POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0

Tesi di Laurea Magistrale

Elettroliti (bio)polimerici innovativi e sostenibili per batterie al litio allo stato solido

Relatori:
Prof.ssa Hamideh Darjazi
Prof. Claudio Gerbaldi

Candidata:
Rebecca Palillo

Settembre 2026

Abstract

La crescente domanda di sistemi di accumulo dell'energia caratterizzati da elevata densità di energia, sicurezza e sostenibilità sta spingendo la ricerca verso lo sviluppo di batterie al litio di nuova generazione. In questo scenario, le batterie al litio metallico allo stato solido rappresentano una delle tecnologie più promettenti, in quanto teoricamente in grado di garantire densità energetiche superiori e di migliorare la sicurezza rispetto ai sistemi convenzionali basati su elettroliti liquidi, che sono infiammabili e intrinsecamente insicuri. Tra le diverse tipologie di elettroliti allo stato solido, gli elettroliti polimerici solidi a base di poli(etilene ossido) (PEO) sono molto studiati per la loro compatibilità con il litio metallico e la capacità di solubilizzare i sali di litio. Tuttavia, l'elevata cristallinità del PEO a temperatura ambiente non permette il trasporto degli ioni litio, limitandone la conducibilità ionica e, di conseguenza, le prestazioni elettrochimiche della batteria.

In questo contesto, il presente lavoro di tesi propone un approccio innovativo per lo sviluppo di elettroliti polimerici completamente solidi e sostenibili, in quanto privi di componenti liquide e pertanto adatti alla realizzazione di batterie realmente allo stato solido. La strategia adottata si basa sull'opportuna miscelazione (blending) di PEO e poliidrossialcanoati (PHA), una famiglia di biopolimeri biodegradabili ottenuti da fonti rinnovabili. Il contenuto di PHA nella matrice polimerica è stato variato dal 10 al 50%, consentendo di incrementare progressivamente la frazione di materiale di origine rinnovabile e, quindi, la sostenibilità complessiva dell'elettrolita. Il trasporto ionico è stato ottenuto disciogliendo nella miscela polimerica un'opportuna fonte di ioni litio, ovvero il sale bis(trifluorometansulfonil)immide di litio (LiTFSI). I materiali sono stati preparati mediante miscelazione dei componenti in mortaio e successiva pressatura a caldo, variando il contenuto di PHA nella matrice polimerica e mantenendo costante il rapporto molare EO/Li pari a 15:1.

L'obiettivo dello studio è stato valutare l'influenza del contenuto di PHA sulle proprietà termiche, strutturali ed elettrochimiche degli elettroliti, al fine di individuare la formulazione capace di offrire il miglior compromesso tra conducibilità ionica, stabilità e prestazioni complessive. I materiali sono stati caratterizzati mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) e spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR). Le proprietà elettrochimiche sono state invece investigate mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), misure di conducibilità ionica, test di plating (deposizione) e stripping (dissoluzione) del litio in celle simmetriche Li|SPE|Li, voltammetria a scansione lineare (LSV), cronoamperometria (CA), determinazione del numero di trasporto e prove galvanostatiche di carica e scarica in celle elettrochimiche su scala da laboratorio.

I risultati ottenuti hanno mostrato come l'introduzione del PHA modifichi significativamente le proprietà della matrice polimerica, influenzandone la cristallinità, il trasporto ionico e la stabilità interfacciale nei confronti del litio metallico. Le diverse formulazioni investigate hanno evidenziato comportamenti differenti, confermando come il contenuto di PHA costituisca un parametro determinante per bilanciare efficacemente conducibilità ionica, stabilità elettrochimica e proprietà meccaniche dell'elettrolita solido. Si è evidenziato il potenziale della strategia di blending PEO/PHA per la progettazione e sviluppo di elettroliti polimerici completamente solidi e a maggiore sostenibilità. L'incremento della frazione di PHA fino al 50% ha permesso di aumentare significativamente il contenuto di materiale di origine rinnovabile, riducendo al tempo stesso la dipendenza da componenti di origine fossile. Tra le composizioni investigate, la formulazione contenente il 40% di PHA ha mostrato le migliori prestazioni complessive, offrendo il compromesso più favorevole tra conducibilità ionica, stabilità elettrochimica e comportamento interfacciale.

Nel complesso, il presente lavoro dimostra pertanto come l'integrazione di un biopolimero di origine rinnovabile all'interno di una matrice elettrolitica a base di PEO possa rappresentare

una strategia promettente per coniugare prestazioni elettrochimiche e sostenibilità, contribuendo allo sviluppo di una nuova generazione di elettroliti per batterie al litio metallico allo stato solido.

Indice

1. Introduzione....10

1.2 Batterie agli ioni di litio....10

1.3 Batterie al litio metallico: vantaggi e criticità....11

1.4 Elettroliti per batterie al litio metallico....15

1.4.1 Elettroliti polimerici solidi a base di poli(etilene ossido) (PEO)....18

1.4.2 Strategie di ottimizzazione delle matrici a base di PEO....21

1.5 Biopolimeri per elettroliti sostenibili....24

1.5.1 Classificazione dei biopolimeri....25

1.5.2 Sfide nell'impiego dei biopolimeri negli elettroliti....26

1.5.3 Blending di biopolimeri per elettroliti polimerici....28

1.5.4 Poliidrossialcanoati (PHA)....29

2. Scopo del lavoro....32

3. Parte Sperimentale....34

3.1 I materiali....34

3.2 Preparazione membrane....36

3.3 Caratterizzazione strutturale e termica....40

3.3.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)....40

3.3.2 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)....40

3.4 Test elettrochimici....41

3.4.1 Test di plating and stripping....43

3.4.2 Misure di conducibilità ionica 43

3.4.3 Stabilità elettrochimica 44

3.4.4 Numero di trasporto degli ioni litio 44

3.4.5 Prove galvanostatiche di carica e scarica 45

4. Risultati 47

4.1 Test di Plating and Stripping 48

4.2 Conducibilità ionica 55

4.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) 57

4.4 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) 58

4.5 Stabilità elettrochimica e numero di trasporto degli ioni litio 60

4.5.1 Stabilità elettrochimica 60

4.5.2 Numero di trasporto degli ioni litio 62

4.6 Prove galvanostatiche di carica e scarica 63

5. Conclusioni 67

6. Bibliografia 71

Indice delle Figure

Figura 1- Schema delle principali criticità associate agli anodi di litio metallico[7] 13

Figura 2-Confronto tra le principali caratteristiche degli elettroliti polimerici solidi e degli elettroliti solidi inorganici. [9] 17

Figura 3- Principali limitazioni degli elettroliti polimerici solidi a base di PEO [9] 21

Figura 4- Classificazione dei biopolimeri in base alla loro origine [8] 25

Figura 5 - Struttura dei PHA a catena corta e catena media. [17] 30

Figura 6-Struttura chimica del poli[(R)-3-idrossibutirrato] (PHA) e del poli(etilene ossido) (PEO). 35

Figura 7 - Aspetto delle membrane elettrolitiche a base di PEO/LiTFSI contenenti differenti percentuali di PHA (10, 20, 30, 40 e 50%) ottenute mediante pressatura a caldo. 38

Figura 8 - Glovebox utilizzata per la preparazione e l'assemblaggio delle celle elettrochimiche. [32] 39

Figura 9 - Configurazione dei componenti utilizzati per l'assemblaggio delle coin cells: base, molla, distanziatori metallici (spacer) e coperchio superiore. [34] 41

Figura 10- Componenti dell'EL-Cell (ECC-Std): corpo della cella, pistone (collettore di corrente), molla, anello isolante (ring) e coperchio superiore. 42

Figura 11 - Profili di plating/stripping delle celle simmetriche Li|SPE|Li contenenti membrane con differenti percentuali di PHA, testate a 70 °C. 48

Figura 12 - Test di Plating e Stripping a capacità per area crescente della membrana contenente il 40% di PHA. 51

Figura 13 - Test di plating/stripping a densità di corrente crescente della membrana contenente il 40% di PHA. 52

Figura 14 - Test di Plating e Stripping condotti a 50°C con membrane contenenti il 40% di PHA. 54

Figura 15- Andamento della conducibilità ionica in funzione dell'inverso della temperatura per le membrane pristine e contenenti il 40% e il 50% di PHA. 55

Figura 16 - Curve DSC della membrana pristine e della membrana contenente il 40% di PHA. 58

Figura 17 - Spettri FT-IR della membrana pristine e della formulazione contenente il 40% di PHA. 59

Figura 18 - (a) Curve LSV delle membrane pristine, 30% PHA e 40% PHA. (b) Prove di cronoamperometria per la valutazione della stabilità ossidativa delle membrane. (c-d) Curve di polarizzazione e diagrammi di Nyquist utilizzati per la determinazione del numero di trasporto degli ioni litio delle membrane contenenti il 30% e il 40% di PHA. 61

Figura 19 - Caratterizzazione galvanostatica della cella Li|SPE|LFP a 70 °C: (a) capacità specifica ed efficienza coulombica durante il test di rate capability a differenti C-rate; (b-c) profili galvanostatici di carica e scarica ai diversi regimi di corrente. 64

Figura 20 - Caratterizzazione galvanostatica della cella Li|SPE|LFP a 50 °C durante il test di rate capability. 65

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Composizioni delle formulazioni impiegate per la preparazione delle membrane elettrolitiche polimeriche 36

Tabella 2 - Numero di trasporto degli ioni litio (t_{Li+}) per le membrane contenenti il 30% e 40% di PHA 62

Capitolo 1

1. Introduzione

L'aumento della popolazione mondiale e il progresso tecnologico hanno contribuito a un significativo incremento della domanda energetica globale. L'utilizzo massiccio di combustibili fossili ha contribuito in maniera determinante al cambiamento climatico, rendendo indispensabile lo sviluppo e l'uso di fonti di energia rinnovabile, come l'energia solare e quella eolica. Considerata la natura variabile e non programmabile di queste risorse, lo sviluppo di sistemi di accumulo energetico efficienti risulta fondamentale per garantire la stabilità della rete elettrica e favorire l'integrazione su larga scala delle fonti rinnovabili nel sistema energetico. [1]

Tra le diverse tecnologie di accumulo disponibili, le batterie agli ioni di litio si distinguono per le elevate prestazioni, la scalabilità e la versatilità d'impiego. Rispetto ad altre tecnologie ricaricabili, esse offrono un'elevata densità energetica, un'elevata efficienza e una lunga vita ciclica. La loro diffusione è tuttavia associata ad alcune criticità, tra cui quelle relative all'approvvigionamento e all'impatto ambientale delle materie prime, nonché i rischi legati alla sicurezza operativa. [2]

1.2 Batterie agli ioni di litio

Lo sviluppo delle prime batterie ricaricabili al litio risale agli anni Settanta, quando Michael Stanley Whittingham sviluppò una cella costituita da un anodo di litio metallico e da un catodo di disolfuro di titanio (TiS_2). Questa configurazione dimostrò la possibilità di sfruttare in modo reversibile i processi di intercalazione degli ioni di litio, ma le problematiche di sicurezza

associate all'impiego del litio metallico ne limitarono la diffusione commerciale. I successivi progressi nello sviluppo dei materiali catodici e anodici durante gli anni Ottanta portarono alla realizzazione delle moderne batterie agli ioni di litio, commercializzate per la prima volta nel 1991. [3]

Una cella agli ioni di litio è costituita da quattro componenti fondamentali: il catodo, l'anodo, l'elettrolita e il separatore. Durante il processo di carica, gli ioni di litio migrano dal catodo all'anodo attraversando l'elettrolita, mentre durante la scarica percorrono il tragitto opposto; gli elettroni, invece, fluiscono attraverso il circuito esterno, fornendo energia elettrica al carico. Le batterie agli ioni di litio commerciali vengono generalmente classificate in base al materiale che costituisce il catodo, poiché esso influenza in maniera determinante le prestazioni elettrochimiche della cella. Tra i materiali catodici più diffusi figurano l'ossido di litio e cobalto (LCO), l'ossido di litio e manganese (LMO), il fosfato di ferro e litio (LFP), l'ossido di litio, nichel, cobalto e alluminio (NCA) e l'ossido di litio, nichel, manganese e cobalto (NMC). La diversa composizione di questi materiali conferisce alle batterie caratteristiche specifiche in termini di capacità, sicurezza, durata e densità energetica.[3] Tuttavia, questa tecnologia presenta ancora alcune limitazioni, tra cui i costi e le criticità associate all'approvvigionamento di alcune materie prime, l'impiego di elettroliti organici liquidi infiammabili e il rischio di fuga termica (thermal runaway) in condizioni di abuso o malfunzionamento. [4]

1.3 Batterie al litio metallico: vantaggi e criticità

Per superare i limiti imposti dai sistemi basati sull'intercalazione e raggiungere densità energetiche più elevate a livello di cella, una delle strategie più promettenti consiste nell'introduzione di nuovi materiali elettrodici. Il litio metallico (Li) è considerato un candidato particolarmente promettente per sostituire la grafite come materiale anodico nei sistemi ad alta energia. Questo materiale si distingue infatti per l'elevatissima capacità specifica teorica, pari

a 3860 mAh g^{-1}, la bassa densità e il potenziale standard di riduzione estremamente negativo, pari a −3,04 V vs SHE.[5] Nel caso del litio metallico, durante la scarica il processo anodico è descritto dalla seguente semireazione di ossidazione:

$$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-} \qquad (1)$$

Gli elettroni generati durante l'ossidazione vengono trasferiti attraverso il circuito esterno, mentre gli ioni Li^{+} migrano attraverso l'elettrolita. Tra le varie opzioni metalliche, il litio risulta particolarmente interessante come materiale anodico per due caratteristiche fondamentali. Da un lato, il suo potenziale standard di riduzione fortemente negativo (-3,04 V vs SHE) contribuisce al raggiungimento di elevate tensioni di cella quando il litio è accoppiato a un opportuno materiale catodico. Dall'altro, la sua bassa massa molare determina un'elevatissima capacità specifica, requisito essenziale per lo sviluppo di batterie ad alta densità energetica. [6]

Tali vantaggi sono tuttavia accompagnati da importanti criticità, principalmente associate all'elevata reattività del litio metallico, all'instabilità dell'interfaccia elettrodo/elettrolita e alle variazioni morfologiche che si verificano durante i processi di plating e stripping. Le principali problematiche associate alle batterie al litio metallico sono riportate schematicamente in Figura

1.

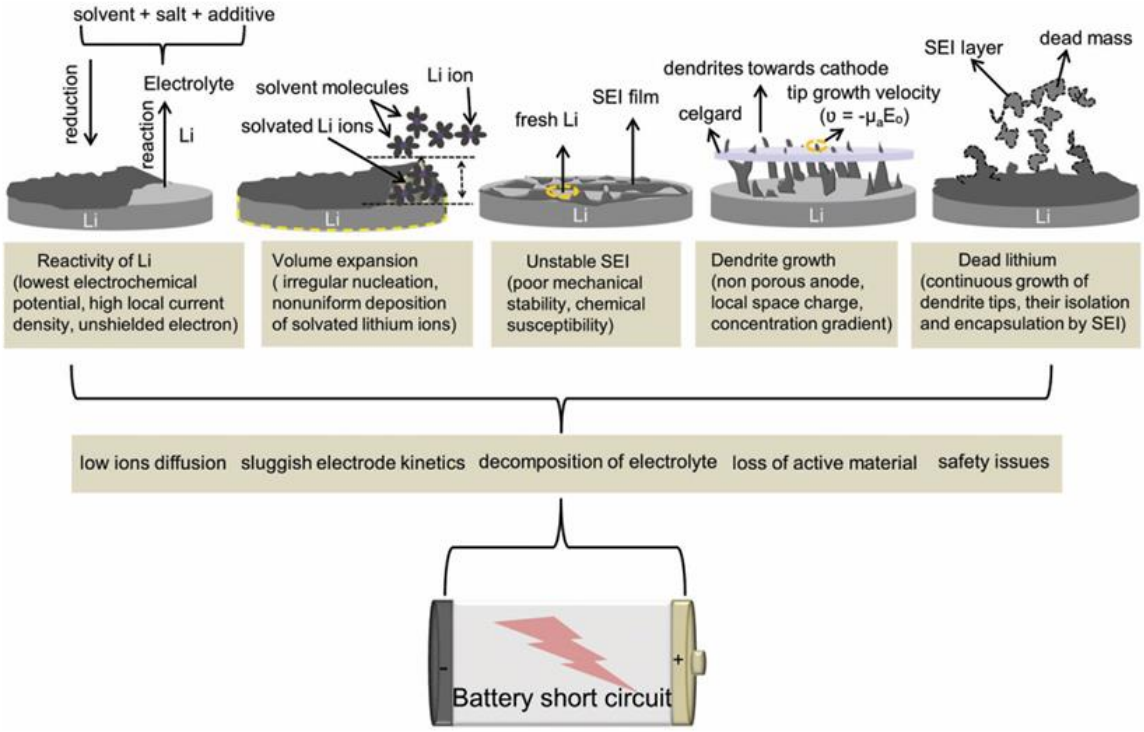


***Figura 1**- Schema delle principali criticità associate agli anodi di litio metallico*[7]

1. Reattività chimica del litio metallico

Il litio (Li) è un metallo caratterizzato da un'elevata reattività chimica e da una forte tendenza all'ossidazione. Tale comportamento è correlato al suo potenziale standard di riduzione fortemente negativo e alla facilità con cui cede il proprio elettrone di valenza, con conseguente formazione dello ione Li^+.

Durante i processi di deposizione e dissoluzione, eventuali eterogeneità della superficie del litio e dell'interfase elettrodo/elettrolita possono determinare distribuzioni non uniformi del flusso ionico e della densità di corrente locale, favorendo una deposizione disomogenea del litio e fenomeni di instabilità interfacciale. Inoltre, molti elettroliti convenzionali sono termodinamicamente instabili a contatto con il litio metallico e possono subire reazioni di

riduzione alla sua superficie, formando prodotti di decomposizione che contribuiscono alla formazione della solid electrolyte interphase (SEI).

