



**Politecnico
di Torino**



Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Anno accademico 2024 – 2025

Sviluppo di elettroliti polimerici a base di PVDF-HFP e liquidi ionici per batterie al litio a stato solido

Relatori:

Prof. Giuseppe Antonio Elia

Prof. Claudio Gerbaldi

Dott. Leonardo Balducci

Candidata:

Laura Montali

Luglio 2025

Abstract

Le batterie al litio allo stato solido rappresentano una delle tecnologie di accumulo elettrochimico più promettenti attualmente in fase di sviluppo sia in ambito accademico che industriale. In particolare, lo studio e l'ottimizzazione degli elettroliti polimerici solidi hanno assunto un ruolo cruciale nella ricerca di sistemi di accumulo più performanti e sicuri.

Il presente lavoro è stato condotto nell'ambito del progetto europeo SOLVE (<https://www.solveproject.eu>), che ha l'obiettivo di sviluppare batterie al litio metallico ad alta densità di energia grazie all'utilizzo di elettroliti a stato solido. In particolare, l'attività si è concentrata sullo sviluppo di elettroliti polimerici a base di PVDF-HFP e liquidi ionici. Nell'attività di tesi è stato utilizzato un copolimero di poli(vinilidene fluoruro) PVDF con esafluoropropilene HFP con elevata resistenza chimica e meccanica e un liquido ionico a base pirrolidinio, caratterizzato da una bassa volatilità, in grado di offrire elevata conducibilità ionica ($> 1 \times 10^{-3}$ S/cm), stabilità ossidativa superiore a 4.4 V vs Li⁺/Li, resistenza alla formazione di dendriti ed elevata compatibilità con la matrice polimerica garantendo un'elevata ritenzione della fase liquida.

Si sono studiati diversi sistemi a base di PVDF-HFP, impiegando processi di fotopolimerizzazione UV per la realizzazione di membrane polimeriche reticolate semi-interpenetrate (SIPN). Questa strategia ha permesso di migliorare le proprietà interfaciali elettrolita/elettrodo. In particolare, i monomeri 1-vinil-3-etilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)immide (VeimTFSI) e Divinil Solfone (DVS) sono stati selezionati per la formazione dei SIPN, contribuendo a un marcato incremento della compatibilità all'interfaccia con l'elettrodo di litio metallico e, in generale, al miglioramento delle prestazioni elettrochimiche. Nonostante non tutte abbiano reticolato con successo, le membrane contenenti VeimTFSI e DVS, in particolare, hanno mostrato una bassa impedenza all'interfaccia e una notevole stabilità durante i cicli di carica/scarica.

In conclusione, questo studio ha dimostrato che l'impiego della fotopolimerizzazione UV può rappresentare un approccio efficace per migliorare le prestazioni degli elettroliti polimerici, favorendo la formazione di un'interfaccia stabile con il litio metallico e incrementando la conducibilità. Inoltre, si tratta di un processo semplice, in assenza di solventi e facilmente scalabile su scala industriale, con elevato potenziale per lo sviluppo di elettroliti polimerici ad elevate prestazioni per le future generazioni di batterie al litio allo stato solido.

Indice

1. Introduzione	12
1.1. Composizione e funzionamento delle batterie	12
1.1.1. Il litio: proprietà e reperibilità	17
1.2. Le sfide sulla scalabilità	18
1.3. Le batterie allo stato solido (SSBs)	19
1.3.1. La storia delle SSBs	22
1.3.2. Criticità dell'interfaccia tra anodo in litio metallico ed elettrolita solido	22
1.3.3. Gli elettroliti polimerici	23
1.3.4. Gli elettroliti polimerici in gel: il caso del PVDF	24
1.4. I meccanismi di conduzione ionica negli elettroliti polimerici	25
1.5. L'obiettivo del progetto europeo SOLVE	27
1.6. Elenco schematico del contenuto dei capitoli	28
2. Scopo del lavoro	30
3. Parte sperimentale	32
3.1. I materiali	32
3.1.1. Valutazioni sulla scelta dei materiali	33
3.2. Preparazione delle membrane	34
3.2.1. Preparazione della membrana in assenza di reticolazione UV	36
3.2.2. Preparazione della membrana in presenza di reticolazione UV	37
3.3. Test elettrochimici	38
3.3.1. Test di impedenza	40
3.3.2. Test di plating e stripping	42
3.3.3. Test di conducibilità ionica	42

3.3.4. <i>Analisi di foto-reologia</i>	42
4. <i>Risultati</i>	44
<i>Risultati e Discussione degli stessi</i>	44
4.1. <i>Impedenze</i>	47
4.2. <i>Plating e stripping</i>	59
4.3. <i>Conducibilità ionica</i>	66
4.4. <i>Prove foto-reologiche</i>	70
5. <i>Conclusioni</i>	74
6. <i>Lista dei simboli</i>	76
7. <i>Riferimenti bibliografici</i>	78

Indice delle figure

Figura 1 - Diagramma schematico di a) una batteria a ioni di litio; b) batteria al litio metallico; c) morfologia tipica delle dendriti e i principali problemi legati a esse ²⁰ .	14
Figura 2 - Rappresentazione schematica dei principali fenomeni degradativi associati alla deposizione non uniforme del litio metallico ¹⁹ .	15
Figura 3 - Distribuzione dei maggiori depositi di pegmatite ricca in litio (quadrati rossi) e salamoie (croci blu) ²⁵ .	18
Figura 4 - Schema di differenza delle strutture della batteria convenzionale (a sinistra) e della batteria allo stato solido (a destra) ³² .	20
Figura 5 - Numero di documenti per anno contenenti le parole chiave "Solid electrolyte" ³⁷ .	21
Figura 6 - Schema di funzionamento elettrolita solido ¹⁶ .	25
Figura 7 - Rappresentazione schematica dei due tipi di conduzione ionica negli elettroliti polimerici ¹³ .	25
Figura 8 - Andamento della conducibilità ionica in funzione della temperatura per diversi elettroliti polimerici. È visibile il passaggio da un regime VFT (al di sopra della Tg) a uno Arrhenius (sotto la Tg) ¹³ .	27
Figura 9 - Segni di degradazione della membrana: annerimento dei bordi.	30
Figura 10 - Materiali utilizzati e relative formule di struttura.	33
Figura 11 - Scatola a guanti (glovebox) ⁵⁰ .	36
Figura 12 - Miscelatore planetario Thinky Mixer ⁵¹ .	36
Figura 13 - Step di preparazione dell'elettrolita polimerico: a) Formulazione della miscela precursore contenente tutti i componenti; b) Deposizione del dischetto di elettrolita polimerico tra due fogli di mylar; c) Pressatura del dischetto (si contiene tutto all'interno di fogli di alluminio e polietilene opportunamente saldato per evitare contatto con l'atmosfera esterna); d) Aspetto finale del film di elettrolita polimerico pronto all'uso.	37
Figura 14 - Vista schematica della cella di test di tipo ECC-Std di EL-cell ⁵² .	39
Figura 15 - Specifiche della cella di tipo ECC-Std di EL-cell ⁵² .	39
Figura 16 - Esploso di una cella di tipo coin cell.	40

Figura 17 - Diagramma di Nyquist standard e le sue diverse regioni.	41
Figura 18 - Reometro Anton Paar MCR 702 ⁵⁵ .	43
Figura 19 - Prove preliminari di reticolazione effettuate con lampada UV portatile	46
Figura 20 - Curve di impedenza su Formulazione 2 (70 °C).	47
Figura 21 - Curve di impedenza su Formulazione 4 (70 °C).	48
Figura 22 - Curve di impedenza su Formulazione 4 (RT).	50
Figura 23 - Curve di impedenza su Formulazione 5 (70°C).	51
Figura 24 - Curve di impedenza su Formulazione 5 (RT).	52
Figura 25 - Curve di impedenza su Formulazione 3 (RT).	53
Figura 26 - Curve di impedenza su Formulazione 7 (RT).	54
Figura 27 - Curve di impedenza su Formulazione 6 (RT)	55
Figura 28 – Curve di impedenza su Formulazione 1 (RT).	57
Figura 29 - Confronto tra le curve caratterizzate dalle impedenze minori (RT)	58
Figura 30 - Confronto tra le curve caratterizzate dai minori valori di impedenza (70 °C).	59
Figura 31 – Test di plating e stripping VeimTFSI, PyrTFSI (70 °C).	60
Figura 32 – test di plating e stripping VeimTFSI, Divinil sulfone, PyrTFSI (70 °C).	60
Figura 33 - Test di plating e stripping su Formulazione 4 (70 °C).	61
Figura 34 - Test di plating e stripping su Formulazione 7 (RT).	63
Figura 35 - Test di plating e stripping su Formulazione 6 (RT).	64
Figura 36 - Test di plating e stripping su Formulazione 1 (RT).	65
Figura 37 - Andamento della tensione nel tempo durante test di plating/stripping a temperatura ambiente per tre membrane con diversa composizione: NO LINK, con DVS (Formulazione 6), e con VeimTFSI (Formulazione 7).	66
Figura 38 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 3.	67
Figura 39 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 7.	68
Figura 40 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 6.	69
Figura 41 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 1.	70
Figura 42 - Analisi di foto-reologia su Formulazione 4.	71

Figura 43 - Possibili interazioni intermolecolari tra VeimTFSI e DVS che possono ostacolare la reticolazione. a) Formazione di un trimero ionico; b) Formazione di un polimero di coordinazione. 72

Figura 44 - Analisi di foto-reologia su Formulazione 6 (cerchi) e Formulazione 7 (quadrati). 73

Indice delle tabelle

Tabella 1 – Scala dei valori di TRL e relative definizioni⁸. 19

Tabella 2 - Elenco delle diverse formulazioni utilizzate nella produzione degli elettroliti polimerici. 35

Terminologia e grandezze caratteristiche

Ampere – È l'unità di misura della corrente (I) della batteria.

Anodo – Costituisce l'elettrodo negativo. Solitamente l'anodo è costituito da grafite (talvolta miscelata con silicio o titanio) che viene supportata su un sottile foglio di rame che funge da collettore di corrente, oppure in litio metallico.

C-Rate – Indica la velocità di carica. Si riferisce alla velocità con cui una batteria viene ricaricata. Quando si indica $1C$, ci si riferisce alla velocità con cui una batteria si carica completamente in 1 ora.

Capacità – Indica la quantità di energia che può essere contenuta nella batteria. L'unità di misura è ampere ora (Ah). Si calcola mediante l'equazione 1:

$$C = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (1)$$

dove $I(t)$ indica la corrente erogata in funzione del tempo.

Capacità specifica – Corrisponde alla capacità degli elettrodi in relazione alla massa attiva (m_{attiva}). Si calcola come indicato nell'equazione 2.

$$C_{spec} = \frac{C}{m_{attiva}} \quad (2)$$

La sua unità di misura, dunque, è mAh g^{-1} .

La capacità teorica si può esprimere come:

$$C_t = \frac{nF}{3,6 \cdot M} \quad (3)$$

dove n corrisponde al numero di elettroni trasferiti, F la costante di Faraday (96485 C/mol) e infine M la massa molecolare del materiale attivo.

Catodo – È l'elettrodo positivo. Riesce a immagazzinare il litio prima della scarica ed è costituito solitamente da un materiale attivo ad inserzione/intercalazione di ioni litio (composizioni chimiche comuni sono: litio-ferro-fosfato, litio-titanato, litio-nichel/manganese/cobalto, litio-nichel-cobalto-alluminio, ossido di litio-cobalto e ossido di litio-manganese) supportato su un sottile foglio di alluminio.

Corrente – Rappresenta la misura del movimento della carica elettrica. Quest’ultima può essere trasportata dagli elettroni che scorrono attraverso un filo o un circuito stampato, oppure dagli ioni che si muovono nell'elettrolita tra il catodo e l'anodo.

Ciclo – Rappresenta il processo di carica e scarica di una batteria. Un ciclo può essere completo oppure parziale, ovvero si carica solo entro una certa soglia e poi si scarica fino al livello di partenza.

DFT – Teoria funzionale della densità, “Density Functional Theory”. Si tratta di una tecnica matematica avanzata che permette di descrivere il comportamento degli elettroni all’interno di un materiale, fornendo informazioni su legami chimici, proprietà energetiche e stabilità strutturale.

DOE – “Design Of Experiment”.

CE – Efficienza coulombica, “Coulombic Efficiency”. Corrisponde alla percentuale del rapporto tra la carica erogata durante la fase di scarica e la carica immessa durante la fase di carica.

Elettrolita – L'elettrolita è una sostanza (liquida, solida, di tipo gel o composito) che consente il trasporto di ioni tra l'elettrodo positivo (catodo) e quello negativo (anodo), permettendo il flusso di corrente elettrica attraverso il circuito esterno.

EVs – Veicoli elettrici, “Electric Vehicles”.

Densità energetica – La densità energetica indica la quantità di energia che una cella o un pacco batterie può immagazzinare rispetto alla sua massa o al suo volume. Viene espressa in wattora per chilogrammo (Wh/kg) o in wattora per litro (Wh/L).

ESS – L’acronimo sta per sistema di accumulo di energia, “Energy Storage System”. È usato per identificare un qualsiasi sistema progettato per immagazzinare energia.

Impedenza – L’impedenza è una grandezza fisica che misura l'opposizione che un circuito elettrico offre al passaggio della corrente alternata (AC). Si indica generalmente con la lettera Z ed è l'equivalente della resistenza elettrica nei circuiti in corrente continua (DC), ma tiene conto anche di effetti induttivi e capacitivi. L’unità di misura è l’ohm Ω .

LIB – Batteria agli ioni litio, “Lithium Ion Battery”.

LMA – Anodo di litio metallico, “Lithium Metal Anode”.

LMB – Batteria al litio metallico, “Lithium Metal Battery”.

Densità di potenza – Si riferisce alla potenza di una batteria relativamente al peso o al volume. L’unità di misura è il kilowatt per chilogrammo o kilowatt per litro.

Potenziale di circuito aperto - In condizioni in cui non c'è passaggio di corrente, è la differenza di potenziale tra gli elettrodi della cella. Si esprime come:

$$VOC = \frac{\mu_A - \mu_C}{e} \quad (4)$$

dove μ_A è proprio il potenziale chimico dell'anodo, μ_C quello del catodo, ed il termine e indica il valore della carica dell'elettrone.

Resistenza – quantità di materiale presente all'interno della cella che rallenta o resiste al flusso di corrente quando viene applicata una tensione. L'unità di misura è l'ohm Ω . La resistenza è correlata all'impedenza.

RT – Temperatura ambiente, “Room Temperature”, generalmente 25 °C.

RTIL – Liquido ionico a temperatura ambiente, “Room Temperature Ionic Liquid”.

SEI – Strato interfacciale solido dell'elettrolita, “Solid Electrolyte Interphase”.

Semi-IPN – Rete polimerica semi-interpenetrata (“Semi-Interpenetrating Polymer Network”).

SOC – Stato di carica, “State of charge”. Il SOC misura la carica residua in un momento specifico; indica, quindi, quanta energia o potenza si ha in quel momento. È solitamente misurato dallo 0% al 100%.

Tensione –La tensione di una batteria è la differenza di potenziale elettrico tra il polo positivo (catodo) e quello negativo (anodo), misurata in volt (V) ¹⁻⁶.

Capitolo 1

1. Introduzione

Le batterie agli ioni di litio (“Lithium Ion Batteries”, LIBs), che caratterizzano il sistema di stoccaggio energetico più diffuso e avanzato sul mercato^{7,8}, hanno rivoluzionato il panorama dell’elettronica portatile, introducendo nuove soluzioni di accumulo energetico in grado di rispondere alle esigenze di una società sempre più orientata verso la tecnologia⁹. Con il progressivo esaurimento dei combustibili fossili la transizione energetica diventa sempre più necessaria. Di conseguenza, il miglioramento dell’efficienza delle batterie è diventato un obiettivo prioritario nella ricerca scientifica¹⁰. In questo contesto, le LIBs hanno riscosso un tale successo poiché soddisfano i requisiti energetici del mercato dall’elettronica portatile (notebook, tablet, smartphone, videocamere, e altro), in quanto raggiungono valori di densità energetica specifica compresi tra 150 e 250 Wh/kg. Tuttavia, non raggiungono le prestazioni desiderate per i veicoli elettrici, per cui si aspira a densità nell’intorno di 300-400 Wh/kg e potenze specifiche approssimabili a 2000 W/kg⁸. Inoltre, le batterie agli ioni di litio presentano alcune limitazioni, tra cui limitata stabilità chimica e termica¹¹⁻¹³ e l’impiego al loro interno di elettroliti liquidi organici volatili e infiammabili che le rende potenziali fonti di incendi ed esplosioni^{7,11}. Davanti all’esigenza di aumentare la densità energetica, la ricerca si è orientata verso anodi in litio metallico, principalmente poiché il litio metallico come anodo possiede un’elevatissima capacità specifica teorica di 3860 mAh/kg e il più basso potenziale di elettrodo di -3,04 V³. L’interesse verso questa tecnologia si è ridotto per un lungo periodo, a causa di significative problematiche legate alla scarsa ciclabilità e alla sicurezza⁹, derivanti dalla loro tendenza a formare dendriti sulla superficie dell’anodo di litio metallico, che causa cortocircuito^{11,14,15}. Questo problema di sicurezza può essere mitigato attraverso l’impiego di elettroliti solidi, che ostacolano la crescita delle dendriti e riducono di conseguenza il rischio di cortocircuito¹⁶.

1.1. Composizione e funzionamento delle batterie

Una batteria può essere costituita da un insieme di celle elettrochimiche collegate tra loro, in serie per aumentare la tensione complessiva, o in parallelo per incrementarne la capacità. Ogni cella è formata da un elettrodo positivo e uno negativo, immersi in una soluzione elettrolitica contenente sali dissociati che permette il movimento degli ioni da un elettrodo all’altro. L’elettrolita, generalmente liquido, viene immagazzinato in una

membrana che separa gli elettrodi e permette la conduzione ionica^{5,17}. Quando gli elettrodi vengono collegati tramite un circuito esterno, le reazioni (elettro)chimiche si attivano simultaneamente su entrambe le superfici, liberando elettroni e generando corrente elettrica utilizzabile^{5,18}. La quantità di energia che la batteria è in grado di fornire, espressa in termini gravimetrici (Wh/kg) o volumetrici (Wh/L), dipende dal potenziale elettrochimico della cella e dalla sua capacità specifica (Ah/kg), parametri entrambi determinati dalla natura chimica dei materiali coinvolti⁵. I materiali che compongono gli elettrodi costituiscono una parte essenziale della batteria, con la funzione di assicurare stabilità e affidabilità durante numerosi cicli di carica e scarica. I materiali catodici più diffusi a livello commerciale includono ossidi stratificati come LiCoO₂ (LCO), LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ (NMC), LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ (NCA), oltre a composti polianionici come LiFePO₄ (LFP), LiMn₂O₄ (LMO) e LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ (LNMO), contenente nichel. Per quanto riguarda l'anodo, tra i materiali maggiormente impiegati emergono il litio metallico, la grafite, il silicio e il Li₄Ti₅O₁₂ (LTO), tutti largamente utilizzati anche nelle batterie allo stato solido¹⁷.

Come accennato poco sopra, l'anodo composto da litio metallico rappresenta un potenziale candidato nella corsa verso il progresso e l'innovazione dei materiali elettrodici. L'anodo in questo materiale si distingue per la sua capacità specifica teorica e il suo potenziale standard negativo. Tuttavia, il potenziale così basso e la sua elevata reattività lo rendono instabile al contatto con gli elettroliti (che siano liquidi, polimerici e inorganici). Come si osserva nella Figura 1, ciò che distingue notevolmente le batterie agli ioni litio dalle batterie al litio metallico è il diverso modo di conduzione all'anodo: le prime sono basate su un meccanismo di intercalazione degli ioni litio (Li⁺), mentre le seconde sfruttano una reazione di conversione diretta (Equazione n), con deposizione/dissoluzione reversibile di Li⁺/Li⁰ all'anodo, il che consente di raggiungere la capacità specifica teorica così elevata delle batterie al litio metallico (quasi dieci volte superiore rispetto a quella ottenibile con gli anodi commerciali a base di grafite)^{3,19} -.



All'interfaccia tra il litio metallico e l'elettrolita, gli ioni Li⁺ vengono ridotti elettrochimicamente e si depositano sulla superficie del litio metallico (plating). Durante la dissoluzione (stripping), si verifica il processo inverso. A differenza degli elettrodi con struttura basata su un meccanismo di intercalazione, l'anodo in litio metallico non presenta un reticolo ospitante. La capacità teorica specifica (Q_c) del litio metallico viene calcolata riferendosi alla massa del litio stesso, risultando in un valore estremamente elevato di 3,86×10³ mAh g⁻¹. Questo valore si ricava tramite l'Equazione 6 sottostante:

$$Q_c = \frac{\text{carica}}{\text{massa}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomi} \cdot \left(1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{atom}}\right) \frac{1 \text{ mAh}}{3,6 \text{ C}}}{1 \text{ mol} \frac{6,94 \text{ g}}{\text{mol}}} = 3,86 \cdot 10^3 \text{ mAh g}^{-1} \quad (6)$$

La Figura 1 mette a confronto l'architettura di una batteria agli ioni di litio (a) con quella di una batteria al litio metallico (b), evidenziando le principali criticità di quest'ultima, illustrate nel pannello (c).

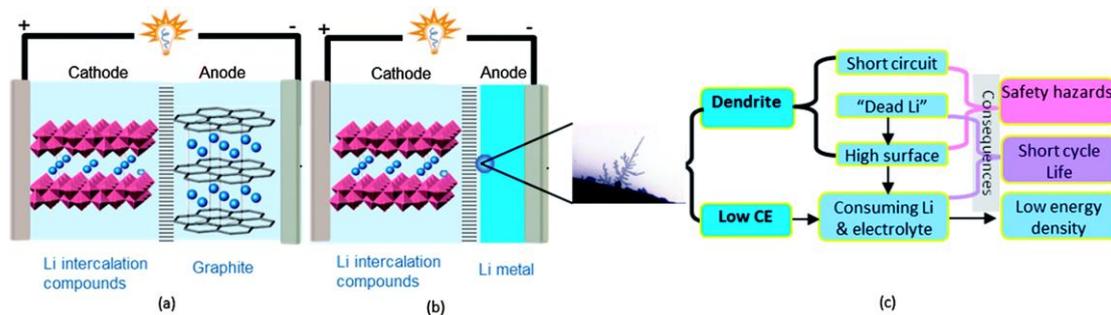


Figura 1 - Diagramma schematico di a) una batteria a ioni di litio; b) batteria al litio metallico; c) morfologia tipica delle dendriti e i principali problemi legati a esse²⁰.

Nelle batterie agli ioni di litio, l'anodo in grafite consente l'intercalazione degli ioni Li^+ , impedendo la formazione di dendriti ad eccezione di fenomeni di sovraccarica della cella, che portano il potenziale anodico nella regione di deposizione del litio metallico. Al contrario, nelle batterie con anodo in litio metallico, l'assenza di una struttura ospitante implica la possibilità di crescita di dendriti durante i cicli di carica/scarica. Questi depositi possono attraversare il separatore e causare cortocircuiti interni, come riportato nella Figura 1c. Inoltre, una parte del litio depositato può diventare elettrochimicamente inattiva ("dead Li"), con conseguente riduzione dell'efficienza coulombica (CE)^{3,19}, come sarà approfondito in seguito. Perciò, le conseguenze delle crescite dendritiche sono doppie: da un lato, si manifestano rischi di sicurezza legati ai cortocircuiti e all'alta reattività superficiale; dall'altro, si assiste a un consumo irreversibile di litio ed elettrolita, con perdita di capacità e drastica riduzione della durata della cella. Il fenomeno si spiega più efficacemente grazie alla Figura 2 sottostante¹⁹.

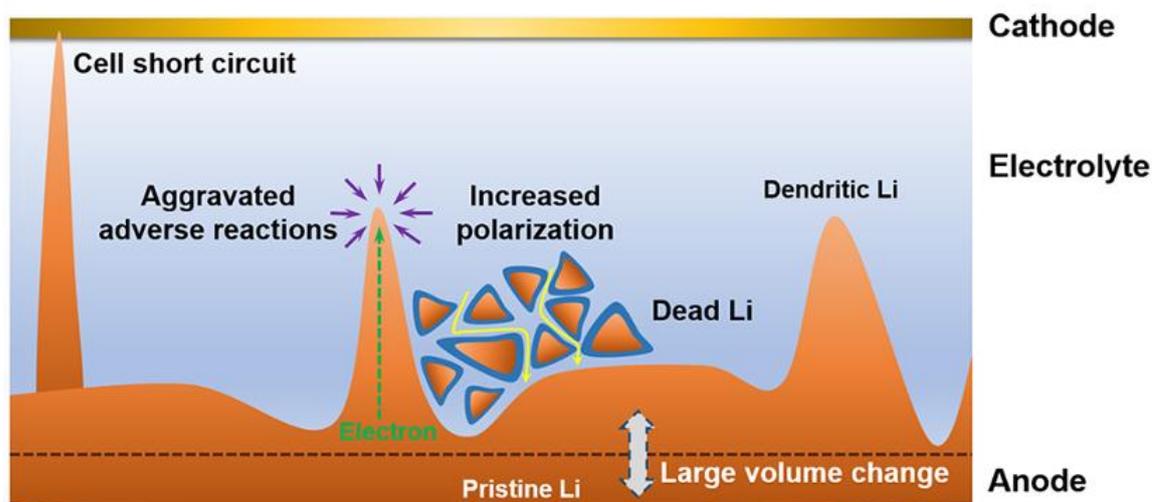


Figura 2 - Rappresentazione schematica dei principali fenomeni degradativi associati alla deposizione non uniforme del litio metallico¹⁹.

Si possono osservare i diversi fenomeni che interessano la superficie del litio metallico:

(1) *Rischio di corto circuito*. La formazione di dendriti di litio può causare la perforazione del separatore, determinando un contatto diretto tra anodo e catodo. Questo fenomeno può portare al corto circuito della cella, con possibili conseguenze gravi come runaway termico, combustione dell'elettrolita e, nei casi peggiori, esplosione. Tale criticità rappresenta una delle principali limitazioni all'uso pratico dell'anodo in litio metallico. (2) *Intensificazione delle reazioni collaterali*. La crescita dendritica comporta un notevole aumento dell'area superficiale del litio, favorendo reazioni indesiderate tra il metallo e l'elettrolita. Queste reazioni parassite portano al consumo irreversibile sia del litio attivo che dell'elettrolita, riducendo la quantità di materiale utile al funzionamento e abbassando significativamente l'efficienza coulombica. (3) *Formazione di litio inattivo (dead Li)*. Le reazioni tra i dendriti freschi e l'elettrolita generano strutture ricoperte da prodotti di degradazione, ovvero uno strato spesso e isolante, che ostacola il trasporto degli ioni Li^+ tra l'elettrolita e l'elettrodo. Questo isola elettricamente il litio rendendolo elettrochimicamente non attivo. Il dead Li, quindi, non partecipa più ai successivi cicli di carica/scarica, contribuendo ulteriormente al calo dell'efficienza. (4) *Aumento della polarizzazione*. Gli anodi in litio metallico affetti da crescita dendritica tendono ad avere una morfologia irregolare e porosa, con elevate quantità di litio inattivo. Questa struttura ostacola la diffusione di ioni ed elettroni, determinando un aumento della resistenza interna della cella, maggiore polarizzazione e una conseguente diminuzione dell'efficienza energetica. (5) *Variazioni di volume significative*. A differenza degli anodi basati su materiali d'intercalazione (come grafite

o silicio), l'anodo in litio metallico, non disponendo di una matrice ospite, è soggetto a cambiamenti di volume molto elevati durante i processi di plating e stripping. La presenza di dendriti e depositi porosi accentua ulteriormente queste variazioni, aggravando l'instabilità meccanica dell'elettrodo nel corso dei cicli^{19,21}.

