



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali
per l'Industria 4.0
A.A. 2024/2025

**Studio e sviluppo
di formulazioni di elettroliti polimerici
ecosostenibili per batterie
al litio a stato solido**

Candidato: Recalcati Marco

Relatore: Prof. Gerbaldi Claudio
Co-relatore: Dr. Andrea Jouve

Ottobre 2025

Indice

Abstract.....	1
1.Introduzione	2
1.1 Sistemi di accumulo elettrochimico (batterie)	2
1.2 Elettroliti.....	16
1.3 Metodi di produzione.....	35
2. Materiali e metodi.....	41
2.1 Materiali	41
2.2 Strumentazione	41
2.3 Tecniche di caratterizzazione.....	43
2.4 Copolimeri PEO/PLA: sintesi, formulazione e preparazione	47
3. Risultati	50
3.1 Analisi elettrochimiche ed elettriche.....	50
3.2 Caratterizzazioni termiche.....	69
3.3 Caratterizzazioni chimico-fisiche.....	73
4. Conclusioni.....	78
Bibliografia	80
Lista delle abbreviazioni e dei simboli	90

Abstract

La crescente richiesta di accumulo di grandi quantità di energia ha spinto la ricerca verso lo sviluppo di sistemi ad alta efficienza energetica. Al contempo, la necessità di ridurre l'impiego di materiali di origine fossile ha favorito lo sviluppo di soluzioni a basso impatto ambientale. Attualmente, grande attenzione è rivolta allo sviluppo di batterie al litio e post litio, con numerosi studi di ricerca orientati a migliorarne l'efficienza e la sostenibilità. La sostenibilità ambientale delle batterie è influenzata in modo significativo dalla natura dell'elettrolita il quale rappresenta un elemento chiave anche per la sicurezza.

Inserendosi in questo contesto di crescente attenzione verso l'ecosostenibilità dei sistemi elettrochimici, il presente studio è incentrato sullo sviluppo e la caratterizzazione di formulazioni di elettroliti a stato solido che combinino le necessità ecologiche con le prestazioni della batteria. Nello specifico è stato sviluppato e caratterizzato un sistema che prevede l'impiego di un copolimero a blocchi di poli(etilene ossido) (PEO), noto industrialmente per le sue prestazioni in campo elettrochimico, e poli(acido lattico) (PLA), polimero di origine naturale e biodegradabile, studiato per valutarne il contributo del PLA alla stabilità meccanica ed elettrochimica del sistema. Il PLA è stato impiegato sia nelle sue due forme enantiomeriche (-L e -D), sia come stereocomplesso derivante dalla loro interazione.

Le combinazioni polimeriche sintetizzate sono state successivamente impiegate in una formulazione *solvent-free* in presenza di sale di litio (LiTFSI, 30% in peso), per conferire un'elevata conducibilità, e PEO ad alto peso molecolare (35% in peso), utilizzato per garantirne sia la lavorabilità che un maggiore trasporto ionico, al fine di ottenere elettroliti polimerici solidi (SPE) sotto forma di membrane *self-standing*. È stata quindi indagata l'influenza della tipologia di PLA impiegata sulle prestazioni elettrochimiche degli elettroliti. Inoltre, gli elettroliti preparati sono stati sottoposti a un processo post-sintesi: una fotoreticolazione mediante raggi UV in presenza di fotoiniziatore. Successivamente, è stata valutata la scalabilità del processo di formazione delle membrane mediante l'uso di un estrusore da banco (*solvent-free*), studiandone anche l'effetto sulle proprietà finali del materiale.

Gli elettroliti polimerici ottenuti sono stati caratterizzati con prove elettrochimiche a 70 °C di plating e stripping, ciclazione galvanostatica (GC), voltammetria lineare (LSV) e ciclica (CV), cronoamperometria (CA), conducibilità ionica (σ) e impedenza elettrochimica (EIS). Le membrane sono state inoltre sottoposte a caratterizzazioni termiche tramite *Calorimetria a Scansione Differenziale* (DSC) e *Analisi Termogravimetrica* (TGA), e a caratterizzazioni chimico-fisiche mediante *Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare* (NMR), *Cromatografia a Permeazione di gel* (GPC), *Spettroscopia Infrarossa a Riflettanza totale attenuata* (ATR) e *Diffrazione di Raggi-X* (XRD). Infine, è stato condotto un test galvanostatico di carica e scarica a temperatura ambiente sfruttando l'impiego di un trasportatore ionico imbibito (*swelling*) nella membrana ottenuta per estrusione. Gli esperimenti di caratterizzazione evidenziano proprietà elettrochimiche incoraggianti, con risultati particolarmente promettenti per le membrane fotoreticolate contenenti lo stereocomplesso di PLA.

Per concludere, è stato quindi possibile dimostrare che l'integrazione del PLA e del suo stereocomplesso non solo trae vantaggio dall'adozione di materiali sostenibili, ma porta anche a un miglioramento delle prestazioni elettrochimiche dei sistemi, permettendo la preparazione di sistemi elettrochimici interamente allo stato solido con elevata stabilità elettrochimica a lungo termine.

1. Introduzione

1.1 Sistemi di accumulo elettrochimico (batterie)

Il crescente bisogno di ridurre l'impatto ambientale dei veicoli e gli elevati volumi produttivi di dispositivi elettronici portatili con sempre maggiori prestazioni, portano alla necessità di sviluppare sistemi di conversione e accumulo dell'energia che siano efficienti, durevoli, leggeri e sostenibili dal punto di vista ambientale. Le batterie sono i dispositivi che maggiormente rispondono a tali requisiti, in particolare le batterie a ioni di litio che negli ultimi decenni hanno conquistato la leadership del mercato. Si definiscono batterie i dispositivi che consentono di convertire l'energia chimica in energia elettrica tramite reazioni di ossido-riduzione.

Il cuore della batteria è la cella elettrochimica formata dai seguenti componenti principali, come mostrato in *Figura 1*:

- Un elettrodo positivo;
- Un elettrodo negativo;
- Un elettrolita interposto agli elettrodi;
- Un separatore elettronico;
- Due collettori di corrente posti sugli elettrodi;
- Una struttura di contenimento

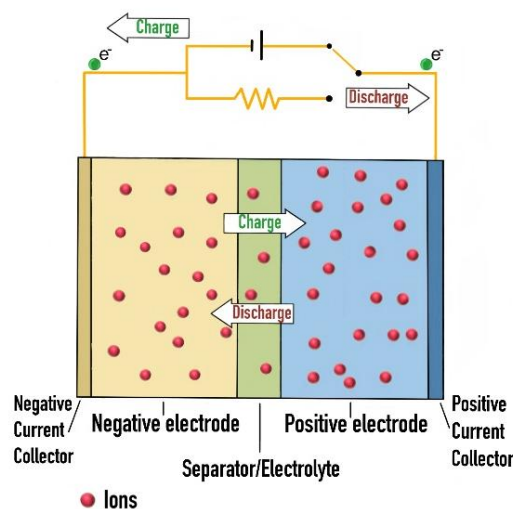


Figura 1: Cella elettrochimica di una batteria a ioni di litio. Modificato a partire da [1].

Per convenzione, gli elettrodi positivi e negativi vengono denominati rispettivamente catodo e anodo in base alla funzione elettrochimica che svolgono nel processo di carica, ovvero rispettivamente riduzione e ossidazione dei rispettivi materiali attivi.

Batterie secondarie

Vengono definite batterie primarie quelle che non sono ricaricabili dopo l'utilizzo, mentre batterie secondarie quelle che possono essere ricaricate. Benché le batterie primarie siano più economiche e posseggano una maggior densità di energia a parità di dimensione/peso, non sono sostenibili per applicazioni a maggior efficienza energetica e con elevato tempo di vita, oltre ad avere un impatto ambientale molto maggiore [2].

Grandezze caratteristiche

Le grandezze caratteristiche di una batteria secondaria sono: il voltaggio di circuito aperto e il voltaggio di cella, il sovrapotenziale, la capacità teorica specifica, l'efficienza coulombica, la capacità irreversibile, la densità di energia e corrente, il *C rate* e lo stato di carica. Queste grandezze sono definite come segue [2].

- Il voltaggio di cella in assenza di carico è teoricamente pari al voltaggio di circuito aperto (*Open Circuit Voltage*, OCV), corrispondente alla massima differenza di potenziale registrata tra i due morsetti di un generatore elettrico quando non è collegato ad alcun carico, quindi in assenza di corrente applicata; esso è definito come la differenza tra i potenziali elettrochimici del catodo e dell'anodo, espressi in volt, corrispondenti rispettivamente ai processi di riduzione e di ossidazione.

In condizioni operative tuttavia devono essere considerati anche gli effetti di polarizzazione e di dispersione, secondo la seguente formula (Eq. 1):

$$V_{cell} = OCV - \eta_{conc} - \eta_{act} - \eta_{iR} \quad (Eq. 1)$$

Dove:

OCV è il voltaggio di circuito aperto teorico;

η_{conc} è la polarizzazione dovuta alla variazione di concentrazione delle specie cariche all'interfaccia;

η_{act} è la polarizzazione attiva dovuta alle reazioni interfacciali;

η_{iR} è la caduta di potenziale dovuta alle resistenze interne.

Siccome i valori di potenziali di cella operativi sono generalmente compresi tra 1 e 4 V, risulta necessario l'utilizzo di pacchi batterie contenenti più celle per raggiungere i voltaggi operativi dei dispositivi (12-24 V).

- Il sovrapotenziale (o *overpotential*) di una batteria corrisponde al voltaggio misurato rispetto al valore teorico di OCV ed è definito come (Eq. 2):

$$OP = |OCV - V| \quad (Eq. 2)$$

Dove:

OP è l'*overpotential* (V);

OCV è il voltaggio di circuito aperto (V);

V è il potenziale misurato (V).

Si tratta di una forma di polarizzazione che si manifesta come una perdita di energia (spesso sotto forma di calore) e diminuisce l'efficienza della cella, riducendo l'energia elettrica erogata o aumentando quella da fornire. La sovrapotenziale è la somma di diverse componenti, tra cui quella di attivazione, la sovrapotenziale di concentrazione e quella ohmica.

- La capacità specifica teorica, ovvero la quantità di carica accumulata per unità di massa, è definita come (Eq. 3):

$$Q_{th} = \frac{nF \cdot 1000}{M \cdot 3600} \quad (Eq. 3)$$

Dove:

Q_{th} è la capacità teorica espressa in mAh/g;

n è la valenza degli ioni (1 per il Li^+);

F è la costante di Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$);

M è la massa molecolare del materiale, espressa in g/mol;

I fattori 1000 e 3600 derivano dalla conversione delle unità: 1000 per passare da Ah a mAh, e 3600 per convertire i Coulomb in Ah ($1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$).

- L'efficienza coulombica rappresenta un indice della reversibilità dei processi elettrochimici e costituisce un parametro fondamentale per stimare il tempo di vita della batteria; essa è definita come (Eq. 4):

$$CE = \frac{Q_{dis}}{Q_{ch}} \cdot 100 \quad (Eq. 4)$$

Dove:

CE è l'efficienza coulombica espressa in percentuale;

Q_{dis} è la capacità di scarica in mAh/g;

Q_{ch} è la capacità di carica in mAh/g.

- La capacità irreversibile è la quantità di carica che viene persa tra il processo di carica e di scarica ed è data da (Eq. 5):

$$IC = Q_{ch} - Q_{dis} \quad (Eq. 5)$$

Dove:

IC è la capacità irreversibile, espressa in mAh/g;

Q_{ch} e Q_{dis} sono rispettivamente le capacità di carica e scarica, espresse in mAh/g.

Se si sommano le capacità irreversibili di tutti i cicli, si ottiene la capacità irreversibile cumulativa (CIC) che è un indice della resistenza del materiale ai cicli di carica e scarica completa della cella.

- La densità di energia (gravimetrica) specifica è pari all'energia che la batteria può accumulare per unità di massa ed è definita come (Eq. 6):

$$SE = \frac{Q \cdot V}{m} \quad (Eq. 6)$$

Dove:

SE è la densità specifica, espressa in Wh/kg;

Q è la capacità specifica espressa in mAh/g;

V è il potenziale della cella espresso in V;

m è la massa della batteria espressa in kg.

- La densità di energia volumetrica specifica è pari all'energia che la batteria può accumulare per unità di volume ed è definita come (Eq. 7) [3]:

$$VE = \frac{Q \cdot V}{Vol} \quad (Eq. 7)$$

Dove:

VE è la densità volumetrica specifica, espressa in Wh/L;

Q è la capacità specifica espressa in mAh/g;

V è il potenziale della cella espresso in V;

Vol è il volume della batteria espressa in L.

- La densità di corrente è definita come la corrente normalizzata rispetto all'area dell'elettrodo; tale parametro consente di confrontare i dati ottenuti da celle elettrochimiche di diversa dimensione. Essa è espressa come (Eq. 8):

$$J = \frac{I}{A} \quad (Eq. 8)$$

Dove:

J è la densità di corrente, espressa generalmente in mA/cm² o μA/cm²;

I è la corrente, espressa in ampere (A) o suoi multipli;

A è l'area effettiva degli elettrodi, espressa in cm².

- Il tasso C o velocità C (*C rate*) è definito come la corrente necessaria per caricare o scaricare la batteria in un certo numero di ore, ad esempio C/10 corrisponde ad un ciclo di carica o scarica di 10 ore. In pratica, è un indice della velocità di carica o scarica di una batteria, indicata come un multiplo della sua capacità nominale (espressa in Ampere-ora o Ah). Il *C rate* viene descritto tramite la seguente formula (Eq. 9):

$$C_{rate} = \frac{Am \cdot Q}{x} \quad (Eq. 9)$$

Dove:

C_{rate} viene espresso in mA;

Am è la massa di materia attiva, espressa in g;

Q è la capacità teorica del catodo, espressa in mAh/g;

x è il numero di ore per ogni ciclo.

- Lo stato di carica è una misura dello stato operativo della batteria ed è definito come (Eq. 10):

$$SOC = \frac{Q}{Q_{charged}} \cdot 100 \quad (Eq. 10)$$

Dove:

SOC è lo stato di carica espresso in percentuale;

Q è la capacità dell'istante considerato;

$Q_{charged}$ è la capacità della batteria carica, pari alla capacità teorica.

Classificazione delle batterie secondarie

Le batterie secondarie possono essere classificate in base alle loro caratteristiche elettrochimiche e ai materiali che le costituiscono. Le principali tipologie sono: Piombo-acido (Pb-acid), Nichel-Cadmio (Ni-Cd), Nichel-Metallo idruro (Ni-MH), Litio ione e Litio metallico (Li-ion, LIB e Li-metal, LMB).

Le caratteristiche distintive di queste batterie possono essere facilmente visualizzate tramite il cosiddetto plot di Ragone, riportato in *Figura 2*, in cui è riportata la densità di energia volumetrica in funzione della densità di energia gravimetrica.

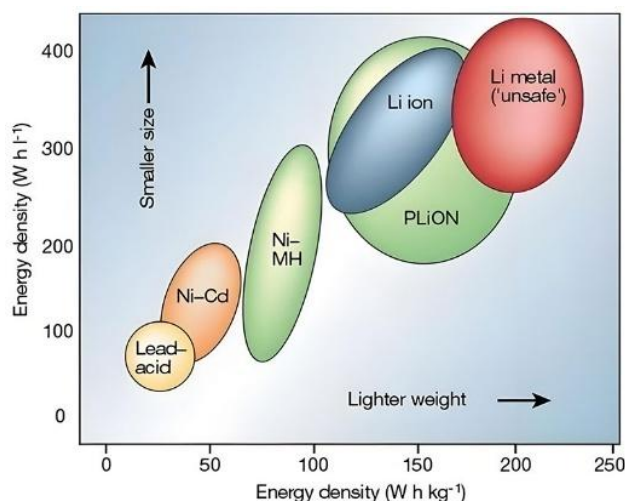


Figura 2: Plot di Ragone di confronto tra le caratteristiche delle tipologie di batterie [4].

Le batterie **piombo-acido** (Pb-acid) rappresentano la prima tipologia di batterie secondarie, inventate da Gaston Planté nel 1859. Queste batterie sono costituite da elettrodi di piombo tra cui è inserito un elettrolita liquido di acido solforico diluito, con un conseguente voltaggio di cella di circa 2.2 V. Le batterie piombo-acido sono state ampiamente utilizzate in ambito automobilistico e per l'accumulo di energia su scala di rete per la loro elevata capacità (10-40 MWh per pacco batteria), affidabilità (>1000-2000 cicli), maturità tecnologica, tempo di vita (5-15 anni), basso costo e buona riciclabilità. Le batterie al piombo-acido si dividono principalmente in due tipologie: quelle tradizionali con elettrolita liquido tra gli elettrodi (*flooded*) e quelle a celle spiralate, in cui l'elettrolita viene trattenuto all'interno di un separatore in fibra di vetro posto tra gli elettrodi avvolti a spirale. L'utilizzo di queste ultime batterie permette di ridurre la manutenzione e il rischio di sversamento dell'elettrolita e diminuire il tempo di ricarica; tuttavia con questo metodo si ottengono costi di produzione più elevati e minori capacità di scarica [5]. Gli svantaggi delle batterie piombo-acido risiedono nella bassa densità di energia, nell'elevata velocità di autoscarica (2-5% della carica/mese), negli elevati tempi di carica, nell'elevato peso (correlato ad una minor densità di energia) e nell'impatto ambientale dei materiali utilizzati, oltre che nello sviluppo di acqua dalla reazione di formazione del solfato di piombo dall'ossido di piombo [6], [7].

Le batterie **niche-cadmio** (Ni-Cd) sono composte da un elettrodo positivo di ossido di idrossido di nichel (NiO(OH)), un elettrodo negativo di cadmio e una soluzione acquosa concentrata di idrossido di potassio (KOH) come elettrolita. Questa tipologia di batterie viene impiegata in applicazioni sia stazionarie (come le lampade di emergenza) che mobili (come l'aeronautica) per l'elevato range di temperatura di utilizzo (da $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'efficienza dei cicli di carica scarica e le densità di energia superiori alle batterie piombo-acido, l'ottima affidabilità (>3500 cicli) [8], la costanza dei voltaggi di scarica anche ad elevate velocità e la scarsa necessità di manutenzione [9]. Gli svantaggi di queste batterie sono l'elevata velocità di autoscarica (circa 1% della carica/giorno a 20°C), il ridotto potenziale di cella (1.2 V), l'effetto memoria delle celle, ovvero la perdita di capacità dovuta alla variazione dimensionale dei grani e della struttura cristallina degli elettrodi [10], l'elevato costo dei materiali iniziali e la pericolosità legata al possibile rilascio nell'ambiente del cadmio e dell'elettrolita caustico [11]. Un ulteriore problema di queste batterie è lo sviluppo di ossigeno durante i cicli di carica con un conseguente aumento della pressione interna; questo fenomeno può essere controllato con la giusta quantità di elettrolita, che può favorire la diffusione dell'ossigeno verso l'anodo per creare acqua e ridurre così la pressione interna [8].

Le batterie **niche-metallo idruro** (NiMH) sono un'evoluzione delle batterie niche-cadmio, costituite da un elettrodo positivo di ossido di idrossido di nichel (NiO(OH)), un elettrodo negativo formato da una lega metallica idrogeno-assorbente capace di formare idruro di metallo e un elettrolita costituito da una soluzione acquosa concentrata di idrossido di potassio (KOH). Gli elettrodi negativi possono essere realizzati con leghe intermetalliche di nichel con terre rare o con altri metalli idrogeno-assorbenti. Le prime hanno struttura di tipo AB_5 e contengono lantanio, cerio, neodimio, praseodimio e ittrio, insieme a nichel drogato con cobalto, alluminio e zinco; queste leghe presentano una minore tendenza all'autoscarica e un costo inferiore. Le leghe del secondo tipo, con struttura AB_2 , sono invece costituite da titanio, vanadio o zirconio e nichel, e garantiscono una maggiore densità di energia. L'impiego di metallo-idruri consente di eliminare il cadmio dalle batterie, con una conseguente riduzione della tossicità complessiva dei materiali. [12]. Rispetto alle batterie NiCd, le batterie NiMH posseggono maggiori capacità di durata ciclica ad elevati valori di corrente, tolleranza di scarica, capacità di accumulo, densità di energia ed elevata velocità di carica [13]. Questi sistemi, inoltre, posseggono una inferiore suscettibilità all'effetto memoria ed elevati tempi di vita, a volte anche superiori alle batterie al litio [8]. Le batterie NiMH vengono impiegate in ambito mobile, nelle comuni batterie cilindriche AA e AAA, e in ambito stazionario, come ad esempio nei gruppi di continuità. Tuttavia, queste batterie presentano un costo molto elevato rispetto alle batterie piombo-acido, un'elevatissima tendenza all'autoscarica (dal 5 al 20% della capacità nelle prime 24 ore dopo la carica), scarsi range di temperatura ($<45^{\circ}\text{C}$), formazione di gas durante la carica e tendenza alla passivazione per lunghi tempi di accumulo.

Prestazioni più elevate sono raggiungibili tramite l'utilizzo delle attuali **batterie a ioni di litio** (LIB) o, in un futuro prossimo, con quelle al **litio metallico** (LMB), in cui lo ione trasportato tra i due elettrodi è Li^+ . Nello specifico, si definiscono LMB le batterie con anodo costituito da solo litio metallico e LIB quelle in cui all'anodo si usa un materiale ad intercalazione diverso dal litio. A livello commerciale, allo stato attuale le LIB dominano il mercato e trovano impiego principalmente nell'accumulo di energia per applicazioni mobili, grazie alle loro dimensioni ridotte e al peso contenuto, derivanti dall'elevata capacità volumetrica, gravimetrica e dalla loro alta densità di energia. Presentano inoltre elevata efficienza, un ampio intervallo di temperature di utilizzo (da $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$), stabilità operativa dovuta all'assenza di effetto memoria e una lunga durata di vita. Dal punto di vista produttivo, queste batterie possono essere facilmente realizzate su larga scala, mantenendo un costo relativamente basso (vedi 1.3 *Metodi Produttivi*) [14].

Come ulteriore vantaggio, le batterie a ioni di litio presentano potenziali di cella operativi nettamente superiori rispetto ad altre tipologie di batterie (*Figura 3*). A parità di energia immagazzinata, una tensione (V) operativa più elevata consente di ridurre il numero di celle necessarie per comporre un pacco batteria, con conseguente diminuzione del peso complessivo e miglioramento dell'efficienza energetica.

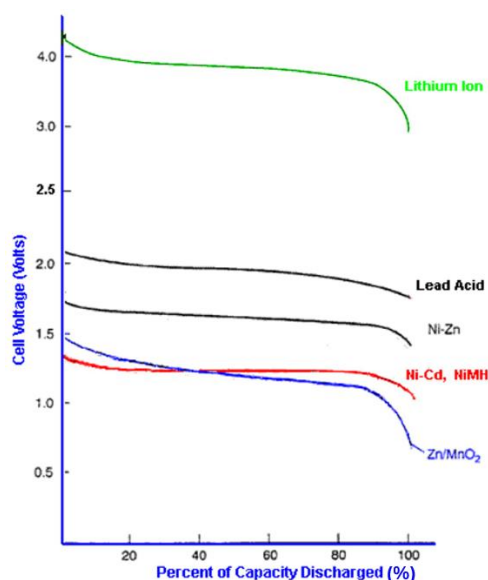


Figura 3: confronto tra i potenziali operativi delle diverse tipologie di batterie [15], [16].

I principali svantaggi di questa tipologia di batterie sono la fragilità meccanica, la scarsa tolleranza a scariche ad alta corrente e la bassa sicurezza intrinseca, vedasi il rischio di incendio, principalmente legato all'impiego di un elettrolita liquido organico ad elevata infiammabilità. Inoltre, i materiali che le compongono, in particolare cobalto, nichel e litio, risultano costosi a causa della loro scarsa abbondanza relativa, delle criticità legate alla provenienza geopolitica e alle condizioni di estrazione, che causano imprevedibilità della catena di approvvigionamento.

Materiali catodici

Nelle batterie al litio, il catodo è costituito da un elettrodo composito formato da materiale attivo, legante polimerico e additivo conduttore di elettroni. I materiali attivi catodici sono caratterizzati da elevati potenziali di riduzione rispetto alla coppia Li^+/Li^0 , ma presentano capacità specifiche generalmente inferiori rispetto ai materiali anodici. I materiali catodici sono generalmente detti

ad intercalazione in quanto, durante il processo di scarica, gli ioni litio vanno ad accumularsi tra gli strati del materiale (intercalazione); l'intercalazione garantisce la reversibilità del processo di carica e scarica. I materiali più utilizzati, anche in applicazioni commerciali, sono gli ossidi a strati (layered) come litio-cobalto ossido (LCO) e il litio-nichel-manganese-cobalto-ossido (NMC) ed il litio-ferro fosfato (LFP) [17].

- Il litio-cobalto ossido (LiCoO_2) è stato ampiamente utilizzato a partire dagli anni '90 per la produzione di batterie per applicazioni mobili. Le caratteristiche che rendono competitivo questo materiale sono l'ampio intervallo di voltaggi operativi (3-4.2 V), la sua capacità specifica (137 mAh/g) e l'elevata stabilità ai cicli di carica-scarica [18].

La reazione chimica coinvolta nel processo di carica è la seguente:



Durante questo processo, x ioni litio migrano dal catodo all'anodo, mentre x elettroni percorrono il circuito esterno. Una criticità di questo tipo di catodo risiede nel fatto che il grado di estrazione di Li^+ dal reticolo cristallino influisce direttamente sulla stabilità del materiale e, di conseguenza, sulla durata complessiva della batteria; infatti, i valori di x sono generalmente limitati a quantità inferiori a 0.5, soprattutto ad elevati voltaggi operativi, oltre i quali si ha degradazione del materiale con rottura dei legami Co-O che porta alla formazione di ossigeno, con conseguente limitazione del voltaggio operativo e possibili rischi per la sicurezza.

I principali svantaggi di questi materiali sono la rapida perdita di capacità ad elevato potenziale operativo, la scarsa stabilità termica, la dissoluzione del cobalto nell'elettrolita e la criticità legata all'impiego del cobalto stesso, che è responsabile dell'elevato costo e tossicità di questi catodi [18], [19].

- Il litio-nichel-manganese-cobalto-ossido (NMC, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ con $x + y + z = 1$) è stato sviluppato per migliorare le caratteristiche dei materiali di tipo LCO, aumentandone la stabilità e riducendo la quantità di cobalto utilizzata tramite l'introduzione di nichel e manganese, riducendo quindi la pericolosità e attenuando le criticità generale del materiale. Inoltre questi materiali garantiscono rispettivamente aumento della densità di energia e dell'efficienza (nicel) e aumento della sicurezza e stabilità della cella (manganese) [20]. I catodi di tipo NMC hanno generalmente elevati valori di potenziale operativo (fino a 4.2 V vs Li^+/Li^0), e di densità di energia e di potenza. Il materiale può essere ottenuto con diversi rapporti percentuali di nichel, manganese e cobalto; tuttavia un eccesso di nichel comporta perdita di capacità complessiva e ridotta stabilità termica [21]. I rapporti più comuni in ambito commerciale sono 33% di ognuno (NMC 111), 50:30:20% (NMC 532), 60-20-20% (NMC 622), mentre la formulazione NMC 811 è ancora a livello di validazione in laboratorio. I catodi di tipo NMC 111 possiedono capacità teorica di circa 200 mAh/g, intervallo operativo tra 2.5 e 4.6 V ed elevata stabilità nei cicli di carica-scarica [22]. Aumentando la percentuale di Ni nella formulazione, si ottiene maggiore capacità specifica effettiva ($> 185 \text{ Ah/kg}$ a 0.1 C), densità di energia e durata dei cicli di carica-scarica rispetto all'NMC 111 [23]. Inoltre, quando usato in celle con elettrodo di litio esibiscono capacità fino a 190-200 mAh/g con soglia di potenziale di 4.3 V, risultando promettenti come catodi per batterie con litio metallico [24].

- Il litio-ferro-fosfato (LiFePO_4) è un materiale con struttura di tipo olivinic che presenta canali di diffusione unidimensionali per il trasporto/accumulo degli ioni litio. Il materiale risulta economico, stabile per lunghi tempi e molto sicuro; inoltre esibisce una capacità specifica pratica pari a 160 mAh/g molto vicina al valore teorico (170 mAh/g), un'ottima resistenza alla carica veloce e un'elevata stabilità termica [25], [26].

Durante il processo di carica si ha trasferimento degli ioni litio dal materiale all'anodo con conseguente variazione di fase, *Figura 4*, secondo la seguente reazione:

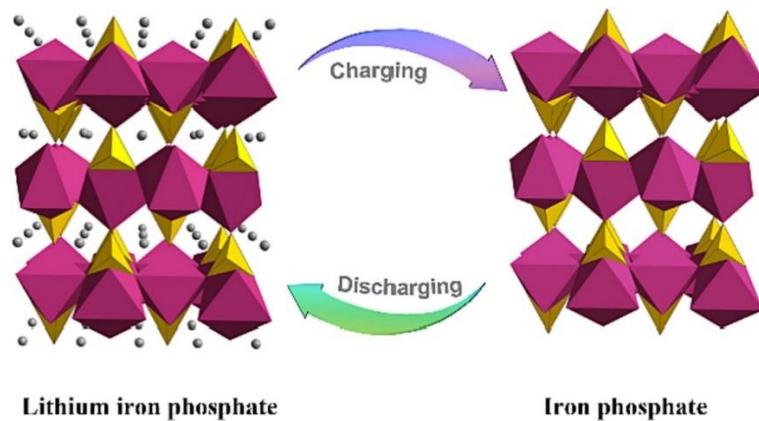


Figura 4: variazione di fase in un catodo LFP causato dalla migrazione degli ioni litio [27].

La variazione di fase durante la carica/scarica delle particelle di LFP garantisce un esteso plateau ad un voltaggio operativo praticamente costante in un ampio range di capacità. Tuttavia il processo di variazione di fase genera stress interni che possono causare degradazione del materiale coi cicli. Questi possono essere ridotti tramite variazione della morfologia delle particelle, riduzione della loro taglia a dimensioni nanometriche e utilizzo di rivestimenti (*coating*) specifici, ad esempio carboniosi o polimerici [28]. I limiti di questa categoria di materiali sono la scarsa conducibilità elettronica, i ridotti voltaggi operativi (3.45 V vs Li^+/Li^0) e la perdita di stabilità con l'utilizzo delle nanoparticelle.

Materiali anodici

I materiali anodici posseggono bassi potenziali di riduzione rispetto a Li^+/Li^0 ed elevati valori di capacità specifica e vengono generalmente suddivisi in: materiali ad intercalazione, a conversione e ad alligazione. Tra i materiali ad intercalazione più studiati e utilizzati figurano la grafite, gli *hard carbon*, il biossido di titanio (TiO_2) e il titanato di litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO).

- La grafite presenta una struttura ordinata a strati, ottimale per l'intercalazione degli ioni litio, mentre i cosiddetti *hard carbons* presentano una struttura fortemente amorfa, offrono una maggiore capacità. Tuttavia, questi ultimi presentano una bassa efficienza coulombica iniziale e caratteristiche strutturali meno uniformi rispetto alla grafite, con conseguente maggiore variabilità prestazionale. La grafite ha una capacità teorica di 372 mAh/g, voltaggio di circa 0.1 V vs Li^+/Li^0 ed elevata conducibilità elettronica, ma scarsa diffusività degli ioni litio tra i piani. Inoltre, durante l'intercalazione si ha un cambiamento strutturale della disposizione dei piani grafenici che comporta una variazione del potenziale effettivo, come mostrato in *Figura 5*.

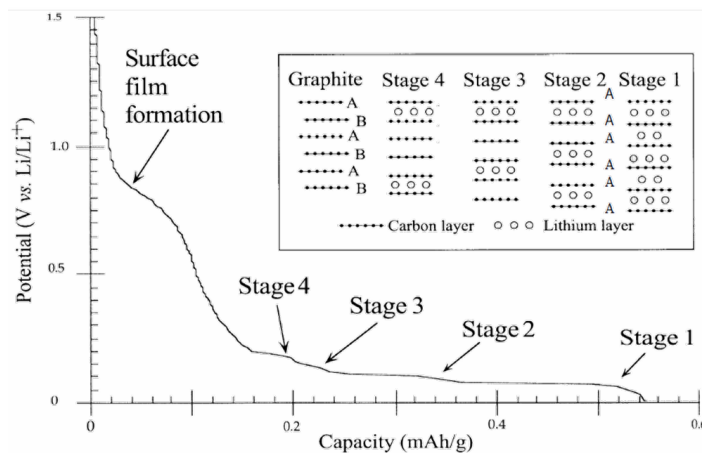


Figura 5: Profilo potenziale-capacità della grafite durante l'intercalazione degli ioni Li^+ , con indicazione delle diverse fasi (Stage 4 $\rightarrow$ Stage 1) e relativa evoluzione strutturale del materiale [29].

Il problema principale della grafite, sintetizzata con purezza adatta all'uso in batterie, è la sua classificazione come *Materie Prime Critiche* (Critical Raw Material, CRM) a causa della sua scarsità ed elevato impatto ambientale di produzione e di estrazione.

- Gli *hard carbons* consentono di migliorare la stabilità strutturale dell'elettrodo grazie ad una maggior spaziatura tra i piani; questo permette di ridurre le variazioni di volume dovute all'intercalazione degli ioni e quindi di aumentare il tempo di vita della batteria [30]. Questi materiali risultano comunque interessanti per l'elevata stabilità meccanica e termica, l'elevata abbondanza e disponibilità di fonti di approvvigionamento e la discreta sostenibilità ambientale.

L'utilizzo di questi materiali risulta molto promettente soprattutto per le più recenti tipologie di batterie, in corso di sviluppo, come quelle a ioni di sodio o potassio, che presentano ioni con dimensioni maggiori. I limiti degli *hard carbon* sono la scarsa reversibilità dei processi elettrochimici, la bassa efficienza volumetrica e le difficoltà nella scalabilità dei processi [31].

- I materiali anodici a base di titanio consentono la produzione di batterie a sicurezza più elevata, con migliore stabilità termodinamica, ampi intervalli di temperatura operativa, maggiore conducibilità ionica e una minore capacità irreversibile rispetto ai materiali a base grafite e carboni in generale; inoltre, gli ossidi di titanio sono leggeri e possiedono una struttura molto stabile e resistente, garantendo un inserimento e rimozione degli ioni litio nella/dalla struttura altamente reversibile [32]. Tuttavia, questi materiali presentano più bassi potenziali operativi e quindi una minore densità di energia. Le due principali tipologie di materiali a base titanio sono il biossido di titanio (TiO_2) e il titanato di litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO). Il TiO_2 viene impiegato principalmente sotto forma di nanoparticelle supportate su matrici carboniose per aumentarne le prestazioni, specialmente in termini di efficienza coulombica, con un marcato miglioramento nel caso della fase anatasio, una delle forme cristalline del biossido di titanio caratterizzata da struttura tetragonale e canali più favorevoli alla diffusione degli ioni Li^+ , che garantiscono una migliore reversibilità e capacità specifica rispetto ad altre fasi del TiO_2 [33]. LTO viene impiegato per la sua struttura rigida a canali che riduce gli stress interni e le variazioni volumetriche

durante la litiazione, aumentando la capacità di durata ciclica della cella. L'elevata stabilità chimica dei materiali di tipo LTO garantisce l'assenza di degradazione dell'elettrolita. Il materiale presenta una capacità di circa 250 mAh/g che rimane pressoché costante durante i cicli di carica e scarica [34]. Un ulteriore punto di forza di questi anodi è la tolleranza a elevati C-rate ($\approx 10C$), caratteristica che li rende idonei all'impiego in batterie a ricarica ultrarapida [32]. Tuttavia i risultanti dispositivi presentano scarsa densità di energia se comparato con quelle assemblate con anodi a base carbone.

- I materiali anodici a conversione operano tramite la riduzione del composto iniziale a metallo durante la carica e il successivo ritorno alla fase ossidica nella scarica, con formazione di nanoparticelle metalliche disperse all'interno della matrice ossidica, come illustrato in *Figura 6*.

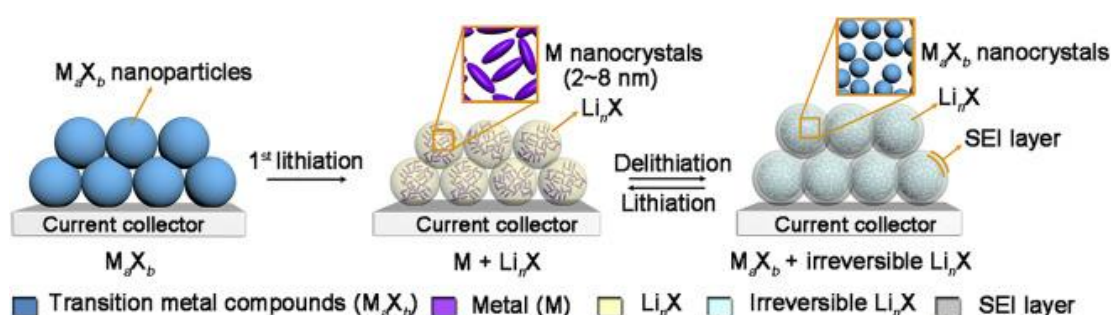


Figura 6: meccanismo di funzionamento degli anodi a conversione [35].

Questi materiali permettono di raggiungere alti valori di capacità (fino ad oltre 2000 mAh/g) e bassi valori di tensione operativa (0.5 V vs Li^+/Li^0) a seguito della completa riduzione del materiale attivo durante l'esercizio, ottenendo quindi elevati valori di densità energia immagazzinata. I principali svantaggi di questa tipologia di anodi sono la bassa efficienza e l'elevata perdita di capacità coi cicli, dovute alla limitata reversibilità delle reazioni, alla degradazione del materiale e alla coalescenza delle nanoparticelle durante i cicli di conversione. A ciò si aggiungono la scarsa disponibilità di alcune materie prime, l'instabilità della catena di approvvigionamento e i costi di processo, che ne ostacolano l'impiego su scala industriale [36]. I materiali a conversione più comuni sono: ossidi di metalli di transizione (e.g., Co_3O_4 , Cu_2O), idruro di magnesio (MgH_2) e fosfuro di rame (Cu_3P).

Gli ossidi risultano interessanti grazie all'elevata capacità teorica (890 mAh/g per Co_3O_4) pur essendo caratterizzati da una significativa espansione volumetrica durante le reazioni di conversione, che può compromettere la stabilità ciclica [37]; gli idruri presentano elevata capacità reversibile (1480 mAh/g per MgH_2), bassi voltaggi (0.2 V vs Li^+/Li^0) e minori costi [38]; infine i fosfuri sono impiegati per la loro maggiore efficienza energetica e maggior stabilità ciclica [36].

- I materiali ad alligazione sfruttano la formazione reversibile di una lega di litio con semimetalli quali ad esempio silicio, alluminio, stagno o antimonio; questi materiali posseggono alta capacità teorica (>4000 mAh/g per il silicio), superiore a quella del litio metallico (3860 mAh/g), e bassi voltaggi operativi (0.1-0.5 V vs Li^+/Li^0) [39]. Un importante

problema legato a questa classe di materiali è l'elevata variazione di volume associata al processo di litiazione/delitiazione, anche oltre il 350%, che causa una diminuzione dell'efficienza della cella in breve tempo. Le strategie ad oggi indagate per ridurre questa criticità sono la produzione di un materiale amorfo, poroso o a struttura gerarchica (nanotubi e simili), la riduzione della taglia delle particelle e l'utilizzo di leganti attivi come i carboni nanostrutturati (nanotubi, grafene). Tuttavia, la mitigazione della variazione di volume tramite approcci morfologici o compositivi comporta in genere una riduzione della capacità reversibile accessibile [40], [41]. Materiali ad alligazione, in particolare silicio, sono già utilizzati in dispositivi commerciali, ma solo in aggiunta (quantità <10%) alla grafite, così da produrre anodi compositi, in cui il silicio viene aggiunto alla grafite per aumentarne la densità energetica e la velocità di carica, pur mantenendo la matrice principale di grafite per la stabilità strutturale. Questi anodi combinano la grande capacità del silicio di immagazzinare ioni di litio con la stabilità e la conduttività della grafite, un materiale consolidato nel mercato attuale. Il mercato sta evolvendo rapidamente verso anodi con una maggiore percentuale di silicio, con previsioni di un utilizzo diffuso entro il 2035.