2. *Fluttuazioni volumetriche durante i cicli di carica e scarica*

Un ulteriore limite fondamentale è rappresentato dalle significative variazioni volumetriche e morfologiche che l'anodo di litio subisce durante i processi di deposizione (plating) e dissoluzione (stripping). L'azione combinata di sollecitazioni elettrochimiche e meccaniche induce una continua evoluzione della morfologia superficiale dell'anodo. Le deformazioni generate durante i cicli possono provocare la rottura ripetuta dello strato SEI, esponendo nuovamente superfici di litio altamente reattive e favorendo reazioni parassite all'interfaccia. Questo meccanismo contribuisce al consumo progressivo del litio e dell'elettrolita e può accelerare la crescita di strutture dendritiche nelle zone di discontinuità. Inoltre, processi di stripping non uniformi, in particolare in corrispondenza delle radici delle dendriti o delle irregolarità superficiali, possono portare all'isolamento elettrico di porzioni di litio, dando origine al cosiddetto "litio morto".

3. *Struttura e ruolo del SEI (Solid Electrolyte Interphase)*

A contatto con l'elettrolita, la superficie dell'anodo di litio tende a ricoprirsi di uno strato passivante noto come SEI. La stabilità di tale interfaccia è cruciale per le prestazioni della cella: uno strato SEI instabile o difettoso può infatti causare aumento dell'impedenza interna, perdita di capacità, riduzione dell'efficienza coulombica, crescita di dendriti e consumo irreversibile di litio e dell'elettrolita.[7]

Questi fenomeni sono strettamente legati tra loro e contribuiscono complessivamente all'instabilità dell'anodo di litio metallico.

1.4 Elettroliti per batterie al litio metallico

Un elettrolita rappresenta un componente fondamentale nello sviluppo per il funzionamento dei dispositivi elettrochimici. Esso svolge principalmente la funzione di mezzo per il trasporto degli ioni tra catodo e anodo, garantendo così il funzionamento della cella. Al contempo, l'elettrolita deve presentare una conducibilità elettronica trascurabile, in modo da impedire il passaggio diretto degli elettroni tra i due elettrodi. Per un funzionamento efficiente è necessario che l'elettrolita presenti un'elevata conducibilità ionica, oltre a un'adeguata stabilità chimica, elettrochimica e termica.[8]

Come discusso nel paragrafo precedente, l'impiego del litio metallico pone requisiti particolarmente stringenti nei confronti dell'elettrolita, soprattutto in termini di stabilità chimica ed elettrochimica all'interfaccia. Gli elettroliti organici liquidi convenzionali possono infatti reagire con il litio metallico, determinando la formazione di prodotti di decomposizione e di un'interfase solido-elettrolita (Solid Electrolyte Interphase, SEI), la cui stabilità è fondamentale per garantire processi reversibili di deposizione e dissoluzione del litio. A tali criticità si aggiungono la volatilità e l'infiammabilità dei solventi organici, che possono compromettere la sicurezza della cella. La stabilità e il trasporto ionico attraverso la SEI sono effettivamente aspetti centrali del comportamento dell'anodo di Li metallico.

A basse temperature, inoltre, l'aumento della viscosità dell'elettrolita liquido e la conseguente riduzione della conducibilità ionica possono rallentare il trasporto degli ioni litio; in condizioni particolarmente severe possono anche verificarsi fenomeni di precipitazione dei sali o solidificazione di alcuni componenti dell'elettrolita. Tali fenomeni determinano un aumento della polarizzazione e un peggioramento delle prestazioni della cella. Alle alte temperature, invece, la volatilità, l'infiammabilità e la possibile decomposizione degli elettroliti organici

possono favorire reazioni parassite, generazione di gas e fenomeni di instabilità termica, aumentando i rischi per la sicurezza.

Per superare tali limitazioni, le batterie allo stato solido sono considerate una delle tecnologie più promettenti per i sistemi di accumulo di nuova generazione. In particolare, l'impiego di elettroliti solidi (Solid-State Electrolytes, SSEs) può contribuire a migliorare la sicurezza della batteria mediante l'eliminazione o la significativa riduzione dei componenti liquidi volatili e infiammabili. A seconda della loro natura e composizione, gli elettroliti solidi possono inoltre offrire elevate conducibilità ioniche, adeguate proprietà meccaniche e buone stabilità termica ed elettrochimica. [9] Gli elettroliti allo stato solido (SSEs) svolgono una duplice funzione all'interno della batteria, agendo sia come mezzo per il trasporto degli ioni sia come separatore tra gli elettrodi. [10]

In una classificazione generale, gli elettroliti allo stato solido possono essere distinti principalmente in elettroliti solidi inorganici (Solid Inorganic Electrolytes, SIEs) ed elettroliti polimerici solidi (Solid Polymer Electrolytes, SPEs); esistono inoltre sistemi compositi, ottenuti combinando componenti polimeriche e inorganiche.

Come mostrato in Figura 2, gli elettroliti solidi inorganici possono raggiungere elevate conducibilità ioniche e presentare buone proprietà meccaniche. Tuttavia, possono presentare alcune limitazioni, tra cui la fragilità del materiale, la difficoltà di lavorazione e uno scarso contatto interfacciale con gli elettrodi. Gli elettroliti polimerici solidi, invece, sono generalmente caratterizzati da maggiore flessibilità e processabilità e possono garantire un migliore contatto con le superfici elettrodiche. Tuttavia, essi presentano spesso conducibilità ionica più bassa, soprattutto a temperatura ambiente, e proprietà meccaniche inferiori rispetto a molti elettroliti inorganici.[9]

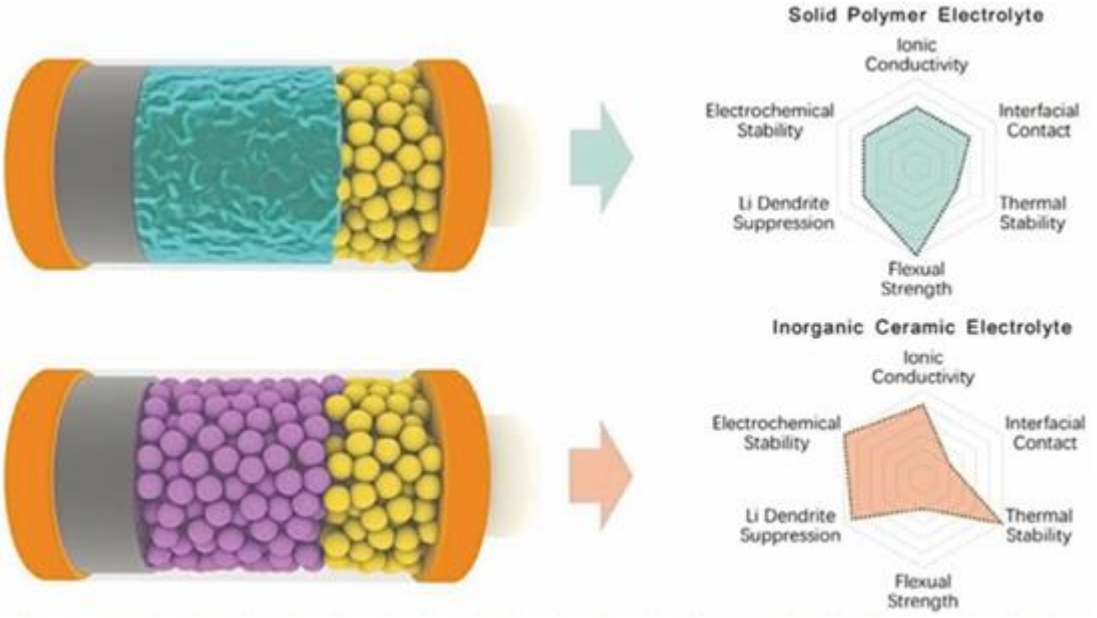


***Figura 2**-Confronto tra le principali caratteristiche degli elettroliti polimerici solidi e degli elettroliti solidi inorganici.* [9]

Il meccanismo di trasporto degli ioni di litio negli elettroliti allo stato solido dipende fortemente dalla natura e dalla struttura del materiale. Negli elettroliti polimerici, il trasporto ionico è generalmente correlato alla coordinazione degli ioni Li^+ con i gruppi funzionali della catena polimerica e alla mobilità segmentale delle catene, mentre negli elettroliti inorganici la migrazione ionica avviene attraverso siti e percorsi di conduzione presenti nella struttura del materiale. La conducibilità ionica di questi materiali varia con la temperatura e il suo andamento può essere descritto, a seconda del sistema, mediante modelli di tipo Arrhenius o Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). [10]

Nei sistemi che mostrano un comportamento di tipo Arrhenius, la conducibilità aumenta all'aumentare della temperatura in funzione dell'energia di attivazione richiesta per la migrazione degli ioni.

Equazione di Arrhenius:

$$\sigma_i = \frac{A}{T} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad (2)$$

dove σ_i è la conducibilità ionica, A è il fattore pre-esponenziale, T è la temperatura assoluta, E_a è l'energia di attivazione e k_B è la costante di Boltzmann.

Negli elettroliti polimerici amorfi, nei quali il trasporto ionico è strettamente correlato alla mobilità segmentale delle catene, la dipendenza dalla temperatura può essere descritta dall'equazione di VTF, che tiene conto della stretta relazione tra il trasporto ionico e la mobilità delle catene polimeriche.

Equazione VTF:

$$\sigma_i = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{B}{T-T_0}\right] \quad (3)$$

dove B è un parametro correlato all'energia di pseudo-attivazione, σ_0 è il fattore pre-esponenziale, è la temperatura assoluta e T_0 è la temperatura di riferimento.[10]

L'analisi della dipendenza della conducibilità ionica dalla temperatura mediante i modelli di Arrhenius e VTF consente di ottenere informazioni sui meccanismi che governano il trasporto ionico nei diversi materiali. In particolare, il comportamento di tipo VTF è frequentemente associato agli elettroliti polimerici nei quali il trasporto ionico è strettamente correlato alla mobilità segmentale delle catene. Questo aspetto assume particolare rilevanza per gli elettroliti a base di PEO, che saranno approfonditi nel paragrafi successivi.

1.4.1 Elettroliti polimerici solidi a base di poli(etilene ossido) (PEO)

Lo sviluppo degli elettroliti polimerici solidi (*Solid Polymer Electrolytes*, SPEs) ha avuto inizio nel 1973, quando Fenton et al**.** dimostrarono che complessi a base di poli(etilene ossido) (PEO) erano in grado di condurre gli ioni dei metalli alcalini. Pochi anni dopo, nel 1979, Armand e collaboratori proposero l'impiego di questi complessi come elettroliti polimerici solidi per

batterie, evidenziandone il notevole potenziale applicativo. Questi studi rappresentarono un punto di svolta e diedero impulso a un'intensa attività di ricerca che, negli ultimi decenni, ha portato a significativi progressi nello sviluppo degli SPE per batterie al litio. [10]

Il poli(etilene ossido) (PEO) rappresenta uno dei primi materiali proposti come matrice per gli elettroliti polimerici solidi grazie alla sua struttura chimica semplice, al basso costo e alla buona processabilità. La presenza degli atomi di ossigeno lungo la catena polimerica conferisce al materiale un'elevata capacità di coordinare gli ioni litio, favorendo la dissoluzione dei sali di litio e il trasporto ionico. Inoltre, il PEO possiede caratteristiche particolarmente vantaggiose, tra cui un'elevata flessibilità delle catene polimeriche, una temperatura di transizione vetrosa (T_g) relativamente bassa (compresa indicativamente tra −60 e −50 °C), che favorisce la mobilità segmentale delle catene. La flessibilità del PEO favorisce inoltre un buon contatto fisico con le superfici elettrodiche, incluso il litio metallico. Per queste ragioni è considerato uno dei polimeri più promettenti per la realizzazione di elettroliti solidi destinati alle batterie al litio metallico. Il trasporto degli ioni Li^+ è strettamente legato alla mobilità delle catene polimeriche. Al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, il movimento segmentale delle catene facilita la migrazione degli ioni tra i siti di coordinazione costituiti dagli atomi di ossigeno dei gruppi eterei ($-CH_2-CH_2-O-$) presenti nella struttura del polimero. Di conseguenza, la conducibilità ionica degli elettroliti a base di PEO risulta fortemente dipendente dalla temperatura. [9]

La conduzione ionica avviene prevalentemente nelle regioni amorfe del polimero. A temperatura ambiente, il PEO presenta un elevato grado di cristallinità, che limita la mobilità delle catene polimeriche e determina una conducibilità ionica relativamente bassa, tipicamente dell'ordine di 10^{-6} S cm^{-1} per convenzionali elettroliti a base di PEO, a seconda della composizione e del contenuto di sale. Per questo motivo, molte batterie allo stato solido basate su PEO vengono fatte operare a temperature superiori a quella ambiente, generalmente

prossime o superiori alla temperatura di fusione del PEO, così da ridurre la cristallinità e incrementare il trasporto degli ioni di litio. La necessità di operare a temperatura elevata rappresenta tuttavia una significativa limitazione pratica dei sistemi convenzionali a base di PEO.[11]

Il funzionamento a temperature elevate presenta tuttavia ulteriori criticità. Sebbene la diminuzione della cristallinità del PEO comporti un sensibile incremento della conducibilità ionica, al di sopra della temperatura di fusione, pari a circa 60–65 °C, il PEO perde progressivamente rigidità meccanica. Tale riduzione delle proprietà meccaniche può diminuire la capacità dell'elettrolita di mantenere una separazione fisica efficace tra gli elettrodi e di contrastare una deposizione non uniforme del litio. Inoltre, le elevate temperature possono favorire reazioni collaterali all'interfaccia elettrodo-elettrolita, con possibili conseguenze negative sulla stabilità a lungo termine della cella. [9]

Un ulteriore limite del PEO è rappresentato dalla sua ridotta rigidità meccanica. Il materiale possiede infatti un basso modulo elastico. Anche la stabilità elettrochimica costituisce un aspetto critico. Il PEO è caratterizzato da una limitata stabilità ossidativa alle alte tensioni e, in presenza di materiali catodici ad alto potenziale, può essere soggetto a processi di ossidazione e degradazione delle catene polimeriche. Tali processi possono diventare significativi già intorno a 3,8 V vs. Li^+/Li, sebbene il potenziale di ossidazione apparente dipenda fortemente dal metodo di misura, dalla composizione dell'elettrolita e dalla natura dell'interfaccia con il catodo. La presenza di superfici catodiche ad elevata area specifica e di metalli di transizione può inoltre favorire le reazioni di degradazione interfacciale. Inoltre, essendo un materiale organico, il PEO possiede una stabilità termica inferiore rispetto agli elettroliti solidi inorganici ; la temperatura di decomposizione dipende tuttavia fortemente dalla composizione dell'elettrolita, dal peso molecolare del polimero e dalla natura e concentrazione del sale di

litio. [9]

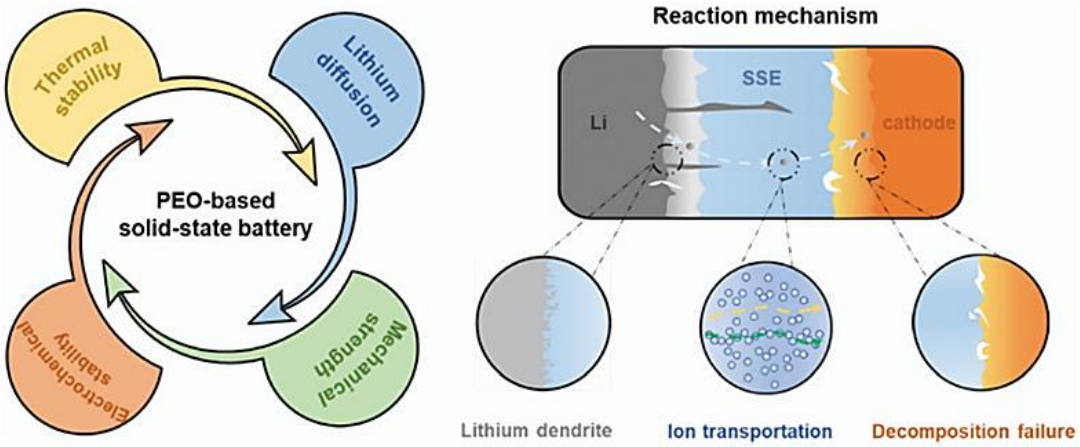


***Figura 3**- Principali limitazioni degli elettroliti polimerici solidi a base di PEO* [9]

Per superare tali limitazioni, la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di strategie volte a migliorare la mobilità degli ioni di litio, incrementare la resistenza meccanica e aumentare la stabilità termica ed elettrochimica degli elettroliti a base di PEO. [11]

1.4.2 Strategie di ottimizzazione delle matrici a base di PEO

Tra gli approcci più studiati per ottimizzare le matrici a base di PEO rientrano:

- *Copolimerizzazione*

La copolimerizzazione consiste nella sintesi di macromolecole costituite da due o più unità monomeriche differenti. Nel caso dei sistemi a base di PEO, tale strategia consente di ottenere architetture copolimeriche contenenti segmenti di PEO associati ad altri segmenti polimerici con differenti proprietà chimiche, termiche o meccaniche. Questo approccio può ridurre il grado di cristallinità del materiale e aumentare la frazione amorfa, nella quale avviene prevalentemente il trasporto degli ioni di litio. In condizioni opportunamente ottimizzate, ciò può favorire la mobilità segmentale delle catene polimeriche e migliorare la conducibilità ionica, anche a temperature prossime a quella ambiente.

Sono state studiate diverse architetture copolimeriche contenenti segmenti di PEO, tra cui copolimeri a blocchi, innestati e a pettine. In generale, l'introduzione di catene laterali flessibili o di gruppi funzionali polari può favorire la dissociazione dei sali di litio e incrementare il numero di siti disponibili per il coordinamento degli ioni Li^+. Inoltre, alcune architetture macromolecolari, come copolimeri a blocchi o a pettine (comb polymers), possono favorire la formazione di domini ionoconduttivi e, contemporaneamente, di domini in grado di fornire maggiore stabilità meccanica, consentendo di bilanciare trasporto ionico e proprietà strutturali dell'elettrolita. [12]

- *Reticolazione (Crosslinking)*

Questa strategia permette di creare una rete tridimensionale di legami tra le catene polimeriche mediante legami covalenti o interazioni fisiche. La reticolazione può ridurre la cristallinità della matrice e migliorare la stabilità dimensionale e le proprietà meccaniche dell'elettrolita. Tuttavia, il suo effetto sul trasporto ionico dipende dalla struttura e dalla densità di reticolazione, poiché una reticolazione eccessiva può limitare la mobilità segmentale delle catene polimeriche.