Nonostante siano stati sviluppati diversi approcci per mitigare questi fenomeni - come l'uso di elettroliti modificati o di barriere meccaniche ad alta rigidità - le problematiche strutturali legate alla natura instabile del litio in ambiente liquido continuano a ostacolare l'applicazione commerciale diffusa²⁰. Le cause di questo fenomeno affondano nelle proprietà intrinseche del metallo: il modello teorico della teoria del funzionale della densità ("Density Functional Theory", DFT) evidenzia come il legame Li-Li sia relativamente debole, in confronto a metalli come il magnesio, rendendo più probabile la crescita anisotropa di strutture dendritiche. Inoltre, il litio presenta una barriera di diffusione superficiale elevata, che limita la mobilità degli atomi sulla superficie metallica. Questo comporta una deposizione non uniforme degli ioni, i quali tendono ad accumularsi in punti localizzati, generando superfici rugose e promuovendo la crescita dei dendriti. Anche il campo elettrico e l'accumulo di cariche spaziali nella zona adiacente all'elettrodo, causati dalla riduzione locale della concentrazione di anioni, contribuiscono in modo significativo a incentivare la crescita dendritica. Un ulteriore fattore critico è rappresentato dallo strato interfacciale solido dell'elettrolita, "Solid Electrolyte Interphase" (SEI), uno strato dinamico attraverso il quale gli ioni Li^+ devono diffondere prima di essere ridotti e depositati^{3,19,22}. Il SEI si forma spontaneamente sulla superficie dell'anodo a seguito della riduzione elettrochimica dei componenti dell'elettrolita durante i primi cicli di carica, dando origine a una struttura a strati complessa, composta sia da prodotti organici che inorganici (tra cui LiF , Li_2CO_3 , Li_2O). La sua funzione è duplice: da un lato agisce come barriera elettronica, impedendo ulteriori reazioni parassite tra elettrolita e litio metallico; dall'altro consente il trasporto selettivo degli ioni Li^+ , che devono attraversarla per depositarsi sull'anodo, evitando il flusso dei corrispondenti anioni. Tuttavia, la sua stabilità e composizione chimica sono fortemente dipendenti dal tipo di elettrolita utilizzato, dalla temperatura di esercizio e dalla morfologia dell'anodo. Un SEI instabile o non uniforme può favorire la formazione di dendriti e la perdita di efficienza coulombica nel tempo. Per questo motivo, l'ottimizzazione del SEI - ad esempio attraverso la scelta mirata di additivi o lo sviluppo di elettroliti solidi, o ancora mediante trattamenti ossidativi che hanno l'obiettivo di migliorarne stabilità e uniformità - rappresenta uno dei principali obiettivi nella progettazione di batterie a litio metallico più sicure e durevoli^{3,23}.

1.1.1. *Il litio: proprietà e reperibilità*

Il litio rappresenta il metallo più leggero in natura. È costituito da un peso atomico di 6,94 e densità pari a $0,534 \text{ g cm}^{-3}$, ed è caratterizzato da un potenziale standard di elettrodo di $-3,045 \text{ V}$ (il valore più basso tra gli elettrodi metallici). Gli ioni di litio hanno la capacità di migrare in maniera reversibile tra il catodo e l'anodo²⁴.

Il litio si può estrarre dalle pegmatiti e dalle cosiddette salamoie. Le pegmatiti granitiche sono delle rocce ignee che costituiscono una fonte importante di metalli rari, tra cui litio, stagno, tantalio, niobio, berillio, cesio, rubidio, scandio, torio, uranio e terre rare. Sebbene le pegmatiti granitiche siano diffuse e relativamente comuni, le pegmatiti a metalli rari rappresentano solo circa lo 0,1% del totale, e le pegmatiti ricche in litio costituiscono una frazione ancora più piccola^{25,26}. Ad oggi, la principale fonte di estrazione del litio si basa sull'evaporazione di salamoie in enormi bacini esposti al sole per un anno o più, lasciando una soluzione arricchita in litio, che viene poi trattata con un intenso utilizzo di sostanze chimiche potenzialmente tossiche per completare il processo e produrre composti utili come il carbonato di litio. Acque con un'elevata concentrazione di sali, incluso il litio, si trovano naturalmente in alcuni laghi, sorgenti termali e falde acquifere, nonché come sottoprodotto di operazioni petrolifere e di gas naturale e dei processi di dissalazione dell'acqua marina. Tuttavia, questa metodologia è al centro di numerosi dibattiti per il suo elevato impatto ambientale e il significativo consumo di risorse idriche, in regioni spesso caratterizzate da scarsità d'acqua. D'altra parte, l'estrazione di litio da minerali solidi come lo spodumene è tipica di paesi come Australia, Canada e Cina. Tale processo, sebbene tecnicamente ben consolidato, implica un notevole dispendio energetico dovuto principalmente alla necessità di processi termici ad alta temperatura e trattamenti chimici intensivi²⁷.

Come si osserva in Figura 3, le fonti di litio attualmente conosciute non risultano distribuite in modo omogeneo: i giacimenti pegmatitici si concentrano in America, Asia e Sudafrica, mentre le salamoie si trovano prevalentemente negli altopiani andini e in Cina, con depositi minori negli Stati Uniti occidentali e nel Nord Africa. Le stime attuali indicano una disponibilità globale di circa 31 milioni di tonnellate di litio, suddivise tra salamoie (21,6 Mt), pegmatiti (3,9 Mt), hectorite e jadarite (3,4 Mt), e fonti minori come salamoie geotermiche e da giacimenti petroliferi (2 Mt)^{8,28}.



Figura 3 - Distribuzione dei maggiori depositi di pegmatite ricca in litio (quadrati rossi) e salamoie (croci blu) ²⁵.

Tale quantità appare sufficiente a coprire la domanda prevista da veicoli elettrici e ibridi fino al 2100, ma sarà necessario investire ulteriormente in esplorazione e sviluppo per trasformare queste risorse in riserve effettivamente sfruttabili. Nonostante ciò, l'estrazione del litio comporta criticità ambientali e sociali significative, in particolare legate al consumo e alla contaminazione delle risorse idriche, nonché all'utilizzo di sostanze chimiche tossiche nei processi di raffinazione. Il rilascio accidentale di tali sostanze può avere effetti negativi su ecosistemi, comunità locali e coltivazioni. Già nel 2008, la produzione su larga scala di carbonato di litio non risultava compatibile con i principi della mobilità sostenibile, mettendo in discussione l'effettiva sostenibilità ambientale dei veicoli elettrici alimentati da batterie agli ioni di litio ⁸.

1.2. Le sfide sulla scalabilità

All'interno del programma Horizon 2020, la Commissione Europea ha adottato ufficialmente la scala dei Technology Readiness Level (TRL) un sistema a nove livelli (riportato nella Tabella 1) utile a valutare il livello di maturità delle tecnologie dalla fase di ricerca iniziale fino all'applicazione in un ambiente operativo reale. Tale classificazione, inizialmente introdotta in ambito aerospaziale dalla NASA, è stata successivamente estesa a settori più ampi, incluse le Key Enabling Technologies (KETs) come le batterie. Tuttavia, l'utilizzo del TRL al di fuori del contesto spaziale presenta alcune criticità, in quanto non sempre è accompagnato da linee guida specifiche e dettagliate per ciascun ambito disciplinare. L'assenza di criteri settoriali univoci può

portare a interpretazioni semplificate o arbitrarie del livello effettivo di maturità tecnologica. In particolare, nel caso delle batterie allo stato solido, il passaggio da dimostrazioni di laboratorio (TRL 3–4) alla produzione in ambiente rilevante o operativo (TRL 7–9) richiede sfide complesse di scalabilità, affidabilità nel tempo e sostenibilità economica. Per tale motivo, la valutazione del TRL dovrebbe essere affiancata da una riflessione critica sulla trasferibilità della tecnologia, considerando non solo gli aspetti tecnico-funzionali, ma anche quelli industriali e applicativi. In quest’ottica, il presente lavoro si colloca ancora nelle fasi intermedie di sviluppo (TRL 3–4), con l’obiettivo di contribuire alla comprensione e ottimizzazione di materiali innovativi, propedeutici a futuri avanzamenti verso l’applicazione reale^{8,29}.

Tabella 1 – Scala dei valori di TRL e relative definizioni⁸.

Livello	Descrizione
TRL 1	Principi di base osservati; inizio della ricerca scientifica.
TRL 2	Concetto tecnologico formulato, con prove sperimentali nulle o molto limitate.
TRL 3	Realizzazione sperimentale della prova di concetto.
TRL 4	Tecnologia validata in laboratorio.
TRL 5	Tecnologia validata in un ambiente rilevante (ambiente industrialmente rilevante nel caso delle tecnologie abilitanti fondamentali).
TRL 6	Dimostrazione della tecnologia come prototipo pienamente funzionale in un ambiente rilevante (ambiente industrialmente rilevante nel caso delle tecnologie abilitanti fondamentali).
TRL 7	Dimostrazione del prototipo di sistema in ambiente operativo.

1.3. Le batterie allo stato solido (SSBs)

Accanto alle tradizionali batterie agli ioni di litio, le batterie allo stato solido si stanno affermando come una delle alternative più promettenti per le generazioni future di sistemi di accumulo³⁰. Come visibile nella Figura 4, la differenza tra le batterie convenzionali con elettrolita liquido e le batterie allo stato solido è che le prime sono costituite da tre componenti principali un anodo, un catodo e un elettrolita liquido, con

i due elettrodi separati da una membrana; mentre nelle batterie allo stato solido, il separatore e l'elettrolita vengono unificati in un unico elemento, poiché l'elettrolita solido funge contemporaneamente da conduttore ionico e da barriera fisica tra gli elettrodi. Nelle batterie semi-solidi, invece, in cui si impiegano elettroliti polimerici, le membrane polimeriche vengono opportunamente modificate mediante l'inserimento di sali conduttivi, al fine di garantire una buona conducibilità ionica^{17,31}.

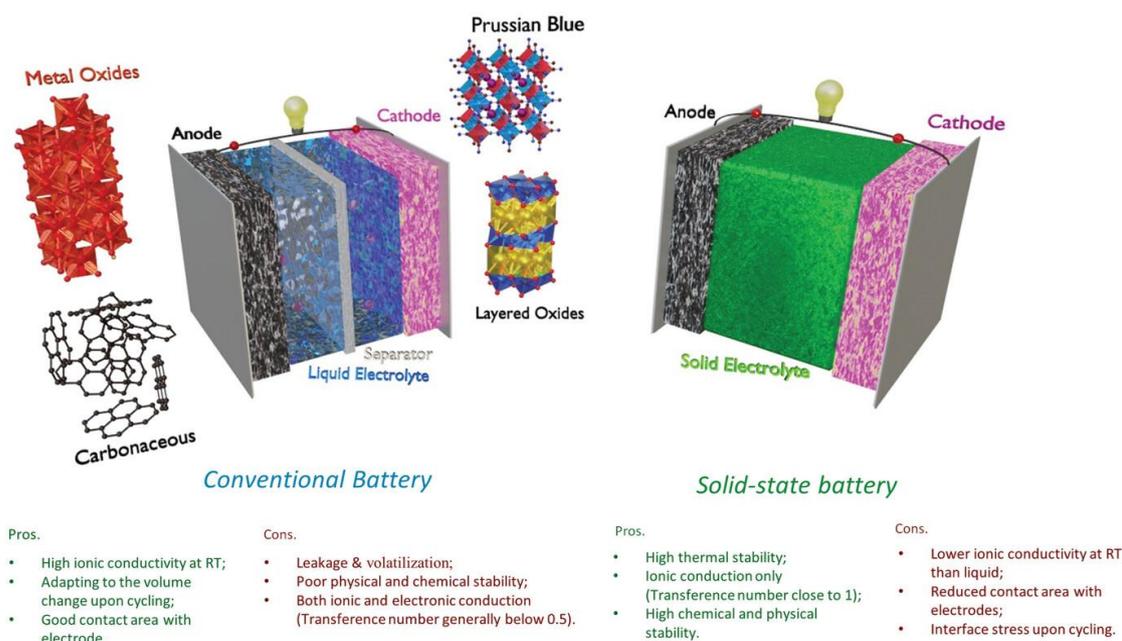


Figura 4 - Schema di differenza delle strutture della batteria convenzionale (a sinistra) e della batteria allo stato solido (a destra)³².

I materiali elettrolitici solidi vengono generalmente distinti in due grandi famiglie: cristallini e vetrosi. Tra i principali sistemi studiati emergono quelli di tipo LISICON, NASICON, Garnet, Perovskite, argirodite e i polimeri solidi o i compositi polimerici. Un aspetto cruciale per l'adozione di elettroliti solidi è la possibilità di disporre di un'ampia finestra di stabilità elettrochimica, requisito fondamentale per sfruttare pienamente i vantaggi dei catodi ad alta tensione e degli anodi al litio metallico. Gli elettroliti di tipo argirodite, basati su composti solfuro e ossido-inorganici come $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{x}$ e $\text{Li}_7\text{Ge}_3\text{PS}_{12}$, offrono ottimi valori di conducibilità ionica, ma presentano difficoltà di compatibilità chimica con i catodi ad alta tensione. Per questo motivo, sono oggetto di attive ricerche volte alla loro ottimizzazione. Allo stesso modo, anche gli elettroliti polimerici e i compositi polimerici con cariche inorganiche (come quelli di tipo LISICON o Garnet) sono ancora in fase di sviluppo, con l'obiettivo di raggiungere livelli di conducibilità comparabili ai migliori materiali ceramici^{17,33}. Le batterie allo stato solido hanno una scarsa infiammabilità, facilità di lavorazione, maggiore tolleranza alle vibrazioni, allo shock e alle deformazioni meccaniche. Inoltre,

disporre di un elettrolita sottile risulterebbe vantaggioso in quanto favorirebbe la realizzazione di un dispositivo più compatto^{17,34}. Le SSBs rappresentano una soluzione potenzialmente definitiva ai problemi di sicurezza delle batterie al litio metallico, poiché potenzialmente inibiscono la crescita dei dendriti di litio³⁵. L'elettrolita solido deve possedere una rigidità meccanica sufficiente a contrastare la crescita dei dendriti di litio, soprattutto a temperature elevate, ma al tempo stesso garantire un'adeguata flessibilità interfaccia-litio per mantenere una buona compatibilità a temperatura ambiente. Un'eccessiva rigidità può infatti compromettere l'adattamento all'interfaccia, ostacolando il contatto ionico, mentre una scarsa resistenza meccanica risulta inefficace nel prevenire la penetrazione dei dendriti³⁶. Nonostante esse siano quindi candidate estremamente promettenti per rispondere all'urgenza di una maggiore sicurezza, la loro sfida più grande è raggiungere prestazioni sufficienti a soddisfare le aspettative di autonomia dei veicoli elettrici¹³.

Negli ultimi decenni, l'interesse della comunità scientifica nei confronti degli elettroliti solidi è cresciuto in modo esponenziale, come evidenziato dall'aumento del numero di pubblicazioni contenenti la keyword "Solid electrolyte" indicato in Figura 5. Questo trend riflette l'attenzione crescente verso le batterie allo stato solido ("Solid-State Batteries", SSBs), una tecnologia promettente per la nuova generazione di sistemi di accumulo.

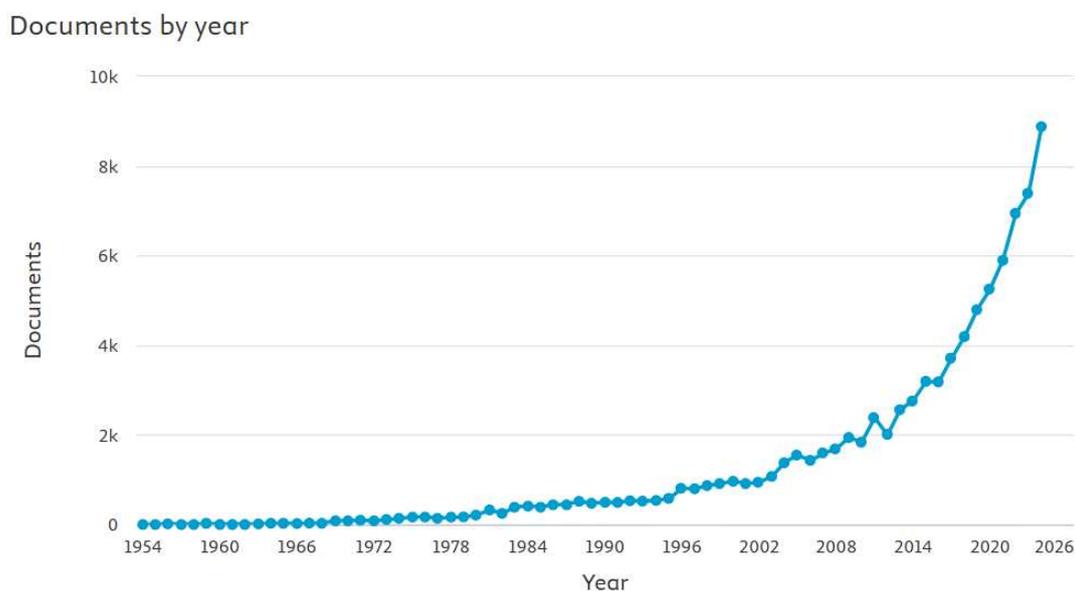


Figura 5 - Numero di documenti per anno contenenti le parole chiave "Solid electrolyte"³⁷.

1.3.1. *La storia delle SSBs*

L'interesse per gli elettroliti solidi si inserisce in un contesto storico che ha visto l'evoluzione delle batterie dagli inizi del XIX secolo. Nel 1833, Michael Faraday scoprì i conduttori ionici, ponendo le basi per lo sviluppo delle batterie a stato solido (SSBs). Negli anni '50 furono introdotte le prime celle a base di sali d'argento (Pb/PbCl₂/AgCl/Ag e Ag/AgI/I₂), caratterizzate da un voltaggio inferiore a 1V e basse correnti di scarica. Negli anni '70 iniziarono gli studi sulle batterie al litio aventi un catodo in solfuro di titanio e un anodo in litio metallico. Tuttavia, durante la carica, la distribuzione non uniforme del litio causava la formazione di dendriti, fenomeno alla base di una perdita irreversibile di litio attivo e persino causa di cortocircuito della batteria²⁴. A fine decennio vennero introdotti i catodi di litio a inserzione, portando alla nascita delle batterie al litio ricaricabili. Nel 1973, il polietilene ossido (PEO) fu proposto come elettrolita polimerico, segnando l'inizio degli studi sui polimeri. Nel 2011 vengono commercializzate dal Bolloré Group le prime batterie al litio con elettrolita solido PEO per veicoli elettrici, per il progetto "Autolib Project"¹¹. Il PEO ha il vantaggio di una solubilità per i sali estremamente elevata senza causare separazione di fase, ma cristallizza a temperature inferiori a circa 60 °C ed è caratterizzato da una bassa conducibilità di Li⁺³⁸.

1.3.2. *Criticità dell'interfaccia tra anodo in litio metallico ed elettrolita solido*

Uno dei principali ostacoli alla diffusione su larga scala della tecnologia delle SSBs è costituito dalla complessa interfaccia tra elettrolita solido e anodo di litio metallico, caratterizzata da elevata resistenza, instabilità chimica e formazione di vuoti o fessurazioni durante i cicli di carica/scarica. Con il progresso della ricerca, la conducibilità ionica dei vari tipi di elettroliti solidi a temperatura ambiente è significativamente aumentata ($> 10^{-4}$ S/cm), risultando maggiormente adeguata per le applicazioni pratiche. Di conseguenza, il principale ostacolo alle prestazioni elettrochimiche delle SSBs dotate di anodo in litio metallico (SSLMBs, "Solid State Lithium Metal Batteries") non è più rappresentato dalla conducibilità ionica, ma dalla compatibilità dell'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita. Infatti, i cortocircuiti interni e i problemi di sicurezza nelle batterie derivano principalmente dal contatto diretto tra elettrodi ed elettrolita. Generalmente, piccole quantità di impurità presenti sulla superficie degli elettroliti solidi reagiscono con il litio metallico, portando alla formazione di uno strato passivante. Inoltre, a causa dell'elevata reattività del litio, gli elettroliti solidi tendono a subire una riduzione spontanea, con conseguente formazione dell'interfase solida (SEI) instabile sull'anodo. In aggiunta, il contatto rigido tra

elettrolita e anodo di litio comporta una distribuzione non omogenea di ioni ed elettroni all'interfaccia, ostacolando il trasporto elettronico. Infine, le variazioni di volume del litio durante i cicli operativi causano una perdita di contatto all'interfaccia elettrolita solido/elettrodo, riducendo i canali per il trasporto ionico e compromettendo l'efficienza delle SSLMBs in applicazioni pratiche.

Per superare tali criticità, è possibile adottare diverse strategie di ingegnerizzazione dell'interfaccia. Innanzitutto è fondamentale comprendere a fondo i meccanismi di deposito e dissoluzione del litio durante il funzionamento della cella, poiché questi fenomeni influenzano direttamente la crescita dendritica e l'uniformità della distribuzione degli ioni all'interfaccia. Allo stesso tempo, bisogna analizzare come l'interfaccia evolve in condizioni operative realistiche, tenendo conto di parametri quali temperatura, pressione e densità di corrente (la temperatura influisce sulla bagnabilità dell'interfaccia, sebbene un suo aumento eccessivo comporti rischi legati alla reattività del litio). Un ulteriore approccio consiste nello sviluppo di interstrati funzionali che migliorino la compatibilità chimica e meccanica tra litio metallico e elettrolita. Questi strati possono essere progettati per essere sottili, conduttivi e stabili, in modo da facilitare il trasporto ionico e ridurre le reazioni indesiderate. Tali soluzioni includono rivestimenti reattivi o inerti, polimerizzazione in situ o l'inserimento di canali ionici uniformi in grado di guidare una deposizione omogenea del litio. Infine, la ricerca verte verso lo sviluppo di interfacce autoriparanti ("self-healing"), in grado di compensare i danni meccanici localizzati, come microfratture o deformazioni interne che possono insorgere durante il funzionamento. Tali materiali offrono il vantaggio di ripristinare localmente la continuità dell'interfaccia, anche se spesso soffrono di limitazioni in termini di conducibilità ionica o resistenza meccanica residua³³.

1.3.3. *Gli elettroliti polimerici*

Le SSBs con elettrolita polimerico si suddividono in due categorie principali, ossia quelle con Solid Polymer Electrolyte (SPE) e quelle con un elettrolita gel ("Gel Polymer Electrolyte, GPEs")³⁴. Gli elettroliti polimerici solidi (SPEs) presentano vantaggi quali bassa densità, buone proprietà meccaniche, elevata flessibilità e buona adesione agli elettrodi, ma solitamente mostrano una bassa conducibilità ionica a temperatura ambiente (nell'intervallo da 10^{-8} a 10^{-6} S/cm)^{11,33}. Le caratteristiche ideali che dovrebbero possedere gli elettroliti polimerici sono: elevata conducibilità a temperatura ambiente ($\sim 10^{-3}$ S cm⁻¹), alto numero di trasferimento degli ioni di litio, bassa resistenza interfacciale, stabilità eccellente sia termica che elettrochimica e resistenza meccanica³⁴. I materiali elettrolitici solidi possono appartenere sia alla categoria inorganica che a quella organica. L'impiego di elettroliti solidi inorganici nelle batterie

allo stato solido (ASSB) consente di superare molte delle limitazioni tipiche degli elettroliti liquidi organici, tra cui le consistenti perdite di capacità, la ridotta durata operativa ai cicli, la scarsa stabilità alle temperature operative e le criticità legate alla sicurezza e all'affidabilità del sistema. La sfida principale nello sviluppo di nuovi materiali elettrolitici solidi risiede nell'ottenere una conducibilità ionica elevata a temperatura ambiente (circa $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), unitamente alla formazione di un'interfaccia solido-solido favorevole tra elettrodo ed elettrolita.

1.3.4. *Gli elettroliti polimerici in gel: il caso del PVDF*

Un ulteriore sviluppo nella ricerca sugli elettroliti solidi è rappresentato dagli elettroliti polimerici in gel (GPEs). Il polivinilidene fluoruro - esafluoropropilene (PVDF-HFP), è polimero ampiamente utilizzato e studiato per la sua elevata costante dielettrica (8,4), la resistenza meccanica e la stabilità elettrochimica e termica^{7,39}. L'aggiunta di HFP al PVDF consente di migliorarne ulteriormente le proprietà, garantendo maggiore solubilità, riduzione della cristallinità e una migliore resistenza meccanica. Questo perché le proprietà meccaniche dei materiali sono strettamente legate alla porosità e alla loro cristallinità, e proprio l'integrazione della fase amorfa HFP provoca una diminuzione della dimensione e del numero dei pori nel PVDF.

I GPEs basati su PVDF-HFP hanno dei costi elevati ed esibiscono una conducibilità ionica insufficiente da poter essere impiegati su larga scala. Dunque, una possibile soluzione consiste nell'incorporazione di un liquido ionico (IL). I liquidi ionici sono sali fusi a temperatura ambiente, costituiti da cationi dissociati e anioni. Sono interessanti per le loro proprietà distintive: sono non volatili, presentano un'elevata conducibilità ionica, offrono una buona stabilità termica e possiedono un'ampia finestra di stabilità elettrochimica⁴⁰. Dunque, con l'aggiunta dell'IL nel PVDF-HFP, si formano così delle membrane caratterizzate da una conducibilità ionica più elevata, una compatibilità interfaccia-elettrodo migliorata senza comprometterne la leggerezza intrinseca dovuta alla natura polimerica^{7,41}.

Come mostrato nella Figura 6 l'integrazione sinergica tra matrice polimerica, liquido ionico e materiale inorganico consente di ottenere un elettrolita composito capace di combinare conducibilità ionica, stabilità chimico-fisica e robustezza meccanica, parametri fondamentali per l'impiego nei sistemi a stato solido.

La conducibilità ionica di questi elettroliti dipende esclusivamente dall'assorbimento dell'elettrolita liquido nei pori della membrana (electrolyte uptake), che deve essere attentamente controllato per evitare rigonfiamenti e garantire prestazioni ottimali. È necessario anche impiegare solventi con punti di infiammabilità (flash point) e di

ebollizione più elevati, perché l'uso di solventi infiammabili nei GPEs tradizionali può rappresentare un problema di sicurezza¹⁶.

