

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Ottimizzazione di miscele di PEO e policarbonati per la realizzazione di elettroliti polimerici solidi in batterie al litio



**Politecnico
di Torino**

Relatore

prof. Claudio Gerbaldi

Co-relatore

dott. Matteo Gastaldi

Candidato

Gabriele Rossi

Anno Accademico 2022-2023

Sommario

La rivoluzione digitale e le preoccupazioni legate al cambiamento climatico stanno portando ad una crescente domanda di energia sostenibile, affidabile e accessibile a scopo civile ed industriale. Le batterie più utilizzate ed efficienti sono quelle agli ioni di litio di cui però bisogna ridurre l'impatto ambientale e aumentare le prestazioni e la sicurezza. La ricerca scientifica si sta adoperando per ridurre l'uso degli elettroliti liquidi ed i relativi problemi di sicurezza (possibile leakage) e pericolosità per la salute e l'ambiente. Le alternative formulazioni solide, più sicure e sostenibili, devono però garantire prestazioni al livello delle controparti liquide. Questo lavoro sperimentale è stato dedicato alla realizzazione, caratterizzazione e ottimizzazione di miscele polimeriche solide di ossido di polietilene (PEO) e policarbonati (PC). La realizzazione delle miscele ha seguito un protocollo solvent-free facendo uso di un estrusore bivate corotante. Tramite la realizzazione di un Design of Experiment (DoE), sono state testate 20 differenti miscele realizzate con due pesi molecolari di PEO (400k e 4M), due diversi policarbonati, polietilencarbonato (PEC) e polipropilencarbonato (PPC), e un sale di litio (LiTFSI). L'obiettivo è stato mappare l'andamento di conducibilità e stabilità elettrochimica in funzione di tre variabili: peso molecolare del PEO, tipologia di policarbonato e percentuale di policarbonato in miscela, così da poter identificare le formulazioni con la miglior combinazione di proprietà a seconda dell'applicazione richiesta. In particolare, ci si è focalizzati sul miglioramento della conducibilità a bassa temperatura (40°C), valore al quale il PEO risulta avere un'elevata percentuale di zone cristalline, che diminuiscono la mobilità delle catene e ostacolano il passaggio degli ioni, riducendo così la conducibilità finale del materiale. La temperatura di 40°C è stata scelta come un primo passo per arrivare all'obiettivo di lavorare a temperatura ambiente. L'aggiunta di PCs contribuisce a ridurre significativamente la cristallinità del PEO, già ridotta dalla presenza del LiTFSI in quanto le catene di quest'ultimo incontrano maggiori ostacoli durante la formazione dei cristalliti. Per miscele al 50% di PEC si è arrivati ad una cristallinità del 7.85% contro il 35% del PEO di partenza. È stato riscontrato un picco nei valori di conducibilità in corrispondenza del 50% di PCs, con il PEC che permette una maggior conducibilità rispetto al PPC. In particolare, a 40°C, per la miscela PEO 4M/50%PEC si è ottenuto un valore di $2.39 \cdot 10^{-5}$ S/cm, contro $2,91 \cdot 10^{-6}$ S/cm del PEO 4M/50%PPC. Tra i due PEO a peso molecolare differente, invece, quello con le catene più corte ha mo-

strato una conducibilità del 40% superiore e perciò la miscela più promettente in termini di conducibilità a 40°C risulta il PEO 400k/50%PEC, con $4,58 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Un ulteriore effetto positivo è l'aumento della finestra di stabilità dell'elettrolita: per questa proprietà le formulazioni ottimali cadono tra il 50 e il 70% di PCs, con miscele per le quali è stata misurata una stabilità anodica di 4,7 V rispetto ai 4,48 V del PEO 400k. In conclusione, le formulazioni che meglio conciliano un'elevata conducibilità a bassa temperatura (40°C) e un'ampia finestra di stabilità sono il PEO 400k/50%PEC ($4,58 \cdot 10^{-5}$ S/cm e 4,65 V), PEO 4M/50%PEC ($2,39 \cdot 10^{-5}$ S/cm e 4,66 V) e PEO 400k/30%PPC ($3,40 \cdot 10^{-5}$ S/cm e 4,54 V). L'ottimizzazione del DoE, la sintesi e l'impiego di nuovi policarbonati e il miglioramento delle prestazioni variando il sale di litio sono, in prospettiva, le strade più logiche per lo sviluppo di elettroliti polimerici per batterie al litio di prossima generazione. Con l'obiettivo principale che rimane quello di arrivare a conducibilità pari a quelle degli elettroliti liquidi anche a temperatura ambiente.

Indice

1	Introduzione	5
1.1	Componenti e funzionamento di una batteria	7
1.1.1	Grandezze caratteristiche	10
1.2	Storia delle batterie	13
1.2.1	Batterie secondarie	15
1.2.2	Batterie secondarie al litio	19
1.2.3	Batterie secondarie agli ioni-Li	21
1.3	Elettroliti	25
1.3.1	Elettroliti polimerici	28
2	Scopo Tesi	37
2.1	Design of Experiment	38
3	Metodi sperimentali	43
3.1	Materiali	43
3.2	Procedure sperimentali	44
3.2.1	Essiccamento	44
3.2.2	Formulazione	44
3.2.3	Compounding	45
3.2.4	Preparazione delle membrane	46
3.3	Caratterizzazione	48

3.3.1	Conducibilità	48
3.3.2	Finestra di stabilità elettrochimica	49
3.3.3	TGA (Analisi termogravimetrica)	52
3.3.4	DSC (Calorimetria a scansione differenziale)	52
3.3.5	DMA (Analisi dinamomeccanica)	53
4	Risultati e Discussione	54
4.1	Caratterizzazione termica dei materiali puri	54
4.2	Caratterizzazione termica delle miscele	57
4.3	Caratterizzazione elettrochimica	60
4.3.1	Conducibilità	60
4.3.2	Finestra di stabilità elettrochimica	65
4.4	Analisi dinamo-meccanica	69
5	Conclusioni	73

1 Introduzione

La grande rivoluzione digitale avvenuta all'inizio del ventunesimo secolo sta portando ad una sempre crescente domanda di energia sostenibile, affidabile e facilmente accessibile per alimentare le nostre case, fabbriche e mezzi di trasporto [1]. Inoltre, lo sviluppo di dispositivi elettronici sempre più complessi, quali droni, visori e robot, favorisce la ricerca di nuovi materiali e conoscenze che possano portare a nuove e più efficienti soluzioni per lo stoccaggio di energia.

In questo contesto deve poi essere inserita la tematica ambientale, che sta imponendo una rapida conversione delle auto con motore a combustione interna in auto elettriche, che, al momento, rappresentano l'alternativa più realizzabile sia dal punto di vista tecnico che economico. In particolare, nel giugno 2022, il Parlamento Europeo ha approvato la proposta della Commissione per auto e furgoni a emissioni zero entro il 2035 [2], direttiva che vieta la vendita di auto a benzina e diesel a partire dal 2035. Una politica di questo tipo fornisce una notevole spinta al mercato delle batterie, il cui valore è previsto crescere da 44.2 miliardi USD nel 2020 a 94.4 miliardi USD nel 2025, con un CAGR (Compound Annual Growth Rate) del 16.4% [3].

È evidente che il settore automobilistico, e dei trasporti più in generale, rappresenta il mercato con le maggiori prospettive di espansione nei prossimi anni e lo dimostrano le dichiarazioni dei manager delle più grandi case automobilistiche mondiali. Per il Ceo di Volkswagen, Herbert Diess, *«il business delle celle a batteria è uno dei pilastri su cui si basa la nostra strategia “New Auto”, che trasformerà Volkswagen in un fornitore della mobilità sostenibile basata sul software. Aprire la nostra fabbrica di celle a ioni di litio è un megaprogetto in termini tecnici ed economici. Dimostra che stiamo portando la tecnologia del futuro in Germania»*. Volkswagen, ovviamente, non è l'unico giocatore in questa partita che vede impegnati i principali competitor mondiali (da Stellantis a Mercedes, da Tesla a Nissan passando per i cinesi Byd, Baic, Geely). Il confronto tocca tutti i continenti, ma il principale terreno di scontro ha tutta l'aria di essere l'Europa, dove, stando ai dati più recenti e agli annunci fatti dai singoli gruppi, sono previste circa 40 gigafabbriche (una decina solo

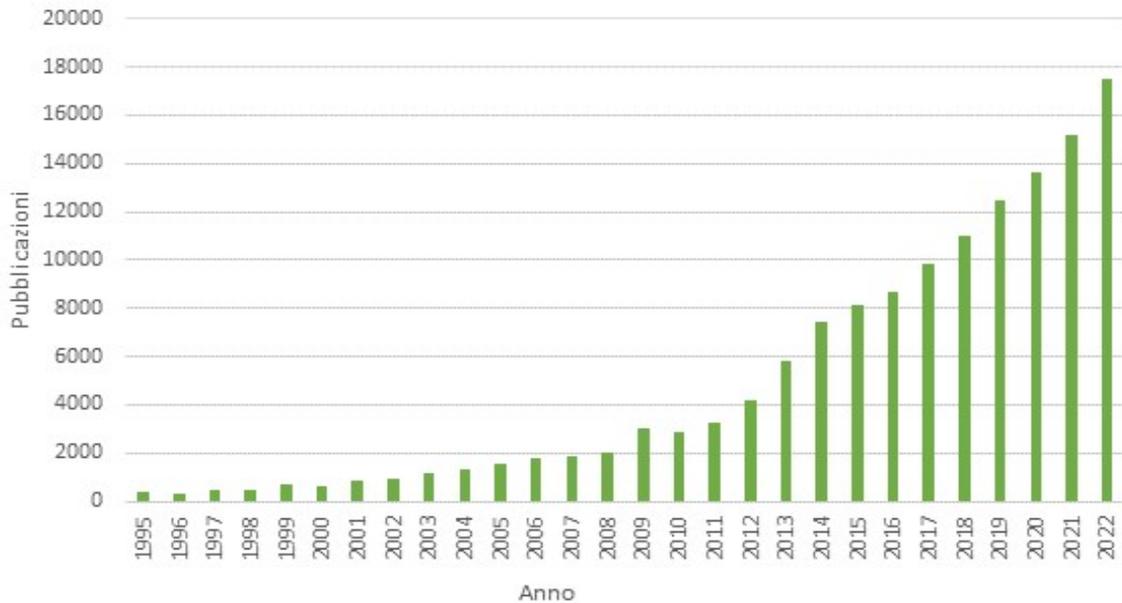


Figura 1: Numero di pubblicazioni scientifiche per anno. Fonte: Scopus, parole chiave "Lithium Batteries"

in Germania) sulle 90 circa a livello globale. Le altre sono in Asia (una trentina), Stati Uniti (circa quindici), Sud America, Africa e Australia [4].

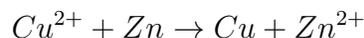
Un ruolo importantissimo è anche giocato dall'evoluzione del prezzo delle batterie, che deve necessariamente ridursi per poter rendere i veicoli elettrici economicamente accessibili a quante più persone possibili. Se è vero che il costo per costruire una batteria agli ioni di litio è sceso dai 300 euro al Kwh del 2016 ai 131 del 2021, è anche vero che solo nella seconda metà del decennio si scenderà al di sotto dei 100 euro al Kwh, per arrivare a 90 nel 2030. Almeno secondo il Global Automotive Outlook 2022 di Alix Partners[5].

Queste premesse spiegano perchè la comunità scientifica si stia muovendo in collaborazione con le aziende del settore per lo sviluppo di batterie che possano favorire la transizione grazie ad una maggiore sicurezza, capacità ed efficienza. I risultati di questo trend sono evidenti se si guarda l'esponenziale aumento del numero di pub-

blicazioni relative alle batterie avvenuto negli ultimi 15 anni, mostrato in Figura 1

1.1 Componenti e funzionamento di una batteria

Si definisce batteria l'insieme di diverse unità dette celle, collegate in serie oppure in parallelo, in grado di accumulare energia in forma chimica e poi rilasciarla quando necessario sotto forma di corrente elettrica generata da una reazione spontanea di ossido-riduzione (redox) [6]. Può essere considerata ad esempio la reazione seguente:



In questa reazione gli elettroni forniti dallo Zn metallico vengono acquistati dagli ioni Cu^{2+} che si riducono a Cu metallico, mentre lo Zn metallico si ossida a Zn^{2+} . Si definisce dunque un agente ossidante (Cu) e uno riducente (Zn). Per poter sfruttare il movimento degli elettroni è necessario far avvenire le due semireazioni di ossidazione e riduzione in scomparti distinti ma collegati da un materiale conduttivo. Una cella è perciò costituita da tre elementi fondamentali: un elettrodo positivo e uno negativo collegati da un elettrolita. Una volta che gli elettrodi, che rappresentano la fonte della reazione chimica, sono messi in contatto con dei collettori e viene così chiuso il circuito, le reazioni possono iniziare e la corrente elettrica essere utilizzata. L'elettrodo riducente, anche detto anodo, cede elettroni a quello ossidante, detto catodo, attraverso il circuito esterno e questo completa il processo di scarica della cella [6].

Da un punto di vista di scelta dei materiali, l'anodo viene selezionato tenendo conto delle seguenti proprietà: efficienza come agente riducente, buona conducibilità, stabilità, ma anche facilità di fabbricazione e basso costo. L'idrogeno è, da un punto di vista teorico, molto interessante come materiale anodico, ma ovviamente ci si scontra con il problema ingegneristico del doverlo contenere in qualche modo, il che riduce di fatto la sua utilizzabilità [7]. In pratica, come materiale anodico vengono

utilizzati prevalentemente metalli: lo zinco è stato il principale anodo fino ad una ventina di anni fa per via del suo elevato potere riducente, essendo un metallo del secondo gruppo, ma soprattutto grazie all'abbondante presenza nella crosta terrestre, che lo ha reso un materiale economicamente sostenibile per la produzione su scala industriale. Un ulteriore argomento a favore dello zinco è che, oltre a poter essere riciclato all'infinito, almeno teoricamente, qualora dovesse essere depositato in discarica, a differenza del cadmio, del nichel e del piombo non si tratta di un metallo pesante e dunque è del tutto atossico. Dalla fine degli anni '90, il litio è diventato un materiale anodico molto interessante perchè ha il potenziale elettrochimico più negativo tra gli elementi della tavola periodica (-3.04 V rispetto all'elettrodo standard) ed è estremamente leggero, con una densità di $0.53g/cm^3$. La combinazione di queste due caratteristiche rende il litio un materiale anodico con una capacità teorica molto alta: $3.86Ah/g$. L'utilizzo del litio metallico richiede lo sviluppo di elettroliti compatibili e si scontra con l'impatto ambientale di questo materiale, la cui presenza nella crosta terrestre è meno di un terzo rispetto allo zinco [8].

Il catodo, invece, deve essere un efficiente agente ossidante ed essere stabile a contatto con l'elettrolita. Una possibilità è quella di utilizzare l'ossigeno presente nell'aria, come nelle celle zinco-aria. In questo modo il costo del catodo è praticamente nullo, si risolvono i problemi di stoccaggio e inoltre l'ossigeno è tra gli elementi più elettronegativi, il che comporta un'elevata densità di energia. Il principale problema di questi sistemi è la scarsa ciclabilità, prevalentemente dovuta alla formazione di dendriti e precipitazione di prodotti insolubili, che rallentano la cinetica delle reazioni che coinvolgono l'ossigeno [9]. Ad oggi, dunque, i materiali catodici più comuni sono gli ossidi metallici. Con questi composti è possibile sfruttare il meccanismo di intercalazione degli ioni all'interno della struttura cristallina del catodo, processo descritto nel paragrafo 1.2.3. Ciò permette di ottenere dei catodi con elevate performance di ciclabilità e stabilità e ha rappresentato il punto di svolta nella commercializzazione delle batterie secondarie agli ioni di litio.

L'elettrolita deve avere una buona conducibilità ionica, ma non deve essere elettronicamente conduttivo, poiché ciò causerebbe un cortocircuito interno. Altre caratteristiche importanti sono la non reattività con i materiali dell'elettrodo, la scarsa

variazione delle proprietà al variare della temperatura, la sicurezza nella manipolazione, il basso costo e, con un'importanza sempre crescente, il basso impatto ambientale [7]. La maggior parte degli elettroliti è costituita da soluzioni acquose, ma esistono e sono in via di sviluppo alternative che prevedono elettroliti solidi [1]. I vantaggi di quest'ultima classe di elettroliti sono principalmente legati alla sicurezza, in quanto si evitano i problemi legati al *leakage* delle soluzioni acquose, che possono essere pericolose sia per l'uomo che per l'ambiente. Le caratteristiche, le proprietà e le classi di materiali adatte a realizzare questi sistemi sono descritte nel paragrafo 1.3.1.

Un requisito fondamentale nello sviluppo di una cella è il controllo della stabilità chimica e termodinamica nell'accoppiamento dei tre componenti. In particolare, il potenziale chimico, o livello di Fermiⁱ, dell'anodo deve essere inferiore al LUMOⁱⁱ dell'elettrolita. Il catodo, al contrario, deve avere un potenziale chimico più basso possibile, ma comunque superiore all'HOMO dell'elettrolita; altrimenti l'elettrolita si ridurrebbe all'anodo o si ossiderebbe al catodo, formando un'interfase solida passivante [11]. La differenza di potenziale tra anodo e catodo definisce il massimo potenziale a cui la cella può operare e perciò il gap tra HOMO e LUMO dell'elettrolita deve essere il più ampio possibile per garantire l'efficienza della cella stessa. Tale gap corrisponde alla finestra di stabilità dell'elettrolita. Il potenziale teorico di cella V_{oc} può essere calcolato come:

$$V_{oc} = \frac{\mu_A - \mu_C}{e}$$

dove μ_A e μ_C sono i potenziali chimici rispettivamente di anodo e catodo, mentre e è la carica di un elettrone.

ⁱIl livello di Fermi è il più alto livello energetico che un elettrone può occupare a 0°K. È una quantità termodinamica solitamente indicata con μ o E_F . Nella teoria della struttura a bande, utilizzata nella fisica dello stato solido per analizzare i livelli di energia in un solido, il livello di Fermi può essere considerato come quell'ipotetico livello di energia di un elettrone, tale che all'equilibrio termodinamico avrebbe una probabilità del 50% di essere occupato in un dato momento .

ⁱⁱCon il termine orbitali di frontiera (FMO, frontier molecular orbitals) ci si riferisce a due differenti tipi di orbitali definiti HOMO (highest occupied molecular orbital, orbitale molecolare a più alta energia occupato) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, orbitale molecolare a più bassa energia non occupato) [10]

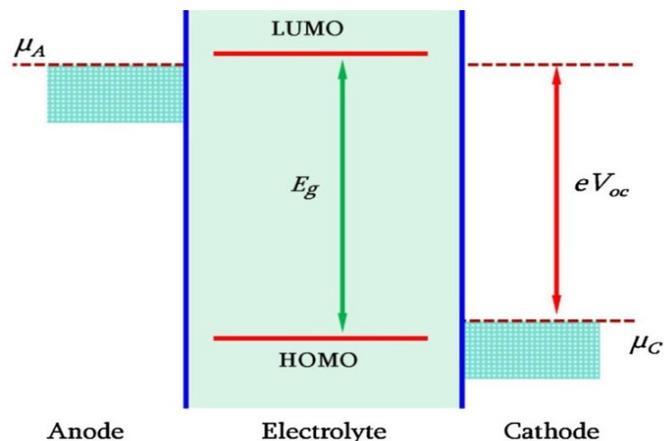


Figura 2: Rappresentazione dei livelli energetici di anodo, catodo e elettrolita [11]

Le celle vengono divise in due grandi classi: primarie e secondarie. Quest'ultime sono anche dette ricaricabili perchè permettono la reazione inversa che comporta la rigenerazione degli elettrodi e quindi il conseguente riutilizzo. Nelle batterie primarie, invece, una volta che gli elettrodi si sono consumati, non c'è possibilità di rigenerarli e perciò il sistema va smaltito [12]. È evidente che, in un mondo che fa sempre più attenzione all'impatto ambientale e alla gestione del fine vita dei prodotti, le batterie ricaricabili presentano notevoli vantaggi rispetto a quelle primarie e perciò la ricerca di aziende e università si sta concentrando su queste.

1.1.1 Grandezze caratteristiche

Per potere confrontare due celle e valutarne le performance è necessario definire alcune grandezze che caratterizzano una cella e che permettono anche di scegliere il sistema giusto a seconda delle richieste dell'applicazione [12].

Capacità Q : Rappresenta la quantità di carica elettrica che può essere fornita dagli elettrodi. Solitamente viene espressa in Ampere-ora (Ah) e calcolata come il

prodotto della corrente generata per il tempo:

$$Q = i * t$$

Spesso è meglio considerare la capacità specifica per unità di massa (Ah/g), che fornisce un valore importante soprattutto per alcune applicazioni, come per esempio il settore dei trasporti, nelle quali il peso è un fattore determinante.