- Il litio metallico rappresenta un materiale di grande interesse come elettrodo negativo grazie alla sua elevata capacità teorica (3860 mAh/g), al basso potenziale di riduzione (-3.04 V vs SHE), alla bassa densità (0.53 g/cm³) e alla possibilità di ottenere elettrodi di spessore molto sottile, caratteristiche che consentono di minimizzare peso e ingombro delle batterie. Tuttavia il litio metallico presenta elevata tendenza alla formazione di dendriti che causano contatto tra gli elettrodi e quindi cortocircuiti e rischi di incendi; per di più il litio tende a formare un interfase solido-elettrolita instabile e non uniforme, soprattutto con gli elettroliti liquidi [19].

Batterie a stato solido (All-Solid-State Battery)

Recentemente si sta cercando di migliorare la sostenibilità ambientale delle batterie riducendo la tossicità dei componenti utilizzati e aumentando la sicurezza delle celle elettrochimiche impiegate. Per ottenere ciò sono in fase di sviluppo batterie completamente allo stato solido (*All-Solid-State Battery*, ASSB) in cui non siano presenti solventi o elettroliti liquidi pericolosi perché altamente infiammabili e perché potrebbero essere riversati nell'ambiente circostante durante l'utilizzo o a fine della vita della batteria. Inoltre, rispetto alle batterie al litio convenzionali a elettrolita liquido, le ASSB consentono di ottenere valori più elevati di densità di energia accumulabile reversibilmente, un intervallo di temperature operative più ampio e una maggiore durata di vita, anche grazie alla possibilità di impiegare il litio metallico come anodo [42]. In aggiunta, l'impiego di componenti interamente solidi consente un più semplice disassemblaggio della batteria e una maggiore facilità di riciclo delle diverse parti [43].

Nelle batterie al litio convenzionali, l'elettrolita rappresenta l'unico componente liquido ed è la principale fonte di tossicità e infiammabilità. Per ovviare a questo problema, sono in fase di sviluppo elettroliti a stato solido (SSE) in grado di migliorare la sicurezza e mantenere l'efficienza delle batterie. Il problema più consistente delle batterie contenenti elettroliti a stato solido è lo scarso contatto interfacciale con gli elettrodi e la scarsa conoscenza delle reazioni interfacciali che si sviluppano durante i cicli di carica e scarica della batteria. Lo sviluppo di reazioni all'interfaccia è fondamentale per la formazione di uno strato di passivazione solido stabile, noto

come *Solid Electrolyte Interphase* (SEI). Questa fase si sviluppa maggiormente tra elettrolita e elettrodo negativo, mentre sull'elettrodo positivo si genera con minor spessore a causa della maggior stabilità degli elettroliti commerciali ai potenziali operativi dei catodi; in questo caso si parla di *Cathode Electrolyte Interphase* (CEI). Il SEI è composto da diversi prodotti di reazione a seconda della natura dell'anodo e dell'elettrolita; le composizioni più comuni nelle batterie di tipo commerciale sono ossidi, fluoruri e carbonati di litio, disposti secondo il cosiddetto modello a mosaico, come raffigurato schematicamente in *Figura 7* [44].

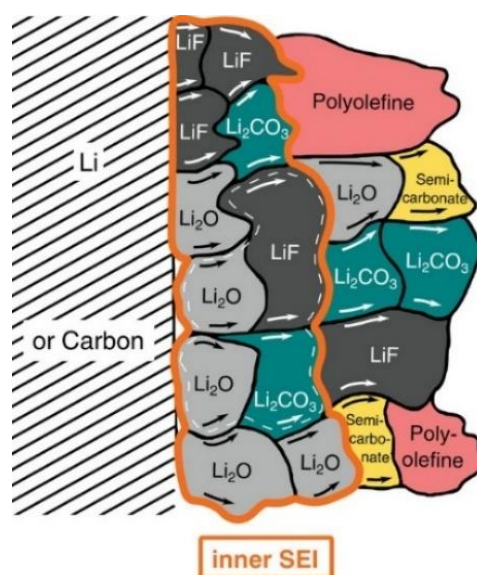


Figura 7: rappresentazione schematica della composizione tipica del SEI [45].

Il SEI evolve durante i cicli di carica e scarica a seguito della degradazione dell'elettrolita, accrescendo il suo spessore fino alla formazione di una fase relativamente stabile; successivamente, la crescita continua in modo più lento e graduale. La sua velocità di formazione dipende linearmente dal *C-rate* e dalla natura dell'elettrolita [46]; tuttavia, la correlazione con la composizione dell'elettrolita non è ancora del tutto chiarita, a causa della complessità chimica del SEI, costituito da numerosi composti organici e inorganici, della sua struttura a mosaico e dell'elevata eterogeneità morfologica [47].

La formazione di un SEI stabile contribuisce ad aumentare la durata della batteria in termini di cicli, in quanto riduce il rischio che gli ioni Li^+ , accompagnati dalla loro sfera di solvatazione, penetrino nella struttura degli elettrodi, in particolare della grafite; il SEI infatti agisce come una barriera selettiva, che lascia passare solo lo ione litio e blocca il solvente, il cui ingresso in materiali come la grafite causerebbe il degrado della struttura cristallina e la perdita di capacità, fenomeno particolarmente critico nei materiali ad intercalazione. Inoltre, la formazione di un SEI omogeneo contribuisce a migliorare la resistenza della cella all'accumulo irregolare di litio sugli elettrodi, limitando la crescita di dendriti e la formazione del cosiddetto *dead lithium*, ovvero porzioni di dendriti che rimangono isolate e inattive all'interno dell'elettrolita [48]. Questo fenomeno risulta particolarmente evidente nei test di *plating* e *stripping* (deposizione e rimozione) del litio condotti su celle simmetriche con elettrodi di litio metallico, come mostrato in *Figura 8*.

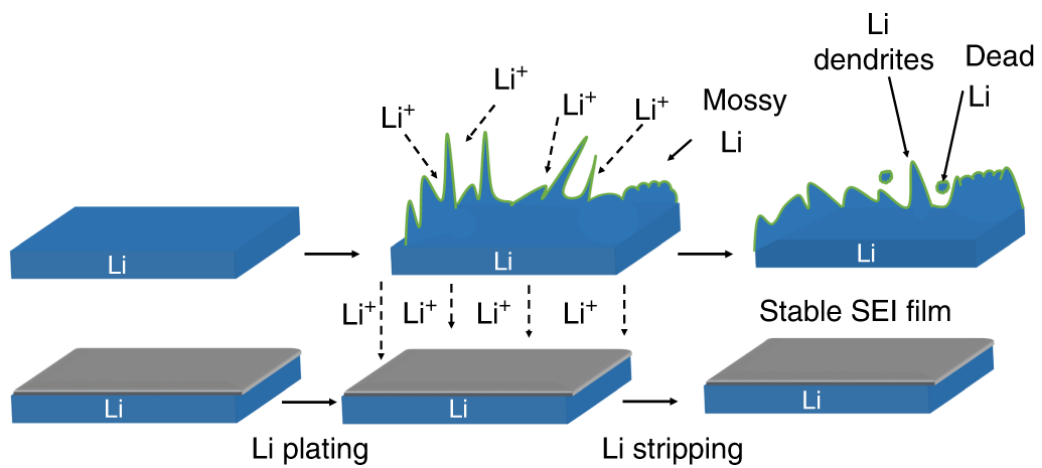


Figura 8: Influenza della presenza di un SEI stabile sulla formazione di dendriti e dead lithium [49].

1.2 Elettroliti

Elettroliti liquidi

Il ruolo dell'elettrolita nelle batterie è quello di garantire il trasferimento degli ioni tra gli elettrodi della cella, impedendo al contempo il passaggio degli elettroni. Inoltre, l'elettrolita deve essere compatibile a livello meccanico, chimico e termico con i materiali che costituiscono gli elettrodi, e deve possedere una finestra di stabilità elettrochimica sufficientemente ampia rispetto ai potenziali operativi degli elettrodi. Tuttavia, siccome l'elettrolita non contribuisce attivamente all'accumulo di energia e al suo interno non si sviluppano reazioni di ossidoriduzione, esso viene definito un componente passivo della batteria. In base al materiale costituente, gli elettroliti si dividono in due principali categorie: elettroliti liquidi, costituiti da soluzioni di sali di litio in solventi organici o acquosi, ed elettroliti solidi, che includono materiali polimerici e inorganici. Le batterie presenti in commercio al momento utilizzano principalmente elettroliti di tipo liquido [50].

L'utilizzo di elettroliti liquidi porta con sé la necessità di un separatore interposto tra gli elettrodi per prevenire in modo meccanico il contatto tra gli elettrodi. Il separatore deve consentire il passaggio degli ioni attraverso l'elettrolita e, a tale scopo, deve essere permeabile e poroso, con elevata area superficiale specifica. Inoltre deve risultare chimicamente compatibile con l'elettrolita, elettricamente isolante, e possedere adeguata resistenza termica e meccanica. Infine, un ulteriore requisito fondamentale è il basso costo [51]. Per soddisfare i requisiti richiesti, nel corso del tempo sono stati studiati diversi materiali da impiegare come separatori, tra cui legno, cellulosa, gomma, fibre di vetro e poli(vinilcloruro) (PVC). Attualmente, la tipologia più utilizzata è costituita da separatori in poliolefine non tessute, come poli(etilene) (PE) e poli(propilene) (PP), grazie alla loro stabilità chimica, resistenza meccanica e basso costo. Per ridurre il peso delle batterie commerciali, le strategie più impiegate sono l'aumento della percentuale di materia attiva negli elettrodi e la diminuzione dello spessore del separatore. Quest'ultima soluzione, tuttavia, può compromettere la sicurezza della cella a causa della minore resistenza meccanica [52], [53].

Tra i vantaggi degli elettroliti liquidi si annoverano l'elevata bagnabilità e capacità di penetrazione negli elettrodi, che assicurano un buon trasferimento di carica, la stabilità durante i cicli di carica-scarica e una conducibilità ionica superiore a 10^{-2} S/cm [54]. Tuttavia, essi presentano diversi limiti, quali la scarsa stabilità termica, la minore densità di energia, legata al volume occupato dall'elettrolita liquido e alla necessità di separatori più spessi che diminuiscono la quantità di materiale attivo presente nella cella, e i rischi legati alla tossicità e infiammabilità dei solventi organici. La maggior parte degli elettroliti liquidi è infatti tossica o infiammabile e un loro rilascio nell'ambiente risulterebbe pericoloso. A titolo di esempio, le batterie al piombo-acido impiegano acido solforico diluito (20–50% in peso) [55], sostanza corrosiva, cancerogena e dannosa per le vie respiratorie se dispersa nell'ambiente [56]; le batterie nichel-cadmio e nichel-metallo idruro utilizzano invece idrossido di potassio (KOH) in soluzione acquosa al 20–35% in peso [57] anch'esso fortemente corrosivo e in grado di causare gravi danni ai tessuti e alle mucose [58].

Gli elettroliti liquidi per batterie al litio sono costituiti da due componenti principali: il solvente e un sale di litio. I sali di litio devono presentare elevata solubilità nel solvente, stabilità termica, chimica ed elettrochimica, nonché un'ampia finestra di stabilità. Devono inoltre garantire elevata conducibilità ionica e un alto numero di trasporto, evitando fenomeni di accoppiamento ionico,

cioè l'associazione tra Li^+ e anioni che riduce la mobilità degli ioni e ostacola il trasporto efficace di carica. Per questo motivo si prediligono sali con anioni di grandi dimensioni e derivanti da superacidi, che favoriscono la dissociazione e incrementano il numero di trasporto del litio. Tra i sali di litio più studiati e utilizzati negli elettroliti liquidi si annoverano: perclorato di litio (LiClO_4), tetrafluoroborato di litio (LiBF_4), bis(ossalato)borato di litio (LiBOB), bis(trifluorometansulfonil)imide di litio (LiTFSI) e bis(fluorosulfonil)imide di litio (LiFSI). Ad oggi, tuttavia, il sale più impiegato a livello commerciale rimane l'esafluorofosfato di litio (LiPF_6), in quanto offre un compromesso ottimale tra proprietà di solubilità, stabilità e conducibilità, senza che una caratteristica prevalga nettamente sulle altre [59].

I solventi comunemente impiegati sono i carbonati ciclici, come etilene carbonato (EC) e propilene carbonato (PC), utilizzati singolarmente o in miscela con carbonati lineari, quali dimetil carbonato (DMC), dietil carbonato (DEC) ed etilmetil carbonato (EMC) [59], [60], [61]. I carbonati ciclici trovano ampio impiego nelle batterie commerciali grazie alla loro ampia finestra di stabilità, elevata capacità di dissociare i sali di litio e di favorirne il trasporto garantendo elevata reversibilità delle reazioni elettrochimiche agli elettrodi; questo conferisce una lunga durata operativa alle celle. A livello commerciale, le formulazioni più impiegate sono le combinazioni EC:DMC o EC:DEC in rapporto in peso 1:1, con una concentrazione 1 M di LiPF_6 , che costituiscono gli elettroliti di tipo LP30 e LP40 rispettivamente, oltre a miscele PC:DEC nel caso le celle impieghino anodi diversi dalla grafite [60], [61]. La presenza dei carbonati lineari serve a ridurre la viscosità del sistema e a permettere la formazione di un SEI più stabile [62]. Questi elettroliti, tuttavia, presentano un punto di infiammabilità prossimo alla temperatura ambiente; in condizioni di surriscaldamento o sovraccarica (l'eccessivo innalzamento della tensione oltre i limiti operativi), l'ossigeno rilasciato dagli elettrodi e il calore generato dalla cella possono innescare fenomeni di combustione interna. Inoltre, il contatto diretto con gli elettrodi può favorire numerose reazioni all'interfaccia, portando a una rapida degradazione dell'elettrolita [63]. A livello industriale, la degradazione dell'elettrolita e la riduzione della durata della batteria vengono contrastate mediante l'impiego di additivi. Alcuni, come carbonati e alogenuri di litio [64], favoriscono la formazione di un SEI più omogeneo e conduttivo; altri, come il viniltriethossilano [65], limitano la sovraccarica e l'infiammabilità della cella. L'introduzione di additivi rappresenta infatti il principale elemento di differenziazione tra le varie formulazioni commerciali.

In *Figura 9* sono riportate schematicamente le possibili combinazioni dei componenti tipici degli elettroliti liquidi commerciali.

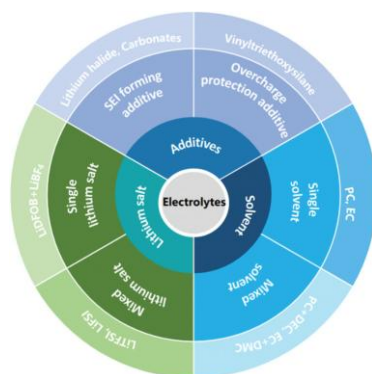


Figura 9: componenti principali di un elettrolita liquido commerciale [66]

Elettroliti solidi

I limiti degli elettroliti liquidi possono essere superati mediante l'impiego di elettroliti a stato solido (SSE), che non presentano né rischi di sversamento né di tossicità; sono quindi più sicuri, non richiedono separatori e possono essere facilmente realizzati con spessori inferiori ai separatori per elettroliti liquidi, riducendo il peso complessivo della batteria. L'utilizzo di elettroliti solidi garantisce inoltre una maggior sostenibilità ambientale poiché il processo produttivo può essere condotto senza l'uso di solventi (processo *solvent-free*) [67].

Gli elettroliti a stato solido attualmente oggetto di studio e ricerca possono essere classificati, in base alla composizione chimica, in tre categorie: inorganici (ossidi e solfuri), organici (polimerici) e ibridi (compositi). Un confronto delle loro principali proprietà è riportato in *Figura 10*.

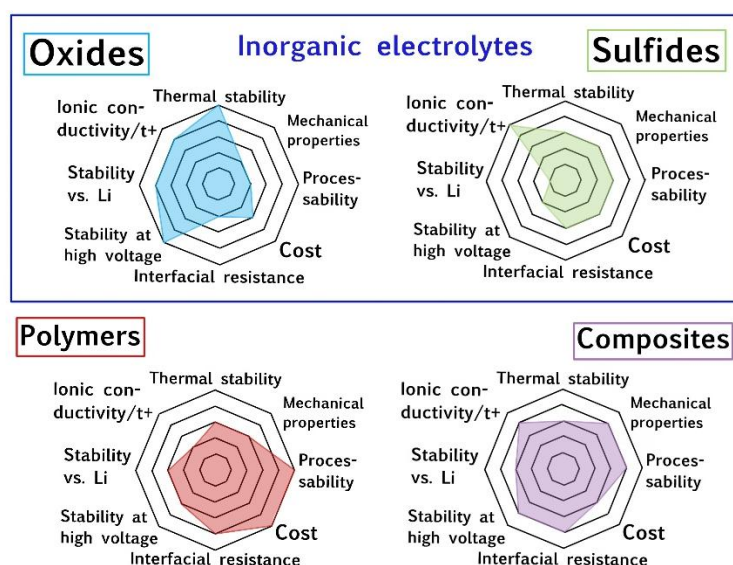


Figura 10: Confronto su diagramma di Kiviat delle proprietà dei materiali per elettroliti a stato solido [68].

Per garantire la conducibilità ionica, gli elettroliti solidi inorganici sono generalmente costituiti da materiali cristallini con canali tridimensionali per il passaggio degli ioni litio, mentre negli elettroliti polimerici il trasporto ionico avviene principalmente nei domini amorfi della matrice, e può essere migliorato tramite l'impiego di additivi, plasticizzanti o processi di fotoreticolazione. Gli elettroliti vetrosi, invece, sfruttano la natura disordinata della rete amorfa per facilitare il movimento ionico, sebbene con valori di conducibilità generalmente inferiori; gli elettroliti ibridi polimero-ceramico combinano la flessibilità dei polimeri con la stabilità e la conducibilità delle fasi inorganiche, offrendo un compromesso tra prestazioni e processabilità.

Tuttavia, anche gli elettroliti a stato solido presentano criticità che ad oggi ne hanno impedito l'utilizzo in batterie commerciali: l'impiego di componenti solidi riduce l'efficacia del contatto con gli elettrodi, con conseguente diminuzione della conducibilità ionica. Anche la densità di corrente risulta penalizzata, poiché l'interfaccia solido-solido con gli elettrodi è altamente resistiva. Un ulteriore limite è legato agli sforzi meccanici e alle reazioni interfacciali che si sviluppano durante la vita operativa della batteria che possono facilmente degradare un elettrolita di tipo solido. Tali fenomeni possono indurre variazioni di resistenza e di volume, con conseguenti perdite di efficienza della cella [69].

Elettroliti inorganici (ossidi e solfuri)

Gli elettroliti solidi di tipo inorganico sono costituiti generalmente da materiali ceramici a canali 3D e si differenziano in varie famiglie, quali conduttori superionici a base litio (LISICON) o sodio (NASICON), perovskiti, garnet, ossinitruri di litio e fosforo (LIPON), solfuri e fosfato alluminati. Tutti questi materiali presentano un reticolo tridimensionale a canali che favoriscono la mobilità ionica e la conducibilità degli atomi di litio o sodio interstiziali. I principali vantaggi sono l'elevata stabilità chimica e termica e conducibilità ioniche elevate, come mostrato in *Figura 11*. Tuttavia, questa classe di materiali presenta alcune criticità: gli ossidi, pur essendo chimicamente stabili, risultano fragili e poco deformabili, con conseguenti stress meccanici all'interfaccia; i solfuri, sebbene meno rigidi e più adattabili, mostrano invece una finestra di stabilità più ridotta e una scarsa compatibilità con anodi di litio metallico [70].

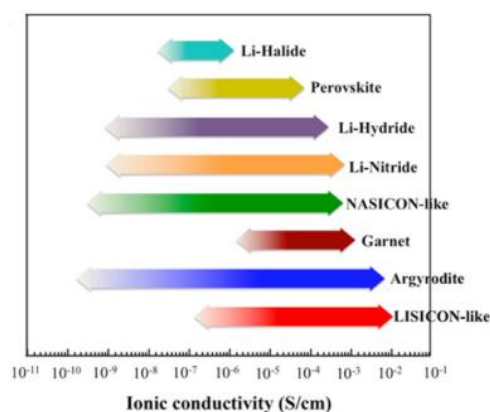


Figura 11: Range di conducibilità per gli elettroliti solidi inorganici [71].

- I materiali di tipo LISICON sono in genere ossidi con formula tipo $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ che presentano un reticolo tridimensionale con atomi di litio interstiziali, come mostrato in *Figura 12*. Gli elettroliti di tipo LISICON presentano valori accettabili di conducibilità ionica: nell'ordine dei 10^{-5} - 10^{-6} S/cm a temperatura ambiente (RT), per valori di x compresi tra 0.25 e 0.75; inoltre l'utilizzo di questi ossidi permette di ottenere una temperatura di esercizio dell'elettrolita fino a 300 °C, alla quale presentano una conducibilità di 10^{-3} S/cm [72].

I siti tetraedrici strutturali possono essere sostituiti da vari cationi ad alta valenza, vanadio, tungsteno e cobalto, che creano vacanze di litio e riducono l'energia di diffusione del litio causando un aumento della conducibilità ionica; l'ossigeno può essere sostituito da zolfo, generando elettroliti solfuri (es. LGPS) caratterizzati da conducibilità ancora più elevata.

I principali svantaggi di questa tipologia di composti sono la bassa conducibilità ionica a temperatura ambiente, la reattività con il litio metallico e la finestra di stabilità che è limitata nell'intervallo tra 1.4 e 4 V [73].

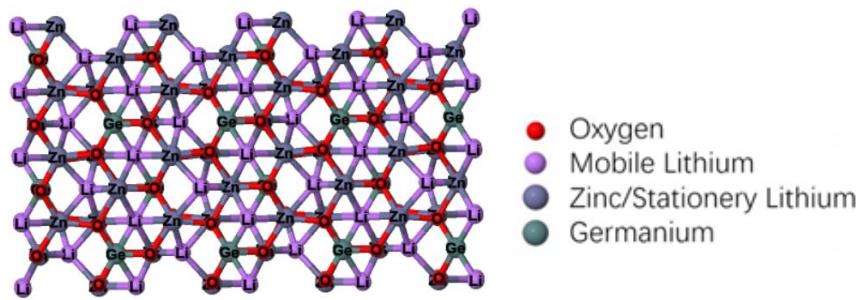


Figura 12: Struttura di un elettrolita di tipo LISICON [74].

- Gli elettroliti di tipo NASICON presentano una composizione $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ dove $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$, con una parziale sostituzione del fosforo con silicio. In questo caso sono gli atomi di sodio a occupare le posizioni interstiziali. La sostituzione di questi ultimi con atomi di litio è possibile solamente se si effettua anche una sostituzione parziale degli atomi di M con atomi di alluminio, ottenendo così strutture di tipo $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) e $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Questi composti presentano conducibilità ionica fino all'ordine dei 10^{-3} S/cm a temperatura ambiente e un'ampia finestra di stabilità elettrochimica e termica, risultando promettenti come elettroliti per ASSB [75]. In particolare, LAGP mostra una maggiore resistenza all'umidità, mentre LATP tende a degradarsi più facilmente in presenza di H_2O e CO_2 .

I materiali di tipo NASICON presentano, tuttavia, scarsa tenacità a frattura e la tendenza alla formazione di uno strato interfacciale instabile con il litio metallico, che limitano la stabilità elettrochimica a circa 2.1-2.7 V, a meno di utilizzo di rivestimenti superficiali [76].

- Le perovskiti presentano una composizione di tipo ABO_3 dove $\text{A} = \text{Li}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$ e $\text{B} = \text{Al}, \text{Ti}$, la cui struttura è schematizzata in Figura 13. Un esempio di questa struttura è dato da $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{V}_{(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ (LLTO), dove $0.04 < x \leq 0.17$ e y è il numero di vacanze cationiche. Questo composto presenta elevata conducibilità ionica di bulk nell'ordine di 10^{-2} S/cm a temperatura ambiente, ma al contempo presenta conducibilità ionica sui bordi di grano nell'ordine dei 10^{-10} - 10^{-7} S/cm a seconda della taglia del grano, che risulta in un valore medio di conducibilità inferiore a 10^{-3} S/cm, riportata per valori di $x = 0.11$. L'effetto dei bordi di grano può essere ridotto tramite il drogaggio con ioni di niobio che riducono gli accumuli di carica sulle interfacce [77]. Inoltre questi materiali hanno elevata durezza, che ne aumenta la resistenza interfacciale; inoltre, la possibile riduzione dello ione Ti^{4+} , può causare un aumento della conducibilità elettronica e, di conseguenza, portare a cortocircuiti a seconda dei valori di voltaggio applicati [78], [79], [80].

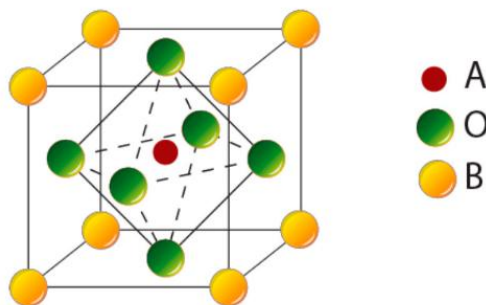


Figura 13: Struttura di un elettrolita di tipo perovskite [81].

- I materiali di tipo garnet presentano una composizione generale $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$), con struttura mostrata in *Figura 14*. Questa famiglia di elettroliti presenta un'ampia finestra di stabilità elettrochimica tra 0 V e 4.5 V vs Li^+/Li^0 , conducibilità ionica a RT tra 10^{-6} e 10^{-5} S/cm ed elevato modulo elastico [82]. Per favorire la conducibilità ionica, vengono impiegate composizioni ricche di litio, tra cui $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). Questo materiale si presenta in due forme cristalline: tetragonale e cubica. Siccome la fase cubica esibisce una conducibilità ionica inferiore, essa viene solitamente drogata con atomi di tantalio, alluminio, scandio o gallio, che permettono di raggiungere valori di conducibilità fino a 10^{-3} S/cm a temperatura ambiente e stabilità elettrochimica fino a 4.5 V [83]. Tuttavia i materiali di tipo garnet presentano bassa bagnabilità all'interfaccia con il litio metallico, con conseguente aumento della resistenza al trasferimento di carica, e sensibilità all'umidità, che causa passaggio dalla fase tetragonale alla cubica e elevata resistenza meccanica che potrebbero nel complesso inficiare la stabilità del materiale durante i cicli [84].

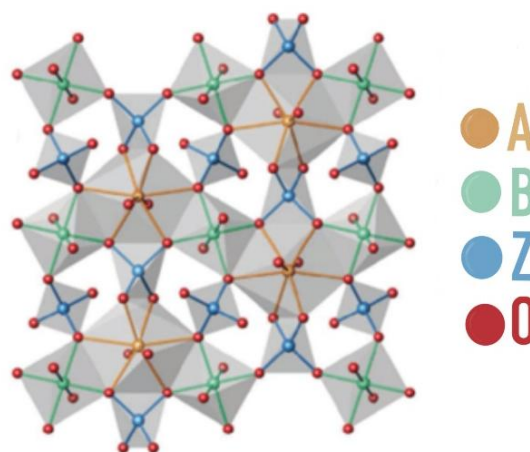


Figura 14: Struttura di un elettrolita di tipo garnet [85].

- Gli ossi-nitruri di fosforo e litio (LiPON) presentano formula di tipo $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ e sono considerati come la classe di materiali più stabile rispetto al litio metallico, in quanto la reazione di degradazione porta rapidamente alla formazione di uno strato auto passivante che garantisce inoltre maggiore stabilità all'umidità [86]. I LiPON hanno ampia stabilità elettrochimica (fino a ≈ 5.5 V vs Li^+/Li^0) e elevato intervallo di temperature operative (da -40°C a 150°C) [87]. Data la scarsa conducibilità ionica di bulk del materiale ($<10^{-6}$ S/cm a RT), questi elettroliti vengono utilizzati sotto forma di film sottili, con spessori tra 1 e 10 μm , per ottenere minori resistenze ioniche e mantenere il carattere amorfo anche ad alte temperature operative. Gli spessori ridotti causano problemi di stress residui che portano a distorsioni macroscopiche e aumento della tendenza a formare dendriti [88]. Inoltre, risulta ad oggi complesso aumentare la scala produttiva e gli spessori ottenibili con la tecnica di *sputtering* magnetico con cui questi elettroliti sono prodotti [89].

- I solfuri sono composti binari come $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ o ternari $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{MS}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}$). Questi materiali sono generalmente ottenuti sotto forma di vetri ceramici, perciò presentano ottima formabilità e capacità di densificazione, che garantiscono elevata adesione con gli elettrodi e ampi intervalli di conducibilità ionica con la variazione di composizione. Fanno parte di questa famiglia le argiroditi ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), i composti LISICON $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ e thio-LISICON [90]. Le argiroditi sono materiali cristallini derivati da minerali di germanio che presentano elevata conducibilità ionica a temperatura ambiente ($\approx 10^{-3} \text{ S/cm}$) e finestra di stabilità elettrochimica fino a 5 V vs Li^+/Li^0 [91]. Tuttavia, siccome questi materiali vengono ottenuti tramite processi di alligazione meccanica (*milling*) o sinterizzazione allo stato solido, le cui condizioni sono difficilmente controllabili, i valori di conducibilità non sono sempre facilmente riproducibili e risultano distribuiti su ampi intervalli [92].

I composti LISICON $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ sono derivati dalla struttura del fosfato di litio in cui vengono inserite vacanze o atomi interstiziali di litio che incrementano la conducibilità ionica [93]. Sono relativamente stabili all'aria e possono essere sintetizzati a temperature minori rispetto agli altri materiali inorganici, con facile variazione degli elementi dopanti. Il problema principale rimane la conducibilità ionica inferiore a 10^{-5} S/cm a RT [94].

I composti di tipo thio-LISICON presentano valori di conducibilità ionica superiori (10^{-3} S/cm a RT), a causa della maggiore polarizzabilità degli atomi di zolfo rispetto a quelli di ossigeno, che riduce l'energia di legame con il litio. La conducibilità ionica inoltre è favorita dallo stato vetroso del sistema che inibisce il contributo resistivo dei bordi di grano. I principali problemi di questa classe di materiali risiedono nell'elevata reattività con l'acqua, che causa formazione di vapori tossici di solfuro di idrogeno, lo scarso controllo della stechiometria a causa della volatilità dello zolfo e lo sviluppo di stress residui interfacciali [95].

Elettroliti solidi polimerici

Rispetto agli elettroliti di tipo ceramico, gli elettroliti polimerici solidi (SPE) garantiscono migliore adesione agli elettrodi, maggiore capacità di adattarsi alle variazioni di volume durante i cicli elettrochimici, costi inferiori, elevata flessibilità e facilità di formatura in film sottili, oltre alla possibilità di essere processati con tecniche consolidate nell'ambito delle materie plastiche, quali estrusione, stampa additiva e fotoreticolazione [96]. La matrice polimerica è in grado di complessare un sale di litio, garantendo così la conducibilità ionica. Per questa tipologia di elettroliti trovano maggiore impiego sali di litio quali LiTFSI, LiFSI e LiBOB, rispetto al tradizionale LiPF_6 impiegato nelle formulazioni degli elettroliti liquidi commerciali. Se impiegato in elettroliti non in fase liquida, infatti, il sale LiPF_6 tende a degradare l'elettrolita a causa delle impurezze di acido fluoridrico (HF) presenti nel sale, derivate dal processo produttivo [97]. La scelta del sale da impiegare per gli SPE dipende fortemente dalla stabilità dello stesso rispetto alla matrice utilizzata e dai valori desiderati di conducibilità ionica e numero di trasporto.

Un notevole vantaggio degli elettroliti polimerici riguarda la maggiore sostenibilità ambientale. Poiché i materiali polimerici sono composti principalmente da elementi abbondanti e a basso impatto, come carbonio, ossigeno e azoto, il loro impiego consente di evitare l'utilizzo di materie prime critiche (CRM) e di elementi tossici. Questa tipologia di materiali per elettroliti sviluppa durante il tempo di vita una quantità di massa di diossido di carbonio equivalente a circa un decimo rispetto a quella prodotta impiegando elettroliti di tipo inorganico. Inoltre, con l'utilizzo

degli SPE, il contributo dell'elettrolita sul totale delle emissioni della batteria è ridotto da valori di $\approx 80\%$, tipici degli elettroliti inorganici, a valori inferiori all'1%, di cui il maggior contributo è da ascrivere al sale di litio e non alla matrice polimerica [98], [99]. La causa di ciò può essere ricercata nelle origini spesso naturali dei polimeri, nelle minori temperature necessarie alla loro produzione oltre che nella maggior facilità del loro smaltimento.

Gli SPE garantiscono una buona resistenza agli stress elettrici, meccanici e termici, dovute al miglior contatto interfacciale con gli elettrodi, alla buona flessibilità e resistenza allo sviluppo e propagazione di fiamma; queste caratteristiche rendono le batterie a base di SPE altamente sicure e utilizzabili potenzialmente anche per applicazioni in dispositivi a diretto contatto con gli utilizzatori, quali telefoni cellulari e *smartwatch*. La resistenza alla propagazione di fiamma riveste particolare importanza anche in relazione alla diffusa diffidenza verso le batterie a litio metallico, un fattore che ne ha limitato lo sviluppo negli ultimi anni. Il ritardo di fiamma si manifesta come una rapida estinzione delle fiamme una volta che la sorgente di innesco viene rimossa dal polimero. La resistenza alla combustione è attribuita a fenomeni endotermici che abbassano la temperatura del materiale, alla formazione di schiume protettive sulla superficie o al rilascio di gas incombustibili [100]. Queste caratteristiche sono tipiche di composti contenenti alogeni, fosfuri o gruppi azotati che possono essere presenti nella struttura del polimero o inseriti sottoforma di additivi [101].

Inoltre, i materiali polimerici presentano una significativa frazione amorfa, responsabile di un maggiore volume libero; questa porzione di materiale costituisce i principali canali di diffusione per gli ioni litio, tanto più efficienti quanto minore è il grado di cristallinità del polimero; ne deriva dunque un aumento della mobilità ionica rispetto a materiali più cristallini [102]. Siccome il carattere amorfo dipende fortemente dalla matrice e dagli additivi nell'elettrolita, l'utilizzo di SPE consente di ottenere ampia variabilità dei valori di conducibilità ionica variando la tipologia di materiale impiegato. Le principali tipologie di elettroliti polimerici ad oggi in fase di studio, ricerca e sviluppo sono a base poli(etilenossido) (PEO), poli(etilencarbonato) (PEC), poli(metilmetacrilato) (PMMA), poli(acrilonitrile) (PAN), poli(vinilidenfluoruro) (PVDF) e poli(acido lattico) (PLA) [68].

Poli(etilene ossido) (PEO)

Il materiale che ha suscitato il maggior interesse fin dagli anni '70 e che, ad oggi, risulta ancora quello maggiormente impiegato per lo sviluppo di SPE polimerici è il PEO. Questo polimero presenta ottima processabilità e semplicità di produzione, buona stabilità chimica e ottima capacità di dissolvere i sali di litio, a cui si aggiunge un'ottima conducibilità ionica nella sua porzione amorfa [103]. Tuttavia il polimero risulta avere uno scarso numero di trasporto del litio (<0.2), una finestra di stabilità elettrochimica ristretta ($<4\text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$) [104], una scarsa resistenza meccanica alla formazione e crescita di dendriti di litio e una temperatura di *onset* della degradazione ossidativa di circa 180°C ; inoltre il monomero del PEO, ovvero l'etilene ossido, risulta tossico, potenzialmente esplosivo e viene ottenuto dai combustibili fossili [105], [106]. La limitazione principale di questo materiale risulta però essere il carattere fortemente semicristallino a temperatura ambiente, dovuto alla bassa temperatura di transizione vetrosa ($T_g \approx -60^\circ\text{C}$), con un grado di cristallinità che può superare il 60% [107]. L'elevato grado di cristallinità del polimero causa una diminuzione della mobilità delle catene e inficia la conducibilità ionica che risulta essere circa 10^{-7} - 10^{-8} S/cm a temperatura ambiente, mentre uno stato gommoso del

polimero garantisce un parziale aumento della conducibilità, come mostrato in *Figura 15*. La limitazione legata alla bassa conducibilità ionica del PEO può essere parzialmente superata mantenendo la temperatura operativa al di sopra dell'intervallo di fusione del polimero. Questa strategia è stata adottata, ad esempio, nelle batterie delle vetture elettriche *Bluecar Bolloré®*, in cui la batteria è costantemente mantenuta a una temperatura compresa tra 60 e 80 °C. Tuttavia, il mantenimento di queste temperature è altamente dispendioso dal punto di vista energetico (>600Wh) e l'efficienza complessiva del veicolo risulta molto ridotta, fattore che ha notevolmente rallentato la diffusione di questi prodotti [108].

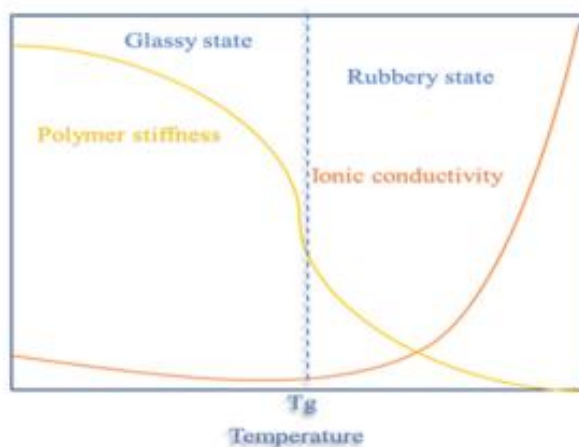


Figura 15: effetto della rigidità delle catene polimeriche sulla conducibilità in funzione della temperatura [109].

Effetto del sale di litio e meccanismo di trasporto ionico

Gli elettroliti a base PEO richiedono la presenza di sali di litio disciolti per garantire valori accettabili di conducibilità ionica. La conducibilità ionica varia in funzione della quantità di sale, influenzata dalle dimensioni dell'anione e dalla presenza e natura di additivi e plasticizzanti, e viene generalmente espressa in termini di rapporto molare tra unità di etilene ossido e ioni litio (EO:Li). Come mostrato in *Figura 16*, la conducibilità massima si ottiene per rapporti compresi tra 25:1 e 15:1 a temperature superiori a 50°C, mentre a temperatura ambiente il rapporto ottimale risulta inferiore, a causa della brusca variazione della pendenza delle curve di conducibilità in prossimità dell'intervallo di fusione del PEO [110]. Valori troppo elevati di concentrazione di sale possono portare alla formazione di coppie ioniche e dunque a una riduzione della conducibilità ionica e del numero di trasporto [111].

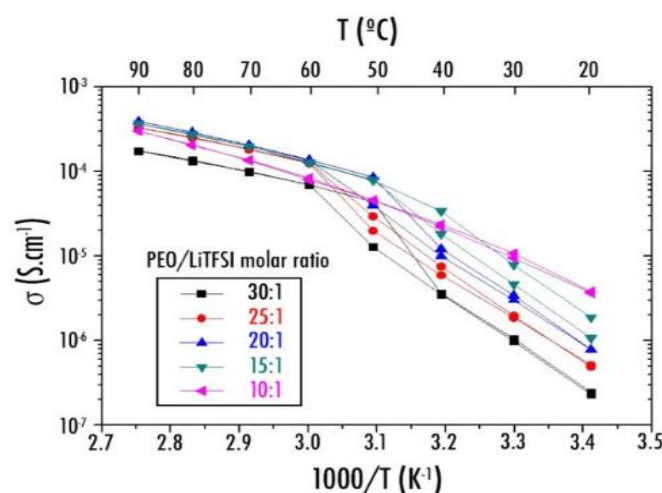


Figura 16: variazione della conducibilità in funzione della temperatura in sistemi PEO:LiTFSI per diversi rapporti molarli EO:Li [110].

