POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

# Elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li-aria

**Relatori**
Prof. Marco Sangermano
Prof.ssa Julia Ginette Nicole Amici

**Candidato**
Mattia Longo

Ottobre 2022

# Indice

Introduzione

1. Batterie al Li
2. Batterie Li-aria
   - 2.1. Storia delle batterie Li-aria
   - 2.2. Elettrodi per batterie Li-aria
     - 2.2.1. Catodi
     - 2.2.2. Anodi
3. Elettroliti per batterie Li-aria
   - 3.1. Elettroliti acquosi
   - 3.2. Elettroliti non acquosi
   - 3.3. Liquidi ionici
   - 3.4. Elettroliti allo stato solido
     - 3.4.1. Elettroliti allo stato solido ceramici
     - 3.4.2. Elettroliti allo stato solido polimerici
4. Materiali e metodi
   - 4.1. Materiali
     - 4.1.1. Reagenti
     - 4.1.2. Altri materiali
     - 4.1.3. Metacrilazione gelatina
     - 4.1.4. Preparazione elettrolita gel
   - 4.2. Strumentazione
     - 4.2.1. Fotoreometro
     - 4.2.2. Analisi termogravimetrica (TGA)
     - 4.2.3. Dinamometro
     - 4.2.4. Glove box
     - 4.2.5. Essiccatore sotto vuoto
     - 4.2.6. Lampada UV
     - 4.2.7. Camera climatica
     - 4.2.8. Ciclatori e potenziostati
   - 4.3. Caratterizzazioni chimico-fisiche
     - 4.3.1. Spettroscopia FTIR
     - 4.3.2. Diffrattometria a raggi X (XRD)
     - 4.3.3. Analisi termogravimetrica (TGA)
     - 4.3.4. Prove meccaniche
     - 4.3.5. Fotoreometria
   - 4.4. Caratterizzazioni elettrochimiche
     - 4.4.1. Assemblaggio celle
     - 4.4.2. Stabilità interfacciale
     - 4.4.3. Linear sweep voltammetry (LSV)
     - 4.4.4. Conducibilità
     - 4.4.5. Li Plating e Stripping
     - 4.4.6. Full Discharge
     - 4.4.7. Ciclazione galvanostatica

5. Risultati
    5.1. Caratterizzazioni chimico-fisiche
        5.1.1. Spettroscopia FTIR
        5.1.2. Analisi termogravimetrica (TGA)
        5.1.3. Prove meccaniche
        5.1.4. Fotoreometria
    5.2. Caratterizzazioni elettrochimiche
        5.2.1. Stabilità interfacciale
        5.2.2. Linear sweep voltammetry (LSV)
        5.2.3. Conducibilità
        5.2.4. Li Plating e Stripping
        5.2.5. Full Discharge
        5.2.6. Diffrattometria a raggi X (XRD)
        5.2.7. Ciclazione galvanostatica
6. Conclusioni
7. Liste
    7.1. Lista simboli
    7.2. Lista sigle
    7.3. Lista figure
    7.4. Lista tabelle
8. Bibliografia
9. Ringraziamenti

# Introduzione

Una tra le più grandi sfide che la specie umana si trova ad affrontare in tempi recenti è quella dei cambiamenti climatici. Infatti l'utilizzo eccessivo di fonti fossili per la produzione energetica ha portato nel tempo ad impatti ambientali ed ecologici tremendi, causati dall'emissione di elevate quantità di $CO_2$, gas serra nell'atmosfera e altri inquinanti nell'ambiente [1]. Il riscaldamento globale è la conseguenza più disastrosa di questa politica. La stima della International Energy Agency è di un aumento delle temperature medie mondiali pari a 2.1-2.6 °C raggiunti nel 2100, anche mettendo in atto le politiche climatiche e ambientali promosse dai governi del mondo [2]. La necessità allora di spostare la produzione energetica su fonti rinnovabili quali il fotovoltaico, l'eolico e l'idroelettrico è appoggiata in eguale misura da esperti e grande pubblico. Questo fatto, unito anche all'incremento costante del fabbisogno energetico mondiale, pari nel 2021 a 595.15 *exajoule* e maggiore del consumo nel 2020 di 31 *exajoule,* ha portato ad un interesse molto spiccato da parte dei governi all'ottimizzazione dei processi di produzione energetica da fonti rinnovabili [3]. Alcune ottimistiche stime prodotte prevedono un consumo energetico nel 2050 pari a poco meno di 550 *exajoule* dei quali due terzi saranno prodotti da fonti rinnovabili [4].