Capacità teorica Q_t : Si tratta di un valore teorico che è possibile calcolare a partire dal numero di moli (x) di materiale attivo coinvolto nella reazione redox e dal numero di elettroni scambiati n .

$$Q_t = x * n * F$$

F è la costante di Faraday, che corrisponde alla carica elettrica di una mole di elettroni, quindi $F = 1.602177 * 10^{-19}C * 6.022 * 10^{23} = 96485C$

Potenziale di circuito aperto: Come già introdotto nel paragrafo precedente, rappresenta la differenza di potenziale tra i due elettrodi quando non viene fatta passare corrente nel dispositivo.

$$V_{oc} = \frac{\mu_A - \mu_C}{e}$$

Densità di energia: L'energia può essere calcolata come il prodotto tra capacità e potenziale. Si può quindi considerare il potenziale medio generato dal sistema \bar{V} e moltiplicarlo per la capacità teorica Q_t , ottenendo:

$$E_t = x * n * F * \bar{V}$$

Ci sono poi altre grandezze che vengono valutate sperimentalmente; per esempio il tempo di vita della batteria, che corrisponde al numero di cicli di carica-scarica

che questa può sostenere prima che la sua capacità scenda sotto una certa soglia, tipicamente l'80% di quella iniziale. Un altro parametro che può essere importante considerare è la *shelf life*, ovvero il periodo di tempo per cui la batteria può essere lasciata inutilizzata senza perdere proprietà. È facile comprendere che queste grandezze sono fortemente influenzate dalle condizioni di utilizzo e conservazione dei dispositivi in cui le batterie sono inserite e perciò di difficile valutazione e confrontabilità tra sistemi differenti.

1.2 Storia delle batterie

Ci sono prove che l'elettricità abbia suscitato interesse nell'uomo sin dall'antichità e lo dimostrano le prime testimonianze, risalenti all'antica Grecia, di esperimenti sulle cariche elettrostatiche condotti da Talete, nel V secolo a.C., il quale notò che una bacchetta di ambra strofinata con un panno era in grado di attirare piume, pagliuzze, fili, definendo il fenomeno elettrizzazione dei corpi. Il termine elettricità deriva infatti proprio dalla parola greca *elektron*, che significa ambra.

Pare che il primo dispositivo in grado di dare luogo ad una reazione di ossido-riduzione spontanea sia stata la *batteria di Baghdad* [13], mostrata in Figura 3: datata tra il 150 a.C. e il 650 d.C., si trattava di un vaso di terracotta contenente un cilindro cavo di rame al cui interno poteva essere inserita un'asta di ferro. Se riempita di vino, il rame avrebbe agito da catodo e il ferro da anodo, dando potenzialmente luogo ad una vera e propria cella elettrochimica. Gli storici non sono tuttavia concordi su quale fosse la sua reale applicazione; alcuni sostengono che venisse usata per l'elettrodeposizione di strati di oro su materiali in argento [14], altri che fosse usata per scopi medici per alleviare il dolore, anche se sarebbe stata molto meno efficace di altri antidolorifici usati all'epoca come cannabis e oppiacei.

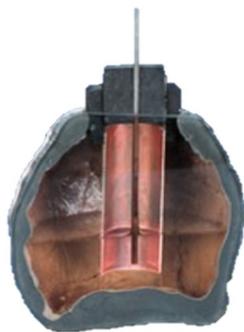


Figura 3: Ricostruzione della *batteria di Baghdad* [14]

Al di là di questa precoce cella elettrochimica, è ormai universalmente accettato che siano stati i lavori di Luigi Galvani a Bologna e Alessandro Volta a Pavia alla fine

del XVII secolo a sviluppare il concetto di cella elettrochimica. Come spesso accade, il progresso avvenne grazie alla competizione tra i due scienziati, che portavano avanti teorie diverse. Galvani studiò i movimenti delle zampe di rana messe a contatto con diverse serie di due diversi metalli, che lo portarono a teorizzare che gli animali possedessero una loro elettricità, chiamata *elettricità animale*, distribuita nel sistema nervoso e utilizzata per la contrazione muscolare [15].

Contemporaneamente Volta [16] dimostrò che l'elettricità poteva essere prodotta da una sequenza di dischi di due diversi metalli (zinco e argento nel suo caso) separati da una soluzione di cloruro di sodio, sviluppando così la *pila di Volta*, che è stata fondamentale ed ha rappresentato il punto di riferimento per la rapida evoluzione delle batterie e dei sistemi elettrochimici nei decenni successivi. La pila di Volta soffriva di due problemi principali: la polarizzazione dell'elettrodo di rame dovuta alla formazione di uno strato di H_2 che rallentava il flusso di corrente e la corrosione dell'elettrodo di zinco da parte della soluzione di acido solforico.

Nel 1836, Daniell costruì una versione migliorata della pila di volta, detta *pila Daniell*, formata da un catodo di rame immerso in soluzione di solfato di rame e un anodo di zinco immerso in solfato di zinco. Questa cella non produceva H_2 e perciò era in grado di produrre elettricità per un periodo di tempo più lungo [17].

Nel 1866, l'ingegnere francese Georges Lionel Leclanchè sviluppò la sua batteria, basata su un cilindro di zinco come anodo, un catodo fatto da carbone e ossido di manganese e cloruro d'ammonio come elettrolita. Questo dispositivo prese il nome di *batteria carbone-zinco* [18]. È interessante notare come questo sistema sia ancora alla base della maggior parte delle batterie primarie, che sfruttano solamente una re-ingegnerizzazione che ha portato alla sostituzione dell'elettrolita liquido con una pasta e dell'elettrodo di zinco e del contenitore di vetro con un guscio di zinco che assolve ad entrambe le funzioni. L'evoluzione della cella di Leclanchè è mostrata in Figura 4.

I sistemi sopra descritti si riferiscono tutti a batterie primarie, quindi non ricaricabili e che smettono di essere utili una volta consumati gli elettrodi.

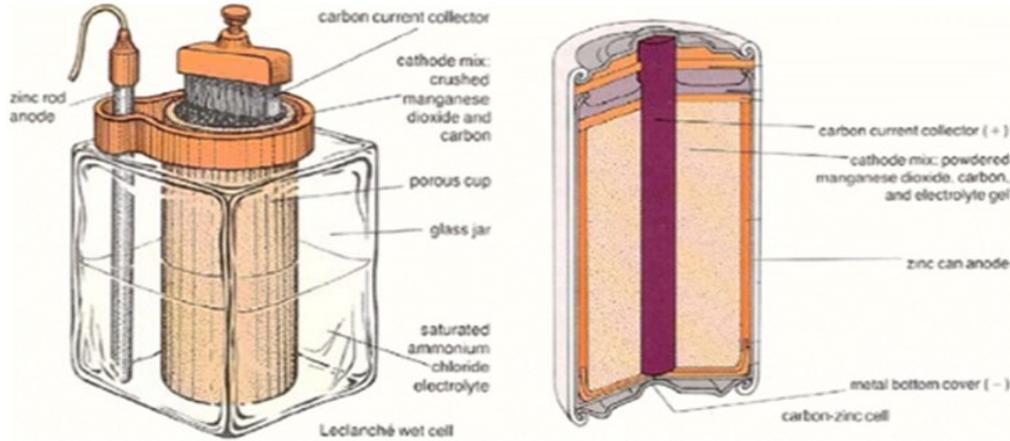


Figura 4: La cella di Leclanché (sinistra) e la sua evoluzione nella forma commerciale (destra) [16]

1.2.1 Batterie secondarie

La prima classe di batterie ricaricabili ad essere sviluppata è stata quella delle batterie al piombo-acido, che hanno però un basso rapporto energia-peso. Questa cella contiene l'elettrolita in un contenitore non sigillato perchè necessita di essere posizionata in una zona ben ventilata per via della produzione di ossigeno ed idrogeno, potenzialmente infiammabili, durante la carica. L'elettrolita è una soluzione concentrata di acido solforico, ma nonostante i problemi di sicurezza e il peso elevato, il basso costo di fabbricazione e l'elevata corrente che può generare la rendono un buon candidato come batteria per l'accensione dei motori. In particolare, la SLI (Start Lighting Ignition) può fornire 10000 W di potenza a 12 V [12]. Sono poi stati sviluppati altri sistemi di celle ricaricabili, ma che possono essere sigillate e possono perciò essere utilizzate in dispositivi di uso comune e garantiscono una maggior sicurezza. Le principali sono le celle nickel-cadmio (Ni-Cd), nickel-idruro metallico (Ni-MH) ed infine le litio-ione.

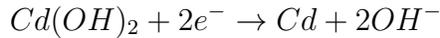
Batterie nickel-cadmio

Intorno al 1890, Waldemar Junger, uno scienziato svedese, iniziò ad interessarsi allo sviluppo di batterie e portò avanti numerosi esperimenti basati sulle tipologie di batterie allora conosciute. Quasi in contemporanea, Thomas Edison inventò la batteria nickel-ferro e Jungner provò indipendentemente a brevettare una tecnologia simile; nel 1901 ottenne il brevetto per l'utilizzo di ossido di nickel come elettrodo positivo e ferro e cadmio all'anodo. Ci vollero poi alcuni anni affinché l'invenzione fosse utilizzabile su scala industriale, ma in Svezia nel 1910 nacque un'azienda che produceva queste batterie [19].

Questa prima versione venne poi migliorata negli anni per arrivare ad avere, nel 1947, le moderne batterie sigillate al nickel-cadmio. Anodo e catodo sono costituiti rispettivamente da idrossido di cadmio e di nickel, mentre l'elettrolita è una soluzione acquosa di idrossido di potassio (KOH) [7]. Durante la carica, l'idrossido di nickel ($Ni(OH)_2$) è convertito secondo la reazione:



mentre all'elettrodo negativo l'idrossido di cadmio viene ridotto:

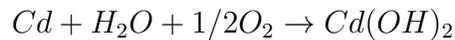


Di conseguenza, la reazione complessiva di carica-scarica risulta essere:



I materiali degli elettrodi sono insolubili nell'elettrolita e rimangono solidi durante i cicli di carica e scarica, perciò questo tipo di batterie è caratterizzata da una lunga vita utile e un profilo di voltaggio che rimane piatto in un ampio range di velocità di scarica. Nel design di queste celle bisogna considerare che, durante la carica, l'elettrodo positivo raggiunge la massima capacità prima di quello negativo, ed inizia a sviluppare ossigeno, contemporaneamente l'elettrodo negativo si trova ad

essere sovraccarico e perciò è importante che sia presente tra i due una membrana permeabile all'ossigeno, che lo faccia defluire verso l'anodo per formare $Cd(OH)_2$ [20].



La geometria più utilizzata per questo genere di batterie è quella cilindrica per via delle eccellenti proprietà meccaniche e per la facilità nella produzione di massa. In figura 5 è mostrata una sezione trasversale di una moderna pila Ni-Cd.

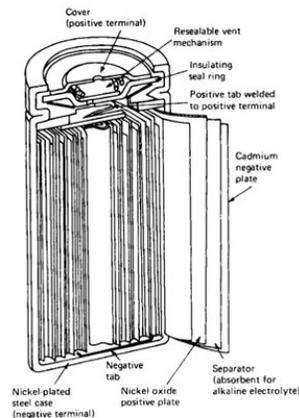


Figura 5: Sezione di una pila Ni-Cd [20]

Queste pile lavorano con un voltaggio di 1.2 V e sono stabili per temperature tra -20°C e 60°C . La fragilità principale è legata all'effetto memoria: se la batteria subisce spesso un ciclo di scarica incompleto, questo può portare a cambiamenti nei materiali attivi, aumentando la resistenza interna della batteria e comportando perdite di capacità. Per evitare questo problema, sono stati sviluppati dei caricatori appositi, che scaricano completamente la pila prima della ricarica.

Batterie nickel-idruro metallico (Ni-MH)

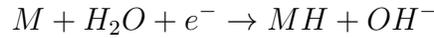
Le batterie nickel-cadmio hanno ricoperto il ruolo di uniche batterie ricaricabili sul mercato fino al 1990, con l'apparizione di una nuova tipologia di cella con lo stesso

elettrolita alcalino e lo stesso catodo, ma che sostituiva il cadmio. Questo, infatti, è il materiale più caro presente nelle celle Ni-Cd e ha effetti tossici sui reni e sui sistemi scheletrici e respiratori ed è classificato come cancerogeno per l'uomo [21]. Anche per questo motivo, le batterie Ni-MH hanno rapidamente conquistato una buona fetta del mercato delle pile ricaricabili, perchè possono essere vendute come *Cadmium-free*, più *green* e hanno anche una energia per unità di volume maggiore del 50% rispetto alle Ni-Cd.

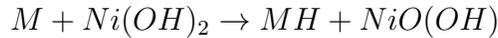
La principale novità è l'utilizzo di idrogeno, assorbito in una lega metallica (M) come materiale dell'elettrodo negativo al posto del cadmio. L'idruro metallico (MH) ha una densità di energia superiore al cadmio e perciò può essere utilizzato meno materiale per l'elettrodo negativo, lasciando più volume per quello positivo $Ni(OH)_2$, il che comporta una capacità maggiore e una vita utile più lunga per le batterie Ni-MH [22]. La reazione che avviene all'elettrodo positivo è equivalente a quella delle Ni-Cd



mentre all'elettrodo negativo si ha l'assorbimento di H da parte della lega:



Il risultato è la seguente reazione complessiva:



Con un potenziale di 0.490 V (*vs* H^+/H_2) per l'elettrodo $Ni(OH)_2/NiOOH$ e di -0.828 V (*vs* H^+/H_2) per l'idruro metallico, il potenziale teorico della cella sarebbe $V_{oc} = 1.318 V$. Con questo potenziale, le celle Ni-MH sono state il candidato perfetto per sostituire le Ni-Cd. Vengono generalmente utilizzate due tipologie di leghe metalliche: AB_5 o AB_2 .

Le AB_5 utilizzano terre rare e la "capostipite" di questa classe è $LaNi_5$. Per ridurre i costi è però preferibile utilizzare una *mischmetal*, ovvero una lega naturale di terre rare la cui composizione varia a seconda del minerale, ma entro dei range per

cui contiene 50 – 55% di cerio, 18 – 28% di lantanio, 12 – 18% neodimio, 4 – 6% praesodimio e altre terre rare in piccole quantità. Questa lega viene poi arricchita di lantanio per garantire le prestazioni della cella [23].

Nelle AB_2 , invece, A rappresenta l'elemento che forma l'idruro, zirconio o titanio, mentre B è un altro metallo, come nickel, cobalto, vanadio, manganese, alluminio o cromo. Un esempio di composizione utilizzata sul mercato è



Lo sviluppo delle batterie Ni-MH è stato anche molto legato al settore automobilistico, interessato alla transizione da motore a combustione a motore elettrico. Questo sistema, infatti, presenta una serie di vantaggi che favoriscono il suo utilizzo nei veicoli elettrici:

- Dimensione della cella variabile da 0.3 a 250 Ah
- Eccellente densità di energia e potenza, che si traduce in risparmio di peso
- Possibilità di scelta tra geometria prismatica e cilindrica
- Sicurezza nel processo di carica-scarica e resistenza ad *overcharge* e *overdischarge*
- Possibilità di utilizzare la frenata rigenerativa
- Materiali potenzialmente riciclabili

1.2.2 Batterie secondarie al litio

Con lo sviluppo delle batterie Ni-MH è stato chiaro che la strada da seguire nella ricerca per nuovi sistemi elettrochimici sarebbe stata la massimizzazione della densità di energia, così da poter avere dispositivi sempre più leggeri e piccoli. Negli ultimi anni, oltre alla richiesta di miniaturizzazione dell'elettronica, si sono aggiunti gli sforzi per lo sviluppo di batterie da poter utilizzare nei veicoli elettrici e ibridi. Le

batterie al litio sono state la soluzione alla prima necessità e si stanno rivelando sempre più adatte anche per la seconda applicazione. Il litio è un materiale molto attraente perchè è il più elettropositivo (-3.04 V rispetto all'elettrodo standard), e per questo dà luogo a batterie con un elevato potenziale di circuito aperto (V_{oc}), che può raggiungere i 4V. Inoltre, il litio ha un peso atomico di solo $6.94g/mol$ e una densità di $0.53g/cm^3$, che lo rendono il più leggero tra i metalli e dunque facilitano l'ottenimento di elevate densità di energia. In particolare, il litio ha una capacità specifica di $3.86Ah/g$. La ricerca sulle batterie al litio è iniziata intorno al 1950 quando si è notato che il litio metallico è stabile in una serie di elettroliti non acquosi, come sali fusi, SO_2 liquido o elettroliti organici, ad esempio $LiClO_4$ in propilen-carbonato (PC) [18]. Non si tratta di una stabilità termodinamica, ma è dovuta alla formazione di uno strato passivante all'interfaccia che previene il contatto diretto e la conseguente reazione chimica tra il litio metallico e l'elettrolita, ma allo stesso tempo permette agli ioni Li^+ di passare in soluzione durante la scarica. Questo strato è stato denominato SEI [25] (Solid Electrolyte Interface).

La formazione del SEI è un fenomeno che avviene durante i primi cicli di carica/scarica della cella, si tratta di un fenomeno irreversibile che comporta il consumo di parte del litio e perciò riduce la capacità della cella rispetto a quella teorica. Si tratta tuttavia di un vantaggio, in quanto protegge dalla corrosione e previene il degrado e il consumo dell'elettrolita, pur essendo spesso solo pochi nm. Le celle con una SEI dello spessore ottimale, che quindi non inficia eccessivamente la capacità, riduce la mobilità degli ioni Li^+ , presentano un aumento della durata, migliori performance e maggiore sicurezza e stabilità [26].

Le prime batterie realizzate erano primarie, ma il loro successo ha stimolato l'interesse nel realizzare batterie al litio secondarie. In teoria non sembravano esserci difficoltà nella reversibilità della reazione anodica, in quanto gli ioni Li^+ formati durante la scarica dovrebbero poter riformare litio metallico durante la carica. Nonostante questo non sia così scontato, all'inizio l'attenzione si focalizzò sullo sviluppo di un materiale catodico in grado di avere una lunga ciclabilità. In particolare, numerosi composti inorganici hanno mostrato di poter reagire in maniera reversibile senza perdere capacità anche dopo numerosi cicli di carica-scarica. Nel 1972 [27]

viene definito il concetto di intercalazione e questo porta alla produzione delle prime batterie al litio metallico da parte di Exxon Company negli USA e di Moli Energy in Canada [28], il cui funzionamento è mostrato in Figura 6

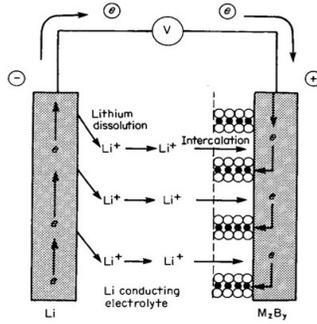


Figura 6: Schema del funzionamento di una cella al litio metallico [28]

I principali problemi di queste celle erano dovuti all'elettrodo in litio metallico e la loro commercializzazione fu limitata per via della loro bassa sicurezza. È infatti possibile che, durante i cicli di carica e scarica, alcuni grani di litio si separino dall'elettrodo, causando una perdita di capacità; oppure, ancora più dannoso, che crescano delle dendriti sulla superficie dell'elettrodo che, crescendo attraverso l'elettrolita, arrivano a toccare il catodo, provocando un corto circuito e interrompendo il lavoro della cella. Infine, è anche possibile che la reazione che porta alla formazione del SEI, essendo particolarmente esotermica, causi un surriscaldamento della cella. Per tutti questi motivi, è iniziata la ricerca di un materiale alternativo al litio con cui realizzare l'elettrodo negativo, che doveva quindi avere un elevato potenziale elettrochimico per garantire la stessa funzionalità della cella originaria.

1.2.3 Batterie secondarie agli ioni-Li

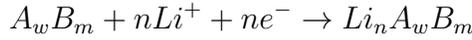
Per affrontare i problemi sopra descritti, si è presa ispirazione dal processo di intercalazione che veniva già sfruttato al catodo. In particolare, gli esperimenti di Murphy [29] prima e Scrosati [30] poi hanno portato, nei primi anni '90, allo sviluppo delle batterie agli ioni di litio. Questi sistemi erano costituiti da due elettrodi, entrambi

con una struttura in grado di accogliere gli ioni Li^+ in maniera reversibile. Nell'esperimento di Scrosati viene assemblata una cella $Li_xWO_2//LiClO_4 - PC//TiS_2$, che utilizza lo stesso elettrolita e catodo di quelle commercializzate da Exxon, ma sostituisce il litio metallico con un ossido dalla struttura laminare.

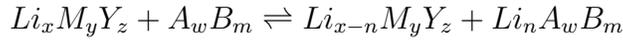
In generale, in celle di questo tipo è importante che i materiali attivi siano contemporaneamente conduttori elettronici e ionici, in quanto la mobilità degli ioni Li^+ gioca un ruolo fondamentale per l'efficienza della batteria. Durante la carica gli ioni vengono de-inseriti dal catodo, viaggiano attraverso l'elettrolita e sono inseriti nell'anodo, mentre nella scarica avviene il passaggio opposto [31]. Questa cella è stata soprannominata *rocking chair battery*. Considerando dunque una cella con un anodo A_wB_m e un catodo $Li_xM_yY_z$, le reazioni che avvengono durante la carica sono le seguenti:



e



Risultando in una reazione complessiva del tipo:



Ad oggi, il materiale più utilizzato come elettrodo negativo è il carbonio, nelle sue diverse strutture a strati. In particolare, la grafite esagonale ha una struttura con le giuste geometrie per contenere gli ioni Li^+ , con una distanza tra i piani di 0.3354 nm a temperatura ambiente. Il processo di intercalazione avviene a potenziali di 1-2 mV vs Li^+/Li , sotto la soglia di decomposizione della maggior parte degli elettroliti [32]. Come illustrato nel paragrafo precedente, l'interfaccia anodo-elettrolita gioca un ruolo fondamentale: il SEI è un conduttore ionico, ma non elettronico e perciò esiste uno spessore massimo che questo può assumere, che corrisponde alla lunghezza oltre la quale non è più possibile il passaggio di elettroni per effetto tunnel dalla grafite all'elettrodo, ovvero qualche nm.