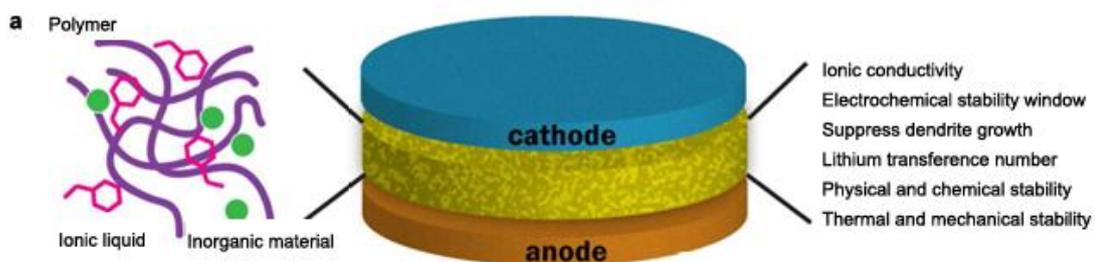


Figura 6 - Schema di funzionamento elettrolita solido¹⁶.

1.4.I meccanismi di conduzione ionica negli elettroliti polimerici

Negli elettroliti polimerici, la conduzione ionica può avvenire tramite due meccanismi distinti: a comportamento liquido (o anche detto “liquid-like”) e a comportamento solido (“solid-like”), rappresentati nella Figura 7.

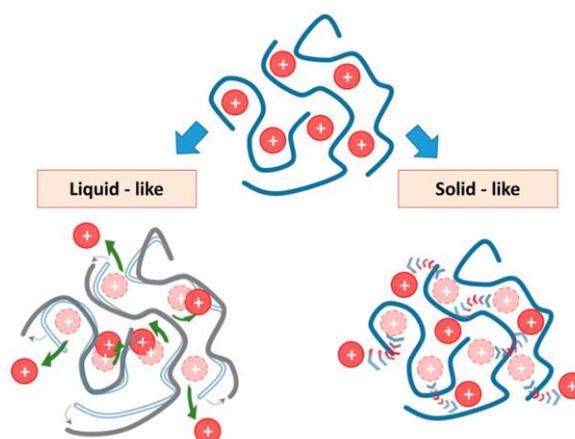


Figura 7 - Rappresentazione schematica dei due tipi di conduzione ionica negli elettroliti polimerici¹³.

Nel primo caso, osservabile nella Figura 7 in basso a sinistra, la mobilità degli ioni è associata al rilassamento dei segmenti della catena costituente il polimero, perciò gli ioni si muovono solo quando i segmenti della catena polimerica sono in grado di rilassarsi. Questo comportamento segue la legge di Walden, secondo cui la conducibilità molare Λ varia inversamente con il tempo di rilassamento segmentale ($\tau\alpha$), secondo la relazione sottostante:

$$\Lambda \cdot \tau\alpha = \text{costante} \quad (7)$$

In base alla teoria, la diffusione degli ioni è governata dalla frizione locale (viscosità o tempo di rilassamento strutturale). Tuttavia, nei polimeri amorfi al di sotto della loro T_g , la conduzione risulta sfavorita, in quanto non possiedono energia sufficiente da consentire il processo di rilassamento segmentale, e quindi garantire la distensione delle catene e il conseguente movimento degli ioni. Al contrario, nel meccanismo solid-like, gli ioni si muovono attraverso salti su un reticolo polimerico “congelato”, ovvero in assenza di rilassamento strutturale significativo. In questo caso, la conducibilità segue una dipendenza di tipo Arrhenius (equazione n) ed è governata da una barriera energetica associata a interazioni elettrostatiche e forze elastiche.

$$\sigma \sim e^{-\frac{E_\sigma}{kT}} \quad (8)$$

in cui σ è la conducibilità ionica (S/cm), E_σ coincide con l'energia di attivazione per la conduzione (J/mol o eV), k è la costante di Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K), T è la temperatura in K.

La transizione tra i due meccanismi può essere osservata analizzando la conducibilità in funzione della temperatura: al di sopra della temperatura di transizione vetrosa (T_g), il trasporto ionico può risultare di tipo VTF (Vogel–Tammann–Fulcher), esprimibile tramite l'equazione n sottostante

$$\sigma \sim e^{-\frac{B}{(T-T_0)}} \quad (9)$$

dove σ corrisponde alla conducibilità ionica (S/cm), B è un parametro empirico associato all'energia di attivazione del processo (maggiore è B , maggiore è la dipendenza della conducibilità dalla temperatura), T è la temperatura misurata in K, mentre T_0 è la temperatura di congelamento.

Questa dipendenza dalla temperatura è osservabile in Figura 8.

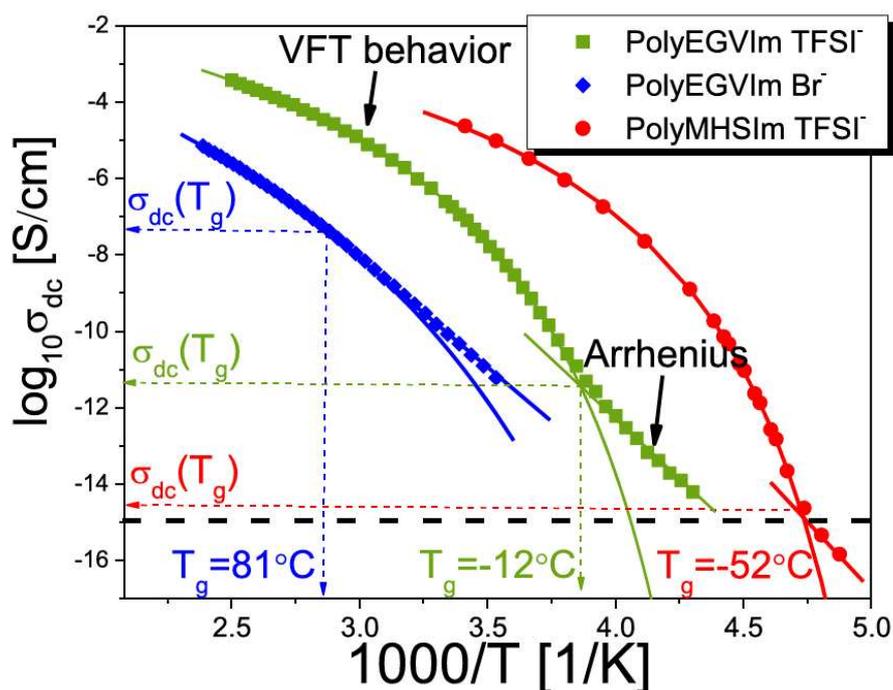


Figura 8 - Andamento della conducibilità ionica in funzione della temperatura per diversi elettroliti polimerici. È visibile il passaggio da un regime VFT (al di sopra della T_g) a uno Arrhenius (sotto la T_g)¹³.

Ciò non implica necessariamente un accoppiamento con la dinamica segmentale. Infatti, anche in condizioni fortemente disaccoppiate, la conducibilità può mostrare un comportamento VTF con parametri distinti rispetto a quelli del rilassamento polimerico. La comprensione dei due modi di conduzione è fondamentale per la progettazione di elettroliti polimerici in grado di raggiungere elevati livelli di conducibilità ionica, specialmente in sistemi a conduzione monocationica¹³.

1.5. L'obiettivo del progetto europeo SOLVE

Le batterie allo stato solido (SSBs) rappresentano una tecnologia strategica per permettere all'Unione Europea di assumere un ruolo di leadership nel mercato globale delle batterie. In questo contesto, il progetto SOLVE (<https://www.solveproject.eu>), sostenuto da un consorzio di attori chiave dell'industria e del mondo accademico, intende valorizzare il solido patrimonio di ricerca già esistente e contribuire in modo decisivo alla transizione verso la produzione su larga scala delle SSBs di quarta generazione (Gen4b).

L'obiettivo di SOLVE è superare gli ostacoli principali che frenano l'espansione del settore, dimostrando soluzioni innovative lungo l'intera catena del valore. Il progetto si focalizza sull'ottimizzazione dei materiali - sia attivi che inattivi - e dei relativi processi di fabbricazione, applicati in condizioni prossime a quelle industriali (con TRL pari o superiore a 6). L'attività culminerà nella realizzazione di prototipi di batterie allo stato solido da 20 Ah ad alte prestazioni, economicamente competitive e progettate secondo i principi di sicurezza e sostenibilità, oltre alla costruzione di un modulo dimostrativo da 0,25 kWh.

I principali elementi innovativi includono:

- Elettroliti ibridi solidi polimerici, sottili e privi di difetti ($\leq 30 \mu\text{m}$), con conducibilità ionica $>0,5 \text{ mS/cm}$ a 25-40 °C e stabilità elettrochimica superiore a 4,7 V;
- Catodi solidi ad alta capacità ($>4,0 \text{ mAh/cm}^2$), basati su materiali attivi da 4V con capacità specifica in carica $>200 \text{ mAh/g}$;
- Anodi in litio metallico ultra-sottili ($<10 \mu\text{m}$), con l'impiego di collezionatori di corrente litofili avanzati per realizzare SSB senza litio in eccesso ($>3.000 \text{ mAh/g}$).

Tutti i componenti verranno sviluppati tramite processi roll-to-roll (R2R), scalabili e sostenibili, idonei all'industrializzazione.

A supporto del processo di progettazione e ottimizzazione, verranno utilizzati e adattati strumenti digitali già esistenti, mentre aspetti ambientali e di economia circolare saranno integrati sin dalle fasi iniziali, grazie all'applicazione di principi di eco-design e all'implementazione di soluzioni innovative per il riciclo dei materiali.

Infine, SOLVE includerà un piano mirato per la diffusione dei risultati, la valorizzazione commerciale e la formazione di nuove competenze, con l'obiettivo di favorire il trasferimento delle tecnologie sviluppate al mercato. Il progetto punta così a promuovere la mobilità elettrica e a contribuire concretamente alla decarbonizzazione del settore dei trasporti ⁴².

1.6. Elenco schematico del contenuto dei capitoli

Dopo l'introduzione, si vedrà il capitolo sullo scopo del lavoro, il quale descrive l'obiettivo principale della tesi: sviluppare da zero membrane gel polimeriche a base di PVDF-HFP con diversi componenti funzionali (LiTFSI, Pyr14FSI, VEIMTFSI, Irgacure e divinil solfone), alcune delle quali reticolate mediante UV per migliorarne la stabilità meccanica. Le membrane sono state testate per verificarne l'efficacia come elettroliti solidi, in grado di ostacolare la crescita dendritica e funzionare in condizioni reali.

Il capitolo materiali e metodi descrive in dettaglio i materiali, reagenti e componenti utilizzati, la loro funzione, e le procedure seguite per la sintesi delle membrane: solubilizzazione, speedmixing, gelificazione, pressatura e reticolazione UV. Viene anche descritto l'assemblaggio delle celle (sia EL-cell che coin cell) e i protocolli sperimentali per i test elettrochimici e reologici.

Il capitolo dei risultati raccoglie e commenta i dati ottenuti. Si parte dalle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), con analisi dei grafici di Nyquist. Si prosegue con i test di plating e stripping del litio, eseguiti sia a temperatura ambiente che a 70°C. Si analizzano poi i grafici risultanti dai test di conducibilità, eseguiti su un intervallo di temperatura da -20 °C a 70 °C. Si segnala il problema dell'annerimento delle membrane in EL-cell, risolto con l'uso delle coin cell e l'integrazione del DVS come agente reticolante nella membrana.

Nelle conclusioni si riassumono e confrontano i principali risultati ottenuti. Si evidenziano le criticità legate all'annerimento della membrana e alla perdita di liquido (leakage) nei GPE, per poi discutere le scelte progettuali mirate a ottimizzare la formulazione. Si sottolinea che, pur avendo buone prestazioni a temperature elevate, la conducibilità a temperatura ambiente resta ancora un punto debole per l'applicazione pratica.

Chiude il lavoro una sezione con l'elenco dei simboli utilizzati e una bibliografia con tutte le fonti citate.

Capitolo 2

2. Scopo del lavoro

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato lo sviluppo e la caratterizzazione di membrane gel polimeriche innovative per batterie al litio metallico, con l'obiettivo di contribuire al progresso verso tecnologie di accumulo elettrochimiche più sicure, stabili e ad alte prestazioni. Le membrane sviluppate sono a base di PVDF-HFP e contenenti il sale di litio LiTFSI, il liquido ionico Pyr14TFSI/Pyr14FSI, additivi quali 1-Ethyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (VeimTFSI) e Divinil solfone e Irgacure 819 come fotoiniziatore. Tra le principali criticità associate a questi sistemi si evidenziano, da un lato, l'instabilità del PVDF nei confronti del litio metallico, che porta all'estrazione di atomi di idrogeno dal polimero con conseguente formazione di acido fluoridrico (HF); dall'altro, la scarsa capacità del gel di trattenere la fase liquida, che comporta la migrazione e l'accumulo del liquido ionico ai bordi dell'elettrodo di litio, dove può reagire e degradarsi, compromettendo la stabilità del sistema. La degradazione si manifesta visivamente come un evidente annerimento lungo i bordi della membrana. Questo fenomeno è osservabile in Figura 9, dove risulta chiara la localizzazione del danno in prossimità dell'interfaccia con il litio.

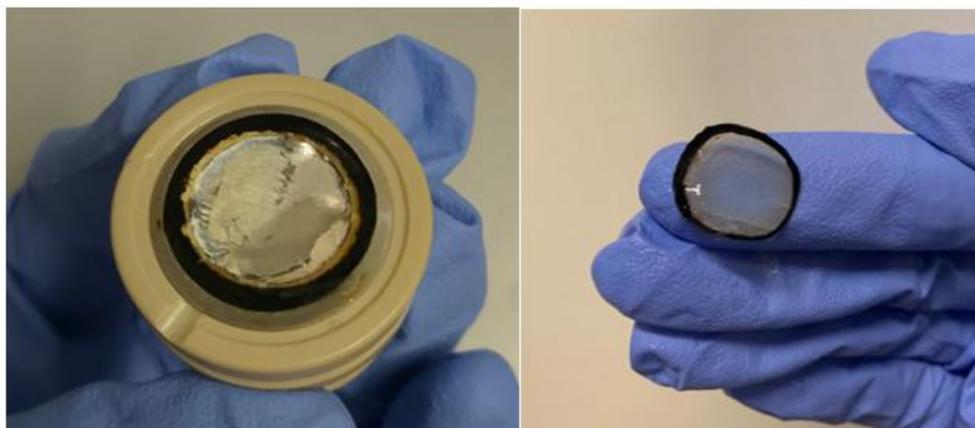


Figura 9 - Segni di degradazione della membrana: annerimento dei bordi.

In questo ambito, alcune delle strategie più efficaci per risolvere queste problematiche sono legate all'utilizzo dei trattamenti UV per la formazione di un elettrolita polimerico semi-interpenetrato (semi-IPN) per garantire una ridotta perdita di liquido ionico e una maggiore stabilità tra elettrodo ed elettrolita.

A questo scopo sono stati studiati due additivi polimerizzanti/reticolanti, 1-Ethyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (VeimTFSI) e Divinil Solfone (DVS). Le membrane così ottenute sono state sottoposte a una serie di prove elettrochimiche per valutarne l'efficacia come elettroliti solidi, in grado di ostacolare la formazione e la crescita di dendriti di litio, una delle principali criticità legate all'impiego del litio metallico come anodo.

Capitolo 3

3. *Parte sperimentale*

Il presente capitolo descrive in dettaglio i materiali impiegati e le metodologie sperimentali adottate per la sintesi delle membrane gel polimeriche a base di PVDF-HFP. L'obiettivo è fornire una panoramica chiara e replicabile delle procedure seguite. Vengono illustrati i protocolli sperimentali, le condizioni operative, le apparecchiature utilizzate e le modalità di raccolta e analisi dei dati.

3.1. *I materiali*

I composti chimici utilizzati per la realizzazione del progetto di tesi includono: il poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene PVDF-HFP (acquistato da Merck, CAS: 9011-17-0), il sale di litio litio bis(trifluorometansulfonyl)immide LiTFSI ($M_w = 287,09 \text{ g mol}^{-1}$, acquistato da Merck, CAS: 90076-65-6), il N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Pyr14TFSI ($M_w = 422,41 \text{ g mol}^{-1}$, acquistato da Merck, CAS: 223437-11-4), N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide Pyr14FSI ($M_w = 322,4 \text{ g mol}^{-1}$, acquistato da Merck, CAS: 1057745-51-3), il 1-Ethyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide VeimTFSI ($M_w = 403,32 \text{ g mol}^{-1}$, acquistato da Proionic Liquids Technologies, CAS: 204854-22-8), l'Irgacure 819 ($M_w = 418,46 \text{ g mol}^{-1}$, acquistato da Merck, CAS: 162881-26-7) e il Divinil Solfone ($M_w = 118,15 \text{ g mol}^{-1}$, acquistato da Merck, CAS: 77-77-0). Le strutture chimiche dei composti sono illustrate nella Figura 10. Il litio metallico impiegato nelle prove elettrochimiche è stato fornito da Merck.

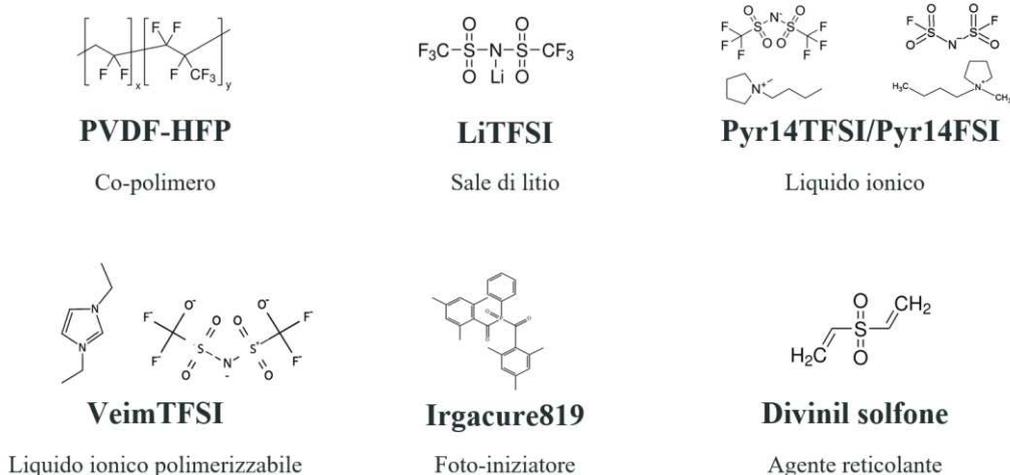


Figura 10 - Materiali utilizzati e relative formule di struttura.

3.1.1. Valutazioni sulla scelta dei materiali

Il co-polimero PVDF-HFP è stato selezionato come matrice polimerica grazie alla sua elevata stabilità termica e chimica, nonché alla buona compatibilità con i liquidi ionici e la capacità di formare membrane flessibili e meccanicamente stabili^{7,43}.

Il sale di litio LiTFSI è stato scelto per la sua ampia finestra elettrochimica di stabilità e l'elevata solubilità nei liquidi ionici impiegati, caratteristiche fondamentali per garantire un'adeguata disponibilità di ioni Li^+ all'interno dell'elettrolita.

Per quanto riguarda VeimTFSI, si tratta di un monomero ionico basato su imidazolio e contenente l'anione TFSI⁻. È un liquido ionico polimerizzabile, dotato di un gruppo vinilico reattivo, che consente di rendere la miscela compatibile con processi di reticolazione grazie alla presenza di gruppi vinilici reattivi, mantenendo al contempo una buona conducibilità ionica⁴⁴.

Inizialmente, per la formulazione delle membrane, come liquido ionico a temperatura ambiente (RTIL) è stato utilizzato il Pyr14TFSI, poichè, secondo quanto riportato in letteratura, presenta una maggiore stabilità termica rispetto ad altri sali analoghi. Il Pyr14TFSI presenta, in condizioni normali, una singola transizione di fusione a circa $-7\text{ }^\circ\text{C}$. Tuttavia, se il campione viene raffreddato rapidamente (quenching), la fusione si osserva a $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Questo comportamento è attribuibile alla formazione di fasi metastabili, generate dal congelamento della conformazione "liquida" dell'anione TFSI⁻, che non riesce a riordinarsi completamente prima della fusione. Inoltre, il profilo termico evidenzia una transizione solido-solido a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, una transizione vetrosa a $-85\text{ }^\circ\text{C}$ e un picco di ricristallizzazione fredda a $-53\text{ }^\circ\text{C}$ ⁴⁵. Tuttavia, nelle fasi successive della sperimentazione, si è scelto di sostituirlo con Pyr14FSI, in virtù della sua maggiore

conducibilità ionica, caratteristica ritenuta più strategica per l'ottimizzazione delle prestazioni elettrochimiche delle membrane⁴⁶.

Sia il Pyr14TFSI che il Pyr14FSI sono liquidi ionici a base di catione N-butyl-N-methylpyrrolidinium (Pyr14⁺), combinato rispettivamente con gli anioni FSI⁻ e TFSI⁻. Il Pyr14FSI mostra diverse transizioni solido-solido durante il riscaldamento e fonde a -18 °C. Le misure TGA isoterme eseguite da Qian Zhou et al⁴⁶ indicano che la perdita di massa iniziale per questo liquido ionico è indipendente dall'atmosfera (aria o N₂) e che l'inizio della perdita di massa (1% in peso) si verifica intorno ai 190-230 °C. La conducibilità ionica del Pyr14FSI a 25 °C è pari a 4,2 mS/cm. Possiede una finestra di stabilità elettrochimica relativamente ampia. Se sottoposto a raffreddamento rapido (quenching), il Pyr14FSI mostra una transizione vetrosa a circa -104 °C, seguita da un picco di ricristallizzazione fredda a -72 °C. Questo comportamento termico indica che l'anione FSI⁻ tende a formare una struttura cristallina meno rigida, consentendo al catione Pyr14⁺ una maggiore libertà conformazionale durante il riscaldamento. Queste proprietà suggeriscono che tale liquido ionico possa essere idoneo a un'ampia gamma di applicazioni, sia elettrochimiche che non elettrochimiche, inclusi materiali elettrolitici per batterie al litio^{45,46}.

Come fotoiniziatore è stato impiegato il bis(2,4,6-trimetilbenzolo)ossido di fenilfosfina, ovvero Irgacure 819, in quanto in grado di attivare la reticolazione tramite irradiazione UV - generando radicali liberi che innescano la polimerizzazione dei doppi legami vinilici - e poiché in grado di non degradare a 120 °C, temperatura adoperata per pressare le membrane. Irgacure 819 appartiene alla classe dei BAPOs (bis(acil)fosfina ossidi), fotoiniziatori estremamente potenti, adatti a un'ampia gamma di processi di polimerizzazione, rivestimento e reticolazione, oggetto di intensa ricerca negli ultimi due decenni⁴⁷. La velocità di polimerizzazione ottenuta mediante un fotoiniziatore è nota per dipendere dall'intensità e dalla lunghezza d'onda della radiazione UV. Irgacure 819 viene attivato dalla luce UV a 365 nm⁴⁸.

Infine, il Divinil Solfone (DVS) è stato introdotto come agente reticolante, in grado di reagire con le specie viniliche presenti nel sistema e migliorare la coesione meccanica della membrana, contribuendo così a limitarne il rilascio di fase liquida e ad aumentarne la stabilità dimensionale. I solventi a base di solfone presentano ampie finestre di stabilità elettrochimica e un'elevata stabilità anodica a tensioni elevate. In particolare, gli elettroliti contenenti solfone fluorurati favoriscono la formazione dello strato SEI sull'anodo e mostrano un'eccezionale stabilità anodica in celle ad alto voltaggio^{39,49}.

3.2. *Preparazione delle membrane*

Nel corso del lavoro sono state preparate diverse membrane, variando le formulazioni (osservabili nella Tabella 2), in particolare modificando le percentuali relative dei

3.2 Preparazione delle membrane

componenti, con l'obiettivo di individuare le condizioni più favorevoli in termini di prestazioni.

Tabella 2 - Elenco delle diverse formulazioni utilizzate nella produzione degli elettroliti polimerici.

	LiTFSI	Pyr14TFSI/ Pyr14TFSI	PVDF-HFP	VEIMTFSI	DVS	IRG.
<i>Formul. 1</i>	14%	Pyr14FSI 56%	30%	-	-	-
<i>Formul. 2</i>	8,85%	Pyr14TFSI 50,15%	30%	10%	-	1%
<i>Formul. 3</i>	8,85%	Pyr14FSI 50,15%	30%	10%	-	1%
<i>Formul. 4</i>	8,85%	Pyr14TFSI 50,15%	30%	7%	3%	1%
<i>Formul. 5</i>	8,85%	Pyr14FSI 50,15%	30%	7%	3%	1%
<i>Formul. 6</i>	5,78%	Pyr14FSI 32,73%	25%	-	31,50%	5%
<i>Formul. 7</i>	9,35%	Pyr14FSI 50,65%	25%	10%	-	5%

In particolare, sono state testate sia formulazioni prive di agenti reticolanti sia composizioni successivamente sottoposte a processo di reticolazione tramite l'aggiunta di VeimTFSI e DVS. Tra le diverse prove effettuate, l'attenzione si è progressivamente concentrata sulla formulazione contenente il 30% in peso di polimero e il liquido ionico Pyr14FSI (in sostituzione del Pyr14TFSI), in combinazione con il DVS.

La procedura di preparazione delle membrane polimeriche si è articolata in diverse fasi, all'interno di una glove box ad atmosfera controllata di argon come quella riportata nella Figura 11.



Figura 11 - Scatola a guanti (glovebox)⁵⁰.

3.2.1. Preparazione della membrana in assenza di reticolazione UV

In un primo momento, il sale di litio (LiTFSI) è stato solubilizzato in un becker a 70 °C in presenza di liquido ionico (in un rapporto 1:4), il Pyr14FSI o Pyr14TFSI, fino a ottenere una soluzione omogenea. Successivamente, alla soluzione completamente solubilizzata, è stato aggiunto il PDVF-HFP al 30% in peso. La sospensione è stata agitata per 2 minuti a 2000 rpm, seguiti da un ciclo di defoaming di 1 minuto a 1000 rpm, al fine di eliminare eventuali bolle d'aria residue mediante ThinkyMixer, un tipo di miscelatore planetario, sviluppato per miscelare e disaerare materiali in modo efficiente e uniforme (Figura 12).



Figura 12 – Miscelatore planetario Thinky Mixer⁵¹

La sospensione è poi stata scaldata in un becker (Figura 13a) a 120 °C (punto di Gel) per ottenere una massa solida, lavorabile e a forma di disco (Figura 13b). Al termine di questa fase, la massa gelificata, sottoforma di dischetto (Figura 13b), è stata riposta tra due fogli di Mylar, uno dei quali dotato di due strisce di Kapton tape di spessore pari a 50 μm (visibili nella Figura n b). Il complesso è stato inserito all'interno di una coffee bag sigillata in atmosfera di argon, per prevenire l'ingresso di umidità o ossigeno, e poi è stata pressata a 120 °C, in due fasi: una prima a 1 bar, per cinque minuti, e una a seguire a 10 bar per ulteriori 5 minuti (vedere Figura 13c).