L'aumento di rilevanza della quota energetica prodotta da fonti rinnovabili però presenta alcune criticità dovute principalmente alla loro natura aleatoria e alla difficoltà nello stoccaggio. Ancora oggi, come nell'immediato futuro, l'utilizzo di fonti fossili per la produzione energetica è necessario a causa dell'elevata densità energetica e della loro pronta disponibilità. Pertanto, particolare attenzione è posta al problema dell'*energy storage* e lo sviluppo di dispositivi atti allo stoccaggio di energia prodotta da fonti rinnovabili è fortemente incoraggiato.

Le batterie commercialmente disponibili al momento si basano in gran parte sulla tecnologia Li-ione, la quale presenta delle limitazioni intrinseche che la rendono incompatibile con i requisiti richiesti ai sistemi di stoccaggio energetico del futuro. Primo su tutti le batterie Li-ione presentano una densità energetica teorica pari a 350-400 Wh/kg (è stato predetto che la densità energetica reale di queste batterie raggiungerà un limite asintotico a 250 Wh/kg [5]) che, se anche fosse raggiunta dalle batterie commerciali, sarebbe in ogni caso insufficiente a soddisfare i requisiti richiesti da applicazioni nell'ambito delle *smart grid* o di veicoli elettrici [6].

Lo sviluppo di nuovi sistemi elettrochimici è pertanto necessario. Uno tra i nuovi sistemi studiati consiste nelle batterie Li-aria o Li-$O_2$. Queste batterie si basano su un anodo in litio metallico e un catodo che sfrutta la diffusione dell'ossigeno e presentano dei valori di capacità estremamente elevati pari a 1600 mAh/g e una densità energetica teorica pari a 11148 Wh/kg (per paragone il gasolio presenta una densità energetica pari a circa 12800 Wh/kg) [5,6].

Queste batterie, d'altra parte, presentano numerose criticità che a oggi ne rendono la diffusione commerciale non applicabile. Pertanto, nuovi materiali e ulteriori studi che ne chiariscano i meccanismi elettrochimici di base sono necessari.

# 1. **Batterie al Li**

Le batterie al Li sono una classe di dispositivi che sfruttano il trasporto e le reazioni elettrochimiche di ioni $Li^+$ al fine di stoccare energia elettrica. Il litio è il primo metallo alcalino nonché terzo elemento della tavola periodica e per questo presenta delle caratteristiche estremamente interessanti ai fini della produzione di sistemi elettrochimici come, ad esempio, il suo potenziale di riduzione pari a -3.04 V *vs* SHE (*standard hydrogen electrode*) [7]. L'elevato potenziale di riduzione, le ridotte dimensioni del suo ione e la sua monovalenza risultano in elevati valori di capacità gravimetrica e volumetrica (Fig. 1.1) ma anche nella facilità di diffusione attraverso interfacce a causa del limitato effetto della solvatazione [8].

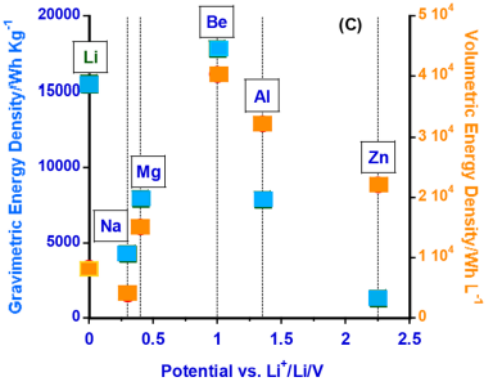


*Figura 1.1. Valori di densità energetica gravimetrica e volumetrica per alcuni metalli. Modificata da [8]*

Le batterie che sfruttano la presenza di litio per le reazioni elettrochimiche possono essere divise in due classi in base al meccanismo fondamentale di funzionamento. La prima classe indagata è quella delle batterie ad intercalazione. Il principio di funzionamento di questi sistemi elettrochimici prevede il trasporto di ioni $Li^+$ attraverso l'elettrolita e l'inserimento, o intercalazione, dello ione all'interno di determinate posizioni in un elettrodo solido. Lo ione $Li^+$ può pertanto intercalarsi e successivamente essere rimosso dall'elettrodo reversibilmente e idealmente senza modificarne la struttura chimica [9]. Il meccanismo di funzionamento di queste batterie è riportato in Fig. 1.2. I cosiddetti elettrodi ad intercalazione sono delle specie chimiche (ossidi misti, spinelli, fosfoolivine…) che presentano delle porzioni di spazio libero