Il cambiamento di anodo rende la cella molto più stabile durante il ciclo vita, ma

con un potenziale di circuito aperto più basso rispetto alle Li-metallico: per esempio, la cella di Scrosati aveva $V_{oc} = 2.0 V$ a 25°C [30]. Per ovviare a questo problema è stato necessario trovare un materiale catodico con un potenziale più basso. Goodenough [33] [34], fù il primo, nei primi anni '80, a proporre l'uso dei calcogenuri dei metalli di transizione: composti del tipo Li_xMO_2 , dove M può essere nickel, cobalto o manganese. In particolare, con un sistema Li_xCoO_2 , ottenne $V_{oc} = 4 - 5 V$. Questa fù la scoperta che permise di allargare moltissimo il campo di applicazione delle batterie agli ioni di litio, rendendole di gran lunga le più presenti sul mercato e ancora oggi questi sono i materiali utilizzati per i catodi nella grande maggioranza delle batterie in commercio.

Meccanismo di intercalazione

Il meccanismo di intercalazione consiste nella capacità del materiale anodico di trattenere gli ioni litio all'interno della propria struttura cristallina o tra i diversi strati della struttura lamellare, come succede nel caso della grafite. Durante la scarica, gli ioni vengono rilasciati dall'anodo, attraversano prima il SEI e poi l'elettrolita per giungere al catodo [35] (Figura 7). Al catodo possono poi essere assorbiti o intercalati nuovamente, se la struttura cristallina di quest'ultimo lo permette.

I composti che si sono dimostrati in grado di dare luogo a questo tipo di meccanismo sono principalmente di-calcogenuri di metalli di transizione (TMDs) e ossidi di metalli di transizione (TMOs). Questo perchè sono necessarie due condizioni fondamentali: la presenza di una struttura cristallina aperta e l'abilità di accettare elettroni di compensazione. Il modello a bande rigide (RBM) è uno strumento utile per studiare il meccanismo di intercalazione in questi composti [36]. Osservando le bande energetiche di questi composti si è notato che l'effetto degli elettroni intercalati è semplicemente quello di cambiare la posizione del livello di Fermi, scalando la valenza del composto proporzionalmente alla frazione atomica di ioni intercalati. La conseguenza è che gli elettroni di conduzione si ridistribuiscono per schermare la carica [37]. Il concetto di bande rigide implica una grande stabilità chimica della specie intercalante e, da un punto di vista energetico, questo significa che l'energia

complessiva del composto è poco affetta dall'intercalazione. Perciò la struttura rimane stabile e l'unica banda coinvolta nel processo di intercalazione è l'orbitale d per i calcogenuri, come mostrato in Figura 7a.

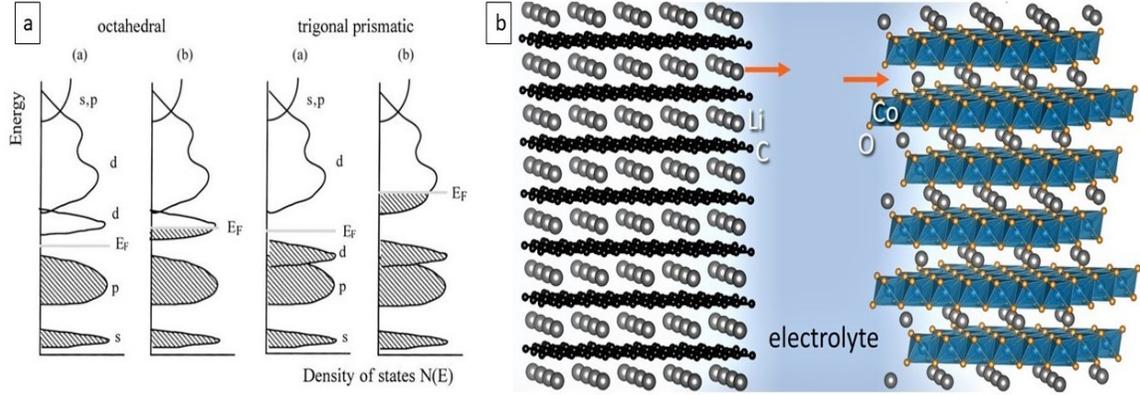


Figura 7: a) Schema della struttura a bande prima e dopo l'intercalazione di ioni Li^+ in TMDs. b) Rappresentazione del processo di intercalazione di ioni Li^+ in un anodo in grafite e catodo in $LiCoO_2$ [37]

Nei composti utilizzati come elettrodi nelle batterie agli ioni di litio, che sono conduttori sia elettronici che ionici, questi godono di una buona mobilità che permette di spostarsi attraverso la struttura e posizionarsi vicino agli anioni (ossigeno e ioni calcogenuri) e il più lontano possibile dagli anioni, per minimizzare la repulsione elettrostatica. Queste sono esattamente le caratteristiche ricercate in un buon materiale catodico, garantite dalla presenza di percorsi di diffusione mono, bi o tridimensionali per gli ioni Li^+ formati da siti intertizziali adiacenti e vuoti nella struttura cristallina. Per esempio, nel caso di $LiCoO_2$, che ha una struttura romboedrica formata da strati $O - Co - O$, gli ioni possono facilmente muoversi nel piano, ma fanno fatica ad attraversarlo, muovendosi lungo l'asse z, per via dei forti legami interni $Co - O$, ai quali si deve, però, la stabilità del sistema [38].

1.3 Elettroliti

Come già anticipato nella prima sezione, l'elettrolita è il terzo componente fondamentale di una cella elettrochimica e la scelta del materiale adatto è fondamentale per garantire il corretto funzionamento e un'adeguata ciclabilità. Tra le caratteristiche principali di un buon elettrolita per batterie agli ioni di litio c'è sicuramente la conducibilità ionica, che dovrebbe essere $> 10^{-3} S/cm$ a $40^{\circ}C$. Il materiale deve poi essere in grado di formare un film protettivo stabile con l'anodo, così da evitarne il consumo, e sostenere gli alti voltaggi di lavoro del catodo. A questo si sommano la stabilità termica, fondamentale soprattutto per l'applicazione a veicoli elettrici, la sicurezza, un costo di produzione minore possibile ed infine, possibilmente, un basso impatto ambientale, sia da parte delle materie prime, che dei solventi e dei processi di fabbricazione e del successivo riciclo, riuso o smaltimento a termine ciclo vita. Per questi motivi, lo sviluppo di un elettrolita non può essere messo in secondo piano rispetto agli elettrodi.

Nelle prime batterie agli ioni di litio veniva utilizzato un elettrolita a base acquosa, con sali inorganici disciolti [39]. Questo sistema però presenta alcune criticità legate alla sicurezza, ma soprattutto alla stabilità della cella. Gli elettroliti ad oggi più presenti sul mercato sono costituiti da solventi organici aprotici con sali di litio inorganici sciolti all'interno. Il solvente rappresenta circa l' 80% della massa dell'elettrolita [40] e viene scelto seguendo questi quattro requisiti fondamentali:

- Almeno uno dei componenti deve avere un'elevata costante dielettrica, così da sciogliere completamente il sale.
- Elettroliti a bassa viscosità favoriscono la migrazione degli ioni Li^{+} .
- Buona compatibilità e stabilità con gli elettrodi.
- Basso punto di fusione, alta temperatura di ebollizione e flash point per poter lavorare nel range di temperature tra $-20^{\circ}C$ e $60^{\circ}C$.

La scelta ricade quindi su due principali tipologie di strutture: carbonati ciclici o lineari. Alla prima categoria appartengono l'etilen-carbonato (EC) e il propilen-

carbonato (PC), mentre fanno parte della seconda il dimetil-carbonato (DMC), dietil-carbonato (DEC) e l'etil-metil-carbonato (EMC). PC ed EC sono i solventi con le finestre di stabilità più ampie, le maggiori costanti dielettriche e le miglior performance di ciclabilità per via della formazione del SEI. Il DMC, d'altra parte, mostra un'elevata conducibilità anche a basse temperature, ed ha un basso costo di produzione. I sistemi più utilizzati sono quindi costituiti da una miscela di diversi solventi, le cui proporzioni possono essere variate a seconda delle caratteristiche che deve avere la cella.

L'altro componente fondamentale è il sale di litio, che viene scelto seguendo questi criteri:

- Elevata solubilità nei solventi e facilità nella dissociazione in Li^+ .
- Resistenza all'ossido-riduzione
- Inerzia elettrochimica e termodinamica con i solventi

Nella seguente tabella sono elencati i principali sali ad oggi utilizzati nella batterie agli ioni di litio e i relativi vantaggi e svantaggi. Anche in questo caso, come per i solventi, non è obbligatorio scegliere un unico sale, ma è possibile utilizzare delle miscele che migliorano le performance, soprattutto in termini di ciclabilità [41].

Tabella 1: Principali sali utilizzati negli elettroliti per batterie agli ioni di litio

Sale	Vantaggi	Svantaggi
$LiPF_6$	Buona conducibilità e formazione di un SEI stabile	Bassa stabilità termica
$LiBF_4$	Ampio range di temperature di lavoro	Bassa conducibilità
$LiAsF_6$	Alta conducibilità e rapidità di carica-scarica	Tossicità
$LiFSI$	Bassa sensibilità all'acqua e buona stabilità termica	Degradazione oltre 4.2 V
$LiTFSI$	Temperatura di decomposizione > 360°C, elevata solubilità e conducibilità	Degradazione oltre 3.7 V
$LiDFEFMB$	Ottima ciclabilità ed efficienza coulombiana	Elevato peso molecolare e viscosità

Oltre al solvente e il sale, completano la formulazione dell'elettrolita alcuni additivi che hanno funzioni specifiche, come ad esempio il ritardo alla fiamma, la formazione del SEI o la protezione dall'*overcharge*.

Gli elettroliti liquidi sono i più utilizzati al giorno d'oggi, ma presentano alcuni svantaggi legati in primis alla sicurezza: è infatti possibile che, qualora la cella venga danneggiata, la soluzione elettrolitica possa fuoriuscire, diventando pericolosa per l'ambiente e gli esseri umani in quanto corrosiva e potenzialmente esplosiva. Per questo motivo, la ricerca si sta muovendo nella direzione di celle completamente allo stato solido, che abbiano quindi un elettrolita ceramico, composito o polimerico [42]. Di seguito verrà presentata solamente quest'ultima classe, in quanto il lavoro sperimentale di questa tesi è stato incentrato sullo sviluppo e l'ottimizzazione di un elettrolita polimerico.

1.3.1 Elettroliti polimerici

Gli elettroliti polimerici rappresentano il più recente sviluppo delle batterie agli ioni di litio, che consiste nella sostituzione dell'elettrolita liquido con una membrana che funge sia da elettrolita che da separatore tra anodo e catodo [43]. In questo modo, possono idealmente essere combinate le eccellenti funzionalità delle celle agli ioni-Li con la facilità, l'affidabilità e il basso costo di fabbricazione dei polimeri. Tutte queste caratteristiche concorrono a rendere questa classe di batterie (Polimer Lithium-ion, PLI) una delle più promettenti tecnologie per l'accumulo di energia nei prossimi anni. Lo svantaggio dei materiali polimerici è la ridotta conducibilità ionica a temperatura ambiente rispetto agli elettroliti liquidi. La ricerca si sta quindi concentrando sul miglioramento di questa caratteristica sviluppando dei blend o modificando i polimeri di partenza.

Il polimero più utilizzato nelle batterie PLI è l'ossido di polietilene (PEO), un polietere che ha come unità ripetitiva $(-O - CH_2 - CH_2-)_n$ e le cui proprietà sono descritte nel paragrafo 1.3.2. Il PEO riesce a condurre gli ioni Li^+ perchè può formare un complesso con quest'ultimi: la sua unità strutturale possiede quattro elettroni liberi, grazie alla presenza dell'ossigeno, che possono essere "donati" ai cationi del sale. Inoltre, le catene sono molto flessibili, il che favorisce la mobilità degli ioni e perciò ci sono evidenze sperimentali che sistemi a base PEO, con uso di plasticizzanti, hanno raggiunto conducibilità di $10^{-3} S/cm$ a $25^\circ C$ [44]. Tuttavia, il PEO è un polimero semicristallino ed è la fase amorfa, sopra T_g , a contribuire maggiormente al trasporto ionico, mentre la fase cristallina è considerata generalmente controproducente per la conducibilità. La minore conducibilità dei cristalliti è dovuta ad un maggiore impaccamento delle catene, che lascia un volume libero ed una mobilità minore, ostacolando il trasporto ionico.

Il meccanismo con cui vengono trasportati i cationi all'interno dell'elettrolita viene schematizzato in Figura 8. Gli ioni vengono coordinati dagli atomi di ossigeno del gruppo etere su un segmento della catena in maniera simile a quello che succede nei carbonati utilizzati come elettroliti liquidi. Attraverso il processo di rottura e formazione delle interazioni elettrostatiche tra litio e ossigeno $Li - O$, il trasporto

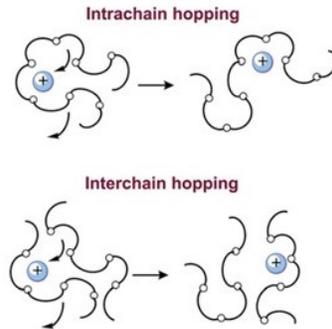


Figura 8: Schema del trasporto ionico nel PEO [45]

ionico avviene per *hopping* sia inter che intra-catena. Il risultato è un movimento ad ampio raggio degli ioni. Questo sistema elettrolitico mostra proprietà meccaniche tipiche di un solido, mantenendo forma e volume propri, grazie alla presenza degli entanglements, mentre, a livello microscopico, gli ioni hanno una mobilità che si avvicina a quella che avrebbero in un liquido. È evidente come questo processo acceleri all'aumentare della temperatura, che rende le catene più mobili, e sia molto lento a temperature vicine alla T_g del PEO, che è attorno ai -60°C . Aumentare la conducibilità a basse temperature, tra -20 e 20°C , è la maggior sfida proposta dagli elettroliti polimerici.

Oltre alla scelta del polimero, un altro aspetto importante nel design di un elettrolita polimerico (solitamente indicato come Solid Polymer Electrolyte, SPE) è il sale di litio. I sali sono gli stessi che possono essere utilizzati negli elettroliti liquidi, ma non tutti sono ugualmente solubili nella matrice polimerica. Per esempio, i sali più semplici, con la porzione anionica più piccola, come LiCl , portano ad una bassa conducibilità perchè formano coppie intime di ioni (Li^+ e Cl^-) che non permettano un trasporto efficace della carica. I sali più utilizzati sono quindi LiClO_4 , LiTFSI e LiFSI [46]. Tutte queste specie sono caratterizzate da anioni nei quali la carica negativa è molto delocalizzata, sia perchè gli anioni sono più grandi rispetto al Cl^- , sia perchè al loro interno hanno gruppi attrattori. In questo modo il sale dissocia e libera più facilmente gli ioni litio. L'aggiunta dal sale ha poi l'effetto positivo di ridurre la cristallinità del PEO, ma allo stesso tempo ne aumenta la T_g ,

riducendo la mobilità dei segmenti EO. Un caso particolare è l'utilizzo di *LiTFSI*, che ha un elevato grado di dissociazione, agisce da plasticizzante e permette di abbassare la temperatura di fusione del PEO. Questo è reso possibile dalla presenza del forte gruppo accettore di elettroni $-SO_2CF_3$ e dall'elevata flessibilità dei legami $-SO_2-N-SO_2-$ [1]. Per questi motivi il sistema PEO-LiTFSI possiede un'elevata conducibilità ionica rispetto agli altri sistemi, come mostrato in Figura 9.

Oltre al tipo di sale, è ovviamente importante determinarne la corretta quantità da inserire: questa non deve eccedere la soglia di solubilità nel polimero, nè essere troppo bassa. Per garantire la conducibilità migliore possibile, si considera il rapporto molare tra le unità funzionali del polimero che permettono il trasporto ionico e gli ioni Li^+ . Si è notato sperimentalmente che con un rapporto 20:1 tra $[EO]$ e $[Li^+]$ si ottiene la migliore conducibilità. Una volta definito questo rapporto, è poi possibile calcolare il rapporto tra le masse delle due specie.

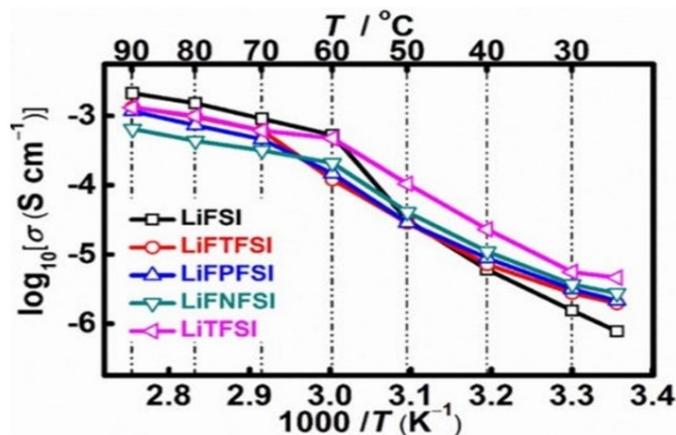


Figura 9: Valori di conducibilità di diversi sistemi PEO-LiX con rapporto molare $[EO]/[Li^+] = 20$ [1]

Le vie ad oggi utilizzate per aumentare la conducibilità di un SPE sono principalmente tre: l'uso di plasticizzanti, la copolimerizzazione e i blend polimerici.

Secondo il meccanismo di conduzione ionica, questa può essere aumentata migliorando la mobilità delle catene di PEO, in particolare a temperatura ambiente. L'aggiunta di plasticizzanti riduce la cristallinità del sistema e aumenta il contenuto

di fase amorfa. I plasticizzanti più utilizzati sono solventi organici aprotici, gli stessi che costituiscono gli elettroliti liquidi, oppure oligomeri di PEO a catena corta. Per esempio, con l'aggiunta di Polietilen-glicole (PEG) come plasticizzante ad un elettrolita PEO-LiTFSI, la conducibilità a 40°C è aumentata da $3 \cdot 10^{-7}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm [47]. Il principale problema legato a questa soluzione è l'impatto ambientale dei solventi utilizzati, visto che il passaggio da elettroliti liquidi a solidi viene fatto anche per evitare l'uso di queste sostanze.

Un'alternativa è il design di elettroliti nei quali gli ioni siano mobili anche al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, scollegando quindi la conducibilità dalla mobilità delle catene. La copolimerizzazione può dare luogo a copolimeri lineari, nei quali le diverse unità strutturali si susseguono sulla catena principale, oppure a copolimeri aggraffati, che hanno la catena principale con la stessa unità funzionale e poi dei sostituenti come gruppi laterali alla catena principale. I copolimeri lineari migliorano la conducibilità perchè modificano la T_g del sistema, abbassandola, oppure rendono le catene più flessibili. I copolimeri aggraffati, invece, funzionano grazie all'ingombro sterico dei pendagli, che aumenta il volume libero nel polimero. In questo secondo caso è poi possibile effettuare un'ulteriore modifica, che permette di ottenere gli elettroliti "single-ion" [48]. In questi sistemi la conducibilità è maggiore perchè avviene esclusivamente il trasporto dei cationi, mentre gli anioni sono legati con legami covalenti alla catena perchè fanno parte dei pendagli. Inoltre, si utilizza un mix di cationi, sostituendo parte dei cationi Li^+ con delle ingombranti ammine quaternarie. La struttura che si ottiene è schematizzata in Figura 10. In questo modo, l'aggiunta combinata della ammine e dei pendagli aumenta ulteriormente il volume libero nel polimero, allargando la microstruttura e favorendo l'*hopping* degli ioni [46]. Grazie a questa modifica si sono misurati valori di conducibilità che rendono il polimero utilizzabile anche a temperatura ambiente.

Un altro modo di aumentare la percentuale di fase amorfa nel PEO è il blend con altri polimeri. Il blend è il corrispondente polimerico delle leghe metalliche, ovvero la miscela di due o più polimeri che dà luogo ad una microstruttura nuova e nuove proprietà meccaniche e funzionali che derivano dalla sinergia delle componenti e non solo dalla loro somma. In questo modo si evita il problema di dover preparare gli

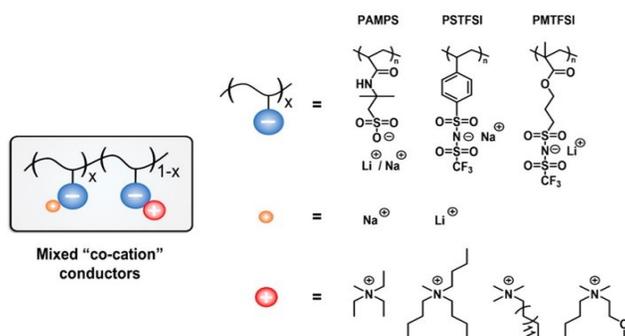


Figura 10: Schema di un copolimero utilizzato come elettrolita single-ion[46]

elettroliti attraverso sintesi complesse e non molto adatte alla scalabilità su scala industriale. Perciò il blending è considerato una delle vie più promettenti per lo sviluppo di nuovi SPE, soprattutto per la facilità di preparazione e di controllo delle proprietà fisiche in funzione dei cambiamenti di composizione. È infatti possibile realizzare blend senza bisogno di solventi e plasticizzanti, il che rende questo metodo ancora più interessante dal momento che si presenta come molto *green*. I primi blend sono stati realizzati già negli anni '80 da Tsuchida [49], che realizzò un SPE PEO-PMMAⁱⁱⁱ- LiClO_4 con conducibilità pari a $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ a 60°C . Sono poi state sperimentate tante miscele con diversi polimeri quali PVDF^{iv}, PDMS^v, PET^{vi}, PEC^{vii}, PPC^{viii} a tanti altri. Il vantaggio del blending è, infatti, anche l'ampia scelta di polimeri di cui si dispone, che permette di selezionare le componenti in modo da sviluppare l'elettrolita con le proprietà adatte all'applicazione desiderata.