La necessità di ridurre la cristallinità del PEO per ottenere elevati valori di conducibilità è legata al meccanismo di trasporto degli ioni litio nel polimero. Si ipotizza che il trasporto del litio nel PEO avvenga tramite interazione degli ioni di litio con gli atomi di ossigeno dei gruppi etere del polimero e che il litio si muova tra i siti coordinativi di una o più catene (intra e inter catena) grazie ai movimenti segmentali di quest'ultime, come mostrato in *Figura 17*. Nella porzione cristallina del polimero, invece, la mobilità segmentale delle catene risulta fortemente ridotta e la mobilità degli ioni è affidata alla possibilità di questi di muoversi in uno spazio confinato, quindi queste frazioni di polimero risultano teoricamente isolanti [102].

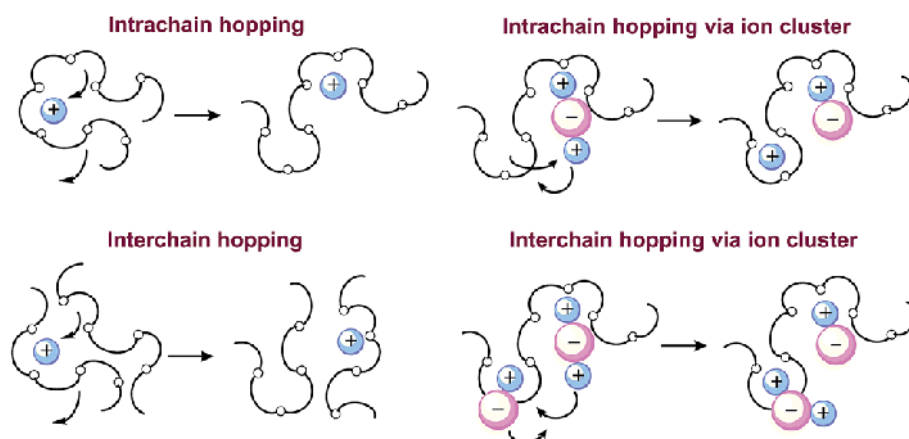


Figura 17: possibili meccanismi di trasporto degli ioni di litio nel PEO [112].

Il movimento dei cationi può avvenire anche tramite interazione di questi con gli anioni legati ad altri cationi, tramite il cosiddetto *hopping via ion cluster*. La mobilità ionica è generalmente favorita sia dall'applicazione di un campo elettrico sia dall'aumento della temperatura, data la dipendenza di tipo Arrhenius della conducibilità rispetto alla temperatura [102]. I sali di litio con anioni ingombranti e a carica fortemente delocalizzata, come LiTFSI e LiFSI, sono efficienti nel ridurre la cristallinità del PEO. La presenza del sale induce una diminuzione del grado di cristallinità del PEO anche fino al 40% e un innalzamento della temperatura di transizione vetrosa (T_g) fino circa a -40°C per rapporti molarli EO:Li pari a 20:1 [107].

Effetto della reticolazione

Altre strategie per aumentare la conducibilità e ridurre la cristallinità degli elettroliti a base PEO sono l'aggiunta di agenti reticolanti o di plasticizzanti. L'aggiunta di fotoiniziatori permette di sottoporre i polimeri ad un processo di fotoreticolazione indotta da radiazione ultravioletta (*UV-curing*) che crea nodi di reticolazione covalente tra le catene riducendo la cristallinità e favorendo la mobilità segmentale del polimero. Le tipologie di fotoiniziatori ad oggi impiegate nelle matrici a base PEO sono costituite da molecole contenenti gruppi carbonilici, poiché questi reagiscono facilmente con la radiazione ultravioletta formando radicali liberi che innescano la reazione di reticolazione; tra queste molecole si annoverano il 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (DMPA), il benzofenone (BP) e i suoi derivati metossibenzofenone (MeBP) e 4,4'-difluorobenzofenone (DFBP) [113], [114]. Nel caso del BP, la reazione di fotoreticolazione del PEO, consiste nella rimozione di un atomo di idrogeno dalla catena polimerica da parte del fotoiniziatore precedentemente eccitato dalla radiazione UV, con conseguente presenza di radicali all'interno della catena; questi radicali tendono a ricombinarsi tra loro tramite formazione di legami carbonio-carbonio, come mostrato in *Figura 18*. In questo modo si ottiene una struttura reticolata in modo fisico che riduce la cristallinità del polimero, abbassando al contempo la temperatura di transizione vetrosa e facilitando quindi il trasporto degli ioni litio tra le catene [115].

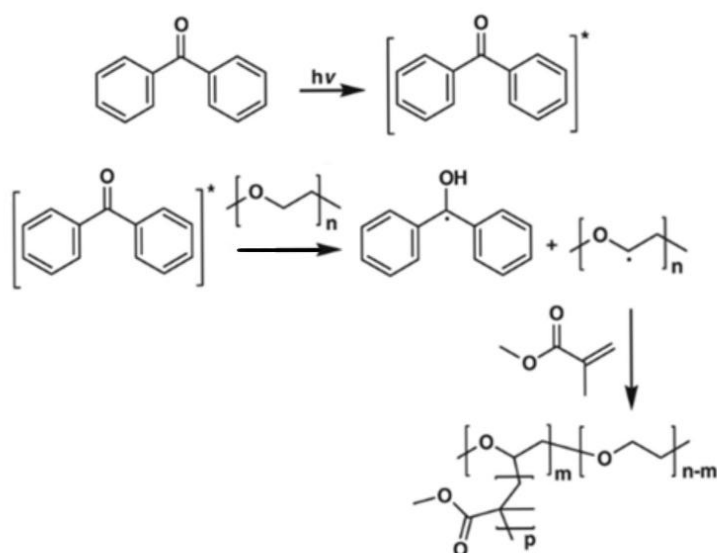


Figura 18: meccanismo di fotoreticolazione del PEO indotto da luce UV in presenza di benzofenone [116].

Plasticizzanti

L'aggiunta di sale non è tuttavia sufficiente a raggiungere una buona conducibilità ionica a temperatura ambiente, perciò è spesso necessario fare ricorso all'aggiunta di plasticizzanti. La scelta dei plasticizzanti che possono essere impiegati dipende dalla loro capacità di ridurre la cristallinità del sistema e di favorire la dissociazione dei sali di litio. La riduzione della cristallinità è dovuta all'inserzione delle molecole di plasticizzante tra le catene polimeriche, che ne impedisce il compattamento. Poiché il trasporto ionico avviene attraverso l'interazione degli ioni litio con i gruppi funzionali polari delle catene durante i loro moti segmentali (*Figura 19*), i plasticizzanti devono avere dimensioni contenute e comparabili alla distanza tra due siti coordinativi adiacenti, così da coadiuvare efficacemente il trasporto degli ioni [117], [118].

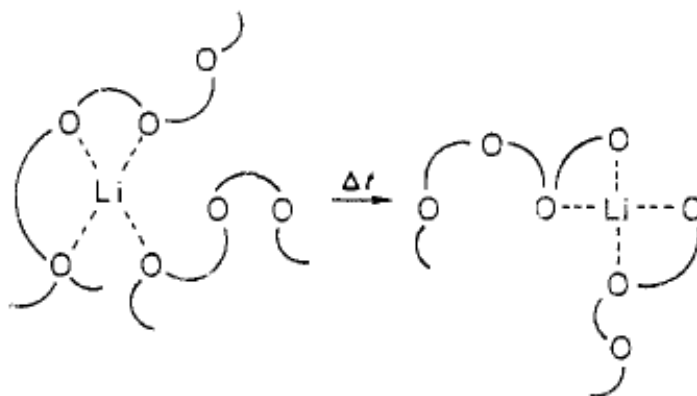


Figura 19: trasporto degli ioni Li^+ nel PEO tra le catene del polimero [119].

Tra le tipologie di plasticizzanti che presentano queste caratteristiche si annoverano i carbonati ciclici (EC, PC e BC), i liquidi ionici come il Pyr14TFSI, i glicoli e i lattoni come il tetraetilene glicol dimetil etere (TEGDME) e il γ -butirolattone (GBL).

I carbonati ciclici vengono già ampiamente adottati come solventi per gli elettroliti liquidi, perciò le loro caratteristiche sono ben note: resistenza all'ossidazione, bassa infiammabilità, elevata stabilità termica, elevata costante dielettrica (ϵ), elevata capacità di dissociare sali di litio e basso costo [120]. L'effetto principale dei carbonati ciclici è l'aumento della conducibilità ionica, anche di due ordini di grandezza, grazie al trasporto in fase liquida [121]. Tra i carbonati ciclici più utilizzati a livello industriale vi sono l'etilen carbonato (EC), il propilen carbonato (PC) e il butilen carbonato (BC); di questi l'unico che si presenta allo stato solido a RT è l'EC. I carbonati ciclici come PC e BC permettono invece di ridurre la viscosità dell'elettrolita e di favorire il movimento degli ioni litio tra le catene. Tuttavia, l'aggiunta di questa famiglia di plasticizzanti porta a una diminuzione delle proprietà meccaniche della formulazione polimerica, fino alla perdita della capacità auto supportanti delle membrane [120]. I liquidi ionici (IL) sono una classe di materiali composta da soli ioni e con una temperatura di fusione inferiore a 100 °C; sono generalmente riconosciuti come solventi *green* in quanto stabili termicamente e chimicamente, non volatili, poco infiammabili e a bassa tossicità [122]. In combinazione con i sali di litio, questi materiali possono aumentare le proprietà di trasporto e di conducibilità degli SPE. Un esempio è il Pyr14TFSI, un liquido ionico idrofobo composto da un catione N-butil-N-metilpirrolidinio e un anione bis(trifluorometansolfonil)immide (TFSI). È ampiamente studiato come elettrolita in applicazioni elettrochimiche, come le celle al litio-ossigeno, le batterie al sodio e gli accumulatori allo ione litio, grazie alla sua bassa volatilità, bassa infiammabilità e buona stabilità elettrochimica. Tra gli altri plasticizzanti si annoverano i glicoli (TEGDME) e il γ -butirolattone (GBL). Il TEGDME ha elevata stabilità chimica, elettrochimica e termica anche a basse temperature associata a ottima conducibilità ionica [123], [124], [127]. Il GBL comporta riduzione della cristallinità del PEO e conducibilità vicina a 10^{-3} S/cm [126]. In generale, l'aggiunta di solventi e plasticizzanti liquidi è necessaria laddove è richiesto un miglioramento della conducibilità ionica e del contatto tra elettrolita ed elettrodo; tuttavia, l'utilizzo di componenti liquidi porta ad una diminuzione delle proprietà meccaniche dell'elettrolita, del numero di trasporto del litio e a perdita di sicurezza della batteria nello accumulo e nelle fasi di produzione. Le formulazioni così ottenute generalmente non possono essere definite *solid state*, ma solamente gel o *quasi-solid state* in quanto nella maggior parte dei casi risultano non *auto supportanti*.

Elettroliti polimerici alternativi al PEO

Gli altri elettroliti solidi polimerici (SPE) sviluppati negli ultimi anni includono diverse matrici polimeriche, ciascuna con vantaggi e limiti specifici, che vengono brevemente descritti qui di seguito.

- Poli(etilene carbonato) (PEC): presenta alto numero di trasporto (>0.5), conducibilità confrontabile con il PEO e stabilità elettrochimica che si estende fino a oltre 4 V vs Li^+/Li^0 [68]. È amorfo a temperatura ambiente ($T_g \approx 10^\circ\text{C}$) e stabile fino a circa 220°C , con conducibilità che cresce costantemente con la quantità di sale disciolto (fino all'80% molare di LiTFSI), segno di minore formazione di coppie ioniche rispetto al PEO [127], [128].
- Poli(vinilidenfluoruro) (PVDF) e relativi copolimeri: caratterizzato da ampia finestra di stabilità (>4.5 V), elevata stabilità termica ($T_m \approx 170^\circ\text{C}$, $T_d \approx 400^\circ\text{C}$) e ottime proprietà meccaniche [129]. La sua elevata costante dielettrica ($\epsilon = 8.4$) favorisce la dissociazione dei sali [130]. Per ridurre la cristallinità e migliorare la conducibilità viene spesso combinato con l'esafluoropropilene (HFP) e impregnato con miscele liquide (es. EC:PC), raggiungendo numeri di trasporto >0.5 e conducibilità $>10^{-4}$ S/cm a 30°C [131], [132]. Rimangono però problematiche le reazioni parassite, che possono portare alla formazione di HF e sottoprodotti fluorurati [133].
- Poli(metilmetacrilato) (PMMA): apprezzato per la leggerezza ($\rho = 1.2 \text{ g/cm}^3$), la bassa reattività con il litio e l'elevata finestra di stabilità (>5 V), oltre al carattere quasi completamente amorfo (cristallinità $< 4\%$) [134]. Tuttavia il polimero puro è isolante ($\sigma < 10^{-15}$ S/cm a RT), e la conducibilità migliora solo con l'aggiunta di sali e plasticizzanti ($\sigma \approx 10^{-3}$ S/cm in sistemi PMMA-LiTFSI-TEGDME) [135], [136]. Rimangono criticità legate alla fragilità meccanica, alla scarsa stabilità termica e alla difficoltà di produzione industriale [137].
- Poli(acrilonitrile) (PAN): offre elevata stabilità elettrochimica (fino a 4.8 V), alta costante dielettrica ($\epsilon \approx 30$) e buona resistenza alla fiamma [98], [138]. Tuttavia, la polarità dei gruppi CN rende le catene rigide, riducendo la filmabilità e la qualità del contatto all'interfaccia con gli elettrodi [139]. Un aspetto peculiare è che, ad alte concentrazioni di sale ($>50\%$ in peso), la conducibilità aumenta grazie alla formazione di percorsi ionici nei cluster salini [140]. La stabilità con il litio è limitata dalla formazione di uno strato passivante di SEI e dalla presenza di solventi residui (es. DMF), che riducono la finestra operativa [139], [141].

Poli(acido lattico) (PLA)

Nonostante i progressi ottenuti con le numerose matrici polimeriche in studio negli ultimi 50 anni, ciascuna offre solo dei compromessi tra conducibilità, stabilità e sostenibilità. In questo contesto, il poli(acido lattico) (PLA) risulta particolarmente interessante come materiale per SPE grazie alla sua origine rinnovabile, biodegradabilità e ridotto impatto ambientale, caratteristiche che lo rendono un candidato ideale per lo sviluppo di elettroliti più ecosostenibili [68]. Il PLA è ottenuto a partire dall'acido lattico, prodotto tramite fermentazione microbica di carboidrati vegetali e biomassa. Dal punto di vista del fine vita, il PLA può degradarsi per idrolisi delle catene polimeriche in oligomeri e acido lattico, che viene successivamente metabolizzato da microrganismi fino ad acqua e CO₂, reinserendosi così nel ciclo biogeochimico naturale, come illustrato *Figura 20* [142].

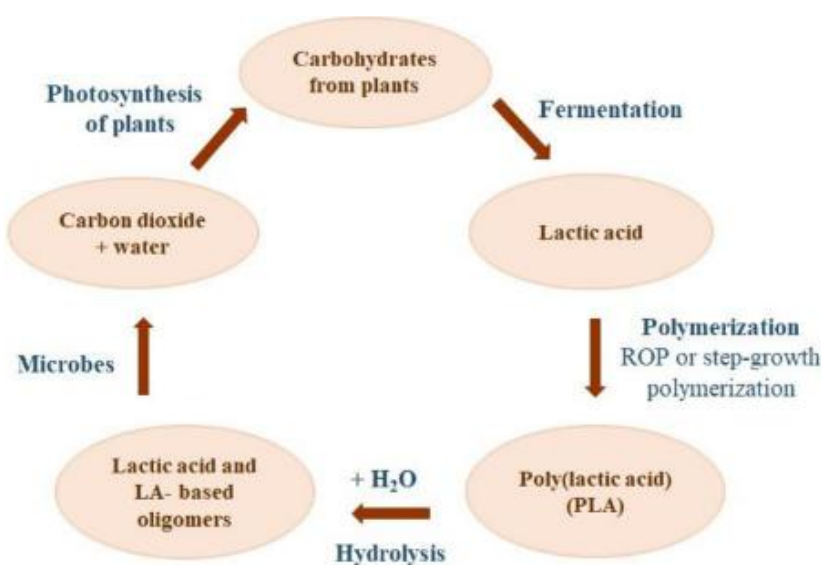


Figura 20: ciclo di vita del poli(acido lattico) (PLA) [142].

In ambito industriale, il PLA può essere ottenuto tramite tre principali tipologie di processo, ovvero la condensazione diretta, la condensazione azeotropica in soluzione e la polimerizzazione ad apertura di anello (ROP), come mostrato in *Figura 21*. La condensazione diretta è un metodo semplice ed economico, ma non permette di ottenere PLA ad alto peso molecolare a causa della difficile rimozione completa dell'acqua dal polimero. L'acqua viene più efficacemente rimossa nel processo di policondensazione azeotropica in soluzione, poiché il monomero viene sottoposto a distillazione in bassa pressione, prima dell'inserimento del catalizzatore e del solvente; in questo modo si possono ottenere catene di PLA ad alto peso molecolare sebbene si riscontrino solitamente alte concentrazioni di catalizzatore residuo. Il processo più adottato industrialmente e che consente di ottenere maggiori gradi di purezza e più alti pesi molecolari del polimero è la polimerizzazione ad apertura di anello (ROP, Ring Opening Polymerisation) del lattide, ovvero il ciclo-dimero del PLA: in questo processo gli oligomeri di acido lattico vengono prima trasformati nei loro ciclo-dimeri (lattide) e successivamente polimerizzati mediante apertura dell'anello in presenza di catalizzatori. Nonostante la maggiore complessità e i costi più elevati, la ROP consente di ottenere PLA con pesi molecolari alti e controllati ($M_w > 10^5$ g/mol) e un elevato grado di stereoregolarità [142].

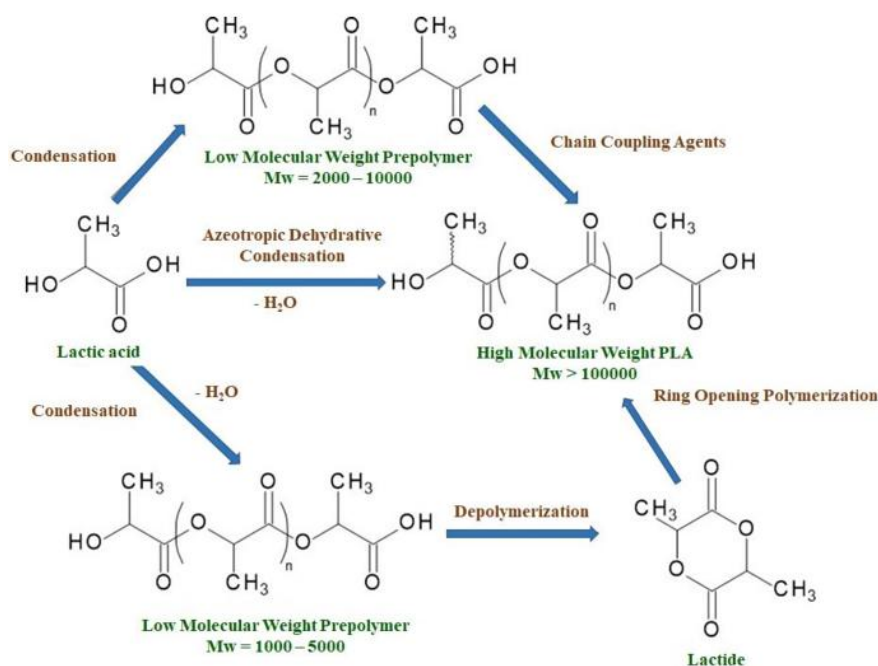


Figura 21: Strategie di polimerizzazione del poli(acido lattico) (PLA) [142].

Data la presenza di un carbonio otticamente attivo all'interno della catena esistono due forme enantiomeriche del dimero denominate D (o -R) e -L (o -S), che possono quindi formare polimeri a tatticità controllata, denominati rispettivamente PDLA e PLLA [143]. A differenza di altri polimeri, la miscela di omopolimeri del PLA dà luogo per lo più a interazioni tra i polimeri a opposta chiralità (enantiomeri) a diversa tatticità e non alla formazione di omocristalliti, contenenti principalmente una sola delle due forme enantiomeriche. L'interazione dei due stereoisomeri a diversa tatticità dà luogo quindi per lo più alla formazione di uno stereocomplesso (PDLA-PLLA). La presenza dei cristalliti dello stereocomplesso ha un effetto diretto sulle proprietà termiche del polimero, in quanto la temperatura di fusione dello stereocomplesso si assesta intorno ai 220-230°C, a differenza di quella degli stereoisomeri che è inferiore a 180 °C. Lo stereocomplesso esibisce inoltre una temperatura di transizione vetrosa superiore e maggiori proprietà meccaniche rispetto ai singoli enantiomeri, come riportato in Tabella 1 [144].

Tabella 1: Proprietà termiche e meccaniche degli stereoisomeri del PLA [144].

Proprietà	Stereocomplesso PLA	PLLA	PDLA
T_m (°C)	220-230	170-180	170-190
T_g (°C)	65-70	50-65	50-60
Resistenza a trazione (Gpa)	0.88	0.12-2.3	0.15-2.4
Modulo di Young (Gpa)	8.6	7-10	6-9
Allungamento a rottura (%)	30	12-26	10-24

Il PLA si può presentare in tre principali fasi dette α , β e α' o γ . La fase α è cristallina, pseudo-ortorombica per PDLA e PLLA, mentre è triclina per lo stereocomplesso [144], ed è la fase che si trova più facilmente in natura, poiché è ottenuta per lenti raffreddamenti fino a RT. La fase β è ortorombica e si forma per distorsione della struttura α quando questa viene raffreddata a partire

da temperature elevate ($>120^{\circ}\text{C}$). Infine la fase α' si presenta come una forma cristallina disordinata (paracristallina, quasi esagonale) ed è formata tipicamente per raffreddamenti rapidi (*melt-quenching*) a partire da temperature inferiori a $150\text{-}120^{\circ}\text{C}$, come illustrato in *Figura 22* [146], [146].

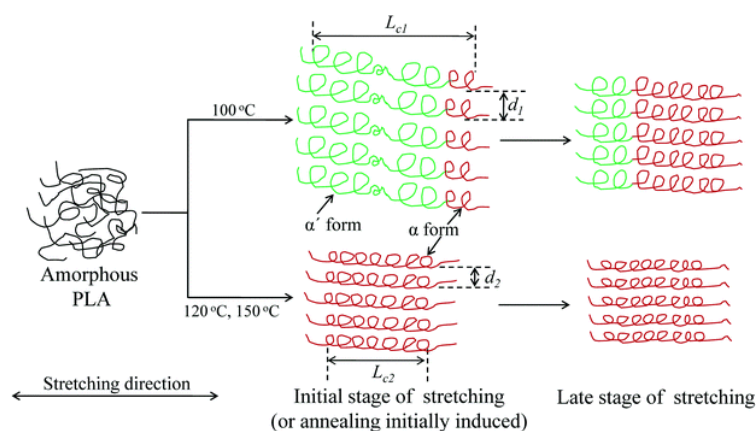


Figura 22: rappresentazione schematica dell'influenza delle temperature sulla formazione delle fasi α e α' del PLA [146].

L'accoppiamento intramolecolare dei legami $\text{C}=\text{O}$ o le interazioni tra catene tramite legami deboli contribuiscono a creare i cosiddetti conformeri, ovvero le diverse disposizioni spaziali della stessa molecola che possono interconvertirsi rapidamente tramite rotazione attorno a legami singoli, senza che avvenga alcuna rottura di legami chimici [145]. Queste disposizioni, di cui una rappresentazione è riportata in *Figura 23*, sono definite tramite la denominazione *trans* (t) e *gauche* (g) secondo la rotazione delle molecole nel formare eliche; per il PLA vengono distinti quattro conformeri: gt, gg, tt e tg. Le fasi del PLA presentano diverse disposizioni delle molecole e quindi diversa conformazione; in particolare le fasi α e α' presentano conformazione di tipo gt e tg o ttgg, mentre la fase β presenta conformazione tt [145], [147].

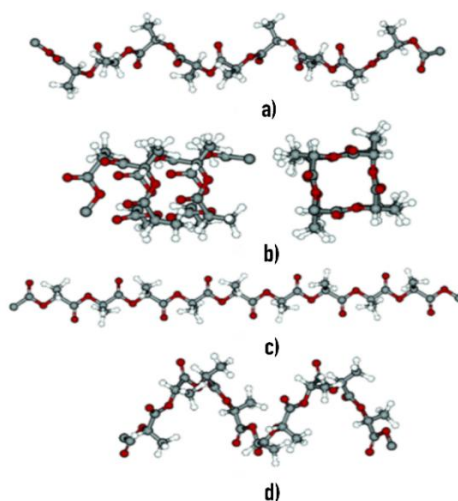


Figura 23: rappresentazione dei conformeri delle eliche del PLA, (a) gt, (b) gg, (c) tt e (d) tg [148].

Nel campo elettrochimico, l'utilizzo di PLA risulta interessante per la sua resistenza meccanica, la cristallinità contenuta, il basso costo e la non-tossicità [149]. Tuttavia esso presenta scarsa conducibilità ionica (10^{-11} S/cm a RT) [150] e bassa resistenza termica, mentre dal punto di vista meccanico, pur mostrando elevata rigidità e resistenza a trazione, risulta fragile con scarso allungamento a rottura [149].

Miscela polimeriche

Siccome nessuno dei materiali polimerici sopra descritti presenta, singolarmente, tutte le caratteristiche che sono teoricamente richieste ad un elettrolita ad elevata efficienza, una metodologia di approccio che sta prendendo sempre più piede nell'ambito della ricerca accademica e industriale è la combinazione di questi polimeri tra loro, con l'obiettivo di raggiungere un compromesso tra le loro proprietà, mantenendo quelle positive, quali bassa cristallinità, ed elevate conducibilità ionica, stabilità termica e resistenza meccanica, e diminuendo l'effetto di quelle negative. Due possibili strategie di combinazioni percorribili sono la preparazione di miscele (*blend*) polimeriche o sintesi di copolimeri.

La formazione di *blend* rappresenta una strategia efficace per modulare, ad esempio, le proprietà del PEO. Siccome è spesso difficile ottenere miscele che presentino tutte le caratteristiche richieste agli SPE, l'impiego di questi si concentra sul miglioramento di un numero ristretto di proprietà, tra cui l'aumento della conducibilità ionica, la riduzione della cristallinità e l'aumento delle proprietà termiche, chimiche o meccaniche. È stato dimostrato che l'aggiunta di PEG ($M_w = 4000$ g/mol) al PEO ($M_w = 60000$ g/mol) ne riduce la cristallinità e incrementa la conducibilità fino a 10^{-5} S/cm a RT [151]. Analogamente, nei *blend* PEO:PMMA la maggiore conducibilità si osserva a bassi pesi molecolari del PMMA (38 000 g/mol), con un effetto più marcato per il PMMA isotattico rispetto a quello sindio- o atattico [152]. In sistemi PEO:PAN si ottiene un compromesso tra conducibilità e proprietà meccaniche, con valori ottimali per un contenuto del 20%_{wt} di PEO ($M_w = 10\ 000$ g/mol), mentre un eccesso di PAN provoca perdita di stabilità meccanica [153]. Anche il rapporto in peso tra i polimeri è determinante: nei blend PVDF:PEO contenenti LiClO_4 , il massimo numero di trasporto (0.995) si osserva per PVDF:PEO = 3:1, mentre la maggiore conducibilità (5.61×10^{-6} S/cm) si registra per 1:3 [154]. Infine, nei blend PEO:PEC, i migliori compromessi tra conducibilità e stabilità si ottengono per rapporti 1:1 o 7:3 e per PEO a M_w intermedio ($M_n \approx 4 \times 10^5$ g/mol), sebbene la conducibilità a RT resti inferiore a 10^{-5} S/cm (Figura 24) [128].

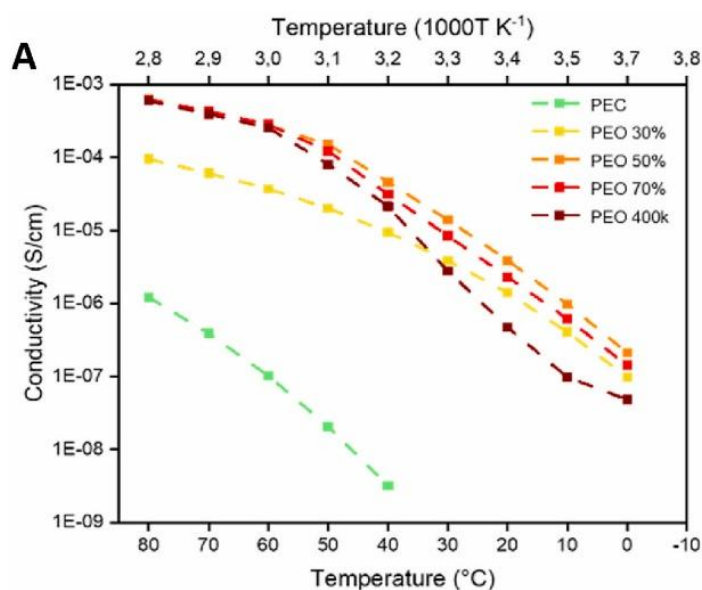


Figura 24: variazione della conducibilità in funzione della percentuale di PEO in blend PEO:PEC [128].

I *blend* a base PEO contenenti PLA vengono impiegati per aumentare il numero di trasporto del litio e la stabilità elettrochimica. La presenza di domini cristallini di PLA risulta utile per le proprietà meccaniche dell'elettrolita, in particolare a temperature comprese tra la temperatura di fusione del PEO (65°C) e quella del PLA (130°C) [155]. Inoltre risulta che le temperature di transizione vetrosa dei due polimeri dipendono dalla frazione in peso di sale di litio disciolto, con il miglior risultato riscontrato per rapporti EO:Li pari a circa 8:1, come mostrato in *Figura 25* [156].

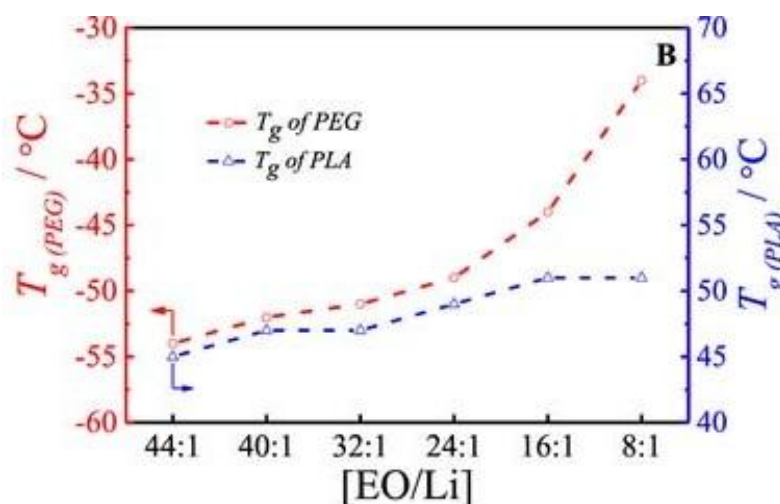


Figura 25: variazione della temperatura di transizione vetrosa in blend PLA:PEO in funzione del rapporto EO:Li [156].

Copolimeri

Nonostante la formazione dei *blend* sia la strategia più semplice da adottare dal punto di vista del processo, soprattutto a livello industriale, essa può comportare delle criticità: generalmente i polimeri impiegati non sono miscibili tra loro: all'interno di un *blend* si ha spesso una separazione di fase e quindi una scarsa interazione chimica tra i due polimeri. La miscibilità dei polimeri dipende dalla loro polarità, dall'interazione specifica tra gruppi funzionali, dal peso molecolare, dal rapporto dei due polimeri e dalla cristallinità. Difficilmente si ottengono *blend* polimerici in cui sia presente co-cristallizzazione, per cui i polimeri risultano al massimo miscibili solo nelle loro porzioni amorfe [157]. A differenza dei *blend*, i copolimeri presentano un legame chimico diretto tra i segmenti, che garantisce una migliore compatibilità e stabilità del materiale.

I copolimeri possono essere di diverse tipologie a seconda della disposizione relativa dei polimeri coinvolti. Le tipologie di copolimeri più comuni sono: casuali, periodici, a blocchi e ramificati (o graftati), come mostrato in *Figura 26a*. La tipologia di copolimero influenza direttamente la struttura dell'elettrolita solido (*Figura 26b*) e, di conseguenza, la conducibilità ionica e le proprietà meccaniche. Tuttavia, risulta spesso complesso creare copolimeri con la struttura desiderata considerando la presenza di possibili reazioni secondarie; infatti, la formazione di copolimeri risulta più complessa a livello industriale rispetto alla produzione di *blend*, ma garantisce la formazione di interazioni chimiche più forti tra i due polimeri.

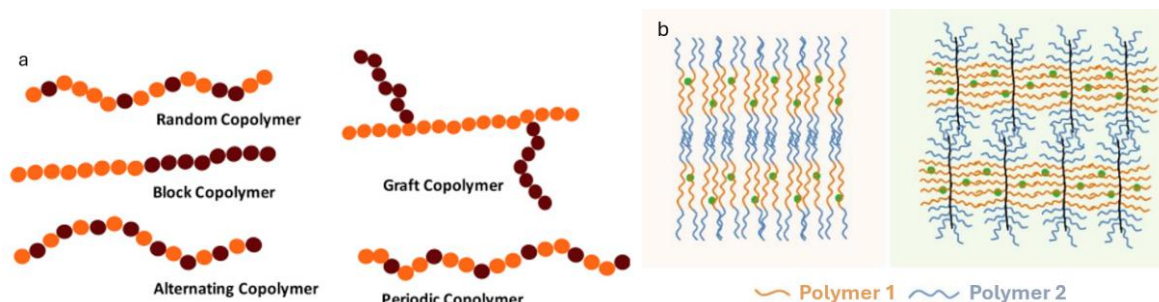


Figura 26: tipologie di copolimeri a) e effetto sulla struttura dell'elettrolita b) [158], [159].

Alcuni esempi dell'utilizzo di copolimeri a blocchi sono un sistema di PEO e poli(propilene ossido) PPO ($M_n \approx 100000$ g/mol) che ha mostrato una conducibilità ionica di 2.6×10^{-5} S/cm a RT [160] e un sistema a tre blocchi di poli(2-naftil glicidil etere) e poli[2-(2-(2-metossietossi)etossi)etil glicidil etere] (PNG-PTG) e PEO impiegato per trasmettere il carattere amorfo del PTG al PEO e ottenere conducibilità che non diminuisca rapidamente per temperature inferiori alla temperatura di fusione del PEO [160]. Copolimeri ramificati di PEO e 2-(2-metossietossi)etil glicidil etere (P(EO/MEEGE)), ottenuti tramite ROP, presentano ottima elasticità anche in assenza di agenti reticolanti, oltre a valori di conducibilità fino a 10^{-4} S cm $^{-1}$ a 30°C [161]. Un altro esempio di copolimero ramificato è dato da PEO-PMMA, in cui la presenza del PMMA favorisce una riduzione della temperatura di transizione vetrosa e della cristallinità e un aumento della flessibilità dell'elettrolita, dovuta all'elevata polarità delle catene del polimero [160]. Infine, ottimi risultati sono stati ottenuti tramite l'impiego di copolimeri iperamificati di PEO-PS, in cui le catene di poli(stirene) fungono da agenti reticolanti fisici. In questo modo si ottiene una conducibilità ionica pari a $9.5 \cdot 10^{-5}$ S/cm a 65°C e un aumento della conducibilità a RT per diminuzione dell'effetto dovuto alla fusione del PEO [159].

1.3 Metodi di produzione

L'utilizzo di elettroliti a stato solido non rappresenta solamente una sfida per quanto riguarda i materiali da impiegare, ma anche per le tecnologie produttive che devono essere utilizzate per processarli. In particolare, le principali criticità riguardano la necessità di ottenere elettroliti sottili, in modo da diminuire il peso delle batterie, senza tuttavia comprometterne la stabilità e l'efficienza energetica [68].

Per quanto riguarda gli elettrodi di una batteria, ad oggi il metodo di produzione che trova più ampio impiego, anche a livello industriale, è il *solvent casting*, che consiste nella sospensione della materia attiva degli elettrodi in un solvente (per esempio N metil-2-pirrolidone, NMP), per favorirne l'omogenea dispersione, in presenza di un agente legante come il PVDF e dell'additivo conduttore elettronico come il nerofumo; la formulazione viene poi stesa su una lamina di collettore di corrente e il solvente viene successivamente rimosso per evaporazione. Lo stesso processo può essere impiegato per la preparazione di elettroliti polimerici di tutte le tipologie, utilizzando un solvente adeguato. Il principale vantaggio di utilizzare processi di tipo *solvent casting* è dato dall'elevato contatto interfacciale che si ottiene, oltre che dalla ridotta necessità di strumentazione specifica, che si limita solitamente a sistemi di controllo degli spessori (*doctor-blade*). Nonostante l'elevata semplicità e scalabilità del processo di *solvent casting*, esso presenta problemi per quanto riguarda lo sviluppo e la rimozione delle componenti volatili del solvente, che risultano tossiche e impattanti a livello ambientale, oltre che per quanto riguarda la possibile presenza di residui di solvente nella formulazione finale [162].

A livello industriale, la preparazione della formulazione viene effettuata tramite miscelazione a secco o dispersione in presenza di solvente, in appositi macchinari. L'efficacia di quest'ultimo passaggio e la quantità di solvente influenzano in modo diretto la viscosità e l'omogeneità dello *slurry* ottenuto, ossia una sospensione colloidale costituita da particelle solide (materia attiva, additivi, legante) disperse in un solvente, che viene successivamente stesa sul collettore di corrente [163].

Per le batterie al litio i collettori sono costituiti da alluminio per i materiali catodici e da rame per quelli anodici. Esistono due possibili metodi di rivestimento dei collettori di corrente: il metodo più semplice consiste nel ricoprimento con uno *slurry* del relativo elettrodo, pressare e sinterizzare e successivamente inserire tra gli elettrodi l'elettrolita e pressare nuovamente il tutto (*sandwiching*); il secondo metodo consiste nel rivestire il primo collettore di corrente su un lato con uno *slurry* di uno degli elettrodi, riavvolgere il collettore e rivestirlo con l'elettrolita, il secondo *slurry* elettrodico e il secondo collettore di corrente in stadi successivi, infine sottoporre il tutto a essiccazione e calandratura. Questo secondo metodo consente di aumentare il controllo dello spessore, ridurre il peso dei componenti ed aumentare la densità di corrente [162]. A seguito della calandratura, le celle vengono separate e assemblate tramite un processo di tipo *roll-to-roll*, in cui un sistema di rulli permette l'impilaggio delle celle con una sequenza ripetuta di anodo, elettrolita e catodo a formare il cosiddetto *stack*; nelle batterie a stato solido il termine *stack* indica l'insieme stratificato degli elettrodi e dell'elettrolita solido, che può includere più celle elementari collegate in serie o in parallelo per raggiungere la tensione e la capacità desiderate. Infine le batterie così vengono assemblate all'interno dei *casing* (copertura esterna) di contenimento e sottoposte ai dovuti test, come mostrato in *Figura 27*.