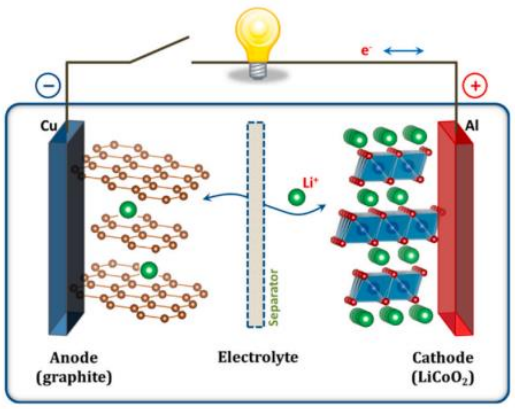


*Figura 1.2. Rappresentazione schematica del funzionamento di una batteria Li ione. Fonte [10]*

(*free volume*) nella loro struttura tridimensionale. Questi composti possono accogliere pertanto gli ioni $Li^+$ nella loro struttura senza necessità di reazioni chimiche irreversibili.

Gli ossidi di metalli di transizione sono comunemente utilizzati come materiali per elettrodi ad intercalazione a causa della loro capacità di variare il loro stato di ossidazione per bilanciare la variazione di carica in seguito all'intercalazione o all'estrazione di $Li^+$.

Affinché un materiale possa essere impiegato come elettrodo ad intercalazione deve soddisfare requisiti quali [11]

- L'intercalazione e l'estrazione di ioni litio deve essere reversibile
- La reazione tra il materiale e gli ioni litio deve produrre una grande quantità di energia libera per ottenere un alto potenziale di cella
- Il materiale deve essere un buon conduttore elettronico per avere il facile trasporto degli elettroni
- Il catodo deve permettere l'intercalazione del maggior numero di ioni $Li^+$ con minime variazioni strutturali
- La diffusività degli ioni litio deve essere elevata per garantire un'elevata densità di potenza
- Deve essere economico e la sua produzione non deve essere troppo impattante a livello ambientale

Storicamente il primo elettrodo ad intercalazione della storia è stato prodotto da Whittingham nel 1973 ed aveva struttura chimica $TiS_2$ [7]. La batteria prodotta da Whittingham e composta dal catodo in $TiS_2$ e l'anodo in Li metallico presentava un potenziale pari a 2.5 V. Per aumentare il potenziale di cella è stato necessario passare dallo studio dei solfuri agli ossidi che permettono, per lo stesso metallo di transizione considerato, una maggiore produzione di energia libera durante la reazione $xLi + MO_n \rightarrow Li_xMO_n$ dove M è un metallo di transizione. Gli ossidi sviluppati presentano una distribuzione periodica di ottaedri di formula $MO_6$ e $LiO_6$ impilati in modo alternato e gli ioni $Li^+$ saranno intercalati nello spazio vuoto presente tra i *layer* di ottaedri $MO_6$ (Fig. 1.3)

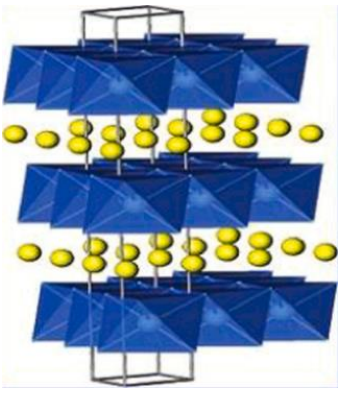

*Figura 1.3. Rappresentazione della struttura di un ossido a strati. Fonte [12]*

Attraverso lo studio di nuovi materiali catodici è stato possibile lo sviluppo nel 1979 del $LiCoO_2$ da parte di Goodenough [13]. Questo materiale rappresenta ancora oggi il catodo ad