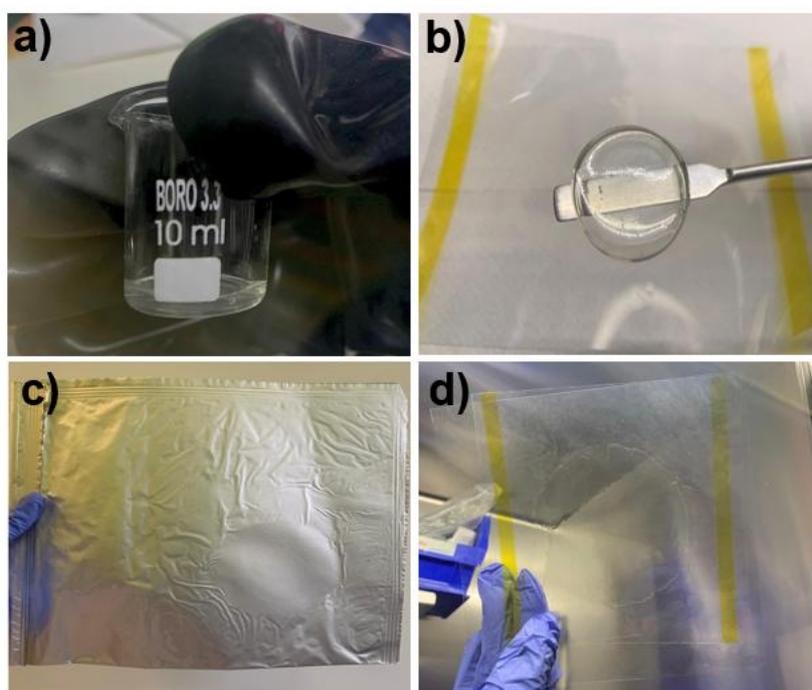


Figura 13 - Step di preparazione dell'elettrolita polimerico: a) Formulazione della miscela precursore contenente tutti i componenti; b) Deposizione del dischetto di elettrolita polimerico tra due fogli di mylar; c) Pressatura del dischetto (si contiene tutto all'interno di fogli di alluminio e polietilene opportunamente saldato per evitare contatto con l'atmosfera esterna); d) Aspetto finale del film di elettrolita polimerico pronto all'uso.

3.2.2. Preparazione della membrana in presenza di reticolazione UV

Le membrane, successivamente reticolate tramite esposizione a luce UV, sono state realizzate con gli step indicati in seguito.

In una fase iniziale, il sale di litio (LiTFSI) è stato completamente solubilizzato in un liquido ionico, Pyr14FSI o Pyr14TFSI, mantenuto a 70 °C, in rapporto 1:4. La dissoluzione è stata condotta in becker fino al raggiungimento di una soluzione omogenea. Successivamente, alla sospensione così ottenuta sono stati aggiunti il copolimero PVDF-HFP (30% in peso), l'Irgacure 819, e i monomeri reticolanti: VeimTFSI e DVS, come riportato in Tabella 2, Paragrafo 3.2.

La sospensione risultante è stata omogeneizzata mediante ThinkyMixer, sottoponendola a un ciclo di agitazione di 2 minuti a 2000 rpm, seguito da un ciclo di defoaming della durata di 1 minuto a 1000 rpm, con l'obiettivo di eliminare eventuali bolle d'aria residue. Gli step successivi, sino alla pressatura, sono analoghi a quelli indicati nel Paragrafo 3.2.1 relativo alle membrane non reticolate. Infine, la membrana ottenuta (analoga a quella in Figura 13d) è stata sottoposta a un processo di reticolazione mediante esposizione a luce UV, mantenendola all'interno di un sacchetto in polipropilene (PP) sigillato in atmosfera inerte (argon). L'obiettivo di questa fase è quello di attivare la reticolazione della membrana polimerica, in modo da conferirle le proprietà meccaniche e chimiche desiderate per l'impiego nelle batterie al litio metallico.

Nel corso dell'attività sperimentale, è emersa la necessità di esplorare ulteriori combinazioni di formulazione rispetto a quelle inizialmente previste. In particolare, sono state preparate due nuove membrane di cui la formulazione è riportata nella stessa Tabella 2 (Formul. 6, Formul. 7).

Questa scelta è stata dettata dall'osservazione che le formulazioni contenenti entrambi VeimTFSI e DVS, non mostravano una reticolazione efficace nelle condizioni sperimentali adottate.

3.3. Test elettrochimici

Diversi test possono essere eseguiti al fine di valutare le prestazioni di un sistema di accumulo energetico. Tra questi, le analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) consentono di monitorare l'evoluzione della resistenza interna e la stabilità interfacciale membrana-elettrodo nel tempo, mentre i test di plating e stripping permettono di valutare la reversibilità dei processi di deposizione e dissoluzione del litio. L'insieme di queste prove e delle varie condizioni dei test consente una caratterizzazione del comportamento elettrochimico dei materiali testati.

Per la caratterizzazione elettrochimica delle membrane, sono stati utilizzati due tipi di configurazione: celle a bottone (coin cells) e celle di tipo ECC-Std di EL-cell. Quest'ultime sono costituite da una struttura in acciaio inox 316L con inserti in PEEK, di cui le specifiche meccaniche e le dimensioni sono riportate in Figura 14 e Figura 15.

3.3 Test elettrochimici

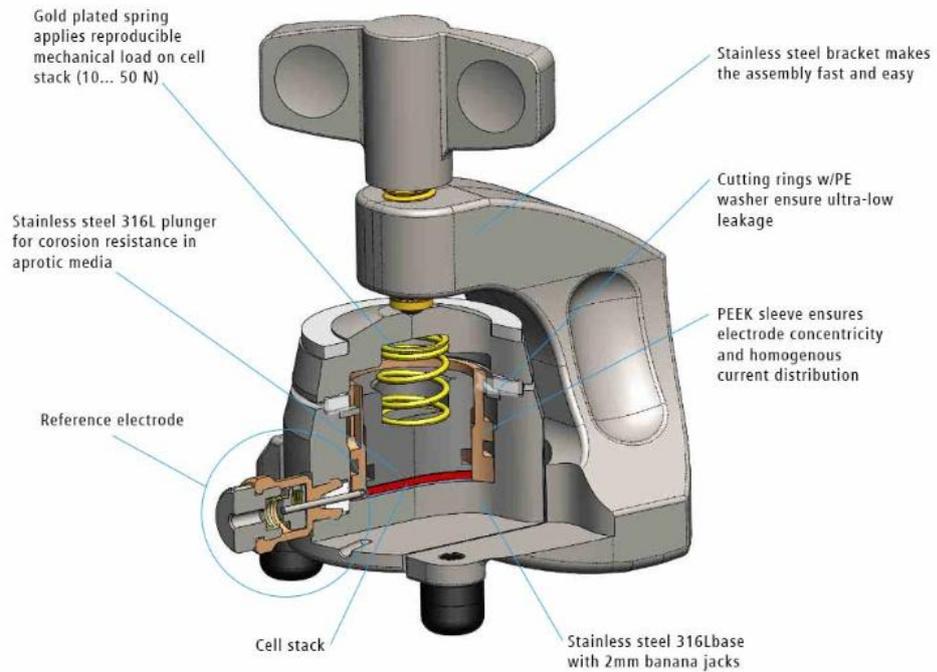


Figura 14 - Vista schematica della cella di test di tipo ECC-Std di EL-cell⁵².

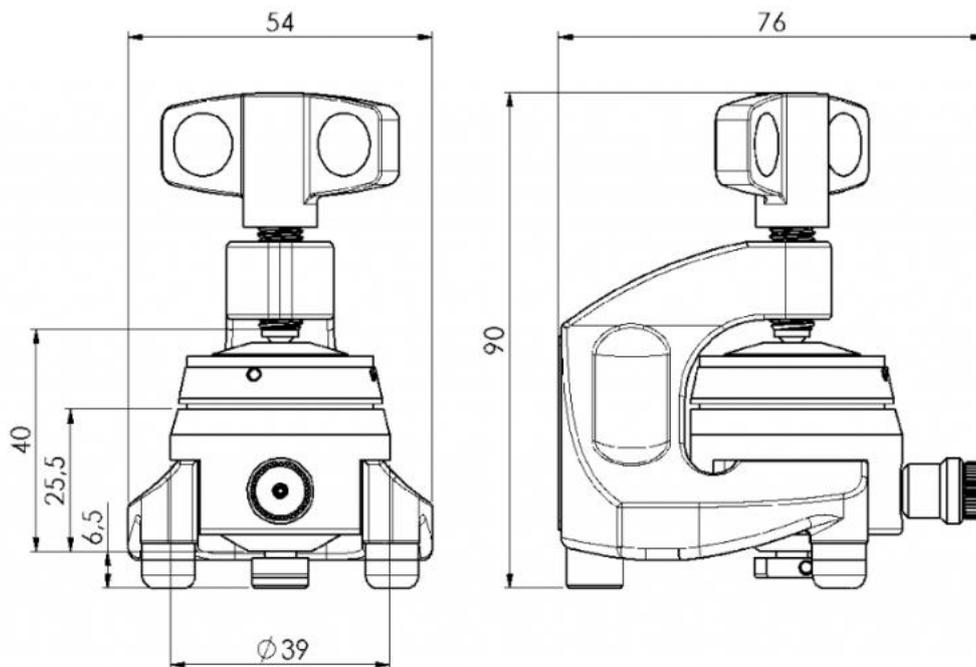


Figura 15 - Specifiche della cella di tipo ECC-Std di EL-cell⁵².

I test di spettroscopia di impedenza elettrochimica, plating/stripping e conducibilità sono stati effettuati proprio su questa configurazione, variando opportunamente la disposizione interna: nel caso delle prove di impedenza e plating/stripping, sul collettore di corrente è stata impilata una sequenza di dischi di litio ($d = 12 \text{ mm}$)–membrana ($d = 16 \text{ mm}$)–litio. Per le sole misure di conducibilità, è stata invece posizionata unicamente la membrana a contatto diretto con il collettore di corrente.

Per confronti e verifiche aggiuntive, sono state assemblate celle tipo coin (Figura 16), impiegando i seguenti componenti: una base, una molla, due distanziatori metallici (spacer) di diverso spessore (0,5 mm e 1 mm) e un coperchio superiore (lid).



Figura 16 - Esploso di una cella di tipo coin cell.

Dopo aver inserito la molla all'interno della base, sul primo spacer è stato posizionato un disco di litio ($d = 12 \text{ mm}$), seguito dalla membrana e da un secondo disco di litio sul secondo spacer. I due spacer vengono quindi sovrapposti, con i lati attivi dei dischi metallici a contatto, e la cella viene chiusa tramite pressatura meccanica in atmosfera inerte con una forza di 1 T.

3.3.1. Test di impedenza

Il modo più comune per rappresentare i risultati della spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, dall'inglese Electrochemical Impedance Spectroscopy) è tramite il diagramma di Nyquist, in cui l'asse delle ascisse riporta la componente reale dell'impedenza (Z'), mentre l'asse delle ordinate rappresenta la componente immaginaria negativa dell'impedenza (Z''). Nella Figura 17 si può osservare un diagramma di Nyquist standard. Nel diagramma, le diverse regioni rappresentano specifici fenomeni fisico-chimici: ad alta frequenza ($f > 1 \text{ kHz}$) si ha la resistenza ohmica dell'elettrolita; a media frequenza (1 Hz - 1 kHz) si osserva la resistenza di

trasferimento di carica, associata alla resistenza dello strato SEI; a bassa frequenza ($f < 1$ Hz) viene rappresentata diffusione ionica all'interno dell'elettrodo (impedenza di Warburg)⁵³.

Nei diagrammi di Nyquist ottenuti da misure di EIS, è possibile distinguere diversi contributi caratteristici all'impedenza complessiva del sistema elettrochimico, ciascuno associabile a uno specifico processo fisico o elettrochimico. Tipicamente, procedendo dalle alte alle basse frequenze, si osservano: (a) un'intercetta con l'asse reale, che rappresenta una componente resistiva pura ed è generalmente attribuita alla resistenza dell'elettrolita; (b) e (c) uno o più archi semicircolari nella regione di frequenze medio-alte, talvolta parzialmente sovrapposti, che riflettono fenomeni di migrazione e accumulo ionico alle interfacce (come la formazione di strati interfacciali solido-elettrolita) e processi di trasferimento di carica localizzati, ad esempio, al doppio strato elettrico; (d) un arco a frequenze più basse, tipicamente più pronunciato, spesso associato alla resistenza elettronica nel bulk del materiale elettrodico e a fenomeni di accumulo di carica all'interno della microstruttura, come ai bordi dei grani cristallini; (e) infine, a frequenze molto basse, può comparire una caratteristica pendenza a circa 45° , talvolta tendente a una verticale, che indica un regime diffusivo limitato da un elettrodo bloccante.

L'evoluzione e l'ampiezza di questi elementi nei diagrammi di impedenza forniscono informazioni sulle proprietà interfacciali e sulla dinamica del trasporto all'interno del sistema analizzato⁵⁴.

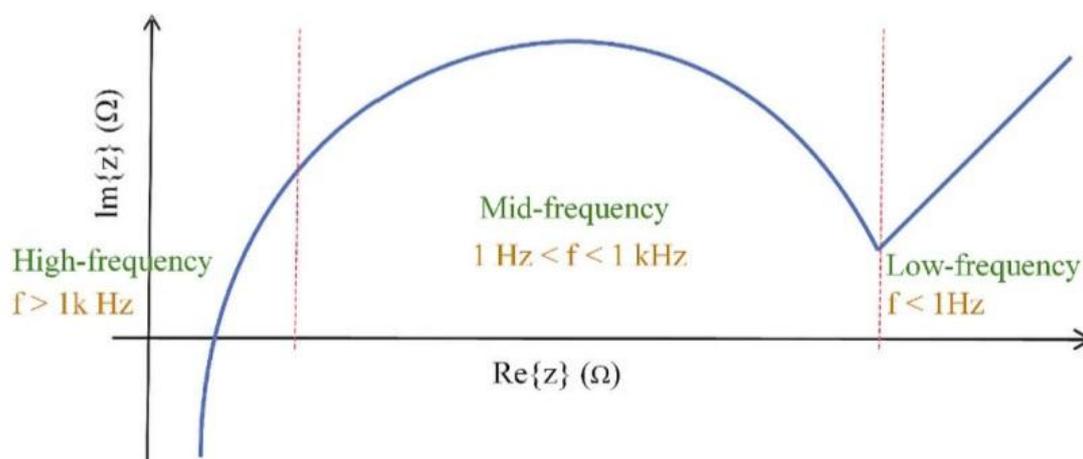


Figura 17 - Diagramma di Nyquist standard e le sue diverse regioni.

Le prove di impedenza sono state condotte con il potenziostato multicanale BioLogic VMP3 in condizioni di riposo, con misurazioni acquisite ogni 10 minuti per un periodo complessivo di 12 ore.

3.3.2. *Test di plating e stripping*

I test di plating e stripping sono stati condotti utilizzando la strumentazione BioLogic VMP3 a una densità di corrente di 0.025, 0,1 mA/cm² per ciclo di carica/scarica. La scelta della densità di corrente è stata effettuata tenendo conto che elevate densità di corrente possono accelerare fenomeni di stripping e formazione di vuoti, con conseguente instabilità locale e crescita incontrollata di dendriti³³.

L'analisi ha permesso di monitorare l'andamento della sovratensione durante i cicli di plating e stripping, fornendo indicazioni utili sia sul trasporto ionico all'interfaccia elettrolita-litio metallico, sia sulla stabilità meccanica ed elettrochimica della membrana nel tempo.

3.3.3. *Test di conducibilità ionica*

La conducibilità ionica in funzione della temperatura è stata misurata tra -20 e 70 °C, in camera ambientale. Nei test, condotti in celle di tipo ECC-Std, è stata posizionata esclusivamente la membrana a diretto contatto con i pistoni, in modo da garantire un'interfaccia definita e riproducibile per la misura.

3.3.4. *Analisi di foto-reologia*

Al fine di verificare l'efficacia di polimerizzazione e reticolazione delle membrane, sono state condotte analisi foto-reologiche su due differenti formulazioni contenenti PVDF-HFP. Le analisi fotoreologiche sono state realizzate tramite reometro Anton Paar MCR 702 (riportato nella Figura 18) e fissando un'ampiezza di frequenza a 0.1 Hz.



Figura 18 - Reometro Anton Paar MCR 702⁵⁵.

La prima formulazione (Formulazione 6, Tabella 2) comprendeva il 25% di PVDF-HFP, 31,5% di DVS come agente reticolante, 32,73% di Pyr14FSI, 5,78% di LiTFSI e 5% di Irgacure come fotoiniziatore. La seconda formulazione (Formulazione 7, Tabella 2) era costituita dal 25% di PVDF-HFP, 10% di VeimTFSI, 50,65% di Pyr14FSI, 9,35% di LiTFSI e 5% di Irgacure.

Le prove foto-reologiche sono state eseguite per monitorare in tempo reale l'andamento del modulo elastico (G') durante l'irraggiamento UV, con l'obiettivo di confermare l'avvenuta reticolazione fotoindotta. Il reometro è in grado di distinguere tra il comportamento elastico e quello viscoso di un campione. La componente elastica, legata alla struttura interna del sistema, è descritta dal modulo di accumulo G' , mentre la componente viscosa è rappresentata dal modulo di perdita G'' ⁵⁶. L'incremento del modulo elastico in funzione del tempo di esposizione rappresenta infatti un chiaro indicatore della formazione della rete polimerica tridimensionale⁵⁷. I dati ottenuti da tali analisi sono stati utili per confermare l'efficacia del processo fotoreticolante.

Capitolo 4

4. Risultati

Questo capitolo raccoglie e analizza i principali risultati ottenuti durante la fase sperimentale del lavoro, relativi alla sintesi e alla caratterizzazione elettrochimica delle diverse formulazioni presentate in precedenza. I dati discussi sono interpretati alla luce degli obiettivi progettuali e confrontati, quando possibile, con quelli presenti in letteratura, con l'intento di valutarne l'idoneità all'impiego in batterie al litio a stato solido.

L'esposizione dei risultati segue la sequenza delle analisi eseguite: si parte dalle misure dell'impedenza mediante EIS. In seguito, si approfondiscono i test di plating/stripping su celle simmetriche con elettrodi di litio, per poi proseguire con i test di conducibilità ionica a diverse temperature. Si conclude con i risultati delle analisi foto-reologiche.

Nota sulle denominazioni delle membrane testate

Per semplificare la lettura e la trattazione dei risultati sperimentali, si specifica che d'ora in avanti le diverse formulazioni di membrane verranno spesso identificate facendo riferimento solo ai liquidi ionici utilizzati e, quando presente, all'agente reticolante impiegato. Salvo indicazioni contrarie, si sottintende che tutte le membrane testate contengano PVDF-HFP, LiTFSI e fotoiniziatore (Irgacure819) in proporzioni costanti. L'obiettivo è evitare ripetizioni ridondanti, mantenendo tuttavia chiarezza nella distinzione tra le diverse composizioni. A tale scopo, si potrà fare riferimento alla Tabella 2 di composizione riportata nel Paragrafo **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

Risultati e Discussione degli stessi

Durante le prime fasi sperimentali, i test elettrochimici venivano condotti in celle di tipo EL-cell. In tali configurazioni, all'apertura delle celle dopo i cicli di prova, si osservava frequentemente un marcato annerimento lungo i bordi delle membrane, verosimilmente attribuibile a fenomeni di degradazione chimica associati all'evoluzione di acido fluoridrico (HF) e ad altre reazioni collaterali. I test sono stati poi trasferiti su celle di tipo coin-cell. In questo nuovo assetto, le membrane contenenti Divinil Solfone (DVS) non mostravano più alcuna traccia di annerimento al termine delle prove. Una possibile

spiegazione di tale differenza risiede nella diversa pressione applicata: le coin-cell, esercitando una pressione inferiore rispetto alle ECC-Std, potrebbero limitare l'accumulo di liquido elettrolitico lungo i bordi della membrana, riducendo così l'insorgenza di fenomeni di degrado localizzato. Infatti, secondo Menghong Li et al., un contatto efficace tra litio ed elettrolita può essere favorito da una pressione moderata, che migliora l'adesione e la densificazione, ma un'eccessiva compressione può compromettere l'integrità dei materiali, favorendo cortocircuiti³³.

Un altro problema ricorrente è stato riscontrato nel leakage dei componenti liquidi della membrana, evidente già subito dopo la fase di pressatura. Tale comportamento suggerisce una possibile instabilità della struttura gelificata in condizioni di carico meccanico, con conseguente rilascio del liquido ionico non perfettamente trattenuto nella matrice polimerica.

È necessario sottolineare che il DVS è stato inizialmente introdotto con la funzione di agente reticolante per favorire la formazione di una rete tridimensionale all'interno della matrice polimerica. Tuttavia, si è in seguito constatato che la concentrazione di foto iniziatore impiegata non era sufficiente a promuovere un'efficace reticolazione, rendendo di fatto le membrane con Formulazione 1 e 2 riportate nella Tabella 2, Paragrafo 3.2.) non reticolate come precedentemente ipotizzato. Infatti, prove preliminari effettuate con una torcia UV portatile (visibile nella Figura 19) hanno dimostrato che VeimTFSI e DVS, considerati singolarmente, reticolano correttamente. Tuttavia, quando presenti insieme nella stessa miscela, la reticolazione risulta inibita, a meno che DVS non sia presente in quantità significativamente maggiore rispetto a VeimTFSI. Per indagare ulteriormente questo comportamento, si è quindi proceduto alla valutazione delle formulazioni contenenti un solo monomero reticolante.



Figura 19 - Prove preliminari di reticolazione effettuate con lampada UV portatile

La conferma deriva dalle analisi foto-reologiche di cui saranno presentati i risultati nel Paragrafo 4.

Nonostante ciò, i risultati ottenuti dai test elettrochimici hanno mostrato che le membrane contenenti DVS presentavano una minore impedenza rispetto a quelle formulate solo con il VeimTFSI. Questo dato sperimentale può essere indice del fatto che il DVS, pur non svolgendo il ruolo previsto di reticolante, abbia agito come additivo funzionale all'interno del sistema, contribuendo positivamente alle proprietà di trasporto ionico⁴⁹. Tale effetto può essere attribuito a diverse caratteristiche chimico-fisiche del composto, tra cui l'elevata polarità e la capacità di interagire con gli ioni litio o con i componenti dell'elettrolita, promuovendo la dissociazione salina e la mobilità ionica. Inoltre, è plausibile che il DVS abbia interferito con la cristallinità della matrice polimerica, aumentando la frazione amorfa e favorendo così la conduzione ionica, oltre ad aver potenzialmente modificato la microstruttura del film polimerico in modo da creare percorsi più favorevoli per il trasporto degli ioni⁵⁸.

4.1. Impedenze

La caratterizzazione delle membrane è stata effettuata tramite misure EIS a riposo per investigare l'evoluzione nel tempo delle resistenze interfacciali.

Nella Figura 20 e nella Figura 21, è possibile osservare i grafici di Nyquist ottenuti mediante EIS su celle simmetriche contenenti membrane a base di PVDF-HFP (30%), testate alla temperatura di 70 °C. Il primo grafico si riferisce alla membrana con l'aggiunta del VeimTFSI (Formulazione 2, Tabella 2, Paragrafo 3.2.), mentre il secondo mostra il comportamento della membrana contenente DVS (Formulazione 4, Tabella 2, Paragrafo 3.2.).

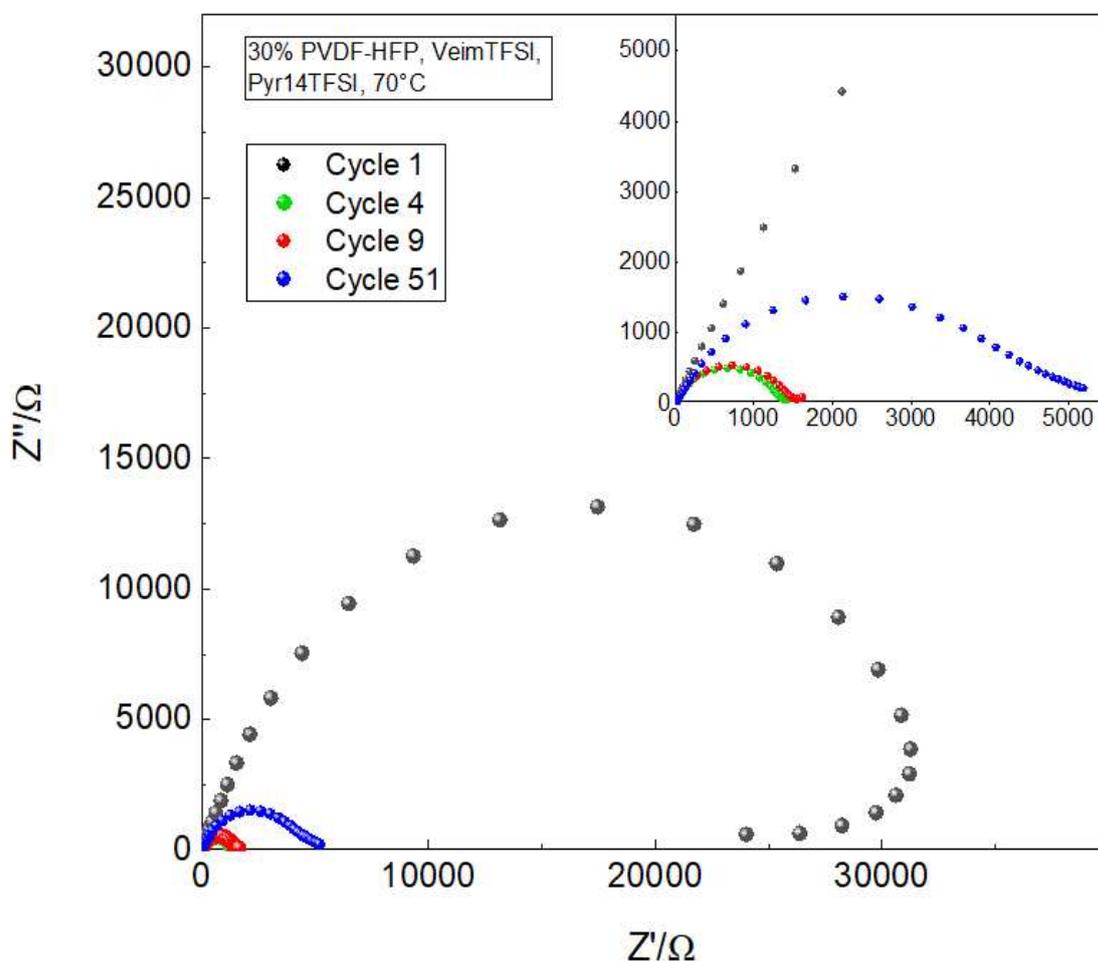


Figura 20 - Curve di impedenza su Formulazione 2 (70 °C).