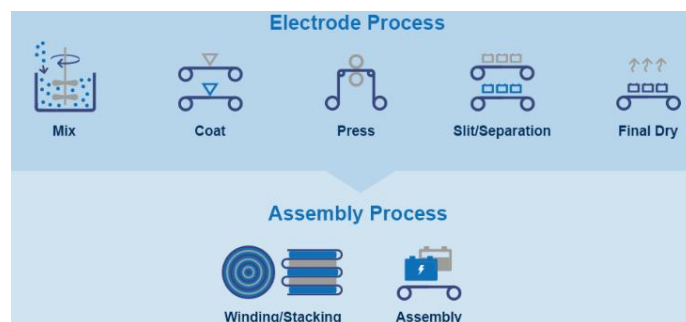


Figura 27: schema di produzione di batterie con tecnologia solvent cating e roll to roll [164].

A seguito della formazione dello *stack* delle celle, dei contatti (*tab*) vengono saldati sui collettori di corrente e le celle vengono inserite nel *casing* di contenimento ed eventualmente sottoposte all'infiltrazione da parte delle componenti liquide degli elettroliti. I *casing* di contenimento determinano la forma finale della batteria e possono essere di tipo prismatico, cilindrico o di tipo *pouch*. Quest'ultimo metodo impiega un materiale termoformabile a base alluminio per ridurre il peso della batteria, mentre negli altri casi viene impiegata una struttura più rigida e pesante. Successivamente le batterie vengono sigillate tramite saldatura e sottoposte a un primo ciclo di carica, detto di formatura, necessario alla formazione del SEI. Le batterie vengono poi sottoposte ad un processo di invecchiamento, in cui l'OCV viene monitorato per un periodo fino a tre settimane, prima a temperatura più elevata (40-50 °C) e successivamente a RT, per individuare eventuali cadute di potenziale. Infine le batterie vengono sottoposte a prove di fine linea, in cui vengono testate la resistenza interna, le eventuali perdite e la capacità di carica, secondo cui le batterie sono poi classificate [165]. Dopo essere state sottoposte a tutti i test necessari, vengono eventualmente raggruppate in pacchi batterie a uguali prestazioni e collegati al sistema di controllo della batteria (*Battery Management System, BMS*). Il BMS è un sistema elettronico che consente il monitoraggio della capacità, delle perdite di efficienza, delle variazioni termiche e dell'insorgere di eventuali cortocircuiti all'interno del pacco batteria. È importante notare come i componenti inattivi della batteria siano in realtà le frazioni più pesanti, con un peso complessivo del *casing* e dei collettori di corrente che supera il 45% del peso totale della batteria per le LIB, come riportato in Figura 28. Anche per queste ragioni, considerando che il *casing* di contenimento serve principalmente ad evitare sversamenti dell'elettrolita, risulta interessante lo sviluppo di SSE che garantiscano un'efficace riduzione del peso complessivo delle batterie.

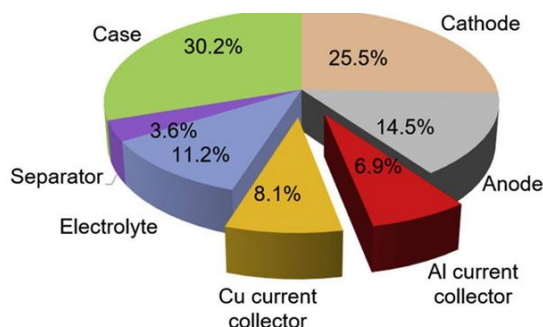


Figura 28: confronto dei pesi relativi dei vari componenti in una batteria a ioni di litio [166].

Altre metodologie di produzione di elettroliti polimerici e compositi, che derivano dai processi delle batterie con elettroliti liquidi, sono l'inversione di fase e l'elettrofilatura (*elettrospinning*).

Il metodo di inversione di fase consiste nella stesa di una soluzione contenente i precursori dell'elettrolita su un substrato disciolti in solvente organico. La membrana risultante viene successivamente immersa in un liquido non-solvente che favorisce l'allontanamento del solvente dalla membrana e permette la formazione di strutture porose. Successivamente la membrana viene essiccata a elevate temperature per rimuovere i liquidi residui. Il processo viene impiegato per produrre principalmente matrici polimeriche con una porosità più elevata rispetto a quella che si può ottenere tramite *solvent casting*, dunque con maggiore capacità di assorbire liquidi ionici e possibilità di ottenere maggior conduttività [157]. L'*elettrospinning* consiste invece nell'applicazione di una differenza di potenziale ad miscela precursore dell'elettrolita in solvente volatile, in modo da creare un flusso di fibre solide di diametro micro-nanometrico, modulabile tramite la variazione dell'intensità del potenziale applicato. La tecnica è tipicamente impiegata per la produzione di elettroliti compositi, in quanto consente di prevedere l'orientazione dei *filler* inorganici all'interno della matrice polimerica, mantenendone l'integrità strutturale [157]. Tuttavia questo processo risulta più difficilmente applicabile a grandi volumi produttivi a causa dell'elevata energia richiesta e dello scarso controllo sull'umidità nel sistema.

Gli elettroliti ceramici risultano più critici da processare a causa della loro rigidità e delle elevate temperature richieste per la produzione (in particolare per la sinterizzazione), fattori che limitano la possibilità di produrre aree omogenee di materiale a dimensioni relativamente ridotte, tipicamente dell'ordine di 100 cm². La fragilità dei materiali, ad elevata temperatura, tende a dar vita a fenomeni di delaminazione, distorsione e frattura degli strati depositati dal substrato [167]. Inoltre, per il processo di *solvent casting* di elettroliti ossidici, la presenza del legante da rimuovere con un successivo trattamento termico risulta necessaria alla formazione del cosiddetto "verde" (il corpo ceramico prima della sinterizzazione) e per contrastare le variazioni di volume dei materiali durante il processo; inoltre, in questo caso è richiesto un ulteriore passaggio di riscaldamento per rimuovere l'agente legante, prima di sottoporre l'elettrolita a processo di sinterizzazione ($T=0.8-0.9 T_m$) [162]. Dato l'elevato impatto ambientale legato all'uso e allo smaltimento degli agenti leganti più comuni, è in corso la ricerca di una soluzione più ecosostenibile, ad esempio tramite l'utilizzo di poliacrilati e polisaccaridi, che non dia sviluppo di vapori fluorurati durante la rimozione dal sistema. In aggiunta, la sinterizzazione potrebbe causare lo sviluppo di reazioni secondarie con i materiali elettrodici e la loro degradazione termica, dovute all'elevata temperatura impiegata [167]. Ad oggi, gli elettroliti solidi inorganici di tipo LiPON, thio-LISICON e solfuri sono prodotti rispettivamente solo tramite *Physical Vapour Deposition* (PVD), *Pulsed Laser Deposition* (PLD) e tecniche di tempra dal fuso (*melt quenching*), che riducono fortemente la scalabilità industriale data la loro bassa produttività [162]. La PVD consiste nella vaporizzazione dei componenti da depositare e loro successiva deposizione sul substrato di interesse con formazione di legami di tipo fisico. Tra queste tecniche risalta la PLD, che consiste nella vaporizzazione e nella formazione di un plasma supersaturo del materiale da depositare tramite un laser pulsato. Questa tecnica permette di ottenere ottima uniformità del film depositato, con eccellente controllo della stechiometria [168]. Infine, il *melt quenching* consiste nel portare a fusione una miscela di precursori dell'elettrolita e colare questa su una piastra di acciaio mantenuta ad una temperatura pari circa alla metà della temperatura di fusione dell'elettrolita [169].

Nell'ambito della produzione di SPE, l'estrusione a secco è una strategia impiegata per evitare l'utilizzo di solventi comunemente impiegati nella produzione di polimeri, che risultano spesso infiammabili o tossici. L'estrusione permette di ridurre il costo di produzione e l'impatto ambientale rispetto a processi a base solvente, oltre a consentire la produzione di campioni omogenei e uniformi con disposizione molecolare orientata, anche in presenza di filler inorganici, quando accoppiata ad un sistema di calandratura [128]. L'utilizzo di rulli di calandratura per produrre il film polimerico garantisce la produzione di elettroliti sottili, con un ottimo controllo dello spessore; tuttavia la riduzione dello spessore del film causa perdita di resistenza meccanica che potrebbe causare a sua volta interruzioni della continuità del processo. Inoltre, il processo di estrusione può essere condotto con svariate condizioni operative termiche e meccaniche per meglio adattarsi alla tipologia di materiali impiegati. Il processo necessita quindi di accurato controllo dei parametri operativi. Nel caso del PEO la produzione tramite estrusione risulta critica a causa dell'elevata viscosità del polimero. Per superare questo problema si può aumentare la temperatura di processo, evitando però la degradazione del polimero, oppure utilizzare plasticizzanti e oligomeri per ridurre gli sforzi meccanici richiesti [163]. Un metodo alternativo all'estrusione è la calandratura diretta. Questo metodo consiste nella formazione di film polimerici tramite pressatura diretta con rulli riscaldati delle polveri dell'elettrolita, come mostrato in *Figura 29*. Il processo permette di ridurre gli sforzi meccanici e di ottenere un rapido controllo dello spessore dell'elettrolita, evitando l'utilizzo di macchinari costosi e complessi come gli estrusori [171].

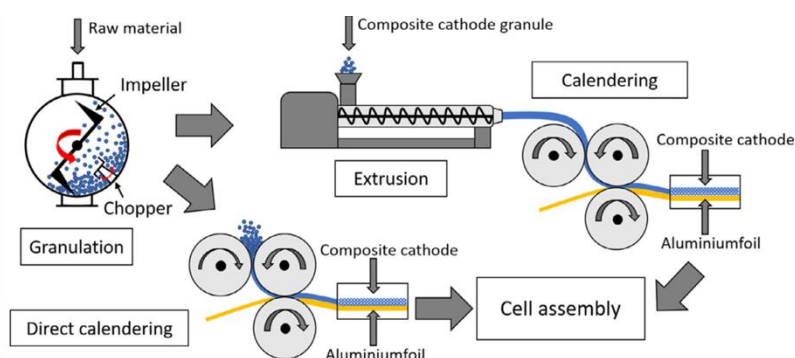


Figura 29: schema di processo del metodo di calandratura diretta [170].

In generale, le principali criticità dei processi di produzione di batterie al litio riguardano la reattività del metallo con l'umidità o la sua volatilità in processi che prevedono alte temperature, impiegate per esempio nelle produzioni con elettroliti ceramici, da cui deriva spesso una variazione della stechiometria dell'elettrolita e una minor densificazione [162]. Per ridurre questi effetti, la produzione può essere condotta in aree a umidità controllata (*dry-room*), adottando minori temperature e tempi di sinterizzazione. Tuttavia l'impiego di sistemi per la prevenzione delle reazioni avverse del litio comporta una maggior complessità dell'impianto produttivo e dunque un maggior costo. Per ridurre le temperature di sinterizzazione degli elettroliti ceramici vengono utilizzati composti come ZnO , MgO e B_2O_3 che vanno a formare una fase vetrosa sui bordi di grano, favorendone la densificazione, riducendone la resistenza e aumentando la conducibilità della batteria. Nonostante l'aggiunta di questi composti, le temperature di sinterizzazione della gran parte degli elettroliti ceramici si attesta attorno ai 900°C , comportando un elevato consumo energetico nella fase di produzione [162].

Una strategia alternativa è in fase di studio: l'utilizzo di tecniche di *advanced manufacturing*. Queste tecniche risultano facilmente applicabili agli elettroliti di tipo gel e, recentemente, si sta cercando di applicarle anche agli elettroliti solidi. Le tecniche più promettenti sono la *Liquid Deposition Modeling* (LDM), la stereolitografia (SLA) e la *Fused Deposition Modeling* (FDM). L'impiego di queste tecniche consente di produrre elettroliti con forme complesse e/o a più strati, con elevate capacità di carico di sale/elettrolita. Inoltre possono essere assemblati elettroliti tridimensionali che hanno il doppio vantaggio di creare canali per il passaggio del litio e di avere una forma adattabile a quella del dispositivo finale, con una significativa riduzione del peso, in particolare con tecniche LDM. Tramite tecniche SLA si ottiene la deposizione dell'elettrolita e il processo di UV-curing in un unico passaggio; infine tramite FDM si può ottenere la deposizione di più materiali con possibilità di assemblare in un unico processo tutta la cella elettrochimica. Tuttavia vi sono alcune limitazioni. Ad esempio, nel caso di elettrodi ottenuti tramite LDM, uno svantaggio risiede nella necessità di step aggiuntivi per la rimozione degli agenti leganti e la sinterizzazione delle particelle dell'elettrolita. Per quanto riguarda le tecniche SLA, la presenza del bagno di resina in cui sono immersi i precursori non permette di ottenere la produzione della cella in un unico step. Infine gli elettroliti ottenuti con tecniche FDM presentano problemi per quanto riguarda l'omogeneità di distribuzione del sale di litio e l'influenza di questo sulla viscosità della formulazione [110].

Infine, un altro aspetto chiave che riguarda la sostenibilità ambientale delle batterie è la loro destinazione a fine vita. Dati l'elevato impatto geopolitico e ambientale e la ridotta quantità dei materiali impiegati nelle batterie, risulta vitale lo sviluppo di sistemi di riciclo. A tal riguardo, le batterie devono essere opportunamente raccolte, definitivamente scaricate, disassemblate e suddivise nei loro componenti. Appare quindi evidente la necessità di progettare e produrre le batterie tenendo conto anche di questi aspetti. Siccome i materiali a più alta purezza e valore si trovano all'interno degli elettrodi e siccome le batterie a stato solido sono ancora poco diffuse, la maggior parte dei processi di riciclo è concentrata sul recupero di litio, cobalto, nichel e rame dai materiali che costituiscono anodo e catodo [171]. Il recupero dei materiali elettrodici avviene generalmente tramite separazione meccanica, magnetica o per flottazione [27]. Le principali vie di recupero dei materiali catodici ad oggi indagate sono la pirometallurgia e l'idrometallurgia. Questi processi risultano semplici e scalabili; tuttavia tendono a sviluppare un'elevata quantità di sottoprodotti, non hanno un'efficiente resa di recupero e provocano la perdita di valore aggiunto del materiale catodico composito durante la sua completa frantumazione. È richiesto dunque un passaggio successivo di reinserimento del litio nel materiale recuperato, seguito da un passaggio di *annealing* a temperatura ≈ 700 °C, che permette di riformare composti dell'elettrodo di partenza stabili elettrochimicamente [171]. Ad esempio, nel caso di catodi di tipo LFP, il litio viene recuperato tramite un processo di dilavamento selettivo in cui il materiale viene ridotto a ferro-fosfato utilizzando soluzioni acide, come acido solforico diluito, e applicando alti potenziali. In questo modo il litio viene estratto dal materiale e successivamente recuperato dalla soluzione, secondo la reazione inversa a quella impiegata nel ciclo di vita della batteria (vedi 1.1 Batterie). Rispetto ai convenzionali processi di idrometallurgia, il dilavamento selettivo permette di ridurre il numero di passaggi e il loro impatto ambientale [27]. Tuttavia, tutti questi processi non garantiscono un efficace recupero dei materiali elettrolitici. Come spesso accade, data la quantità e la novità delle tecnologie sul mercato, anche nel caso delle batterie al

litio gli impianti di riciclo mancano di sufficienti sistemi di separazione delle batterie e di adeguati volumi di approvvigionamento [27].

Per quanto riguarda gli elettroliti solidi, i materiali di tipo ceramico offrono sicuramente una maggior facilità di riciclo, grazie alla rigidità meccanica dell'elettrolita che può essere di conseguenza facilmente disassemblato dal resto della batteria. Nel caso degli elettroliti polimerici la separazione con recupero dei materiali risulta più complessa, anche a causa dell'eventuale presenza di dendriti di litio all'interfaccia con gli elettrodi, ma può comunque essere ottenuta tramite l'impiego di adeguati macchinari e solventi [172]. Una volta recuperate, le membrane polimeriche possono essere separate dal solvente e il sale di litio può essere recuperato tramite decomposizione parziale del polimero. La frazione organica può essere riportata alla forma di monomero tramite la presenza di acidi di Lewis e di opportuni catalizzatori, nel caso del PEO e degli elettroliti simili, o tramite l'impiego di processi di decomposizione naturale, nel caso dei biopolimeri come il PLA. Questi processi promettenti garantiscono rese anche fino al 50% e aprono dunque le possibilità alla produzione a circuito chiuso di batterie sostenibili allo stato solido [142], [173].

2. Materiali e metodi

2.1 Materiali

Tutti i reagenti sono stati utilizzati come ricevuti senza ulteriori purificazioni.

Carbon black conduttivo C65 (Timcal, C-ENERGY™ C65); 4,4-difluorobenzofenone (DFBP, Sigma-Aldrich ≥99.0%, CAS: 345-92-6); D-lattide ((3R,6R)-3,6-dimetil-1,4-diossan-2,5-dione, Sigma-Aldrich, >98%, CAS: 13076-17-0); L-lattide ((3S)-*cis*-3,6-dimetil-1,4-diossan-2,5-dione, Sigma-Aldrich, >98%, CAS: 4511-42-6); litio bis(trifluorometansulfonil)immide (LiTFSI, Sigma-Aldrich, >99% CAS: 90076-65-6); litio-ferro fosfato (LFP, Sigma-Aldrich ≥97.0%, CAS: 15365-14-7); litio metallico (99.9%, *battery grade*, Sigma-Aldrich, CAS: 7439-93-2); 4-metossibenzofenone (MeBP, Sigma-Aldrich, >97%, CAS: 611-94-9); 1-metil-2-pirrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, ≥ 99 %, CAS: 872-50-4); ottanoato di stagno (Sn(Oct)₂, Sigma-Aldrich, >98%, CAS: 301-10-0); poli(etilene glicole) metil etere (MPEG, M_n= 5000 g/mol), Sigma-Aldrich, >98%, CAS: 9004-74-4; poli(ossietilene) (PEO, M_n=400000 g/mol), Sigma-Aldrich, >98%, CAS: 25322-68-3); poli(vinilidene fluoruro) (PVDF, Sigma-Aldrich, ≥ 99 %, CAS 24937-79-9); tetraidrofurano (THF, Sigma-Aldrich ≥99.0%, CAS: 109-99-9) e toluene anidro (Sigma-Aldrich, 99.8%, CAS: 108-88-3).

2.2 Strumentazione

Le sintesi e la manipolazione dei materiali sensibili all'umidità sono state condotte *in una glovebox ad atmosfera controllata di argon (Ar) del tipo MBraun UniLab* (H₂O e O₂ < 0.5 ppm). L'essiccazione dei materiali è stata effettuata in un forno per essiccazione a vuoto del tipo B-585 (Buchi Glass Drying Oven). I film polimerici (membrane) sono stati ottenuti tramite pressatura a caldo (Eurotherm 221e, FPT Hydraulic) a 85 °C con una pressione compresa tra 10 e 15 bar, per evitare la cristallizzazione del PEO. L'irraggiamento (*UV-curing*) è stato realizzato con lampada UV (Dymax ECE 5000 flood 365 nm, con una potenza massima di irraggiamento di 225 mW/cm²); nel progetto attuale è stato utilizzato un irraggiamento di 70 mW/cm².

Le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), voltammetria ciclica (CV), lineare (LSV) e cronoamperometria (CA) sono state condotte con un potenziostato/galvanostato multicanale VMP3 (Biologic), mentre per i test galvanostatici a lungo termine è stato utilizzato un ciclatore multicanale Arbin LBT21084UC. Le celle elettrochimiche sono state assemblate in configurazione *coin cell* MTI LIR2032 (20mm D x 3.2 mm T) per i test galvanostatici e le CV e in celle EL-GmbH del tipo ECC-Std (area 2.54 cm²) per test specifici di conducibilità tramite EIS e per i test di carica e scarica. Le membrane sono state opportunamente punzonate in dischi del diametro richiesto e utilizzate direttamente per l'assemblaggio delle celle. Le misure di conducibilità a temperatura variabile sono state condotte in una camera climatica MK 53 E2 (Binder, Germania).

La caratterizzazione termica è stata effettuata tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC, strumento Netzsch 214 Polyma) e analisi termogravimetrica (TGA, strumento Netzsch TG 209 F3). Le analisi DSC sono state condotte in atmosfera di azoto (40 mL/min) su campioni del peso di circa 10 mg, sigillati in crogioli in alluminio in atmosfera inerte.

Gli spettri di risonanza magnetica nucleare (NMR) dei materiali sono stati acquisiti sciogliendo circa 5 mg di ciascun campione in cloroformio deuterato (CDCl_3). Tutti gli spettri sono stati riferiti al segnale del CHCl_3 a 7.26 ppm. Le analisi ^1H -NMR (600 MHz) sono state effettuate utilizzando uno spettrometro JEOL ECZ-R a ^1H -600 MHz.

Gli spettri IR sono stati acquisiti in modalità ATR mediante uno spettrofotometro FT-IR Bruker Vertex70, equipaggiato con rivelatore MCT, con risoluzione di 2 cm^{-1} .

Le analisi di diffrazione a raggi X (XRD) sono state condotte con un diffrattometro Rigaku, in configurazione Bragg–Brentano, utilizzando come sorgente una radiazione Cu-K α ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) operante a 40 kV e 40 mA.

Per acquisire i cromatogrammi delle analisi di *Gel Permeation Chromatography* (GPC) è stato impiegato uno spettrometro Omnisec (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) costituito da un sistema OMNISEC RESOLVE (pompa, autocampionatore e alloggiamento della colonna) e da un sistema OMNISEC REVEAL (indice di rifrazione, UV/Vis-PDA e rilevatori di *scattering* della luce a bassi angoli e ad angolo retto). È stata impiegata una colonna Phenogel 5 μm 10E5 $\text{\AA}$, LC e poli(stirene) ($M_n=105000\text{ g/mol}$) come standard interno di calibrazione.

L'estrusione è stata condotta in un estrusore a doppia vite con massimo carico di 5 g (Mini-compounder, Haake MiniLab II – Thermo Fischer Scientific).

2.3 Tecniche di caratterizzazione

Analisi elettrochimiche ed elettriche

Analisi galvanostatica di plating/stripping

Le prove galvanostatiche di plating/stripping sono state condotte in celle elettrochimiche su scala da laboratorio del tipo “a bottone” (*coin cell*) in configurazione Li|SPE|Li. Le membrane sono state tagliate in dischi da 12 mm di diametro, posti tra due elettrodi di litio (10 mm di diametro) e lasciate a 70 °C per almeno 12 ore prima dell'uso, al fine di migliorare il contatto interfaccia-elettrodo e stabilizzare il sistema. I test sono stati condotti a 70 °C e l'area attiva dei campioni è risultata essere 0.785 cm². Il primo protocollo di ciclazione ha previsto l'applicazione di correnti costanti con densità di 25 µA/cm² per 5 cicli (4 ore carica / 4 ore scarica), seguiti da 5 cicli a 50 µA/cm² e ulteriori 50 cicli a 25 µA/cm² per valutare la stabilità ai cicli sul lungo termine, mantenendo costante la capacità complessiva ad un valore di 0.1 mAh/cm². Il secondo protocollo è stato anch'esso eseguito in modalità galvanostatica, ma ha previsto l'impiego di densità di corrente più elevate. Dopo una prima fase a 25 µA/cm² per 5 cicli (4 ore carica / 4 ore scarica), sono stati applicati 5 cicli a 50 µA/cm², seguiti da blocchi successivi a 100, 200 e 400 µA/cm². Infine, sono stati condotti ulteriori 20 cicli a 200 µA/cm² per valutare la stabilità a lungo termine alle alte correnti; la capacità specifica viene mantenuta costante a 0.1 mAh/cm². Un ultimo test è stato effettuato sulle membrane fotoreticolate, impiegando una capacità complessiva superiore pari a 0.5 mAh/cm² con blocchi di 5 cicli a densità di corrente 200, 400 e 1000 µA/cm², seguiti da cicli a 400 µA/cm² fino al sopraggiungere di cortocircuiti, mantenendo la temperatura a 70°C.

Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS)

Le misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) sono state effettuate prima (e, laddove è stato possibile, dopo) i test di *plating/stripping*, utilizzando le stesse *coin cell* Li|SPE|Li (T = 70 °C). Gli spettri sono stati registrati con una variazione di potenziale di ±20 mV in un intervallo di frequenza da 300 kHz a 1 Hz.

Conducibilità ionica (σ_i)

La conducibilità ionica (σ_i) delle membrane è stata misurata a partire dalle misure di impedenza in configurazione SS|SPE|SS in celle di test del tipo ECC-Std (EL-Cell, Germania) con elettrodi bloccanti in acciaio inossidabile (SS). Le misure EIS per determinare la resistenza sono state condotte applicando un potenziale sinusoidale di 20 mV in un intervallo di frequenza da 300 kHz a 1 Hz, a temperature comprese tra 0 e 80-100 °C, con incrementi di 10 °C ogni 4 ore.

I valori di conducibilità ionica (σ) sono stati calcolati impiegando la seguente equazione (Eq. 12):

$$\sigma = \frac{\Delta x}{R \cdot A} \quad (\text{Eq. 12})$$

Dove:

Δx è lo spessore della membrana (cm), misurato con micrometro digitale Mitutoyo (precisione ±1 µm);

R è la resistenza di bulk (Ω) estrapolata dalla curva di impedenza;

A è l'area attiva della membrana (cm²).

Finestra di stabilità elettrochimica

La finestra di stabilità elettrochimica (*Electrochemical Stability Window*, ESW) è stata determinata mediante voltammetria lineare (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV) e ciclica (*Cyclic Voltammetry*, CV) e cronoamperometria (*Chronoamperometry*, CA) in celle di test del tipo *coin cell* in configurazione Li|SPE|C@Al. L'intervallo di potenziale impostato va dal potenziale a circuito aperto (*Open Circuit Voltage*, OCV) a 4.5 V con velocità di scansione di 0.1 mV/s e temperatura di 70 °C. Il potenziale di stabilità elettrochimica è stato determinato considerando come valore di soglia 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [128]. La misura di voltammetria ciclica è stata effettuata per cinque cicli tra 3 e 4 V e successivamente per 4 cicli tra 3 e 4.3 V con velocità di scansione di 0.1 mV/s a 70 °C; dopodiché è stata ripetuta una misura di LSV al fine di rivalutare l'ampiezza della finestra di stabilità elettrochimica in seguito ai cicli CV.

È stata successivamente effettuata una cronoamperometria potenziostatica per determinare in modo esatto il massimo voltaggio operativo degli SPE fotoreticolati, andando ad indagare un intervallo di voltaggio tra 3 e 4.6 V con step di un'ora ogni 0.1 V.

Numero di trasporto

Il numero di trasporto del litio (t^{Li+}) è definito come la percentuale di cationi litio trasportati rispetto agli anioni, come descritto dalla seguente formula teorica (Eq. 13) :

$$t^{Li+} = \frac{\mu^+}{\mu^+ + \mu^-} \quad (\text{Eq. 13})$$

Dove:

t^+ è il numero di trasporto;

μ^+ e μ^- sono le mobilità dei cationi e degli anioni, espresse in $\text{m}^2/\text{V s}$.

Il valore sperimentale del numero di trasporto è stato determinato tramite cronoamperometria eseguita su *coin cell* in configurazione Li|SPE|Li a 70 °C. Il calcolo è stato effettuato secondo la seguente formula (Eq. 14) [174]:

$$t_{Li+} = \frac{I_S(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_S R_S)} \quad (\text{Eq. 14})$$

Dove:

I_0 e I_S sono, rispettivamente, i valori di corrente iniziale e di stato stazionario;

R_0 e R_S sono i valori di resistenza prima e dopo la cronoamperometria, ottenuti escludendo il contributo della resistenza di bulk associata al primo semicerchio dell'impedenza;

ΔV è il potenziale applicato, pari a 30 mV.

Ciclazione galvanostatica (carica e scarica, rate capability)

Le analisi di ciclazione galvanostatica di carica e scarica sono state condotte su *coin cell* e celle ECC-Std in configurazione Li|SPE|LiFePO₄ a 70 °C. Il catodo è stato preparato mediante solvent casting su fogli di alluminio, utilizzando una miscela contenente l'80 % in peso di materiale attivo (LFP), il 10 % di carbon black (Conductive Carbon C65) e il 10 % di legante (PVDF), disciolti in NMP come solvente (contenuto solido: 30 % in peso). I cicli di carica e scarica sono stati eseguiti a un regime di C/40 (tempo di carica e scarica pari a 40 ore), per un totale di 5 cicli, seguito da regimi di C/20, C/10, C/5 e C/2 per cinque cicli ciascuno e poi ulteriori dieci cicli a C/40. Il valore di corrente applicata è stato calcolato in base alla capacità teorica del LFP (170 mAh/g) e al carico effettivo di materiale attivo depositato, tramite la seguente formula (Eq. 10):

$$C_{rate} = \frac{Am \cdot Q}{x} \quad (\text{Eq. 10})$$

Dove:

Am è la massa di materia attiva;

Q è la capacità teorica del catodo, pari a 170 mAh/g nel caso del LFP;

x è il numero di ore per ogni ciclo.

Caratterizzazioni termiche

Diffrattometria a Scansione Differenziale (DSC)

Il protocollo delle analisi DSC ha previsto due rampe di riscaldamento/raffreddamento tra -70 e 180 °C, con velocità di scansione di 10 °C/min. Il grado di cristallinità (χ_c) è stato calcolato tramite la seguente equazione (Eq. 15):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (\text{Eq. 15})$$

dove ΔH_m è l'entalpia di fusione misurata e ΔH_m^0 è l'entalpia di fusione del polimero completamente cristallino (93 J/g per PLA, 205 J/g per PEO).

I valori ottenuti sono stati normalizzati in base alla composizione in peso dei componenti.

Analisi Termogravimetriche (TGA)

Le analisi TGA sono state condotte in flusso di azoto (40 mL/min) con velocità di riscaldamento di 10 °C/min da 25 a 800 °C. Le curve di perdita di peso sono state utilizzate per stimare il contenuto di solventi residui (o tracce di umidità) e la stabilità termica dei componenti delle formulazioni e loro mutue quantità. L'accuratezza e la precisione dello strumento TGA in riferimento alla perdita di massa sono pari, rispettivamente, a $\pm 0.5\%$ e $\pm 0.1\%$. Considerando la possibile variabilità sperimentale associata all'individuazione degli step degradativi, l'incertezza complessiva sui valori di perdita di peso è stimata in modo conservativo pari a $\pm 1.0\%$ in peso.

Caratterizzazioni chimico-fisiche

Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

Il peso molecolare medio del PLA è stato determinato tramite la seguente equazione (Eq. 16) [175]:

$$M_n = (M_{w_{repeating\ unit}} \cdot n) + (M_{w_{end\ groups}}) = 72n + 90 \quad (\text{Eq. 16})$$

Dove:

M_n è il peso molecolare medio;

M_w è la media ponderale del peso molecolare;

n è il numero di unità ripetitive o grado di polimerizzazione, ottenibile dal rapporto tra gli integrali relativi dei picchi corrispondenti ai segnali protonici del gruppo terminale e dell'unità ripetitiva, posizionati rispettivamente a 5.18 e 4.33 ppm.

Seguendo quest'equazione, gli spettri sono stati analizzati normalizzando a 1 il segnale a 4.33 ppm e calcolando l'integrale relativo al segnale a 5.18 ppm.

Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

I campioni di copolimero PDLA:PEO e PLLA:PEO sono stati solubilizzati in tetraidrofurano (THF) stabilizzato. Le soluzioni campione sono state preparate a concentrazioni di 0.4, 0.8 e 1.6 mg/mL. Per ciascuna concentrazione sono stati iniettati volumi di 100 e 150 μL , per un totale di sei campioni, mantenuti a 20 °C all'interno dell'autocampionatore prima dell'iniezione. La colonna e il modulo del detector sono stati mantenuti a 25 °C durante la misura.

Spettroscopia Infrarossa a Riflettanza totale attenuata (ATR)

Le analisi di *Spettroscopia Infrarossa a Riflettanza totale attenuata* (ATR) sono state condotte per determinare la tipologia di fasi e conformazioni presenti e l'entità dell'interazione del sale di litio con il gruppo carbonile del PLA, che sembra favorire la mobilità dei cationi. Questa interazione è stata valutata tramite la diminuzione del numero d'onda del picco di trasmissione corrispondente allo stretching del gruppo carbonile del PLA localizzato a 1755 cm^{-1} [155]. L'analisi è stata condotta sulla porzione di spettro tra 1800 e 1700 cm^{-1} .

Diffrattometria a raggi-X (XRD)

Le misure di Diffrattometria a raggi-X (XRD) sono state effettuate in scansione continua, nell'intervallo 2θ compreso tra 5° e 50° , con velocità angolare di circa $0.1^\circ/\text{s}$, corrispondente a un tempo totale di acquisizione di circa 7 minuti.

2.4 Copolimeri PEO/PLA: sintesi, formulazione e preparazione

Polietilene ossido - acido polilattico (PEO-PLA)

Il presente progetto di tesi si colloca nell'ambito del progetto di ricerca ministeriale *ORgANics for Green Electrochemical Energy Storage* (ORANGEES, <https://www.orangees.it/en/>) volto allo sviluppo e caratterizzazione elettrochimica di materiali innovativi, eco-sostenibili ed a basso costo per applicazione in sistemi di accumulo elettrochimico, quali batterie e supercondensatori. A tal proposito, sono stati sintetizzati copolimeri a blocchi PLA/PEO enantiomerici (PDLA/PEO e PLLA/PEO) con rapporti di peso PEO:lattide pari a 1:1, successivamente combinati in rapporto in peso 1:1 per la formazione di stereocomplessi di PLA (PDLA/PEO:PLLA/PEO), come mostrato in *Figura 30*.

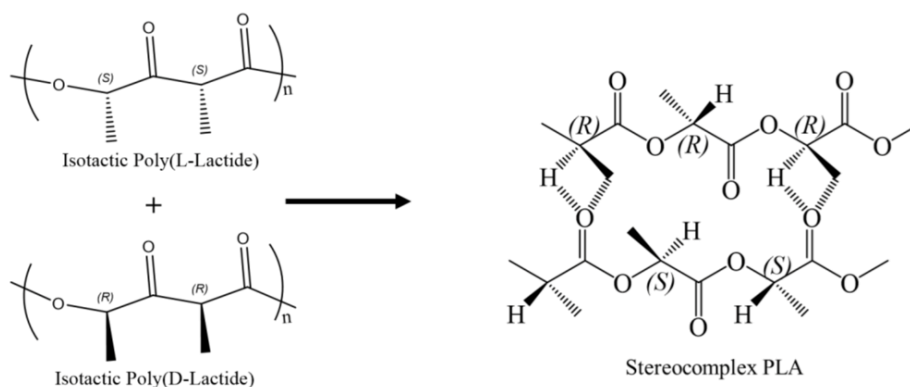


Figura 30: formazione dello stereocomplesso PLLA-PDLA [176].

I copolimeri sono stati ottenuti tramite sintesi a partire dai dimeri ciclici D-lattide e L-lattide, utilizzando PEO a singola terminazione ossidrilica ($M_n \approx 5000$ g/mol) come iniziatore della polimerizzazione, toluene anidro come solvente di reazione e ottanoato di stagno come catalizzatore [144]. Il metodo utilizzato è la polimerizzazione ad apertura di anello (Ring Opening Polymerization (ROP)) (anidro), illustrata in *Figura 31*.

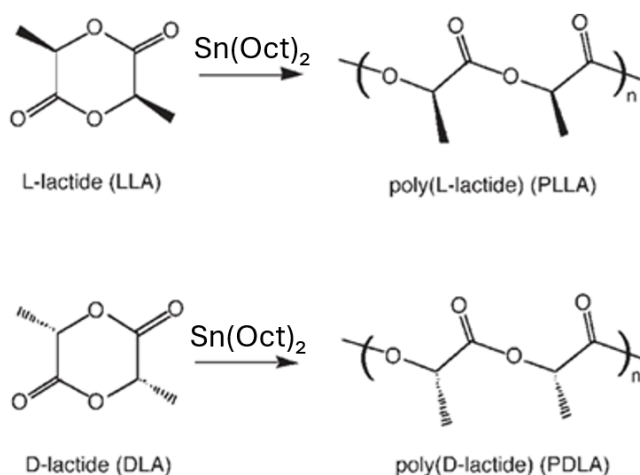


Figura 31: meccanismo di Ring Opening Polymerization del PLA [144].

La sintesi è stata condotta in condizioni anidre rigorose, con l'obiettivo di contenere la polidispersità del copolimero a blocchi ottenuto tramite polimerizzazione ROP del lattide su un macroiniziatore a base di PEO. I copolimeri ottenuti sono stati successivamente purificati tramite dispersione in etere di petrolio, al fine di rimuovere residui di catalizzatore e solventi organici e poi essiccati. Nella letteratura scientifica, la purificazione dei copolimeri a blocchi ottenuti tramite polimerizzazione ROP prevede frequentemente un passaggio intermedio di dissoluzione completa in un solvente organico clorurato, come diclorometano (DCM, CH_2Cl_2) o cloroformio (CHCl_3). Questi solventi presentano un'elevata capacità di solubilizzare sia il copolimero sintetizzato, sia eventuali specie a basso peso molecolare, quali PLA libero, oligomeri o residui di catalizzatore [177]. Una volta ottenuta la soluzione limpida, si procede alla precipitazione selettiva del copolimero mediante aggiunta di un solvente non polare (ad esempio etere di petrolio), in grado di indurre la separazione del polimero ad alto peso molecolare, lasciando in soluzione le impurità. Tuttavia, il protocollo post-sintetico proposto è pensato per garantire la rimozione dei solventi residui e del catalizzatore, in assenza del passaggio intermedio in solventi organici clorurati. L'esclusione dell'uso di solventi clorurati rappresenta una scelta consapevole, finalizzata a semplificare il protocollo e, in particolare, a ridurre l'impatto ambientale complessivo. La limitazione di solventi tossici e altamente volatili rende il processo più sostenibile e coerente con i principi della *green chemistry*. Va tuttavia considerato che piccole quantità residue di dimero, seppur minimizzate, possono permanere nella matrice polimerica. Tali specie, pur rappresentando una deviazione dalla purezza ideale, possono svolgere un ruolo funzionale come plasticizzanti interni [178], contribuendo a ridurre la cristallinità locale e a migliorare l'elasticità e la filmabilità del materiale. In quest'ottica, la strategia di purificazione adottata si configura come un compromesso razionale tra purezza chimica, sostenibilità del processo e proprietà funzionali desiderate.

Dal punto di vista teorico, assumendo un rapporto in peso 1:1 tra PEO e lattide, impiegati ciascuno con una massa di 5 g, si ottiene un copolimero a blocchi con massa molare complessiva di circa 10 000 g/mol ($M_{n,th}$). In queste condizioni, il blocco di PEO, con $M_n \approx 5000$ g/mol, è costituito da circa 114 unità ripetitive (massa molare dell'unità ripetitiva ≈ 44 g/mol), mentre il blocco di PLA, anch'esso con $M_n \approx 5000$ g/mol, corrisponde a circa 70 unità ripetitive (massa molare dell'unità ripetitiva ≈ 72 g/mol).

Il peso molecolare medio teorico del PLA è stato calcolato considerando che ogni molecola di lattide ($M \approx 144$ g/mol) porta alla formazione di due unità ripetitive, tramite la seguente equazione (Eq. 17):

$$M_{n,th} = \frac{n_{lattide(PLA)}}{n_{PEO}} \cdot 2 \cdot MM_{unità\ ripetitiva\ PLA} \quad (\text{Eq. 17})$$

Dove:

$M_{n,th}$ è il peso molecolare medio teorico

n è il numero di moli

MM è il peso molecolare

Siccome il set di semplici copolimeri PLA/PEO risultava avere scarse proprietà meccaniche ed elettrochimiche, la formulazione è stata ottimizzata mediante l'aggiunta di PEO ad alto peso molecolare ($M_n = 400\,000$ g/mol), caratterizzato da un'elevata capacità di cristallizzazione dovuta alla lunghezza della catena polimerica, in rapporto 1:1 per migliorare la filmabilità e flessibilità.