ⁱⁱⁱPolimetilmetacrilato

^{iv}Polivinilidenfluoruro

^vPolidimetilsilossano

^{vi}Polietilentereftalato

^{vii}Polietilencarbonato

^{viii}Polipropilencarbonato

Miscele PEO-PC

Come anticipato in questo capitolo, il PEO è, al momento, il polimero maggiormente utilizzato come elettrolita, ma i principali ostacoli all'utilizzo su larga scala delle batterie PLI sono legati alla limitata conducibilità e stabilità ad alti potenziali. Questi fattori rendono necessaria una modifica dell'elettrolita. In questa sezione verrà discussa la possibilità di realizzare blend tra PEO e policarbonati.

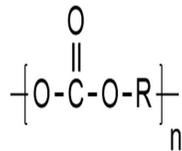


Figura 11: Struttura generale dei policarbonati [50]

I policarbonati sono polimeri termoplastici ottenuti dall'acido carbonico e hanno una struttura generale come quella mostrata in Figura 11, dove -R è una catena alchilica derivante da un diolo. Possono essere utilizzati come elettroliti grazie alla presenza degli atomi di ossigeno, che permettono un meccanismo di trasporto ionico come quello descritto nel paragrafo precedente per il PEO [51]. Sono polimeri completamente amorfi, le cui proprietà dipendono fortemente dal tipo di catena alchilica. I policarbonati più utilizzati come SPE, in blend con il PEO, sono il PEC e il PPC. Quest'ultimo è amorfo a temperatura ambiente, la sua temperatura di transizione vetrosa è 38°C e degrada in aria a 252°C. Ha una densità di 1,27 g/cm^3 a 25°C, modulo elastico di 1,9 GPa e resistenza a trazione di 29 MPa. Il PEC ha la T_g intorno ai 5°C e perciò tutte le proprietà termiche sono spostate a temperature leggermente inferiori e il polimero risulta meno rigido e resistente. La T_g di entrambi è notevolmente maggiore di quella del PEO (-60°C) e questo sembra in primo luogo poter avere un effetto negativo sulla conducibilità del sistema, che, come discusso prima, è strettamente legata alla mobilità delle catene. Infatti, non possono essere utilizzati da soli come elettroliti perchè la conducibilità è dell'ordine di $10^{-9} S/cm$ a temperatura ambiente.

Tuttavia, Xiao-Yuan Yu et Al. [52], hanno studiato le proprietà elettrochimiche di SPE PEO/PPC/ $LiClO_4$ ed hanno notato un aumento della conducibilità per concentrazioni di PPC intorno al 50%, Figura 13a. In particolare, $6.83 * 10^{-5} S/cm$ a temperatura ambiente, e l'elettrolita è risultato stabile fino a 4.5V vs Li/Li^+ . Questi risultati si spiegano perchè il PPC, essendo completamente amorfo, riduce la cristallinità del sistema, aumentando la mobilità degli ioni. Questo effetto però si verifica solo nel caso ci sia una buona miscelazione tra i due polimeri. In Figura 12 sono mostrate quattro immagini al SEM di blend ottenuti con percentuali differeti di PPC, si nota che la dimensione dei domini di PPC è intorno ai 4-10 μm per il blend PEO/50%PPC. La grandezza delle particelle di fase dispersa diminuisce all'aumentare del PPC, indicando un miglioramento della miscibilità tra i due polimeri. Inoltre, i confini tra PPC e PEO non sono ben definiti, il che implica una buona adesione tra la fase dispersa e la matrice.

Se l'aumento di conducibilità è dovuto alla minore presenza di fase cristallina, l'aumento della stabilità elettrochimica si spiega con la maggiore stabilità del PPC rispetto al PEO. Tuttavia, con concentrazioni di PPC superiori al 50%, la bassa conducibilità del policarbonato prevale sull'effetto positivo della fase amorfa e la conducibilità del sistema cala.

Un ulteriore possibile effetto positivo a favore della realizzazione di blend di questo tipo può essere il rinforzo meccanico dato dalla presenza del policarbonato, che è un polimero più rigido del PEO. Inoltre, il PPC è un polimero biodegradabile e con prodotti di degradazione sicuri (H_2O e CO_2), che si inserisce quindi perfettamente nel contesto della ricerca per la realizzazione di batterie con il minor impatto ambientale possibile.

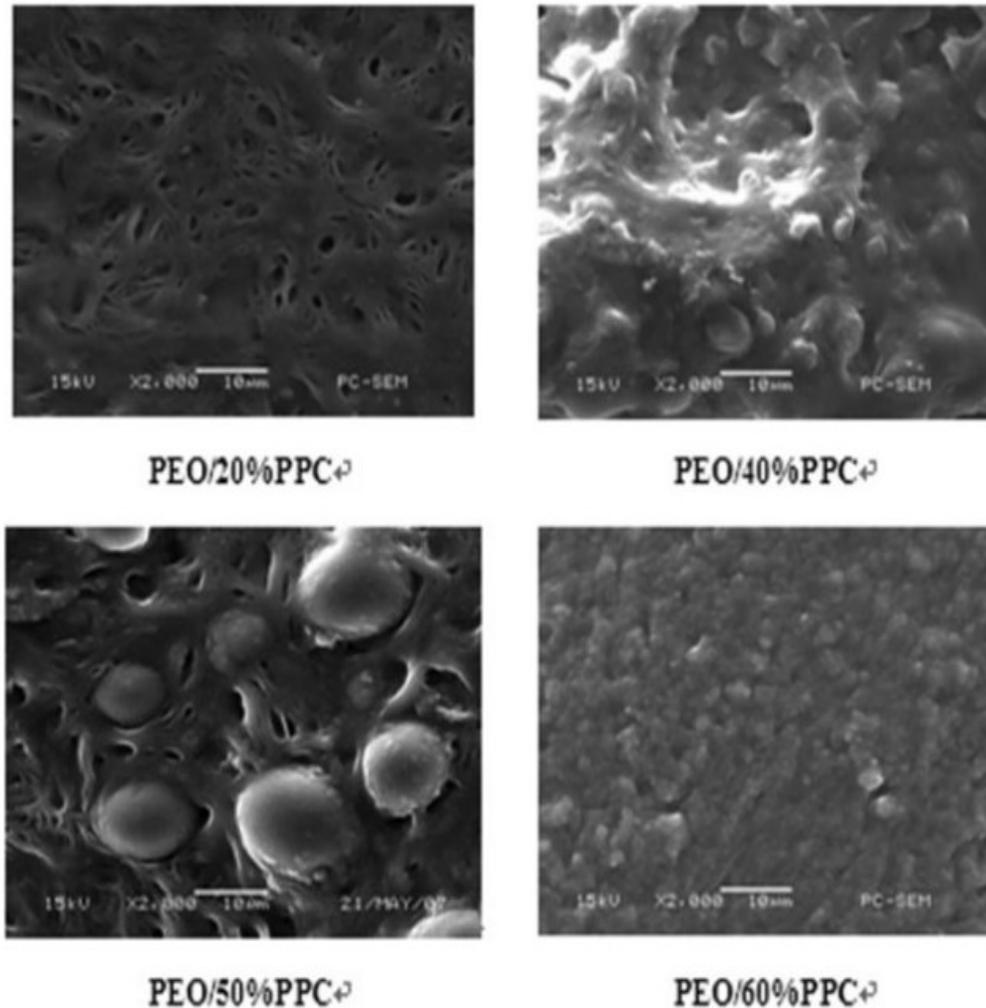


Figura 12: Immagini al SEM dei blend PEO/PPC [52]

È poi importante studiare la stabilità dell'interfaccia tra elettrolita e l'elettrodo in litio. Lin Zhu et al. [53] hanno misurato l'impedenza tra litio e SPE PEO/50%PPC in una cella simmetrica (Li//SPE//Li). Come mostrato in Figura 13b, con l'aumento del tempo, il valore di impedenza per il solo PEO aumenta da 125 a 218 Ω/cm^2 dopo 15 giorni, il che indica una bassa stabilità dell'interfaccia tra PEO e litio metallico. La stessa prova condotta con il blend PEO/50%PPC, invece, mostra un valore iniziale di impedenza più basso, 63 Ω/cm^2 , che arriva solo fino a 105 Ω/cm^2 dopo 15 giorni.

Questi risultati mostrano che l'interfaccia tra questo tipo di blend e il litio è più stabile rispetto a quella del solo PEO, permettendo di realizzare batterie con una ciclabilità migliore e più sicure.

Il blend tra PEO e policarbonati sembra quindi una strada promettente per lo sviluppo di nuovi SPE, ma bisogna prima definire bene come le proprietà di questi blend variano a seconda di differenti variabili. Per esempio, la maggior parte della ricerca si è focalizzata sull'utilizzo del PPC, ma il PEC sembra poter fornire conducibilità ancora maggiori visto che la sua T_g è più bassa, anche se questo potrebbe andare a discapito delle proprietà meccaniche del sistema e quindi potrebbe diminuire la stabilità dell'interfaccia tra la membrana e il litio. Inoltre, il peso molecolare del PEO è un altro parametro che può essere ottimizzato, in quanto ha influenza sia sulla conducibilità che sulla miscibilità dei polimeri. È quindi necessario uno studio il più completo possibile di questi sistemi così da poter ottimizzare al meglio la composizione del blend a seconda delle caratteristiche richieste dall'applicazione.

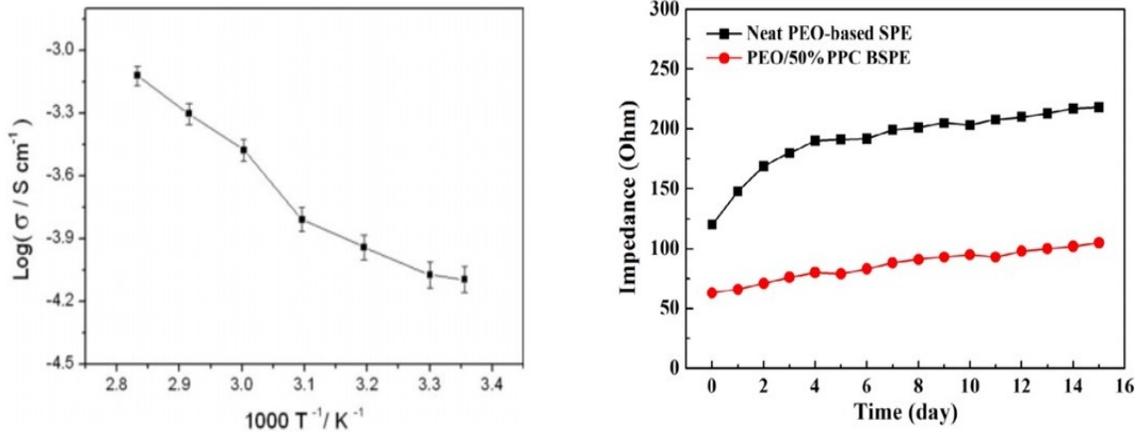


Figura 13: (a) Andamento della conducibilità a T_{amb} di blend PEO/ x %PPC al variare della concentrazione di policarbonato [52]. (b) Andamento dell'impedenza tra Li metallico e la membrana polimerica PEO/50%PPC in funzione del tempo di permanenza a 60°C [53]

2 Scopo Tesi

Viste le promettenti caratteristiche del blend tra PEO e policarbonati, il progetto si è svolto attorno allo studio di sistemi PEO/PC come elettroliti polimerici per batterie agli ioni di litio. Lo scopo di questo lavoro sperimentale è la definizione dei trend delle proprietà elettrochimiche, in particolare conducibilità e stabilità elettrochimica, e termomeccaniche di blend polimerici di PEO e PC al variare delle concentrazioni relative, del peso molecolare del PEO e del tipo di policarbonato (PEC o PPC). Si è quindi utilizzato del PEO con due diversi pesi molecolari, 400 mila e 4 milioni e due diversi policarbonati, polietilen-carbonato e polipropilen-carbonato. Una volta ricavati sperimentalmente questi andamenti è possibile selezionare la composizione dell'elettrolita più adatta al campo di applicazione desiderato per la batteria. Inoltre, vista la crescente attenzione all'impatto ambientale dei processi produttivi, si è deciso di lavorare senza l'utilizzo di solventi per la realizzazione del blend e perciò è stato deciso di procedere con un compounding per estrusione.

In particolare, il focus del progetto è sulla realizzazione di elettroliti solidi polimerici per batterie agli ioni di litio che abbiano conducibilità tale da renderle utilizzabili a bassa temperatura (40°C) e con una stabilità elettrochimica migliorata rispetto al PEO e che quindi permetta di lavorare a voltaggi maggiori. Un ulteriore fattore che è stato tenuto in considerazione è il modulo elastico del materiale ottenuto, studiato tramite l'analisi dinamo-meccanica. Questa è una grandezza importante al fine di poter realizzare membrane con proprietà meccaniche tali da renderle resistenti e quindi sicure, facilitando il processo di ingegnerizzazione della batteria e riducendo il rischio di perforazione dell'elettrolita da parte delle dendriti e conseguente cortocircuito.

Dal momento che sono presenti tre variabili di cui una continua, la percentuale di PEO nel blend, e due discrete, il peso molecolare del PEO e la tipologia di policarbonato, si è scelto di descrivere il sistema sfruttando il metodo del Design of Experiment.

2.1 Design of Experiment

Il Design of Experiment (DoE) è uno strumento matematico-statistico usato sia per pianificare e condurre esperimenti, che per analizzare ed interpretare i dati ottenuti. Si tratta di una branca della statistica che viene utilizzata per lo studio di sistemi, processi o prodotti nei quali le variabili di input (X) vengono modificate per investigarne l'effetto sulla variabile risposta (Y) [54].

Negli ultimi anni, il DOE è diventato uno strumento sempre più spesso utilizzato per migliorare la qualità e affidabilità dei prodotti all'interno di diversi settori, dalla medicina all'ingegneria e l'industria alimentare, ma è stato anche sfruttato da decision-makers e enti amministrativi.

L'approccio *One Factor At a Time* (OFAT) è stato il metodo scientifico predominante fino all'inizio del diciannovesimo secolo. Con questo approccio viene testata una variabile/fattore alla volta, mentre le altre sono mantenute costanti. Testare contemporaneamente più variabili è un metodo più efficace soprattutto nel caso in cui sia importante l'effetto sinergico di diverse componenti. Tra il 1920 e il 1930, Ronald A. Fisher portò avanti una ricerca con lo scopo di aumentare la produttività di un terreno nel Regno Unito. Se si fosse affidato al metodo tradizionale, la raccolta dei dati sarebbe stato troppo lunga, dal momento che, piantando in primavera, non si avrebbe avuto alcun risultato fino all'autunno. Perciò sviluppò l'idea del DoE e fu il primo ad utilizzarlo. Nel 1935 scrisse un libro sul DoE [55] che spiega come trarre conclusioni da esperimenti condotti in presenza di fattori di disturbo e considerando più variabili contemporaneamente; per esempio, nel suo lavoro considerò l'effetto delle fluttuazioni meteorologiche (temperatura, pioggia, umidità, condizioni del terreno e ore di luce).

Il primo passo per la progettazione di un DoE è definire i livelli dei fattori considerati, ovvero tra quanti e quali valori questi possono variare. Nella maggior parte dei casi i fattori sono a due livelli, se presentano solo due possibili valori. Si possono però anche avere fattori che variano con continuità ed è quindi necessario decidere il grado di approssimazione con cui considerarli. A questo punto è possibile determinare con maggiore precisione lo scopo dell'esperimento.

In generale, gli scopi del DOE possono essere i seguenti [56]:

- **Controllo delle variabili:** si tratta di solito di design a due livelli con lo scopo di selezionare le variabili con gli effetti più significativi sulle performance del sistema.
- **Identificazione delle funzioni di trasferimento:** sfruttare la relazione tra variabili di input e output per ulteriori esplorazioni del sistema grazie alle funzioni di trasferimento.
- **Ottimizzazione del sistema:** utilizzare le funzioni di trasferimento per spostare l'esperimento sui valori ottimali delle variabili.
- **Migliorare l'affidabilità:** ottenere una riduzione della variabilità dell'output del sistema senza per forza dover eliminare le perturbazioni che la causano. In particolare permette di gestire il "rumore", ovvero fattori incontrollabili, sia esterni che interni, che possono essere causa di variazioni del prodotto finale, rendendo il sistema più affidabile.

Una volta definito lo scopo dell'esperimento che si vuole condurre è necessario definire quanti e quali sono i fattori che si vogliono tenere in considerazione. Questo definisce il numero di esperimenti da condurre per coprire tutte le possibili combinazioni. Nel caso di k fattori a n livelli il numero di prove cresce come n^k . A questo punto la metodologia del DOE suggerisce di randomizzare l'ordine con cui vengono fatti gli esperimenti, in modo da evitare, o comunque limitare, gli errori dovuti a variabili sconosciute o non controllabili. Inoltre, è importante selezionare alcuni esperimenti da ripetere in maniera identica, così da poter studiare la ripetibilità del sistema [57].

È quindi evidente come, grazie all'approccio del DoE, sia possibile gestire in maniera ordinata ed efficiente sistemi complessi, riducendo il numero di esperimenti necessari rispetto all'approccio OFAT e permettendo di ottenere una visione complessiva dell'effetto di tutti i fattori contemporaneamente [58].

Impostazione del progetto

Come già anticipato, in questo lavoro si hanno due fattori a due livelli, il peso molecolare del PEO e la tipologia di policarbonato, e uno continuo, la percentuale di PEO nel blend. Per gestire quest'ultima variabile si è scelto di farla variare tra 5 valori: 0, 30, 50, 70 e 100%. In questo modo il numero di formulazioni da effettuare è 20, a cui sono state aggiunte quattro repliche, arrivando ad un totale di 24. Per facilitare la costruzione della matrice degli esperimenti, i livelli di ciascuna variabile vengono codificati con dei valori numerici secondo quanto suggerito dalle linee guida del DoE: per i fattori a due livelli si attribuisce -1 al livello più basso (PEO 400 mila e PEC) e +1 a quello più alto (PEO 4 milioni e PPC). Per la percentuale di PEO, invece, è stato attribuito 0 al valore centrale (50%), -1 e +1 agli estremi (lo 0% e il 100%) e -0.2 e +0.2 ai valori intermedi (il 30% e il 70%) . La Tabella 2 mostra la matrice degli esperimenti già randomizzata sia nella versione codificata che in quella con i nomi espliciti delle componenti. Per evitare di confondere tra di loro diversi campioni, a ciascuna formulazione è stato assegnato un numero (prima colonna della tabella), che è poi stato riportato su ogni campione realizzato con quella formulazione.

Dal momento che si tratta di un sistema a tre variabili, è possibile rappresentare tutte le formulazioni presenti nel DOE come punti appartenenti agli spigoli di un parallelogramma in cui ciascuna dimensione corrisponde alla variazione di uno dei tre fattori, come rappresentato in Figura 14.

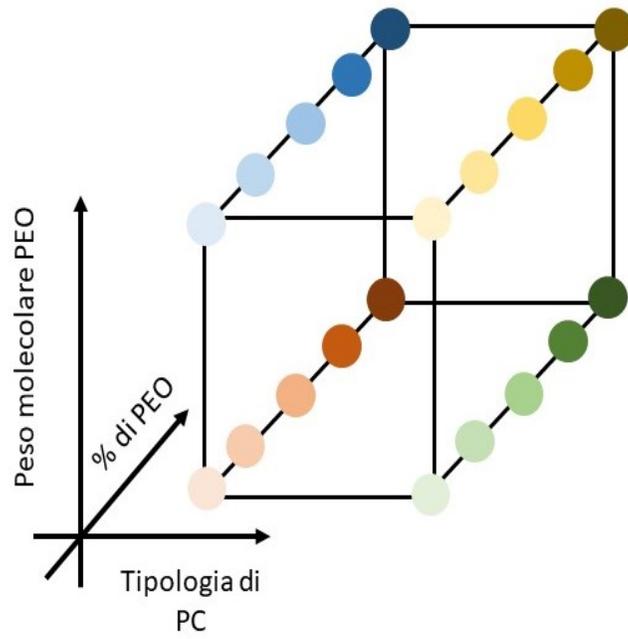


Figura 14: Rappresentazione del DOE del progetto in uno spazio tridimensionale definito dalle tre variabili considerate

Tabella 2: Matrice degli esperimenti del DOE del progetto

Exp. n°	Codificato			Originale		
	PC	PEO	%PEO	PC	PEO	%PEO
20	1	1	0,2	PC	4M	70
19	1	-1	-0,2	PC	400k	30
5	-1	1	-1	EC	4M	0
4	-1	-1	1	EC	400k	100
3	-1	-1	0,2	EC	400k	70
6	-1	1	-0,2	EC	4M	30
1	-1	-1	-1	EC	400k	0
10	1	-1	-0,2	PC	400k	30
16	1	1	1	PC	4M	100
9	1	-1	-1	PC	400k	0
14	1	1	-0,2	PC	4M	30
2	-1	-1	-0,2	EC	400k	30
11	1	-1	0,2	PC	400k	70
7	-1	1	0,2	EC	4M	70
13	1	1	-1	PC	4M	0
15	1	1	0,2	PC	4M	70
8	-1	1	1	EC	4M	100
18	-1	1	-0,2	EC	4M	30
17	-1	-1	0,2	EC	400k	70
12	1	-1	1	PC	400k	100
21	-1	-1	0	EC	400k	50
22	-1	1	0	EC	4M	50
23	1	-1	0	PC	400k	50
24	1	1	0	PC	4M	50

3 Metodi sperimentali

In questo capitolo verranno descritti i materiali utilizzati, le procedure adottate per la preparazione delle membrane polimeriche ed infine i test di caratterizzazione termica, termomeccanica ed elettrochimica utili a definirne le proprietà.