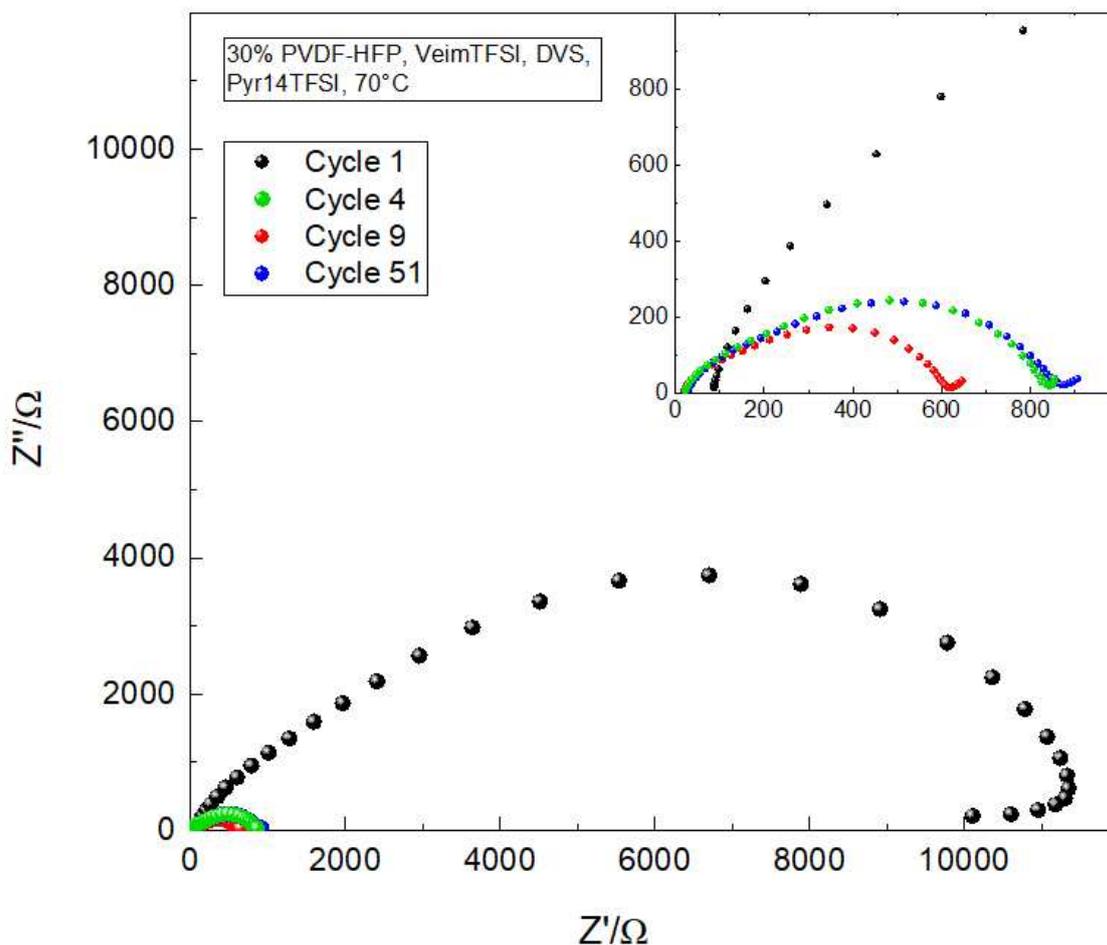


Figura 21 - Curve di impedenza su Formulazione 4 (70 °C).

La Figura 20 mostra un'elevata impedenza iniziale, con un arco semicircolare molto ampio nel ciclo 1. Questo comportamento suggerisce una resistenza complessiva elevata della cella nella fase iniziale del test, con un valore massimo di impedenza che supera i 30 k Ω sull'asse reale. A partire dal ciclo 4, si osserva una significativa contrazione del semicerchio principale, indicando una temporanea riduzione della resistenza di trasferimento di carica e una possibile riorganizzazione dell'interfaccia Li/membrana. Tuttavia, il successivo incremento osservato nei cicli 9 e 51, particolarmente marcato nel ciclo finale, evidenzia un peggioramento progressivo del sistema, attribuibile a fenomeni di degradazione chimico-meccanica e instabilità del SEI. Il secondo semicerchio, visibile a frequenze medio alte (in particolare nel ciclo 51), suggerisce un peggioramento delle proprietà di trasferimento di carica all'interfaccia. L'andamento globale, non lineare e con evidenti segni di instabilità, conferma una scarsa stabilità elettrochimica della membrana priva di reticolazione.

Nel ciclo 51 della membrana priva di DVS, l'elevata impedenza e la morfologia fortemente alterata dell'arco a bassa frequenza indicano un'interfaccia fortemente degradata.

Nel caso della Formulazione 4, ricordiamo che il DVS (Figura 21) ricopre il ruolo di additivo funzionale. Il diagramma di Nyquist mostra un comportamento iniziale significativamente più stabile rispetto alla membrana senza DVS. Il semicerchio del ciclo 1 è visibilmente più contenuto e regolare, con valori massimi dell'impedenza inferiori a 11 k Ω . Il diametro dell'arco si riduce ulteriormente fino al ciclo 9, in cui si osserva il valore minimo di impedenza reale. Tale tendenza suggerisce un miglioramento progressivo dell'interfaccia e una diminuzione della resistenza di trasferimento di carica, probabilmente legata alla stabilizzazione del SEI. Solo nel ciclo 51 si evidenzia un leggero incremento della resistenza, ma i valori restano comunque contenuti e l'arco conserva una forma semicircolare regolare. L'assenza di semicerchi multipli o deformazioni evidenti indica un comportamento elettrochimico coerente e stabile. Nel complesso, l'inclusione del DVS sembra migliorare sia la conducibilità che la stabilità interfaccia-elettrodo.

Successivamente, come mostrato nella Figura 22, la stessa membrana con DVS e Pyr14TFSI è stata sottoposta a un test di impedenza a temperatura ambiente, per valutare l'efficienza del trasporto ionico in condizioni termiche standard. A differenza di quanto osservato a 70 °C, in questo caso l'impedenza si mantiene piuttosto elevata già dal primo ciclo, con un valore massimo di Z' che raggiunge oltre 15 k Ω . Inoltre, dopo 51 cicli, si osserva un ulteriore incremento dell'impedenza, con valori di Z' prossimi a 20 k Ω , suggerendo un aumento della resistenza totale del sistema.

Questo comportamento può essere attribuito al minor grado di mobilità ionica a temperatura ambiente che incide negativamente sulla conducibilità della membrana. Nonostante la presenza del DVS, che ha dimostrato di migliorare la stabilità e le prestazioni della membrana alle alte temperature, l'efficienza del trasporto ionico risulta compromessa a RT probabilmente per via della maggiore viscosità del sistema e del fatto che in condizioni di basse temperature le catene polimeriche del PVDF-HFP (che, si ricorda, è un semi-cristallino con un grado di rigidità elevata) si distendono in maniera molto limitata.

Inoltre, il confronto tra ciclo 1 e ciclo 51 evidenzia una tendenza all'incremento dell'impedenza nel tempo. L'incremento osservato dell'impedenza può essere ricondotto, almeno in parte, alla crescita o all'instabilità del SEI, che aumenta la resistenza di trasferimento di carica all'interfaccia litio/membrana.

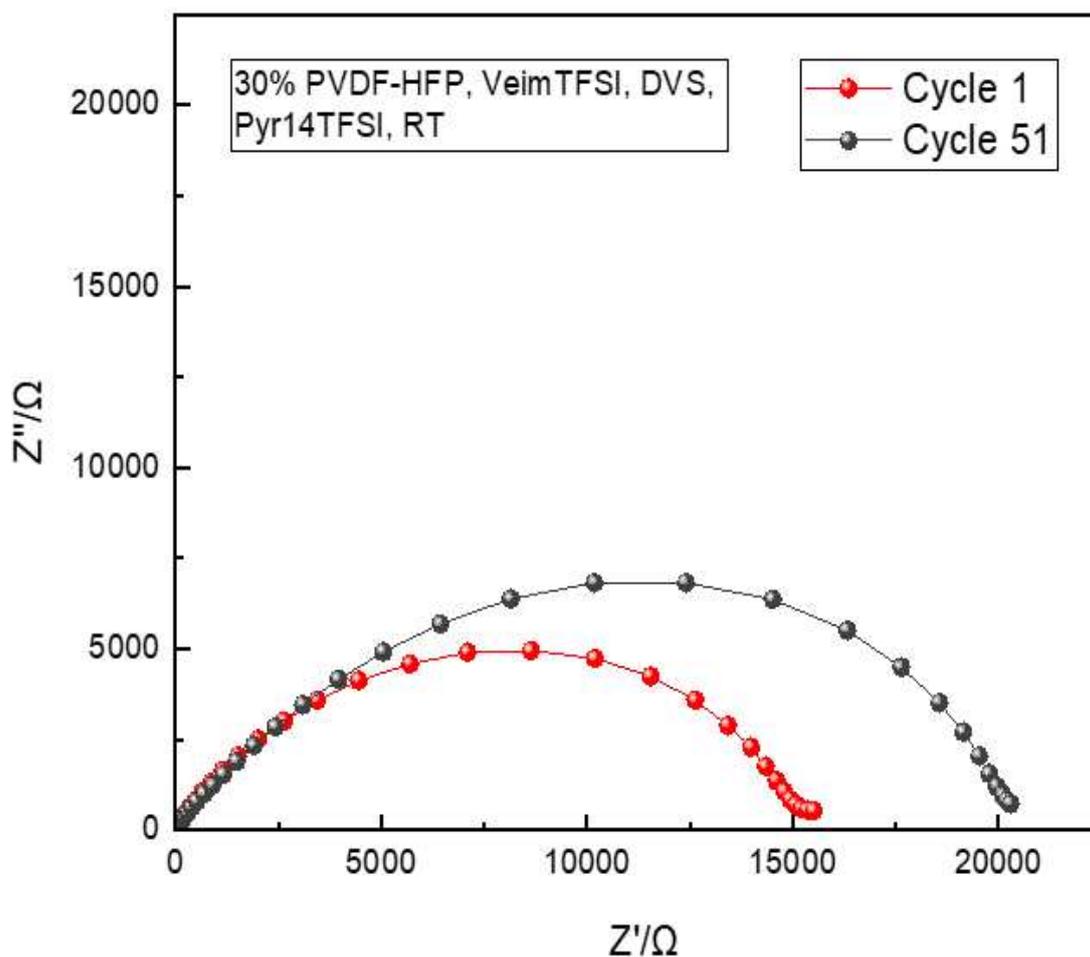


Figura 22 - Curve di impedenza su Formulazione 4 (RT).

Come precedentemente detto, a seguito dei test condotti con Pyr14TFSI, nelle fasi successive della sperimentazione si è deciso di sostituire il liquido ionico con Pyr14FSI. Si ricorda che la scelta è stata motivata dalla maggiore conducibilità ionica di Pyr14FSI, fattore ritenuto prioritario rispetto alla superiorità in fatto di stabilità termica del Pyr14TFSI. Infatti, nella Figura 23 sottostante si osserva la risposta di una membrana contenente DVS (seppur con mera funzione additiva) e Pyr14FSI, testata a 70 °C. Dalle curve relative ai cicli 1, 10 (che mostra l'impedenza minima) e 51, si osserva un trend di miglioramento della conducibilità interfacciale rispetto alle formulazioni precedenti. La contrazione progressiva del semicerchio principale nel passaggio dal primo al decimo ciclo evidenzia una marcata riduzione della resistenza totale, attribuibile a un processo di stabilizzazione iniziale dell'interfaccia Li/membrana. L'ampiezza della curva risulta significativamente più contenuta: i valori massimi di impedenza Z' si dimostrano nettamente inferiori rispetto a quelli osservati con

Pyr14TFSI alla stessa temperatura. Dal decimo al cinquantunesimo ciclo si nota una tendenza di stabilizzazione: le variazioni sono minime e l'impedenza si mantiene su valori relativamente bassi, indicando che il sistema ha raggiunto una condizione di equilibrio. Questo comportamento può suggerire una buona compatibilità tra Pyr14FSI e la matrice polimerica, con una conseguente maggiore efficienza del trasporto ionico ad alta temperatura e una stabilità chimico-elettrochimica più duratura nel tempo.

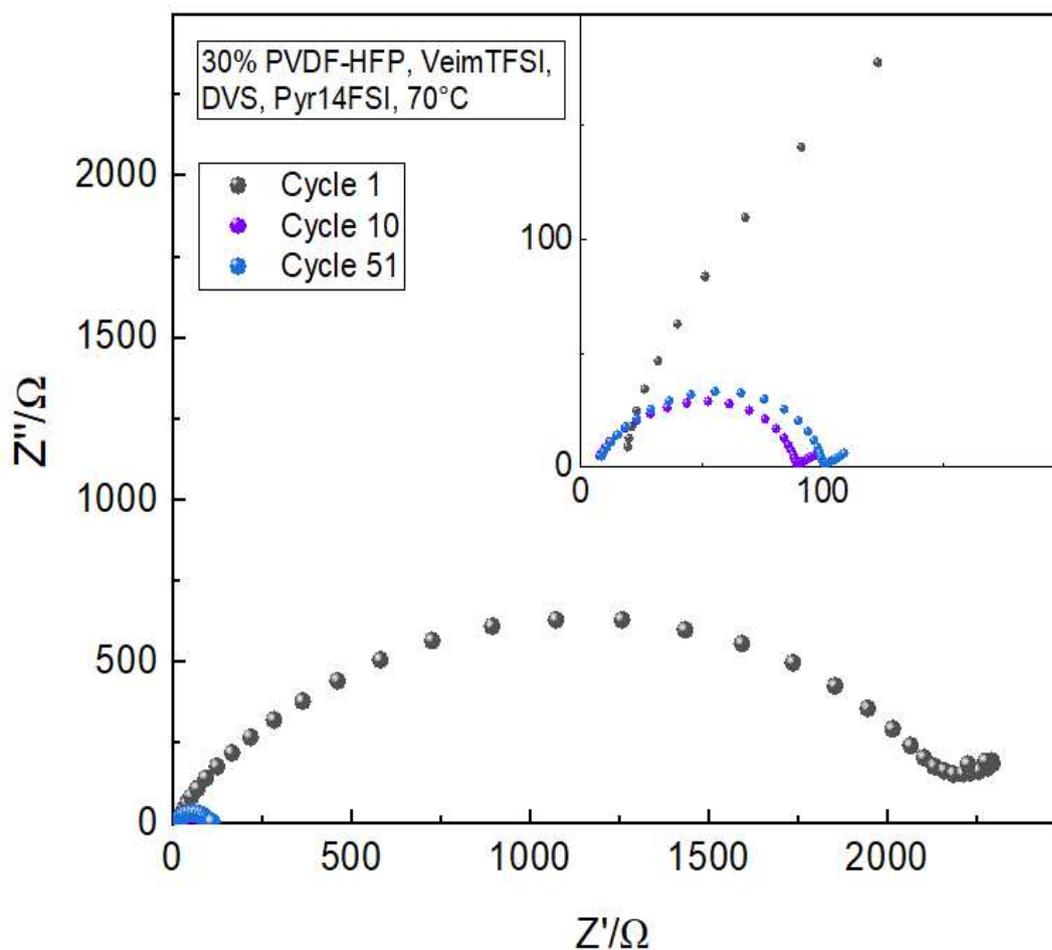


Figura 23 - Curve di impedenza su Formulazione 5 (70 °C).

La Figura 24, invece, riporta i risultati ottenuti con la stessa membrana ma testata a RT.

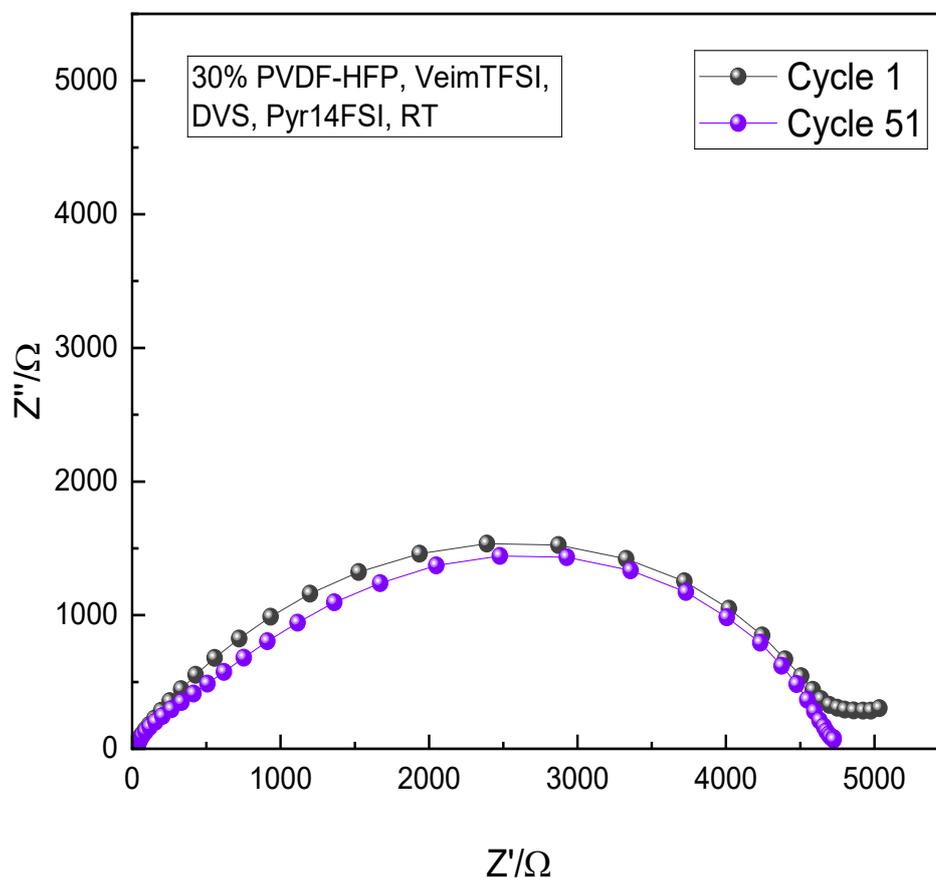


Figura 24 - Curve di impedenza su Formulazione 5 (RT)

Come già osservato per la formulazione testata ad alta temperatura, anche in questo caso l'impedenza complessiva risulta sensibilmente più elevata a temperatura ambiente. Tuttavia, si evidenzia una lieve contrazione dell'arco principale dal ciclo 1 al ciclo 51, che può essere interpretato come indice di una fase iniziale di stabilizzazione dell'interfaccia tra il litio metallico e l'elettrolita polimerico.

Questo comportamento suggerisce che, nonostante le condizioni meno favorevoli dal punto di vista termico, il sistema contenente Pyr14FSI mantiene un'impedenza moderata e relativamente stabile nel tempo. La riduzione progressiva dei valori di impedenza osservata nei primi cicli conferma una tendenza evolutiva positiva nella risposta elettrochimica della cella, probabilmente associata a un miglioramento del contatto interfacciale o a un adattamento progressivo della membrana alla superficie litio.

La Figura 25 riporta i risultati ottenuti dall'analisi della Formulazione 3.

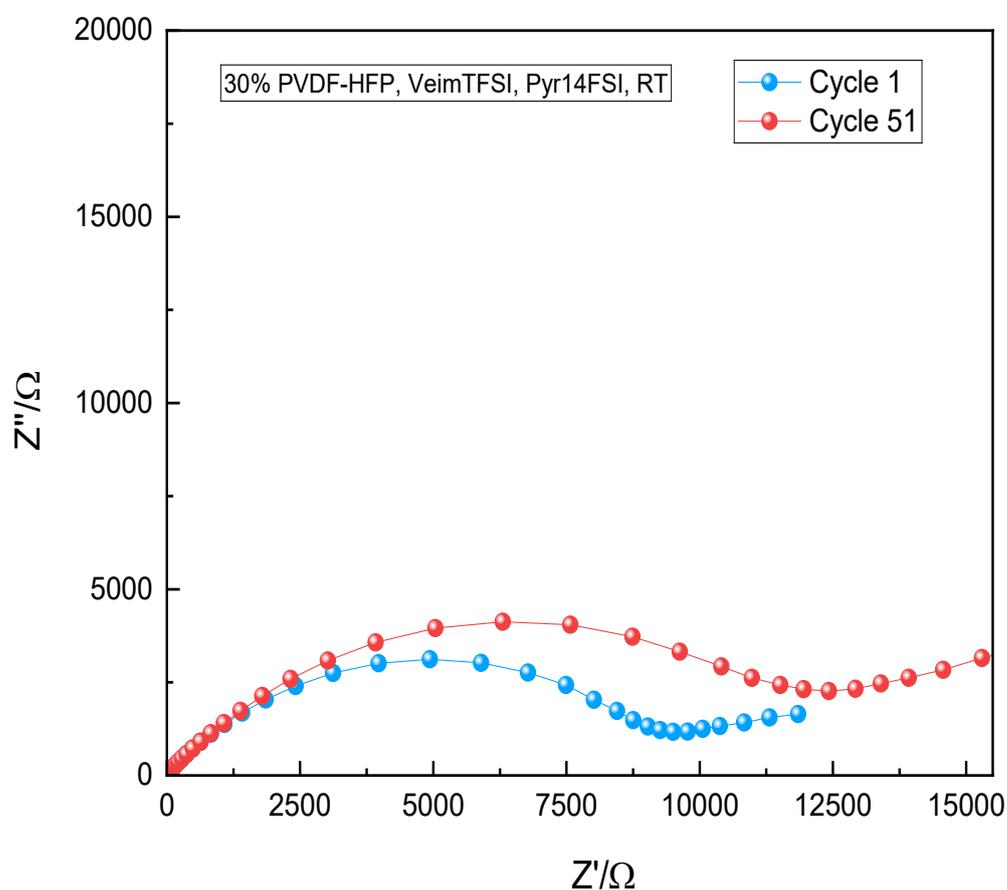


Figura 25 - Curve di impedenza su Formulazione 3 (RT).

Confrontando il ciclo 1 e il ciclo 51 si evidenzia una chiara tendenza di incremento dell'impedenza nel tempo. Il diametro del semicerchio cresce significativamente nel passaggio tra i due cicli, segnalando un peggioramento progressivo delle prestazioni elettrochimiche della membrana. Questo comportamento può essere in parte ricondotto alla ridotta mobilità delle catene polimeriche a temperatura ambiente, ma è opportuno sottolineare anche che la mancanza di DVS potrebbe aver compromesso la coesione meccanica della membrana, contribuendo all'instabilità dell'interfaccia.

La Figura 26 riporta i risultati dell'analisi di impedenza svolta su una cella contenente un elettrolita polimerico composto dal 25% di PVDF-HFP, 10% di VeimTFSI, 9,35% di LiTFSI, 50,65% di Pyr14FSI e 5% di Irgacure. Il grafico evidenzia un'impedenza

iniziale moderata (valori massimi intorno a circa 3000-3500 Ω), che rimane pressoché invariata fino al ciclo 51. Il profilo dei semicerchi risulta quasi sovrapponibile tra i due cicli, indicando un'interfaccia stabile e una buona conservazione delle caratteristiche di conducibilità ionica della membrana nel tempo. Questa stabilità suggerisce una buona compatibilità con il litio metallico e una resistenza limitata all'evoluzione dell'interfaccia, nonostante l'assenza di un agente reticolante. Invece, nella Figura 27 si osserva un'impedenza iniziale molto più elevata (fino a circa 14 k Ω), che diminuisce significativamente già entro il 51° ciclo (riduzione visibile nella contrazione del semicerchio).

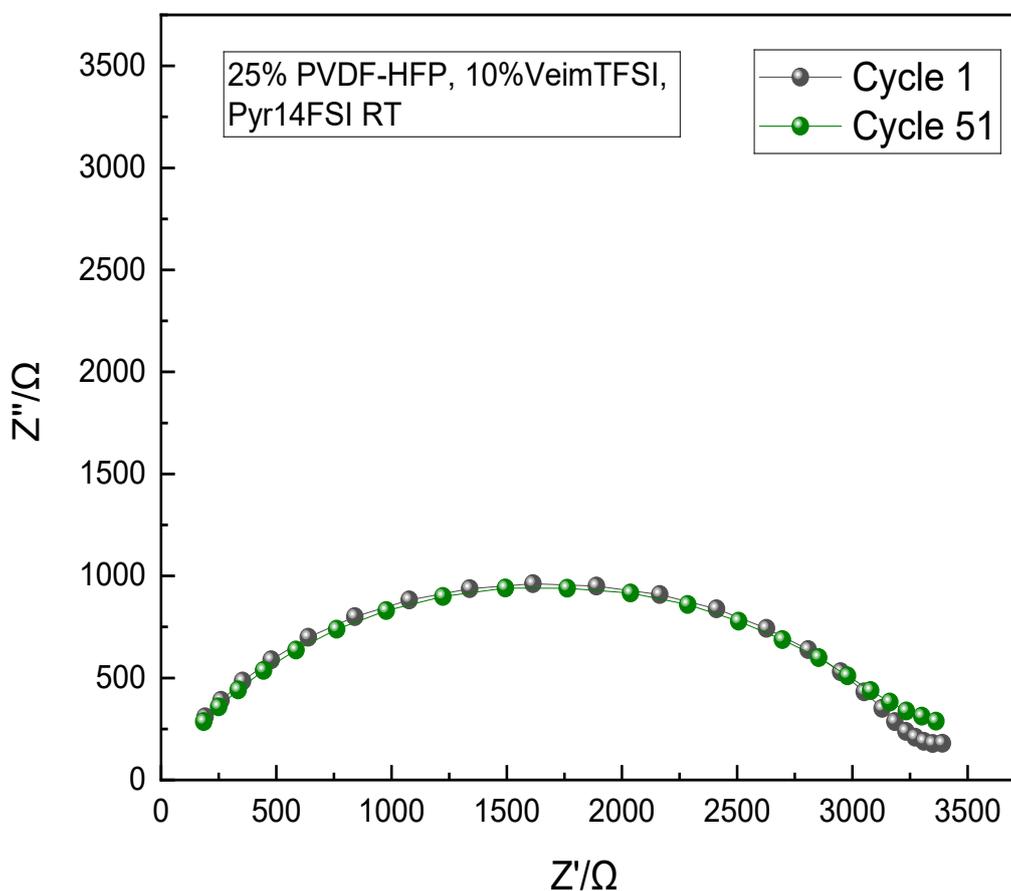


Figura 26 - Curve di impedenza su Formulazione 7 (RT).

Nella Figura 27 sottostante si osserva il diagramma di Nyquist per una cella contenente una membrana reticolata con successo a base di PVDF-HFP (25%), contenente DVS

(31,5%), 32,73% di Pyr14FSI, 5,78% di LiTFSI e 5% di Irgacure. Nello specifico, si riporta il confronto il primo (ciclo 1) e l'ultimo ciclo (51).

Al primo ciclo si osservano valori di impedenza elevati, con un ampio semicerchio che suggerisce una resistenza iniziale significativa, tipica delle prime fasi di contatto tra la membrana e l'elettrodo. Questo comportamento può essere attribuito a una fase di assestamento del sistema, in cui non si è ancora instaurata una buona interfaccia.

Nel corso dei cicli, l'impedenza tende a diminuire in modo marcato. Al ciclo 51 il semicerchio si riduce sensibilmente, indicando un miglioramento delle proprietà del sistema e una più efficace conduzione ionica. Questa tendenza positiva suggerisce come per la membrana in oggetto sia migliorata la compatibilità interfaccia con l'elettrodo.