Per produrre elettroliti polimerici solidi (SPE) completamente *solvent free*, ai materiali così ottenuti è stato aggiunto LiTFSI come fonte di ioni litio, in percentuale pari al 30% rispetto al peso del polimero (rapporto molare EO:Li=11:1), così da ridurre la cristallinità del PEO ed equilibrare conducibilità ionica e proprietà meccaniche dei film. Con questo metodo sono stati ottenuti tre materiali, denominati PDLA/PEO:PEO, PLLA/PEO:PEO e PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO.

Da questi sono stati preparati tre ulteriori sistemi contenenti il fotoiniziatore MeBP, aggiunto in quantità pari al 5% in peso rispetto al peso totale della frazione polimerica (sempre in assenza di solvente), che sono stati reticolati mediante *UV-curing*, al fine di aumentare la stabilità meccanico-strutturale del materiale e a migliorare le proprietà interfaccianti con il litio metallico [179]. Questi campioni sono stati denominati PDLA/PEO:PEO UV, PLLA/PEO:PEO UV e PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV.

Per la realizzazione degli elettroliti polimerici SPE, piccole aliquote del materiale (≈ 200 mg) sono state sottoposte ad uno stadio di pressatura a caldo (*hot-pressing*) a 85 °C e pressione compresa tra 10 e 15 bar, utilizzando fogli di poli(propilene) (PP) come supporto. Per garantire uno spessore uniforme di circa 100 μm , sono state impiegate due strisce di film Kapton® come distanziatori, disposte ai bordi dei fogli di PP di supporto. I campioni contenenti MeBP sono stati immediatamente sottoposti a irraggiamento UV (T superficiale ≈ 70 °C), con esposizione di 3 minuti per lato e potenza di irraggiamento di 70 mW/cm². Tutte le membrane ottenute sono state infine sottoposte a essiccazione sottovuoto per una notte a temperatura ambiente mediante evaporatore a vuoto Buchi, al fine di massimizzare l'eliminazione di solventi residui (o umidità) e stabilizzare la struttura del materiale.

3. Risultati

3.1 Analisi elettrochimiche ed elettriche

Conducibilità ionica (σ)

La Figura 32 mostra i profili di conducibilità ionica relativi ai campioni PLA/PEO:PEO, confrontando le versioni non reticolate (a) e quelle sottoposte a trattamento UV (b).

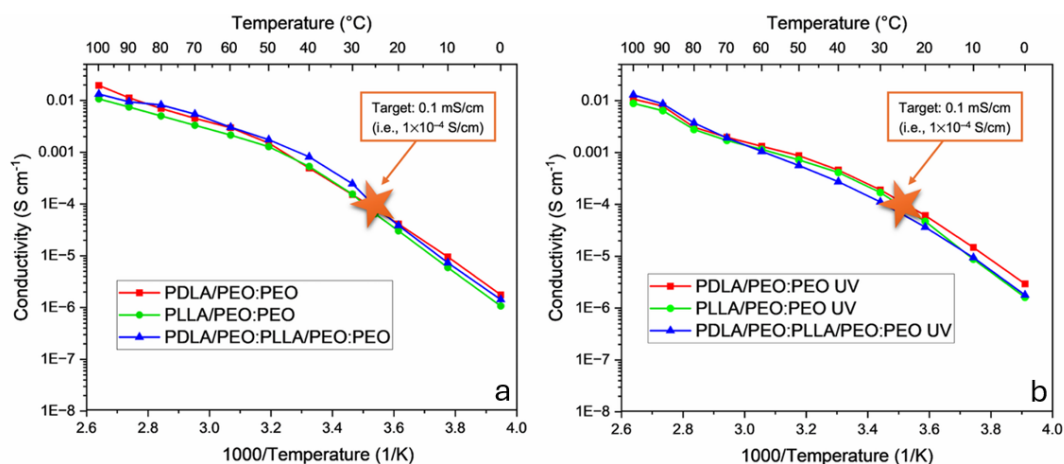


Figura 32: Confronto tra i profili di conducibilità ionica delle membrane PLA/PEO contenenti il 30 wt.% di LiTFSI e il 35 wt.% di PEO ad alto peso molecolare ($M_n = 400000$ g/mol). In particolare a) profili relativi alle formulazioni non reticolate, b) profili delle formulazioni sottoposte a reticolazione UV. Intervallo di temperatura compreso tra 0 e 100 °C, con incrementi di 10 °C, ogni 4 ore.

I valori di conducibilità ionica misurati a temperatura ambiente per tutte e tre le formulazioni non reticolate risultano nell'ordine di $1.0 \cdot 10^{-4}$ S/cm (valore obiettivo del progetto di sviluppo degli SPE), ed il valore più alto è stato misurato per la membrana PDLA/PEO:PEO. A 70 °C, le conducibilità aumentano fino a valori compresi tra 10^{-3} e 10^{-2} S/cm (1 e 10 mS/cm), collocandosi nell'intervallo tipico per elettroliti polimerici solidi a base di PEO ad alte prestazioni, come documentato in letteratura [178]. I profili di conducibilità delle formulazioni reticolate tramite esposizione UV in presenza di MeBP, rimangono comparabili con quelli del sistema non reticolato. Tuttavia, come atteso, il trattamento di reticolazione tramite irraggiamento UV favorisce un aumento marcato della conducibilità alle più basse temperature, grazie alla diminuzione della cristallinità indotta dall'amorfezzazione delle catene di PEO [179]. Questo risultato rappresenta un passo significativo verso lo sviluppo di membrane polimeriche ad elevata conducibilità ionica, potenzialmente compatibili con i requisiti funzionali richiesti nei dispositivi elettrochimici a stato solido [180].

Analisi galvanostatica di plating/stripping

I grafici riportati in *Figura 33* mostrano le curve galvanostatiche di *plating* e *stripping* del litio (deposizione/ridissoluzione) ottenute su SPE a base di PLA/PEO:PEO, con e senza trattamento di UV curing, condotte a 70 °C.

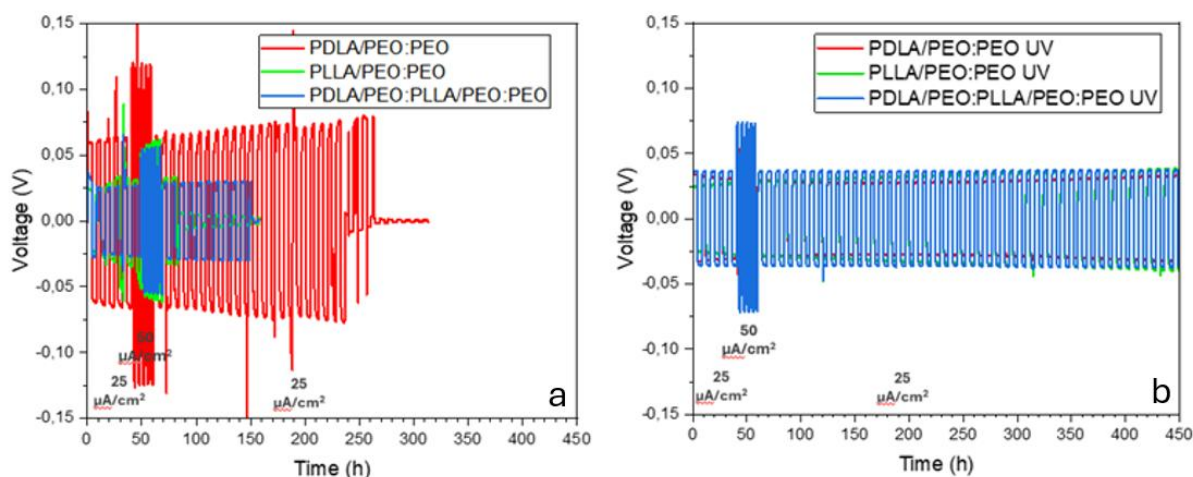


Figura 33: Confronto dei profili galvanostatici di plating e stripping del litio per SPE PEO/PLA:PEO (a) e PEO/PLA:PEO fotoreticolate (UV-cured) (b) a 70 °C, testate a 25 e 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ con capacità costante complessiva di 0.1 mAh/cm².

Il confronto in *Figura 33* evidenzia l'influenza positiva della fotoreticolazione. Le membrane UV-reticolate mostrano una stabilità elettrochimica significativamente superiore, mantenendo un comportamento regolare anche dopo oltre 450 ore di ciclazione galvanostatica (limite temporale del protocollo sperimentale), mentre le celle contenenti le membrane non reticolate vanno incontro a cortocircuito entro circa 150–250 ore. Tale stabilità prolungata nei campioni reticolati è attribuibile a una maggiore integrità strutturale del polimero (maggiore resistenza meccanica alla crescita/penetrazione dendritica) e ad una migliore stabilità e compatibilità all'interfaccia, come si evince dalla ridotta resistenza interfacciale (segno anche di una minore degradazione a contatto con la superficie dell'elettrodo, come suggerito anche dai dati EIS). Questo è confermato dalla quasi totale assenza di picchi o brusche variazioni di segnale (*spike*) anomali nei profili di tensione, in netto contrasto con le formulazioni non reticolate. Tali segnali sono comunemente associati in letteratura alla formazione di residui nano-/micro-metrici di litio metallico (*dead lithium*): porzioni di litio metallico elettricamente isolate, spesso residui di dendriti non completamente dissolti o meccanicamente disconnessi durante lo *stripping*. La loro presenza genera instabilità localizzata e progressivo deterioramento del sistema. La quasi completa assenza di tali fenomeni nei campioni fotoreticolati suggerisce quindi un trasporto ionico più omogeneo ed una migliorata interfaccia litio/elettrolita [181].

Analizzando i valori di sovrapotenziale (*overpotential*), lo SPE non reticolato contenente il PDLA mostra i valori più elevati: 0.07 V a 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 0.13 V a 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, superiori di oltre il doppio rispetto alle altre formulazioni non reticolate contenenti il PLLA o lo stereocomplesso (0.025 V a 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 0.05 V a 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Le formulazioni UV-reticolate, presentano valori leggermente superiori rispetto ai migliori campioni non reticolati, 0.04 V a 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 0.07 V a 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, che risultano comunque indicativi di buona conducibilità ionica, stabilità e compatibilità interfacciale (con Li⁰). Questi risultati trovano conferma anche nei dati EIS. I campioni con sovrapotenziali contenuti mostrano resistenze inferiori a 1500 Ω ; il campione contenente PDLA

non reticolato, che mostra i valori più elevati, dimostra una resistenza circa doppia ($\approx 3000 \Omega$) rispetto agli altri campioni. In sintesi, la reticolazione UV preserva la conducibilità ionica, incrementando significativamente la stabilità e la compatibilità e garantendo ciclaggi reversibili prolungate, grazie alla formazione di una struttura polimerica più omogenea, conduttiva e robusta capace di limitare la crescita dendritica e ridurre il rischio di cortocircuito.

Osservando in dettaglio i grafici delle formulazioni sottoposte ad UV-curing, *Figura 34*, si possono distinguere tre comportamenti leggermente distinti in termini di stabilità elettrochimica durante i cicli di *plating/stripping*.

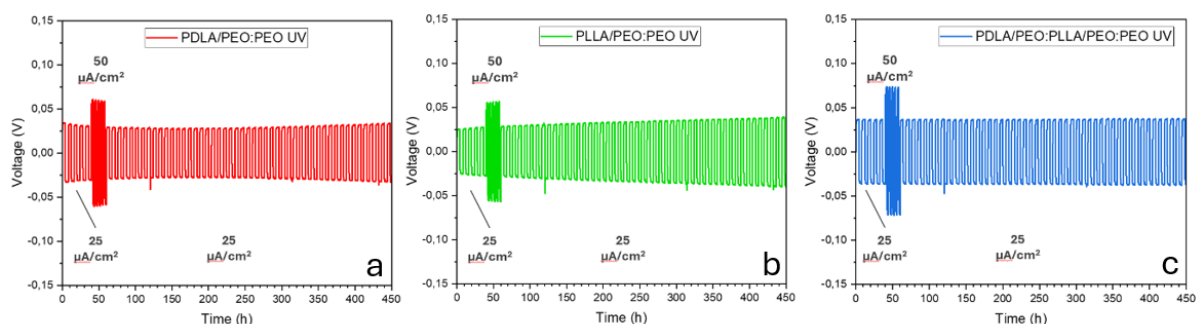


Figura 34: confronto dettagliato dei profili galvanostatici di plating e stripping del litio per membrane PEO/PLA:PEO fotoreticolate (UV-cured) a 70 °C, testate a 25 e 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. (a) PDLA/PEO:PEO UV, (b) PLLA/PEO:PEO UV e (c) PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV.

La formulazione PDLA/PEO:PEO mostra inizialmente un comportamento transitorio, attribuibile alla formazione progressiva dello strato di passivazione interfacciale tra elettrolita e litio metallico. A questa fase segue una stabilizzazione del sovrapotenziale, che però tende ad aumentare leggermente nelle fasi finali del test, probabilmente a causa di processi di polarizzazione innescati da una progressiva instabilità dell'interfaccia litio/elettrolita.

La formulazione PLLA/PEO:PEO evidenzia invece un aumento progressivo del sovrapotenziale, indicativo di una minore efficacia nella formazione dello strato interfacciale e dell'insorgenza di fenomeni di polarizzazione più marcati e precoci, che potrebbero compromettere la stabilità nel caso si estendano i tempi di misura ed il numero di cicli galvanostatici a cui vengono sottoposti i materiali.

La formulazione contenente la miscela racemica (stereocomplesso) si distingue, al contrario, per una stabilità del sovrapotenziale pressoché costante (seppur con valori leggermente maggiori, attribuibili ad una minore mobilità dei cationi litio) lungo tutta la durata della prova, segno della formazione da subito di uno strato interfacciale robusto, stabile, più sottile ed efficiente, in grado di mantenere condizioni favorevoli al trasporto ionico e di contenere la polarizzazione anche per tempi estesi di funzionamento.

La *Figura 35* riporta le curve galvanostatiche di *plating* e *stripping* del litio ottenute su membrane PLA/PEO:PEO UV, condotte a 70 °C a diverse e crescenti densità di corrente. La capacità complessiva è stata mantenuta costante a 0.1 mAh/cm².

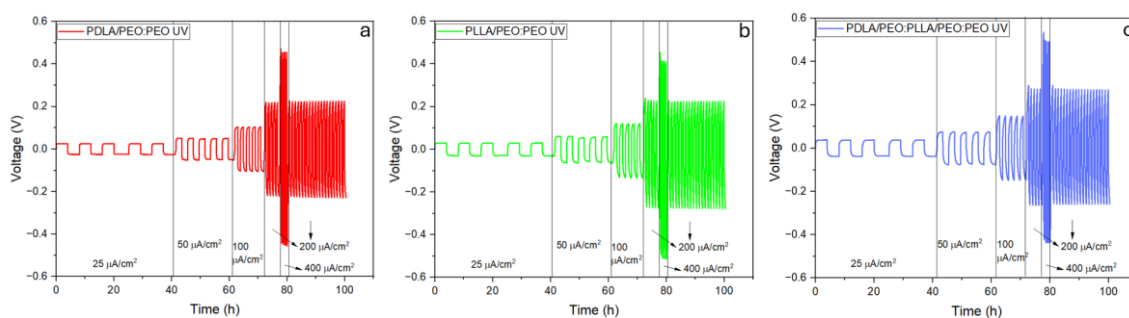


Figura 35: Confronto dei profili galvanostatici di plating e stripping del litio per membrane PEO/PLA:PEO fotoreticolate (UV-cured) a 70 °C, testate a 25, 50, 100, 200 e 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. (a) PDLA/PEO:PEO UV, (b) PLLA/PEO:PEO UV e (c) PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV.

Dai dati sperimentali emerge che tutti gli elettroliti risultano stabili per l'intera durata del protocollo, senza evidenze di formazione di dendriti, formazione/deposizione di litio inattivo (*dead lithium*) o cortocircuiti. La polarizzazione si mantiene contenuta anche alle densità di corrente più elevate, come indicato dai valori moderati di sovratensione (ad esempio, 0.4 V a 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Il comportamento elettrochimico delle tre formulazioni risulta confrontabile, con andamenti sovrapponibili in termini di efficienza e stabilità. Come atteso, i valori di sovratensione aumentano proporzionalmente all'incremento della densità di corrente applicata, mostrando una progressione sistematica a ogni step. In particolare, l'elettrolita a base di PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV evidenzia una leggera sovratensione aggiuntiva rispetto alle altre due formulazioni, attribuibile alla minore mobilità dei cationi litio, in accordo con il valore più basso di numero di trasporto riscontrato. In conclusione, l'ultimo ciclo a 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ripetuto per 20 volte dopo l'applicazione della densità di corrente massima di 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, conferma il mantenimento delle proprietà elettrochimiche del SPE fino al termine del test (100 ore), senza segni evidenti di degradazione o instabilità.

La Figura 36 riporta le curve galvanostatiche di *plating* e *stripping* del litio ottenute su membrane PLA/PEO:PEO UV, condotte a 70 °C a diverse e crescenti densità di corrente. La capacità complessiva è stata mantenuta costante a 0.5 mAh/cm².

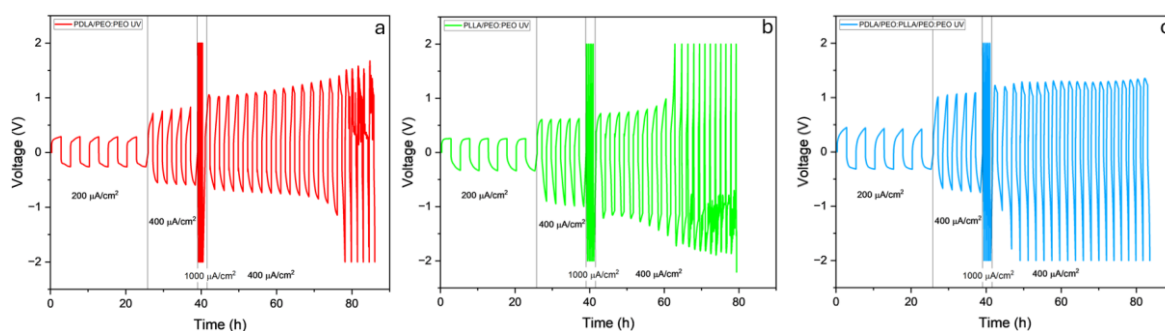


Figura 36: Confronto dei profili galvanostatici di plating e stripping del litio per membrane PEO/PLA:PEO fotoreticolate (UV-cured) a 70 °C, testate a 200, 400 e 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. (a) PDLA/PEO:PEO UV, (b) PLLA/PEO:PEO UV e (c) PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV.

Dai dati sperimentali emerge che tutti gli elettroliti risultano stabili anche per densità di corrente molto elevate per un elettrolita a stato solido (1 mA/cm²). Solamente dopo essere state sottoposte a questi cicli, le membrane danno luogo a evidente formazione di dendriti, formazione/deposizione di *dead lithium*, come visibile dalla progressiva asimmetria dei profili e dalla rapida deriva del sovrapotenziale verso valori più elevati, e infine a cortocircuito delle celle.

La polarizzazione è visibile dalla forma dei profili, che presentano un rapido aumento dovuto alla diffusione incontrollata del litio all'interno della membrana, che causa un rapido accumulo sugli elettrodi. Come atteso, i valori di sovratensione aumentano proporzionalmente all'incremento della densità di corrente applicata, mostrando una progressione sistematica a ogni step. In particolare, l'elettrolita a base di PDLA/PEO:PEO UV evidenzia un maggior tempo necessario allo sviluppo di cortocircuito, con un profilo più a lungo simmetrico rispetto alle altre formulazioni. L'elettrolita a base di PLLA/PEO:PEO UV sembra garantire una maggior resistenza iniziale alla diffusione del litio, ma si rivela poi la formulazione meno resistente a elevati tempi di ciclazione (tempo necessario allo sviluppo di cortocircuito inferiore a 80 ore). Infine l'elettrolita contenente lo stereocomplesso esibisce la più rapida deriva del litio, anche prima di raggiungere i cicli a 1 mA/cm^2 . Risulta tuttavia il materiale più resistente alla formazione di dendriti; non si osservano infatti segni di potenziale cortocircuito per oltre 80 ore.

Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS)

La Figura 37 mostra i profili di impedenza elettrochimica ottenuti per i diversi film polimerici, confrontando le formulazioni non reticolate (a) con quelle sottoposte a trattamento UV (b). Le misure sono state effettuate dopo almeno 12 ore di equilibrio termico, prima dell'inizio dei test di *plating/stripping*, assemblando i materiali in celle simmetriche con configurazione Li|SPE|Li mantenute a temperatura costante di 70 °C.

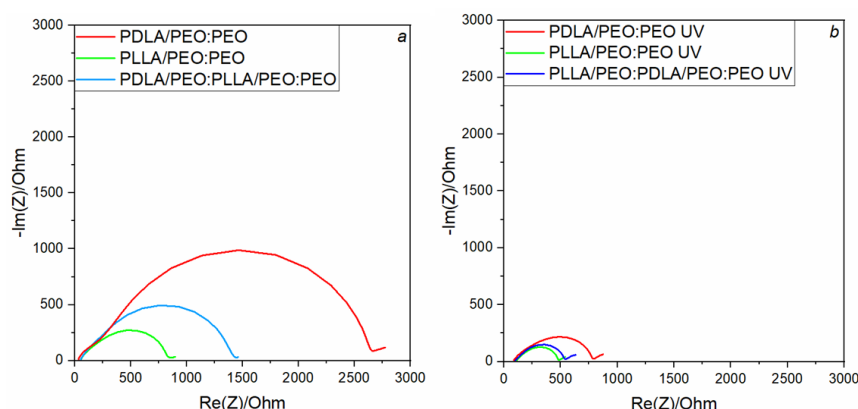


Figura 37: Confronto dei profili EIS (Nyquist plot) ottenuti dall'analisi di celle simmetriche Li|SPE|Li mantenute al potenziale di circuito aperto a 70 °C, dopo almeno 12 ore di stabilizzazione termica. I grafici evidenziano le differenze tra le membrane non reticolate (a) e quelle sottoposte a fotoreticolazione UV (b).

Come si può osservare dal grafico riportato in Figura 37a, le misure di impedenza delle formulazioni non sottoposte a fotoreticolazione mostrano valori compresi tra 700 e 2700 Ω . Tali valori risultano coerenti con quanto emerso dall'analisi galvanostatica di *plating/stripping*, in cui la formulazione contenente PDLA presenta i valori di sovrapotenziale più elevati, indicativi di un'interfaccia meno stabile, più spessa e resistiva nei confronti del litio metallico. Nel grafico in Figura 37b, relativo alle formulazioni UV-reticolate, si evidenzia un netto miglioramento del comportamento in impedenza rispetto ai campioni non reticolati, con una riduzione generalizzata della resistenza complessiva e una maggiore uniformità tra le diverse formulazioni. I valori di impedenza si attestano tra 450 e 650 Ω , a conferma dell'efficacia del trattamento di fotoreticolazione UV. Questo trattamento induce una maggiore coesione strutturale nella matrice polimerica, favorendo la formazione di uno strato interfacciale più compatto, stabile e omogeneo, che contribuisce a limitare la degradazione del polimero e a ridurre i fenomeni di polarizzazione. Inoltre, la fotoreticolazione UV promuove un aumento del carattere amorfo dei campioni, migliorandone l'elasticità e l'adesione agli elettrodi e riducendo conseguentemente la resistenza all'interfaccia litio/elettrolita. Nel complesso, questi effetti si traducono in una maggiore durata ciclica a lungo termine e in una più efficace mitigazione della crescita/penetrazione dendritica, confermando il valore aggiunto dell'impiego di un trattamento UV nella progettazione e realizzazione di elettroliti solidi avanzati.

In sintesi, il confronto tra le due serie di misure e relative caratteristiche dei materiali ottenuti mette chiaramente in evidenza il ruolo positivo del trattamento post-sintetico di fotoreticolazione UV nella riduzione della resistenza interfacciale e nella stabilizzazione delle prestazioni elettrochimiche, confermando quanto osservato nei test galvanostatici presentati nella sezione precedente.

In *Figura 38* viene mostrato il confronto tra le risposte EIS (*Nyquist plot*) dei diversi SPE reticolati tramite UV-curing, misurate prima e dopo che queste siano state sottoposte a cicli prolungati di *plating* e *stripping*.

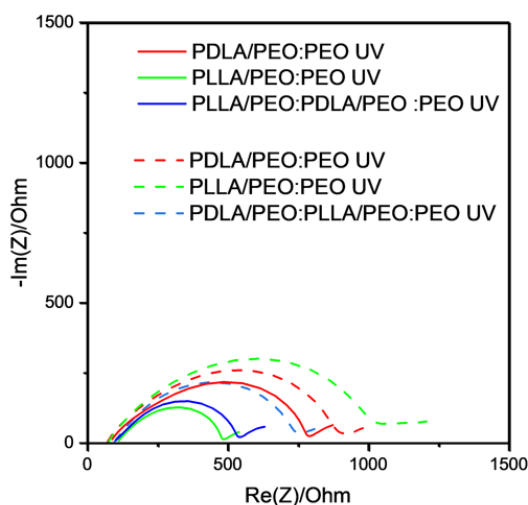
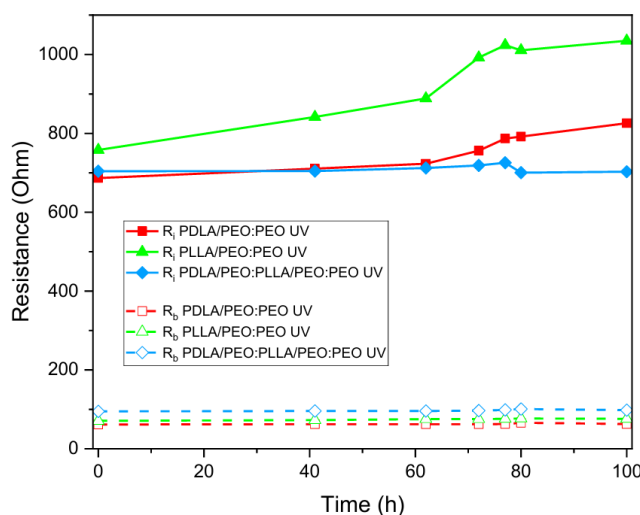


Figura 38: Confronto dei profili di EIS (Nyquist plot) ottenuti in celle simmetriche Li|SPE|Li a 70 °C, tra i diversi SPE sottoposti a fotoreticolazione UV prima (linea) e dopo (tratteggio) i test di plating/stripping di lunga durata.

I valori di impedenza misurati sui sistemi sottoposti a ciclazione galvanostatica prolungata (*plating* e *stripping* di lunga durata) risultano compresi tra 750 e 1000 Ω e sempre superiori a quelli precedenti al test. In particolare, la formulazione UV-reticolata contenente PLLA mostra il maggiore incremento di resistenza, passando da circa 500 a 1000 Ω . La formulazione contenente PDLA evidenzia un aumento più contenuto, con valori compresi tra 800 e 850 Ω , collocandosi in una posizione intermedia rispetto alle altre. La formulazione basata sullo stereocomplesso (miscela racemica PDLA/PLLA) presenta invece la resistenza più bassa dopo i cicli di *plating* e *stripping*, passando da circa 550 a 750 Ω .

Questi risultati sono in ottimo accordo con quanto osservato nella sezione precedente (analisi galvanostatica di *plating/stripping*). La formulazione contenente PLLA reticolato mostra infatti un incremento progressivo e costante del sovrapotenziale nel tempo, coerente con una progressiva degradazione della qualità del film di passivazione all'interfaccia. La formulazione contenente PDLA presenta un comportamento intermedio, con una fase iniziale di transizione, verosimilmente legata alla formazione graduale dello strato passivante, seguita da un aumento lento e regolare del sovrapotenziale nelle fasi finali del test. Infine, la formulazione contenente lo stereocomplesso (PDLA/PLLA) mostra un sovrapotenziale stabile per l'intera durata della caratterizzazione galvanostatica, in accordo con una migliore qualità dell'interfaccia litio/elettrolita e con i valori di impedenza più contenuti dopo i cicli di carica scarica.

In *Figura 39* è riportato l'andamento delle resistenze di bulk (R_b) e interfacciali (R_i) nel tempo per i campioni sottoposti a fotoreticolazione UV, monitorato durante i test galvanostatici di *plating/stripping* a densità di corrente crescente (capacità di 0.1 mAh/cm^2 , temperatura di 70°C , *Figura 35*).



*Figura 39: Variazione nel tempo delle resistenze interfacciali (R_i , linee continue) e di bulk (R_b , linee tratteggiate) per le membrane SPE fotoreticolate, monitorata durante il test di *plating/stripping* a densità di corrente crescenti (70°C).*

Le misure evidenziano che le resistenze di bulk rimangono costanti nel tempo, con valori compresi tra 50 e 100Ω per tutte le formulazioni analizzate, indicando il buon mantenimento della conducibilità ionica nel corpo (bulk) dell'elettrolita. Al contrario, le resistenze interfacciali, che presentano valori iniziali simili ($R_i \approx 700 \Omega$), mostrano un'evoluzione nel tempo differente a seconda della composizione. L'elettrolita contenente PLLA evidenzia un rapido incremento della resistenza, suggerendo una progressiva instabilità all'interfaccia con il litio (R_b finale $\geq 1000 \Omega$); l'elettrolita a base di PDLA mostra un leggero aumento iniziale, seguito da un incremento più marcato nei cicli finali (R_b finale $\approx 900 \Omega$); infine, l'elettrolita contenente lo stereocomplesso PDLA/PLLA mantiene valori di resistenza interfacciale pressoché costanti per tutta la durata del test, indicativi di una maggiore stabilità e compatibilità litio-elettrolita. Questo comportamento è coerente con quanto osservato nei profili galvanostatici di *plating* e *stripping* (*Figura 35*), che mostrano un sovrapotenziale stabile nel tempo per la formulazione contenente lo stereocomplesso, confermando il ruolo positivo di quest'ultimo nella conservazione delle proprietà elettrochimiche a lungo termine dell'elettrolita polimerico.

Finestra di stabilità elettrochimica

In Figura 40 sono riportati i profili di voltammetria lineare (LSV, *Linear Sweep Voltammetry*) utilizzati per determinare la resistenza all'ossidazione (anodica) dei vari SPE a base di PEO/PLA:PEO, con e senza trattamento di fotoreticolazione UV, eseguiti a 70 °C.

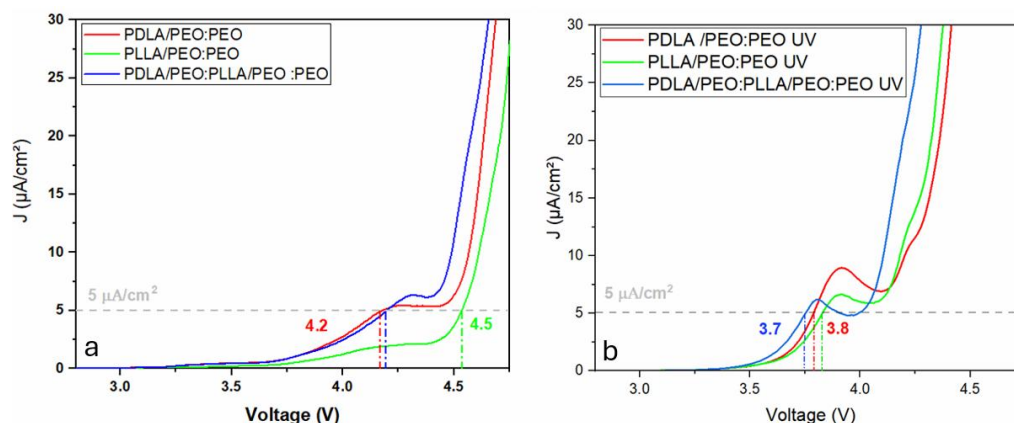


Figura 40: Confronto tra i profili di voltammetria lineare (LSV) per la determinazione della finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti polimerici, non reticolati (a) e fotoreticolati tramite UV-curing (b), ottenuti a 70 °C. Il valore soglia di $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ indicato dalla linea tratteggiata è da considerarsi il valore di riferimento del potenziale oltre il quale il materiale subisce il processo di degradazione ossidativa anodica.

Dall'analisi dei profili emerge che, tra le formulazioni non reticolate, le membrane contenenti il PDLA e lo stereocomplesso (miscela racemica PLLA/PDLA) mostrano valori di stabilità anodica pari a 4.2 V vs Li^+/Li^0 ; la formulazione contenente PLLA evidenzia invece una stabilità superiore, raggiungendo 4.5 V. D'altro canto, le membrane UV-reticolate inizialmente mostrano una leggera riduzione della finestra di stabilità elettrochimica, con valori compresi tra 3.7 e 3.8 V vs Li^+/Li^0 , indipendentemente dalla tipologia di PLA utilizzata e sono caratterizzati da picchi di corrente più pronunciati. La più ampia finestra di stabilità nelle formulazioni non fotoreticolate potrebbe essere dovuta a un miglior contatto interfacciale che comporta una maggior resistenza a fenomeni degradativi all'interfaccia.

Per investigare l'origine dei fenomeni ossidativi visibili nelle formulazioni fotoreticolate, è stata quindi condotta un'analisi di voltammetria ciclica (CV) su queste formulazioni, con l'obiettivo di determinare se i picchi osservati siano attribuibili a contaminazioni residue o a un'effettiva degradazione della matrice polimerica. Successivamente, è stata eseguita una voltammetria lineare (LSV) sulle stesse membrane, al fine di rivalutare la finestra di stabilità elettrochimica dopo i cicli CV, monitorando eventuali evoluzioni del comportamento ossidativo.

In Figura 41 e 42 vengono pertanto riportati i risultati della CV e LSV condotte a 70 °C per le membrane reticolate.

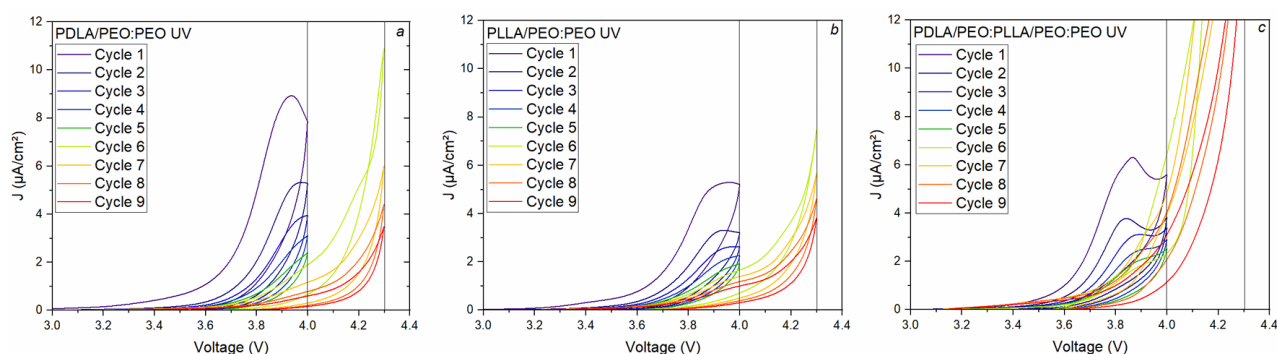


Figura 41: Confronto delle voltammetrie cicliche (CV) degli elettroliti polimerici fotoreticolati tramite UV-curing, condotte a 70 °C. (a) PDLA/PEO:PEO UV, (b) PLLA/PEO:PEO UV e (c) PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV.

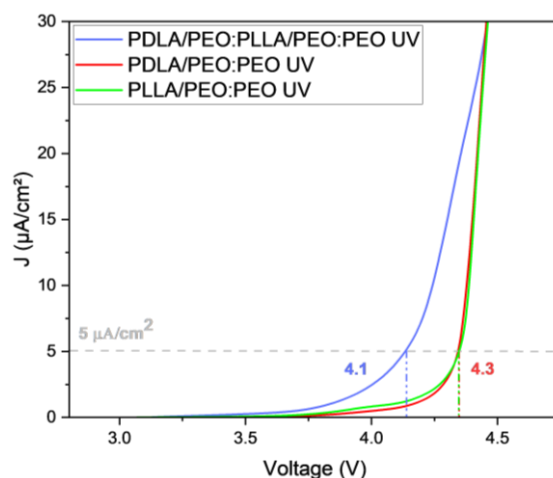


Figura 42: Confronto delle voltammetrie lineari (LSV) per la determinazione della finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti polimerici fotoreticolati tramite UV-curing, misurate a 70 °C. Il valore soglia di $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ viene indicato come riferimento.

I picchi di ossidazione osservati attorno a 3.8 V (Figura 40b) decrescono progressivamente con il susseguirsi dei cicli fino alla completa soppressione, comportamento comune a tutte le formulazioni analizzate. Tale osservazione suggerisce che il fenomeno ossidativo iniziale sia ascrivibile alla presenza impurezze (ad esempio di dimero non reagito), piuttosto che alla degradazione del polimero reticolato [182]. Questo comportamento è infatti compatibile con la presenza di tracce residuali dovute a una purificazione post sintetica non completamente efficace e con il progressivo esaurimento delle specie ossidabili presenti nel sistema, che vengono irreversibilmente consumate durante i primi cicli. Ciò è anche in accordo con la minor tendenza alla riduzione della degradazione della formulazione contenente lo stereocomplesso, la cui purificazione risulta più complessa rispetto a quella degli altri due copolimeri.

La voltammetria lineare eseguita dopo i cicli CV (*Figura 42*) evidenzia un netto miglioramento della stabilità elettrochimica delle formulazioni fotoreticolate. In particolare, i campioni mostrano una finestra di stabilità elettrochimica estesa fino a 4.1–4.3 V vs Li^+/Li^0 , indicando una buona resistenza all'ossidazione. Come in precedenza, il valore minore è riscontrato per il PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV. In conclusione, i valori ottenuti sia dalle formulazioni non reticolate che da quelle UV-reticolate (4.1–4.5 V vs Li^+/Li^0) risultano pienamente compatibili per l'impiego con catodi a media tensione, come ad esempio LiFePO_4 , rendendo questi SPE potenzialmente idonei per applicazioni in celle elettrochimiche complete da testare in condizioni operative reali.

Cronoamperometria (CA)

In *Figura 43* sono riportate le analisi di cronoamperometria (CA) eseguite a 70 °C, utilizzate per determinare con precisione i valori di potenziale corrispondenti all'inizio della degradazione elettrochimica delle membrane a base di PEO/PLA:PEO fotoreticolate.

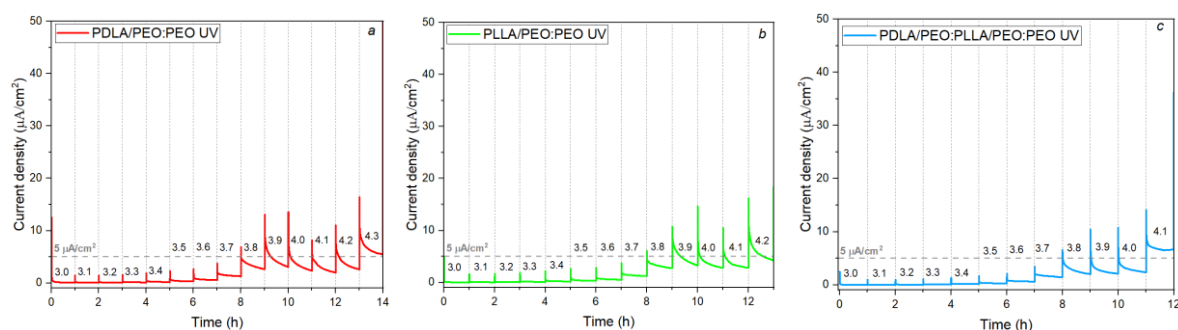


Figura 43: Confronto delle cronoamperometrie per la determinazione effettiva della stabilità elettrochimica degli elettroliti polimerici fotoreticolati tramite UV-curing, misurate a 70 °C, con step di un'ora. PDLA/PEO:PEO UV (a), PLLA/PEO:PEO UV (b) e PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV (c). Il valore soglia di $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ viene indicato come riferimento.