3.1 Materiali

- **Polietilenossido (PEO)** - CAS: 25322-68-3. Peso molecolare: 400mila. Fornito da Sigma Aldrich.
- **Polietilenossido (PEO)** - CAS: 25322-68-3. Peso molecolare: 4 milioni. Fornito da Sigma-Aldrich.
- **Polietilen-carbonato (PEC)** - Fornito da Specific Polymers.
- **Polipropilen-carbonato (PPC)** - CAS: 25511-85-7. Fornito da Specific Polymers.
- **LiTFSI** - CAS: 90076-65-6. Peso molecolare: 287.09. Fornito da Sigma-Aldrich

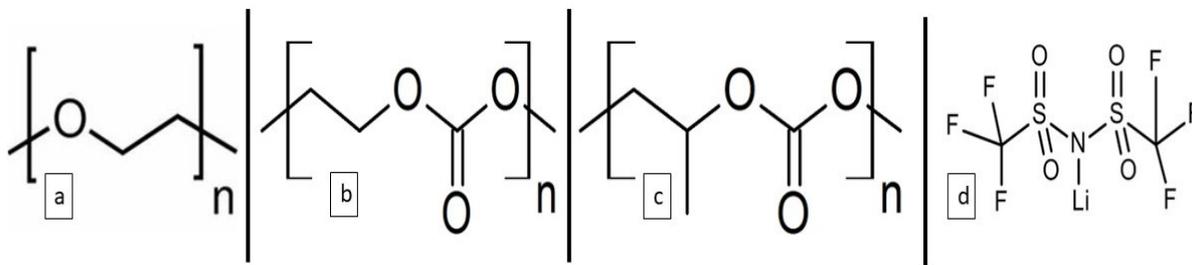


Figura 15: Formule di struttura del PEO (a), PEC (b), PPC (c) e LiTFSI (d)
[59][60][50][61]

3.2 Procedure sperimentali

3.2.1 Essiccamento

Dal momento che il funzionamento delle celle elettrochimiche può essere influenzato negativamente dalla presenza di umidità, tutti i materiali e l'attrezzatura di laboratorio (portacampioni, spatole, ..) utilizzata sono stati messi a seccare secondo i protocolli che verranno illustrati in seguito. Inoltre, una volta rimossa l'umidità, sono tutti stati trasferiti all'interno di una glovebox MBraun in atmosfera controllata con < 1 ppm di O_2 e H_2O . Durante tutto l'iter sperimentale, i materiali sono stati maneggiati esclusivamente all'interno della glovebox o di una dry room con percentuale di umidità attorno al 4%. Per l'essiccamento dei materiali è stata utilizzata una linea a vuoto collegata a dei fornetti (Buchi) all'interno dei quali sono state inserite le provette Falcon contenenti i polimeri oppure i portacampioni con il sale di litio. La linea a vuoto sfrutta una pompa ad olio che permette di raggiungere pressioni dell'ordine di 10^{-3} mbar. Il sistema del fornello Buchi rende possibile sfruttare anche l'effetto della temperatura per far evaporare l'umidità assorbita dai materiali.

Tutti i polimeri utilizzati sono molto idrofilo e tendono a trattenere l'umidità. Perciò si è scelto di seccarli per 12h a 40°C , una temperatura alla quale si è certi di evitare fenomeni degradativi. Per il LiTFSI, invece, si è proceduto con un essiccamento a T_{amb} per 12h per rimuovere l'ossigeno ed evitare fenomeni ossidativi, seguito da 2h a 100°C per rimuovere l'acqua contenuta nel sale.

3.2.2 Formulazione

Per quanto riguarda la formulazione dei blend, ci si è attenuti alle composizioni individuate con il DoE (vedi paragrafo 2.1), preparate pesando i materiali in glovebox, poi posti in provette Falcon o portacampioni e sigillate per essere portate all'estrusore. Nel calcolo della quantità di sale di litio da aggiungere a ciascuna formulazione si è fatto riferimento ad un rapporto 1:20 tra le moli di LiTFSI e le moli di unità funzionale del polimero; questo è uno dei rapporti più frequentemente utilizzato in letteratura [62] e permette di ottenere una completa soluzione del sale nel polimero

ed allo stesso tempo garantire una buona conducibilità. Si sono quindi ottenuti i rapporti in massa tra polimero e sale qui elencati:

- $PEO : LiTFSI \rightarrow 3.065 : 1$
- $PEC : LiTFSI \rightarrow 6.13 : 1$
- $PPC : LiTFSI \rightarrow 7.11 : 1$

3.2.3 Compounding

Il ruolo del compounding è quello di realizzare un blend omogeneo e di facilitare lo scioglimento del sale nel polimero. Questo avviene grazie agli sforzi di taglio applicati dalle viti sul materiale e al conseguente rimescolamento e ricircolo dello stesso all'interno della camera. Durante il processo è fondamentale evitare la degradazione termomeccanica del materiale, che può avvenire se si lavora a temperature o shear-rate troppo elevati o per tempi troppo lunghi. Per questo progetto è stato utilizzato un HAAKE MiniLab Micro Compounder, mostrato in Figura 16a. Si tratta di un estrusore bivate da laboratorio in grado di processare quantità di materiale intorno ai 7g. I parametri di processo sono stati ottimizzati per i materiali utilizzati e si è scelto di lavorare a 140°C e 130rpm per 5 minuti una volta terminato il caricamento, che è avvenuto manualmente con l'estrusore già alla temperatura di lavoro e a 30rpm. Per favorire la miscelazione dei polimeri, il caricamento è stato eseguito con il seguente protocollo:

- metà della quantità totale di PEO, già miscelato con il sale in glovebox.
- metà del policarbonato (PEC o PPC a seconda della formulazione).
- tutta la quantità di sale relativa al policarbonato.
- la restante quantità di policarbonato.
- il PEO rimanente.

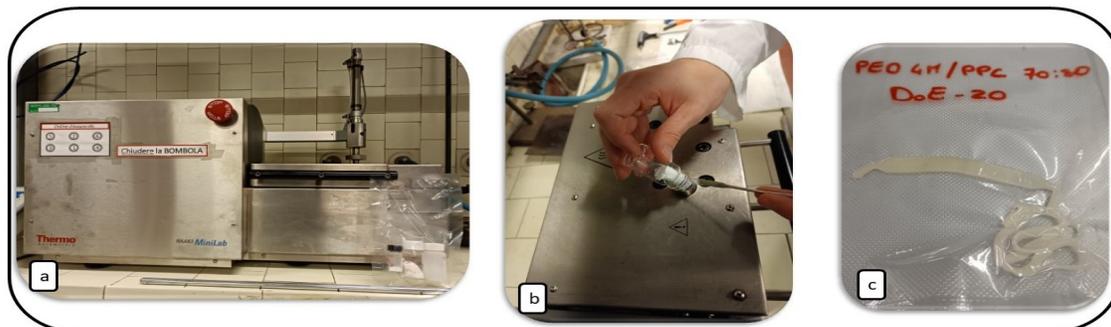


Figura 16: HAAKE MiniLab Micro Compounder (a), caricamento dei polimeri (b) e filamento estruso (c)

Inoltre, dal momento che i materiali utilizzati sono sensibili all'umidità, all'interno della camera è stato flussato azoto sia durante la fase di caricamento che durante il processing. In questo modo si riduce il rischio di degradazione termo-ossidativa del polimero, che in azoto è più stabile che in aria, e che questo possa assorbire umidità dall'ambiente.

Al termine dei 5 minuti di lavorazione è stata aperta una valvola che permette l'estrusione del materiale sotto forma di filamento. Questo è stato subito riposto in buste e messo sottovuoto, come mostrato in Figura 16c.

3.2.4 Preparazione delle membrane

I filamenti estrusi sono stati riportati in glovebox per la preparazione delle membrane. Per ciascuna di esse sono stati prelevati circa 300mg di campione, posti tra due fogli di polipropilene e sigillati in una busta, Figura 17a. Su uno dei due fogli sono state preventivamente posizionate due strisce di laterali di nastro Kapton, resistente alla temperatura, di spessore circa $50\mu m$ per garantire uno spessore minimo della membrana. La busta è stata inserita nella pressa idraulica tra due piastre di acciaio, che garantiscono una maggiore uniformità di spessore nel prodotto finale. Il protocollo di pressatura prevede di lavorare a $70^{\circ}C$ e si compone di due step: un primo riscaldamento del materiale messo semplicemente a contatto delle piastre per

5 minuti con un pre-carico di pochi decim di bar, e successivamente la pressatura a 5-10 bar per 5 minuti. La pressione è stata modulata a seconda della composizione del campione: le formulazioni contenenti PEC sono state pressate a 5 bar per evitare che le membrane fossero troppo sottili e difficili da staccare dai fogli di polipropilene, mentre quelle con percentuali di PPC superiori al 50% a 10 bar affinché non fossero troppo spesse e quindi complicate da tagliare con la fustella. In figura 17a-b è mostrata una busta contenente un campione da pressare e la membrana ottenuta.

Il *peeling* delle membrane è stato fatto nella dry room per poter avere una maggiore manualità durante l'operazione e le membrane, poste in buste di carta forno, sono state seccate nel sistema Buchi descritto nel paragrafo 3.2.1 per 12h a 40°C. Questo come ulteriore garanzia dopo il possibile assorbimento di umidità durante le fasi di *compounding* e *peeling*.

Le membrane così ottenute hanno un diametro variabile tra 3-5cm e, al momento della preparazione della cella da testare, vengono tagliate con una fustella per ottenere dischi di diametro 16mm che possono essere inseriti nelle El-Cells.

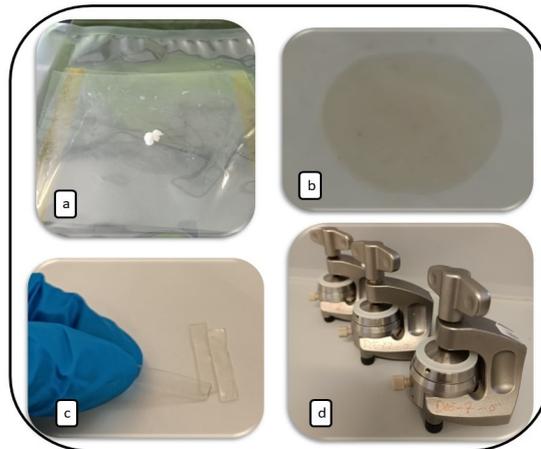


Figura 17: a) Formulazione estrusa da pressare; b) relativa membrana; c) campioni per la DMA ritagliati da una membrana; d) celle per la misura di conducibilità pronte per essere ciclata

3.3 Caratterizzazione

Per la caratterizzazione elettrochimica delle membrane polimeriche sono state usate delle celle del tipo El-cell collegate a un potenziostato Biologic VMP3. Le modalità di assemblaggio delle celle e i protocolli utilizzati per i test saranno illustrati nelle sezioni dedicate alla conducibilità ed alla finestra di stabilità. Per quanto riguarda la caratterizzazione termica e termomeccanica, invece, sono state effettuate su tutte le formulazioni una TGA, una DSC ed una DMA.

3.3.1 Conducibilità

Assemblaggio

Per preparare le celle dei test di conducibilità sono stati ritagliati dei separatori di Mylar, ovvero film di polietilene tereftalato, a forma di corona circolare con diametro esterno e interno rispettivamente di 18mm e 16mm. La funzione del separatore è quella di evitare il contatto tra le due parti metalliche della cella, che fungono da elettrodi, per scongiurare un cortocircuito. La membrana, di diametro 16mm, è stata posizionata all'interno del separatore facendo cura che non ci fossero spazi vuoti o sovrapposizioni tra i due componenti. In Figura 18a è mostrato uno schema dell'assemblaggio e in Figura 17d delle celle finite.

Protocollo

Il valore di conducibilità si ottiene effettuando una PEIS (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy): viene applicato un potenziale sinusoidale ad un elettrodo e si misura la risposta, che è una corrente a sua volta sinusoidale. Dal momento che si opera in corrente alternata, non si può parlare di sola resistenza (R), ma di impedenza (Z). L'impedenza è un numero complesso, il cui modulo può essere calcolato dall'ampiezza di potenziale e corrente, mentre la coordinata polare ϕ è legata alla differenza di fase tra le due funzioni. A questo punto si possono ricavare

la componente reale Z' e quella immaginaria Z'' [63], che corrispondono rispettivamente alla Resistenza ed alla Reattanza. Quest'operazione viene ripetuta per diverse funzioni sinusoidali di potenziale con frequenza da 1Hz a 300kHz, ottenendo così uno spettro completo dell'andamento dell'impedenza in funzione della frequenza. I risultati possono essere rappresentati con il diagramma di Nyquist, che mostra $-Z''$ in funzione di Z' .

Questa serie di misure a frequenze diverse è stata effettuata a temperature comprese tra 0°C e 80°C con intervalli di 10°C, mantenendo la cella a temperatura costante per 1h durante le PEIS, una ogni 5 min, e impostando una velocità di riscaldamento di 0.33°C/min. In questo modo si ottiene uno spettro di impedenze misurate a diverse temperature.

Dal diagramma di Nyquist è possibile calcolare la resistenza (R) dell'elettrolita interpolando la parte lineare della curva dell'impedenza e considerando la sua intercetta con l'asse orizzontale Z' . Dalla resistenza si ottiene la conducibilità con la formula

$$\sigma = \frac{L}{R * A}$$

dove R è la resistenza, L lo spessore della membrana e A la sua area. Utilizzando i centimetri come unità di misura per spessore ed area, si ha la conducibilità in S/cm.

Con il protocollo appena descritto sono stati ottenuti nove valori di conducibilità, relativi alle temperature da 0°C a 80°C, per ciascun campione del DoE. L'incertezza più significativa riguardo a questi risultati è legata alla misura dello spessore: questo è stato misurato con un micrometro Mitutoyo digitale e, per tentare di ridurre l'errore, lo spessore è stato preso 5 volte per ciascuna membrana in punti diversi ed è stata poi fatta una media.

3.3.2 Finestra di stabilità elettrochimica

Per ottenere una caratterizzazione completa, è stata valutata sia la stabilità anodica che catodica, utilizzando rispettivamente un elettrodo di alluminio o di rame oltre al contro-elettrodo, per il quale è stato utilizzato il litio in entrambi i casi. Agli elet-

trodi in Al e Cu è stato applicato un coating di carbone per aumentare l'interazione tra questi e la membrana polimerica, avvicinandosi alle reali condizioni di lavoro dell'elettrolita in una cella nel catodo, favorisce processi degradativi, riducendo la reale finestra di stabilità dell'elettrolita polimerico.

Preparazione degli elettrodi carbon-coated

Lo slurry è composto al 20% da PVDF e all'80% da polvere di carbone C_{65} . Il PVDF deve essere sciolto in NMP (N-metil-2-pirolidone) in una soluzione al 10% di PVDF. Si calcola quindi la massa di NMP necessaria alla soluzione (m_{NMPsol}) Una volta preparata questa soluzione può essere aggiunto il carbone. Affinchè lo slurry ottenuto possa essere steso sul metallo con facilità e con il medesimo spessore in tutti i punti, esso deve presentare una certa viscosità, che sperimentalmente è stata ottenuta con slurry con una percentuale di solido intorno al 6%, calcolato secondo la formula:

$$solid\ cont = \frac{m_{solid}}{m_{solid} + m_{NMP}}$$

dove

$$m_{solid} = m_{C_{65}} + m_{PVDF}$$

In questo modo può essere calcolata la massa di NMP da aggiungere ($m_{NMPaggiunto}$), che è data da

$$m_{NMPaggiunto} = m_{NMP} - m_{NMPsol}$$

A questo punto lo slurry viene mescolato con un'ancoretta magnetica per circa 2h e poi steso su dei fogli di alluminio o rame utilizzando un doctor blade manuale per ottenere un coating con spessore attorno ai $100\mu m$. Le stese vengono lasciate a seccare sotto cappa per 24h prima di poter tagliare gli elettrodi con dei punzoni del diametro desiderato. Gli elettrodi sono poi stati seccati nel sistema Buchi a T_{amb} per 24h, poi a $60^{\circ}C$ per 6h ed infine un ultimo step di 6h a $120^{\circ}C$ al fine di eliminare tutti i residui di solvente e acqua.

Assemblaggio

Sul pistone della El-Cell è stato posto l'elettrodo di diametro 10mm con il carbone rivolto verso l'alto, sopra di esso la membrana polimerica di diametro 16mm, poi un separatore di Mylar con diametri esterno e interno di 18mm e 14mm, ed infine il contro-elettrodo di litio con diametro 14mm. La Figura 18b mostra uno schema della cella.

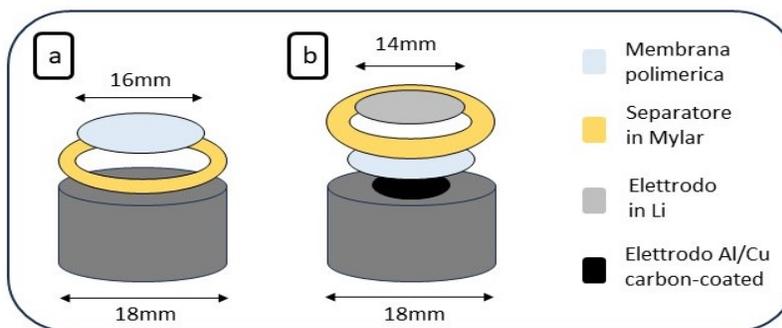


Figura 18: Schema dell'assemblaggio di una cella per misura di conducibilità (a) e per finestra di stabilità (b)

Protocollo

Tutte le misure sono state effettuate in una stufa Binder impostata alla temperatura fissa di 40°C. Per il test di stabilità anodica si è utilizzato il seguente protocollo:

- Rest di 10h per garantire un buon contatto all'interfaccia elettrodo/membrana.
- Linear Sweep Voltammetry (LSV)^{ix}: rampa di potenziale che cresce di 0.1mV/s da 0V vs V_{oc} a 6.5V vs Li/Li^+ .

Per il test di stabilità catodica si è utilizzato il seguente protocollo:

^{ix}La Linear Sweep Voltammetry è una voltammetria in cui si misura la corrente all'elettrodo di lavoro, quello in Al mentre il potenziale tra questo e quello di riferimento (Li/Li^+) viene aumentato linearmente secondo i parametri impostati [64].

- Rest di 10h per garantire un buon contatto all'interfaccia elettrodo/membrana.
- Cycling Voltammetry (CV)^x: Il potenziale varia di 0.1mV/s da 0.01V a 2V vs Li/Li^+ e il ciclo viene ripetuto per 5 volte.

3.3.3 TGA (Analisi termogravimetrica)

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata su tutti i campioni del DOE per controllare la loro stabilità termica e che quindi fossero utilizzabili alle temperature di lavoro delle più comuni batterie, che vanno da temperatura ambiente agli 80°C. Lo strumento utilizzato è un NIETZSCH TG 209F3 con crogiolo in Al_2O_3 , impostato su una rampa di temperatura da 25 a 600°C in N_2 con aumento di 10°C/min. I campioni sono stati preparati prendendo porzioni del materiale pressato con una massa tra i 5 e i 10mg.

3.3.4 DSC (Calorimetria a scansione differenziale)

Con la DSC è stato studiato l'andamento della T_g dei polimeri in funzione dell'aggiunta di sale e del tipo di blend, oltre che la percentuale di cristallinità degli stessi. Lo strumento utilizzato è il NIETZSCH DSC 214 Polyma. Sono state effettuate due rampe di riscaldamento, e un raffreddamento tra le due, da -70 a 100°C con aumento di 10°C/min. I campioni sono stati preparati prendendo porzioni del materiale pressato con una massa intorno ai 6mg.

^xIn ciclovoltammetria, il potenziale varia linearmente con una velocità detta velocità di scansione misurata generalmente in volt per secondo (V/s). Il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di riferimento (Li/Li^+), a potenziale costante, e l'elettrodo di lavoro (Cu), mentre la corrente viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo; da qui la corrente è riportata contro il potenziale applicato per creare il grafico detto ciclovoltammogramma. Al variare del potenziale, per ogni analita che può essere ridotto (o ossidato) vi è uno scambio di elettroni con l'elettrodo di lavoro, così da dare una variazione della corrente misurata che produce un picco nel voltammogramma. Se il processo è reversibile quando il voltaggio sarà invertito raggiungerà il valore che riossiderà (o ridurrà) il prodotto formato nella prima parte della scansione producendo una corrente di opposta polarità. Un nuovo picco apparirà nel voltammogramma con una forma simile al precedente ma con inversa polarità [65].

3.3.5 DMA (Analisi dinamomeccanica)

La DMA può essere usata per caratterizzare molte proprietà dei materiali polimerici, ma in questo caso è stata utilizzata per ottenere dei valori di modulo elastico delle membrane insieme alla loro T_g . In particolare, il modulo elastico è importante ai fini dell'ottimizzazione dell'elettrolita, come esposto nel capitolo 2.

I campioni sono dei parallelepipedi di dimensioni 5x30mm e spessore intorno ai $300\mu m$, Figura 17c. Per prepararli sono stati pressati circa 400mg di estruso per 1 minuto ad una pressione di 3-5 bar dopo 1 minuto di riscaldamento a $70^\circ C$ tra le piastre. In questo modo si sono ottenute delle membrane dello spessore desiderato da ciascuna delle quali sono stati ritagliati 3 provini con l'ausilio di un taglierino. Questo procedimento è avvenuto nella dry-room e perciò i campioni sono poi stati seccati in Buchi per 12h a $40^\circ C$.