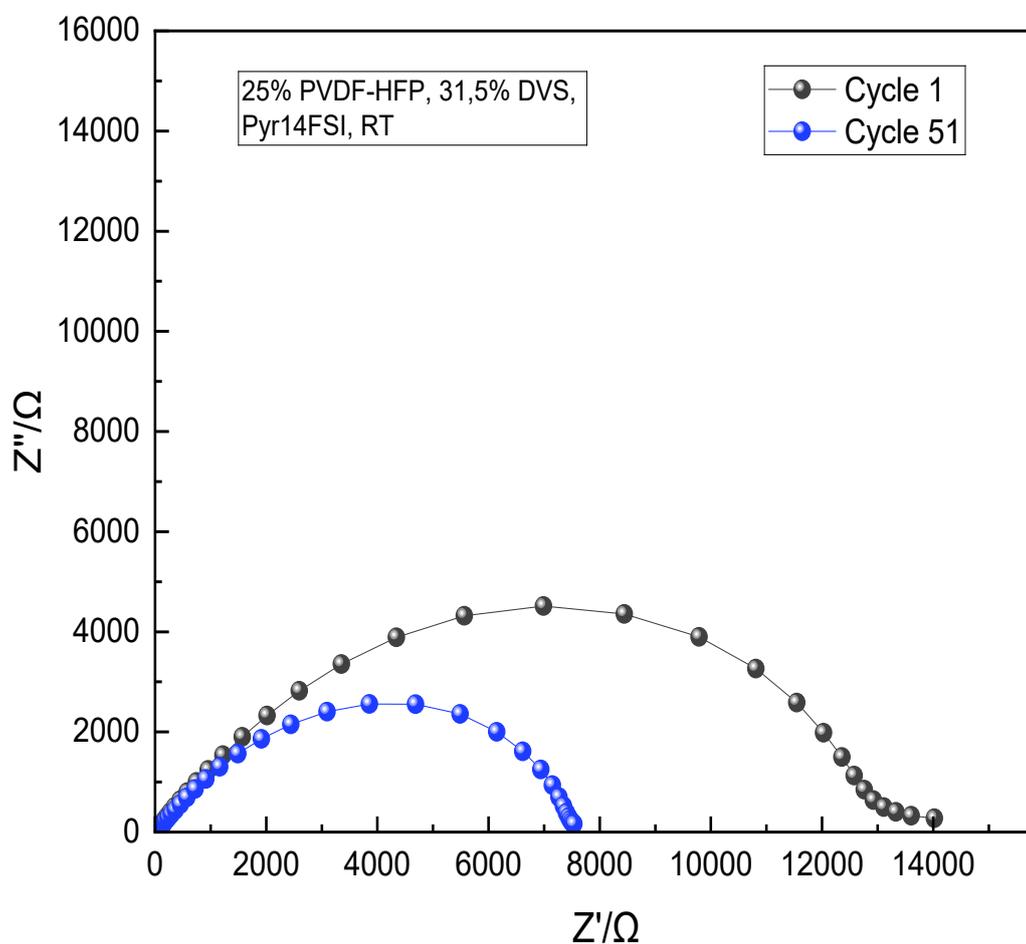


Figura 27 - Curve di impedenza su Formulazione 6 (RT)

Confrontando i diagrammi di impedenza, si osserva come la membrana contenente DVS presenti una resistenza più elevata rispetto a quella contenente VeimTFSI. Tuttavia, nel caso della formulazione con DVS, il semicerchio di impedenza tende a ridursi nel tempo, suggerendo un progressivo miglioramento dell'interfaccia elettrolita/litio, verosimilmente legato a fenomeni di stabilizzazione o rilassamento segmentale polimerico all'interno della membrana¹³. Al contrario, la formulazione con VeimTFSI mostra una risposta più stabile, con un profilo di impedenza che rimane pressoché invariato tra il ciclo 1 e il ciclo 51, a indicare una buona compatibilità iniziale con l'anodo di litio e un comportamento interfaccia-elettrolita già consolidato sin dalle prime fasi di utilizzo.

Per stabilire dei criteri di confronto, sempre a RT è stato eseguito un test anche sulla membrana No Link HSPE4 non modificata costituita da 30% PVDF-HFP e 70% di una miscela ionica Pyr14FSI/LiTFSI in rapporto molare 4:1 (Figura 28). Per semplicità di trattazione, d'ora in avanti ci si riferirà con la denominazione "NO LINK". L'impedenza ha valori relativamente contenuti, con un valore massimo di Z' inferiore a 1000 Ω , indice di una buona conducibilità iniziale della membrana. Ciò può essere legato alla presenza di una fase liquida dominante (il Pyr14FSI), che favorisce una discreta mobilità ionica anche a temperatura ambiente. Però, va evidenziato che questa formulazione non ha raggiunto il cinquantunesimo ciclo, arrestando il test al ciclo 25. Ciò si può ricollegare a una stabilità elettrochimica limitata, presumibilmente legata alla mancanza di un agente reticolante in grado di stabilizzare la struttura della membrana nel tempo. L'assenza di DVS potrebbe aver compromesso l'integrità meccanica del sistema durante il cycling.

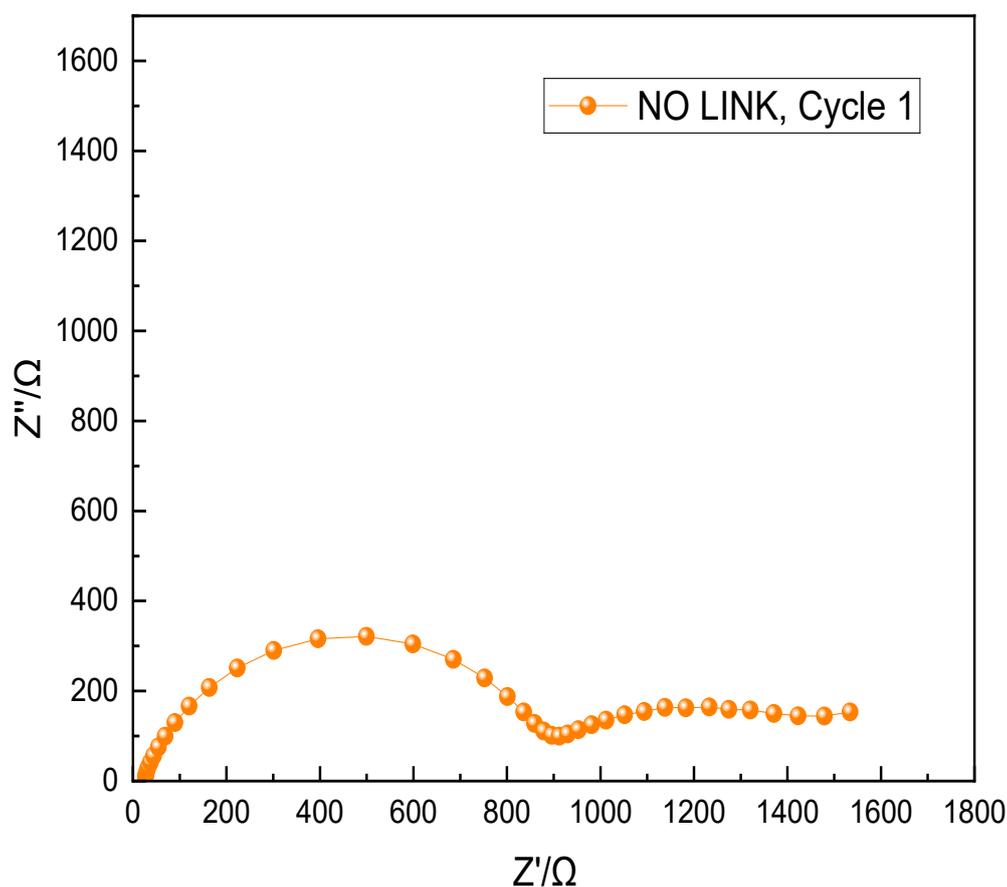


Figura 28 – Curve di impedenza su Formulazione 1 (RT).

Nell'osservazione della Figura 29, dove viene riportato il confronto a RT delle curve con impedenza minore di ogni membrana testata, è importante ricordare che la Formulazione 6 e la Formulazione 7 sono le uniche ad aver reticolato, per i motivi che verranno spiegati in seguito nel Paragrafo 4.4. Il confronto dei risultati, dunque, va effettuato tenendo a mente che l'ampiezza dei semicerchi d'impedenza è sempre influenzata dalla presenza o meno dell'agente reticolante, ma a basse percentuali di Irgacure (ovvero l'1% contenuto nelle Formulazioni 3, 4, 5 presenti in figura) esso ha agito solo da additivo funzionale, mentre grazie all'aggiunta di Irgacure al 5% è riuscito a portare a termine la reticolazione in maniera efficace.

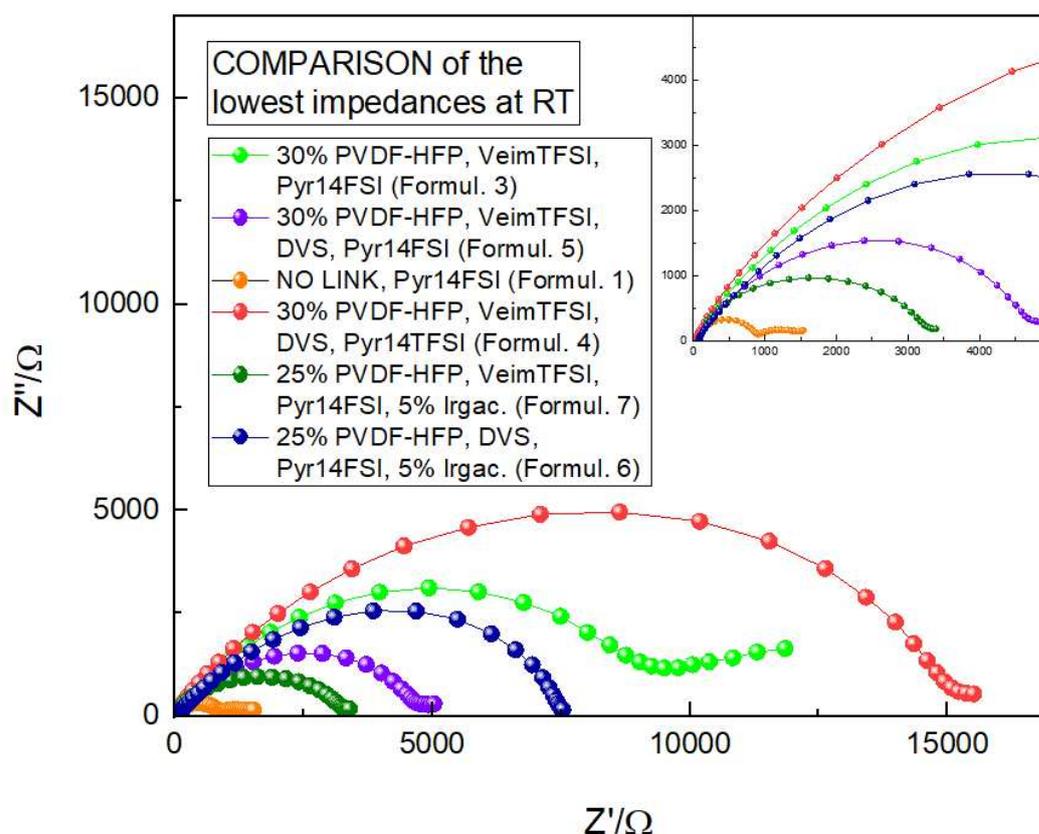


Figura 29 - Confronto tra le curve caratterizzate dalle impedenze minori (RT)

La curva con ampiezza minore è quella relativa alla Formulazione 1 (arancione), la NO LINK, il che rispetta le aspettative in quanto adoperata come base di confronto. Si ricorda, infatti, che l'obiettivo era quello migliorarne le prestazioni meccaniche, senza comprometterne eccessivamente la conducibilità. A questa segue la Formulazione 7 (verde scuro) contenente il VeimTFSI polimerizzato con successo: la sua presenza ha influito positivamente sulla stabilità meccanica dell'elettrolita polimerico, pur manifestando valori di impedenza prossimi a quelli della NO LINK. A valori lievemente più elevati si nota la Formulazione 5 (viola) contenente il VeimTFSI e il DVS con sola funzione di additivi. La Formulazione 6 (blu) ha un semicerchio più ampio, coerentemente con quanto ci si aspetta da una membrana con maggiore rigidità segmentale, in quanto reticolata; tuttavia, rimane comunque più contenuta della membrana di Formulazione 3, composta da VeimTFSI e Pyr14FSI (verde chiaro). Infine, i valori di impedenza più elevati sono attribuiti alla curva della Formulazione 4 (rossa), l'unica in cui è presente il Pyr14TFSI, che, come riportato in precedenza, è noto per una conducibilità ionica inferiore al Pyr14FSI.

Nel grafico a 70 °C, in Figura 30, si nota una minore differenza tra le formulazioni, il che è verosimilmente dovuto alla maggiore mobilità ionica indotta dalla temperatura. Eppure, anche in questo caso, la Formulazione 5, contenente Pyr14FSI, si conferma la più performante, con valori di impedenza decisamente inferiori rispetto alle altre due. La Formulazione 4 con Pyr14TFSI e DVS presenta un'impedenza intermedia, mentre quella con VeimTFSI e Pyr14TFSI (Formulazione 2) mostra la curva più ampia.

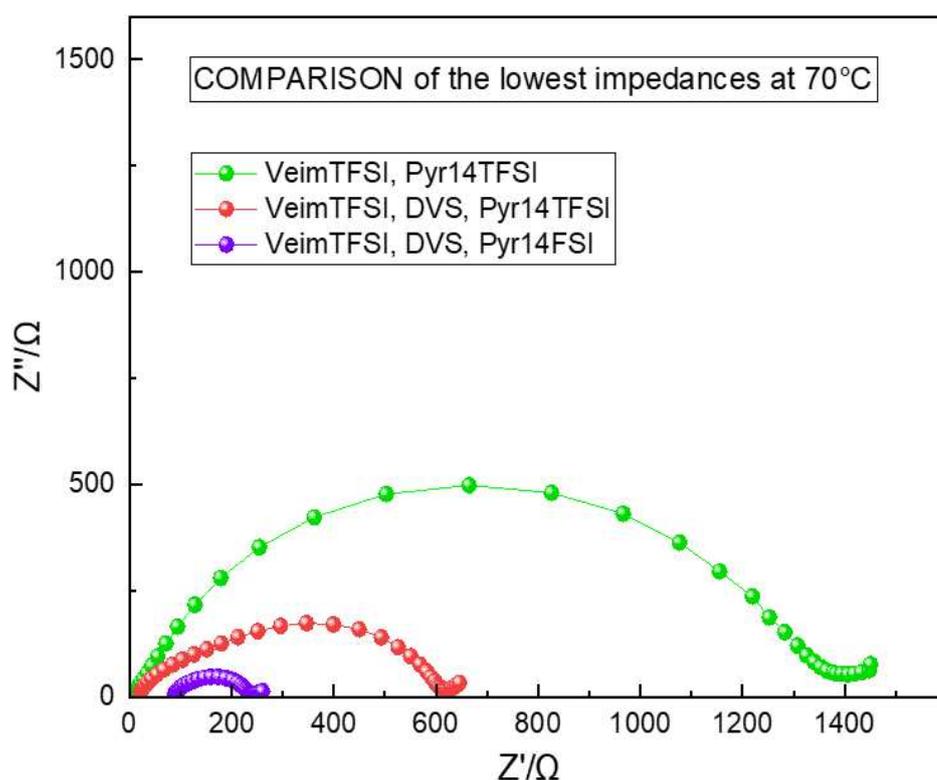


Figura 30 - Confronto tra le curve caratterizzate dai minori valori di impedenza (70 °C)

4.2. Plating e stripping

Le Figure 31 e 32 riportano l'andamento del potenziale in funzione del tempo durante cicli consecutivi di plating/stripping del litio, eseguiti a 70 °C su celle simmetriche contenenti rispettivamente una membrana di Formulazione n (Tabella 2, Paragrafo 3.2.) con VeimTFSI e Pyr14TFSI (Figura 31) e una membrana costituita da VeimTFSI, Pyr14TFSI e DVS (Figura 32, Formulazione 2).

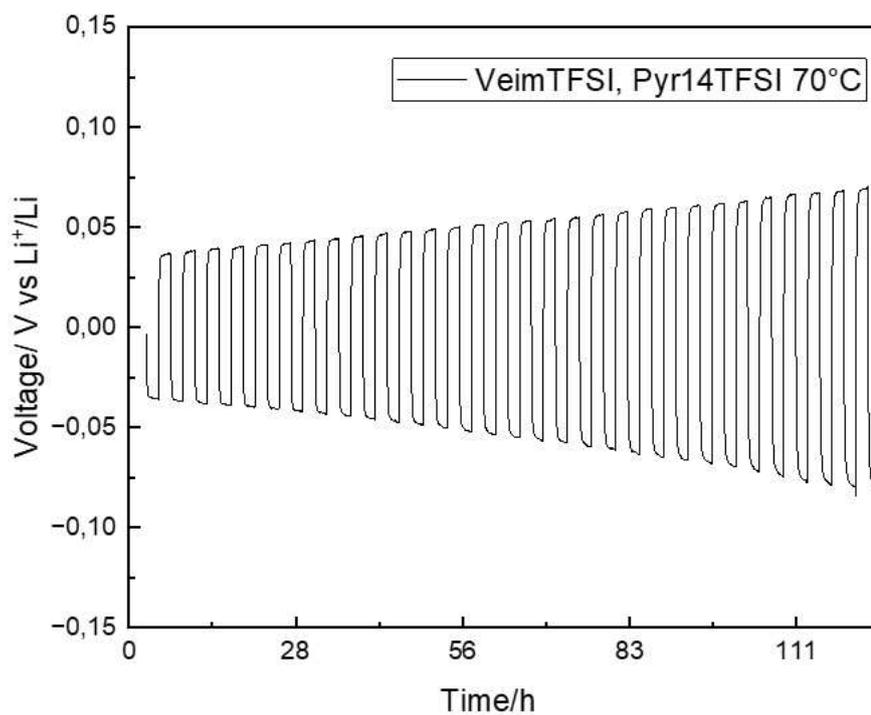


Figura 31 – Test di plating e stripping su Formulazione 2 (70 °C).

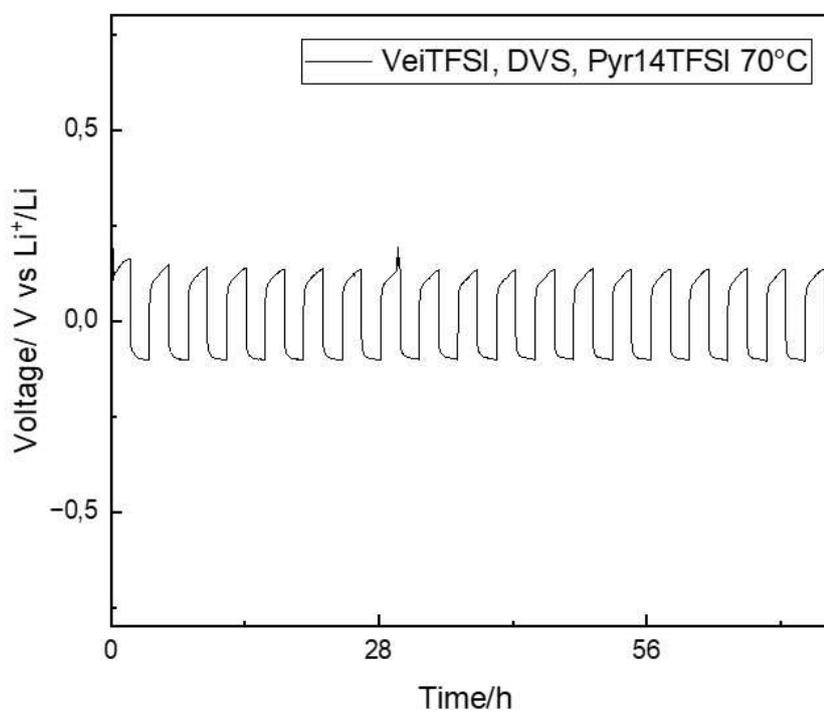


Figura 32 – Test di plating e stripping su Formulazione 4 (70 °C).

Nel primo caso (Figura 31), la membrana con VeimTFSI mostra una progressiva crescita del sovrapotenziale (overpotential) nel corso dei cicli, sia nella fase di deposizione (plating) che in quella di dissoluzione (stripping). L'aumento graduale è indice di un peggioramento dell'interfaccia elettrodo/elettrolita, probabilmente dovuto all'accumulo di prodotti di decomposizione, alla formazione instabile del SEI o a modifiche morfologiche della superficie del litio. Questo comportamento è indicativo di una scarsa stabilità interfacciale e di un aumento della resistenza di trasferimento di carica nel tempo.

In Figura 32 è riportato l'andamento della tensione nel tempo durante un test di plating/stripping simmetrico Li|membrana|Li condotto a 70 °C su una membrana contenente VeiTFSI, DVS e Pyr14TFSI. In questo caso, il DVS non ha svolto il ruolo di agente reticolante, poiché non era presente una quantità sufficiente di iniziatore radicalico per attivare la reticolazione. Di conseguenza, il DVS ha agito come semplice additivo, influenzando l'interfaccia tra il litio e la membrana. Il profilo mostra una buona regolarità del segnale con valori di sovratensione moderati e pressoché stabili nel tempo.

Il test di plating e stripping è stato condotto sempre a 70 °C anche su una membrana contenente DVS, in cui il liquido ionico Pyr14TFSI è stato sostituito con Pyr14FSI (Figura 33 sottostante).

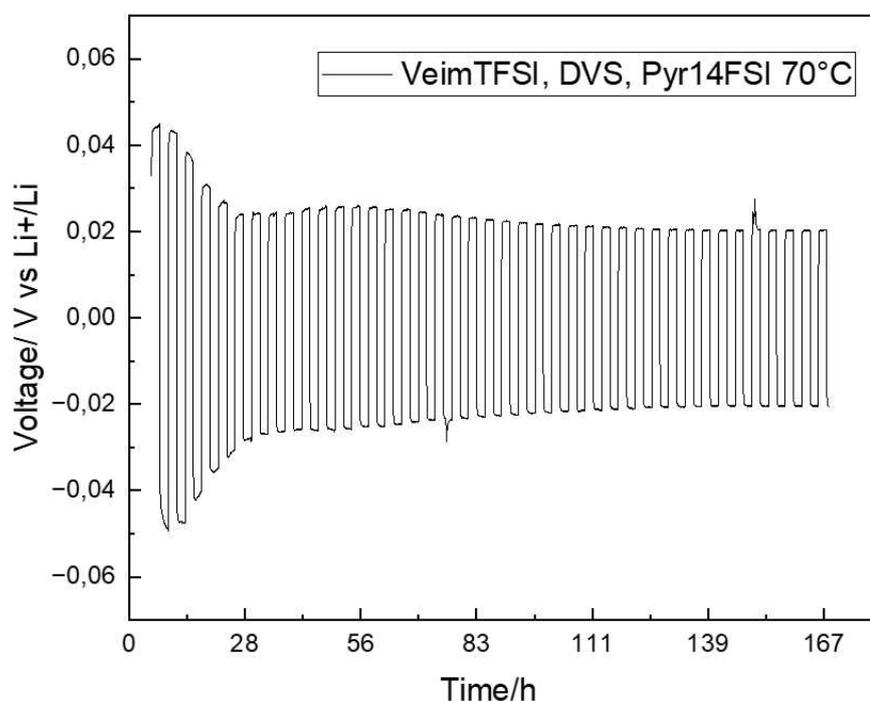


Figura 33 - Test di plating e stripping su Formulazione 4 (70 °C).

La curva evidenzia un comportamento estremamente stabile lungo tutta la durata del test, con sovratensione bassa e pressoché costante nei cicli centrali. Dopo una prima fase di assestamento iniziale, in cui si nota un progressivo assottigliamento nell'escursione del potenziale, la cella mostra una risposta simmetrica e ben definita, il che tende ad indicare un'interfaccia stabile e una deposizione/dissoluzione del litio relativamente uniforme. La stabilità si estende per oltre 160 ore, a dimostrazione della buona compatibilità elettrochimica tra la membrana e il litio metallico alle alte temperature (70 °C).

Rispetto alla stessa formulazione con Pyr14TFSI (Figura 32), il sistema con Pyr14FSI mostra una sovratensione leggermente inferiore e più uniforme, aspetto coerente con la maggiore conducibilità ionica di Pyr14FSI, che facilita la mobilità dei cationi litio e contribuisce a ridurre la polarizzazione. La presenza del DVS, inoltre, sembra garantire una buona stabilità nel corso del test di ciclazione. Il test conferma dunque che la combinazione tra DVS e l'utilizzo del liquido ionico Pyr14FSI rappresenta una soluzione efficace per ottenere stabilità interfacciale, ridotta resistenza e stabilità durante i cicli di plating e stripping.

La Figura 34 mostra il profilo di tensione registrato a RT per la cella simmetrica contenente una membrana costituita da 25% PVDF-HFP, 10% VeimTFSI, 50,65% di Pyr14FSI, 9,35% di LiTFSI e 5% di Irgacure (Formulazione 7, Tabella 2). Il profilo, piuttosto irregolare, evidenzia un comportamento inizialmente instabile, seguito da un progressivo assestamento. I primi cicli mostrano ampie oscillazioni, con una tensione di picco pari a 1V, probabilmente riconducibili a una fase di stabilizzazione iniziale dell'interfaccia Li/membrana. Con il procedere del test, si osserva una stabilizzazione della risposta ciclica: l'ampiezza della tensione di cella si riduce progressivamente, verso valori più contenuti e risulta via via più simmetrica. Questo suggerisce che l'interfaccia ha subito una progressiva ottimizzazione, verosimilmente grazie a una buona adesione al litio e a una conducibilità ionica sufficiente a supportare i cicli di deposizione e dissoluzione del litio nel tempo. La cella non ha mostrato segni di cortocircuito o degrado, indicando un comportamento ragionevolmente stabile e duraturo in condizioni isoterme a temperatura ambiente.

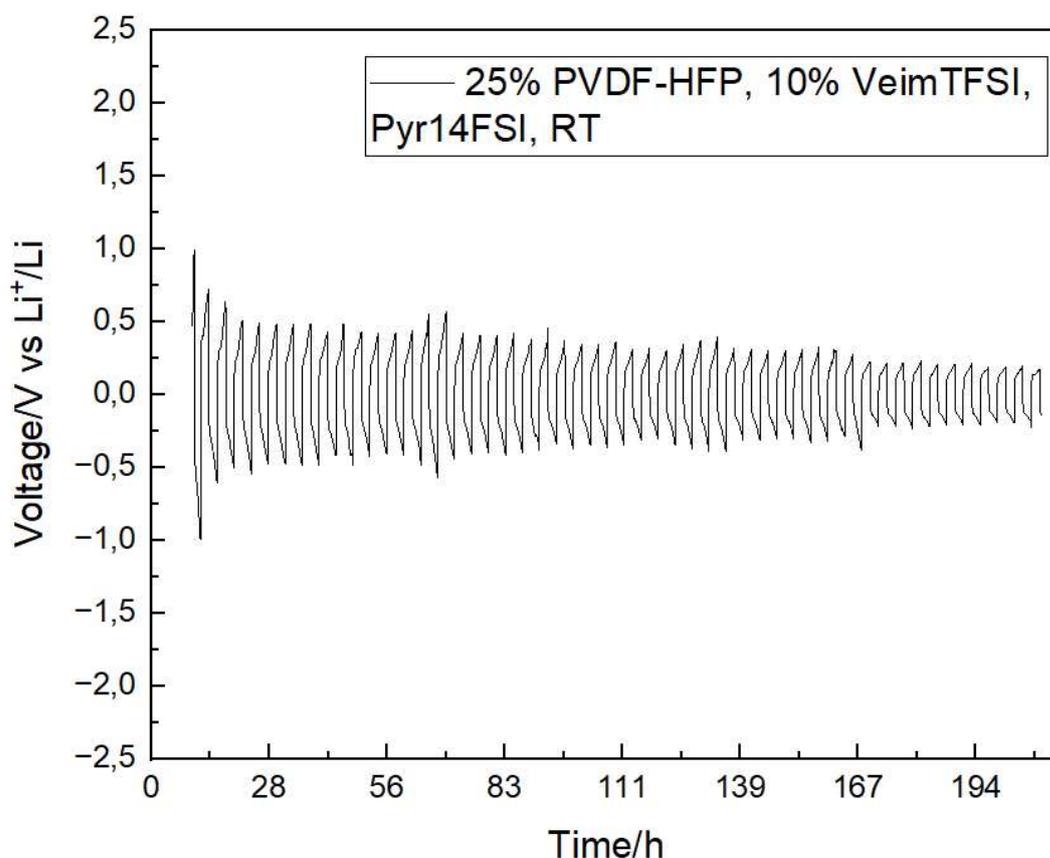


Figura 34 - Test di plating e stripping su Formulazione 7 (RT).