Le analisi di cronoamperometria confermano i potenziali di stabilità ossidativa delle membrane ottenuti dalla voltammetria lineare eseguita dopo i test di voltammetria ciclica. In particolare, si registrano valori superiori per le formulazioni contenenti i due stereoisomeri (4.3 e 4.2 V rispettivamente per PDLA/PEO:PEO e PLLA/PEO:PEO) rispetto alla formulazione PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO (4.1 V). Si riscontra comunque un temporaneo aumento della densità di corrente intorno ai valori di tensione corrispondenti ai picchi di ossidazione rilevati in precedenza tramite voltammetria lineare (*Figura 40b*); la presenza di reazioni di degradazione viene tuttavia soppressa durante il procedere della misura. Una strategia che potrebbe essere impiegata per ridurre l'effetto di queste reazioni durante l'utilizzo dei materiali in applicazioni reali, mantenendo le stesse condizioni di sintesi, è il mantenimento delle celle a un potenziale controllato superiore al valore di OCV, ad esempio 3.5 V, per un tempo di diverse ore seguito da un tempo di un giorno a OCV a 70 °C, prima dell'inizio effettivo dei processi di carica e scarica delle celle. In questo modo si possono portare a compimento le reazioni di degradazione ossidativa delle eventuali tracce residuali dovute al processo di purificazione.

Numero di trasporto (t_{Li^+})

I risultati delle analisi del numero di trasporto del litio per le membrane fotoreticolate a base di PLA/PEO:PEO sono riportati in *Tabella 2*.

In tutte le formulazioni analizzate, è stata osservata una maggiore mobilità degli anioni rispetto ai cationi, con valori di t_{Li^+} significativamente inferiori all'unità, in linea con quanto normalmente atteso per elettroliti polimerici contenenti sali disciolti. In particolare, la membrana contenente lo stereocomplesso PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV ha mostrato un numero di trasporto pari a 0.15, circa la metà del valore riscontrato nelle due formulazioni contenenti singolarmente le catene enantiomeriche (PDLA/PEO:PEO UV e PLLA/PEO:PEO UV, entrambe con $t_{Li^+} \approx 0.30$). Questo risultato è coerente con il valore maggiore di *overpotential* osservato per la formulazione contenente lo stereocomplesso durante le prove galvanostatiche di *plating/stripping*, suggerendo la formazione di un gradiente ionico più marcato durante il funzionamento della cella. La limitata capacità di movimento del litio potrebbe essere dovuta ad un'elevata interazione di questo con i doppietti non condivisi degli atomi di ossigeno delle catene polimeriche di PEO e PLA. Tuttavia, i valori calcolati risultano comunque superiori a quelli tipicamente riportati per i sistemi convenzionali basati esclusivamente su PEO e LiTFSI, nei quali il numero di trasporto del litio si attesta comunemente nell'intervallo 0.1 – 0.2 [183]. Questo miglioramento è ascrivibile all'effetto congiunto della presenza del PLA e della reticolazione UV.

Tabella 2: Numero di trasporto dello ione litio (t_{Li^+}) per i vari SPE in studio.

SPE	t_{Li^+}
PDLA/PEO:PEO UV	0.3
PLLA/PEO:PEO UV	0.3
PDLA/PEO: PLLA/PEO:PEO UV	0.15

In *Figura 44* sono riportate le analisi di cronoamperometria e di EIS utilizzate per determinare il numero di trasporto.

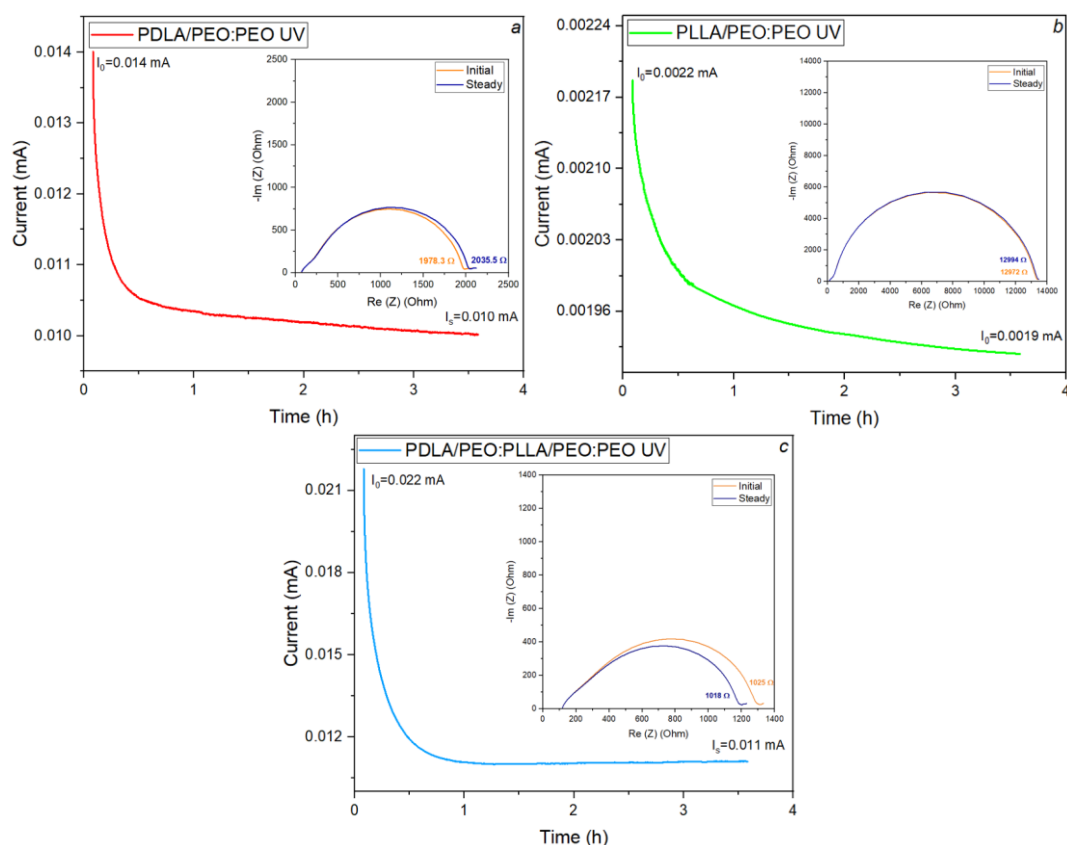


Figura 44: analisi cronoamperometriche e di EIS per la determinazione del numero di trasporto. PDLA/PEO:PEO UV (a), PLLA/PEO:PEO UV (b) e PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV (c).

Test di carica e scarica galvanostatica (rate capability)

In Figura 45 sono riportati i valori di capacità ottenuti in celle di test da laboratorio del tipo coin cell, con configurazione Li|SPE|LiFePO₄ (dove SPE è il campione PDLA/PEO:PEO), sottoposte a ciclazione galvanostatica a 70 °C a diversi regimi di corrente, e i relativi profili di potenziale di alcuni cicli selezionati.

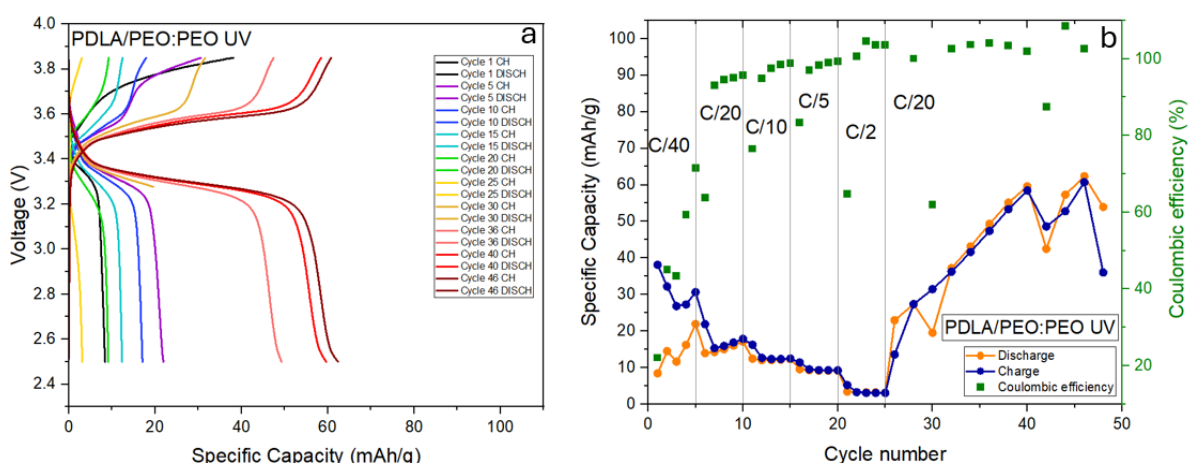


Figura 45: Test di carica e scarica galvanostatica su coin cell Li|SPE|LFP testata a 70 °C utilizzando la membrana PDLA/PEO:PEO UV: a) profili di tensione in funzione della capacità specifica e b) valori di capacità specifica in funzione del numero di cicli e al variare dei regimi di corrente imposta (rate capability).

Analogamente, gli stessi dati sono riportati in Figura 46 e in Figura 47 rispettivamente per i campioni PLLA/PEO:PEO e PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO.

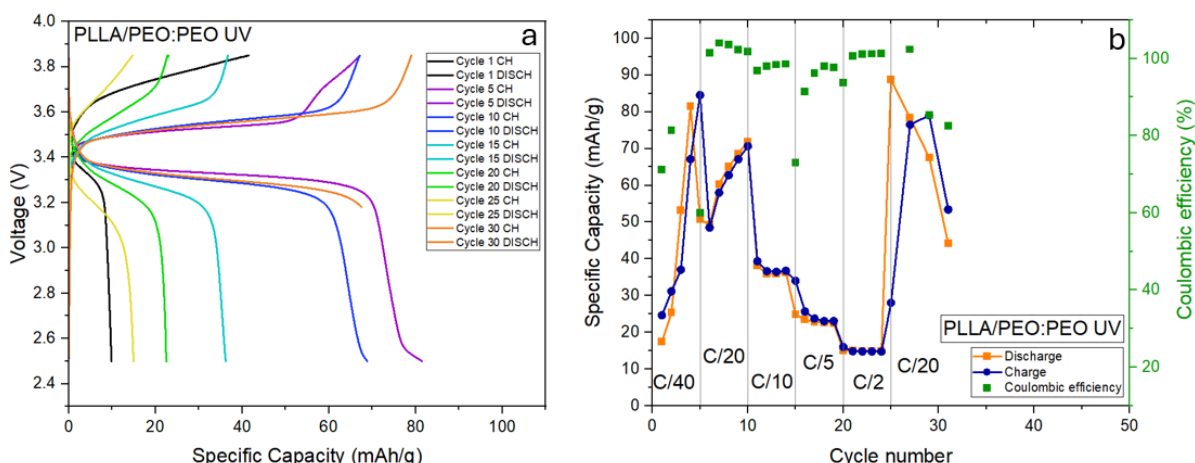


Figura 46: Test di carica e scarica galvanostatica su coin cell Li|SPE|LFP testata a 70 °C utilizzando la membrana PLLA/PEO:PEO UV: a) profili di tensione in funzione della capacità specifica e b) valori di capacità specifica in funzione del numero di cicli e al variare dei regimi di corrente imposta (rate capability).

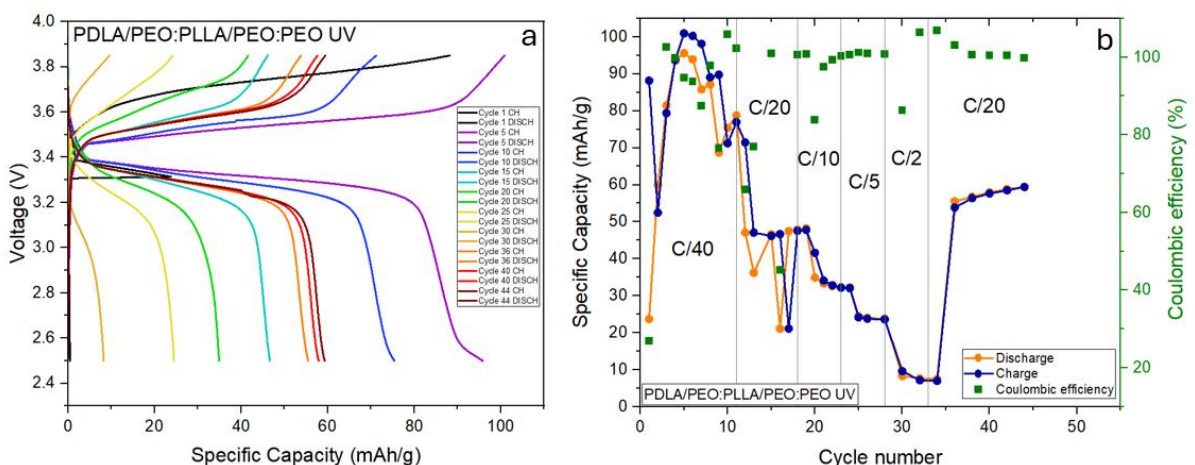


Figura 47: Test di carica e scarica galvanostatica su coin cell Li|SPE|LFP testata a 70 °C utilizzando la membrana PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV: a) profili di tensione in funzione della capacità specifica e b) valori di capacità specifica in funzione del numero di cicli e al variare dei regimi di corrente imposta (rate capability).

In tutte e tre le formulazioni, i cicli iniziali di carica e scarica evidenziano un comportamento transitorio, caratterizzato da un progressivo incremento della capacità specifica. Questo andamento è coerente con una fase di attivazione e stabilizzazione del sistema, con l'aumento dell'utilizzo del materiale attivo a seguito dell'aumento di contatto all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Anche nei cicli successivi, non si osserva il raggiungimento della capacità specifica teorica del catodo (170 mAh/g), il cui profilo di potenziale atteso sarebbe caratterizzato da un plateau a 3.45 V [184]; nei dati sperimentali ottenuti, invece, il processo di carica avviene a un potenziale leggermente superiore e il processo di scarica a un potenziale leggermente inferiore, rivelando così un effetto di polarizzazione associato all'accumulo di cariche, che suggerisce un contributo resistivo alla diffusione degli ioni in struttura. Tale discrepanza può essere attribuita a molteplici fattori concorrenti, tra cui: una limitata mobilità degli ioni di litio nella matrice polimerica e un'interfaccia non completamente ottimizzata tra elettrodo ed elettrolita. Si osserva una rapida perdita di capacità all'aumentare della corrente applicata. Nel caso dello SPE contenente lo stereocomplesso sono stati effettuati più cicli di stabilizzazione, in quanto la formulazione sembrava più promettente dalle analisi precedenti, e si riscontra infatti una maggiore capacità e una maggiore stabilità al procedere dei cicli di carica e scarica, con un buon recupero di capacità dopo i cicli ad alta corrente (circa il 60% della capacità iniziale).

Membrana polimerica come supporto per elettrolita liquido

Per provare a valutare le potenzialità dei sistemi in studio in termini di ciclazione galvanostatica in celle elettrochimiche anche a temperatura ambiente, la membrana contenente lo stereocomplesso (PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV) è stata impregnata con un elettrolita liquido commerciale LP30, ossia LiPF_6 1 M in EC:DMC, con un tempo di assorbimento (*uptake*) pari a mezz'ora. Data l'elevata quantità di liquido nella cella, possiamo assimilare l'elettrolita in oggetto ad un separatore gel-polimerico.

In Figura 48 vengono riportati i risultati delle analisi di carica e scarica effettuate a temperatura ambiente su *coin cell* in configurazione $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ con la membrana polimerica (in particolare il campione contenente lo stereocomplesso estruso e fotoreticolato), dopo impregnazione con una soluzione di elettrolita liquido commerciale LP30, ossia LiPF_6 1 M in EC:DMC.

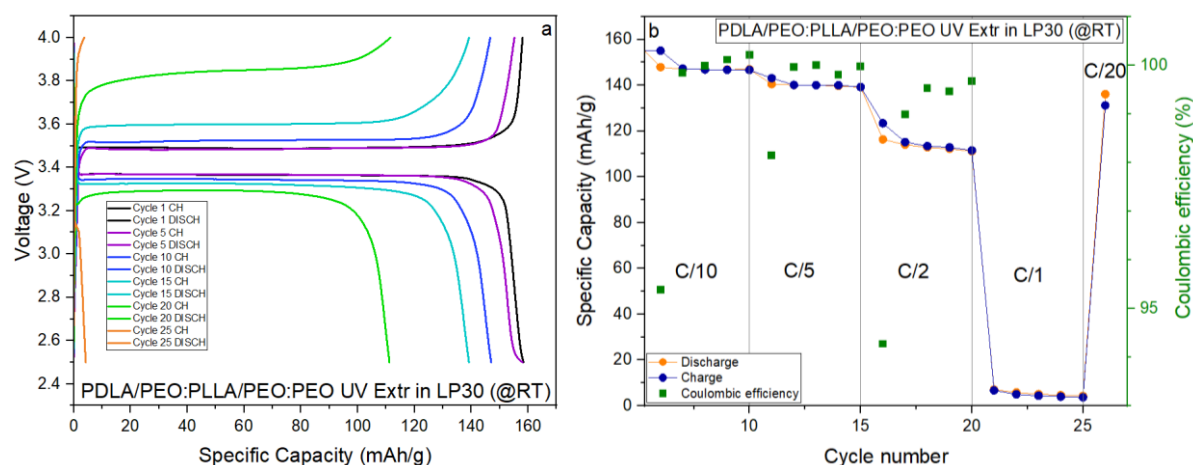


Figura 48: Capacità di carica e scarica ed efficienza coulombica delle celle $\text{Li}|\text{SPE+LP30}|\text{LFP}$ a temperatura ambiente sul campione PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV impregnato con una soluzione commerciale di elettrolita liquido LP30. I risultati sono riportati dopo aver sottoposto la cella a 5 cicli di attivazione a C/20.

Risulta evidente fin dai primi cicli a bassa corrente la presenza di un ampio plateau a circa 3.45 V, come da letteratura [184], indice del corretto funzionamento del catodo con quasi totale assenza di fenomeni resistivi fino a valori di corrente pari a C/5. Si riscontrano valori di capacità vicini a quello teorico per i cicli a C/10 (circa 150 mAh/g) e C/5 (140 mAh/g), mentre si riscontrano valori significativamente inferiori a C/2 (circa 110 mAh/g) e a 1C la capacità specifica è quasi nulla; la cella è comunque in grado di recuperare in parte la capacità iniziale quando si riporta la corrente a C/20. Si riscontra un graduale aumento della differenza dei potenziali di plateau tra carica e scarica, soprattutto all'aumentare dei regimi di corrente imposta, indice di una non ottimale mobilità degli ioni di litio nonostante la presenza del liquido e dell'insorgere di relativi fenomeni di polarizzazione. Si osserva inoltre un ottimo accordo tra i valori di capacità di carica e scarica che porta ad avere un'efficienza coulombica sempre superiore a 99% a seguito delle fasi di stabilizzazione; infine si osserva un'ottima resistenza ai cicli di carica e scarica fino a velocità di carica e scarica fino a C/2, ovvero per correnti che corrispondono a tempi di carica/scarica pari a due ore. Questo risultato è particolarmente significativo ad esempio per quanto riguarda un possibile utilizzo della formulazione per elettroliti di batterie per veicoli elettrici urbani, che necessitano un ridotto tempo di carica. Si è dimostrato dunque con successo il possibile impiego dei nuovi materiali prodotti come elettroliti allo stato solido e/o gel-polimerico in celle a ioni di litio su scala da laboratorio.

Estrusione come approccio per la scalabilità

A livello industriale gli SPE possono essere facilmente prodotti tramite estrusione a secco, tecnica semplice, economica e che può essere impiegata in modalità a secco, ovvero in assenza di solventi. Per queste ragioni, è stato effettuato un test di estrusione a secco su scala da laboratorio come primo passo verso una scalabilità industriale dei materiali prodotti, impiegando la formulazione più promettente. Dalle caratterizzazioni presentate sino ad ora risulta che la formulazione fotoreticolata in presenza dello stereocolpesso del PLA (PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV) presenta un bilanciamento ottimale tra conducibilità ionica, stabilità e performance elettrochimiche, oltre che minor cristallinità intrinseca. Questa formulazione è stata selezionata per ottenere una seconda membrana, con gli stessi componenti e processata mediante estrusore da banco. Per preservare la stabilità del fotoiniziatore alla temperatura di estrusione è stato impiegato il 4,4-difluorobenzofenone (DFBP, CAS: 345-92-6) invece che MeBP, nelle medesime quantità. L'estrusione è stata condotta alla temperatura di 110°C. Con l'estruso così ottenuto è stata ottenuta una membrana tramite pressatura a caldo a 85°C per evitare la cristallizzazione del PEO, applicando una pressione compresa tra 10 e 15 bar. La membrana così ottenuta è stata sottoposta a processo di reticolazione UV per un tempo di 3 minuti per lato e conseguentemente tagliata in dischi, successivamente sottoposta ai test di conducibilità, voltammetria ciclica e lineare, cronoamperometria e ciclazione galvanostatica, descritti in precedenza, mantenendo costanti le condizioni operative per permettere un confronto con la controparte precedentemente prodotta e caratterizzata.

La *Figura 55* riporta il confronto tra i profili di conducibilità ionica relativi al campione basato sulla formulazione ottimizzata in presenza dello stereocomplesso del PLA estrusa e non estrusa.

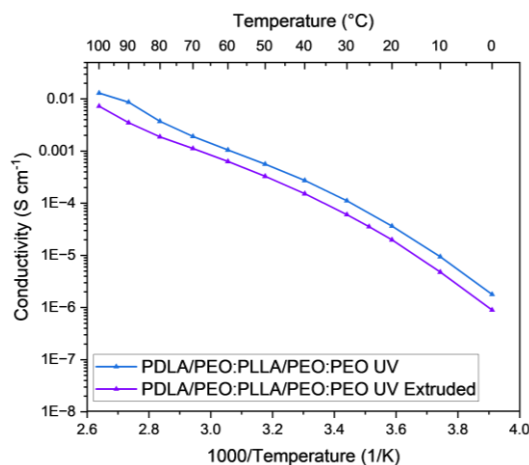


Figura 55: Confronto tra i profili di conducibilità ionica delle membrane PLA/PEO contenenti lo stereocomplesso di PLA sottoposto a fotoreticolazione ottenute con e senza estrusione a secco. Intervallo di temperatura compreso tra 0 e 100 °C, con incrementi di 10 °C, ogni 4 ore.

I valori di conducibilità ionica risultano comparabili, con valori leggermente inferiori per la formulazione estrusa, e prossimi a $1.0 \cdot 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente. La leggera discrepanza dei risultati ottenuti può essere tentativamente ascrivita all'allontanamento delle frazioni di dimero (lattide) tramite il processo di estrusione. La riduzione del contenuto di lattide osservata dopo il processo di estrusione può essere anche tentativamente attribuita a possibili trasformazioni chimiche indotte dalle condizioni termiche e meccaniche del processo, che ne

modificano la presenza come specie libera all'interno della matrice polimerica. I dimeri, così come le catene corte di polimero, hanno infatti in parte un effetto plasticizzante che può favorire la mobilità ionica; tuttavia, la loro presenza libera è generalmente considerata indesiderabile, perché possono causare reazioni avverse, contribuire ad un SEI meno stabile o partecipare in modo non ottimale nei processi interfacciali. Alla temperatura di 70 °C, la conducibilità raggiunge valori compresi tra 10^{-3} e 10^{-2} S/cm (1-10 mS/cm), collocandosi nell'intervallo tipico per elettroliti polimerici solidi a base di PEO ad alte prestazioni, come documentato in letteratura [178].

In Figura 56 e 57 vengono riportate rispettivamente la voltammetria ciclica dello SPE estruso e il confronto delle voltammetrie lineari eseguite dopo la CV per i SPE, estruso e non estruso.

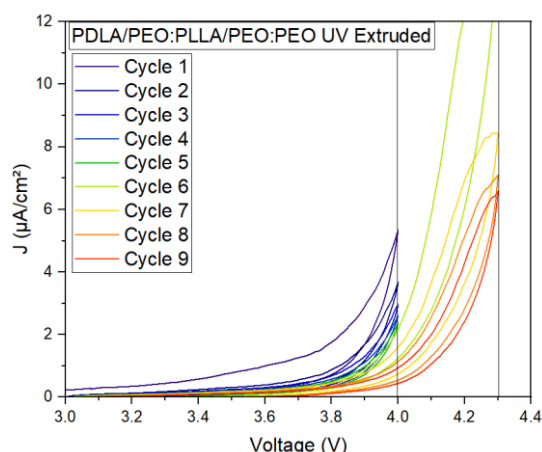


Figura 56: risultati della voltammetria ciclica (CV) dell'elettrolita polimerico fotoreticolato tramite UV-curing PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV estruso, condotta a 70 °C.

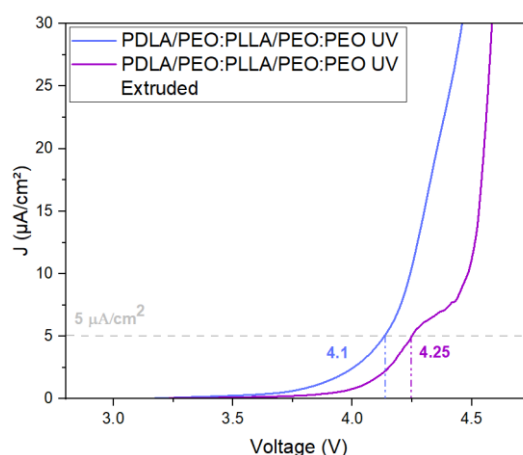


Figura 57: Confronto delle voltammetrie lineari (LSV) per la determinazione della finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti polimerici fotoreticolati tramite UV-curing PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV estruso e non estrusi, misurate a 70 °C. Il valore soglia di $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ viene indicato come riferimento.

Nel caso della formulazione ottenuta tramite estrusione, non si osservano più i picchi di ossidazione osservati in precedenza attorno a 3.8 V (Figura 40b); si osserva comunque un progressivo decremento della corrente misurata con il susseguirsi dei cicli. Tale comportamento suggerisce che il processo di estrusione permette una maggior miscelazione, con conseguente ricombinazione delle eventuali frazioni residue di dimeri e parziale evaporazione di solventi e/o acqua presenti all'interno della formulazione.

La LSV eseguita dopo la CV (*Figura 57*) evidenzia un netto miglioramento della stabilità elettrochimica della formulazione estrusa. In particolare, il campione mostra una finestra di stabilità elettrochimica estesa fino a 4.25 V contro i 4.1 V vs Li^+/Li^0 della formulazione non estrusa, indicando una migliorata resistenza all'ossidazione. Risulta presente un picco di degradazione collocato all'incirca a 4.3 V, attribuito tentativamente alla degradazione del PEO-LiTFSI [185]. La stabilità elettrochimica misurata risulta comunque pienamente compatibile con catodi a media tensione, come ad esempio LiFePO_4 (LFP), rendendo ancora più promettente questo SPE per applicazioni in celle elettrochimiche complete da testare in condizioni operative reali.

In *Figura 58* sono riportate le analisi di CA eseguite a 70 °C, utilizzate per determinare in modo esatto i valori di tensione corrispondenti all'inizio della degradazione elettrochimica della formulazione denominata SPE PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV estruso.

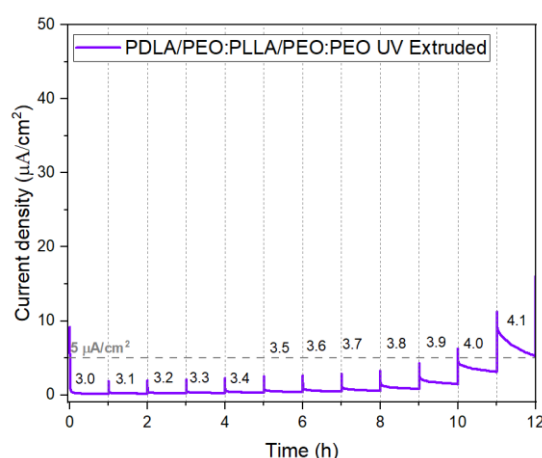


Figura 58: Cronoamperometria (CA) dell'elettrolita polimerico denominato PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV estruso, condotta a 70 °C, durata degli step: 1h.

Le misure di CA confermano valori di stabilità ossidativa prossimi a 4.1 V, in ottimo accordo con i valori ottenuti tramite voltammetria lineare (LSV), eseguiti a seguito dei test di CV. Come per la CV, non si riscontra un aumento della densità di corrente intorno ai valori di voltaggio corrispondenti ai picchi di ossidazione già rilevati in precedenza (*Figura 40b*). Nonostante il campione sia stato processato all'interno di una camera a umidità controllata (*dry-room*), e non in atmosfera inerte (argon) come gli altri campioni, non si riscontrano quindi fenomeni degradativi dovuti alla presenza di acqua e/o precursore (dimero) del PLA nel sistema. Pertanto, la formulazione estrusa risulta interessante in ottica di una produzione a un livello industriale, vantando una maturità tecnologica (*Technology Readiness Level, TRL*) di livello 4: tecnologia convalidata in laboratorio. Questo apre la strada ad una possibile produzione industriale di questo materiale, senza eccessive complicazioni a livello impiantistico.

In *Figura 59* sono riportati i valori di capacità ottenuti con configurazione $\text{Li}|\text{SPE}|\text{LiFePO}_4$ con il campione $\text{PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO}$ UV estruso durante i cicli di carica/scarica galvanostatica a 70°C a diversi regimi di corrente, e i relativi profili di potenziale di alcuni cicli selezionati.

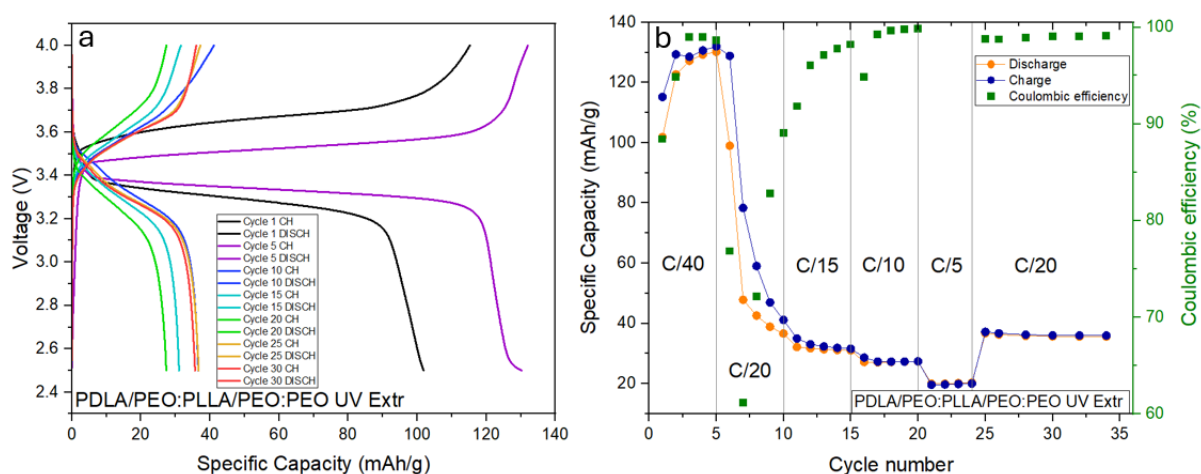


Figura 59: Profili di carica e scarica in funzione del potenziale $\text{Li}|\text{SPE}|\text{LFP}$ (EL-cell) misurata a 70°C utilizzando la membrana $\text{PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO}$ UV estrusa.

Dalle caratterizzazioni elettrochimiche riportate risulta evidente una rapida perdita di capacità della cella, già a partire dai primi cicli a C/20. Confrontando questi risultati con quelli ottenuti sulla formulazione non estrusa (*Figura 47*), si riscontra comunque una caduta di capacità più graduale nella formulazione estrusa, con conseguenti valori di efficienza coulombica superiori. Complessivamente, si può affermare che il processo di estrusione permette di migliorare la stabilità dei sistemi in studio e, ciò, soprattutto in ottica di una scalabilità futura risulta decisamente rilevante.

3.2 Caratterizzazioni termiche

Analisi Termogravimetriche (TGA)

I profili TGA sia delle formulazioni reticolate che di quelle non reticolate, riportati in *Figura 49*, evidenziano quattro distinti eventi di perdita di peso, attribuibili rispettivamente a: evaporazione di residui di solvente e dimero [I], degradazione del PLA [II], degradazione del PEO [III] e decomposizione dei sali di litio presenti nella formulazione [IV]. Il primo step [I], osservato a temperature inferiori ai 150 °C, è associabile alla rimozione di residui di solventi utilizzati nella sintesi e in fase di purificazione dei polimeri. Le successive fasi di degradazione avvengono ad intervalli di temperatura progressivamente più elevati e sono coerenti con i profili termici attesi per i singoli componenti.

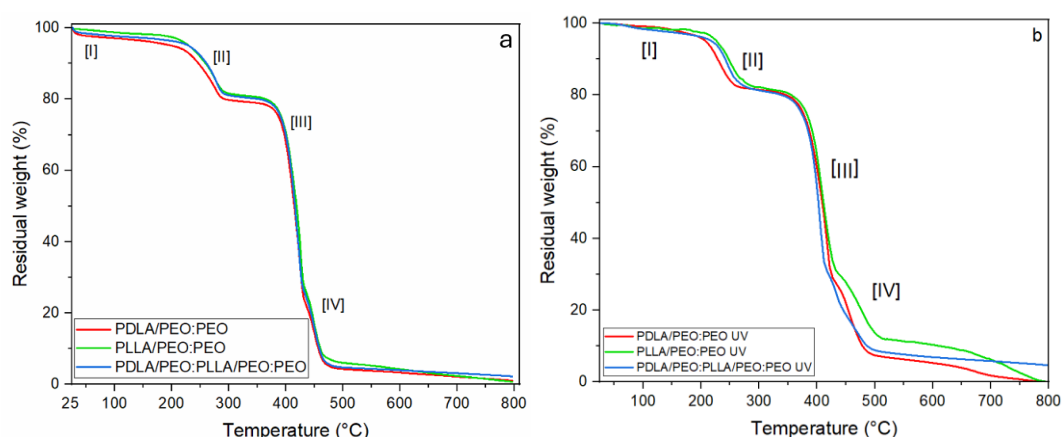


Figura 49: Profili TGA comparativi delle membrane a base di PEO/PLA:PEO non reticolate (a) e reticolate (b), ottenuti in atmosfera di azoto con rampa di riscaldamento di 10 °C/min.

I dati quantitativi derivati dall'elaborazione delle curve TGA sono riportati in *Tabella 3*, dove vengono indicate le perdite di peso percentuali assolute associate a ciascun componente.

Tabella 3: Perdita di peso (%) nei campioni PEO/PLA:PEO non reticolati e reticolati (incertezza stimata $\pm 1\%$).

Componente rilasciato	Perdita di peso (%)		
	PDLA/PEO:PEO	PLLA/PEO:PEO	PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO
Solvente + dimero	6	2	5
PLA	14	16	14
PEO	56	54	54
LiTFSI	18	20	21
Residui	6	8	6
Componente rilasciato	Perdita di peso (%)		
	PDLA/PEO:PEO UV	PLLA/PEO:PEO UV	PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV
Solvente + dimero	4	3	4
PLA	16	15	16
PEO	48	52	46
LiTFSI	23	18	25
Residui	9	12	9

Per ottenere una valutazione più rappresentativa della composizione funzionale del materiale, i dati sono stati normalizzati a 100% escludendo il contributo del solvente e residui (*Tabella 4*).

Tabella 4: Composizione normalizzata (% in peso) calcolata dalle analisi TGA sui campioni PEO/PLA:PEO (escluso il solvente e i residui) non reticolati e reticolati (incertezza stimata $\pm 1\%$).

Componente	Peso (%)		
	PDLA/PEO:PEO	PLLA/PEO:PEO	PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO
PLA	15	16	14
PEO	60	55	57
LiTFSI	25	29	29
Componente	Peso (%)		
	PDLA/PEO:PEO UV	PLLA/PEO:PEO UV	PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO UV
PLA	17	16	17
PEO	50	53	48
LiTFSI	33	31	35

I risultati normalizzati mostrano una buona coerenza con le proporzioni teoriche delle formulazioni. Le lievi discrepanze osservate sono attribuibili alla difficoltà intrinseca nell'identificazione precisa degli intervalli di perdita di peso associati ai singoli componenti in sistemi polimerici complessi.

Le analisi TGA sui campioni non fotoreticolati hanno evidenziato una perdita di peso iniziale a bassa temperatura, comunque limitata a $< 5\%$ in peso, attribuibile a tracce residue di dimeri e di toluene e/o etere di petrolio (o DCM per lo stereocomplesso) utilizzati durante la sintesi e per la purificazione dei copolimeri. Sebbene in letteratura sia noto che piccole quantità di solvente possano migliorare la conducibilità ionica e favorire la formazione di uno strato di SEI più stabile, l'assenza di un meccanismo di immobilizzazione come quello offerto dalla fotoreticolazione UV può generare effetti opposti. Nei campioni non reticolati, infatti, la presenza di tracce di solvente mobili all'interno degli elettroliti e la sua interazione alla superficie con il litio metallico può portare alla formazione di un SEI instabile e disomogeneo, con conseguente aumento del sovrapotenziale (resistenza interfacciale elevata), crescita di dendriti e insorgenza precoce di cortocircuiti, come evidenziato da dati galvanostatici e EIS.

Si conferma pertanto che il processo di *UV-curing* possa contribuire ad intrappolare i residui di dimeri e solvente nella rete polimerica. Un simile effetto è stato già osservato in elettroliti contenenti *Deep Eutectic Solvents* (DES), dove l'ancoraggio fisico o chimico del solvente ha portato a un miglioramento della stabilità interfacciale e della conducibilità ionica [184]. Alla luce di ciò, la fotoreticolazione ha il potenziale di offrire molteplici vantaggi: ottimizzare le proprietà meccaniche del materiale, la conducibilità ionica e la qualità del SEI.

Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

I valori derivati dalle analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) effettuate sui copolimeri sintetizzati e sul PEO tal quale ($M_n = 400000$ g/mol) utilizzato in formulazione sono riportati in *Tabella 5*.

Tabella 5: dati risultanti dall'analisi DSC sui copolimeri PLA/PEO e sul PEO 400k, entrambi privi di LiTFSI.

Campione	T_g PEO ($^{\circ}\text{C}$)	X_c PLA (%)	X_c PEO (%)
PDLA/PEO	-	33.7	32.2
PLLA/PEO	-	43.1	47.3
PDLA/PEO:PLLA/PEO	-	<0.1	41.0
PEO 400k	-68.4	/	67.8

Come atteso, il PEO a catena lunga presenta la maggiore percentuale di frazione cristallina ($\approx 68\%$), con una riduzione significativa del grado di cristallinità a seguito dell'aggiunta di PLA. Analizzando il grado di cristallinità del PEO nella formulazione PDLA/PEO:PLLA/PEO ($\approx 41\%$), si nota che questo rappresenta un valore intermedio tra quello del PDLA/PEO ($\approx 32\%$) e del PLLA/PEO ($\approx 47\%$). Non è stato possibile quantificare la cristallinità del PLA da stereocomplesso perché alla temperatura di fusione ($220\text{-}230$ $^{\circ}\text{C}$) il copolimero va incontro a degradazione.

Le analisi DSC sui vari campioni di PLA/PEO non UV-reticolati (*Tabella 6*) mostrano un incremento della T_g del PEO all'interno dei SPE di circa 20 $^{\circ}\text{C}$ rispetto al valore del solo PEO puro (≈ -68.4 $^{\circ}\text{C}$). Tale aumento può essere attribuito alla combinazione dell'effetto plasticizzante del sale e della natura semicristallina del PLA, che influiscono sulla dinamica segmentale della matrice PEO. Le medesime interazioni giustificano anche la marcata riduzione del grado di cristallinità del PEO rispetto ai copolimeri puri e al PEO non miscelato. La formulazione PDLA/PEO:PEO mostra una cristallinità del PEO superiore ($\approx 19\%$) rispetto alle altre ($\approx 1.7\text{-}3.8\%$) che può essere in relazione, come osservato in precedenza, con un possibile incremento dell'impedenza all'interfaccia.