Una rete opportunamente progettata può quindi consentire di raggiungere un buon compromesso tra conducibilità ionica e robustezza meccanica, limitando la deformazione dell'elettrolita durante il funzionamento della batteria. Inoltre, le proprietà della rete possono essere modulate mediante la scelta dell'agente reticolante, il grado di reticolazione e, in alcuni sistemi, la formazione di reti polimeriche interpenetranti (*interpenetrating polymer networks*, IPN). L'impiego di plastificanti rappresenta invece una strategia complementare, che può favorire la mobilità segmentale e il trasporto ionico, ma può anche determinare una riduzione delle proprietà meccaniche. Un ulteriore vantaggio della reticolazione è rappresentato dalla possibilità di migliorare la stabilità dimensionale dell'elettrolita e contribuire a contrastare una

deposizione non uniforme del litio, migliorando così la sicurezza, la stabilità ciclica e la durata della batteria. [12]

- *Blending*

Il blending consiste nella miscelazione fisica di due o più polimeri, senza richiedere la formazione di nuovi legami covalenti tra le rispettive catene. Questo approccio può modificare la microstruttura del materiale, ostacolando la cristallizzazione del PEO e aumentando la frazione amorfa, nella quale avviene prevalentemente il trasporto degli ioni di litio. Quando i componenti presentano un'adeguata compatibilità e la composizione del blend è opportunamente ottimizzata, tali modifiche possono favorire la mobilità segmentale delle catene e migliorare la conducibilità ionica.

Diversi polimeri, come la poliacrilammide (PAM) e la polietilenimina (PEI), sono stati impiegati per la preparazione di miscele con il PEO. L'introduzione di questi componenti può ostacolare la cristallizzazione del PEO e favorire la mobilità delle catene polimeriche. In alcune formulazioni opportunamente ottimizzate sono stati riportati valori di conducibilità ionica dell'ordine di 10^{-4} S cm^{-1} a temperatura ambiente.[12] Il blending rappresenta pertanto una strategia efficace per modulare simultaneamente la stabilità strutturale e le prestazioni elettrochimiche dei materiali. [13]

- *Elettroliti polimerici compositi (CPE)*

Per superare il compromesso tra elevata conducibilità ionica e adeguate proprietà meccaniche, una strategia ampiamente studiata consiste nella realizzazione di elettroliti polimerici compositi (Composite Polymer Electrolytes, CPE). In questi sistemi, alla matrice polimerica vengono aggiunti opportuni riempitivi (*fillers*) che possono contribuire a migliorare le proprietà meccaniche, modificare la cristallinità della matrice e favorire il trasporto ionico. I filler più

comunemente impiegati sono di natura inorganica e possono essere distinti in due categorie: riempitivi non ionicamente conduttivi, quali SiO_2, Al_2O_3 TiO_2, ZrO_2 e γ-$LiAlO_2$, e materiali ionicamente conduttivi, come LLZO, LATP e LAGP. L'effetto dei filler dipende tuttavia dalla loro natura chimica, dimensione, concentrazione e dispersione all'interno della matrice polimerica.

L'incremento delle prestazioni dei CPE può essere attribuito alla combinazione di diversi meccanismi. In primo luogo, le interazioni tra i gruppi funzionali presenti sulla superficie dei filler e le catene di PEO possono alterare l'organizzazione del polimero, riducendone la cristallinità e aumentando la frazione amorfa. Inoltre, le particelle inorganiche possono agire come punti di reticolazione fisica, modificando la disposizione delle catene polimeriche e favorendo la formazione di regioni interfacciali che possono contribuire alla migrazione degli ioni Li^+. Un ulteriore contributo può derivare dall'interazione tra i filler e gli anioni del sale di litio. Tali interazioni possono favorire la dissociazione del sale e ridurre l'associazione ionica, aumentando la concentrazione di specie mobili e contribuendo al miglioramento della conducibilità ionica e, in alcuni sistemi, del numero di trasporto degli ioni Li^+. Il contributo effettivo delle interfacce polimero/filler al trasporto ionico dipende tuttavia dalla natura e dalla microstruttura specifica del materiale composito. [12]

1.5 Biopolimeri per elettroliti sostenibili

Negli ultimi anni i biopolimeri hanno acquisito un interesse crescente come possibili alternative ai polimeri di origine petrolchimica. Il loro impiego può contribuire ad affrontare alcune problematiche ambientali ed economiche associate all'utilizzo di risorse fossili, quali la loro progressiva deplezione, l'impatto ambientale dei processi produttivi e la dipendenza da materie prime di origine petrolchimica. In senso stretto, i biopolimeri sono macromolecole prodotte da

organismi viventi; nel contesto dei materiali polimerici sostenibili, vengono inoltre studiati polimeri ottenuti, interamente o parzialmente, da risorse biologiche rinnovabili. È importante sottolineare che l'origine biologica di un polimero non implica necessariamente la sua biodegradabilità, così come la biodegradabilità, la biocompatibilità e la bassa tossicità dipendono dalla specifica struttura chimica e dalle caratteristiche del materiale. L'impiego di tali materiali può tuttavia contribuire alla riduzione della dipendenza da risorse fossili e rappresentare una strategia promettente per lo sviluppo di sistemi di accumulo dell'energia a maggiore sostenibilità. [8]

1.5.1 Classificazione dei biopolimeri

In base alla loro origine, i biopolimeri di origine biologica possono essere classificati, in senso ampio, in tre principali categorie. La classificazione è riportata in Figura 4.

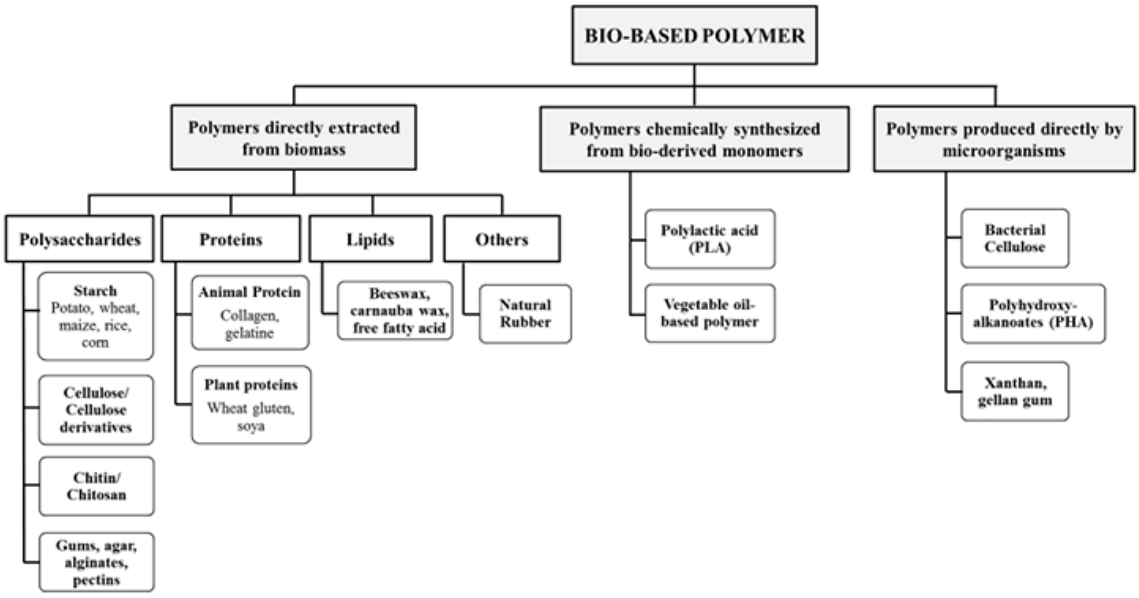


***Figura 4**- Classificazione dei biopolimeri in base alla loro origine* [8]

La prima categoria comprende i polimeri estratti direttamente dalla biomassa, come la cellulosa, l'amido, il chitosano e gli alginati, ottenuti direttamente da risorse naturali. La seconda categoria include i polimeri ottenuti mediante sintesi chimica a partire da monomeri derivati da fonti biologiche, mentre la terza è costituita dai polimeri prodotti mediante processi biosintetici da organismi viventi, in particolare microrganismi. A quest'ultima categoria appartengono, ad esempio, i poliidrossialcanoati (PHA), che saranno approfonditi nei paragrafi successivi. Grazie alla possibilità di utilizzare materie prime rinnovabili, questi materiali sono oggetto di un'intensa attività di ricerca e trovano impiego in numerosi settori industriali, tra cui il confezionamento alimentare, l'agricoltura, la cosmetica, il settore biomedicale e quello farmaceutico. Inoltre, hanno suscitato un crescente interesse anche nel campo degli elettroliti polimerici per batterie, dove il loro impiego può contribuire alla riduzione della dipendenza da polimeri derivati da risorse fossili e allo sviluppo di sistemi a maggiore sostenibilità. [8]

1.5.2 Sfide nell'impiego dei biopolimeri negli elettroliti

Nonostante il crescente interesse per i biopolimeri come matrici per elettroliti polimerici, il loro impiego nelle batterie allo stato solido presenta ancora diverse sfide che ne limitano l'applicazione su larga scala. La crescente attenzione nei confronti di questi materiali è legata alla necessità di sviluppare sistemi di accumulo dell'energia più sostenibili, riducendo la dipendenza dai polimeri sintetici derivati da risorse fossili. Tuttavia, affinché i biopolimeri possano rappresentare una valida alternativa ai materiali convenzionali, è necessario affrontare problematiche relative alla processabilità, alle prestazioni elettrochimiche, alla stabilità e alla compatibilità con gli altri componenti della cella. [14,15]

Un primo limite riguarda la scalabilità dei processi produttivi. Sebbene molte materie prime di origine biologica siano abbondanti e rinnovabili, la loro conversione in materiali adatti alla realizzazione di elettroliti polimerici può richiedere processi di estrazione, purificazione e lavorazione complessi, con conseguente incremento dei costi di produzione. La competitività economica di questi materiali dipende pertanto dalla specifica fonte, dal processo di produzione e dal grado di purificazione richiesto, oltre che dalla possibilità di sviluppare processi di fabbricazione semplici e scalabili. [14,15]

Dal punto di vista elettrochimico, una delle principali criticità può essere rappresentata dalla conducibilità ionica relativamente bassa di alcuni elettroliti polimerici solidi (SPE) a base di biopolimeri, in particolare a temperatura ambiente. Tale comportamento dipende fortemente dalla natura del biopolimero, dal grado di cristallinità, dal tipo e dalla concentrazione del sale e dalla mobilità delle catene polimeriche. Gli elettroliti polimerici gel (GPE) consentono generalmente di raggiungere conducibilità più elevate, grazie alla presenza di una fase liquida; tuttavia, a seconda della natura di quest'ultima, possono essere reintrodotte alcune delle criticità tipiche degli elettroliti liquidi, quali volatilità, infiammabilità o possibili fenomeni di leakage. La presenza di gruppi funzionali polari nei biopolimeri può favorire la coordinazione degli ioni Li^+ e la dissociazione del sale, contribuendo al trasporto ionico; l'efficacia di tali interazioni dipende tuttavia dalla struttura chimica del polimero e dalla formulazione dell'elettrolita.[14]

Un'ulteriore criticità riguarda la resistenza interfacciale tra elettrolita ed elettrodi. Un contatto non ottimale può ostacolare il trasporto degli ioni e determinare un aumento della polarizzazione della cella, con conseguente peggioramento delle prestazioni elettrochimiche. Inoltre, alcuni biopolimeri presentano una stabilità termica limitata e possono subire fenomeni di degradazione a temperature elevate o in presenza di umidità, compromettendo le proprietà dell'elettrolita e la stabilità a lungo termine della cella. [15]

Dal punto di vista meccanico, le proprietà dei biopolimeri possono variare considerevolmente in funzione della loro struttura chimica, del grado di cristallinità e delle interazioni tra le catene polimeriche. Interazioni intermolecolari quali legami a idrogeno, interazioni elettrostatiche e forze di van der Waals possono contribuire alla resistenza e alla coesione della matrice polimerica; tuttavia, un'eccessiva rigidità può ridurre la flessibilità e compromettere il contatto interfacciale con gli elettrodi. È pertanto necessario raggiungere un adeguato equilibrio tra proprietà meccaniche e trasporto ionico. Per questo motivo, numerose strategie di ottimizzazione, tra cui il blending con altri polimeri sintetici, la reticolazione (crosslinking) e l'aggiunta di filler inorganici, sono state ampiamente investigate al fine di migliorare e bilanciare simultaneamente la stabilità meccanica, la conducibilità ionica e le prestazioni complessive dell'elettrolita. [14,15]

1.5.3 Blending di biopolimeri per elettroliti polimerici

Per migliorare le prestazioni elettrochimiche, l'approccio del blending è stato ampiamente applicato anche ai biopolimeri, sfruttando la complementarità delle caratteristiche dei diversi componenti. Il blending consiste nella miscelazione fisica di due o più polimeri e può consentire di combinare proprietà differenti all'interno di un'unica matrice elettrolitica, modulandone cristallinità, proprietà meccaniche e trasporto ionico. Ad esempio, la combinazione di polimeri naturali come il chitosano (CS) o la metilcellulosa (MC) con altri materiali polimerici può consentire di ottenere elettroliti solidi caratterizzati da una maggiore stabilità strutturale e, in formulazioni opportunamente ottimizzate, da migliori proprietà di trasporto ionico. La presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno e azoto può favorire la coordinazione degli ioni Li^+ e contribuire alla dissociazione dei sali di litio, mentre l'aggiunta di opportuni sali e di altri componenti funzionali può contribuire ad aumentare ulteriormente la conducibilità ionica. [16] L'efficacia del blending dipende tuttavia dalla compatibilità tra i diversi polimeri, dalla loro

composizione relativa e dalle interazioni intermolecolari che si instaurano all'interno della matrice. Una corretta progettazione del blend è quindi fondamentale per ottenere un adeguato compromesso tra conducibilità ionica, proprietà meccaniche e stabilità dell'elettrolita.

1.5.4 Poliidrossialcanoati (PHA)

Tra i biopolimeri studiati per applicazioni nel campo degli elettroliti polimerici, un ruolo rilevante è ricoperto dai poliidrossialcanoati (Polyhydroxyalkanoates, PHA), una famiglia di poliesteri biodegradabili caratterizzati da elevata versatilità strutturale e di processo, buona biodegradabilità in diversi ambienti e ampio potenziale di impiego in differenti settori applicativi. Possono essere ottenuti mediante processi biosintetici a partire da fonti rinnovabili di carbonio, quali zuccheri e rifiuti organici. Tali caratteristiche li rendono una potenziale alternativa ai polimeri derivati da risorse fossili. [17]

Dal punto di vista strutturale, i PHA sono costituiti da unità monomeriche di (R)-3-idrossialcanoati, collegate tra loro mediante legami estere. La presenza di differenti gruppi laterali R, che possono essere alchilici saturi o insaturi, ramificati o sostituiti, conferisce ai PHA un'elevata variabilità strutturale, determinando un'ampia diversità nelle proprietà finali del materiale.

In funzione del numero di atomi di carbonio presenti nelle unità monomeriche, i PHA possono essere classificati in tre principali categorie: PHA a catena corta (short-chain-length PHA, scl-PHA), contenenti generalmente 3–5 atomi di carbonio; PHA a catena media (medium-chain-length PHA, mcl-PHA), contenenti generalmente 6–14 atomi di carbonio; e PHA a catena lunga (long-chain-length PHA, lcl-PHA), costituiti da unità monomeriche con 15 o più atomi di carbonio.

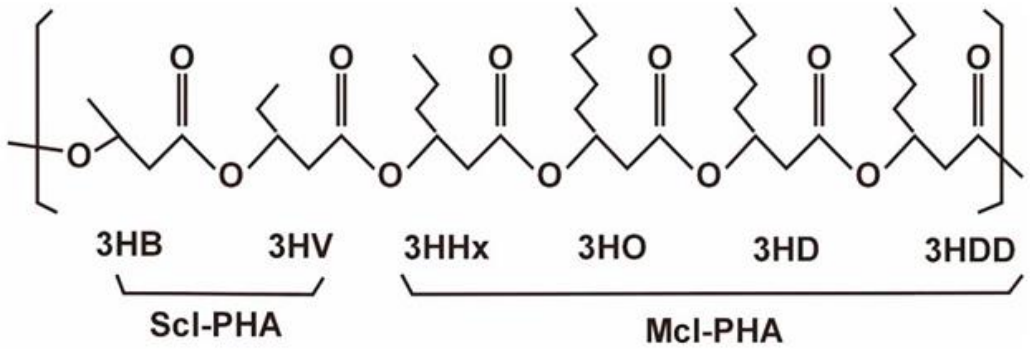


Figura 5 *- Struttura dei PHA a catena corta e catena media.* [17]

Le proprietà dei PHA dipendono fortemente dalla loro struttura molecolare, in particolare dalla lunghezza e dalla natura delle unità monomeriche e dalla composizione dei co-monomeri. Tali fattori consentono di modulare il comportamento termico e meccanico del materiale, influenzando parametri come la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione e il grado di cristallinità. Nel caso degli scl-PHA, l'elevata cristallinità può determinare una buona resistenza meccanica ma, allo stesso tempo, una ridotta duttilità. Nel PHA, in particolare, tale comportamento può essere ulteriormente aggravato da fenomeni di invecchiamento fisico e cristallizzazione secondaria nelle regioni amorfe, che nel tempo ne compromettono la flessibilità.[18]

Le proprietà termiche, meccaniche e di processabilità dei poliidrossialcanoati (PHA) possono essere opportunamente modulate attraverso diverse strategie di ingegnerizzazione del materiale, tra cui la copolimerizzazione, l'aggiunta di plasticizzanti, il blending con altri polimeri e la formazione di nanocompositi con riempitivi funzionali.