Nella Figura 35 si riporta il profilo di tensione a RT, registrato con una densità di corrente pari a $0,025 \text{ mA/cm}^2$, dell'elettrolita polimerico composto dal 25% di PVDF-HFP, 31,5% di DVS, 32,73% di Pyr14FSI, 5,78% di LiTFSI e 5% di Irgacure. Si evidenzia un profilo regolare e simmetrico, una risposta elettrochimica estremamente stabile lungo tutto il test, con oscillazioni molto contenute e simmetriche attorno al valore di potenziale di circa 0,05 V. La tensione si stabilizza rapidamente, mostrando una risposta ai cicli regolare nel tempo. Il sistema manifesta un comportamento tipico di un'interfaccia stabile con un ottimo contatto tra elettrodo ed elettrolita, con ottima efficienza di trasporto ionico, anche a temperatura ambiente. Non si osservano segni di accumulo di sovratensione, discontinuità o fluttuazioni irregolari. Questo è indicativo di una tendenza alla piena stabilizzazione fin dai primi cicli.

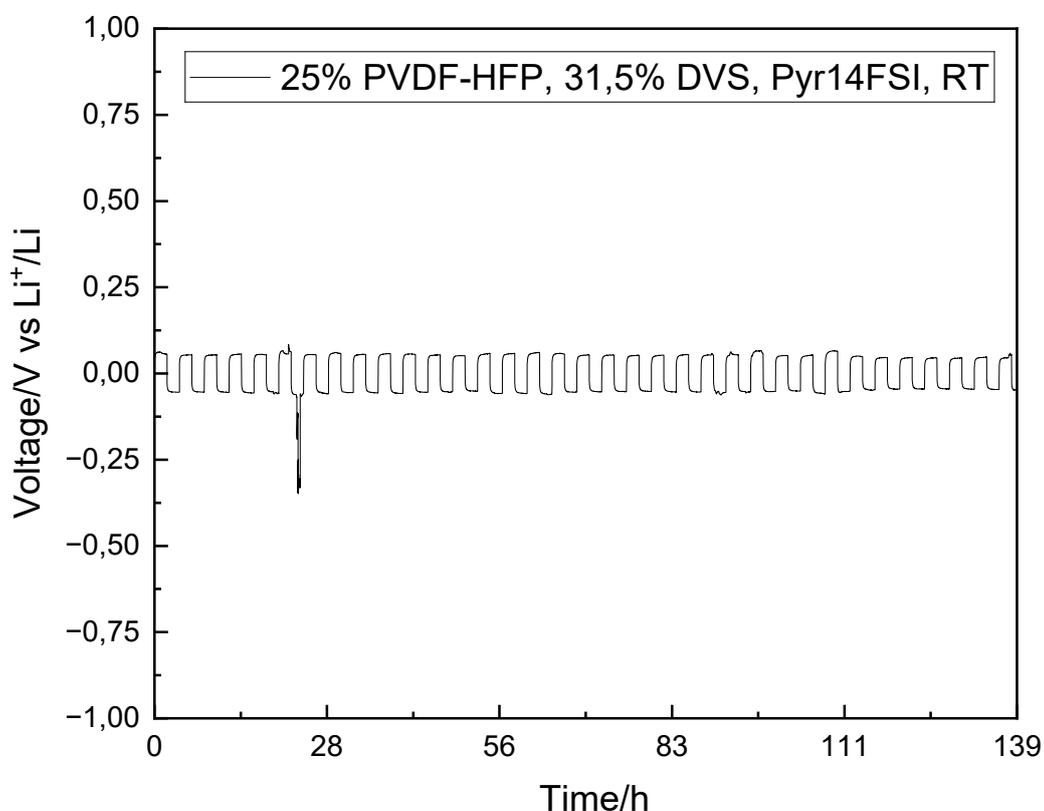


Figura 35 - Test di plating e stripping su Formulazione 6 (RT).

A scopo comparativo, è stato eseguito un test di plating e stripping del litio a temperatura ambiente (RT) su una coin cell simmetrica contenente la Formulazione 1 "NO LINK", composta da 30% PVDF-HFP e 70% di una miscela Pyr14FSI e LiTFSI in rapporto 4:1, priva di reticolazione. Il risultato del test è riportato nella Figura 36. Il grafico presenta inizialmente cicli regolari e simmetrici, con una sovratensione contenuta: l'interfaccia Li/membrana è inizialmente stabile e il sistema è in grado di sostenere i processi di plating e stripping del litio sino a circa 160 ore. Tuttavia, nelle fasi finali del test si osserva un cambiamento improvviso e significativo del profilo di tensione, caratterizzato da una perdita della forma sinusoidale e da una forte instabilità del segnale.

Questo comportamento è indice di un collasso elettrochimico del sistema, probabilmente legato alla formazione irregolare del SEI o alla crescita di dendriti, che possono aver generato un cortocircuito interno. La mancanza di un agente reticolante (come il DVS) è verosimilmente un fattore determinante: l'assenza di reticolo

polimerico stabile può infatti compromettere la coesione della membrana nel tempo, in particolare a temperatura ambiente, dove la mobilità segmentale del polimero è ridotta e la fase liquida può tendere a migrare all'interno della membrana. Il comportamento iniziale, dunque, è promettente, ma il test evidenzia una stabilità elettrochimica limitata nel tempo, confermando che in assenza di reticolazione, la formulazione risulta instabile strutturalmente e a livello interfacciale.

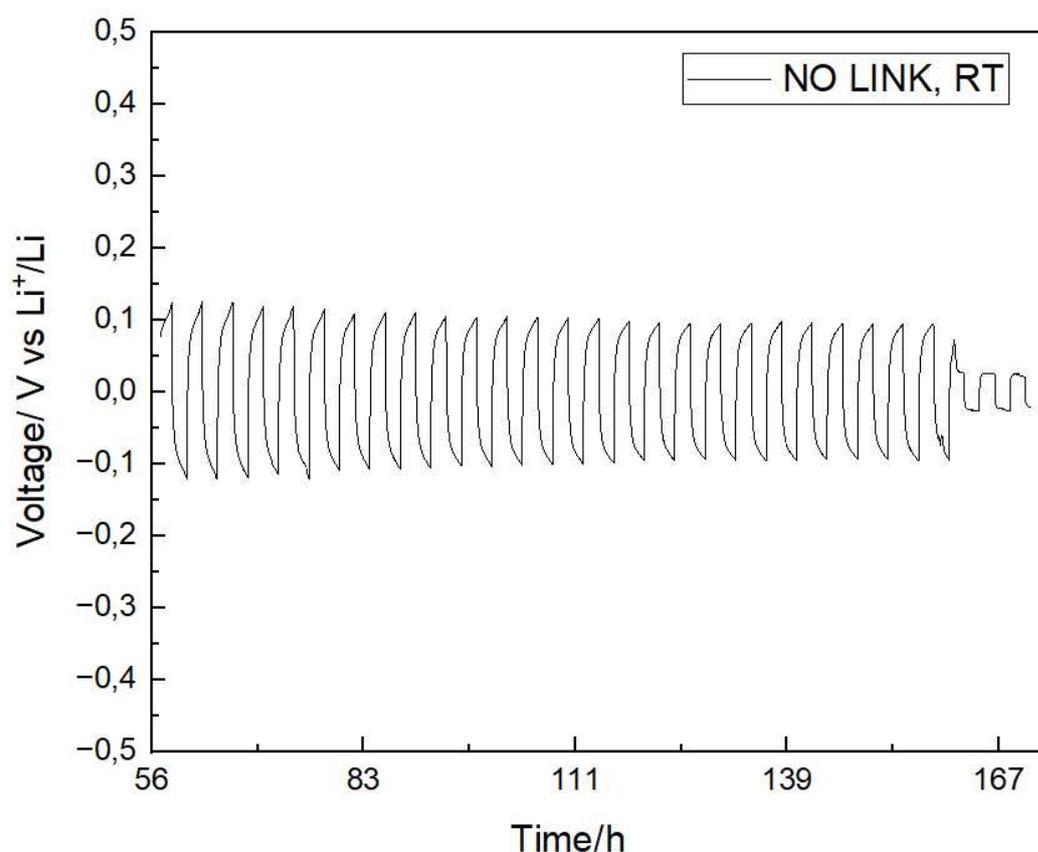


Figura 36 - Test di plating e stripping su Formulazione 1 (RT).

In Figura 37 si mostra l'andamento della tensione nel tempo durante i test di plating/stripping a temperatura ambiente per tre membrane con diversa composizione: NO LINK, con DVS (Formulazione 6), e con VeimTFSI (Formulazione 7). Le tre curve sono sovrapposte nel tempo, permettendo il confronto diretto tra le prestazioni. Tra le tre, l'elettrolita contenente il DVS manifesta la forma più regolare e la sovratensione più bassa. Segue la NO LINK, con un profilo quasi sovrapponibile ma meno stabile. La curva verde associata alla membrana contenente il VeimTFSI risulta la più irregolare e caratterizzata da un overpotential piuttosto elevato, anche se si riduce progressivamente.

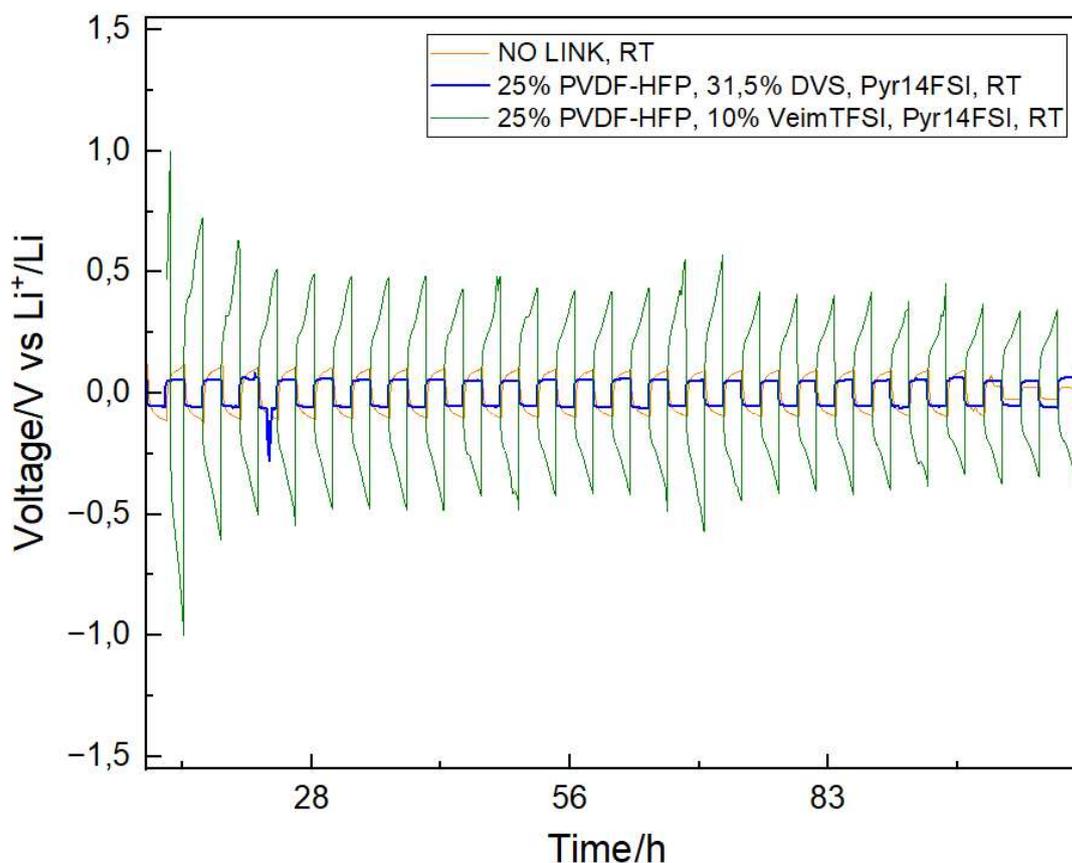


Figura 37 - Andamento della tensione nel tempo durante test di plating/stripping a temperatura ambiente per tre membrane con diversa composizione: NO LINK, con DVS (Formulazione 6), e con VeimTFSI (Formulazione 7).

4.3. Conducibilità ionica

Nella Figura 38 si può osservare il grafico di Arrhenius che rappresenta l'andamento della conducibilità ionica in funzione dell'inverso della temperatura ($1000/T$) per la membrana contenente 10% di VeimTFSI, 50,15% di Pyr14TFSI, 30% di PVDF-HFP e 1% di Irgacure (Formulazione 3, Tabella 2, Paragrafo **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).

Questa formulazione mostra una curva non perfettamente lineare, specialmente alle basse temperature. Tale deviazione può suggerire la presenza di fenomeni più complessi nel trasporto ionico, come una possibile transizione da un regime dominato dalla mobilità degli ioni liberi a uno condizionato dalla viscosità del mezzo o dalla formazione di aggregati ionici.

Nonostante l'andamento non perfettamente lineare, si osserva comunque una tendenza generale coerente con il comportamento atteso: la conducibilità aumenta all'aumentare

della temperatura, raggiungendo valori di circa 10^{-3} S/cm a temperature superiori ai 50 °C. Tuttavia, rispetto alla formulazione contenente DVS e Pyr14FSI, il valore massimo di conducibilità è inferiore e la pendenza della curva appare meno marcata, indicando una minore attivazione termica del processo conduttivo.

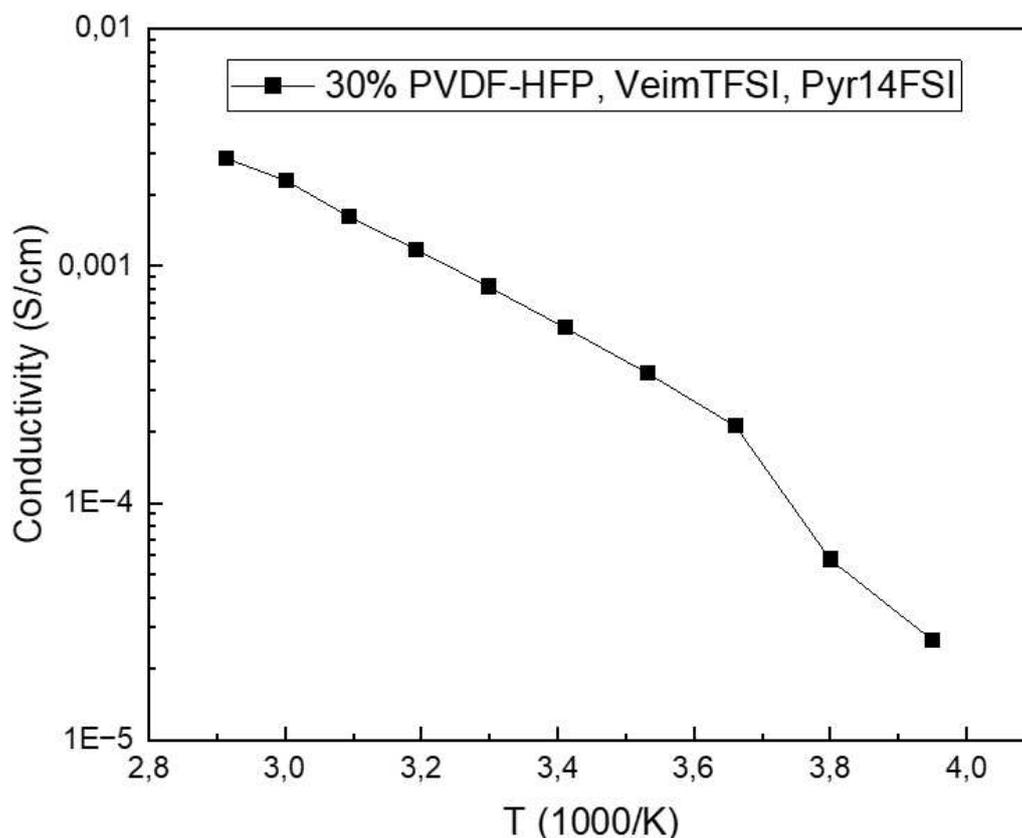


Figura 38 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 3.

Nella Figura 39 si osserva la curva di conducibilità risultante da un'analisi effettuata su una cella contenente una membrana con 25% di PVDF-HFP, 10% di VeimTFSI, Pyr14FSI. Al diminuire della temperatura (verso destra), la conducibilità decresce progressivamente, passando da valori prossimi a 10^{-3} S/cm fino a scendere al di sotto di 10^{-6} S/cm, con una caduta particolarmente netta nel tratto terminale della curva. Questo andamento suggerisce che il trasporto ionico nel sistema è fortemente attivato termicamente, e che la mobilità degli ioni Li^+ è strettamente legata alla fluidità della componente ionica (Pyr14FSI).

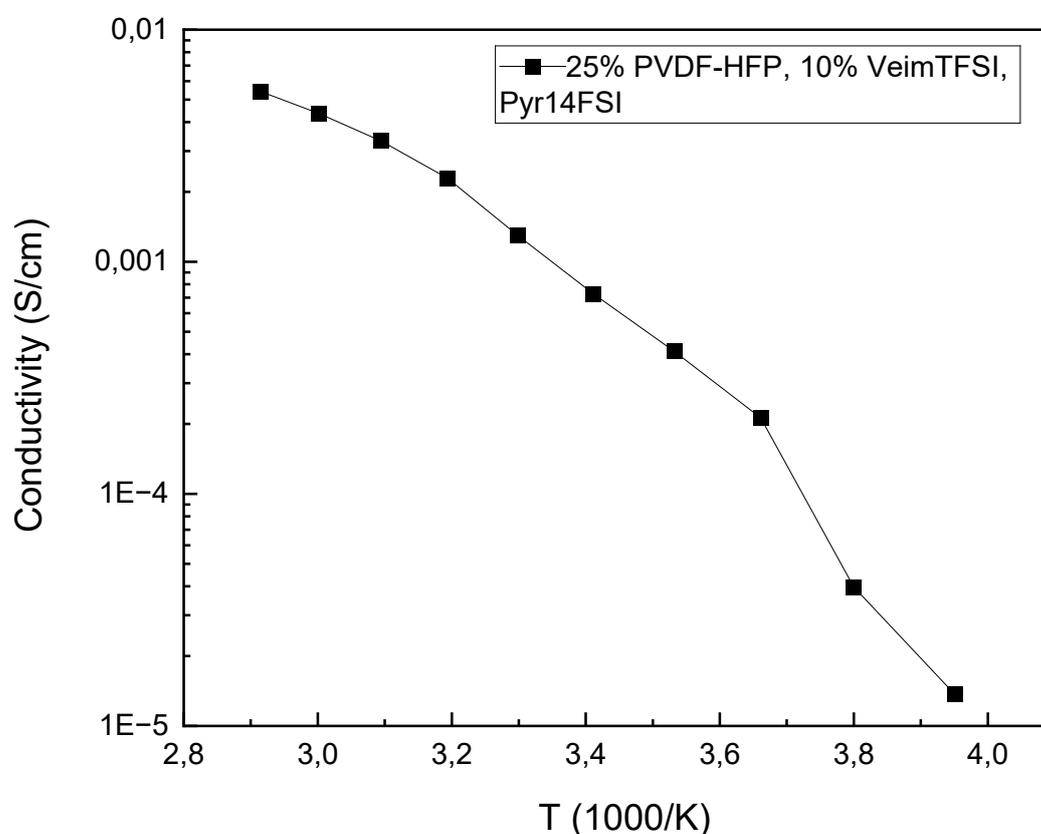


Figura 39 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 7.

Nella Figura 40 è rappresentata la conducibilità ionica in funzione dell'inverso della temperatura ($1000/T$) per la membrana contenente 25% di PVDF-HFP, 31,5% di DVS, Pyr14FSI. La curva mostra un andamento decrescente regolare all'aumentare di $1000/T$, ovvero al diminuire della temperatura, indicando che la conducibilità cresce con la temperatura in maniera coerente con un comportamento di tipo Arrhenius. I valori di conducibilità si collocano tra 10^{-5} e 10^{-3} S/cm, compatibili con applicazioni in batterie a stato solido. Rispetto ad altre formulazioni prive di DVS, questa membrana reticolata mostra un comportamento stabile, verosimilmente attribuibile alla presenza dell'agente reticolante.

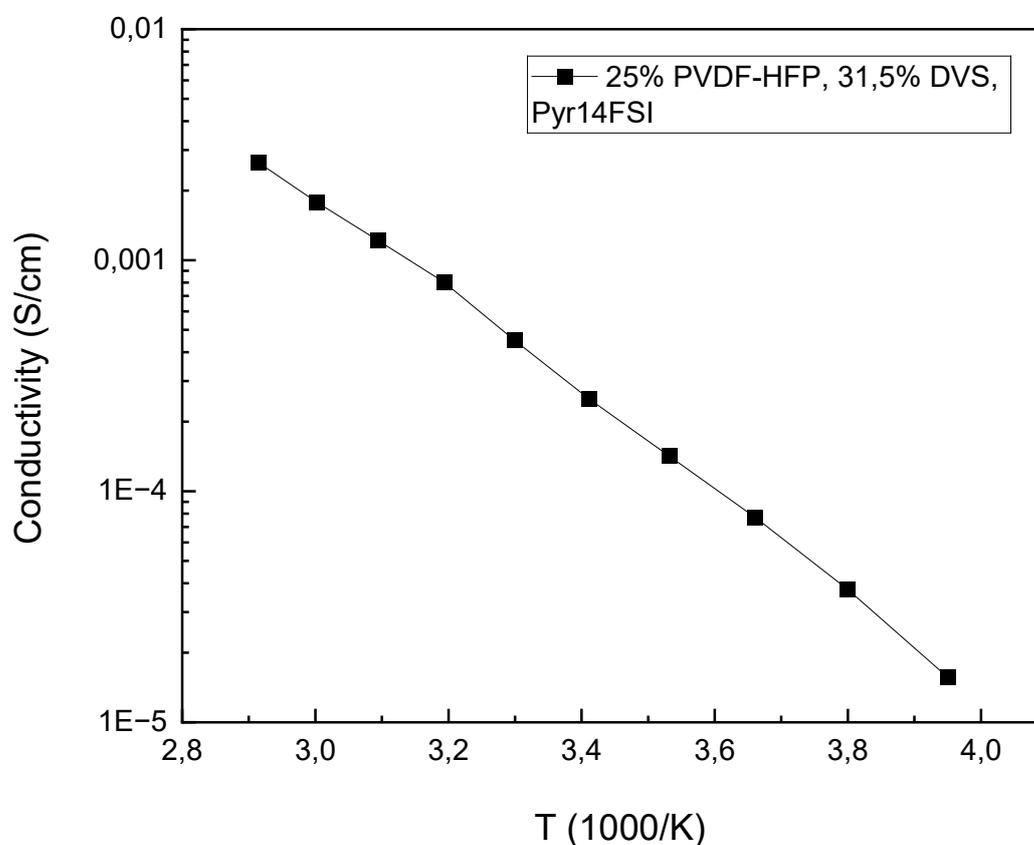


Figura 40 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 6.

La Figura 41 mostra l'andamento della conducibilità ionica della membrana "NO LINK" (Formulazione 3 indicata nella Tabella 3, Paragrafo 3.2) in funzione dell'inverso della temperatura (T^{-1} , in 1000/K). La curva segue un comportamento di tipo Arrhenius, in cui la conducibilità ionica diminuisce all'aumentare dell'inverso della temperatura. A temperature più elevate, la membrana raggiunge valori di conducibilità prossimi a 10^{-3} S/cm, considerati idonei per applicazioni in batterie a stato solido. All'abbassarsi della temperatura, si osserva una progressiva riduzione della conducibilità fino a circa 10^{-5} S/cm, a causa della diminuzione della mobilità ionica e dell'aumento della viscosità del polimero.

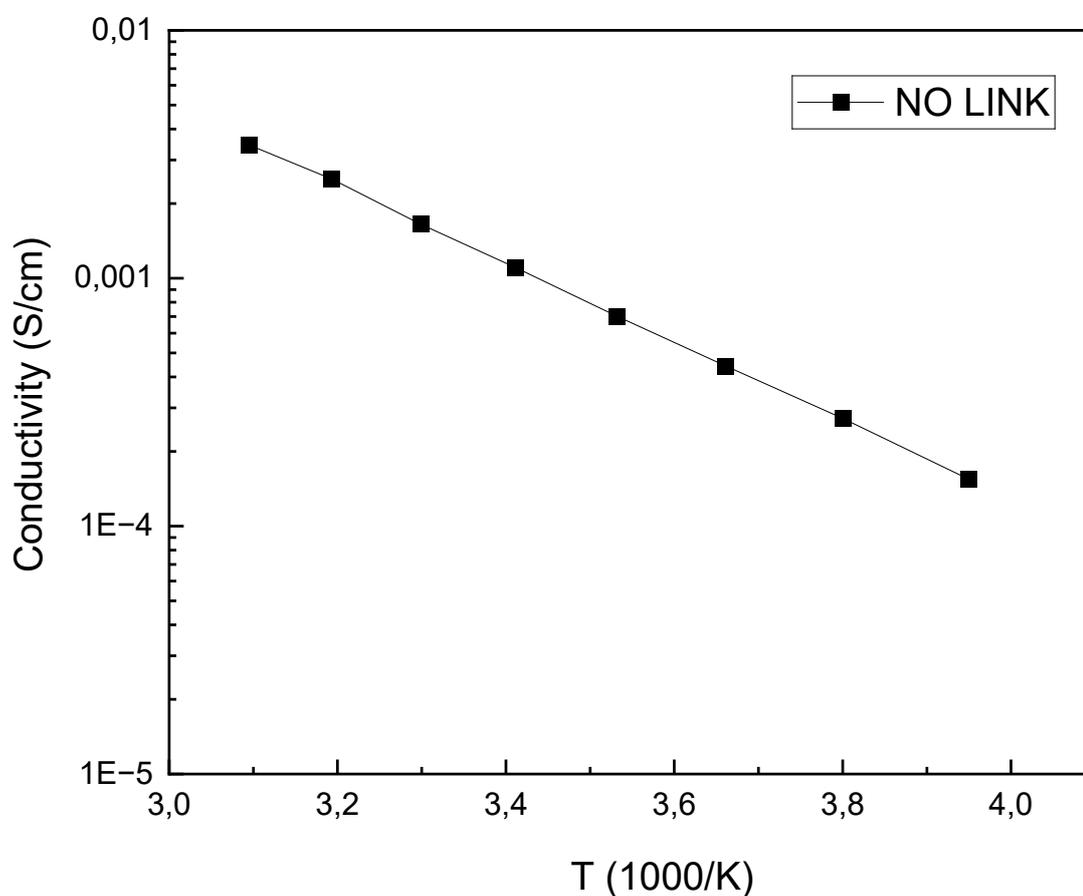


Figura 41 - Curva di conducibilità ionica su Formulazione 1.