La T_g del PLA ($\approx 60\pm 5^{\circ}\text{C}$ da letteratura [186]) non è visibile in molti campioni a causa della sovrapposizione con il picco di fusione del PEO (T_m PEO ≈ 65 $^{\circ}\text{C}$). La cristallinità del PLA si riduce fino al 25% nei campioni in cui è risultata calcolabile, a causa della formazione della miscela (blend) con il PEO e dell'effetto plasticizzante del LiTFSI [155].

Tabella 6: dati risultanti dall'analisi DSC sui campioni PLA/PEO:PEO non reticolati.

Campione	T_g PEO ($^{\circ}\text{C}$)	X_c PLA (%)	X_c PEO (%)
PDLA/PEO:PEO	-38.3	25.7	19.0
PLLA/PEO:PEO	-38.9	26.3	1.7
PDLA/PEO: PLLA/PEO:PEO	-40.0	<0.1	3.8

Confrontando i dati dei campioni fotoreticolati (*Tabella 7*) con quelli non reticolati, si osserva un calo drastico della cristallinità del PEO, indice di un notevole aumento di fase amorfa dovuta alla formazione dei legami covalenti che limitano i moti segmentali delle catene e la relativa mobilità. La T_g del PEO risulta leggermente aumentata ($\Delta T \approx 2^\circ\text{C}$) nei campioni UV-curati rispetto ai non reticolati, coerentemente con l'effetto atteso della reticolazione.

Tabella 7: dati risultanti dall'analisi DSC sui campioni PLA/PEO:PEO UV-reticolati

Campione	T_g PEO ($^\circ\text{C}$)	Xc PLA (%)	Xc PEO (%)
PDLA/PEO:PEO UV	-36.5	11.4	0.2
PLLA/PEO:PEO UV	-37.4	8.1	0.2
PDLA/PEO: PLLA/PEO:PEO UV	-32.5	<0.1	<0.1

Infine, nel campione PDLA/PEO:PEO UV, è osservabile una transizione vetrosa attribuibile al PLA a circa 55.6°C . La sua rilevabilità è resa possibile dalla quasi totale assenza di domini cristallini del PEO, che riduce la sovrapposizione termica con la transizione vetrosa del PLA.

Osservazioni macroscopiche sul processo di fotoreticolazione

Oltre alle modifiche strutturali e termiche misurabili sperimentalmente, il processo di fotoreticolazione UV produce anche effetti visibili a occhio nudo, a temperatura ambiente. Le membrane sottoposte a *UV-curing* appaiono infatti più trasparenti rispetto alle corrispondenti non reticolate, come mostrato in *Figura 50*. La minore trasparenza di queste ultime è attribuibile al grado di cristallinità del campione in studio: una matrice più amorfa, infatti, disperde meno la luce grazie all'assenza o alla diminuzione di domini cristallini in grado di provocare *scattering* ottico, risultando quindi più trasparente rispetto ad una matrice cristallina. Questa osservazione qualitativa è in accordo con i dati ottenuti tramite DSC, che mostrano un calo drastico della frazione cristallina del PEO nelle membrane fotoreticolate, nonché con i valori di condicibilità ionica.

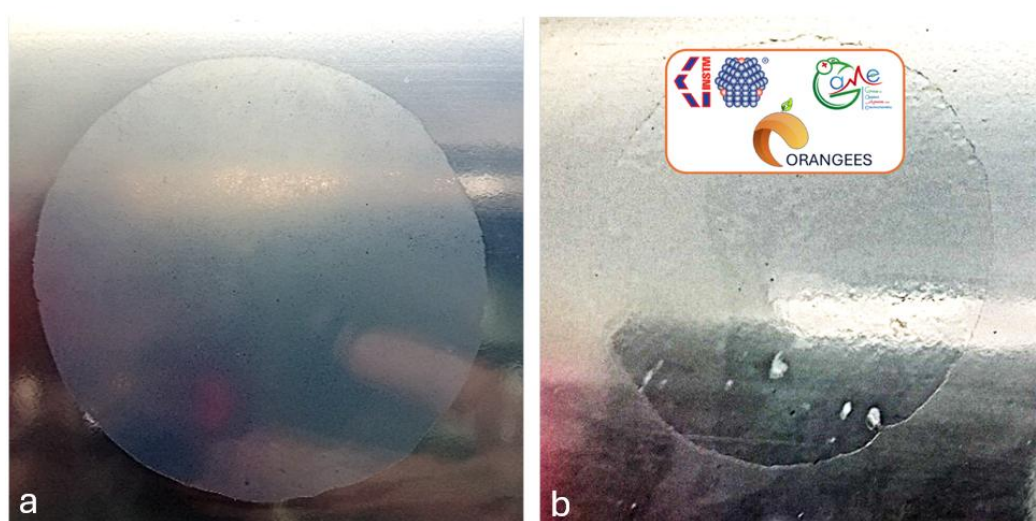
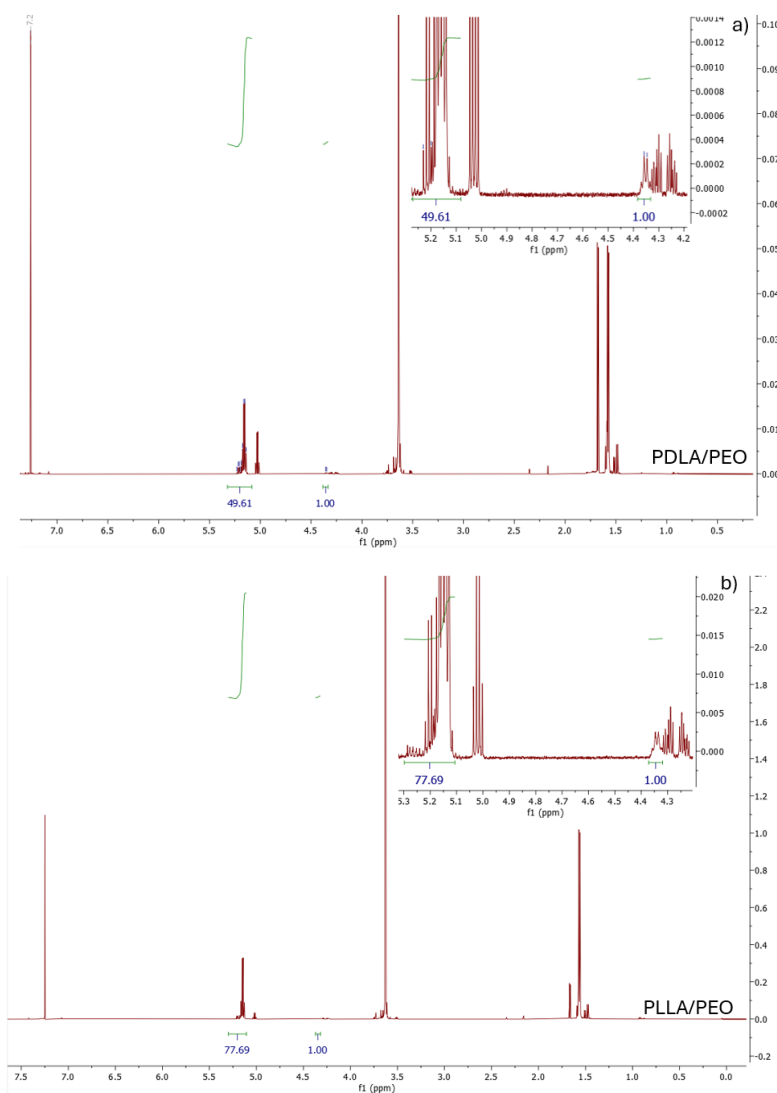


Figura 50: Confronto visivo tra SPE PLA/PEO:PEO non reticolato (a) ed il corrispondente SPE fotoreticolato (b). Gli SPE sottoposti a UV-curing appaiono più trasparenti, in accordo con l'aumento della componente amorfa e la ridotta cristallinità superficiale indotti dalla fotoreticolazione.

3.3 Caratterizzazioni chimico-fisiche

Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

Le analisi di risonanza magnetica nucleare (NMR), i cui spettri sono riportati in *Figura 51*, sono state effettuate per stimare il valore di massa molecolare media numerica (M_n) dei blocchi PLA nelle diverse formulazioni di SPE sviluppati, come riportato in *Tabella 8*.



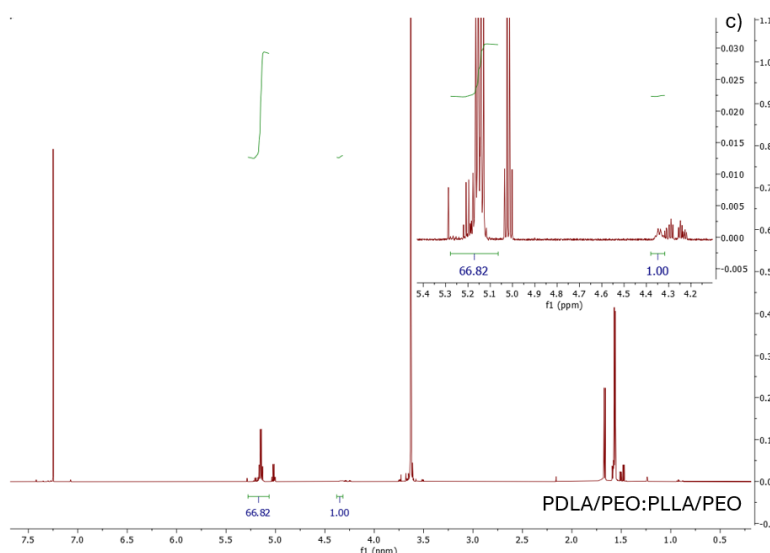


Figura 51: Spettri NMR dei campioni di PDLA/PEO (a), PLLA/PEO (b) e PDLA/PEO:PLLA/PEO (c) registrati in $CDCl_3$.

La stima del peso molecolare medio (M_n) ottenuta per il copolimero PLLA/PEO ($M_n \approx 5700$ g/mol) è in buon accordo con il valore teorico atteso ($M_n \approx 5000$ g/mol). Al contrario, la stima di M_n ottenuta per il copolimero PDLA/PEO ($M_n \approx 3700$ g/mol) risulta nettamente inferiore rispetto al valore teorico atteso, probabilmente a causa della maggior quantità di impurezze presenti nel dimero [187]. Confrontando i valori calcolati per i singoli copolimeri, si osserva che la formulazione contenente lo stereocomplesso ottenuta dalla combinazione di PDLA/PEO e PLLA/PEO, presenta un valore stimato di M_n intermedio, coerente con la media tra i due copolimeri di partenza.

Tuttavia, è da notarsi che il calcolo del peso molecolare medio (M_n) mediante spettroscopia 1H -NMR fornisce una stima approssimativa, basata sull'assegnazione dei segnali e sul rapporto tra le intensità dei protoni terminali e della catena principale. Sebbene utile per il confronto relativo tra campioni, questo metodo non tiene conto della polidispersità molecolare e può essere influenzato da errori di integrazione o sovrapposizione dei segnali. Per completare la caratterizzazione molecolare, sono state quindi eseguite analisi di cromatografia a permeazione di gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*), un particolare tipo di cromatografia di esclusione molecolare, riportate di seguito.

Tabella 8: dati risultanti dall'analisi NMR sui campioni di PLA/PEO non contenenti il sale LiTFSI

Campione	Integrale relativo (5.18 ppm) (u. a.)	Integrale relativo (4.33 ppm) (u. a.)	n	M_n (g/mol)
PDLA/PEO	49.6	1	49.6	3700
PLLA/PEO	87.5	1	87.5	5700
PDLA/PEO:PLLA/PEO	66.8	1	66.8	4900

Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

Le analisi di cromatografia a permeazione di gel (GPC) hanno permesso di determinare il peso molecolare medio numerico (M_n), il peso molecolare medio ponderale (M_w) e l'indice di polidispersità ($PDI = M_w/M_n$) delle catene polimeriche, che sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9: dati risultanti dall'analisi GPC sui campioni di PLA/PEO

Campione	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
PDLA/PEO	9247	10403	1.1
PLLA/PEO	10830	12852	1.2

Questi dati risultano fondamentali per correlare la struttura molecolare con le proprietà morfologiche ed elettrochimiche osservate. Per il copolimero contenente lo stereocomplesso non è stato possibile eseguire le analisi, dato che la scarsa solubilità in solventi comuni limita l'applicabilità della tecnica GPC.

In entrambi i casi considerati, l'indice di polidispersità è risultato prossimo all'unità, a indicare una crescita polimerica controllata e l'affidabilità del metodo di sintesi utilizzato. Dal peso molecolare del copolimero si può inoltre stimare il valore di M_n del solo blocco PLA, sottraendo al dato misurato il contributo del PEO utilizzato ($M_n \approx 5000$ g/mol). Si ottengono così valori di M_n pari a 4247 e 5830 g/mol per PDLA/PEO e PLLA/PEO, rispettivamente. Tale calcolo si basa sull'assunzione di additività dei contributi molecolari e fornisce quindi una stima operativa del peso molecolare più affidabile rispetto alle misure NMR.

La discrepanza tra i valori teorici e sperimentali di M_n potrebbe imputarsi, oltre che alla presenza di oligomeri liberi di PLA, derivanti da reazioni parallele innescate da tracce di umidità, anche ad un'efficienza di innesco del PEO inferiore al 100%. In tali condizioni, una frazione delle catene di PEO non dà avvio alla polimerizzazione, lasciando una quantità maggiore di lattide disponibile per ciascun macroiniziatore effettivo. Questo comporta la formazione di blocchi PLA più lunghi del previsto e spiega l'apparente incremento del M_n del copolimero. Fenomeni analoghi sono stati riportati in letteratura per la ROP del lattide catalizzata da $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ in presenza di tracce di umidità o altre impurezze [188].

Spettroscopia Infrarossa a Riflettanza totale attenuata (ATR)

La Figura 52 riporta gli spettri IR acquisiti in modalità ATR (*Attenuated Total Reflectance*) dei campioni PLA/PEO:PEO fotoreticolati e non fotoreticolati. In particolare, in figura ci si focalizza sull'intervallo tra 1800 e 1700 cm^{-1} , dove sono tipicamente presenti i segnali relativi allo stretching del legame C=O.

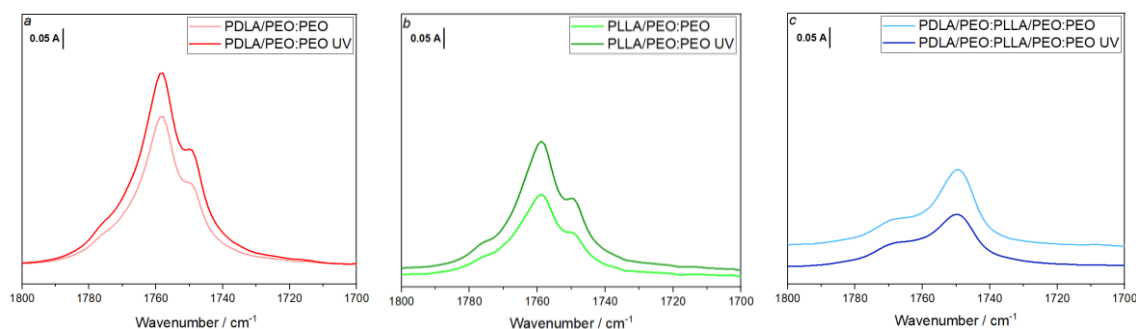


Figura 52: Spettri ATR dei campioni di PLA/PEO:PEO fotoreticolati e non fotoreticolati, nell'intervallo compreso tra 1800 e 1700 cm^{-1} (PDLA/PEO:PEO (a), PLLA/PEO:PEO (b) e PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO (c)).

Dagli spettri riportati in *Figura 52a* e *52b*, quindi per le formulazioni contenenti PDLA e PLLA, è evidente la presenza di una banda complessa, dove si distingue la presenza di tre contributi a 1775, 1758 e 1749 cm^{-1} ; il contributo più intenso risulta essere quello centrato a 1758 cm^{-1} . Nel caso della formulazione contenente lo stereocomplesso, *Figura 52c*, invece si può osservare solo la presenza di due contributi, centrati a 1770 e 1749 cm^{-1} , con il secondo avente maggior intensità. In letteratura, questi segnali vengono associati alle diverse fasi e conformazioni del PLA che, in caso di copresenza, si suddividono in più contributi nella regione dello spettro presa in analisi [145].

- Il picco a 1749 cm^{-1} è associato sia alla conformazione tt della fase β [145], [147] che alla presenza dello stereocomplesso del PLA [148], [189], [190].
- Se il picco a 1759 cm^{-1} è accompagnato dalla presenza di un secondo picco centrato a 1749 cm^{-1} , insieme sono associabili alla fase cristallina α [148], [189], [190], [191].
- Il picco a 1770 cm^{-1} è associato allo *stretching* del carbonile di conformazioni del PLA denominate tg delle fasi α e α' , mentre nei copolimeri a blocchi di tipo PLA-PEG tende a traslare e a trovarsi coincidente con il picco a 1759 cm^{-1} [192], [193], [194].
- Il picco a 1775 cm^{-1} è attribuito alla formazione di conformazioni denominate gg interlamellari e alla cristallizzazione a partire da temperature inferiori ai 60°C [148], [189], [190].

Tenendo conto di queste considerazioni, si può dedurre che, nel caso delle formulazioni contenenti PDLA e PLLA, sia presente una elevata quantità di cristalliti di tipo α (picchi a 1749 cm^{-1} e 1759 cm^{-1}), con fasi interlamellari in conformazione gg (picco a 1775 cm^{-1}), che presentano un'elevata interazione con il PEO della matrice, come rilevabile dalla maggior intensità del picco a 1759 cm^{-1} . La formulazione contenente i due enantiomeri, invece, presenta evidente formazione dello stereocomplesso visibile dalla maggior intensità del picco a 1749 cm^{-1} , con conseguente diminuzione dell'interazione dei gruppi carbonili con il PEO (picco a 1770 cm^{-1}).

La presenza del sale di litio non sembra influenzare la posizione dei picchi al contrario di quanto atteso, probabilmente a causa di una marcata interazione del PLA con il PEO o con il suo stereoisomero nel caso della formulazione contenente PDLA e PLLA. La mancata interazione del sale con il polimero potrebbe essere la causa dello scarso numero di trasporto che è stato riscontrato, in quanto i cationi del sale non interagenti rimangono liberi di muoversi nella matrice polimerica.

Diffrazione a raggi-X (XRD)

La *Figura 53* riporta i diffrattogrammi (XRD) effettuati sugli SPE PLA/PEO:PEO (tal quali e fotoreticolati).

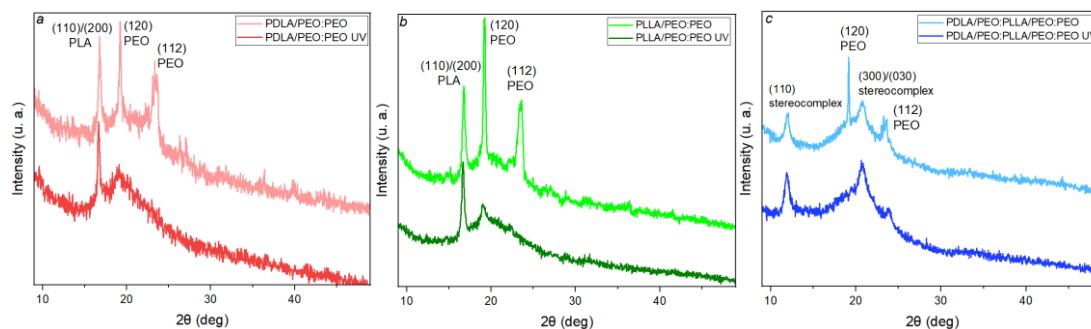


Figura 53: Confronto dei profili delle analisi XRD degli SPE PLA/PEO:PEO fotoreticolati e non fotoreticolati. (PDLA/PEO:PEO (a), PLLA/PEO:PEO (b) e PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO (c)).

Per gli SPE PDLA/PEO:PEO e PLLA/PEO:PEO, risulta evidente la presenza di riflessi localizzati a 16.6° e 19° che sono riconducibili rispettivamente ai piani cristallini (110)/(200) del PLA e (120) del PEO [195], [196]. Risulta inoltre presente un riflesso localizzato a 24° nel caso della formulazione non fotoreticolata che viene attribuito alle interazioni tra il piano cristallino (112) del PEO e il LiTFSI [197], [198]. Nel caso della formulazione PDLA/PEO:PLLA/PEO:PEO risulta evidente la presenza di riflessi localizzati a 11.9°, 19°, 20.8° e 24° che sono riconducibili rispettivamente ai piani cristallini (110) dello stereocomplesso, (120) del PEO, ai piani (300)/(030) dello stereocomplesso e alle interazioni PEO-LiTFSI e alla matrice di PEO (112) [195], [196], [197], [199].

La diminuzione significativa dell'intensità dei riflessi a 19° e 24° nelle formulazioni fotoreticolate è indice della riduzione della cristallinità del PEO a seguito della formazione dei punti (nodi) di reticolazione tra le catene (legami covalenti), con conseguente distanziamento tra queste, diminuzione della formazione di domini cristallini, aumento del volume disponibile al movimento degli ioni litio e dunque aumento della conducibilità ionica. La riduzione della cristallinità è confermata anche dalle analisi DSC ed è visibile chiaramente in *Figura 54* dove viene riportato il confronto nel caso del PDLA con il polimero senza sale e il PEO 400k. Rispetto agli SPE non sottoposti a processo di reticolazione, non si riscontrano significative diminuzioni dell'intensità dei riflessi del PLA in nessuno dei tre SPE fotoreticolati; la causa di ciò va ricercata nel procedimento impiegato per produrre le membrane di SPE. Infatti, durante il processo di pressatura a caldo, alla temperatura di 85°C, non viene volontariamente raggiunta la temperatura di fusione del PLA, per evitare di degradare la matrice polimerica del PEO. Risulta invece dal confronto dei riflessi del copolimero e della formulazione che la concorrenza della presenza del PEO ad alto peso molecolare e del sale di litio e eventualmente l'impiego del processo di pressatura a caldo è efficace per ridurre la cristallinità complessiva del sistema.

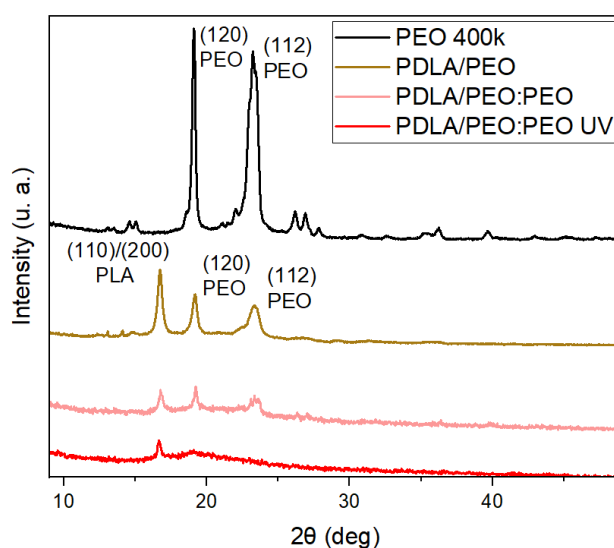


Figura 54: Confronto dei profili delle analisi XRD dei campioni di PDLA/PEO:PEO reticolato e non, PDLA/PEO e PEO 400k.

4. Conclusioni

Questo progetto di tesi ha riguardato lo sviluppo di copolimeri a blocchi PEO/PLA [poli(etilene ossido) e poli(acido lattico) a tatticità controllata] per la realizzazione di elettroliti polimerici allo stato solido (SPE) destinati all'impiego in batterie al litio. L'integrazione del PLA nelle formulazioni si è dimostrata efficace nel migliorare le proprietà elettrochimiche, meccaniche, di sicurezza e di sostenibilità ambientale degli elettroliti a base PEO-LiTFSI. Grazie al contributo del PLA, gli elettroliti sviluppati mantengono la fase solida anche a temperature superiori alla temperatura di fusione del PEO e hanno mostrato una resistenza prolungata alla crescita dendritica, il che riduce il rischio di fallimenti meccanici o termici a seguito di eventuali cortocircuiti in celle elettrochimiche. Inoltre, la formazione dello stereocomplesso del PLA ha consentito di ottenere un'interfaccia elettrodo-elettrolita con caratteristiche elettrochimiche promettenti: la resistenza interfacciale risulta stabile nel tempo e inferiore rispetto alle formulazioni contenenti i singoli enantiomeri del PLA. Il trattamento post-sintetico di fotoreticolazione UV ha ulteriormente migliorato le proprietà meccaniche della matrice polimerica, garantendo al contempo valori di conducibilità ionica superiori a 1 mS/cm a 70 °C e stabilità a lungo termine (fino a 450 ore) durante cicli galvanostatici di plating/stripping. Il processo di fotoreticolazione ha inoltre esteso la finestra di stabilità elettrochimica oltre 4,1 V vs Li^+/Li^0 , rendendo gli elettroliti compatibili con catodi a media tensione, come LiFePO_4 (LFP).

A seguire, si è evidenziato l'effetto positivo del processo di estrusione, che ha favorito la rimozione di dimero non reagito, solventi residui e/o tracce di acqua derivanti dalle fasi di sintesi e purificazione dei copolimeri; ciò ha permesso di migliorare la purezza e, di conseguenza, le prestazioni elettrochimiche degli elettroliti. Questo risultato ha consentito di raggiungere un livello di maturità tecnologica (*Technology Readiness Level*, TRL) pari a 4, corrispondente a una tecnologia convalidata in laboratorio, dimostrando la scalabilità del processo e aprendo la strada a una potenziale produzione industriale. Infine, è stato possibile dimostrare l'impiego delle membrane in celle complete con catodo LFP anche a temperatura ambiente, grazie all'aggiunta di un opportuno trasportatore ionico (elettrolita LP30).

In conclusione, lo sviluppo e caratterizzazione delle formulazioni a base di copolimeri PEO/PLA ha permesso di evidenziare un approccio promettente per lo sviluppo di elettroliti polimerici destinati a batterie allo stato solido, un ambito di ricerca in rapida espansione. I risultati ottenuti mostrano come sia possibile coniugare una buona conducibilità ionica con una stabilità interfacciale duratura e proprietà meccaniche ottimizzate, confermando il ruolo del PLA come potenziale componente chiave nella progettazione di materiali innovativi e sostenibili per l'accumulo elettrochimico di energia.

Prospettive future

Gli sviluppi futuri della ricerca saranno orientati all'ottimizzazione dei processi di sintesi e purificazione dei copolimeri, con l'obiettivo di minimizzare la presenza di dimeri, solventi residui e eventuali tracce di acqua. Sarà inoltre approfondito l'effetto di variazioni nella formulazione mediante l'aggiunta di plasticizzanti di origine *green*, finalizzati a migliorare le prestazioni di questi sistemi anche a temperatura ambiente, con particolare attenzione all'incremento della conducibilità ionica, permettendone così l'utilizzo in celle elettrochimiche anche a correnti più elevate.

Parallelamente, le proprietà meccaniche dei materiali verranno indagate in modo più dettagliato attraverso analisi meccanico-dinamiche, misure di viscosità e caratterizzazioni termiche ad alta risoluzione. Infine, l'impiego di tecniche di spettroscopia dielettrica a larga banda (BES) potrà consentire di approfondire l'influenza del PLA sul trasporto ionico, permettendo di correlare in maniera diretta la mobilità segmentale della matrice polimerica con la conducibilità ionica dei sistemi sviluppati.

Bibliografia

- [1] J. Zhang, L. Zhang, F. Sun, Z. Wang, *An Overview on Thermal Safety Issues of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Application*, *IEEE Access* (2018, 6) <http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2824838>
- [2] F. Torabi, P. Ahmadi, *Fundamentals of batteries*, *Simulation of Battery Systems Fundamentals and Applications* (2020, 55-81) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816212-5.00006-4>
- [3] Y. Son, H. Cha, C. Jo, A. Groombridge, T. Lee, A. Boies, J. Cho, M. De Volder, *Reliable protocols for calculating the specific energy and energy density of Li-Ion batteries*, *Materials Today Energy* (2021, 21) <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100838>
- [4] J. M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, *Nature* (2001, 414) http://dx.doi.org/10.1142/9789814317665_0024
- [5] G. May, A. Davidson, B. Monahov, *Lead batteries for utility energy storage: A review*, *Journal of Energy Storage* (2018, 15) <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>
- [6] M. Suberu, M. Mustafa, N. Bashir, *Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2014, 35) <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.009>
- [7] F. Hussain, M. Rahman, A. Sivasengaran, M. Hasanuzzaman, *Energy storage technologies*, *Energy for Sustainable Development, Demand, Supply, Conversion and Management* (2020, Pages 125-165) <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-99860-4.00004-6>
- [8] S. Revankar, *Chemical Energy Storage*, *Storage and Hybridization of Nuclear Energy: Techno-economic Integration of Renewable and Nuclear Energy* (2019, Pages 177-227) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813975-2.00006-5>
- [9] C.D. Parker, *Energy Storage Systems: Batteries*, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009, Pages 53-64) <https://doi.org/10.1016/B978-0-44452745-5.00382-8>
- [10] N. Patin, *Storage Systems – Principles, Technologies and Implementation*, *Power Electronics Applied to Industrial Systems and Transports, Volume 5: Measurement Circuits, Safeguards and Energy Storage* (2016, Pages 129-221) <https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-033-1.50003-7>
- [11] O. Velgosová, J. Kaduková, R. Marcinčáková, P. Palfy, J. Trpčevská, *Influence of H₂SO₄ and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni–Cd batteries*, *Waste Management* (2013, 33) <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.007>
- [12] N. Duraman, K. Lim, S. Chan, *Chapter 16 - Batteries for remote area power (RAP) supply systems*, *Advances in Batteries for Medium- and Large-Scale Energy Storage* (2015, Pages 563–586) <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-013-2.00016-9>
- [13] A. Aktaş, Y. Kirçiçek, *Solar Hybrid Systems and Energy Storage Systems: Solar Hybrid Systems Design and Application* (2021, Pages 87-125) <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88499-0.00005-7>
- [14] O. Tasneem, H. Tasneem, X. Xian, *Lithium-ion Battery Technologies for Grid-scale Renewable Energy Storage*, *Next Research* (2025, 2) <https://doi.org/10.1016/j.nexres.2025.100297>
- [15] K. Godiyal, *What is the Difference Between Battery and Capacitor*, *eTechnophiles* (2024) <https://www.etechnophiles.com/difference-between-battery-and-capacitor/>
- [16] P. Dedhia, H. Doshi, D.J. Sanghvi, M. Rane, *Low Powered Solar ECG with ZigBee Based Bio-Telemetry*, *Journal of Technology Innovations in Renewable Energy* (2012, 1) <https://doi.org/10.6000/1929-6002.2012.01.01.3>
- [17] Koech, G. Mwandila, F. Mulolani, P. Mwaanga, *Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review*, *South African Journal of Chemical Engineering* (2024, 50) <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.09.008>
- [18] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo, *An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-Ion Batteries*, *Advanced Energy Materials* (2020, 11) <https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>
- [19] J. B. Goodenough, K. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*, *Journal of the American Chemical Society* (2013, 135) <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
- [20] X. Zeng, C. Zhan, J. Lu, K. Amine, *Stabilization of a High-Capacity and High-Power Nickel-Based Cathode for Li-Ion Batteries*, *Chem* (2018, 4) <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.12.027>
- [21] M. Ahangari, B. Szalai, J. Lujan, M. Zhou, H. Luo, *Advancements and Challenges in High-Capacity Ni-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*, *Materials* (2024, 17) <https://doi.org/10.3390/ma17040801>
- [22] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources* (2003, 119) [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3)

- [23] M. Wood, J. Li, R. Ruther, Z. Du, E. Self, H. Meyer III, C. Daniel, I. Belharouak, D. Wood, *Chemical stability and long-term cell performance of low-cobalt, Ni-Rich cathodes prepared by aqueous processing for high-energy Li-Ion batteries*, Energy Storage Materials (2020, 24) <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.020>
- [24] C. Tian, F. Lin, M. Doeff, *Electrochemical Characteristics of Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries: Surface, Bulk Behavior, and Thermal Properties*, Accounts of Chemical Research (2017, 51) <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00520>
- [25] B. Kang, G. Ceder, *Battery materials for ultrafast charging and discharging*, Nature (2009, 458) <https://doi.org/10.1038/nature07853>
- [26] J. Jiang, J.R. Dahn, *ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO_2 ; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$; and LiFePO_4 , in LiPF_6 and LiBoB EC/DEC electrolytes*, Electrochemistry Communications (2004, 6) <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.10.011>
- [27] T. Zhao, H. Mahandra, R. Marthi, X. Ji, W. Zhao, S. Chae, M. Traversy, W. Li, F. Yu, L. Li, Y. Choi, A. Ghahreman, Z. Zhao, C. Zhang, Y. Kang, Y. Lei, Y. Song, *An overview on the life cycle of lithium iron phosphate: synthesis, modification, application, and recycling*, Chemical Engineering Journal (2024, 485) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149923>
- [28] M. Abdelaal, M. Alkhedher, *Dual optimization of LiFePO_4 cathode performance using manganese substitution and a hybrid lithiated Nafion-modified PEDOT:PSS coating layer for lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta (2024, 506) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145050>
- [29] R. KadamKishor, P. Gadkaree, *Thermodynamics of Lithium Intercalation in Randomly Oriented High Graphene Carbon*, International Journal of Electrochemistry (2017, 1) <http://dx.doi.org/10.1155/2017/5391794>
- [30] S. Saju, S. Chattopadhyay, J. Xu, S. Alhashim, A. Pramanik, P. Ajayan, *Hard carbon anode for lithium-, sodium-, and potassium-ion batteries: Advancement and future perspective*, Cell Reports Physical Science (2024, 5) <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.101851>
- [31] M. Arnaiz, M. Canal-Rodríguez, D. Carriazo, A. Villaverde, J. Ajuria, *Enabling versatile, custom-made lithium-ion capacitor prototypes: Benefits and drawbacks of using hard carbon instead of graphite*, Electrochimica Acta (2023, 437) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141456>
- [32] S. Zaidi, M. Nazir, M. Raza, S. Hassan, *A High Energy Density Li-ion Battery with Lithium Titanium Oxide Anode*, International Journal of Electrochemical Science (2022, 17) <https://doi.org/10.20964/2022.04.07>
- [33] F. del Prado, H. Andersen, M. Taeño, J. Mæhlen, J. Ramírez-Castellanos, D. Maestre, S. Karazhanov, A. Cremades, *Comparative study of the implementation of tin and titanium oxide nanoparticles as electrodes materials in Li-ion batteries*, Scientific Reports (2020, 16) <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62505-x>
- [34] T. Munonde, M. Raphulu, *Review on titanium dioxide nanostructured electrode materials for high-performance lithium batteries*, Journal of Energy Storage (2024, 78) <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110064>
- [35] Y. Lu, L. Yu, X. Lou, *Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries*, Chem (2018, 4) <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.003>
- [36] D. Puthusseri, M. Wahid, S. Ogale, *Conversion-type Anode Materials for Alkali-Ion Batteries: State of the Art and Possible Research Directions*, ACS Omega (2018, 3) <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00188>
- [37] B. Chae, E. Oh, Y. Lee, *Conversion mechanisms of cobalt oxide anode for Li-ion battery: In situ X-ray absorption fine structure studies*, Journal of Power Sources (2015, 274) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.108> (170)
- [38] L. Aymard, Y. Oumellal, J. Bonnet, *Metal hydrides: an innovative and challenging conversion reaction anode for lithium-ion batteries*, Beilstein Journal of Nanotechnology (2015, 6) <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.186>
- [39] M. Naseer, J. Serrano-Sevillano, M. Fehse, I. Bobrikov, D. Saurel, *Silicon anodes in lithium-ion batteries: A deep dive into research trends and global collaborations*, Journal of Energy Storage (2025, 111) <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115334>
- [40] M. Zamfir, H. Nguyen, E. Moyen, Y. Lee, D. Pribat, *Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review*, Journal of Material Chemistry A (2013, 34) <https://doi.org/10.1039/C3TA11714F>
- [41] T. Kwon, J. Choi, A. Coskun, *The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes*, Chemical Society Reviews (2018, 6) <https://doi.org/10.1039/C7CS00858A>
- [42] J. Sung, J. Heo, D. Kim, S. Jo, Y. Ha, D. Kim, S. Ahn, J. Park, *Recent advances in all-solid-state batteries for commercialization*, Materials Chemistry Frontiers (2024, 8) <https://doi.org/10.1039/D3QM01171B>
- [43] L. Azhari, S. Bong, X. Ma, Y. Wang, *Recycling for All Solid-State Lithium-Ion Batteries*, Matter (2020, 3) <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.10.027>
- [44] L. Michan, B. S. Parimalam, M. Leskes, R. N. Kerber, T. Yoon, B. L. Lucht, *Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation*, Chemistry of Materials (2016, 28) <http://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02282>

- [45] F. Krauss, I. Pantenburg, B. Roling, *Transport of Ions, Molecules, and Electrons across the Solid Electrolyte Interphase: What Is Our Current Level of Understanding*, Advanced Materials Interfaces (2022, 9) <https://doi.org/10.1002/admi.202101891>
- [46] S. Das, P. Attia, W. Chueh, M. Bazant, *Electrochemical Kinetics of SEI Growth on Carbon Black: Part II. Modeling*, Journal of The Electrochemical Society (2019, 166) <https://doi.org/10.1149/2.0241904jes>
- [47] L. Köbbing, A. Latz, B. Horstmann, *Growth of the solid-electrolyte interphase: Electron diffusion versus solvent diffusion*, Journal of Power Sources (2023, 561) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232651>
- [48] X. Han, H. Zhong, K. Li, X. Xue, W. Wu, N. Hu, X. Lu, J. Huang, G. Xiao, Y. Mai, T. Guo, *Operando monitoring of dendrite formation in lithium metal batteries via ultrasensitive tilted fiber Bragg grating sensors*, Light: Science and Applications (2024, 24) <https://doi.org/10.1038/s41377-023-01346-5>
- [49] R. Pathak, K. Chen, A. Gurung, K. Reza, B. Bahrami, J. Pokharel, A. Baniya, W. He, F. Wu, Y. Zhou, K. Xu, Q. Qiao, *Fluorinated hybrid solid-electrolyte-interphase for dendrite-free lithium deposition*, Nature communications (2020, 11) <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13774-2>
- [50] G. Blomgren, *Electrolytes for advanced batteries*, Journal of Power Sources, (1999, 81-82) [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00188-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00188-3)
- [51] R. Satpathy, V. Pamuru, *Off-grid solar photovoltaic systems*, Solar PV Power Design, Manufacturing and Applications from Sand to Systems (2021, Pages 267-315) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817626-9.00007-1>
- [52] C. Orendorff, *The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety*, Electrochemical Society Interface (2012, 21) <http://dx.doi.org/10.1149/2.F07122if>
- [53] Y. Pan, S. Chou, H. Liu, S. Dou, *Functional membrane separators for next-generation high-energy rechargeable batteries*, National Science Review (2017, 4) <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx037>
- [54] S. Noor, N. Su, L. Khoon, N. Mohamed, A. Ahmad, M. Yahya, H. Zhu, M. Forsyth, D. MacFarlane, *Properties of High Na-Ion Content N-Propyl-N-Methylpyrrolidinium Bis(Fluorosulfonyl)Imide -Ethylene Carbonate Electrolytes*, Electrochimica Acta (2017, 247) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.017>
- [55] M. Ghufuron, Istiroyah, C. Perwita, Masruroh, N. Khairati, F. Ramadhan, Y. Setiawan, K. Pranata, *Influence of electrolyte concentration on static and dynamic Lead-Acid battery*, Journal of Physics: Conference series (2020, 1595) <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1595/1/012012>
- [56] Requirements, Hazards and Disposal of Lead Acid Batteries <https://www.farnell.com/datasheets/1504234.pdf>
- [57] D. Spiers, *Chapter IIB-2 - Batteries in PV Systems*, Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition): Fundamentals and Applications (2012, Pages 721-776) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00022-2>
- [58] *Safety Data Sheet of type E Electrolytes* https://www.teledyne-ai.com/en-us/Services/_Documents/SDS/sds-Type_E_Electrolyte_SDS_Version.pdf
- [59] K. Xu, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*, Chemical Reviews (2004, 104) <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- [60] S. Kainat, J. Anwer, A. Hamid, N. Gull, S. Khan, *Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: Advancements in the Era of Twenties (2020's)*, Materials Chemistry and Physics (2024, 313) <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128796>
- [61] K. Hayamizu, Y. Aihara, *Ion and solvent diffusion and ion conduction of PC-DEC and PC-DME binary solvent electrolytes of LiN(SO₂CF₃)₂*, Electrochimica Acta (2004, 49) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.007>
- [62] H. Peng, C. Villevieille, S. Trabesinger, H. Wolf, K. Leitner, P. Novák, *Mechanism of the carbonate-based-electrolyte degradation and its effects on the electrochemical performance of Li_{1+x}(Ni_aCo_bMn_{1-a-b})_{1-x}O₂ cells*, Journal of Power Sources (2016, 335) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.031>
- [63] M. Yuan, K. Liu, *Rational design on separators and liquid electrolytes for safer lithium-ion batteries*, Journal of Energy Chemistry (2020, 43) <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.08.008>
- [64] E. Venezia, P. Salimi, S. Liang, S. Fugattini, L. Carbone, R. Proietti Zaccaria, *Comparative Study of Lithium Halide-Based Electrolytes for Application in Lithium-Sulfur Batteries*, Inorganics (2023, 11) <https://doi.org/10.3390/inorganics11020086>
- [65] R. Chen, Y. Zhao, Y. Li, Y. Ye, Y. Li, F. Wu, S. Chen, *Vinyltriethoxysilane as an electrolyte additive to improve the safety of lithium-ion batteries*, Journal of Materials Chemistry A (2017, 10) <https://doi.org/10.1039/C6TA10210G>
- [66] Y. Liu, C. Zhao, J. Du, X. Zhang, A. Chen, Q. Zhang, *Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries*, Nano, Micro, Small (2023, 19) <https://doi.org/10.1002/sml.202205315>
- [67] J. Barbosa, R. Gonçalves, C. Costa, S. Lanceros-Méndez, *Toward Sustainable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*, ACS Omega (2022, 7) <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01926>