Protocollo

Le analisi dinamo meccaniche sono state eseguite con una tensione in isofrequenza (1Hz) da -60 a $60^\circ C$ con una rampa di $3^\circ C/min$ e una deformazione iniziale di 0,05% se non diversamente indicato.

4 Risultati e Discussione

In questa sezione verranno descritti i risultati ottenuti cercando di discutere le relazioni che li legano e gli andamenti che posso essere dedotti da essi.

4.1 Caratterizzazione termica dei materiali puri

Prima di procedere con lo studio delle proprietà dei blend, è importante conoscere le proprietà termiche dei polimeri puri, per poter definire in maniera corretta alcuni parametri di lavoro, come per esempio la temperatura di compounding. In Figura 19 vengono mostrati i risultati delle TGA del PEO e dei due policarbonati utilizzati. Si può notare come il PEO^{xi} e il PPC presentino una degradazione in un unico stadio, con temperatura di inizio degradazione, presa in corrispondenza della perdita del 5%wt, rispettivamente di 351°C e 230°C. Inoltre, entrambi i materiali degradano completamente senza lasciare residuo. Il PEC, invece, ha una prima degradazione che inizia a 220°C e che porta rapidamente alla perdita dell' 88%wt. Il residuo rimane poi stabile fino a poco oltre i 300°C, prima di degradare completamente.

È però importante analizzare l'effetto che ha l'aggiunta di LiTFSI sui polimeri, perchè così è come saranno realizzati gli elettroliti. Nel caso del PEO, Figura 19, il sale ha l'effetto di aumentare la temperatura di degradazione, da 351°C a 369°C e comporta la presenza di un residuo, che rappresenta circa il 4,6%wt. Questo residuo è associabile alla presenza del LiTFSI. L'effetto nei due policarbonati è simile: si abbassa la prima temperatura di degradazione e si accentua il secondo step della degradazione, che nel PPC non era presente. Nel caso del PEC si possono anche distinguere 3 step di degradazione, il primo a 197°C, il secondo a 302°C e il terzo a 443°C. Si può notare come in nessuna delle TGA riportate sia presente una significativa perdita di peso intorno a 100°C, che sarebbe indizio della presenza di acqua

^{xi}In questa sezione, quando ci si riferisce ai valori di temperatura di degradazione, T_g e cristallinità del PEO, si sta considerando la media aritmetica tra tutti i campioni, considerando entrambi i pesi molecolari. Questo è possibile dal momento che il peso molecolare ha un'influenza non significativa su queste proprietà.

nel sistema. Questo è indice dell'efficacia dei protocolli adottati per l'essiccamento dei materiali.

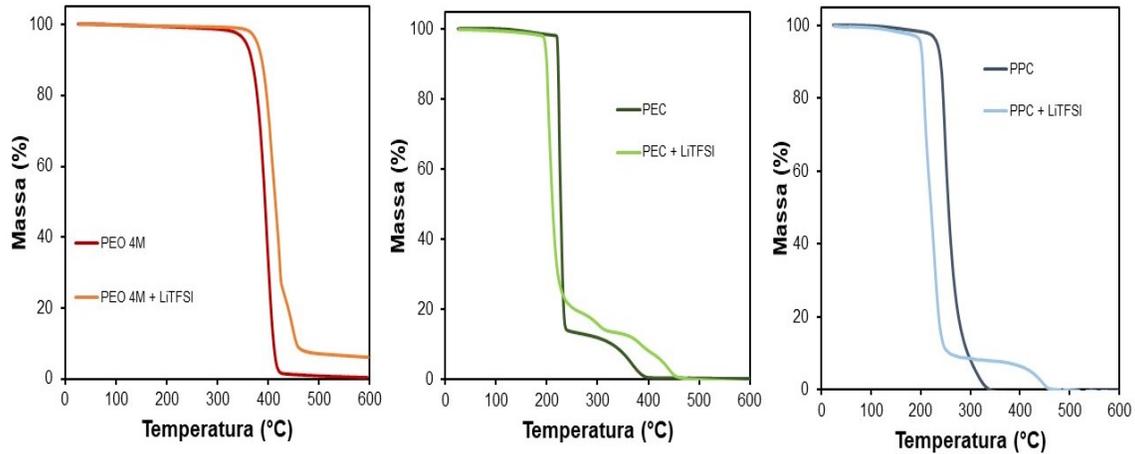


Figura 19: Termogrammi relativi alla degradazione in N_2 di PEO, PEC e PPC puri e con aggiunta di LiTFSI

In generale, lo scopo di una caratterizzazione termica di questo tipo sui materiali puri o miscelati solo con il sale è fondamentale per controllare che i polimeri che si vuole utilizzare siano stabili alle temperature di lavoro di una batteria; in questo caso il materiale con la temperatura di degradazione più bassa è il PEC (197°C con l'aggiunta di sale), ma si è comunque molto lontani dalle temperature massime di utilizzo di una batteria, che generalmente non superano i 100°C. Per questo progetto in particolare era poi importante scegliere la temperatura ottimale per il compounding, in modo che i materiali fossero fusi ma lontani dalla temperatura di degradazione. Perciò si è scelto di effettuare il compounding a 140°C, perchè il PEO, con l'aggiunta del sale, inizia a fondere intorno ai 50°C, mentre per PEC e PPC, essendo completamente amorfi, deve essere considerata la T_g , che è rispettivamente intorno a 20°C e 25°C (dopo l'aggiunta di LiTFSI).

I valori di T_g dei policarbonati sono stati ricavati dall'analisi DSC, da cui è anche possibile ricavare la temperatura di transizione vetrosa del PEO, che è intorno ai

-60°C, tuttavia la prova è stata effettuata a partire da -50°C per limiti strumentali (Figura 20). L'aggiunta del sale, però, comporta un notevole aumento della T_g , che si sposta intorno a -35°C. La differenza più significativa tra i due sistemi, però, è la percentuale di cristallinità, che può essere calcolata come il rapporto tra l'area del picco di fusione e l'energia di fusione del PEO 100% cristallino. Tale valore è stato ricavato dalla letteratura [53] pari a 203 J/g. Il PEO di partenza ha una cristallinità del 70,2% e la sola aggiunta del LiTFSI contribuisce in maniera molto significativa all'amorfezzazione del polimero, portandolo ad una cristallinità attorno al 34%. Questo valore non cambia significativamente con il peso molecolare del PEO. Inoltre il picco di fusione viene traslato a temperature inferiori. Nel caso dei policarbonati, invece, non è presente alcun picco di fusione, ma la DSC è comunque utile ad ottenere una misura della T_g .

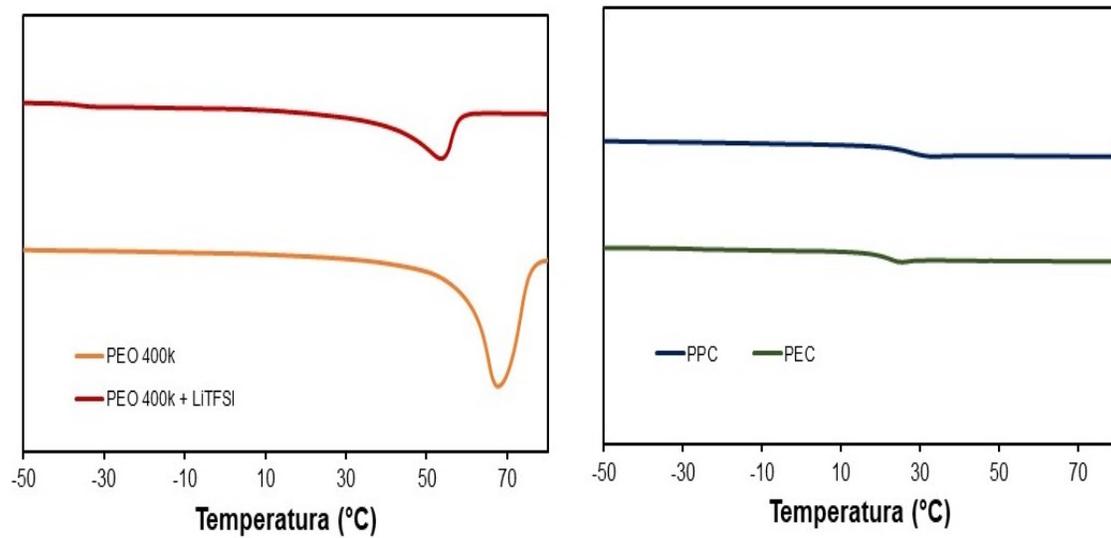


Figura 20: a) Risultati DSC di PEO 400k con e senza LiTFSI. b) Risultati DSC di PEC e PPC con LiTFSI

4.2 Caratterizzazione termica delle miscele

Analogamente a quello che è stato fatto per i materiali puri e con l'aggiunta del sale, in Figura 21 vengono sovrapposte le curve di degradazione del blend PEO/ $x\%$ PEC e PEO/ $x\%$ PPC. Si nota che, in tutti i blend, la prima degradazione termica avviene intorno ai 200°C e che la perdita in peso durante il primo step è proporzionale alla frazione di policarbonato presente. È poi evidente il secondo step di degradazione, legato al PEO, intorno a 380°C. Sia nel caso del blend con PEC che con PPC si può affermare che la realizzazione di blend tramite compounding non influisce sulla stabilità termica del materiale, che rimane adatto ad essere utilizzato come elettrolita solido, dal momento che risulta stabile per temperature al di sotto dei 200°C.

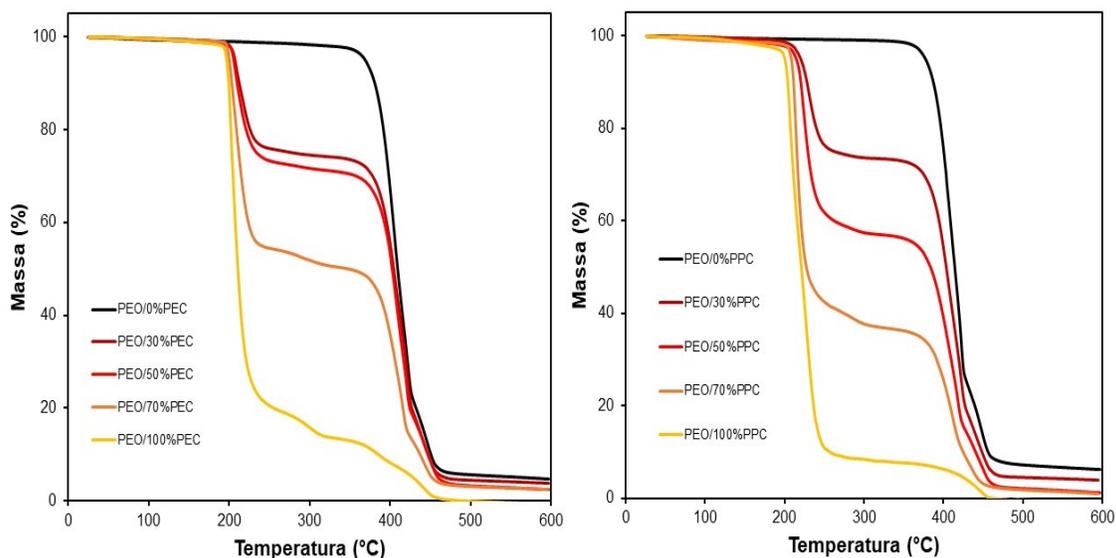


Figura 21: a) Curve di degradazione dei blend PEO/ $x\%$ PEC. b) Curve di degradazione dei blend PEO/ $x\%$ PPC

Un ulteriore prova di caratterizzazione termica dei blend è stata effettuata con la DSC. In Figura 22 si possono vedere le curve di riscaldamento dei diversi blend PEO/ $x\%$ PPC. La conseguenza principale dell'aggiunta di policarbonato è la dimi-

nuzione dell'intensità del picco di fusione, che è indice dell'aumento della frazione amorfa di polimero. In Tabella 3 sono riportate le percentuali di cristallinità dei blend ottenuti, calcolate come cristallinità totale del sistema, che come percentuale di cristallinità della frazione di PEO presente. Il primo valore, infatti, potrebbe diminuire anche solamente per la minore presenza di PEO, che è l'unico polimero semicristallino. La diminuzione del secondo valore, invece, è legata ad una buona interazione tra due polimeri durante il processo di compounding, che porta le catene di policarbonato ad ostacolare la formazione di cristalliti di PEO, mantenendo amaro anche quest'ultimo, similmente a quello che fa il LiTFSI. Questo effetto implica la buona riuscita del blend e permette quindi di procedere con la caratterizzazione elettrochimica delle formulazioni.

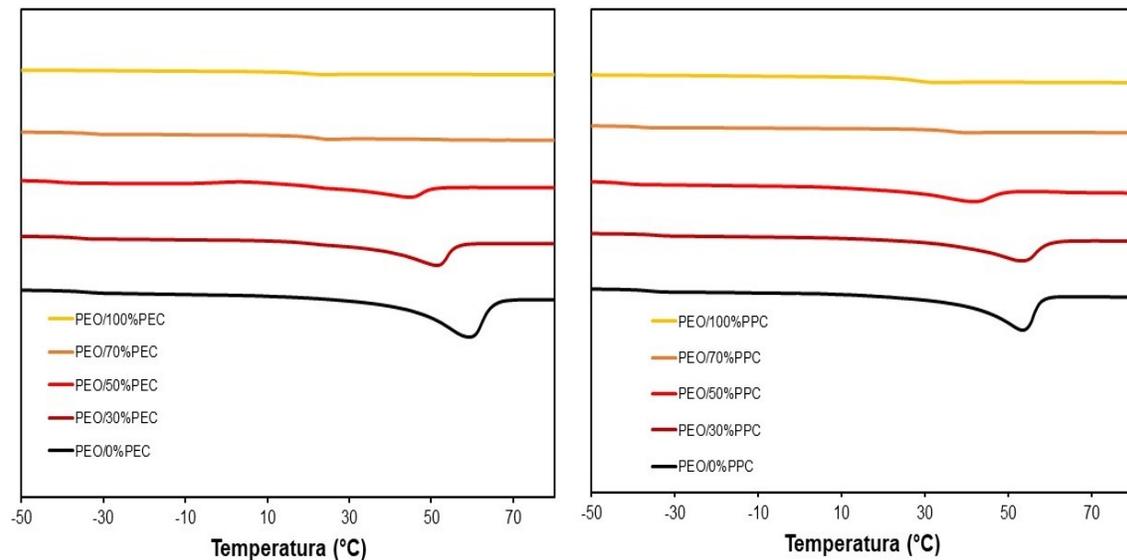


Figura 22: a) Risultati DSC dei blend PEO/ x %PEC. b) Risultati DSC dei blend PEO/ x %PPC

Si nota, inoltre, che tutte le formulazioni con il 30% di PEO sono già completamente amoro, in quanto non presentano alcun picco di fusione. Tra i diversi blend al 50%, invece, quello con una frazione cristallina inferiore è il PEO 400k/50%PEC, che

ha una cristallinità totale del 7,85%, mentre la cristallinità della frazione di PEO è del 15,7%. L'aggiunta del 50% di PEC comporta una riduzione del 57% della cristallinità del PEO. Questa formulazione, quindi, si candida ad avere una buona conducibilità che, come discusso nel paragrafo sugli elettroliti polimerici, è favorita dalla fase amorfa piuttosto che da quella cristallina. Bisogna poi notare che il valore di cristallinità del blend PEO 400k/50%PPC è molto maggiore rispetto a quello delle formulazioni simili. Si è quindi ritenuto di poter scartare questo valore in quanto probabilmente legato ad un errore avvenuto durante la misurazione.

I risultati della DSC permettono poi di effettuare alcune considerazioni sulla miscibilità dei due polimeri: due polimeri si definiscono miscibili se il blend realizzato presenta una sola temperatura di transizione vetrosa. In questo caso, come mostrato in Figura 22 la maggior parte delle formulazioni mostra due T_g distinte, una vicina a quella del PEO e una a quella del policarbonato. Siamo dunque in una condizione di almeno parziale immiscibilità e per conoscere la microstruttura e il modo in cui le due fasi sono organizzate e separate sarebbero necessarie delle immagini al microscopio elettronico.

Tabella 3: Percentuali di cristallinità totali dei blend e percentuali di cristallinità del PEO all'interno dei blend

Policarbonato (%)	PEO 4M + PPC		PEO 4M + PEC		PEO 400k + PPC		PEO 400k + PEC	
	Cristallinità del sistema (%)	Cristallinità PEO (%)	Cristallinità del sistema (%)	Cristallinità PEO (%)	Cristallinità del sistema (%)	Cristallinità PEO (%)	Cristallinità del sistema (%)	Cristallinità PEO (%)
0	35,0	35,0	35,0	35,0	33,3	33,3	33,3	33,3
30	18,8	26,9	15,2	21,8	21,9	31,2	20,2	28,9
50	10,4	20,8	29,5	59,1	10,9	21,8	7,9	15,7
70	0,0	0,0	1,9	6,5	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

4.3 Caratterizzazione elettrochimica

4.3.1 Conducibilità

La grandezza più importante da considerare durante lo sviluppo di un elettrolita è certamente la sua conducibilità ionica, che rappresenta un requisito imprescindibile per poter realizzare batterie efficienti. Dalle misure di impedenza delle formulazioni agli estremi del Design of Experiment, sono state ricavati i valori di conducibilità dei polimeri utilizzati. Entrambi i policarbonati conducono molto poco e questo ha reso difficile la valutazione della conducibilità a basse temperature ($<40^{\circ}\text{C}$), a causa della notevole rumorosità delle misure, nonostante queste siano state effettuate più volte. In particolare, a 80°C , è stata misurata per il PEC una conducibilità di $1.21 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ e per il PPC di $2,41 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$. Questi valori sono fino a 4 ordini di grandezza inferiori a quelli del PEO: a 80°C si è ottenuta una conducibilità di $1.22 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ per il PEO 400k e di $8.68 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ per il PEO 4M. I valori sono in linea con quelli riportati in letteratura e discussi nel paragrafo sugli elettroliti polimerici ed escludono la possibilità di utilizzare un elettrolita composto esclusivamente da policarbonato, in quanto la cella avrebbe un'efficienza troppo bassa.

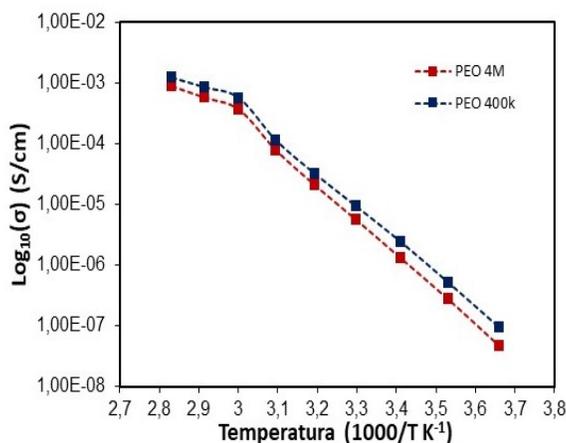


Figura 23: Andamento della conducibilità in funzione della temperatura per PEO 400k e 4M

Come mostrato in Figura 23, il PEO 400k mantiene una conducibilità mediamente superiore del 40% rispetto al PEO 4M a tutte le temperature comprese tra 80 e 0°C. Questa differenza è probabilmente dovuta alla maggiore mobilità degli ioni litio in un polimero con catene più corte e perciò più mobili e con meno entanglements. L'andamento della curva di conducibilità, riportata in scala logaritmica, è quello tipico di un solido semicristallino, con un brusco cambiamento di pendenza in corrispondenza della temperatura di fusione del PEO, misurata intorno a 55°C con la DSC. Sotto i 60°C, infatti, la conducibilità diminuisce linearmente e molto rapidamente, arrivando a $9,13 * 10^{-8} S/cm$ per il PEO 400k e $4,69 * 10^{-8} S/cm$ per il PEO 4M a 0°C.

In Figura 24a-b sono mostrate le curve di conducibilità dei blend PEO/*x*%PPC. L'andamento è differente a seconda del peso molecolare del PEO. Con il PEO 400k, Figura 24a, ad alta temperatura i blend hanno tutti conducibilità inferiore al solo PEO, ma diminuendo la temperatura, in particolare dai 50°C in giù, il blend PEO 400k/30%PPC, supera il 100% PEO e la differenza tra le due curve aumenta al diminuire della temperatura. Questo è dovuto al fatto che il blend presenta una curva molto più simile a quella di un solido amorfo e quindi non ha quel brusco cambio di pendenza che comporta la rapida perdita di conducibilità per temperature al di sotto della temperatura di fusione della fase cristallina. Questo blend, infatti, ha una cristallinità del 21,9% contro il 33,3% del PEO. L'ulteriore aggiunta di policarbonato accentua il comportamento amorfo del blend, ma la presenza del PPC, che ha una conducibilità estremamente bassa, come si può notare dalla curva verde, comporta una riduzione della conducibilità del sistema.

Il comportamento dei blend realizzati con PEO 4M e PPC, Figura 24b, è diverso: in questo caso il blend con la migliore conducibilità è il PEO 4M/50%PPC, che però si avvicina al PEO puro solamente a 0°C, con una conducibilità di $3,60 * 10^{-8} S/cm$ contro i $4,69 * 10^{-8} S/cm$ del 100% PEO. In questo caso si può dedurre che l'aumento di fase amorfa nel blend non sia stato sufficiente a compensare la bassa conducibilità del PPC, probabilmente a causa dell'alto peso molecolare del PEO utilizzato, che potrebbe rendere più difficile l'ottenimento di una buona dispersione delle due fasi durante il compounding e che, come discusso in precedenza, presenta una conducibilità intrinseca inferiore al PEO 400k.