intercalazione più utilizzato grazie all'elevata reversibilità delle reazioni di intercalazione e rimozione dello ione $Li^+$ oltre che per l'elevato potenziale d'intercalazione (fino a più di 4 V *vs* $Li^+/Li$). La batteria assemblata da Goodenough e composta da un catodo in $LiCoO_2$ e da un anodo ancora in Li metallico presenta un potenziale di cella elevato pari a 4 V. Altri catodi ad intercalazione sono stati sviluppati successivamente per mitigare le criticità proprie del $LiCoO_2$, prima su tutte la scarsità e l'elevato costo del cobalto ma anche l'instabilità in condizioni di *overcharging* che porta in alcune condizioni (ovvero quando viene estratto dalla struttura più del 50 % degli ioni $Li^+$ presenti) all'ossidazione degli $O^{2-}$superficiali a $O_2^{2-}$ con conseguente produzione di ossigeno in fase gas (processo di *thermal runaway*). Oltre ad evidenti problemi di sicurezza, la presenza di questa limitazione nell'estrazione di ioni $Li^+$ causa un crollo della capacità misurata (si passa da 274 mAh/g a circa 140 mAh/g). Un altro ossido con struttura a *layers* e con delle caratteristiche promettenti è il $LiNiO_2$. Questo ossido è stato sintetizzato per sostituire il $LiCoO_2$ in quanto presenta una capacità teorica pari a 275 mAh/g e un potenziale di lavoro maggiore di 3.7 V *vs* $Li^+/Li$ ma anche una maggiore capacità reversibile, un costo e una tossicità minore e una capacità reale ottenuta maggiore grazie alla possibilità di estrarre teoricamente tutti gli ioni $Li^+$ dalla struttura. È però estremamente difficile sintetizzare del $LiNiO_2$ stechiometrico in quanto lo scambio tra $Li^+$ e $Ni^{2+}$ è estremamente favorito a causa dei raggi atomici simili. Questo porta ad ottenere una struttura disordinata che causa il crollo delle caratteristiche dell'elettrodo, in particolare della capacità e della *rate capability* [14]. Inoltre, il $LiNiO_2$ presenta una scarsa stabilità termica e una riduzione spiccata di capacità in esercizio. Anche l'ossido di formula $LiMnO_2$ è stato considerato come catodo ad intercalazione a causa del suo basso costo e ridotto impatto ambientale. Questa struttura permette l'intercalazione del $Li^+$ e presenta, sotto i 4.3 V, una capacità iniziale pari a 270 mAh/g [15]. Anche il $LiMnO_2$ presenta però delle limitazioni in quanto a contatto con l'elettrolita si osserva la dissoluzione del manganese (causata da reazioni redox interne che causano la disproporzione del $Mn^{3+}$ in $Mn^{2+}$ e $Mn^{4+}$ dove il $Mn^{2+}$ successivamente diffonde nello strato di Li ed è disciolto nell'elettrolita) con conseguente crollo delle caratteristiche dell'elettrodo [16]. Inoltre, durante la carica la struttura $LiMnO_2$ è in parte convertita nello spinello di formula $LiMn_2O_4$ causando un ulteriore diminuzione delle caratteristiche elettrochimiche del catodo. Allo scopo di ottenere un catodo con struttura a *layers* che presenti delle buone caratteristiche elettrochimiche accoppiate ad una elevata stabilità termica sono stati indagati sistemi binari o ternari tra i tre ossidi $LiMnO_2$, $LiCoO_2$ e $LiNiO_2$. Nei sistemi binari a base $LiCoO_2$ o $LiNiO_2$ gli ioni $Ni^{3+}$ e $Co^{3+}$ presenti nei *layers* $MO_6$ non diffondono verso gli strati occupati dagli $Li^+$ mentre gli ioni $Mn^{4+}$ garantiscono un'elevata stabilità termica sopprimendo le reazioni esotermiche [10]. Attraverso la produzione di ossidi misti binari o ternari (tra ossidi dei metalli Ni, Co, Mn, Al…) è stato possibile assemblare celle che presentano una finestra di potenziale di lavoro tra 2.6 V e 4.7 V con delle capacità reali fino anche a 200 mAh/g [17,18] riportate in Fig. 1.4