- [68] N. Boaretto, I. Garbayo, S. Valiyaveetil-SobhanRaj, A. Quintela, C. Li, M. Casas-Cabanas, F. Aguesse, *Lithium solid state batteries: State of the art and challenges for materials, interfaces, processing*, Journal of Power Sources (2021, 502) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229919>
- [69] P. Albertus, V. Anandan, C. Ban, N. Balsara, I. Belharouak, J. Buettner-Garrett, Z. Chen, C. Daniel, M. Doeff, N. Dudney, B. Dunn, S. Harris, S. Herle, E. Herbert, S. Kalnaus, J. Libera, D. Lu, S. Martin, B. McCloskey, M. McDowell, Y. Meng, J. Nanda, J. Sakamoto, E. Self, S. Tepavcevic, E. Wachsman, C. Wang, A. Westover, J. Xiao, T. Yersak, *Challenges for and Pathways toward Li-Metal-Based All-Solid-State Batteries*, Energy Focus (2021, 22) <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00445>
- [70] Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, Y. Huang, *Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries*, Advanced Materials (2018, 30) <https://doi.org/10.1002/adma.201705702>
- [71] S. Yan, C. Yim, V. Pankov, M. Bauer, E. Baranova, A. Weck, A. Merati, Y. Abu-Lebdeh, *Perovskite Solid-State Electrolytes for Lithium Metal Batteries*, Batteries (2021, 7) <https://doi.org/10.3390/batteries7040075>
- [72] A. Jonderian, E. McCalla, *The role of metal substitutions in the development of Li batteries, part II: Solid electrolytes*, Materials Advances (2021, 2) <http://dx.doi.org/10.1039/D1MA00082A>
- [73] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations*, ACS Applied Materials & Interfaces (2015, 7) <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>
- [74] https://www.chemtube3d.com/lib_lisicon-2/
- [75] X. Xu, Z. Wen, X. Yang, J. Zhang, Z. Gu, *High lithium ion conductivity glass-ceramics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ from nanoscaled glassy powders by mechanical milling*, Solid State Ionics (2006, 177) <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.010>
- [76] P. Hartmann, T. Leichtweiss, M. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, J. Janek, *Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes*, The Journal of Physical Chemistry C (2013, 117) <https://doi.org/10.1021/jp4051275>
- [77] J. Wu, X. Guo, *Origin of the low grain boundary conductivity in lithium ion conducting perovskites: $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$* , Physical Chemistry Chemical Physics (2017, 8) <https://doi.org/10.1039/C6CP07757A>
- [78] Y. Sun, P. Guan, Y. Liu, H. Xu, S. Li, D. Chu, *Recent Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte towards All Solid-State Lithium Ion Secondary Battery*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences (2018, 1) <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1485551>
- [79] Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate*, Solid State Communications, (1993, 86) [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
- [80] L. Sebastian, J. Gopalakrishnan, *Lithium Ion Mobility in Metal Oxides: A Materials Chemistry Perspective*, Journal of Materials Chemistry (2003, 13) <http://dx.doi.org/10.1039/B211367H>
- [81] E. Sgourou, Y. Panayiotatos, K. Davazoglou, A. Solovjov, R. Vovk, A. Chroneos, *Self-Diffusion in Perovskite and Perovskite Related Oxides: Insights from Modelling*, Applied Sciences (2020, 10) <https://doi.org/10.3390/app10072286>
- [82] Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. He, F. Kang, B. Li, *Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries*, Journal of Power Sources (2018, 389) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.019>
- [83] E. Anderson, E. Zolfaghar, A. Jonderian, R. Khaliullin, E. McCalla, *Comprehensive Dopant Screening in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet Solid Electrolyte*, Advanced Energy Materials (2024, 14) <https://doi.org/10.1002/aenm.202304025>
- [84] G. Larraz, A. Orera, M. L. Sanjuán, *Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration*, Journal of Material Chemistry A (2013, 37) <https://doi.org/10.1039/C3TA11996C>
- [85] S. Sousa, C. Ávila, R. Neumann, F. Faulstich, F. Alves, T. Cidade, V. Menezes da Silva, *Mineral chemistry and genetic implications of garnet from the São João del Rei Pegmatitic Province, Minas Gerais, Brazil*, Brazilian Journal of Geology (2021, 51) <http://dx.doi.org/10.1590/2317-4889202120190136>
- [86] Y. Li, P. Canepa, P. Gorai, *Role of Electronic Passivation in Stabilizing the Lithium-LixPOyNz Solid-Electrolyte Interphase*, PRX Energy (2022, 1) <https://doi.org/10.1103/PRXEnergy.1.023004>
- [87] A. Sepúlveda, F. Criscuolo, B. Put, P. Vereecken, *Effect of high temperature LiPON electrolyte in all solid state batteries*, Solid State Ionics (2019, 337) <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.023>
- [88] E.G. Herbert, W.E. Tenhaeff, N.J. Dudney, G.M. Pharr, *Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation*, Thin Solid Films (2011, 520) <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.068>

- [89] P. López-Aranguren, M. Reynaud, P. Gluchowski, A. Bustinza, M. Galceran, J. López del Amo, M. Armand, M. Casas-Cabanas, *Crystalline LiPON as a Bulk-Type Solid Electrolyte*, ACS Energy Letters (2021, 6) <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02336>
- [90] S. Chen, D. Xie, G. Liu, J. Mwiszerwa, Q. Zhang, Y. Zhao, X. Xu, X. Yao, *Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application*, Energy Storage Materials (2018, 14) <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.020>
- [91] S. Boulinau, M. Courty, J. Tarascon, V. Viallet, *Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application*, Solid State Ionics (2012, 221) <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.06.008>
- [92] Z. Zhang, L. Zhang, Y. Liu, C. Yu, X. Yan, B. Xu, L. Wang, *Synthesis and characterization of argyrodite solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries*, Journal of Alloys and Compounds (2018, 747) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.027>
- [93] Y. Deng, C. Eames, J. Chotard, F. Lalère, V. Seznec, S. Emge, O. Pecher, C. Grey, C. Masquelier, M. Islam, *Structural and Mechanistic Insights into Fast Lithium-Ion Conduction in $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ Solid Electrolytes*, Journal of the American Chemical Society (2015, 137) <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04444>
- [94] L. Zhang, M. Malys, J. Jamroz, F. Krok, W. Wrobel, S. Hull, H. Yan, I. Abrahams, *Structure and Conductivity in LISICON Analogues within the $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ System*, Inorganic Chemistry (2023, 62) <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01222>
- [95] J. Wu, S. Liu, F. Han, X. Yao, C. Wang, *Lithium/Sulfide All-Solid-State Batteries using Sulfide Electrolytes*, Advanced Materials (2020, 33) <https://doi.org/10.1002/adma.202000751>
- [96] C. Li, P. Xue, L. Chen, J. Liu, Z. Wang, *Reducing the Crystallinity of PEO-Based Composite Electrolyte for High Performance Lithium Batteries*, Composites. Part B, Engineering (2022, 234) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109729>
- [97] B. Tong, Z. Song, H. Wu, X. Wang, W. Feng, Z. Zhou, H. Zhang, *Ion transport and structural design of lithium-ion conductive solid polymer electrolytes: a perspective*, Materials Futures (2022,1) <http://dx.doi.org/10.1088/2752-5724/ac9e6b>
- [98] A. Larrabide, I. Rey, E. Lizundia, *Environmental Impact Assessment of Solid Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries*, Advanced Energy and Sustainability (2022, 3) <https://doi.org/10.1002/aesr.202200079>
- [99] S. Troy, A. Schreiber, T. Reppert, H. Gehrke, M. Finsterbusch, S. Uhlenbruck, P. Stenzel, *Life Cycle Assessment and resource analysis of all-solid-state batteries*, Applied Energy (2016, 169) <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.064>
- [100] J. Shen, J. Liang, X. Lin, H. Lin, J. Yu, S. Wang, *The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering*, Polymers (2021, 27) <https://doi.org/10.3390/polym14010082>
- [101] K. Wu, J. Tan, Z. Liu, C. Bao, A. Li, Q. Liu, B. Li, *Incombustible solid polymer electrolytes: A critical review and perspective*, Journal of Energy Chemistry (2024, 93) <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.01.013>
- [102] D. Zhang, X. Meng, W. Hou, W. Hu, J. Mo, T. Yang, W. Zhang, Q. Fan, L. Liu, B. Jiang, L. Chu, M. Li, *Solid polymer electrolytes: Ion conduction mechanisms and enhancement strategies*, Nano Research Energy (2022, 2) <https://doi.org/10.26599/NRE.2023.9120050>
- [103] E. Ushakova, A. Sergeev, A. Morzhukhin, F. Napolskiy, O. Kristavchuk, A. Chertovich, L. Yashina, D. Itkis, *Free-Standing Li-Conductive Films Based on PEO-PVDF Blends*, RSC advances (2020, 1) <https://doi.org/10.1039/D0RA02325F>
- [104] A. Raj, S. Panchireddy, B. Grignard, C. Detrembleur, J.-F. Gohy, *Bio-Based Solid Electrolytes Bearing Cyclic Carbonates for Solid-State Lithium Metal Batteries*, ChemSusChem (2022, 15) <https://doi.org/10.1002/cssc.202200913>
- [105] N. Babanejad, U. Kandalam, Y. Omid, H. Omidian, *Functional properties of thermally tampered poly(ethylene oxide)*, Bioimpacts (2022, 12) <https://doi.org/10.34172/bi.2022.24077>
- [106] L. Zeng, Z. Cen, X. Liu, T. Pu, H. Tang, M. Wang, K. Zhu, J. Li, M. Wang, D. Ma, *Photothermal transformation of ethane to ethylene oxide via consecutive dehydrogenation and epoxidation reactions*, Chem Catalysis (2025, 101417) <https://doi.org/10.1016/j.checat.2025.101417>
- [107] N. Stolwijk, C. Heddier, M. Reschke, M. Wiencierz, J. Bokeloh, G. Wilde, *Salt-Concentration Dependence of the Glass Transition Temperature in PEO-NaI and PEO-LiTFSI Polymer Electrolytes*, Macromolecules (2013, 46) <https://doi.org/10.1021/ma401686r>

- [108] A. Mülberger, N. Körber, B. Friess, D. Setz, K. Birke, K. Nikolowski, A. Michaelis, *Investigation of active heating systems for polymer-solid-state cells in an automotive battery module*, Journal of Power Sources (2023, 567) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232968>
- [109] M. Jagan, S. Vijayachamundeeswari, *The significance of fillers in composite polymer electrolytes for optimizing lithium battery*, Ionics (2024, 30) <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-023-05318-y>
- [110] A. Maurel, M. Armand, S. Grugeon, B. Fleutot, C. Davoisne, H. Tortajada, M. Courty, S. Panier, L. Dupont, *Poly(Ethylene Oxide)-LiTFSI Solid Polymer Electrolyte Filaments for Fused Deposition Modeling Three-Dimensional Printing*, Journal of the Electrochemical Society (2020, 167) <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ab7c38>
- [111] A. Plewa, M. Kalita, M. Siekierski, *Estimation of ion pair formation constants of lithium salts in mixtures of glymes and 1,4-dioxane*, Electrochimica Acta (2007, 53) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.017>
- [112] Z. Xue, D. He, X. Xie, *Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries*, Journal of Materials Chemistry (2015, 3, 38) <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA03471J>
- [113] T. Stachowiak, F. Svec, J. Fréchet, *Patternable Protein Resistant Surfaces for Multifunctional Microfluidic Devices via Surface Hydrophilization of Porous Polymer Monoliths Using Photografting*, Chemistry of Materials (2006,18) <https://doi.org/10.1021/cm0617034>
- [114] M. Falco, C. Simari, C. Ferrara, J. Ravi Nair, G. Meligrana, F. Bella, I. Nicotera, P. Mustarelli, M. Winter, C. Gerbaldi, *Understanding the Effect of UV-Induced Cross-Linking on the Physicochemical Properties of Highly Performing PEO/LiTFSI-Based Polymer Electrolytes*, Langmuir (2019, 35) <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00041>
- [115] M. Doytcheva, D. Dotcheva, R. Stamenova, A. Orahovats, Ch. Tsvetanov, J. Leder, *Ultraviolet-induced crosslinking of solid poly(ethylene oxide)*, Journal of Applied Polymer (1997, 64) [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970620\)64:12%3C2299::AID-APP5%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970620)64:12%3C2299::AID-APP5%3E3.0.CO;2-G)
- [116] M. Tasdelen, N. Moszner, Y. Yagci, *The use of poly(ethylene oxide) as hydrogen donor in type II photoinitiated free radical polymerization*, Polymer Bulletin (2009, 63) <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0079-2>
- [117] S. Xu, Z. Sun, C. Sun, F. Li, K. Chen, Z. Zhang, G. Hou, H.-M. Cheng, F. Li, *Homogeneous and Fast Ion Conduction of PEO-Based Solid-State Electrolyte at Low Temperature*, Advanced Functional Materials (2020, 30) <https://doi.org/10.1002/adfm.202007172>
- [118] S. Banitaba, D. Semnani, E. Heydari-Soureshjani, B. Rezaei, A. Ensafi, *The effect of concentration and ratio of ethylene carbonate and propylene carbonate plasticizers on characteristics of the electrospun PEO-based electrolytes applicable in lithium-ion batteries*, Solid State Ionics (2020, 347) <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115252>
- [119] M. Ratner, D. Shriver, *Ion Transport in Solvent-Free Polymers*, Chem. Rev. (1988, 88) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00083a006>
- [120] Z. Piao, R. Gao, Y. Liu, G. Zhou, H. Cheng, *A Review on Regulating Li⁺ Solvation Structures in Carbonate Electrolytes for Lithium Metal Batteries*, Advanced Materials (2022) <https://doi.org/10.1002/adma.202206009>
- [121] S. Nithya, S. Selvasekarapandian, S. Karthikeyan, D. Vinoth Pandi, *Effect of propylene carbonate on the ionic conductivity of polyacrylonitrile-based solid polymer electrolytes*, Journal of Applied Polymer Science (2015, 132) <https://doi.org/10.1002/app.41743>
- [122] Z. Lei, B. Chen, Y. Koo, D. MacFarlane, *Introduction: Ionic Liquids*, Chemical Reviews (2017, 10) <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>
- [123] S. Tang, H. Zhao, *Glymes as versatile solvents for chemical reactions and processes: from the laboratory to industry*, RSC Advances (2014, 22) <https://doi.org/10.1039/C3RA47191H>
- [124] S. Ryu, H. Ahn, K. Kim, J. Ahn, K. Cho, T. Nam, J. Kim, G. Cho, *Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature*, Journal of Power Sources (2006, 163) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.061>
- [125] A. Akbulut Uludağ, M. Tokur, H. Algul, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, *High stable Li-air battery cells by using PEO and PVDF additives in the TEGDME/LiPF₆ electrolytes*, International Journal of Hydrogen Energy (2016, 41) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.061>
- [126] M. Kumar, S. Sekhon, *Ionic Conductance Behaviour of Plasticized Polymer Electrolytes Containing Different Plasticizers*, Ionics (2002, 8) <http://dx.doi.org/10.1007/BF02376072>
- [127] Y. Tominaga, V. Nanthana, D. Tohyama, *Ionic conduction in poly(ethylene carbonate)-based rubbery electrolytes including lithium salts*, Functional Polymers (2012, 44) <https://doi.org/10.1038/pj.2012.97>
- [128] F. Gambino, M. Gastaldi, N. Cavallini, G. Colucci, A. Fina, G. Elia, C. Gerbaldi, *Formulating PEO-polycarbonate blends as solid polymer electrolytes by solvent-free extrusion*, Journal of power sources advances (2024, 30) <https://dx.doi.org/10.1016/j.powera.2024.100160>

- [129] Y. Wu, Y. Li, Y. Wang, Q. Liu, Q. Chen, M. Chen, *Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes*, Journal of Energy Chemistry (2022, 64) <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.007>
- [130] Y. Wang, C. Yin, Z. Song, Q. Wang, Y. Lan, J. Luo, L. Bo, Z. Yue, F. Sun, X. Li, *Application of PVDF Organic Particles Coating on Polyethylene Separator for Lithium Ion Batteries*, Materials (2019, 12) <https://doi.org/10.3390/ma12193125>
- [131] X. Wang, C. Xiao, H. Liu, Q. Huang, H. Fu, *Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes*, Journal of Applied Polymer Science (2018, 135) <http://dx.doi.org/10.1002/app.46711>
- [132] T. Nguyen, G. Lopez, C. Iojoiu, R. Bouchet, B. Ameduri, *Novel single-ion conducting electrolytes based on vinylidene fluoride copolymer for lithium metal batteries*, Journal of Power Sources (2021, 498) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229920>
- [133] H. Im, Y. Park, *Interfacial reactions in lithia-based cathodes depending on the binder in the electrode and salt in the electrolyte*, Scientific Reports (2022, 12) <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04439-6>
- [134] M. Hashem, M. Al Rez, H. Fouad, T. Elsarnagawy, *Influence of Titanium Oxide Nanoparticles on the Physical and Thermomechanical Behavior of Poly Methyl Methacrylate (PMMA): A Denture Base Resin*, Science of Advanced Materials (2017, 9) <https://doi.org/10.1166/sam.2017.3087>
- [135] S. Kurapati, S. Gunturi, K. Nadella, H. Erothu, *Novel solid polymer electrolyte based on PMMA:CH₃COOLi effect of salt concentration on optical and conductivity studies*, Polymer Bulletin (2019, 76) <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2659-5>
- [136] F. Latif, Nabilah A. Zailani, Z. Saif, M. Al Shukaili, S. Fadli, M. Zamri, N. Azilah, M. Kasim, M. Saiful, A. Rani, M. Nor, F. Norrahim, *Review of poly (methyl methacrylate) based polymer electrolytes in solid-state supercapacitors*, International Journal of Electrochemical Science (2022, 17) <https://doi.org/10.20964/2022.01.44>
- [137] V. Jeedi, E. Narsaiah, M. Yalla, R. Swarnalatha, S. Reddy, A. Chary, *Structural and electrical studies of PMMA and PVdF based blend polymer electrolyte*, SN Applied Science (2020, 2) <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03868-8>
- [138] Y. Xiaoyan, L. Meng, W. Lei, Q. Jingyi, C. Gaoping, W. Yuehua, *Application of Polyacrylonitrile in the Electrolytes of Lithium Metal Battery*, Progress in Chemistry (2023, 35) <https://doi.org/10.7536/PC220913>
- [139] X. Liu, Z. Bi, Y. Wan, X. Guo, *Composition regulation of polyacrylonitrile-based polymer electrolytes enabling dual-interfacially stable solid-state lithium batteries*, Journal of Colloid and Interface Science (2024, 665) <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.03.166>
- [140] H. Yoon, W. Chung, N. Jo, *Study on ionic transport mechanism and interactions between salt and polymer chain in PAN based solid polymer electrolytes containing LiCF₃SO₃*, Electrochimica Acta (2004, 50) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.095>
- [141] C. Liu, R. Sacci, R. Sahore, G. Veith, N. Dudney, X. Chen, *Polyacrylonitrile-based electrolytes: How processing and residual solvent affect ion transport and stability*, Journal of Power Sources (2022, 527) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231165>
- [142] N. Shekhar, A. Mondal, *Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): an overview*, Polymer Bulletin (2024, 81) <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05252-7>
- [143] T. M. Quynh, H. Mitomo, N. Nagasawa, Y. Wada, F. Yoshii, M. Tamada, *Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability*, European Polymer Journal (2007, 43) <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.03.007>
- [144] H. Tsuji, *Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications*, Macromolecular Bioscience (2005, 5) <https://doi.org/10.1002/mabi.200500062>
- [145] C. Goncalves, J. Coutinho, I. Marrucho, *Poly(Lactic Acid): Optical Properties* (2010, pages 97-112) <http://dx.doi.org/10.1002/9780470649848.ch8>
- [146] C. Zhou, H. Li, W. Zhang, J. Li, S. Huang, Y. Meng, J. de Claville Christiansen, D. Yu, Z. Wu, S. Jiang, *Thermal strain-induced cold crystallization of amorphous poly(lactic acid)*, CrystEngComm (2016, 18) <https://doi.org/10.1039/C6CE00464D>
- [147] T. Miyashita, H. Saito, *Two-Stage Evolution of Gamma-Phase Spherulites of Poly (Vinylidene Fluoride) Induced by Alkylammonium Salt*, Polymers (2022, 14) <https://doi.org/10.3390/polym14183901>
- [148] E. Meaurio, E. Zuza, N. López-Rodríguez, J. R. Sarasua, *Conformational Behavior of Poly(l-lactide) Studied by Infrared Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry B (2006, 110) <https://doi.org/10.1021/jp055203u>
- [149] N. Khan, N. Mazuki, A. Samsudin, *Contribution of Li⁺ Ions to a Gel Polymer Electrolyte Based on Polymethyl Methacrylate and Polylactic Acid Doped with Lithium Bis(oxalato) Borate*, Journal of Electronic Materials (2022, 51) <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-021-09372-y>
- [150] K.W. Chew, T.C. Ng, Z.H. How, *Conductivity and Microstructure Study of PLA-Based Polymer Electrolyte Salted With Lithium Perchlorate, LiClO₄*, International Journal of Electrochemical Science (2013, 8) [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14767-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14767-5)

- [151] M. Reddy, J. Kumar, U. Rao, P. Chu, *Structural and ionic conductivity of PEO blend PEG solid polymer electrolyte*, Solid State Ionics (2006, 117) <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.11.014>
- [152] W. Wieczorek, K. Such, J. Przyłuski, Z. Floriańczyk, *Blend-based and composite polymer solid electrolytes*, Synthetic Metals (1991, 45) [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91792-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91792-9)
- [153] F. Yuan, H. Chen, H. Yang, H. Li, M. Wang, *PAN-PEO solid polymer electrolytes with high ionic conductivity*, Materials Chemistry and Physics (2005, 89) <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.032>
- [154] R.J. Sengwa, Priyanka Dhatarwal, *Predominantly chain segmental relaxation dependent ionic conductivity of multiphase semicrystalline PVDF/PEO/LiClO₄ solid polymer electrolytes*, Electrochimica Acta (2020, 338) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135890>
- [155] J. Olmedo-Martínez, L. Porcarelli, G. Guzmán-González, I. Calafel, M. Forsyth, D. Mecerreyes, A. Müller, *Ternary Poly(ethylene oxide)/Poly(l,l-lactide) PEO/PLA Blends as High-Temperature Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries*, ACS Applied Polymer Materials (2021, 3) <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01093>
- [156] M. Zaheer, H. Xu, B. Wang, L. Li, Y. Deng, *An In Situ Polymerized Comb-Like PLA/PEG-based Solid Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries*, Journal of the Electrochemical Society (2019, 167) <http://dx.doi.org/10.1149/2.0042007JES>
- [157] N. Yazie, D. Worku, N. Gabbiye, A. Alemayehu, Z. Getahun, M. Dagneu, *Development of polymer blend electrolytes for battery systems: recent progress, challenges, and future outlook*, Materials for Renewable and Sustainable Energy (2023, 12) <https://doi.org/10.1007/s40243-023-00231-w>
- [158] J. Huang, S. Turner, *Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers*, Polymer (2017, 116) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.020>
- [159] Y. Chen, Y. Shi, Y. Liang, H. Dong, F. Hao, A. Wang, Y. Zhu, X. Cui, Y. Yao, *Hyperbranched PEO-Based Hyperstar Solid Polymer Electrolytes with Simultaneous Improvement of Ion Transport and Mechanical Strength*, Applied Energy Materials (2013, 2) <https://doi.org/10.1021/acsaeem.8b02188>
- [160] Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma, P. Mei, W. Xiao, Q. You, Y. Zhang, *Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries*, Polymers (2018, 10) <https://doi.org/10.3390/polym10111237>
- [161] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers*, Electrochimica Acta (1998, 43) [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10017-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10017-2)
- [162] J. Minkiewicz, G. Jones, S. Ghanizadeh, S. Bostanchi, T. Wasely, S. Yamini, V. Nekouie, *Large-scale manufacturing of solid-state electrolytes: Challenges, progress, and prospects*, Open Ceramics (2023, 16) <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100497>
- [163] E. Sasieta-Barrutia, J. Blanco, G. Liendo, J.M. López del Amo, M. Armand, L. Otaegui, M.C. Morant-Miñana, A. Villaverde, *Solid electrolyte manufacturing methods and its effect on SSB performance*, Chemical Engineering Journal (2024, 501) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157391>
- [164] S. Michaelis, E. Rahimzei, *Battery Production* (2018) https://page.advantech.com/en/eu/lithium-ion-battery-production?gad_source=1&gad_campaignid=22426686384&gbraid=0AAAAAD3p8yxvKXuNUiZ35Xr0D3k5mD7WN&gclid=CjwKCAjw3f_BBhAPEiwAaA3K5MlnJDw8VtKvhQKZMONq44DbtmvzLwsnzxD3Lfw7C1BfHtuQuOGLMRoCKIAQAvD_BwE
- [165] H. Heimes, A. Kampker, C. Lienemann, M. Locke, C. Offermanns, *Lithium-ion battery cell production process*, PEM of RWTH Aachen University (2018) https://www.pem.rwth-aachen.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaabdqbtik
- [166] *introduction to Lithium-ion Battery Current Collectors* - Zhihu <https://zhuanlan.zhihu.com/p/623219444>
- [167] K. Huang, G. Ceder, E. Olivetti, *Manufacturing scalability implications of materials choice in inorganic solid-state batteries*, Perspective (2020, 5) <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.12.001>
- [168] F. Liang, J. Yang, Y. Zhao, Y. Zhou, Z. Yan, J. He, Q. Yuan, J. Wu, P. Liu, Z. Zhong, M. Han, *A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy (2022, 47) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.237>
- [169] V. Markov, P. Vishniakov, M. Lebedeva, M. Gushchina, V. Chernyavsky, A. Kim, S. Peng, M. Maximov, *Improvement of melt quenching technique of Li_{1-x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ (LAGP) solid electrolyte for solid-state batteries*, MaterialsToday (2024, 39) <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108919>
- [170] U. Kulkarni, W. Cho, S. Cho, J. Hong, K. Shejale, G. Yi, *Solid Polymer Electrolytes-Based Composite Cathodes for Advanced Solid-State Lithium Batteries*, Korean Journal of Chemical Engineering (2024, 41) <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00122-4>
- [171] Y. Wang, H. Yu, Y. Liu, Y. Wang, Z. Chen, D. Tang, W. Li, J. Li, *Sustainable regenerating of high-voltage performance LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries by interface engineering*, Electrochimica Acta (2022, 407) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139863>

- [172] A. Thielen, T. Leißner, T. Eisenmann, U. Peuker, *On decoating of polymer electrolyte-based solid-state battery cathodes*, RSC Sustainability (2025, 5) <https://doi.org/10.1039/D5SU00082C>
- [173] N. Ansmann, K. Johann, P. Favresse, T. Johann, M. Fiedel, L. Greb, *Silicon-Catalyzed Depolymerization of Polyethers: Pushing Scope, Practicability and Mechanistic Understanding*, ChemCatChem (2024, 16) <https://doi.org/10.1002/cctc.202301615>
- [174] L. Lin, C. Chen, *Accurate characterization of transference numbers in electrolyte systems*, Journal of Power Sources (2024, 603) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234236>
- [175] M. Pérez, C. Ruiz, I. Fernández, *Synthesis of a Biodegradable PLA: NMR Signal Deconvolution and End Group Analysis*, Journal of Chemical Education (2021, 99) <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00824>
- [176] M. Alhaj, R. Narayan, *Scalable Continuous Manufacturing Process of Stereocomplex PLA by Twin-Screw Extrusion*, Polymers (2023, 15) <https://doi.org/10.3390/polym15040922>
- [177] V. D. Mitchell, W. W. Wong, M. Thelakkat, D. J. Jones, *The synthesis and purification of amphiphilic conjugated donor-acceptor block copolymers*, Polymer Journal (2017, 49) <https://www.nature.com/articles/pj201697>
- [178] M. Morita, J. Qiao, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *Application of proton conducting polymeric electrolytes to electrochemical capacitors*, Electrochimica acta (2004, 50) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.053>
- [179] L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella, J.R. Nair, *Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries*, Scientific Reports (2016, 6) <https://doi.org/10.1038/srep19892>
- [180] S. Johari, N. Tajuddin, H. Hanibah, S. Deraman, *A Review: Ionic Conductivity of Solid Polymer Electrolyte Based Polyethylene Oxide*, Int. J. Electrochem. Sci., (2021, 16), <https://doi.org/10.20964/2021.10.53>.
- [181] Y. Zhang, K. Li, Y. Li, W. Shen, X. Qu, J. Huang, Y. Lin, *Decoupling pressure effects in plating and stripping of lithium metal anodes*, Journal of energy storage (2023, 74) <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109422>
- [182] M. Choi, S. Kang, J. Choi, J. Ko, J. Hyeok Park, *Residual Monomer-Induced Side Reactions in Gel Polymer Electrolytes: Unveiled High-Ni Cathode Failure in Lithium Batteries*, Angewandte Chemie (2025, 17) <https://doi.org/10.1002/anie.202424568>
- [183] K. Pożyczka, M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, *Ionic conductivity and lithium transference number of poly (ethylene oxide): LiTFSI system*, Electrochimica Acta (2017, 227) <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.172>
- [184] Y. Huang, Y. Chu, Y. Tseng, L. Liu, H. Teng, B. Chen, J. Jan, *Ultraviolet-cured composite polymer electrolyte containing deep eutectic-solvent and aluminum oxide filler for lithium-metal batteries with enhanced cycle life*, Journal of Electroanalytical Chemistry (2023, 940) <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117455>
- [185] G. Hernández, I. Johansson, A. Mathew, C. Sångeland, D. Brandell, J. Mindemark, *Going Beyond Sweep Voltammetry: Alternative Approaches in Search of the Elusive Electrochemical Stability of Polymer Electrolytes*, Journal of the Electrochemical Society (2021, 168) <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ac2d8b>
- [186] C. Chuensangjun, C. Pechyen, S. Sirisansaneeyakul, *Degradation Behaviors of Different Blends of Polylactic Acid Buried in Soil*, Energy Procedia (2013, 34) <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.735>
- [187] B. Cunha, J. Bahú, L. Xavier, S. Crivellin, S. de Souza, L. Lodi, A. Jardini, R. Filho, M. Schiavon, V. Concha, P. Severino, E. Souto, *Lactide: Production Routes, Properties, and Applications*, Bioengineering (2022, 9) <https://doi.org/10.3390/bioengineering9040164>
- [188] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide*, Chemical Reviews (2004, 104) <https://doi.org/10.1021/cr040002s>
- [189] E. Blázquez, R. Barranco-García, T. Díez-Rodríguez, M. Cerrada, E. Pérez, *The mesophase of PLA in binary materials with ATBC and in composites with ATBC and mesoporous MCM-41*, Polymer Testing (2024, 140) <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2024.108602>
- [190] L. Sin, A. Rahmat, W. Aizan, W. Rahman, *Polylactic Acid, Plastics Design Library: 4 - Chemical Properties of Poly(lactic Acid)* (2013, Pages 143-176) <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4459-0.00004-4>
- [191] J. Zhang, Y. Duan, A. Domb, Y. Ozak, *PLLA Mesophase and Its Phase Transition Behavior in the PLLA-PEG-PLLA Copolymer As Revealed by Infrared Spectroscopy*, Macromolecules (2010, 43) <https://doi.org/10.1021/ma100301h>
- [192] G. Xu, S. Chen, X. Yan, C. Yang, *Synthesis and Hydrophilic Performance of Poly(Lactic Acid)-Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymers*, American Journal of Analytical Chemistry (2016, 7) <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2016.73028>
- [193] P. Sonthithai, P. Kaewkong, S. Channasanon, S. Tanodekaew, *3D-Printed PEG-PLA/Gelatin Hydrogel: Characterization toward In Vitro Chondrocyte Redifferentiation*, ACS Biomaterials Science & Engineering (2025, 11) <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.4c02409>
- [194] G. Budzik, M. Zaborniak, *Analysis of the influence of selected Slicer parameters on the mapping accuracy in the FFF method*, Polimery (2022, 67) <https://doi.org/10.14314/polimery.2022.10.2>
- [195] H. Tsuji, H. Sugiyama, Y. Sato, *Photodegradation of Poly(lactic acid) Stereocomplex by UV-Irradiation*, Journal of Polymers and Environment (2012, 20) <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0424-7>

- [196] R. Li, Y. Wu, Z. Bai, J. Guo, X. Chen, *Effect of molecular weight of polyethylene glycol on crystallization behaviors, thermal properties and tensile performance of polylactic acid stereocomplexes*, RSC Advances (2020, 69) <https://doi.org/10.1039/D0RA08699A>
- [197] M. Marzantowicz, E. Zygadło-Monikowska, *Crystalline phases, morphology and conductivity of PEO:LiTFSI electrolytes in the eutectic region*, Journal of Power Sources (159, 2006) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.044>
- [198] Y. Guo, X. Qu, Z. Hu, J. Zhu, W. Niu, X. Liu, *Highly elastic and mechanically robust polymer electrolytes with high ionic conductivity and adhesiveness for high-performance lithium metal batteries*, Journal of Materials Chemistry A (2021,23) <https://doi.org/10.1039/D1TA02579A>
- [199] N. Zhang, J. He, W. Han, Y. Wang, *Composite solid electrolyte PEO/SN/LiAlO₂ for a solid-state lithium battery*, Journal of Materials Science (2019, 54) <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-019-03535-3>

Lista delle abbreviazioni e dei simboli

Abbreviazioni

Am Materia attiva (*Active material*)
ASSB Batterie a stato solido (*All Solid State Battery*)
ATR *Attenuated Total Reflectance*
BC Butilen carbonato
BP Benzofenone
CA Cronoamperometria
CE Efficienza coulombica (*Coulombic Efficiency*)
CEI Interfaccia catodo-elettrolita (*Cathode Electrolyte Interphase*)
CRM Materiale a provenienza critica (*Critical Raw Material*)
CV Voltammetria ciclica (*Cyclic Voltammetry*)
DCM Diclorometano
DEC Dietil carbonato
DFBP 4,4'-Difluorobenzofenone
DMC Dimetil carbonato
DSC Calorimetria a scansione differenziale (*Differential Scanning Calorimetry*)
EC Etilen carbonato
EIS Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
EMC Etil metil carbonato
ESW Finestra di stabilità elettrochimica (*Electrochemical Stability Window*)
GBL γ -butirolattone
GPC Cromatografia a permeazione di gel (*Gel Permeation Chromatography*)
HFP Esafluoropropilene
J Densità di corrente
LAGP Fosfato di litio-alluminio-germanio
LATP Fosfato di litio-alluminio-titanio
LCO Litio-cobalto ossido
LFP Litio-ferro fosfato
LIB Batteria a ioni di litio (*Lithium Ion Battery*)
LiBMB Litio bis(malonato)borato
LiBOB Litio bis-(ossalato)borato
LiFSI Litio bis(fluorosulfonil)imide
LIPON Ossinitruri di litio fosforo
LISICON Conduttori superionici a base litio (*Lithium Super Ion Conductors*)
LiTFSI Litio bis(trifluorometanosulfonil)imide
LLZO Ossido di litio-lantanio-zirconio
LMB Batteria a litio metallico (*Lithium Metal Battery*)
LSV Voltammetria lineare (*Linear Sweep Voltammetry*)
LTO Litio-titanio ossido
MeBP Metossibenzofenone
 M_n massa molecolare media numerica
 M_w media ponderale del peso molecolare
NASICON conduttori superionici a base sodio (*Sodium Super Ion Conductors*)
NiMH Nichel-metallo idruro (*Nichel Metal Hydride*)
NMC Litio-nichel-manganese-cobalto-ossido
NMP N metil-2-pirrolidone

NMR Risonanza magnetica nucleare (*Nuclear Magnetic Resonance*)
 OCV Voltaggio di circuito aperto (*Open Circuit Voltage*)
 OP Sovrapotenziale (*Overpotential*)
 PAN Poli(acrilonitrile)
 PC Propilen carbonato
 PEC Poli(etilencarbonato)
 PEG Poli(etilenglicole)
 PEO Poli(etilenossido)
 PLA Poli(acido lattico)
 PMMA Poli(metilmetacrilato)
 PP Poli(propilene)
 PVDF Poli(vinilidenfluoruro)
 Q_{ch} Capacità di carica
 Q_{dis} Capacità di scarica
 Q_{th} Capacità teorica
 R_b Resistenza di bulk
 R_i Resistenza interfacciale
 ROP Polimerizzazione ad apertura d'anello (*Ring Opening Polymerization*)
 SEI Interfaccia solida dell'elettrolita (*Solid Electrolyte Interphase*)
 SHE Elettrodo standard di idrogeno (*Standard Hydrogen Electrode*)
 SIC Conduttori a singolo ione (*Single Ion Conductors*)
 SOC Stato di carica (*State of Charge*)
 SPE Elettrolita polimerico solido (*Solid Polymer Electrolyte*)
 SSE Elettrolita a stato solido (*Solid State Electrolyte*)
 t^+ Numero di trasporto del litio
 TEGDME Tetraetilene glicol dimetil etere
 TGA Analisi termogravimetrica (*Thermogravimetric Analysis*)
 XRD Difrattometria a raggi-X (*X-Ray Diffraction*)
 ΔH_m Entalpia di fusione

Simboli

ϵ Costante dielettrica
 η Polarizzazione
 μ_A Potenziale elettrochimico
 μ^+ Mobilità ionica
 σ_i Conducibilità ionica
 χ_c Grado di cristallinità