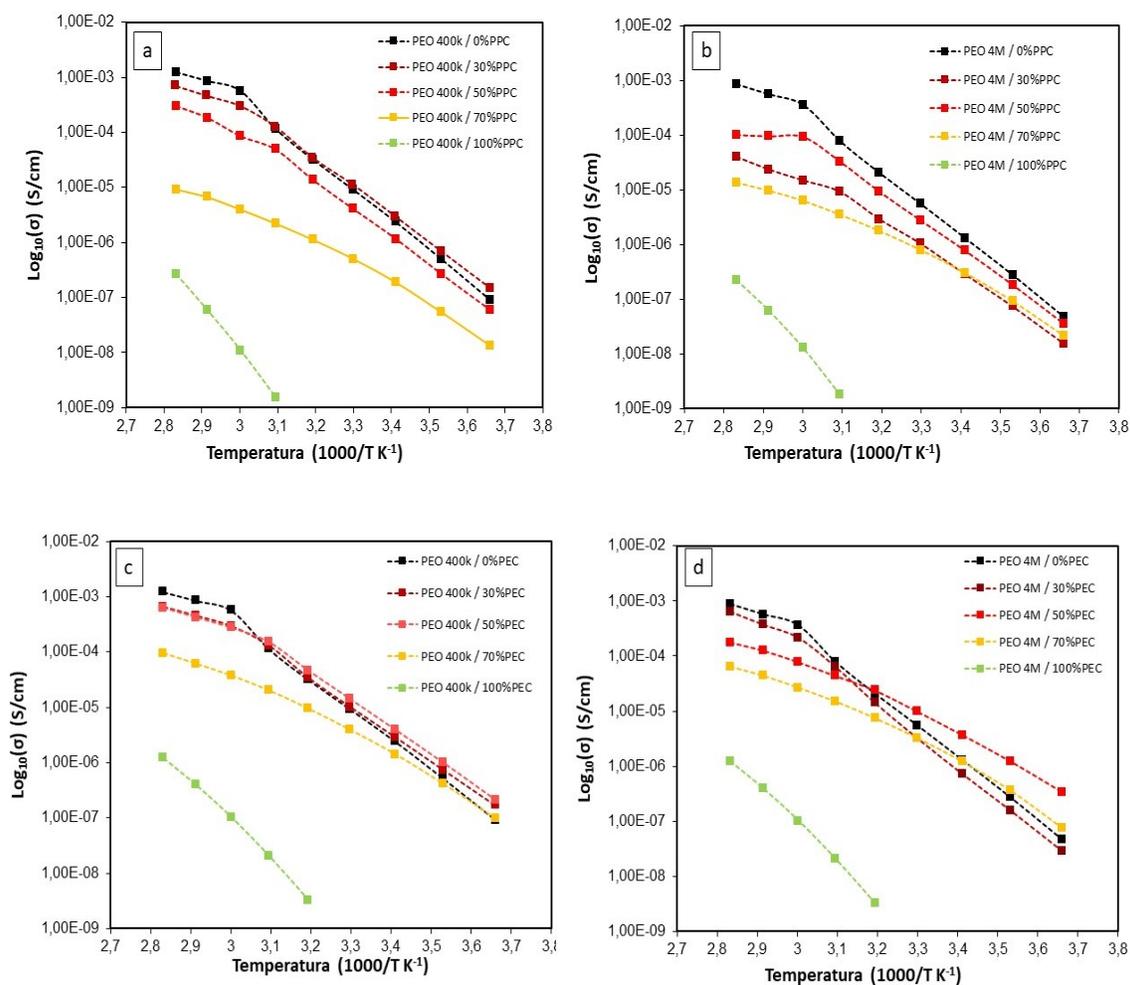


Figura 24: Andamento della conducibilità in funzione della temperatura per i blend: a) PEO 400k/x%PPC b) PEO 4M/x%PPC c) PEO 400k/x%PEC d) PEO 4M/x%PEC

Cambiando policarbonato si ottengono risultati differenti (Figura 24c-d). In questo caso le differenze di comportamento tra i blend realizzati con i due PEO a diverso peso molecolare sono inferiori: in entrambi i casi è evidente la maggiore gradualità nel cambio di pendenza delle curve all'aumentare della percentuale di PEC e per entrambi la formulazione con la conducibilità più alta sotto i 60°C è quella con il 50%

di PEC, con quest'ultima che, a 0°C , arriva ad avere una conducibilità di $3,39 * 10^{-7} \text{ S/cm}$, addirittura un ordine di grandezza superiore al solo PEO. In particolare, nel blend PEO 400k/ $x\%$ PEC, anche la formulazione con il 30% di PEC supera la conducibilità del 100% PEO al di sotto dei 60°C , mostrando che effettivamente l'aumento di fase amorfa può andare a beneficio della conducibilità pur inserendo un polimero con bassa conducibilità intrinseca; questo però succede solo nel caso di blend con una buona dispersione e distribuzione delle due fasi. Con il PEC, che ha una conducibilità maggiore del PPC, anche formulazioni al 70% di policarbonato di avvicinano ai valori di conducibilità del PEO a basse temperature ($< 30^{\circ}\text{C}$).

L'obiettivo principale della realizzazione di blend di questo tipo è l'ottenimento di un elettrolita solido che abbia una buona conducibilità anche a temperature vicine a quella ambiente perchè queste sono le condizioni in cui le proprietà del PEO ne limitano maggiormente l'utilizzo. Come discusso nel capito 2, nel contensto di questo lavoro sperimentale si è scelto di prendere 40°C come temperatura di riferimento. In Figura 25 viene mostrato l'andamento della conducibilità a 40°C all'aumentare del contenuto di policarbonato fino al 70%. Si è visto infatti dai risultati precedentemente presentati che la realizzazione di un elettrolita completamente in policarbonato non è tra le opzioni percorribili. La formulazione con la conducibilità più alta in assoluto è il PEO 400k/50%PEC, con $4,58 * 10^{-5} \text{ S/cm}$. Questo risultato è in linea con quanto si era ipotizzato dai risultati della DSC: è infatti la formulazione con la minor cristallinità, solo il 7,85% e il contenuto di fase amorfa favorisce il trasporto ionico. In generale, la conducibilità di tutti i blend presenta un picco in corrispondenza del 50% di policarbonato aggiunto, eccezion fatta per il PEO 400k/ $x\%$ PPC, che raggiunge il valore massimo di conducibilità con il 30% di PPC. Il blend PEO 4M/ $x\%$ PPC, a 40°C , non supera per nessuna percentuale di policarbonato la conducibilità del solo PEO ed è anche quello con la minore conducibilità; si può perciò escludere che la realizzazione di questo tipo di formulazione possa essere vantaggiosa in qualche applicazione. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che l'alto peso molecolare del PEO rende più difficile la dispersione dei due polimeri durante il compounding e rende le catene meno mobili, oltre al fatto che il PPC si è dimostrato il peggiore tra i due policarbonati in termini di conducibilità. L'utilizzo del PPC appare quindi possi-

bile solo in blend con il PEO 400k e in concentrazioni intorno al 30%. L'aggiunta di PEC, invece, sembra migliorare anche la conducibilità del PEO 4M, arrivando a $2,39 \times 10^{-5} S/cm$ a $40^\circ C$ con il 50% di PEC. La buona conducibilità di questa formulazione fornisce un'ulteriore prova dell'efficacia dell'utilizzo di blend come elettroliti polimerici e anche del fatto che, come ipotizzato nel paragrafo precedente, l'alto valore di cristallinità di questa formulazione sia dovuto ad un errore avvenuto durante la prova DSC perchè troppo alto per giustificare un valore di conducibilità maggiore del solo PEO 4M. Per concentrazioni di polycarbonato maggiori del 50% i valori di conducibilità calano per tutti i blend e questo risultato è in linea con quelli riportati in letteratura [41, 52, 53].

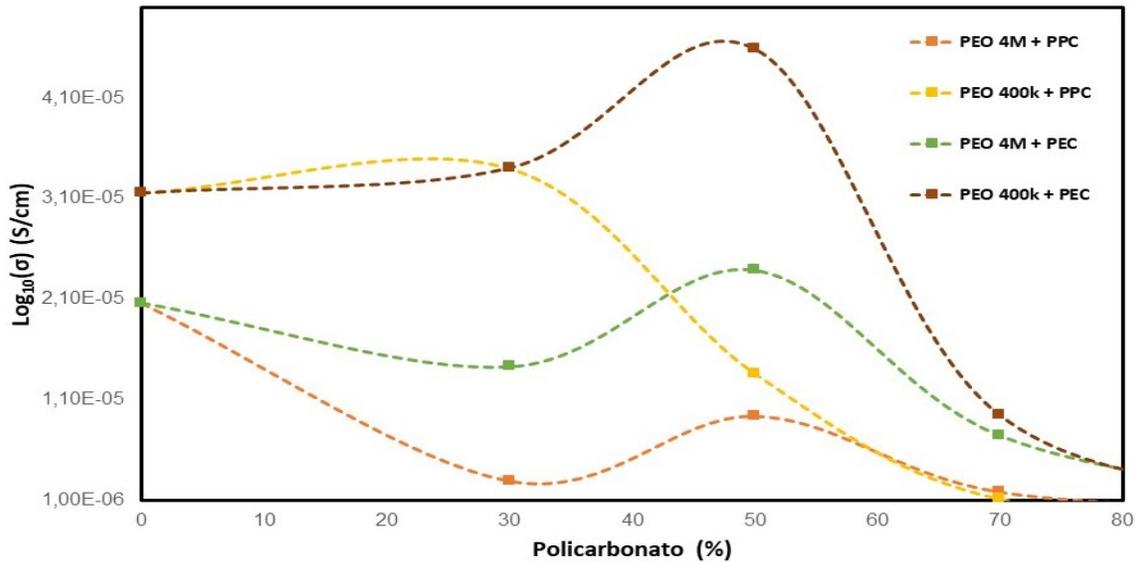


Figura 25: Andamento della conducibilità a $40^\circ C$ in funzione della percentuale di polycarbonato nei blend

4.3.2 Finestra di stabilità elettrochimica

Uno degli obiettivi di questo lavoro sperimentale è la ricerca della formulazione con la miglior combinazione di conducibilità e stabilità elettrochimica. Bisogna quindi capire i valori di massimo potenziale sopportabile per i polimeri utilizzati e poi come questo valore varia tra le diverse formulazioni. Per la prova in ossidazione si è scelto di utilizzare come valore di potenziale^{xii} quello corrispondente ad una densità di corrente attraverso l'elettrodo di $5\mu A/cm^2$, che è stato selezionato come limite prima che la corrente aumenti in maniera esponenziale, segnalando la degradazione dell'elettrolita e raggiungendo valori di diversi ordini di grandezza superiori.

In Figura 26 sono presentate le curve relative ai polimeri utilizzati, già miscelati con il LiTFSI. Si nota che il materiale più stabile è il PEO 4M, con un potenziale di 4,64V, seguito dal PEO 400k con 4,48V. Tra i due policarbonati, il PEC risulta essere il meno stabile, degradando a 4,08V, mentre il PPC resiste fino a 4,42V. In Figura 26 vengono riportate anche alcune delle ripetizioni effettuate per dimostrare la ripetibilità dei risultati ottenuti.

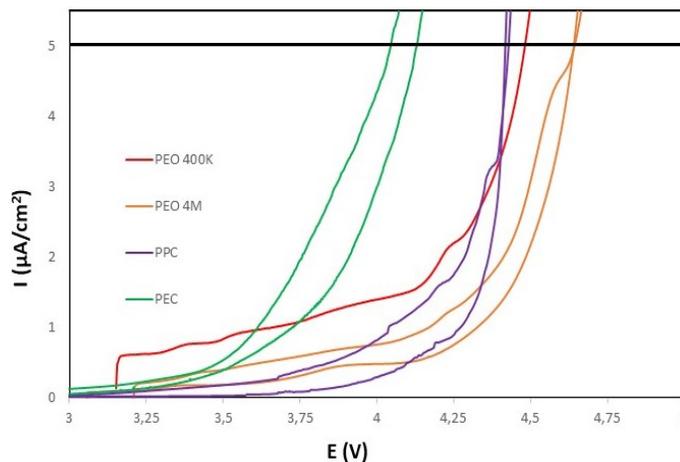


Figura 26: Linear Sweep Voltammetry (LSV) per i polimeri puri. La linea nera a $5\mu A/cm^2$ rappresenta la soglia per stabilire la degradazione del polimero.

^{xii}Tutti i valori di potenziale riportati in questo paragrafo sono da considerarsi vs Li/Li^+

I blend realizzati con PEC (Figura 27) mostrano un aumento della stabilità elettrochimica, che raggiunge il massimo tra il 50 e il 70% di policarbonato, con 4,66V. Le formulazioni con il PPC, invece, hanno un andamento più simmetrico, con un picco netto in corrispondenza del 50% di policarbonato. In generale, si è ottenuta la massima stabilità, pari a 4,69V, con il blend PEO 4M/50%PPC, che però è tra quelli con la conducibilità più bassa ($9,36 * 10^{-6} S/cm$ a 40°C) ed è quindi stato escluso dalle formulazioni più promettenti. Risultano però interessanti i blend con il PEO 400k, in particolare il PEO 400k/50%PEC, che era quello con la miglior conducibilità e che è anche stabile fino a 4,65V, sebbene la stabilità elettrochimica dei due polimeri presi singolarmente sia più bassa. Inoltre, sembra che sia possibile allargare ulteriormente la finestra di stabilità di questo elettrolita aumentando leggermente la concentrazione di PEC, senza però arrivare al 70% perchè in quel caso si è visto che la conducibilità calerebbe troppo (Figura 25). Se dai valori di conducibilità si era ipotizzato che il PEO più promettente fosse quello con peso molecolare 400k, la misura della finestra di stabilità conferma l'importanza di realizzare dei blend tra questo polimero e i policarbonati, perchè è partendo dalla stabilità del PEO 400k che si ottengono gli aumenti più significativi. I miglioramenti ottenuti in termini di stabilità sono tuttavia al massimo dell'ordine del 5%, ma era comunque importante verificare che la realizzazione del blend non compromettesse questa proprietà e aver ottenuto, invece, un miglioramento è una prova che questa strada può essere perseguita nel processo di sviluppo di un nuovo elettrolita.

Una formulazione che risultava promettente in termini di conducibilità era il PEO 400k/30%PPC, che presenta anche un miglioramento della stabilità elettrochimica. Si può fare lo stesso ragionamento per il PEO 4M/50%PEC, che ha la seconda stabilità più alta, pari a 4,66V.

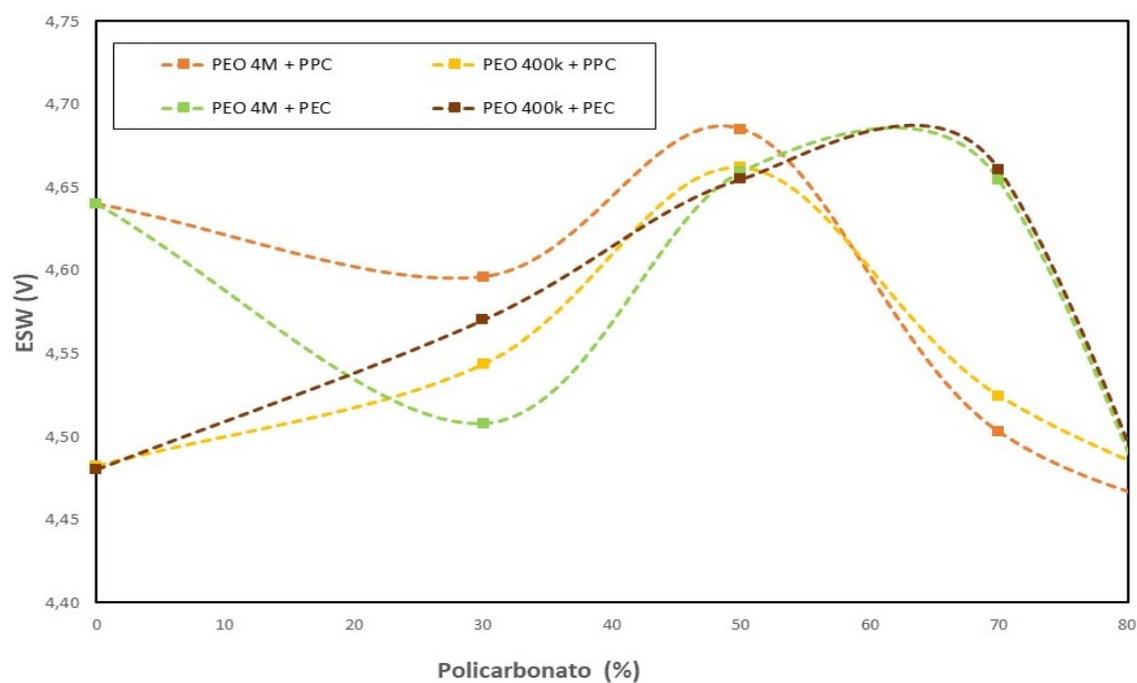


Figura 27: Andamento dell'ampiezza della finestra di stabilità elettrochimica (ESW) in funzione della percentuale di polycarbonato nei blend

Tabella 4: Valori di stabilità elettrochimica ottenuti per le diverse formulazioni

Polycarbonato (%)	ESW (V vs Li/Li ⁺)			
	PEO 4M + PPC	PEO 400k + PPC	PEO 4M + PEC	PEO 400k + PEC
0	4,64	4,48	4,64	4,48
30	4,60	4,54	4,51	4,57
50	4,69	4,66	4,66	4,65
70	4,50	4,52	4,65	4,66
100	4,42	4,42	4,08	4,08

È poi importante verificare che tutte le formulazioni siano stabili anche in riduzione e che sopportino almeno cinque^{xiii} cicli di riduzione e ossidazione; a questo scopo sono state svolte le prove di ciclovoltammetria con l'elettrodo in Cu. In Figura 28 viene mostrato il ciclovoltammogramma relativo al blend PEO 400k/50%PEC, che è risultato essere il più promettente. Si può notare che la membrana sopporta bene tutti i cicli senza degradare e mostrando una buona reversibilità dei processi di ossidazione e riduzione. La prova è stata svolta su tutte le formulazioni del DoE e i ciclovoltammogrammi relativi alle altre formulazioni considerate promettenti sulla base della loro conducibilità e stabilità elettrochimica sono riportati in appendice.

Ci sono state delle difficoltà ad ottenere le CV per le formulazioni ad alta concentrazione di policarbonato (> 70%) in quanto il polimero, in presenza del LiTFSI, dà luogo ad un meccanismo di degradazione che lo porta a depolimerizzare per unzipping ottenendo etilen-carbonato o polipropilen-carbonato come prodotti, a seconda che si parta da PEC o PPC. Infatti, in più prove con queste formulazioni, è stato possibile registrare solo i primi due cicli, come mostrato in Figura 28b, perchè dal successivo è iniziata la degradazione del materiale. Inoltre, all'apertura della cella si è notato come l'elettrolita fosse diventato completamente liquido, chiaro segnale della sua depolimerizzazione. Questa criticità impedisce l'utilizzo di formulazioni con contenuto di policarbonato maggiore del 70%, cosa che era stata già dichiarata visto che i valori di conducibilità di queste miscele sono troppo bassi (Figura 24).

^{xiii}È stato scelto questo numero di cicli in quanto lo si considera sufficiente a verificare che l'elettrolita sia effettivamente stabile

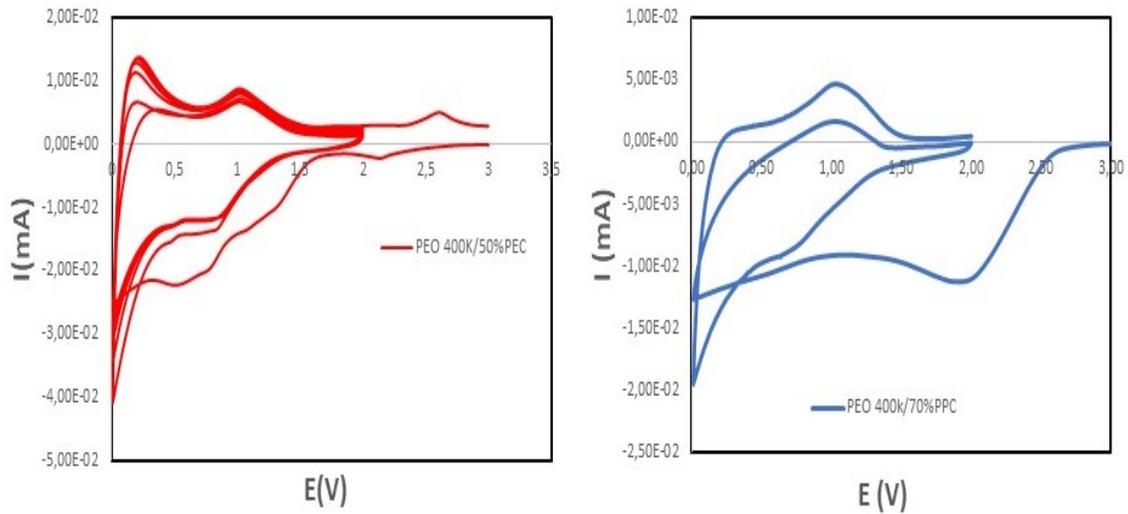


Figura 28: a) Ciclovoltammogramma del blend PEO 400k/50%PEC; b) Ciclovoltammogramma del blend PEO 400K/70%PPC

4.4 Analisi dinamo-meccanica

Lo scopo principale per cui si è deciso di effettuare un'analisi dinamo-meccanica sui materiali utilizzati in questo lavoro sperimentale è il controllo del modulo elastico. Si ritiene, infatti, che materiali più rigidi possano ostacolare la crescita delle dendriti di litio sull'anodo, che sono uno dei problemi più ricorrenti in questo tipo di batterie. Inoltre, un elettrolita rigido facilita il processo di ingegnerizzazione di celle più sicure e compatte.