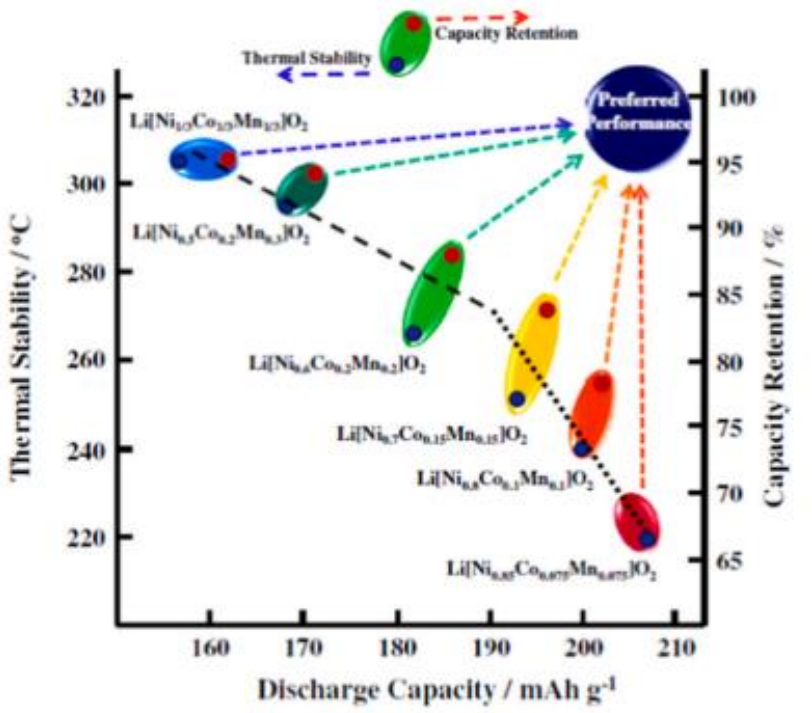


*Figura 1.4. Relazioni tra la stabilità termica (blu), la ritenzione della capacità (rosso) e la capacità durante la scarica (nero). Fonte [19]*

Altri candidati per materiali catodici di batterie ad intercalazione Li-ione sono gli ossidi polianionici del tipo $Li_xFe_2(XO_4)_3$ con X = S, Mo, W. Questi catodi presentano una stabilità termica maggiore rispetto agli ossidi misti, dovuta all'effetto induttivo dei polianioni rispetto allo ione metallico, e un costo minore ma anche bassi valori di densità e una conducibilità elettronica scarsa [20]. Le fosfoolivine sono un'altra classe di composti utilizzati come catodi ad inserzione. Il capostipite di questa classe è il $LiFePO_4$ che presenta una struttura consistente in tetraedri di struttura $PO_4$ e ottaedri di $FeO_6$ (Fig. 1.5). Gli ioni $Li^+$ sono intercalati in dei canali liberi e pertanto queste strutture presentano conducibilità ionica solo nella direzione specifica [0-1-0].

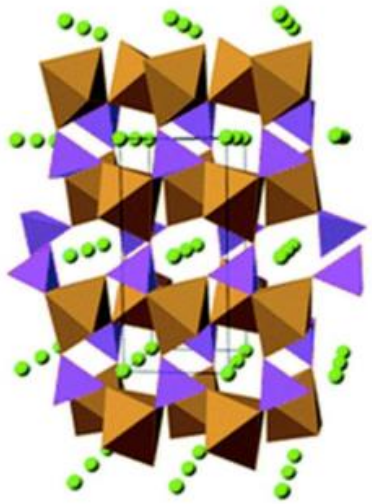

*Figura 1.5. Rappresentazione della struttura di una fosfoolivina. Fonte [61_13]*

Questi catodi permettono l'ottenimento di elevate densità energetiche e di potenza ed inoltre sono molto stabili ma presentano scarsi valori di conducibilità elettronica e ionica. Ottimizzazioni di questa struttura hanno avuto lo scopo di aumentare la conducibilità del composto attraverso sostituzione del ferro con altri metalli di transizione o attraverso la nucleazione in fase di sintesi di cristalliti di carbonio direzionati preferenzialmente lungo [0-1-0] [21]. Un'altra soluzione è la sintesi di $LiFePO_4$ in forma di particelle nanometriche rivestite di uno strato carbonioso per aumentare la conducibilità elettronica. Le fosfoolivine di litio sono presenti (sia nella forma litiata sia delitiata) come minerali sulla crosta terrestre e pertanto dimostrano eccellente stabilità termodinamica e a contatto con gli elettroliti.

Gli spinelli sono un'altra classe di materiali che è stata testata e caratterizzata come catodo ad intercalazione. Lo spinello di manganese di struttura $LiMn_2O_4$ (Fig. 1.6) presenta una struttura ottaedrica di $MnO_6$ che permette l'intercalazione di ioni $Li^+$ nelle lacune tetraedriche.