Tali approcci possono consentire in particolare di ridurre il grado di cristallinità, aumentare la mobilità delle catene polimeriche e ampliare la finestra di lavorabilità del materiale, con un conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche e funzionali.

Tuttavia, le prestazioni finali dei sistemi ottenuti dipendono in modo critico dal grado di compatibilità e miscibilità tra i diversi componenti, nonché dalla morfologia della miscela polimerica, fattori che influenzano direttamente le caratteristiche strutturali, meccaniche e funzionali del materiale. Di conseguenza, una progettazione mirata della composizione e delle condizioni di processamento può consentire di modulare in maniera controllata le proprietà finali, rendendo i PHA materiali promettenti per applicazioni avanzate, inclusi sistemi elettrochimici.[17,18]

Capitolo 2

2. Scopo del lavoro

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato lo sviluppo e la caratterizzazione di membrane elettrolitiche polimeriche a base di poli(etilene ossido) (PEO) e poliidrossialcanoati (PHA), con l'obiettivo di contribuire allo sviluppo di elettroliti per batterie al litio metallico allo stato solido più sostenibili e ad alte prestazioni. In questo contesto, l'introduzione del PHA, biopolimero di origine rinnovabile e biodegradabile, è stata investigata come strategia per migliorare le proprietà elettrochimiche e meccaniche degli elettroliti a base di PEO, il quale presenta limitazioni dovute al suo elevato grado di cristallinità a temperatura ambiente, che influisce negativamente sul trasporto ionico e sulle prestazioni dell'elettrolita.

L'attività sperimentale si è concentrata sulla preparazione e sulla caratterizzazione di membrane polimeriche costituite da PEO, LiTFSI e PHA. Mantenendo costante il rapporto molare EO:Li pari a 15:1, è stato progressivamente variato il contenuto di PHA nella matrice polimerica, al fine di valutarne l'influenza sulle proprietà strutturali, termiche ed elettrochimiche delle membrane. L'ottimizzazione della formulazione ha rappresentato uno degli aspetti centrali del lavoro, con l'obiettivo di individuare la composizione in grado di garantire il miglior compromesso tra conducibilità ionica, stabilità interfacciale nei confronti del litio metallico, stabilità elettrochimica e prestazioni complessive della cella.

Un ulteriore obiettivo del lavoro è stato quello di valutare la possibilità di ridurre la temperatura operativa degli elettroliti a base di PEO. A tale scopo, le formulazioni più promettenti sono state investigate non solo alla temperatura convenzionalmente utilizzata di 70 °C, ma anche alla temperatura moderata di 50 °C, al fine di verificare il mantenimento di un’efficace conduzione

ionica e di una buona stabilità interfacciale anche in condizioni operative meno severe. Tale aspetto è particolarmente rilevante per ridurre uno dei principali limiti pratici degli elettroliti polimerici convenzionali a base di PEO, che generalmente richiedono temperature elevate per raggiungere prestazioni elettrochimiche soddisfacenti.

I materiali ottenuti sono stati sottoposti a caratterizzazione termica mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), al fine di analizzare le transizioni termiche e le variazioni della fase cristallina, e a caratterizzazione strutturale mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), per investigare le interazioni tra i diversi componenti della matrice polimerica. Le proprietà elettrochimiche sono state investigate attraverso misure di conducibilità ionica, prove di plating/stripping del litio in celle simmetriche Li|SPE|Li, voltammetria a scansione lineare (LSV), cronoamperometria (CA), determinazione del numero di trasporto degli ioni Li^+ e prove galvanostatiche di carica e scarica in celle Li|SPE|LFP, con l'obiettivo di valutare la stabilità interfacciale, la finestra di stabilità elettrochimica, le proprietà di trasporto ionico e le prestazioni dell'elettrolita in condizioni operative.

Capitolo 3

3. Parte Sperimentale

In questo capitolo vengono descritti i materiali impiegati e la procedura sperimentale adottata per la preparazione delle membrane elettrolitiche polimeriche a base di PEO, PHA e LiTFSI. Sono illustrate le procedure adottate per la realizzazione dei blend polimerici, le condizioni operative utilizzate durante la preparazione dei campioni e le principali apparecchiature impiegate. Sono inoltre descritte le tecniche di caratterizzazione termica, strutturale ed elettrochimica adottate per valutare le proprietà dei materiali sviluppati e analizzarne l'influenza della composizione sul comportamento complessivo delle membrane elettrolitiche.

3.1 I materiali

I materiali impiegati nel presente lavoro di tesi sono i seguenti: poli[(R)-3-idrossibutirrato] (PHA, CAS 29435-48-1); poli(etilene ossid) (PEO, peso molecolare Mw = 4×10^5 $g \cdot mol^{-1}$, CAS 25322-68-3); bis(trifluorometansolfonil)immide di litio (LiTFSI, battery grade, CAS 90076-65-6); fosfato di ferro e litio ($LiFePO_4$, LFP, CAS 15365-14-7). Tutti i materiali sono stati acquistati da Sigma-Aldrich.



***Figura 6**-Struttura chimica del poli[(R)-3-idrossibutirrato] (PHA) e del poli(etilene ossido) (PEO).*

Prima dell'utilizzo, tutti i materiali sono stati sottoposti a un processo di essiccazione sottovuoto, al fine di ridurre il contenuto di umidità residua. La presenza di umidità rappresenta infatti un fattore critico nei sistemi elettrochimici contenenti litio metallico, poiché può promuovere reazioni parassite e compromettere la stabilità dell'elettrolita e delle interfacce elettrodiche. [19] L'essiccamento è stato effettuato in un forno a vuoto B-585 (Buchi Glass Drying Oven). L'azione combinata della temperatura e della pressione ridotta ha favorito la rimozione dell'umidità adsorbita.

Nel caso dei PHA, il trattamento è stato condotto per 20 h a 40 °C, una temperatura scelta per garantire un'efficace essiccazione, limitando al contempo possibili alterazioni termiche del polimero.

3.2 Preparazione membrane

Le membrane elettrolitiche sono state preparate utilizzando poli(etilene ossido) (PEO), bis(trifluorometansulfonil)immide di litio (LiTFSI) e differenti percentuali di poli[(R)-3-idrossibutirrato] (PHA). Per tutte le formulazioni è stato mantenuto costante il rapporto molare EO:Li pari a 15:1. La quantità di PEO è stata fissata a 0,500 g e quella di LiTFSI a 0,217 g, mentre il contenuto di PHA è stato variato al fine di valutarne l'influenza sulle proprietà strutturali, termiche ed elettrochimiche delle membrane. Le diverse formulazioni preparate sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1 *- Composizioni delle formulazioni impiegate per la preparazione delle membrane elettrolitiche polimeriche*

	Rapporto EO:Li	Contenuto PHA
PRISTINE	15:1	0%
MEMBRANA 1	15:1	10%
MEMBRANA 2	15:1	20%
MEMBRANA 3	15:1	30%
MEMBRANA 4	15:1	40%
MEMBRANA 5	15:1	50%

Come campione di riferimento è stata inoltre preparata una membrana pristine, costituita esclusivamente da PEO e LiTFSI con lo stesso rapporto molare EO:Li di 15:1, al fine di valutare l'effetto dell'introduzione del PHA sulle proprietà delle membrane elettrolitiche.

La preparazione dei blend è stata effettuata all'interno di una dry room, al fine di limitare l'esposizione dei materiali all'umidità ambientale. I componenti sono stati miscelati manualmente in un mortaio. In una prima fase, il PEO è stato miscelato con il PHA fino a ottenere una distribuzione quanto più omogenea possibile dei due componenti polimerici. Successivamente, è stato aggiunto il sale LiTFSI, mantenendo il rapporto molare EO:Li prefissato, e la miscela è stata ulteriormente omogeneizzata mediante miscelazione e macinazione manuale fino all'ottenimento di una miscela uniforme.

I blend ottenuti sono stati successivamente trasformati in membrane mediante pressatura a caldo. La miscela è stata posta tra due fogli di polipropilene, utilizzando un distanziatore realizzato con nastro Kapton di spessore pari a 55 μm, al fine di controllare lo spessore della membrana durante la pressatura. La pressatura è stata eseguita in due stadi: una prima fase a 70 °C, applicando una pressione di 1 bar per 5 minuti, seguita da una seconda fase, alla stessa temperatura, applicando una pressione di 10 bar per ulteriori 5 minuti (Figura 7).

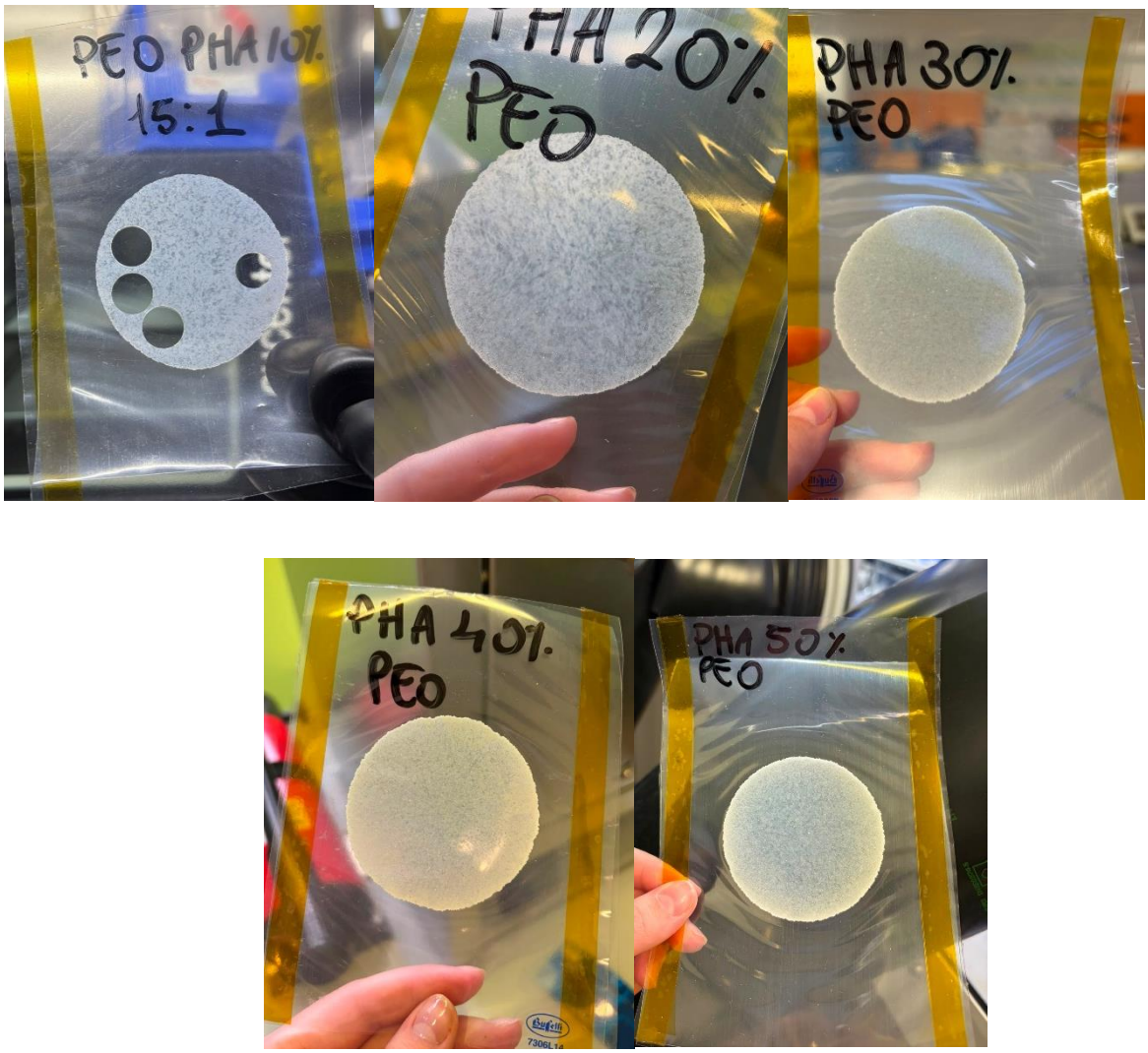


***Figura 7** - Aspetto delle membrane elettrolitiche a base di PEO/LiTFSI contenenti differenti percentuali di PHA (10, 20, 30, 40 e 50%) ottenute mediante pressatura a caldo.*

Le membrane ottenute sono state successivamente trasferite e conservate all'interno di una glovebox (M-Braun Unilab), operante in atmosfera di argon controllata, con concentrazioni di ossigeno e umidità inferiori a 0,5 ppm. All'interno della glovebox sono state eseguite le operazioni di assemblaggio delle celle elettrochimiche, al fine di minimizzare la contaminazione dei materiali da parte di ossigeno e umidità e prevenire reazioni indesiderate con il litio metallico e con gli altri componenti sensibili della cella. La glovebox utilizzata è riportata in Figura 8.



Figura 8 *- Glovebox utilizzata per la preparazione e l'assemblaggio delle celle elettrochimiche.*

32

3.3 Caratterizzazione strutturale e termica

Al fine di valutare le proprietà dei materiali sviluppati e l'effetto dell'introduzione del PHA sulla matrice polimerica, le membrane elettrolitiche sono state sottoposte a diverse tecniche di caratterizzazione termica e strutturale.

3.3.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Le analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) sono state eseguite mediante uno strumento NETZSCH DSC 214 Polyma. Le misure sono state condotte in atmosfera di azoto con un flusso pari a 40 mL/min, utilizzando campioni di massa pari a circa 10 mg, preventivamente sigillati in crogioli di alluminio all'interno della glovebox al fine di limitarne l'esposizione all'umidità e all'ossigeno atmosferici.

La caratterizzazione DSC è stata utilizzata per analizzare le transizioni termiche delle membrane e valutare l'effetto dell'introduzione del PHA sul comportamento di fusione e sulla cristallinità della fase a base di PEO.

3.3.2 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

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

Le analisi FT-IR sono state utilizzate per investigare la struttura chimica delle membrane e valutare eventuali variazioni delle bande caratteristiche associate alle interazioni tra PEO, PHA e LiTFSI.

3.4 Test elettrochimici

La caratterizzazione elettrochimica delle membrane elettrolitiche sviluppate è stata effettuata mediante due differenti configurazioni di cella, selezionate in funzione della tipologia di prova da eseguire: celle a bottone (coin cells) ed EL-Cell (ECC-Std).

- Assemblaggio delle coin cells



Figura 9 - Configurazione dei componenti utilizzati per l'assemblaggio delle coin cells: base, molla, distanziatori metallici (spacer) e coperchio superiore. [34]

Per l'assemblaggio delle coin cell, i componenti utilizzati sono mostrati in Figura 9. La procedura di assemblaggio ha previsto inizialmente il posizionamento della molla all'interno della base della cella. Successivamente è stato inserito il primo spacer metallico, sul quale è stato collocato un disco di litio metallico (d = 12 mm). La membrana elettrolitica (d = 16 mm) è stata quindi posizionata a contatto con l'elettrodo di litio, seguita dal secondo disco di litio e dal secondo spacer. La cella è stata infine chiusa e sottoposta a pressatura meccanica applicando un carico pari a 1,3 tonnellate.

In funzione della caratterizzazione elettrochimica richiesta, sono state utilizzate differenti configurazioni interne. Le prove di plating/stripping e la determinazione del numero di trasporto degli ioni litio sono state condotte utilizzando celle simmetriche di tipo Li │SPE│Li. Per la valutazione della stabilità elettrochimica, invece, sono state utilizzate celle asimmetriche di tipo Li │SPE│elettrodo carbon-coated.

- Assemblaggio delle EL-Cell (ECC-Std)

Le diverse parti dell'EL-Cell sono mostrate in Figura 10. I componenti a contatto con gli elementi elettrochimici sono realizzati in acciaio inossidabile e PEEK, materiali caratterizzati da adeguata stabilità chimica e meccanica nelle condizioni operative della cella. [33]



Figura 10- Componenti dell'EL-Cell (ECC-Std): corpo della cella, pistone (collettore di corrente), molla, anello isolante (ring) e coperchio superiore.

Nella seconda prova elettrochimica prevista, la disposizione dei componenti all'interno della cella è stata variata. Per le misure di conducibilità ionica, la membrana elettrolitica (d = 16 mm) è stata posizionata tra due elettrodi bloccanti in acciaio inox. Per le prove galvanostatiche di

carica e scarica, invece, è stata utilizzata una configurazione costituita da un disco di litio metallico (d = 12 mm), dalla membrana elettrolitica (d = 16 mm) e dal catodo (d = 12 mm), ottenendo una configurazione di tipo Li │SPE │Catodo.

3.4.1 Test di plating and stripping

I test di plating e stripping sono stati effettuati utilizzando lo strumento Biologic alle temperature di 50 e 70 °C , applicando inizialmente una densità di corrente pari a 0,025 mA cm^{-2}, corrispondente a una capacità per area di 0,20 mAh cm^{-2} per semiciclo.

Successivamente, la densità di corrente è stata incrementata progressivamente fino a valori di 0,050, 0,100 e 0,200 mA cm^{-2}, al fine di valutare il comportamento dell'elettrolita in condizioni operative differenti.

Per la formulazione ottimizzata contenente il 40% di PHA sono state inoltre eseguite prove a capacità per area crescente, aumentando la capacità da 0,20 fino a 3,0 mAh cm^{-2}, e prove a densità di corrente crescente fino a 2,0 mA cm^{-2}, al fine di valutarne la stabilità interfacciale in condizioni operative più severe.

Sono state infine condotte prove a 50 °C sulle formulazioni contenenti il 40% di PHA, allo scopo di valutare l'effetto della riduzione della temperatura operativa sulla stabilità dei processi di deposizione e dissoluzione del litio.

3.4.2 Misure di conducibilità ionica

Le misure di conducibilità ionica sono state eseguite mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) in una camera termostatata (MK 53 E2, BINDER, Germania), nell'intervallo di temperatura compreso tra −20 e 80 °C. Prima e dopo ciascuna misura, lo

spessore delle membrane SPE è stato determinato mediante un micrometro Mitutoyo, al fine di ottenere un valore accurato dello spessore da utilizzare nel calcolo della conducibilità ionica.