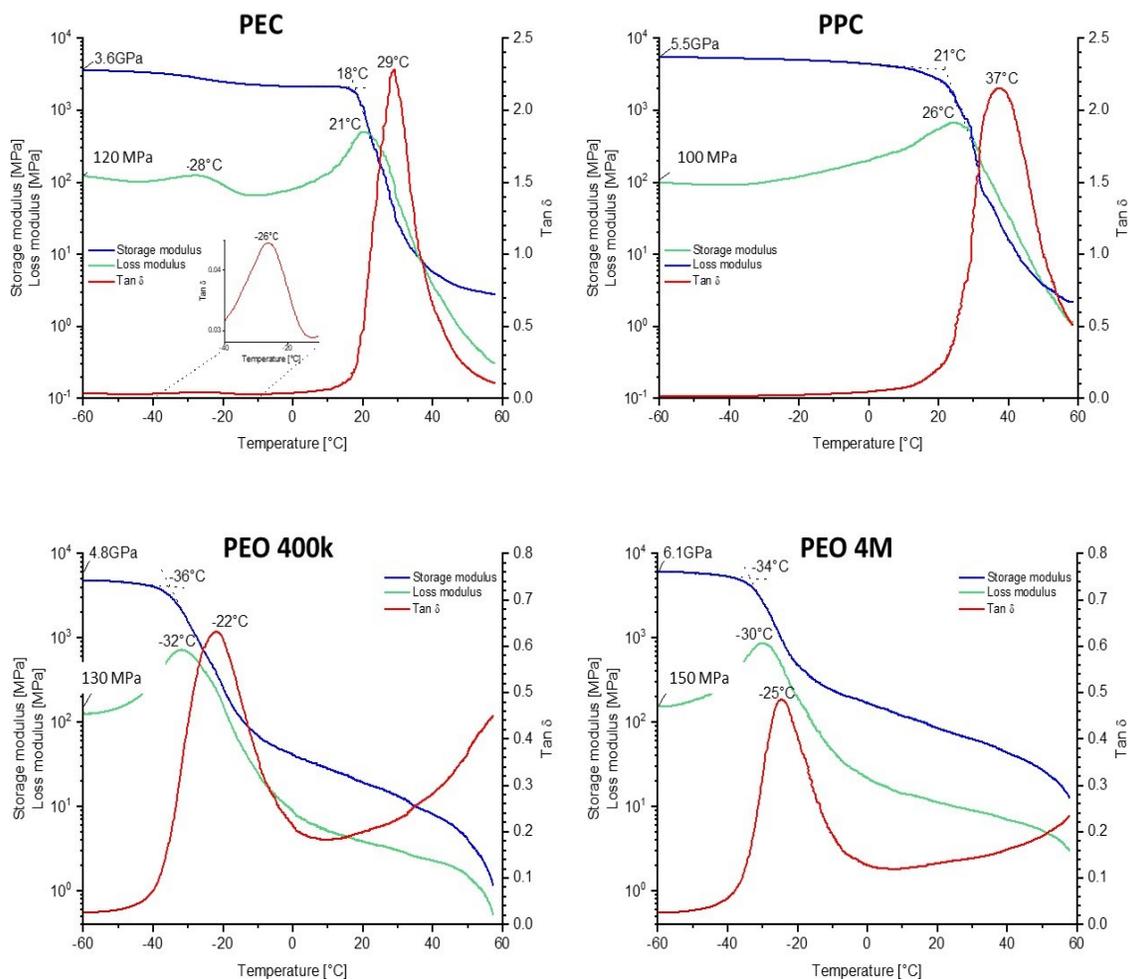


Figura 29: Analisi dimano-meccanica di: a) PEC; b) PPC; c) PEO 400k; d) PEO 4M

In Figura 29a-b sono mostrati i risultati dell'analisi sui policarbonati puri. Si può notare come il PPC abbia un modulo E' (curva blu) maggiore del PEC: 5,5GPa contro 3,6GPa. Inoltre, i valori di T_g , misurati considerando il picco della curva relativa a E'' (curva verde), sono in linea con quelli ricavati dalla DSC, entrambi intorno ai 20°C, con il PPC a valori leggermente più alti del PEC. Considerazioni simili possono essere fatte anche per quanto riguarda i due PEO a peso molecolare differente

(Figura 29c-d). Il PEO 4M è più rigido del PEO 400k, anche se la differenza è poco significativa: 6,1GPa il primo e 4,8GPa il secondo. Sebbene i valori di modulo E' di PEO e policarbonati a -60°C siano abbastanza simili, l'andamento all'aumentare della temperatura è ciò che li differenzia. Utilizzando solo PEO, il modulo elastico crolla per temperature superiori alla T_g del polimero e questo porta ad avere un materiale poco rigido alle temperature a cui la cella opera: E' circa 20MPa per il PEO 400k a 20°C . Il policarbonato, invece, dal momento che ha una T_g molto maggiore del PEO, mantiene un modulo praticamente costante fino a 20°C (il PEC ha E' intorno a 2,5GPa a 20°C). I due ordini di grandezza di differenza tra i due polimeri possono essere sfruttati nella realizzazione di elettroliti solidi con un elevato modulo elastico anche a temperatura ambiente. Per esempio, considerando la miscela con la conducibilità maggiore, la PEO 400k/50%PEC (Figura 30), si nota che questa presenta due T_g , come già riscontrato con la DSC, e un modulo E' intorno ai 200MPa a 20°C . Si è quindi ottenuto un aumento del modulo elastico di un'ordine di grandezza rispetto al PEO di partenza, che può essere ritenuto un ottimo risultato per le motivazioni sopra esposte. Le DMA delle altre miscele non sono state riportate perchè ancora in fase di svolgimento, ma è importante che la composizione più promettente per quanto riguarda le proprietà elettrochimiche abbia fatto registrare un miglioramento anche delle proprietà meccaniche.

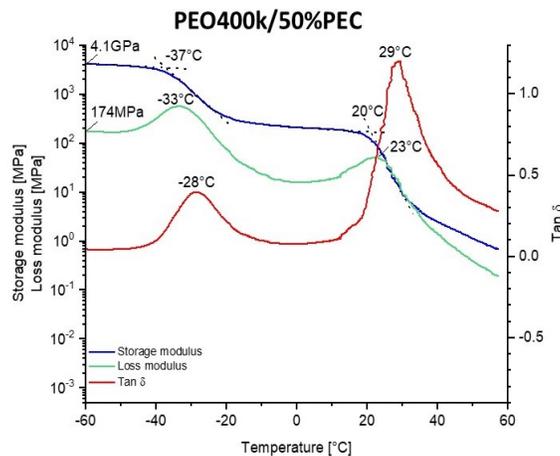


Figura 30: Analisi dimano-meccanica della miscela PEO 400k/50%PEC

Per riassumere i risultati sperimentali ottenuti, sia dal punto di vista elettrochimico che meccanico, in Tabella 5 vengono presentati i valori di conducibilità, stabilità elettrochimica e modulo E' (a 20°C) per le tre miscele considerate più promettenti.

Tabella 5: Conducibilità e stabilità elettrochimica per le tre miscele considerate più promettenti

Miscela	σ (S/cm) 40°C	ESW (V vs Li/Li⁺)	E' (MPa) 20°C
PEO 400k/50%PEC	4,58E-05	4,65	200
PEO 4M/50%PEC	2,39E-05	4,66	110
PEO 400k/30%PPC	3,40E-05	4,54	300

5 Conclusioni

Si è discussa la possibilità di utilizzare delle miscele di PEO e policarbonati come elettroliti polimerici solidi per batterie al litio di nuova generazione, migliorando la conducibilità e aumentando l'ampiezza della finestra di stabilità elettrochimica per espandere le possibilità di utilizzo degli elettroliti polimerici.

Inizialmente è stata verificata la stabilità termica dei polimeri e delle miscele, per controllare che tutte le formulazioni fossero stabili alle tipiche temperature di lavoro di una batteria. Non sono state ottenute temperature di degradazione (in N_2) inferiori a $190^\circ C$ e perciò si può affermare che non ci sono criticità sotto questo punto di vista. Dal punto di vista della conducibilità a $40^\circ C$, l'andamento che si è ricavato è un generale aumento della conducibilità per contenuti di policarbonato intorno al 50% e sono state scartate le miscele con più del 70% di policarbonato perchè presentano conducibilità troppo basse ($< 1 * 10^{-7} S/cm$). La formulazione migliore è stata quella PEO 400K/50%PEC, con $4,58 * 10^{-5} S/cm$, seguita dal PEO 4M/50%PEC con $2,39 * 10^{-5} S/cm$. I risultati sono in linea con le percentuali di cristallinità ricavate dalla DSC, che vedevano il PEO 400K/50%PEC avere la percentuale cristallina più bassa (7,85%). È quindi evidente che, tra i due testati, il policarbonato con le migliori prospettive sia il PEC, perchè l'aggiunta di PPC, pur aumentando la presenza di fase amorfa nel sistema, in maniera analoga al PEC, non comporta un sufficiente incremento della conducibilità. L'unica miscela con il PPC che potrebbe essere attraente per alcune applicazioni è la PEO 400k/30%PPC, con $3,40 * 10^{-5} S/cm$ a $40^\circ C$.

Il secondo obiettivo del progetto è l'aumento della stabilità elettrochimica del PEO. Anche in questo caso, le formulazioni con la stabilità maggiore sono quelle con contenuto di policarbonato intorno al 50%. In particolare, le formulazioni con la miglior conducibilità presentano anche una buona stabilità elettrochimica: 4,66V e 4,65V vs Li/Li^+ per il PEO 4M/50%PEC e il PEO 400K/50%PEC. Per il solo PEO 400k è stata misurata una stabilità anodica di 4.48V. La formulazione con la stabilità migliore in assoluto è stata la PEO 4M/50%PPC, con 4.69V, ma purtroppo ha una

conducibilità bassa ($9,36 * 10^{-6} S/cm$ a $40^{\circ}C$) per poterla considerare tra quelle più interessanti.

L'analisi dinamo-meccanica ha poi evidenziato come l'utilizzo di policarbonati possa aumentare il modulo elastico degli elettroliti a temperatura ambiente, migliorandone la resistenza alla crescita delle dendriti. In particolare per la miscela PEO 400k/50%PEC si è ottenuto un aumento di un ordine di grandezza del modulo E' a $20^{\circ}C$, da 20 a 200MPa.

In generale, si è dedotto che è preferibile l'utilizzo del PEO 400k piuttosto che con un peso molecolare più alto e di policarbonati a T_g più bassa possibile, in quanto queste sono le principali caratteristiche che hanno influito sui risultati di conducibilità a bassa temperatura. In Tabella 5 sono riassunti i valori di conducibilità, stabilità elettrochimica e modulo E' (a $20^{\circ}C$) per le tre miscele considerate più promettenti.

Per migliorare e completare lo studio dei sistemi PEO/PCs, si devono inserire i risultati ottenuti nel DoE per raffinare e limitare il range di policarbonato aggiunto. Poi si potrebbe procedere testando nuove formulazioni con composizione vicina a quella delle miscele indicate sopra, così da scoprire se sono possibili ulteriori migliorie. Si potrebbe, inoltre, considerare di testare l'utilizzo di un sale diverso dal LiTFSI, per verificare se questo comporta un cambiamento delle performance. È poi possibile proseguire con la sintesi di nuovi policarbonati, con una maggiore mobilità delle catene, T_g inferiore e meno sensibili ai fenomeni di degradazione durante il ciclaggio in presenza di ioni Li^+ . Per raggiungere quest'ultimo obiettivo è necessario inserire dei sostituenti ingombranti al carbonio β rispetto al gruppo carbonile.

In conclusione, è stato dimostrato che la realizzazione di miscele PEO/ x %PCs può essere una strada percorribile per lo sviluppo di elettroliti polimerici solidi per batterie al litio di nuova generazione.

Riferimenti bibliografici

- [1] M. Forsyth, L. Porcarelli, X. Wang, N. Goujon, and D. Mecerreyes, “Innovative electrolytes based on ionic liquids and polymers for next-generation solid-state batteries,” *Accounts of Chemical Research*, 2019.
- [2] E. Parlament, “Co2 emission standards for new cars and vans ‘fit for 55’ package,” 2022.
- [3] “The global lithium-ion battery market size is estimated to exceed 94 billion usd by 2025,” *Bloomberg*, 16 Giugno 2021.
- [4] C. Finotto, “La sfida globale per le batterie,” *Il Sole 24 Ore*, 2022.
- [5] AlixPartners, “Global automotive outlook press release,” 2022.
- [6] M. Schiavello and L. Palmisano, “Fondamenti di chimica,” p. 527, 2018.
- [7] D. Linden and T. Reddy, “The handbbook of batteries,” 2002.
- [8] K. S. Smith and H. L. Huyck, “An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals,” *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, 1997.
- [9] E. V. Timofeeva, C. U. Segre, G. S. Pour, M. Vazquez, and B. L. Patawah, “Aqueous air cathodes and catalysts for metal–air batteries,” *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023.
- [10] M. Schiavello and L. Palmisano, “Fondamenti di chimica,” p. 140, 2018.
- [11] C. Liu, Z. G. Neale, and G. Cao, “Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries,” *Materials Today*, 2016.
- [12] C. Gerbaldi, “Mesoporous materials and nanostructured *lifepo₄* as cathodes for secondary li-ion batteries: Synthesis and characterization,” 2005.
- [13] K. Fitzpatrick-Matthews, “The ‘batteries of babylon’,” 2009.

- [14] F. Arran, “Riddle of ’baghdad’s batteries’,” 2003.
- [15] H. E. Hoff, “Galvani and the pre-galvanian electrophysiologists,” *Annals of Science*, 1936.
- [16] A. Volta, “On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kind,” 1800.
- [17] H. Jafari and M. R. Rahimpour, “Rechargeable batteries: history, progress and applications,” 2020.
- [18] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1623–1630, 2011.
- [19] S. Bergstrom, “Nickel-cadmium batteries—pocket type,” *Journal of the Electrochemical Society*, 1952.
- [20] S. Petrovic, “Nickel–cadmium batteries,” *battery Technology Crash Course*, pp. 73–83, 2020.
- [21] “Chemical safety and health,” *World Health Organization*. [Online]. Available: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/chemical-safety-and-health/health-impacts/chemicals/cadmium>
- [22] P. Ruetschi, F. Meli, and J. Desilvestro, “Nickel-metal hydride batteries. the preferred batteries of the future?” *Journal of Power Sources*, vol. 57, pp. 85–91, 1995.
- [23] T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, and H. Ishikawa, “Rare-earth-based alloy electrodes for a nickel-metal hydride battery,” *Journal of the Less Common Metals*, vol. 172, pp. 1175–1184, 1991.
- [24] S. R. Ovshinsky, M. A. Fetcenko, and J. Ross, “A nickel metal hydride battery for electric vehicles,” *Science*, vol. 260, pp. 176–181, 1993.

- [25] E. Peled, “The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model,” *Journal of Electrochemical Society*, 1979.
- [26] L. Qirong, Chen, Q. Tang, Y. Cheng, and Hui-Ming, “Interfacial modification, electrode/solid-electrolyte engineering, and monolithic construction of solid-state batteries,” *Electrochemical Energy Reviews*, 2023.
- [27] M. Whittingham, “Mechanism of fast ion transport in solids,” *Electrochimica Acta*, vol. 20575-5839, pp. 575–583, 1975.
- [28] K. Brandt, “Historical development of secondary lithium batteries,” *Solid State Ionic*, vol. 69, pp. 173–183, 1994.
- [29] D. Murphy, F. D. Salvo, J. Carides, and J. Waszczak, “Topochemical reactions of rutile related structures with lithium,” *Materials Research Bulletin*, vol. 13, pp. 1395–1402, 1978.
- [30] Lazzari and Scrostati, “A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, 1980.
- [31] G. E. Blomgren, “Current status of lithium ion and lithium polymer secondary batteries.”
- [32] J. D. Bernal, “The structure of graphite,” *Proceedings of the Royal Society*, vol. 106, 1924.
- [33] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, and J. Goodenough, “ Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density,” *Materials Research Bulletin*, vol. 15, pp. 783–789, 1980.
- [34] M. Thackeray, W. David, P. Bruce, and J. Goodenough, “Lithium insertion into manganese spinels,” *Materials Research Bulletin*, vol. 18, pp. 461–472, 1983.

- [35] R. C. Massé, C. Liu, Y. Li, L. Mai, and G. Cao, “Energy storage through intercalation reactions: electrodes for rechargeable batteries,” *National Science Review*, 2016.
- [36] C. Julien, “Charge transfer and related properties,” *Materials Science and Engineering*, vol. 40, 2003.
- [37] D. Sellmyer, “Electronic structure of metallic compounds and alloys: Experimental aspects,” vol. 33, pp. 83–248, 1978.
- [38] Q. Cao, H. Zhang, G. Wang, Q. Xia, Y. Wu, and H. Wu, “A novel carbon-coated LiCoO_2 as cathode material for lithium ion battery,” *Materials Science and Engineering*, vol. 9, pp. 1228–1232, 2007.
- [39] J. Hu, Y. L. Haodan Guo, and H. Wang, “Understanding li-ion thermodynamic and kinetic behaviors in concentrated electrolyte for the development of aqueous lithium-ion batteries,” *Nano Energy*, vol. 89, 2021.
- [40] Y.-K. Liu, J. D. Chen-Zi Zhao, X.-Q. Zhang, A.-B. Chen, and Q. Zhang, “Research progresses of liquid electrolytes in lithium-ion batteries,” *Nano-Micro-Small*, 2022.
- [41] R. Weber, M. Genovese, A. J. Louli, S. Hames, C. Martin, I. G. Hill, and J. R. Dahn, “Long cycle life and dendrite-free lithium morphology in anode-free lithium pouch cells enabled by a dual-salt liquid electrolyte,” *Nature Energy*, 2019.
- [42] Q. Zhu, J. Ma, S. Li, and D. Mao, “Solid-state electrolyte for lithium-air batteries: A review,” *Polymers*, vol. 15, 2023.
- [43] U. Sasikala, P. N. Kumar, V. Rao, and A. K. Sharma, “Structural, electrical and parametric studies of a peo based polymer electrolyte for battery applications,” *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE ADVANCED TECHNOLOGY*, vol. 2, 2012.

- [44] Y. Kumar, S. Hashmi, and G. Pandey, "Lithium ion transport and ion-polymer interaction in peo based polymer electrolyte plasticized with ionic liquid," *Solid State Ionics*, 2011.
- [45] Z. Xue, D. Heb, and X. Xie, "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, 2015.
- [46] A. Mauger and C. M. Julien, "Solid polymer electrolytes for lithium batteries: A tribute to michel armand," *Inorganics*, 2022.
- [47] Y. Kitazawa, K. Iwata, R. Kido, S. Imaizumi, S. Tsuzuki, and W. Shinoda, "Polymer electrolytes containing solvate ionic liquids: A new approach to achieve high ionic conductivity, thermal stability, and a wide potential window," *Chemistry of Materials*, 2018.
- [48] J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable li batteries," *Chemistry of Materials*, 2010.
- [49] E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, and N. Kobayashi, "Lithium ionic conduction in poly (methacrylic acid)-poly (ethylene oxide) complex containing lithium perchlorate," *Solid State Ionics*, 1983.
- [50] "https://en.wikipedia.org/wiki/file:polypropylene_carbonate1.png."
- [51] F. Gucci and M. Grasso, "Peo-based polymer blend electrolyte for composite structural battery," *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2023.
- [52] X.-Y. Yu, M. Xiao, S.-J. Wang, Q.-Q. Zhao, and Y.-Z. Meng, "Fabrication and characterization of peo/ppc polymer electrolyte for lithium-ion battery," *Journal of Applied Polymer Science*, 2008.
- [53] L. Zhu, J. Li, Y. Jia, P. Zhu, M. Jing, S. Yao, X. Shen, S. Li, and F. Tu, "Toward high performance solid-state lithium-ion battery with a promising peo/ppc blend solid polymer electrolyte," *International Journal Energy Research*, 2020.

- [54] B. Durakovic, "Design of experiments application, concepts, examples: State of the art," *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 2017.
- [55] R. A. Fisher, "The design of experiments," 1935.
- [56] P. E. C. of Science, "Stat 503 - design of experiments," 2023.
- [57] K. M. Bower, "What is design of experiments (doe)?" 2023.
- [58] W. Vandenbrande, "Design of experiments for dummies," *Quality Progress*, 2005.
- [59] Wikipedia, "Glicole polietilenico."
- [60] "[https://en.wikipedia.org/wiki/file:polyethylene_carbonate_1.png](https://en.wikipedia.org/wiki/File:polyethylene_carbonate_1.png)."
- [61] "https://www.merckmillipore.com/no/en/product/lithium-bistrifluoromethanesulfonylimide,mda_chem – 843873."
- [62] Y. Tanaka, K. Ajino, H. Ogawa, and H. Mori, "Design of metal salt/amide-based deep eutectic monomers toward sustainable production of ion-conductive polymers by radical polymerization," *Materials Today Chemistry*, 2022.
- [63] "What is electrochemical impedance spectroscopy (eis)?" *Biologic Learning Center*.
- [64] G. Bontempelli, N. Dossi, and R. Toniolo, "Linear sweep and cyclic," *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2016.
- [65] V. Climent and J. Feliu, "Cyclic voltammetry," *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 2018.