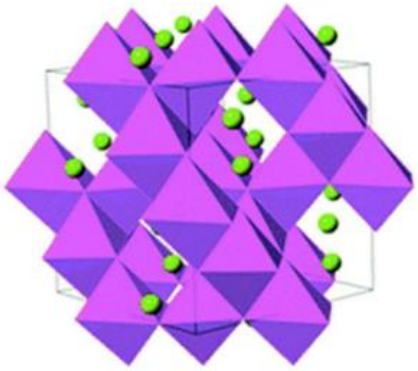

*Figura 1.6. Rappresentazione della struttura di uno spinello. Fonte [22]*

Questa classe di materiali catodici presenta un'elevata ecosostenibilità, un basso costo e buone caratteristiche elettrochimiche; diverse criticità sono invece legate alla scarsa stabilità ai cicli

di carica/scarica. Inoltre, la presenza dello ione $Mn^{3+}$ è associata alla reazione di disproporzione a contatto con soluzioni acide (tracce di acqua nell'elettrolita possono generare HF che favorisce la disporoporzione) $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$ e conseguentemente lo spinello delitiato può reagire con l'elettrolita e decomporlo all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Lo spinello $LiMn_2O_4$ presenta un potenziale di 4 V *vs* $Li^+/Li$ anche se con una capacità pari a 80-120 mAh/g [23] che insieme alle varie criticità ne rende l'applicazione sfavorita. Altre formulazioni sempre con struttura tipo spinello sono state ottimizzate attraverso la sostituzione di Mn con altri metalli di transizione (Ni, Co, Fe). La struttura $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ presenta un potenziale di 4.7 V *vs* $Li^+/Li$ associato ad una capacità maggiore e pari a 135 mAh/g e ad una densità energetica di 650 Wh/kg. Anche questo materiale però subisce una degradazione della capacità in esercizio molto rapida e causa la decomposizione degli elettroliti tipicamente impiegati nelle batterie a Li ione [24].

Le proprietà elettrochimiche delle strutture elencate sono riportate in Tabella 1.1.

**Tabella 1.1.** Proprietà elettrochimiche di catodi per batterie al litio

| Tipo di struttura | Formula | Potenziale di scarica (V *vs* $Li^+/Li$) | Capacità specifica teorica (mAh/g) |
|---|---|---|---|
| Ossido a strati | $LiCoO_2$ | 3.9 | 274 |
| Ossido a strati | $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ | 3.8 | 280 |
| Ossido a strati | $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ | 3.8 | 275 |
| Fosfoolivina | $LiFePO_4$ | 3.5 | 170 |
| Spinello | $LiMn_2O_4$ | 4 | 148 |

Nel caso degli anodi impiegati nella realizzazione di batterie al litio storicamente il primo materiale utilizzato è stato il litio metallico. L'utilizzo di questo materiale come anodo permette la deposizione e la dissoluzione di ioni $Li^+$ direttamente sul collettore di corrente o sullo stesso litio metallico, contrariamente al funzionamento di elettrodi ad intercalazione. Il litio metallico presenta un potenziale di riduzione di -3.04 V *vs* SHE ed una elevatissima capacità specifica pari a 3860 mAh/g [25] ma presenta anche numerose criticità. La principale limitazione di questo elettrodo è la tendenza alla formazione di dendriti che se di dimensioni elevate possono portare al cortocircuito della cella e a forti problemi di sicurezza. La crescita dendritica e il conseguente distacco dalla superficie dell'elettrodo causa anche la produzione di *dead lithium* ovvero di porzioni di litio metallico non più elettricamente connesse al circuito della cella, ma anche l'esposizione di litio metallico fresco, ovvero sul quale non si erano ancora depositati i prodotti generati dalla degradazione dell'elettrolita. Entrambi questi due fenomeni causano durante l'esercizio una diminuzione costante della capacità dovuta al deperimento del litio "utilizzabile" dalla cella. Nello studio per l'ottimizzazione delle batterie a litio ione commerciali, pertanto, il litio non è più considerato applicabile anche se è ancora possibile il suo utilizzo in celle che presentano dei meccanismi di soppressione della crescita di dendriti (rivestimenti superficiali protettivi, elettroliti solidi o gel…) [26].