La conducibilità ionica (σ) è stata calcolata a partire dalla resistenza di bulk (R), ricavata dai diagrammi di impedenza (Nyquist plot), e dallo spessore della membrana (L), secondo la seguente relazione [20]:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \tag{5}$$

dove σ rappresenta la conducibilità ionica (S cm^{-1}), L lo spessore della membrana (cm), R la resistenza di bulk (Ω) ottenuta dall'analisi EIS e A l'area di contatto tra l'elettrolita e gli elettrodi bloccanti (cm^2).

3.4.3 Stabilità elettrochimica

La stabilità elettrochimica è stata analizzata mediante due differenti approcci: voltammetria a scansione lineare (Linear Sweep Voltammetry, LSV) e cronoamperometria (CA).

Le misure LSV sono state effettuate a partire dal potenziale di circuito aperto (OCV), pari a circa 3 V, fino a 5 V vs Li^+/Li, al fine di individuare l'insorgenza dei processi di ossidazione dell'elettrolita.

Le prove di cronoamperometria sono state invece condotte applicando potenziali costanti progressivamente crescenti da 3,9 a 4,7 V vs Li^+/Li, mantenendo ciascun potenziale per 1 h e monitorando l'evoluzione della corrente nel tempo.

3.4.4 Numero di trasporto degli ioni litio

Il numero di trasporto degli ioni litio (t_{Li+}) è stato determinato mediante una combinazione di prove di cronoamperometria (CA) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS),

applicando il metodo di Bruce–Vincent–Evans. Le misure sono state eseguite su celle simmetriche Li|SPE|Li a 70 °C.

Durante la prova di cronoamperometria è stata applicata una una differenza di potenziale costante, ΔV, alla cella, monitorando l'evoluzione della corrente nel tempo fino al raggiungimento dello stato stazionario. Le misure di impedenza elettrochimica sono state effettuate prima e dopo la polarizzazione, al fine di determinare le resistenze interfacciali necessarie per il calcolo del numero di trasporto.

Il numero di trasporto degli ioni litio è stato successivamente calcolato utilizzando la relazione proposta da Bruce–Vincent–Evans [21]:

$$t_{Li+} = \frac{I_S(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_S R_S)} \qquad (6)$$

dove I_0 e I_S rappresentano rispettivamente la corrente iniziale e la corrente allo stato stazionario, mentre R_0 e R_s corrispondono alla resistenza della cella prima e dopo la polarizzazione e il ΔV è il potenziale applicato.

3.4.5 Prove galvanostatiche di carica e scarica

Per valutare le prestazioni delle membrane elettrolitiche in condizioni operative più vicine all'applicazione reale, sono state assemblate celle complete Li │SPE│LFP utilizzando una configurazione EL-Cell ECC-Std e catodi commerciali a base difosfato di ferro e litio ($LiFePO_4$, LFP).

I test galvanostatici di carica e scarica sono stati condotti a 70 °C mediante un protocollo di rate capability, nel quale il regime di corrente è stato progressivamente aumentato secondo la sequenza C/20, C/10, C/5 , C/2, 1C e 2C. Per valutare la possibilità di ridurre la temperatura operativa dell'elettrolita, sono state inoltre condotte prove galvanostatiche su celle Li|SPE|LFP

a 50 °C. In tali condizioni, la cella è stata inizialmente ciclata a C/40, successivamente sottoposta a regimi di corrente crescenti fino a C/2 e infine riportata a C/20 per valutare il recupero della capacità. La corrente associata a ciascun C-rate è stata determinata considerando la capacità teorica del materiale attivo presente nel catodo.

Le prove sono state condotte al fine di valutare la capacità specifica, l'efficienza coulombica, la risposta a differenti C-rate e la reversibilità del sistema sia a 70 °C sia alla temperatura moderata di 50 °C.

Capitolo 4

4. Risultati

In questo capitolo sono presentati e discussi i risultati ottenuti dalla caratterizzazione delle membrane elettrolitiche sviluppate nel corso del presente lavoro di tesi. Le diverse formulazioni a base di PEO, LiTFSI e PHA vengono analizzate mediante caratterizzazioni strutturali, termiche ed elettrochimiche, con l'obiettivo di valutare l'influenza della composizione sulle proprietà e sulle prestazioni delle membrane elettrolitiche.

Lo studio è stato impostato mediante la preparazione di membrane contenenti differenti percentuali di PHA, con l'obiettivo di individuare la formulazione più idonea in termini di proprietà strutturali, termiche, stabilità e prestazioni elettrochimiche. In particolare, sono state preparate sei diverse membrane: una formulazione di riferimento costituita esclusivamente da PEO e LiTFSI, mantenendo un rapporto molare EO:Li pari a 15:1, e cinque formulazioni ottenute introducendo quantità crescenti di PHA all'interno della matrice polimerica.

Nel corso del capitolo, i risultati ottenuti per le diverse formulazioni sono analizzati e confrontati, al fine di individuare le composizioni più promettenti e valutare l'effetto dell'introduzione del PHA sulle proprietà degli elettroliti polimerici, evidenziandone il potenziale impiego in batterie al litio metallico allo stato solido. L'esposizione segue l'ordine delle principali caratterizzazioni sperimentali eseguite.

4.1 Test di Plating and Stripping

La Figura 11 riporta i profili di tensione ottenuti durante i test di plating/stripping eseguiti su celle simmetriche Li|SPE|Li contenenti membrane con differenti concentrazioni di PHA, alla temperatura di 70°C.

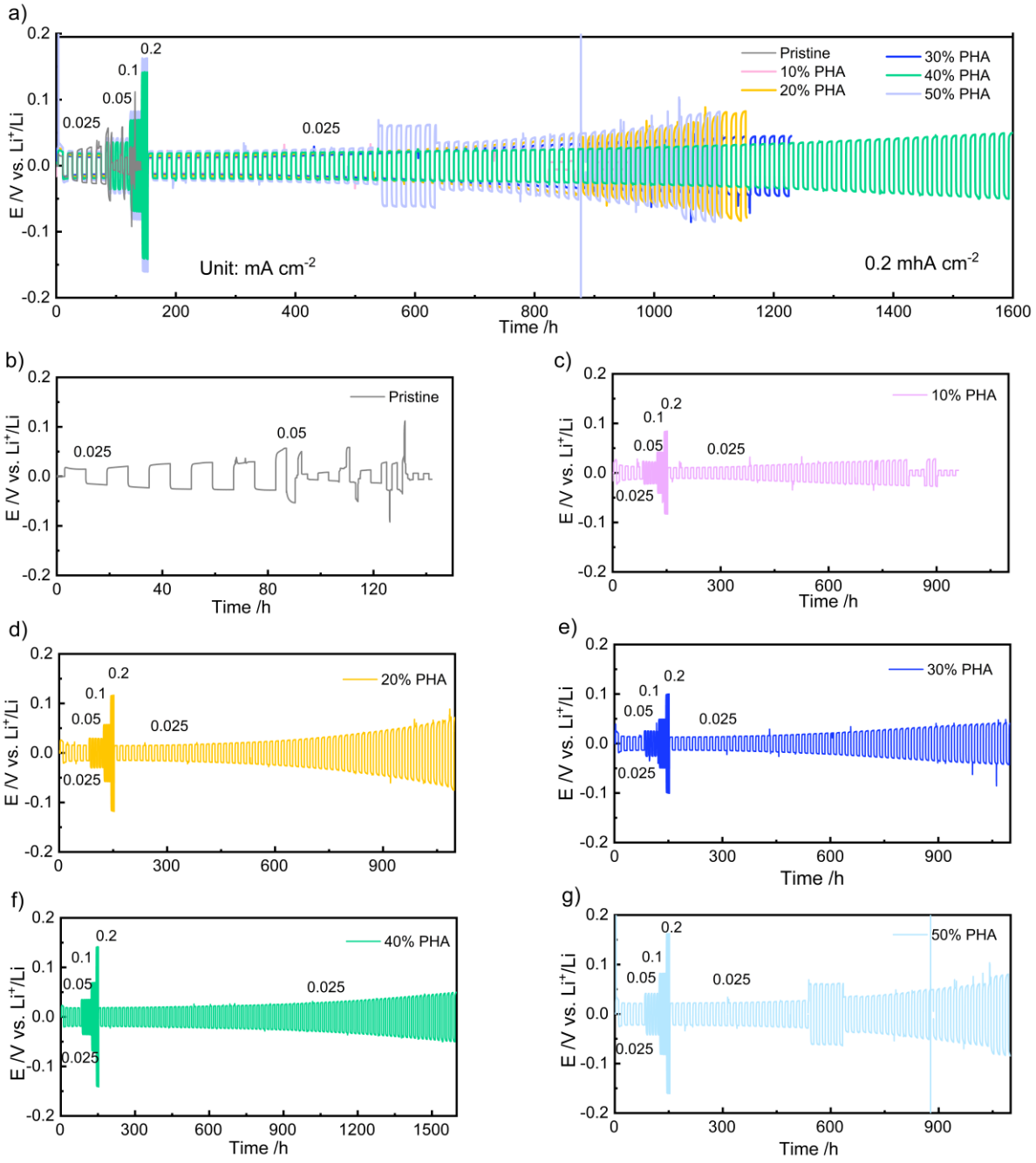


Figura 11 *- Profili di plating/stripping delle celle simmetriche Li|SPE|Li contenenti membrane con differenti percentuali di PHA, testate a 70 °C.*

La membrana di riferimento costituita esclusivamente da PEO e LiTFSI (pristine, 0% PHA) ha mostrato una limitata stabilità durante la ciclazione, con il verificarsi del corto circuito dopo circa 80 ore di funzionamento (Figura 11b). Tale risultato indica che, nelle condizioni sperimentali investigate, la membrana pristine non è in grado di mantenere una stabilità interfacciale prolungata nei confronti del litio metallico durante i ripetuti processi di deposizione e dissoluzione. Come riportato in letteratura, l'interfaccia tra elettroliti a base di PEO e litio metallico può evolvere durante la ciclazione, con incremento della resistenza interfacciale e deposizione non uniforme del litio, fenomeni che possono favorire instabilità morfologiche e, in condizioni sfavorevoli, il cortocircuito della cella. [22]

L'introduzione del PHA nella matrice polimerica ha determinato un significativo miglioramento della stabilità ciclica e interfacciale delle membrane. Le formulazioni contenenti il 10%, 20%, 30% e 40% di PHA hanno mostrato una durata della ciclazione nettamente superiore rispetto al campione pristine, raggiungendo tempi di funzionamento compresi tra circa 800 e 1600 ore (Figura 11). Tale andamento evidenzia un effetto favorevole dell'introduzione del PHA sulla stabilità dei processi ripetuti di deposizione e dissoluzione del litio.

Tra tutte le formulazioni investigate, la membrana contenente il 40% di PHA (Figura 11f) ha mostrato il comportamento più promettente, mantenendo una risposta stabile per circa 1600 ore anche dopo l'aumento della densità di corrente fino a 0,20 mA cm^{-2}. Durante l'intera prova, la sovratensione è rimasta relativamente contenuta e il profilo di tensione ha mantenuto un andamento regolare, indicando una maggiore stabilità dei processi di plating/stripping e dell'interfaccia Li|SPE nelle condizioni investigate.

Al contrario, un ulteriore incremento del contenuto di PHA fino al 50% (Figura 11g) ha determinato un peggioramento delle prestazioni rispetto alla formulazione contenente il 40%. Sebbene la stabilità risulti ancora superiore rispetto alla membrana pristine, la durata della

ciclazione e l'andamento della polarizzazione risultano meno favorevoli rispetto alla formulazione contenente il 40% di PHA. Questo risultato indica l'esistenza di una composizione ottimale e suggerisce che un ulteriore incremento della frazione di PHA possa modificare le proprietà della matrice e il trasporto ionico, senza produrre ulteriori benefici sulle prestazioni della cella.

Sulla base dei risultati ottenuti, la formulazione contenente il 40% di PHA è stata identificata come la composizione ottimale tra quelle investigate ed è stata quindi selezionata per le successive caratterizzazioni elettrochimiche, insieme alle formulazioni di confronto considerate nelle differenti prove.

Per approfondire il comportamento della formulazione contenente il 40% di PHA, sono stati eseguiti ulteriori test di plating/stripping volti a valutare la stabilità della membrana all'aumentare della capacità per area.

Come mostrato in Figura 12, la cella è stata inizialmente sottoposta a una fase di attivazione a una densità di corrente pari a 0,025 mA cm^{-2} e una capacità per area di 0,20 mAh cm^{-2}. Successivamente, la densità di corrente è stata portata a 0,10 mA cm^{-2}, mantenendo tale valore costante per tutta la durata della prova, mentre la capacità per area è stata progressivamente incrementata da 0,20 a 0,50, 1, 2 e 3 mAh cm^{-2}.

L'aumento della capacità per area comporta un prolungamento del tempo di deposizione e dissoluzione del litio per ciascun semiciclo, come evidenziato dall'allargamento dei plateau di tensione. Nonostante l'incremento della quantità di litio depositata e dissolta durante ogni ciclo, la membrana mantiene un profilo di tensione regolare e una polarizzazione relativamente contenuta, senza evidenziare fenomeni di instabilità o cortocircuito durante l'intera prova.

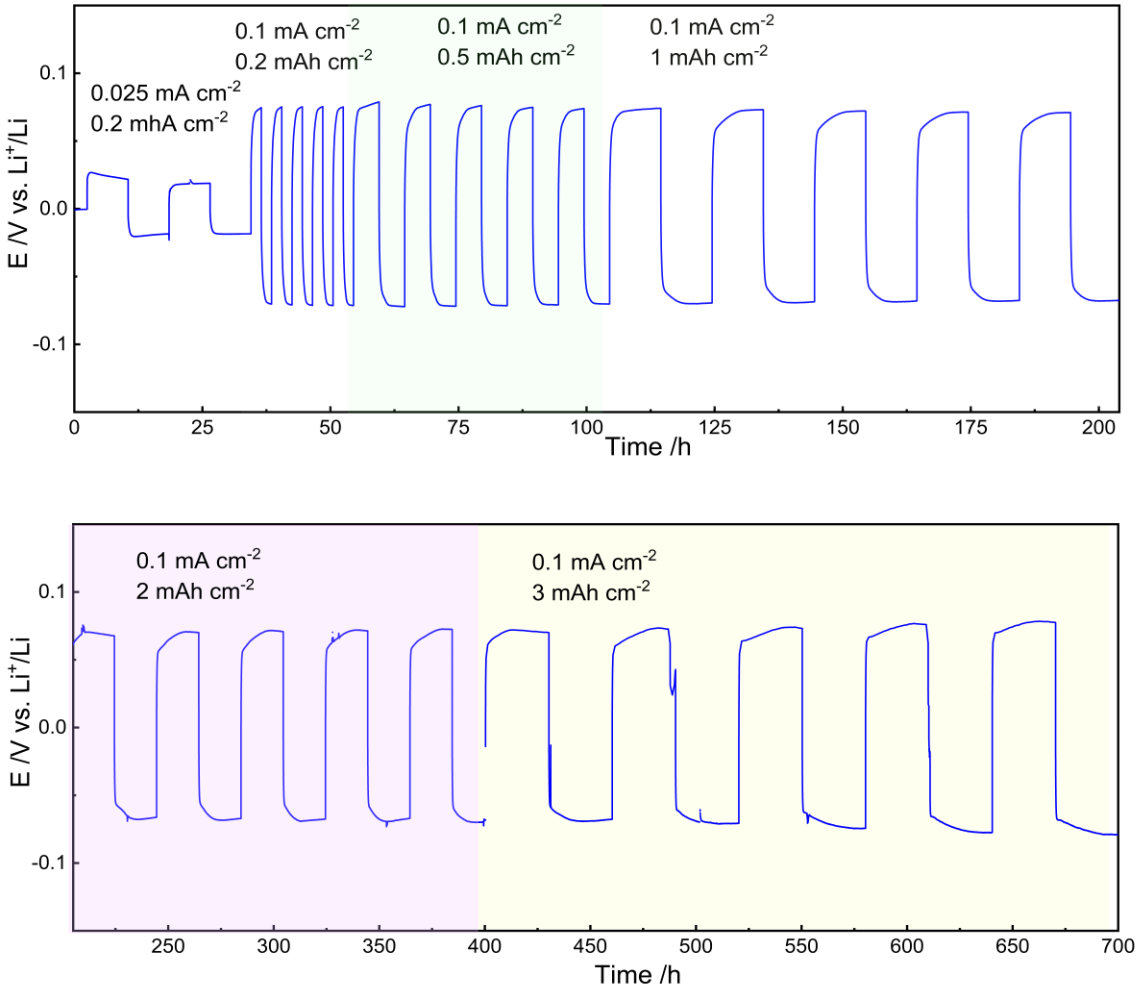


Figura 12 *- Test di Plating e Stripping a capacità per area crescente della membrana contenente il 40% di PHA.*

Questi risultati mostrano che la formulazione contenente il 40% di PHA è in grado di sostenere processi ripetuti di plating/stripping anche a capacità per area fino a 3,0 mAh cm^{-2}, mantenendo un comportamento elettrochimico stabile nelle condizioni investigate.

Poiché la formulazione contenente il 40% di PHA ha mostrato la migliore stabilità e i valori di sovratensione più contenuti nei test precedenti, è stata sottoposta a ulteriori prove di plating/stripping per valutarne il comportamento a densità di corrente più elevate.

