M., Focarete, M. L., & Bigi, A. (2014). Comparative performance of collagen nanofibers electrospun from different solvents and stabilized by different crosslinkers. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25(10), 2313–2321. <https://doi.org/10.1007/s10856-014-5196-2>
- [46] Manthiram, A. (2020). A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. In *Nature Communications* (Vol. 11, Issue 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>
- [47] Mateusz Lukasz Hupert. (2002). Investigation of aluminum corrosion in lithium-ion battery electrolytes - influence of water contamination.
- [48] Han, X., Jie Cao, S. X., Wang, C., & Chen, M. gong. (2021). Effect of Humidity on Properties of Lithium-ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 16, 1–10. <https://doi.org/10.20964/2021.05.54>
- [49] https://www.treccani.it/enciclopedia/liofilizzazione_%28Dizionario-di-Medicina%29/
- [50] Wang, S., Bai, J., Innocent, M. T., Wang, Q., Xiang, H., Tang, J., & Zhu, M. (2022). Lignin-based carbon fibers: Formation, modification and potential applications. In *Green Energy and Environment* (Vol. 7, Issue 4, pp. 578–605). KeAi Publishing Communications Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.04.006>.
- [51] Roman, J., Neri, W., Derré, A., & Poulin, P. (2019). Electrospun lignin-based twisted carbon nanofibers for potential microelectrodes applications. *Carbon*, 145, 556–564. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.036>
- [52] Khan, I., Hararak, B., & Fernando, G. F. (2021). Improved procedure for electro-spinning and carbonisation of neat solvent-fractionated softwood Kraft lignin. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95352-5>
- [53] Lee, E., Song, Y., & Lee, S. (2019). Crosslinking of lignin/poly(vinyl alcohol) nanocomposite fiber webs and their antimicrobial and ultraviolet-protective properties. *Textile Research Journal*, 89(1), 3–12. <https://doi.org/10.1177/0040517517736468>