4.4. Prove foto-reologiche

Il test di foto-reticolazione riportato nella Figura 42, condotto sulla Formulazione 4 composta da 8,85% di LiTFSI, 50,15% di Pyr14TFSI, 30% di PVDF-HFP, 7% di VeimTFSI, 3% di DVS e solo l'1% di Irgacure, evidenzia l'assenza di una vera transizione verso un comportamento elastico.

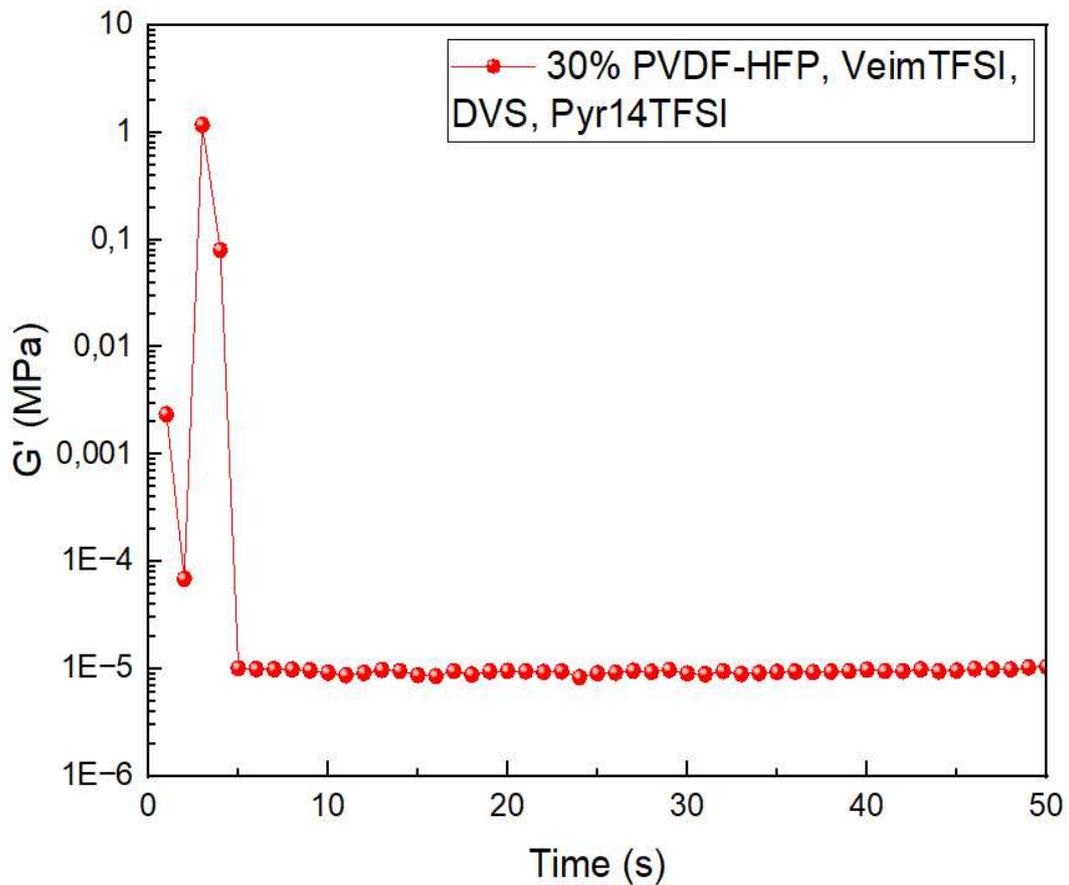


Figura 42 - Analisi di foto-reologia su Formulazione 4.

Il modulo di storage (G') si mantiene infatti costantemente al di sotto di 10^{-5} Pa per tutta la durata del test, a indicare che non è avvenuta la fotoreticolazione e, di conseguenza, non si è formata una rete tridimensionale estesa.

Alla base della mancata reticolazione ci possono essere due fenomeni: il primo, rappresentato nella Figura 43a, consiste nella formazione di un trimero che inibisce la formazione del reticolo; il secondo, Figura 43b, implica lo sviluppo di un polimero di coordinazione, anche se meno probabile dato l'ingombro sterico.

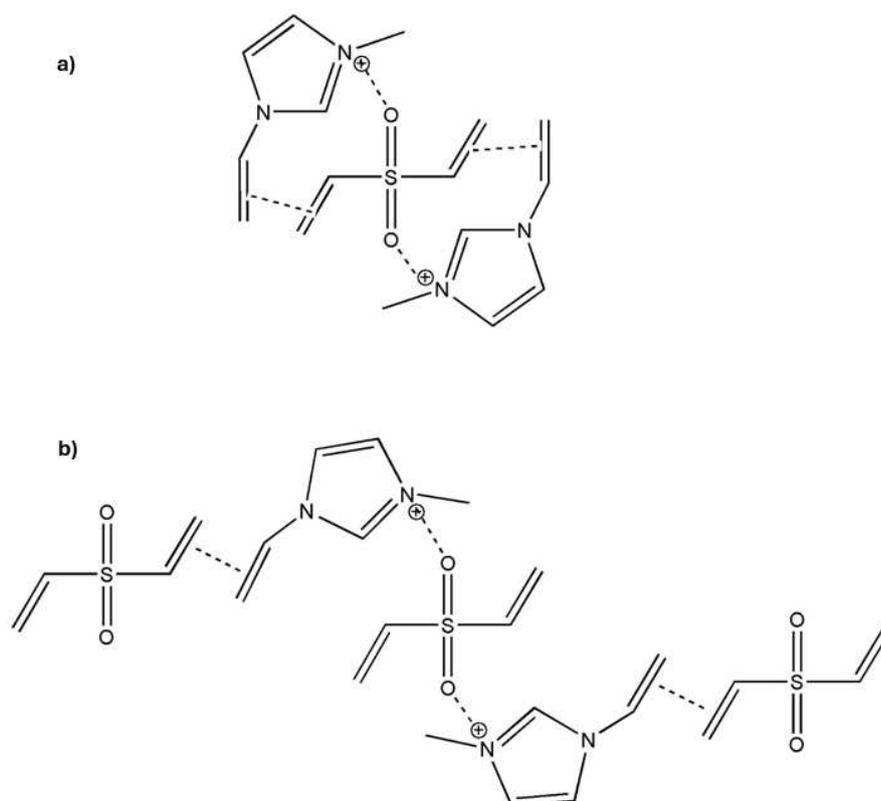


Figura 43 - Possibili interazioni intermolecolari tra VeimTFSI e DVS che possono ostacolare la reticolazione. a) Formazione di un trimero ionico; b) Formazione di un polimero di coordinazione.

La Figura 44 riporta l'evoluzione del modulo viscoelastico G' durante la prova di reticolazione foto-indotta di due formulazioni: la prima contenente 25% di PVDF-HFP, 31,5% di DVS, 32,73% di Pyr14FSI, 5,78% di LiTFSI e 5% di Irgacure (Formulazione 6, Tabella 2, Paragrafo 3.2.); la seconda formata da 25% di PVDF-HFP, 9,35% di LiTFSI, 50,65% di Pyr14FSI, 10% di VeimTFSI e 5% di Irgacure (Formulazione 7, Tabella 2, Paragrafo 3.2.)

Entrambe le curve evidenziano un chiaro incremento del modulo, indicando che i materiali stanno passando da uno stato liquido viscoso a uno stato solido reticolato.

La curva relativa alla Formulazione 6 (con DVS) mostra un avvio della reticolazione più lento, con un incremento graduale e ben definito del modulo G' , che raggiunge un plateau dopo circa 400 s. Questo comportamento conferma che la reticolazione avviene con successo, ma richiede un'esposizione ai raggi UV prolungata per attivare efficacemente l'agente reticolante DVS. Invece, la formulazione con il VeimTFSI presenta un plateau anticipato: in questo caso, il processo di reticolazione è già avvenuto prima dell'inizio del test o nelle sue fasi iniziali. Ciò è attribuibile alla elevata reattività del VeimTFSI e dal fatto che l'irgacure 819 assorbe anche nel visibile. Nel complesso,

entrambe le curve dimostrano che le formulazioni sviluppate sono effettivamente reticolanti, confermando la buona riuscita della sintesi e la stabilità meccanica raggiunta. La differenza nei tempi di reticolazione riflette le diverse reattività dei sistemi impiegati.

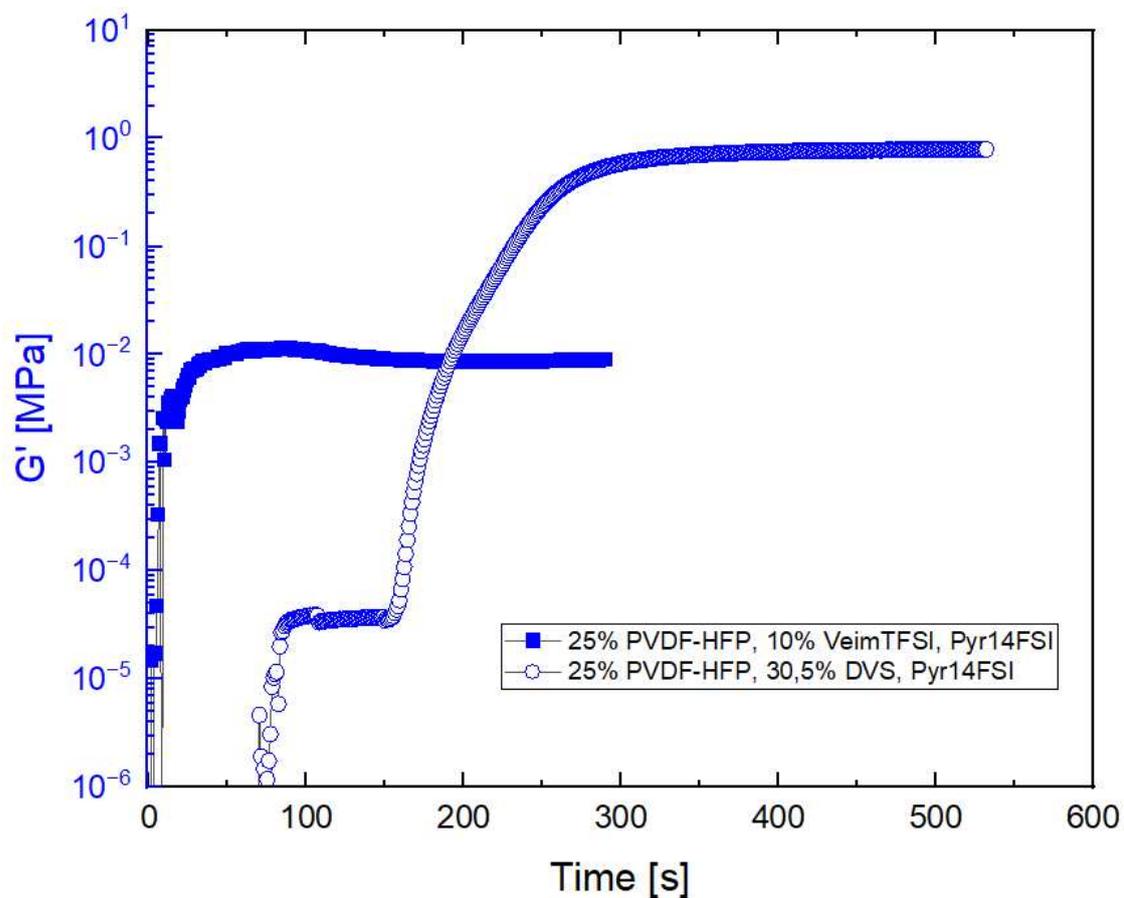


Figura 44 - Analisi di foto-reologia su Formulazione 6 (cerchi) e Formulazione 7 (quadrati).

5. *Conclusioni*

Il presente lavoro di tesi sperimentale si è focalizzato sullo sviluppo di elettroliti polimerici innovativi a base di PVDF-HFP e liquidi ionici per batterie al litio metallico allo stato solido e relativo miglioramento della stabilità interfacciale e della ritenzione di fase liquida tramite trattamenti di fotoreticolazione tramite luce ultravioletta. L'obiettivo era ottenere materiali in grado di combinare buona conducibilità ionica, stabilità meccanica e compatibilità chimica all'interfaccia con l'anodo in litio metallico, superando alcune delle principali limitazioni associate agli elettroliti tradizionali, come da scopo principale del progetto europeo SOLVE (<https://www.solveproject.eu>) nell'ambito del quale si inquadra la presente ricerca.

Nel corso dell'attività sperimentale sono state formulate e testate diverse combinazioni, studiando gli effetti di due additivi specifici, il VeimTFSI e il DVS, con la funzione di promuovere la reticolazione foto-indotta e migliorare la stabilità meccanica dell'elettrolita solido. Nonostante non tutte le formulazioni abbiano reticolato con successo, la loro aggiunta nella matrice polimerica ha mostrato effetti positivi sia dal punto di vista meccanico che elettrochimico. Le membrane realizzate con questi componenti, infatti, hanno evidenziato valori inferiori di impedenza rispetto a quelle prive di VeimTFSI e DVS, nonché un comportamento più stabile nei test di plating e stripping, a conferma di una migliore compatibilità all'interfaccia con il litio metallico e, nel caso delle membrane reticolate efficacemente, di una maggiore stabilità strutturale del reticolo polimerico. I dati ottenuti tramite analisi foto-reologica hanno inoltre confermato l'effettiva formazione di un reticolo polimerico, suggerendo che la reticolazione UV sia effettivamente avvenuta in modo efficiente quando aggiunto il DVS in quantità opportune. Per quanto riguarda la conducibilità ionica, tutte le membrane testate hanno mostrato un comportamento termicamente attivato, con valori crescenti al crescere della temperatura. Nonostante le buone prestazioni ottenute a 70 °C, la conducibilità ionica a temperatura ambiente risulta ancora leggermente inferiore ai valori richiesti per applicazioni pratiche.

Anche e soprattutto vista la novità della tematica di ricerca e relative difficoltà ad essa associate, non sono mancate criticità. In particolare, è stato osservato il fenomeno del leakage (fuoriuscita della componente liquida, in particolare liquido ionico, non completamente trattenuta nella matrice) in alcune formulazioni a seguito dei test elettrochimici, soprattutto in quelle con una percentuale relativamente bassa di PVDF-HFP. Questo fenomeno suggerisce come la sola presenza di DVS non sia sufficiente a garantire una perfetta stabilità meccanica e ritenzione della quantità di fase liquida, soprattutto in condizioni di compressione o di lunga permanenza in cella. A tal riguardo, è da considerarsi che un aumento della frazione polimerica potrebbe contribuire a

ridurre la perdita di liquido, ma al prezzo di una minore conducibilità ionica. Occorre aggiungere che la variazione della pressione durante la fase di pressatura non ha prodotto effetti rilevanti sulla ritenzione della fase liquida o sulla conducibilità, indicando che saranno necessarie strategie alternative per affrontare questa problematica. Per il proseguimento dello studio in oggetto, occorrerà validare la reale applicabilità delle membrane prodotte, in particolare quelle reticolate a più elevate prestazioni, testandole in celle elettrochimiche allo stato solido su scala da laboratorio con catodi di vari natura, in particolare catodi ad alta energia.

Nel complesso, questo lavoro ha permesso di dimostrare che l'approccio basato sulla reticolazione UV di nuove tipologie di membrane a base PVDF-HFP, in combinazione con l'impiego di liquidi ionici e sali di litio compatibili, rappresenta una strada promettente per la realizzazione di elettroliti solidi stabili meccanicamente ed efficienti dal punto di vista delle prestazioni elettrochimiche. I risultati iniziali qui ottenuti forniscono una base solida per future ottimizzazioni dei sistemi, sia in termini di composizione che di processi di fabbricazione, aprendo la strada allo sviluppo di elettroliti polimerici sempre più performanti e stabili per applicazioni in batterie al litio metallico di nuova generazione.

6. Lista dei simboli

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
A	Area della membrana o dell'elettrodo	cm ²
B	Parametro empirico	-
k	Costante di Boltzmann	J/K
l	Spessore della membrana	cm
ρ	Resistenza elettrica (bulk)	Ω
σ	Conducibilità elettrica	S/cm
Z	Impedenza complessa a una data frequenza	Ω
V	Tensione applicata (in funzione della frequenza)	V
I	Corrente misurata (in funzione della frequenza)	A
Ω	Simbolo dell'ohm (unità di resistenza e impedenza)	Ω
Λ	Conducibilità molare	S·cm ² /mol (se applicabile)
$\tau\alpha$	Tempo di rilassamento segmentale del polimero	s
T	Temperatura	K
T _g	Temperatura di transizione vetrosa	°C oppure K
SOC	Stato di carica (State of Charge)	%

Lista dei simboli

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
Qavailable	Carica disponibile nella batteria	Ah
Qrated	Carica nominale della batteria	Ah
C-rate	Tasso di carica/scarica	1/h

7. Riferimenti bibliografici

1. Warner, J. T. *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design*. (2024).
2. Zhang, R. *et al.* Dead lithium formation in lithium metal batteries: A phase field model. *Journal of Energy Chemistry* 71, 29–35 (2022).
3. Ding, J. F. *et al.* Review on lithium metal anodes towards high energy density batteries. *Green Energy and Environment* vol. 8 1509–1530 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.08.002> (2023).
4. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* vol. 19 109–123 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009> (2016).
5. Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. in *Materials for Sustainable Energy* 171–179 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010). doi:10.1142/9789814317665_0024.
6. Vandenbrande, W. *Design of Experiments for Dummies*. <https://www.researchgate.net/publication/296026895>.
7. Jie, J. *et al.* High-performance PVDF-HFP based gel polymer electrolyte with a safe solvent in Li metal polymer battery. *Journal of Energy Chemistry* 49, 80–88 (2020).
8. Bini, M., Capsoni, D., Ferrari, S., Quartarone, E. & Mustarelli, P. Rechargeable lithium batteries: Key scientific and technological challenges. in *Rechargeable Lithium Batteries: From Fundamentals to Applications* 1–17 (Elsevier Inc., 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-090-3.00001-8.
9. Al-Salih, H., Khan, H. A., Baranova, E. A. & Abu-Lebdeh, Y. Back to the future: towards the realization of lithium metal batteries using liquid and solid electrolytes. *Frontiers in Energy Research* vol. 11 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1325316> (2023).
10. Larcher, D. & Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry* vol. 7 19–29 Preprint at <https://doi.org/10.1038/nchem.2085> (2015).
11. Chen, R., Li, Q., Yu, X., Chen, L. & Li, H. Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces. *Chemical Reviews* vol. 120 6820–6877 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00268> (2020).

12. Manthiram, A., Yu, X. & Wang, S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials* vol. 2 Preprint at <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103> (2017).
13. Bocharova, V. & Sokolov, A. P. Perspectives for Polymer Electrolytes: A View from Fundamentals of Ionic Conductivity. *Macromolecules* vol. 53 4141–4157 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02742> (2020).
14. Mauger, A., Armand, M., Julien, C. M. & Zaghbi, K. Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* vol. 353 333–342 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.018> (2017).
15. Chen, G., Zhang, F., Zhou, Z., Li, J. & Tang, Y. A Flexible Dual-Ion Battery Based on PVDF-HFP-Modified Gel Polymer Electrolyte with Excellent Cycling Performance and Superior Rate Capability. *Adv Energy Mater* 8, (2018).
16. Li, J. *et al.* Recent applications of ionic liquids in quasi-solid-state lithium metal batteries. *Green Chemical Engineering* vol. 2 253–265 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.03.001> (2021).
17. Palaniyandy, N. A. K. P. , N. B. *Solid State Batteries: Design, Challenges and Market Demands (Advances in Material Research and Technology)*. (Springer, 2022).
18. P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, (1954).
19. Cheng, X. B., Zhang, R., Zhao, C. Z. & Zhang, Q. Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chemical Reviews* vol. 117 10403–10473 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115> (2017).
20. Xu, W. *et al.* Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy and Environmental Science* vol. 7 513–537 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c3ee40795k> (2014).
21. Woo, M. H. *et al.* Enhanced stability and dendrite suppression in lithium metal batteries via PVDF–HFP-based composite protective layers. *Electrochim Acta* 530, (2025).
22. Pokharel, J. *et al.* Manipulating the diffusion energy barrier at the lithium metal electrolyte interface for dendrite-free long-life batteries. *Nat Commun* 15, (2024).
23. Peled, E. & Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *J Electrochem Soc* 164, A1703–A1719 (2017).
24. *Battery Technologies*. (Wiley, 2022). doi:10.1002/9783527830053.

25. Kesler, S. E. *et al.* Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews* vol. 48 55–69 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006> (2012).
26. Pratesi, Giovanni. *Il Museo Di Storia Naturale Dell'Università Degli Studi Di Firenze. Le Collezioni Mineralogiche e Litologiche | the Museum of Natural History of the University of Florence. the Mineralogical and Lithological Collections.* (Firenze University Press, 2018).
27. Golden, M. New technology extracts lithium from brines inexpensively and sustainably [online]. Disponibile su: <https://news.stanford.edu/stories/2024/08/new-technology-extracts-lithium-from-brines-inexpensively-and-sustainably>. *Stanford Report* (2024).
28. LiFT – Lithium for Future Technology [online]. Disponibile su: <https://lithiumfuture.org/map.html>.
29. Héder, M. *From NASA to EU: The Evolution of the TRL Scale in Public Sector Innovation. The Innovation Journal: The Public Sector Innovation Journal* vol. 22.
30. Gao, Z. *et al.* Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Advanced Materials* 30, (2018).
31. Wang, L. *et al.* Fundamentals of Electrolytes for Solid-State Batteries: Challenges and Perspectives. *Front Mater* 7, (2020).
32. Darjazi, H. *et al.* Electrolytes for Sodium Ion Batteries: The Current Transition from Liquid to Solid and Hybrid systems. *Advanced Materials* vol. 36 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.202313572> (2024).
33. Li, M., Yang, S. & Li, B. Advances in electrolyte–anode interface engineering of solid-state lithium metal batteries. *Interdisciplinary Materials* (2024) doi:10.1002/idm2.12202.
34. Zhou, D., Shanmukaraj, D., Tkacheva, A., Armand, M. & Wang, G. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. *Chem* 5, 2326–2352 (2019).
35. Duan, H. *et al.* Extended Electrochemical Window of Solid Electrolytes via Heterogeneous Multilayered Structure for High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Advanced Materials* 31, (2019).

36. Huo, H. *et al.* Rational Design of Hierarchical “Ceramic-in-Polymer” and “Polymer-in-Ceramic” Electrolytes for Dendrite-Free Solid-State Batteries. *Adv Energy Mater* 9, (2019).
37. Banca dati Scopus [online]. Disponibile su: Scopus.com.
38. Chen, X. *et al.* Air-stable inorganic solid-state electrolytes for high energy density lithium batteries: Challenges, strategies, and prospects. *InfoMat* 4, (2022).
39. Sugihara, N. *et al.* Ion-Conductive and Elastic Slide-Ring Gel Li Electrolytes Swollen with Ionic Liquid. *Electrochim Acta* 229, 166–172 (2017).
40. Shalu, Chaurasia, S. K., Singh, R. K. & Chandra, S. Thermal Stability, Complexing Behavior, and Ionic Transport of Polymeric Gel Membranes Based on Polymer PVdF-HFP and Ionic Liquid, [BMIM][BF₄]. *J Phys Chem B* 117, 897–906 (2013).
41. Luo, K. *et al.* Semi-interpenetrating gel polymer electrolyte based on PVDF-HFP for lithium ion batteries. *J Appl Polym Sci* 138, (2021).
42. European Climate, I. and E. E. A. (CINEA). *Grant Agreement Project 101147094 - SOLVE*. (2024).
43. Miao, R. *et al.* PVDF-HFP-based porous polymer electrolyte membranes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 184, 420–426 (2008).
44. Von Zamory, J., Bedu, M., Fantini, S., Passerini, S. & Paillard, E. Polymeric ionic liquid nanoparticles as binder for composite Li-ion electrodes. *J Power Sources* 240, 745–752 (2013).
45. Kunze, M., Jeong, S., Paillard, E., Winter, M. & Passerini, S. Melting behavior of pyrrolidinium-based ionic liquids and their binary mixtures. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 12364–12369 (2010).
46. Pylypenko, S. *et al.* *ECS Meeting Abstracts Phase Behavior and Electrochemical Characteristics of PYR13FSI and PYR14FSI Ionic Liquids The Role of Nitrogen Doping on Durability in the Pt-Ru/HOPG System Electrochemical and Physicochemical Properties of PYR14-FSI Based Electrolytes with LiFSI Metal-Oxide-Supported Ir-Decorated Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis*.
47. Grützmacher, H. *et al.* A Simple Straightforward Synthesis of Phenylphosphane and the Photoinitiator Bis(mesitoyl)phenylphosphane Oxide (IRGACURE 819). *Chimia (Aarau)* 62, 18 (2008).

48. Nam, K., Shimatsu, Y., Matsushima, R., Kimura, T. & Kishida, A. In-situ polymerization of PMMA inside decellularized dermis using UV photopolymerization. *Eur Polym J* 60, 163–171 (2014).
49. Choi, W. I. *et al.* Controlling Gas Generation of Li-Ion Battery through Divinyl Sulfone Electrolyte Additive. *Int J Mol Sci* 23, (2022).
50. MBRAUN [online]. Disponibile in: <https://www.mbraun.com/us/>.
51. THINKY ARE-250 Mixing and Degassing Machine, Conditioning Planetary Mixer [online]. Disponibile in: <https://www.intertronics.co.uk/product/thinky-are-250-mixing-degassing-planetary-mixer/>.
52. EL-CELL electrochemical test equipment [online]. Disponibile su: <https://www.el-cell.com/>.
53. Zhang, X. *et al.* SOC estimation of lithium-ion batteries using equivalent circuit model and Nyquist plots from EIS data: A machine learning approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 987, (2025).
54. Balducci, L. *et al.* Evaluation of Electronic-Ionic Transport Properties of a Mg/Zr-Modified LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode for Li-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 15, 55620–55632 (2023).
55. Anton Paar [online]. Disponibile su: <https://www.anton-paar.com/it-it/>.
56. *Application Leaflet Enhanced Performance Through Applied Innovation Brief Overview of Rheological Characteristics.*
57. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') for beginners [online]. Disponibile in: <https://www.rheologylab.com/videos/storage-and-loss-modulus-for-beginners/>.
58. Ruan, Z. *et al.* Incorporation of Poly(Ionic Liquid) with PVDF-HFP-Based Polymer Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Polymers (Basel)* 14, (2022).