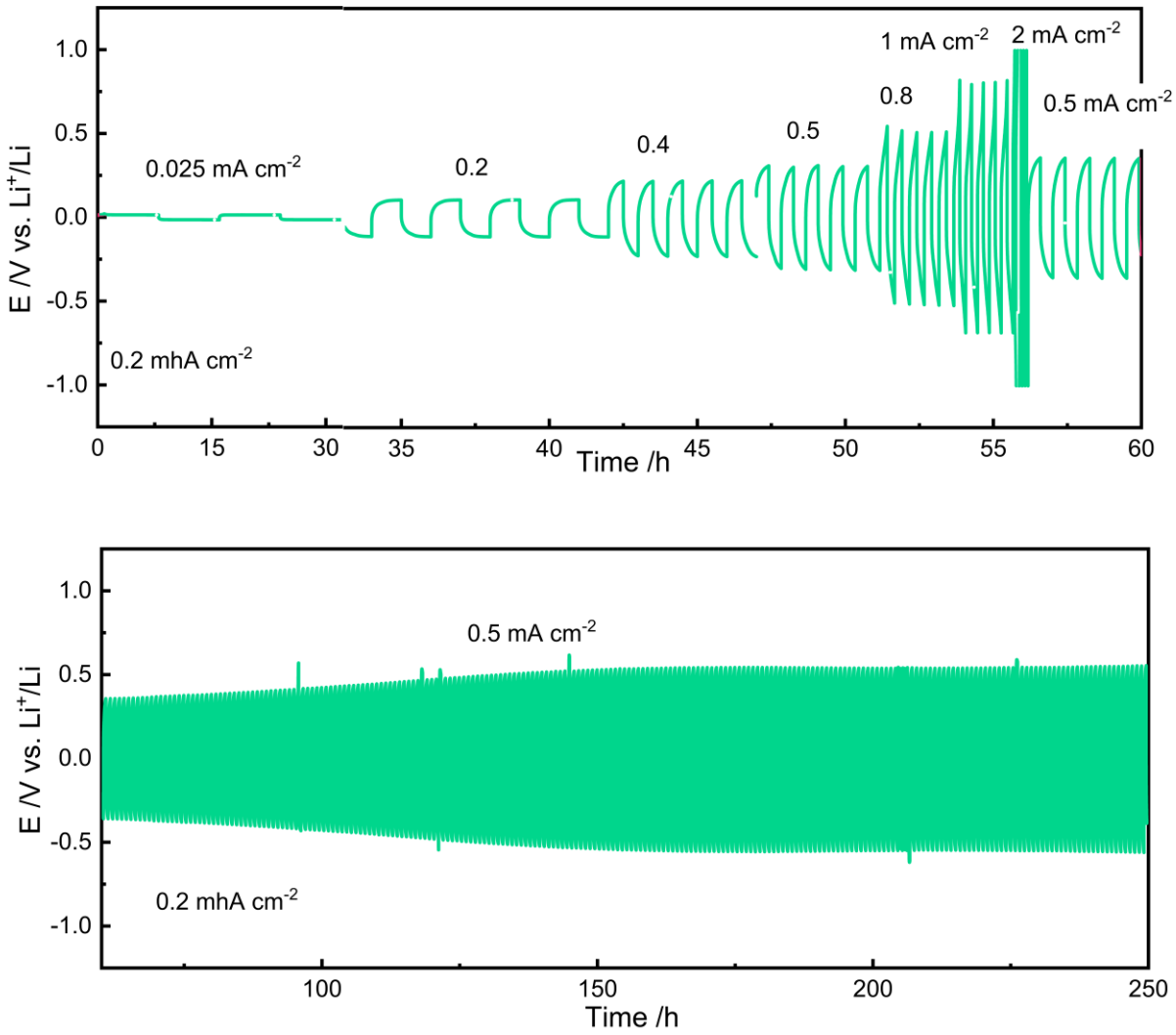


Figura 13 *- Test di plating/stripping a densità di corrente crescente della membrana contenente il 40% di PHA.*

Come riportato in Figura 13, la cella è stata inizialmente sottoposta a una fase di attivazione mediante due cicli a 0,025 mA cm^{-2}, con una capacità per area di 0,20 mAh cm^{-2}. Successivamente, la densità di corrente è stata aumentata progressivamente fino a 0,20, 0,40, 0,50, 0,80, 1,00 e 2,00 mA cm^{-2}, mantenendo costante la capacità per area.

All'aumentare della densità di corrente si osserva un incremento della sovratensione, comportamento atteso in conseguenza dell'aumento della polarizzazione della cella, mentre il profilo di tensione rimane regolare durante l'intera prova. Al termine del test ad alta corrente,

la densità di corrente è stata riportata a 0,50 mA cm^{-2}. In queste condizioni, la sovratensione risulta pressoché invariata rispetto a quella registrata prima dell'applicazione delle correnti più elevate, suggerendo che l'esposizione alle elevate densità di corrente non abbia determinato un evidente deterioramento irreversibile della risposta della cella.

Per verificare ulteriormente la stabilità della membrana, la prova è stata quindi prolungata mantenendo una densità di corrente pari a 0,50 mA cm^{-2}. Come mostrato nella Figura 13, la cella ha continuato a ciclare in modo stabile per circa 250 ore, mantenendo un andamento regolare della tensione e senza evidenziare fenomeni di instabilità o cortocircuito.

Nel complesso, questi risultati evidenziano la robustezza della formulazione contenente il 40% di PHA, che mantiene una risposta stabile anche dopo essere stata sottoposta a densità di corrente fino a 2,00 mA cm^{-2}.

Al fine di valutare l'influenza della temperatura sul comportamento elettrochimico delle membrane più promettenti, sono stati eseguiti test di plating/stripping su celle simmetriche Li|SPE|Li a 50 °C, confrontando le formulazioni contenenti il 40% di PHA (Figura 14). Come mostrato in Figura 14, dopo una fase iniziale di assestamento, la cella presenta un andamento periodico e regolare del potenziale associato ai processi di deposizione e dissoluzione del litio. La formulazione contenente il 40% di PHA mantiene una ciclazione stabile per oltre 2000 h, senza evidenziare cortocircuiti e mantenendo un profilo di tensione regolare per tutta la durata della prova.

Tale risultato è particolarmente significativo poiché, riducendo la temperatura operativa da 70 a 50 °C, il trasporto ionico negli elettroliti polimerici a base di PEO diventa generalmente più limitato.

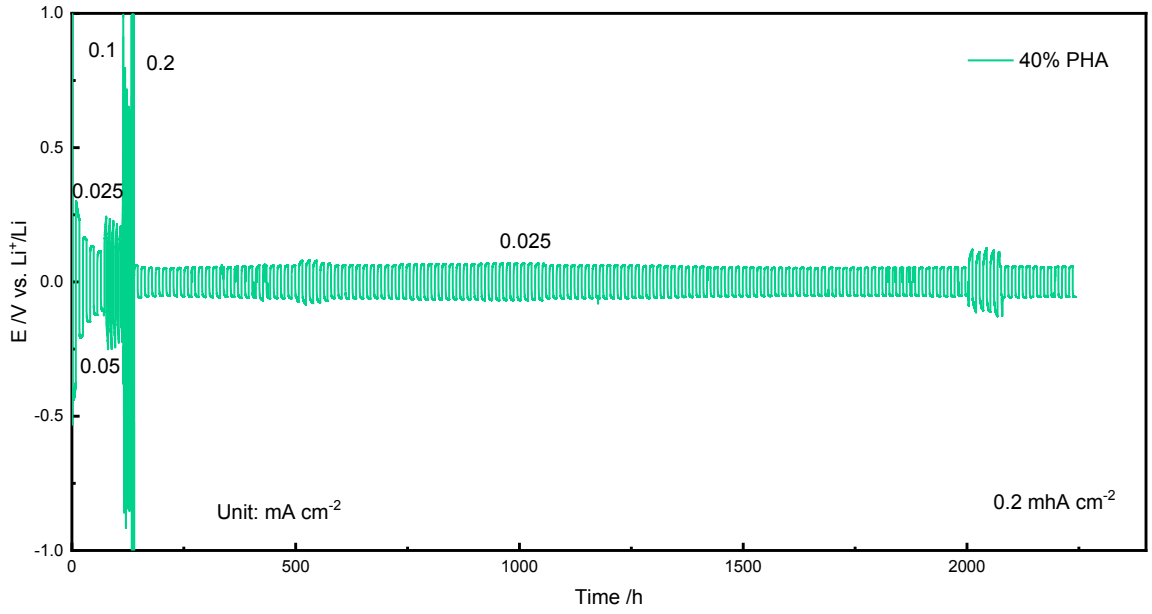


Figura 14 *- Test di Plating e Stripping condotti a 50°C con membrane contenenti il 40% di PHA.*

In questi sistemi, infatti, la migrazione degli ioni Li^+ è strettamente correlata alla mobilità segmentale delle catene polimeriche e ai processi di coordinazione e de-coordinazione degli ioni litio con gli atomi di ossigeno dei gruppi etere del PEO. La diminuzione della temperatura riduce la mobilità segmentale delle catene e può quindi determinare una diminuzione della conducibilità ionica e un aumento della polarizzazione della cella.[22,23]

La stabilità osservata per la formulazione contenente il 40% di PHA anche a 50 °C evidenzia pertanto il potenziale di questa composizione per ridurre la temperatura operativa dei convenzionali elettroliti a base di PEO, mantenendo al contempo una buona stabilità dei processi di plating/stripping. Questo risultato rappresenta un aspetto particolarmente rilevante per lo sviluppo di elettroliti polimerici completamente solidi in grado di operare efficacemente anche a temperature moderate.

4.2 Conducibilità ionica

La Figura 15 riporta l'andamento della conducibilità ionica in funzione della temperatura per la membrana pristine e alle formulazioni contenenti il 40% e il 50% di PHA.

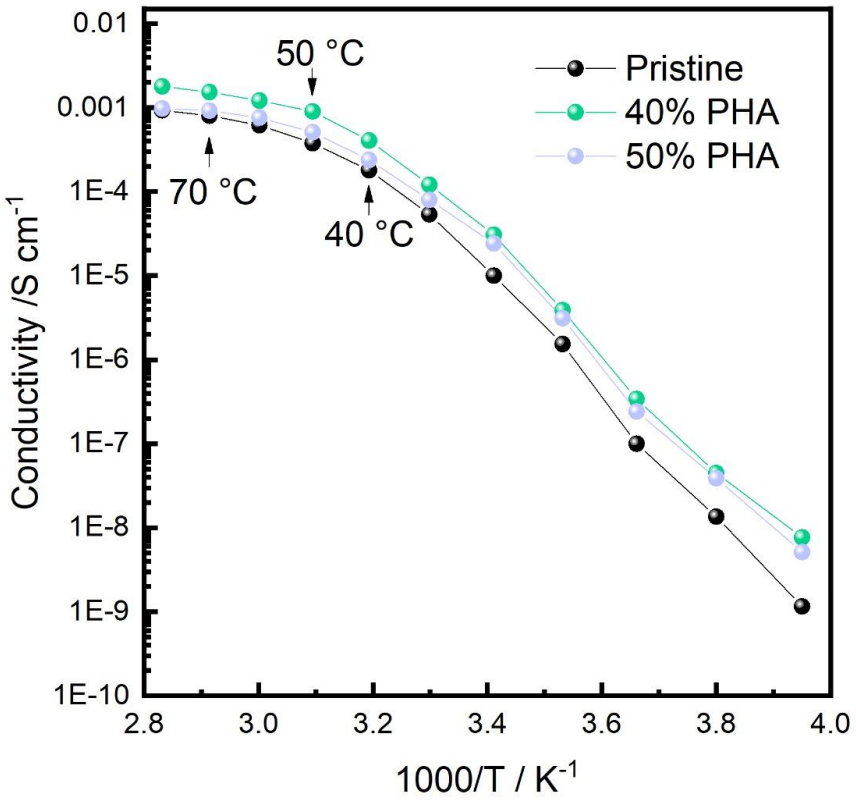


***Figura 15**- Andamento della conducibilità ionica in funzione dell'inverso della temperatura per le membrane pristine e contenenti il 40% e il 50% di PHA.*

Per tutte le membrane si osserva un progressivo incremento della conducibilità ionica all'aumentare della temperatura. Nell'intervallo di temperatura di maggiore interesse operativo, compreso tra 40 e 70 °C, i valori di conducibilità aumentano progressivamente, raggiungendo valori dell'ordine di 10^{-3} S cm^{-1} alle temperature più elevate. In particolare, la formulazione contenente il 40% di PHA raggiunge valori di circa 8×10^{-4} S cm^{-1} a 50 °C e $1{,}4 \times 10^{-3}$ S cm^{-1} a 70 °C.

Come riportato in letteratura, negli elettroliti polimerici a base di PEO il trasporto degli ioni Li^+ è strettamente legato alla mobilità segmentale delle catene polimeriche; l'aumento della temperatura favorisce tale mobilità e determina un incremento della conducibilità ionica. [9] Inoltre, avvicinandosi e superando la regione di fusione della fase cristallina del PEO, aumenta la frazione di catene dotate di maggiore mobilità segmentale, favorendo ulteriormente il trasporto ionico.

Dal confronto tra le diverse formulazioni emerge che l'introduzione del PHA determina un miglioramento della conducibilità ionica rispetto alla membrana pristine nell'intero intervallo di temperatura investigato. In particolare, la formulazione contenente il 40% di PHA presenta i valori di conducibilità più elevati, mentre la membrana con il 50% di PHA mostra valori leggermente inferiori, ma comunque superiori a quelli del campione pristine.

Il lieve decremento della conducibilità osservato per la formulazione contenente il 50% di PHA rispetto a quella contenente il 40% suggerisce che un ulteriore incremento del contenuto di biopolimero non comporti necessariamente un ulteriore miglioramento del trasporto ionico. Questo comportamento evidenzia quindi l'esistenza di una composizione ottimale del blend, identificata nella formulazione contenente il 40% di PHA, per la quale si ottiene il miglioramento più significativo della conducibilità ionica tra le composizioni investigate.

Particolarmente rilevante è il mantenimento di un'elevata conducibilità ionica a 50 °C, che supporta la possibilità di ridurre la temperatura operativa rispetto ai 70 °C comunemente utilizzati per i sistemi convenzionali a base di PEO e risulta coerente con la buona stabilità osservata nei test di plating/stripping condotti alla stessa temperatura.

Le differenze di conducibilità osservate tra le formulazioni saranno correlate, nella sezione successiva, alle transizioni termiche e alle modificazioni della mobilità segmentale investigate mediante DSC. [9]

4.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

L'analisi mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) è stata utilizzata per investigare il comportamento termico delle membrane elettrolitiche e valutare l'effetto dell'introduzione del PHA sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g) e sulla temperatura di fusione (T_m) della matrice polimerica. Le variazioni di questi parametri possono fornire indicazioni sulla mobilità delle catene polimeriche e sulle interazioni tra i componenti del blend. [27,28]

La Figura 16 confronta i termogrammi DSC della membrana pristine PEO/LiTFSI e della formulazione contenente il 40% di PHA. Entrambi i campioni mostrano una transizione endotermica associata alla fusione del PEO, localizzata intorno a 50 °C. L'introduzione del PHA non determina uno spostamento significativo della T_m, indicando che la temperatura di fusione dei domini cristallini del PEO rimane sostanzialmente invariata.

Nella regione delle basse temperature, l'introduzione del PHA determina invece variazioni della T_g, suggerendo un'influenza sulla mobilità segmentale della fase amorfa e la presenza di interazioni tra PEO e PHA. L'assenza di due transizioni vetrose nettamente separate può indicare una buona compatibilità tra i due polimeri, sebbene la sola DSC non sia sufficiente a dimostrare una completa miscibilità del sistema. Questa interpretazione può essere ulteriormente supportata dall'analisi FT-IR discussa nella sezione successiva.

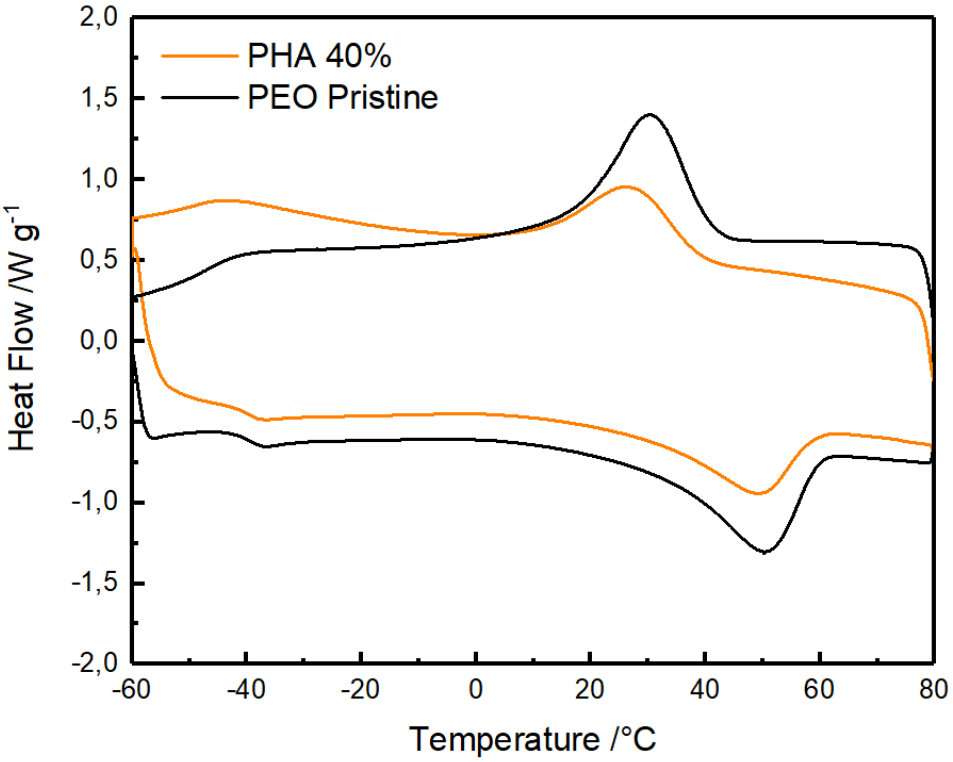


Figura 16 - *Curve DSC della membrana pristine e della membrana contenente il 40% di PHA.*

4.4 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

L'analisi FT-IR è stata effettuata al fine di investigare la struttura chimica delle membrane e valutare eventuali interazioni tra PEO, PHA e LiTFSI.

Come riportato in letteratura, il PEO presenta bande caratteristiche nell'intervallo 2960 e 2890 cm^{-1} , attribuite alle vibrazioni di stiramento dei gruppi metilenici (CH_2), e una banda intensa intorno a 1100 cm^{-1}, associata allo stiramento dei gruppi eterei C–O–C. Il PHA presenta invece una banda caratteristica del gruppo carbonilico (C=O) della funzione esterea, localizzata nell'intervallo 1720–1740 cm^{-1}.[30] [31]

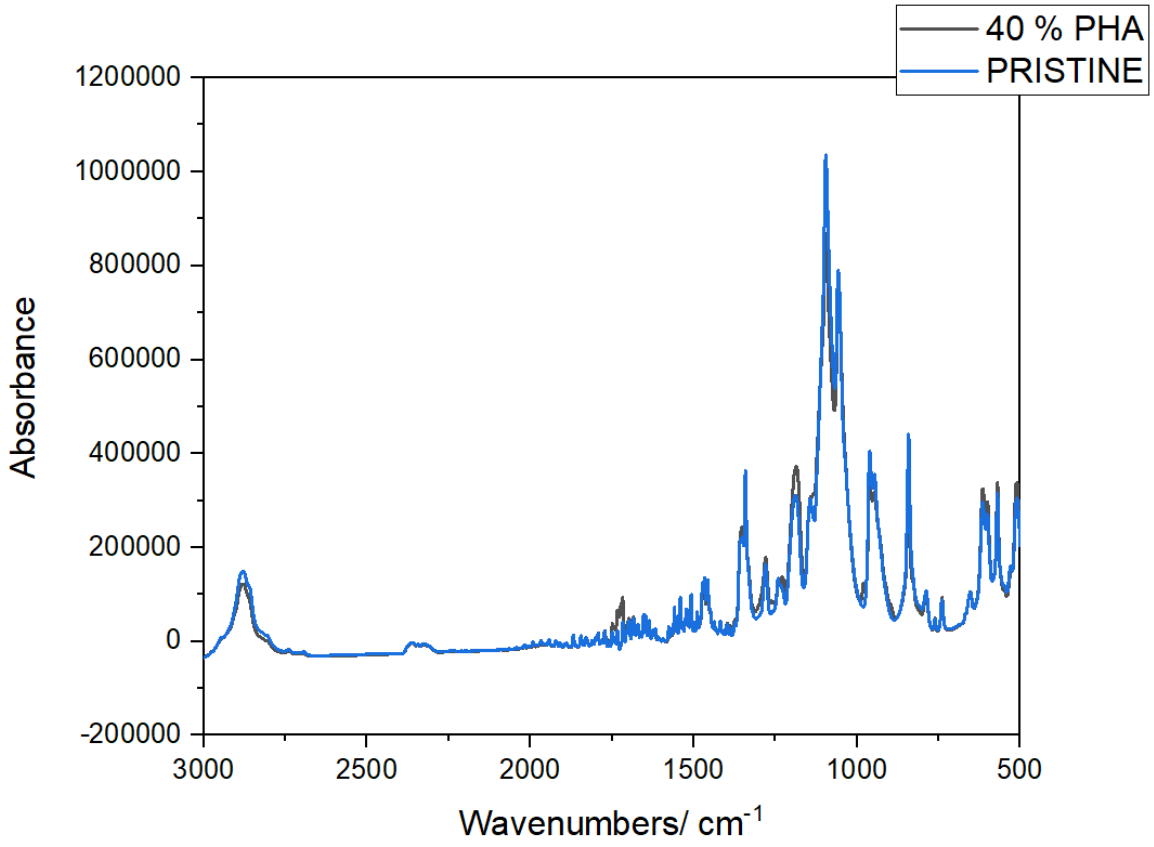


Figura 17 *- Spettri FT-IR della membrana pristine e della formulazione contenente il 40% di PHA.*

La Figura 17 riporta gli spettri FT-IR della membrana pristine, costituita da PEO e LiTFSI, e della formulazione contenente il 40% di PHA. I due spettri risultano complessivamente molto simili e non mostrano la comparsa di nuove bande chiaramente attribuibili alla formazione di nuove specie chimiche, indicando che l'introduzione del PHA non modifica sostanzialmente la natura chimica della matrice PEO/LiTFSI.

Le variazioni osservate nelle bande caratteristiche possono essere associate alla presenza del PHA e alle interazioni intermolecolari tra i componenti del blend. Nel complesso, i risultati FT-IR sono compatibili con la formazione di un blend fisico PEO/PHA e supportano le indicazioni di compatibilità tra i due polimeri emerse dall'analisi DSC.

4.5 Stabilità elettrochimica e numero di trasporto degli ioni litio

4.5.1 Stabilità elettrochimica

La voltammetria a scansione lineare (LSV) è una tecnica utilizzata per valutare il limite di stabilità ossidativa dell'elettrolita. Durante la scansione del potenziale, un incremento significativo della corrente anodica è associato all'insorgenza di processi faradici di ossidazione e consente di individuare il limite superiore della finestra di stabilità elettrochimica. [24]

La Figura 18a mostra il confronto tra le formulazioni pristine, 30% PHA e 40% PHA.

Per tutte le formulazioni, la corrente anodica rimane contenuta fino all'insorgenza dei processi di ossidazione, oltre i quali si osserva un rapido incremento della corrente. L'introduzione del PHA determina un aumento del limite apparente di stabilità ossidativa rispetto alla membrana pristine. In particolare, la membrana pristine presenta un potenziale di stabilità di circa 4,15 V vs. Li^+/Li, mentre la formulazione contenente il 40% di PHA raggiunge circa 4,60 V vs. Li^+/Li, evidenziando una maggiore resistenza ai processi di ossidazione.

Per approfondire e confermare il comportamento delle membrane ad alto potenziale, sono state eseguite prove di cronoamperometria, mantenendo la cella a potenziali costanti progressivamente crescenti per 1 ora a ciascun valore, da 3,9 V a 4,7 V vs. Li^+/Li (Figura 18b).

Fino a circa 4,5-4,6 V vs. Li^+/Li, le formulazioni mostrano valori di corrente relativamente bassi e stabili nel tempo. A potenziali superiori si osserva invece un marcato incremento della corrente, compatibile con l'insorgenza di processi di decomposizione ossidativa dell'elettrolita.

Anche in questo caso, la membrana contenente il 40% di PHA mostra il comportamento più stabile alle alte tensioni, in accordo con i risultati ottenuti mediante LSV.

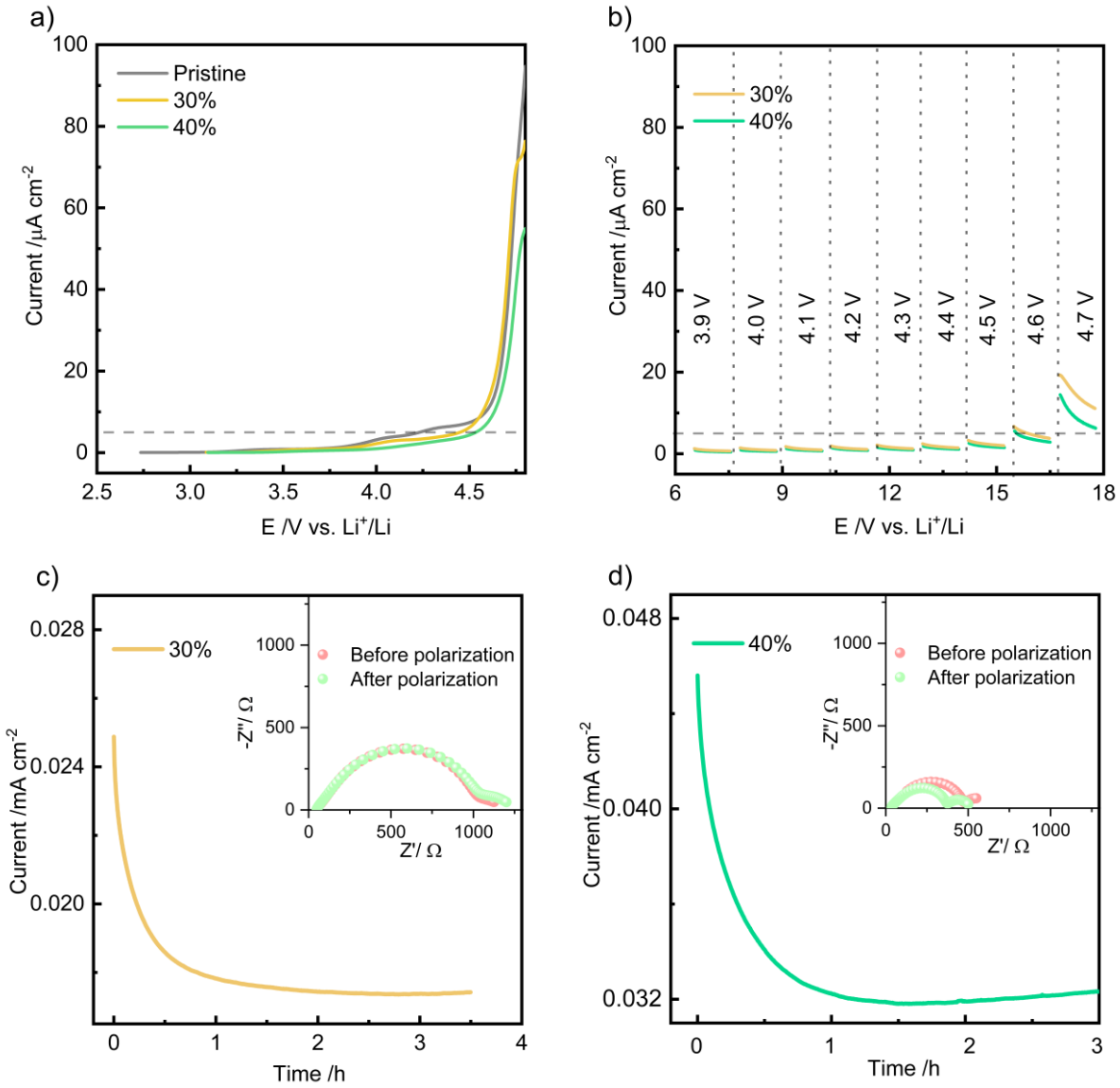


Figura 18 *- (a) Curve LSV delle membrane pristine, 30% PHA e 40% PHA. (b) Prove di cronoamperometria per la valutazione della stabilità ossidativa delle membrane. (c-d) Curve di polarizzazione e diagrammi di Nyquist utilizzati per la determinazione del numero di trasporto degli ioni litio delle membrane contenenti il 30% e il 40% di PHA.*

4.5.2 Numero di trasporto degli ioni litio

Il numero di trasporto degli ioni litio è stato determinato mediante il metodo di Bruce-Vincent-Evans, combinando misure di cronoamperometria e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). [21] Le Figure 18c e 18d riportano l'andamento della corrente durante la polarizzazione e i relativi diagrammi di Nyquist acquisiti prima e dopo la prova per le membrane contenenti il 30% e il 40% di PHA.

In entrambe le formulazioni si osserva una diminuzione della corrente iniziale fino al raggiungimento di un valore pressoché costante, corrispondente allo stato stazionario. Le misure di impedenza mostrano inoltre una variazione della resistenza della cella dopo la polarizzazione, tenuta in considerazione nel calcolo di t_{Li+} secondo il metodo di Bruce–Vincent–Evans.

***Tabella 2** - Numero di trasporto degli ioni litio (t_{Li+}) per le membrane contenenti il 30% e 40% di PHA*

SPE	t_{Li+}
Membrana 3 (30% PHA)	0,15
Membrana 4 (40% PHA)	0,34

I valori del numero di trasporto degli ioni litio ottenuti sono pari a 0,15 per la membrana contenente il 30% di PHA e 0,34 per quella contenente il 40% di PHA. Il valore più elevato osservato per la formulazione al 40% indica un maggiore contributo degli ioni Li^+ al trasporto complessivo di carica nell'elettrolita.

In generale, un elevato numero di trasporto degli ioni litio è considerato un parametro favorevole negli elettroliti polimerici, poiché può limitare lo sviluppo di gradienti di concentrazione e la conseguente polarizzazione durante il funzionamento della cella. [25] Il maggiore valore ottenuto per la membrana contenente il 40% di PHA è quindi coerente con le

migliori prestazioni elettrochimiche osservate per questa formulazione nei test di plating/stripping.

4.6 Prove galvanostatiche di carica e scarica

Sulla base dei risultati ottenuti dalle precedenti caratterizzazioni elettrochimiche, in particolare dai test di plating/stripping, la formulazione contenente il 40% di PHA è stata selezionata per le prove in configurazione di cella completa.

Per valutare il comportamento dell'elettrolita in una configurazione di cella completa, sono state assemblate celle Li|SPE|LFP, utilizzando un catodo commerciale a base di fosfato di litio ferro e litio ($LiFePO_4$, LFP). Il LFP è un materiale catodico caratterizzato da una struttura cristallina di tipo olivina, che consente l'intercalazione e la deintercalazione reversibili degli ioni di litio. Questo materiale presenta un potenziale operativo/plateau redox di circa 3,4 V rispetto a Li^+/Li, una capacità teorica di circa 170 mAh g^{-1}, oltre a un'elevata stabilità strutturale durante i processi di carica e scarica. [26]

Le prove galvanostatiche di carica e scarica sono state eseguite inizialmente a 70 °C, con l'obiettivo di valutare le prestazioni dell'elettrolita a differenti regimi di corrente.

La Figura 19a riporta l'andamento della capacità specifica e dell'efficienza coulombica durante il test di rate capability. La cella è stata inizialmente ciclata a C/20, per poi incrementare progressivamente il C-rate secondo la sequenza C/10, C/5, C/2, 1C e 2C. Successivamente, il regime di corrente è stato riportato a C/2, al fine di verificare il recupero delle prestazioni dopo il funzionamento ad alto C-rate.

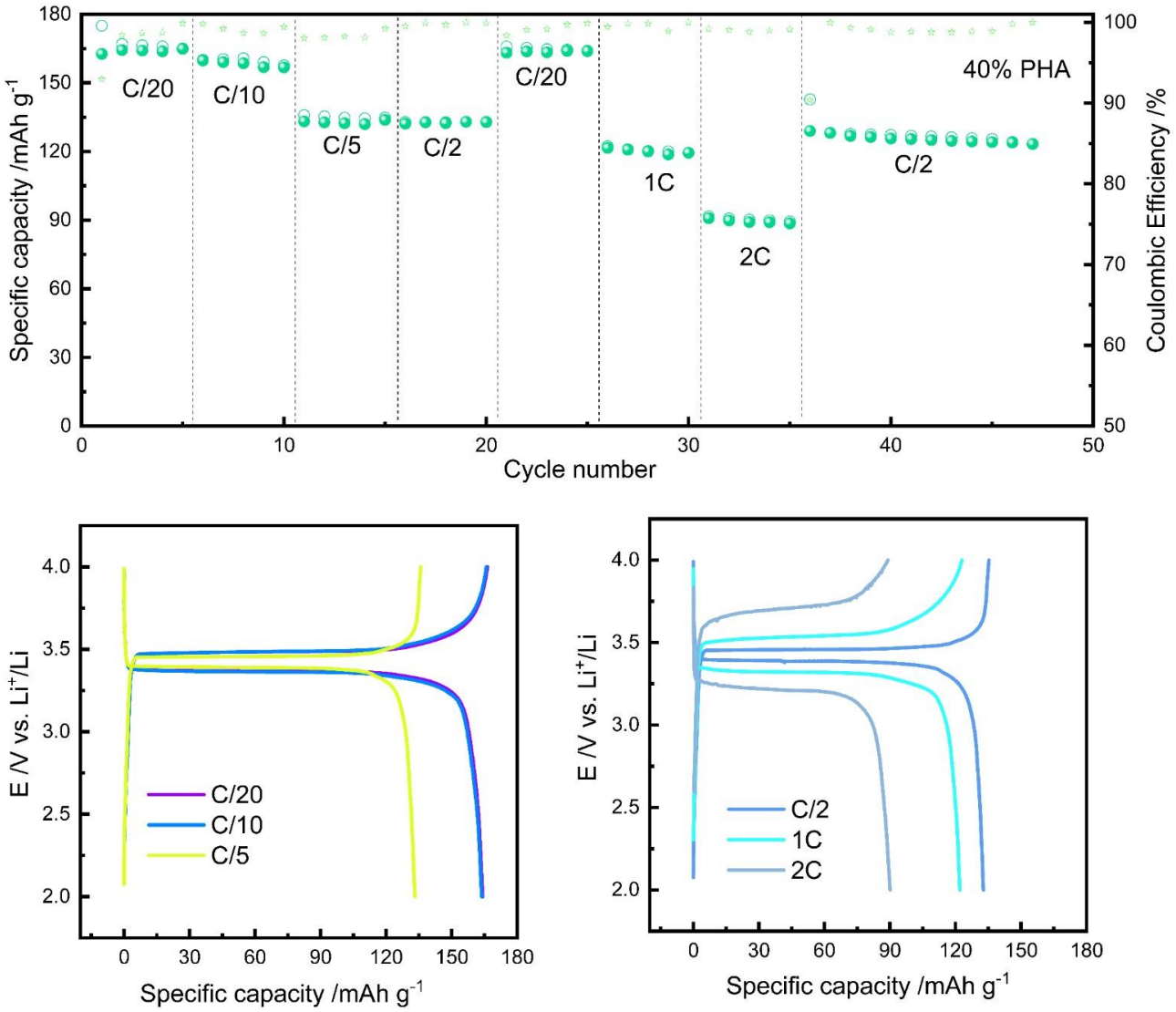


Figura 19 *- Caratterizzazione galvanostatica della cella Li|SPE|LFP a 70 °C: (a) capacità specifica ed efficienza coulombica durante il test di rate capability a differenti C-rate; (b-c) profili galvanostatici di carica e scarica ai diversi regimi di corrente.*

All'aumentare del C-rate si osserva una progressiva diminuzione della capacità specifica, passando da circa 165 mAh g^{-1} a C/20 fino a circa 90 mAh g^{-1} a 2C. Tale comportamento è atteso ed è attribuibile principalmente alle crescenti limitazioni cinetiche e alla maggiore polarizzazione della cella alle elevate densità di corrente, che limitano l'utilizzo completo del materiale attivo.

Quando il regime di corrente viene riportato a C/2, la capacità specifica recupera valori simili a quelli ottenuti precedentemente allo stesso C-rate, evidenziando un buon recupero delle prestazioni della cella anche dopo il funzionamento a C-rate elevati. Durante l'intero test, l'efficienza coulombica rimane prossima al 99%, indicando un'elevata reversibilità dei processi di carica e scarica.

Le Figure 19b e 19c riportano i profili galvanostatici di carica e scarica ai diversi C-rate. All'aumentare della corrente si osserva un progressivo incremento della polarizzazione della cella, evidenziato dall'aumento della distanza tra i plateau di carica e scarica e dalla riduzione della capacità specifica. Nonostante ciò, i profili mantengono un andamento regolare e ben definito anche ai regimi di corrente più elevati, confermando la capacità della membrana contenente il 40% di PHA di sostenere il funzionamento della cella anche a C-rate elevati.

Per valutare il comportamento della membrana selezionata anche a una temperatura inferiore, sono stati eseguiti test galvanostatici di carica e scarica su celle Li|SPE|LFP a 50 °C (Figura 20).

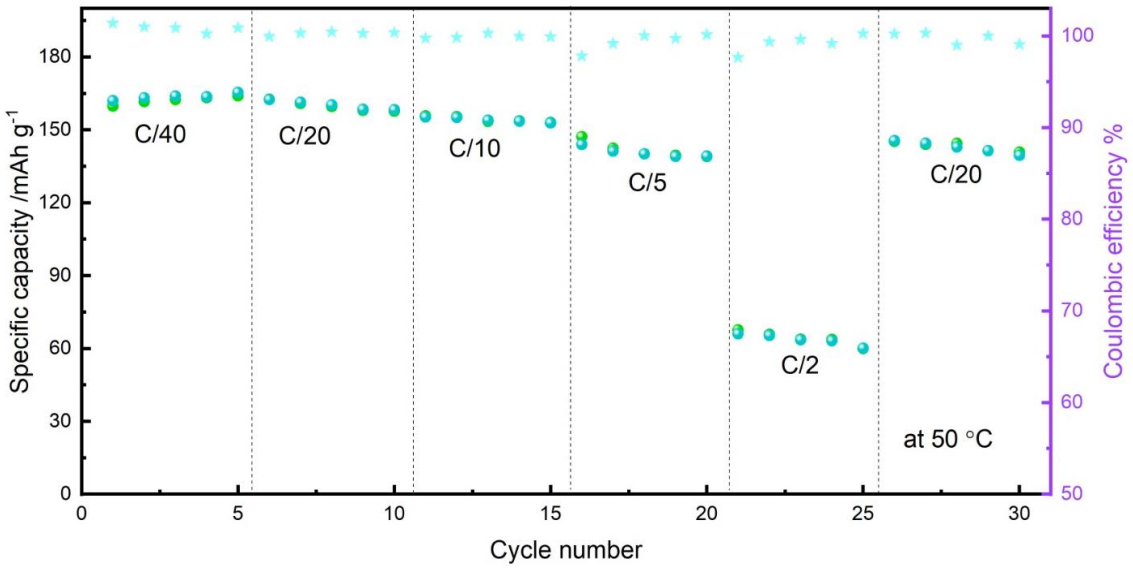


Figura 20 *- Caratterizzazione galvanostatica della cella Li|SPE|LFP a 50 °C durante il test di rate capability.*

La capacità specifica iniziale risulta pari a circa 160–165 mAh g^{-1} a C/40, valore prossimo alla capacità teorica del materiale catodico LFP. All'aumentare del C-rate si osserva una progressiva riduzione della capacità specifica, che raggiunge valori di circa 60–65 mAh g^{-1} a C/2. Quando il regime di corrente viene riportato a C/20, la capacità specifica recupera valori prossimi a 140–145 mAh g^{-1}, evidenziando un buon recupero delle prestazioni dopo la prova ad alta corrente e suggerendo che la riduzione della capacità osservata ai C-rate più elevati sia principalmente associata a limitazioni cinetiche. Durante l'intera prova, l'efficienza coulombica rimane prossima al 99.5%, indicando una buona reversibilità dei processi elettrochimici.

I risultati ottenuti a 50 °C sono particolarmente rilevanti poiché dimostrano che la formulazione contenente il 40% di PHA è in grado di sostenere il funzionamento di una cella completa Li|SPE|LFP anche a temperatura moderata. Questo risultato, insieme alla buona stabilità osservata nei test di plating/stripping a 50 °C, supporta la possibilità di ridurre la temperatura operativa rispetto ai 70 °C comunemente utilizzati per gli elettroliti polimerici convenzionali a base di PEO.

5. *Conclusioni*

Il presente lavoro di tesi sperimentale si è focalizzato sullo sviluppo e sulla caratterizzazione di elettroliti polimerici solidi a base di poli(etilene ossido) (PEO), poliidrossialcanoati (PHA) e LiTFSI, destinati all'impiego in batterie al litio metallico allo stato solido. L'obiettivo principale è stato quello di valutare l'introduzione di un biopolimero di origine rinnovabile e biodegradabile all'interno di una matrice elettrolitica a base di PEO, con lo scopo di ottenere materiali in grado di coniugare buone prestazioni elettrochimiche, compatibilità con il litio metallico e una maggiore sostenibilità. La strategia adottata si è basata sul blending PEO/PHA, consentendo di realizzare membrane elettrolitiche completamente solide e prive di componenti liquide.

Nel corso dell'attività sperimentale sono state preparate e caratterizzate diverse formulazioni, variando progressivamente il contenuto di PHA nella matrice polimerica dal 10 al 50% e mantenendo costante il rapporto molare EO:Li pari a 15:1. Tale approccio ha permesso di valutare l'influenza della quantità di biopolimero sulle proprietà strutturali, termiche ed elettrochimiche dell'elettrolita e di individuare la composizione in grado di offrire il miglior compromesso tra trasporto ionico e stabilità del sistema.

I test di plating/stripping hanno evidenziato un effetto positivo dell'introduzione del PHA sulla compatibilità dell'elettrolita con il litio metallico. Rispetto alla formulazione pristine, le membrane contenenti PHA hanno mostrato, in generale, una maggiore stabilità durante i processi di deposizione e dissoluzione del litio. Tra le diverse composizioni investigate, la formulazione contenente il 40% di PHA ha mostrato il comportamento più promettente, mantenendo una ciclazione stabile per circa 1600 ore e valori di polarizzazione relativamente contenuti. Le ulteriori prove condotte in condizioni operative più severe hanno confermato la

robustezza di tale formulazione, che ha mantenuto un comportamento regolare a capacità per area fino a 3,0 mAh cm^{-2} e a densità di corrente fino a 2,0 mA cm^{-2}, senza evidenziare fenomeni di instabilità o cortocircuito. Un risultato particolarmente rilevante è stato ottenuto a 50 °C, temperatura alla quale la membrana contenente il 40% di PHA ha mantenuto una ciclazione stabile per oltre 2000 h, senza evidenziare cortocircuiti. Tale comportamento supporta la possibilità di ridurre la temperatura operativa rispetto ai 70 °C comunemente impiegati per gli elettroliti convenzionali a base di PEO.

L'effetto benefico del PHA è emerso anche dalle misure di conducibilità ionica e dalla valutazione del numero di trasporto degli ioni litio. L'introduzione del biopolimero ha determinato un miglioramento della conducibilità rispetto alla membrana pristine, con le prestazioni migliori nuovamente associate alla formulazione contenente il 40% di PHA. Quest'ultima ha inoltre mostrato un numero di trasporto degli ioni litio superiore rispetto alla formulazione al 30%, con valori di t_{Li+} pari rispettivamente a 0,34 e 0,15, indicando un contributo più significativo degli ioni Li^+ al trasporto complessivo di carica. Al contrario, l'ulteriore incremento del contenuto di PHA fino al 50% non ha determinato un ulteriore miglioramento delle prestazioni. Tale comportamento evidenzia come l'efficacia del blending dipenda fortemente dalla composizione e come sia necessario individuare un opportuno equilibrio tra le diverse proprietà dell'elettrolita.

Le analisi di stabilità elettrochimica hanno ulteriormente confermato l'effetto positivo dell'introduzione del PHA. In particolare, la formulazione contenente il 40% ha mostrato una maggiore resistenza ai processi di ossidazione rispetto alla membrana pristine, con un limite apparente di stabilità ossidativa di circa 4,6 V vs Li^+/Li, rispetto a circa 4,15 V vs Li^+/Li per la membrana pristine. Le prove di cronoamperometria hanno confermato tale comportamento, evidenziando valori di corrente relativamente contenuti e stabili fino a circa 4,5–4,6 V vs Li^+/Li.

Le analisi termiche e spettroscopiche hanno inoltre fornito informazioni sull'effetto dell'introduzione del PHA nella matrice PEO/LiTFSI. L'analisi DSC ha mostrato una temperatura di fusione (T_m) della fase PEO sostanzialmente invariata, intorno a 50 °C, mentre le modificazioni osservate nella regione della transizione vetrosa (T_g) suggeriscono un'influenza del PHA sulla mobilità della fase amorfa e possibili interazioni tra i componenti del blend. Le analisi FT-IR hanno ulteriormente supportato la compatibilità tra i componenti della matrice, senza evidenziare la comparsa di nuove bande chiaramente attribuibili alla formazione di nuove specie chimiche.

Infine, la formulazione contenente il 40% di PHA è stata impiegata in celle complete Li|SPE|LFP, permettendo di verificarne il comportamento in una configurazione più rappresentativa di un dispositivo reale. Le prove galvanostatiche hanno mostrato buone capacità specifiche e un'elevata reversibilità dei processi di carica e scarica, con un'efficienza coulombica prossima al 99%. A 70 °C sono state ottenute capacità specifiche di circa 165 mAh g^{-1} a C/20 e circa 90 mAh g^{-1} a 2C. Risultati promettenti sono stati ottenuti anche a 50 °C, con una capacità iniziale di circa 160–165 mAh g^{-1} a C/40 e un recupero fino a circa 140–145 mAh g^{-1} a C/20 dopo il test a C-rate più elevati, confermando la capacità dell'elettrolita sviluppato di mantenere un comportamento elettrochimico soddisfacente anche riducendo la temperatura di esercizio.

Nel complesso, i risultati ottenuti dimostrano come l'introduzione del PHA all'interno di una matrice PEO/LiTFSI rappresenti una strategia promettente per lo sviluppo di elettroliti polimerici completamente solidi e a maggiore sostenibilità. In particolare, la formulazione contenente il 40% di PHA ha mostrato il miglior equilibrio tra conducibilità ionica, stabilità elettrochimica e compatibilità interfacciale con il litio metallico, evidenziando come sia

possibile incorporare una frazione significativa di materiale di origine rinnovabile senza compromettere le prestazioni dell'elettrolita e, nel caso della composizione ottimizzata, ottenere prestazioni superiori rispetto alla formulazione pristine. Particolarmente rilevante è la possibilità di mantenere buone prestazioni anche a 50 °C, contribuendo a ridurre la temperatura operativa richiesta dai sistemi convenzionali a base di PEO.

I risultati raggiunti costituiscono quindi una base promettente per il proseguimento dello studio dei sistemi PEO/PHA.

6. Bibliografia

1. Di Lecce D, Verrelli R, Hassoun J. Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations. *Green Chem*. 2017;19(15):3442-3467. doi:10.1039/C7GC01328K

2. Hasan MM, Haque R, Jahirul MI, et al. Advancing energy storage: The future trajectory of lithium-ion battery technologies. *Journal of Energy Storage*. 2025;120:116511. doi:10.1016/j.est.2025.116511

3. Zubi G, Dufo-López R, Carvalho M, Pasaoglu G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;89:292-308. doi:10.1016/j.rser.2018.03.002

4. Abu SM, Hannan MA, Hossain Lipu MS, et al. State of the art of lithium-ion battery material potentials: An analytical evaluations, issues and future research directions. *Journal of Cleaner Production*. 2023;394:136246. doi:10.1016/j.jclepro.2023.136246

5. Kim S, Park G, Lee SJ, et al. Lithium-Metal Batteries: From Fundamental Research to Industrialization. *Advanced Materials*. 2023;35(43):2206625. doi:10.1002/adma.202206625

6. Treptow RS. Lithium Batteries: A Practical Application of Chemical Principles. *J Chem Educ*. 2003;80(9):1015. doi:10.1021/ed080p1015

7. Ghazi ZA, Sun Z, Sun C, et al. Key Aspects of Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries. *Small*. 2019;15(32):1900687. doi:10.1002/smll.201900687

8. Rayung M, Aung MM, Azhar SC, et al. Bio-Based Polymer Electrolytes for Electrochemical Devices: Insight into the Ionic Conductivity Performance. *Materials*. 2020;13(4):838. doi:10.3390/ma13040838

9. Song Y, Su M, Xiang H, et al. PEO-Based Solid-State Polymer Electrolytes for Wide-Temperature Solid-State Lithium Metal Batteries. *Small*. 2025;21(3):2408045. doi:10.1002/smll.202408045

10. Xia S, Wu X, Zhang Z, Cui Y, Liu W. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Chem*. 2019;5(4):753-785. doi:10.1016/j.chempr.2018.11.013

11. Guo B, Fu Y, Wang J, et al. Strategies and characterization methods for achieving high performance PEO-based solid-state lithium-ion batteries. *Chem Commun*. 2022;58(59):8182-8193. doi:10.1039/D2CC02306G

12. Jiang Y, Yan X, Ma Z, et al. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries. *Polymers*. 2018;10(11):1237. doi:10.3390/polym10111237

13. Balducci L, Darjazi H, Piovano A, Elia GA, Gerbaldi C. On the role of UV crosslinking to enhance moderate-temperature operation of truly solid-state Li-metal batteries based on recycled-PVB-modified polyether electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2026;662:238704. doi:10.1016/j.jpowsour.2025.238704

14. Lizundia E, Kundu D. Advances in Natural Biopolymer-Based Electrolytes and Separators for Battery Applications. *Adv Funct Materials*. 2021;31(3):2005646. doi:10.1002/adfm.202005646

15. Paulsingh PI, Michael MS. Review of biopolymer electrolytes for sustainable Na-based energy storage systems. *J Appl Electrochem*. 2025;55(9):2291-2313. doi:10.1007/s10800-025-02322-0

16. Gopinath G, Ayyasamy S, Shanmugaraj P, Swaminathan R, Subbiah K, Kandasamy S. Effects of biopolymers in energy storage applications: A state-of-the-art review. *Journal of Energy Storage*. 2023;70:108065. doi:10.1016/j.est.2023.108065

17. Dall'Asta V, Berbenni V, Mustarelli P, Ravelli D, Samorì C, Quartarone E. A biomass-derived polyhydroxyalkanoate biopolymer as safe and environmental-friendly skeleton in highly efficient gel electrolytes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*. 2017;247:63-70. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.005

18. Dalton B, Bhagabati P, De Micco J, Padamati RB, O'Connor K. A Review on Biological Synthesis of the Biodegradable Polymers Polyhydroxyalkanoates and the Development of Multiple Applications. *Catalysts*. 2022;12(3):319. doi:10.3390/catal12030319

19. Dewan A, M SK. Optimizing Lithium-Ion Battery Performance in Electric Vehicles: A Comprehensive Analysis of Temperature, Humidity, and Moisture Effects. In: *2024 IEEE 9th International Conference for Convergence in Technology (I2CT)*. IEEE; 2024:1-5. doi:10.1109/I2CT61223.2024.10544144

20. Yusuf SNF, Yusof SZ, Kufian MZ, Teo LP. Preparation and electrical characterization of polymer electrolytes: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2019;17:446-458. doi:10.1016/j.matpr.2019.06.475

21. Lin LY, Chen CC. Accurate characterization of transference numbers in electrolyte systems. *Journal of Power Sources*. 2024;603:234236. doi:10.1016/j.jpowsour.2024.234236

22. Su X, Xu XP, Ji ZQ, Wu J, Ma F, Fan LZ. Polyethylene Oxide-Based Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries: Current Progress, Low-Temperature and High-Voltage Limitations, and Prospects. *Electrochem Energy Rev*. 2024;7(1):2. doi:10.1007/s41918-023-00204-7

23. Li Z, Fu J, Zhou X, et al. Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes. *Advanced Science*. 2023;10(10):2201718. doi:10.1002/advs.202201718

24. Méry A, Rousselot S, Lepage D, Dollé M. A Critical Review for an Accurate Electrochemical Stability Window Measurement of Solid Polymer and Composite Electrolytes. *Materials*. 2021;14(14):3840. doi:10.3390/ma14143840

25. Zhao Y, Wang L, Zhou Y, et al. Solid Polymer Electrolytes with High Conductivity and Transference Number of Li Ions for Li-Based Rechargeable Batteries. *Advanced Science*. 2021;8(7):2003675. doi:10.1002/advs.202003675

26. Malik R, Abdellahi A, Ceder G. A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in $LiFePO_4$ Electrodes. *J Electrochem Soc*. 2013;160(5):A3179-A3197. doi:10.1149/2.029305jes

27. Zhang D, Meng X, Hou W, et al. Solid polymer electrolytes: Ion conduction mechanisms and enhancement strategies. *Nano Research Energy*. 2023;2:e9120050. doi:10.26599/NRE.2023.9120050

28. Gastaldi M, Gambino F, Darjazi H, et al. Dry extrusion of poly(ethylene oxide)-polycarbonate all-solid-state electrolytes for Li-metal batteries: effect of UV-crosslinking on the electrochemical performance. *Materials Today Energy*. 2025;52:101947. doi:10.1016/j.mtener.2025.101947

29. K. Money B, Hariharan K, Swenson J. Relation between structural and conductivity relaxation in PEO and PEO based electrolytes. *Solid State Ionics*. 2014;262:785-789. doi:10.1016/j.ssi.2013.09.033

30. Pucić I, Jurkin T. FTIR assessment of poly(ethylene oxide) irradiated in solid state, melt and aqeuous solution. *Radiation Physics and Chemistry*. 2012;81(9):1426-1429. doi:10.1016/j.radphyschem.2011.12.005

31. Sola PV, Montenegro JF, Moreira SI, et al. PHB in cyanobacteria: analyzing production through images processing and FT-IR techniques. *New Biotechnology*. 2025;89:119-129. doi:10.1016/j.nbt.2025.07.003

32. MBRAUN [online]. Disponibile in: www.mbraun.com

33. EL-CELL electrochemical test equipment [online]. Disponibile su: https://www.el-cell.com/.

34. CANRD top one-stop provider for new energy research [online].Disponibile su: https://www.canrud.com