Il materiale che ha avuto più successo nella produzione di celle commerciali è la grafite. La struttura della grafite consiste in piani grafenici a simmetria esagonale legati da deboli legami Van Der Waals e separati da piani vuoti dove gli ioni $Li^+$ possono essere intercalati. Questo è dovuto alla elevata distanza tra i piani (0.335 nm) che permette l'intercalazione senza modifiche

eccessive della struttura [27]. I piani della grafite sono impilati seguendo una geometria ABAB ma a seguito dell'intercalazione degli ioni $Li^+$ si avrà la variazione dell'ordine di impilamento a AAAA. Durante l'intercalazione di $Li^+$ la struttura grafitica è convertita in una serie discreta di $Li_xC_6$ ovvero uno ione litio è intercalato da 6 atomi di carbonio, ciò corrisponde ad una capacità teorica pari a 372 mAh/g e ad un'espansione volumetrica dell'elettrodo pari a circa il 10 % [27,28]. L'intercalazione di ioni $Li^+$ solvatati, ovvero circondati di molecole dell'elettrolita, all'interno dei piani vuoti della struttura grafitica può causare la delaminazione della grafite con conseguente crollo delle proprietà elettrochimiche. A bassi potenziali (<1 V vs $Li^+$/Li) però il contatto tra gli ioni $Li^+$ e le molecole dell'elettrolita nell'intorno dell'elettrodo causa la riduzione dell'elettrolita e la sua decomposizione con deposizione sulla superficie dell'anodo di prodotti di reazione. Queste specie depositate danno luogo al SEI (*solid electrolyte interface*) che funge da strato protettivo in quanto permette il passaggio dei soli ioni $Li^+$ senza la *shell* di solvatazione ed inoltre, essendo un isolante elettronico, blocca il trasferimento elettronico e quindi le reazioni di riduzione dell'elettrolita. Anch'essendo la grafite un anodo estremamente bilanciato in termini di basso costo, abbondanza, ecosostenibilità, densità energetica e vita utile in esercizio, presenta delle limitazioni considerevoli in termini di capacità e di *rate capability* (e pertanto nella velocità di carica e scarica). Altri materiali anodici sono stati investigati per limitare questa criticità anche se la grafite rimane ad oggi il materiale anodico più comune nei sistemi elettrochimici litio ione.

I sistemi anodici a base silicio sono un'altra classe di materiali anodici testati per le batterie agli ioni litio. Sistemi basati sul Si presentano infatti un'elevatissima capacità (4220 mAh/g ovvero circa 10 volte la capacità della grafite) come anche un basso potenziale elettrochimico pari a 0.4 V *vs* $Li^+$/Li, pertanto, l'impiego di anodi in materiali basati sul Si causa un aumento significativo della densità energetica rispetto all'utilizzo di grafite tradizionale [28]. Inoltre, essendo il silicio molto comune nella crosta terrestre i materiali anodici a base Si risultano molto più economici ed ecosostenibili. Le buone proprietà elettrochimiche del silicio puro sono però limitate dalla scarsa ciclabilità dovuta all'elevatissima espansione volumetrica (280 %) durante la litiazione e la formazione di $Li_{15}Si_4$ [29]. L'incorporazione del Si in strutture che presentano anche altri materiali è una delle possibili strade che ha portato alla riduzione dell'espansione volumetrica e all'aumento di stabilità del sistema anodico in Si durante le ciclazioni della cella. Numerosi sistemi sono stati studiati, in particolare sistemi binari e ternari con metalli di transizione (Fe,Mn,Zn…), ma anche con carbonio in forma di fibre o nanotubi. In tutti questi sistemi il Si è presente in forma nanometrica come silicio elettrochimicamente attivo circondato ed in contatto con una matrice di carbonio o di siliciuri dei metalli di transizione che risulta essere inattiva elettrochimicamente. La creazione di un anodo in Si con morfologia nanoparticellare ricoperti da un *layer* carbonioso è stata una delle possibili strutture investigate allo scopo di ottenere un materiale anodico a base Si più stabile in esercizio, con scarsi risultati a causa dell'espansione volumetrica non controllata dovuta a litiazioni ed estrazioni. Questo causa il distacco del *layer* carbonioso e l'isolamento elettrico di porzioni di elettrodo con conseguente perdita di capacità (Fig. 1.7).

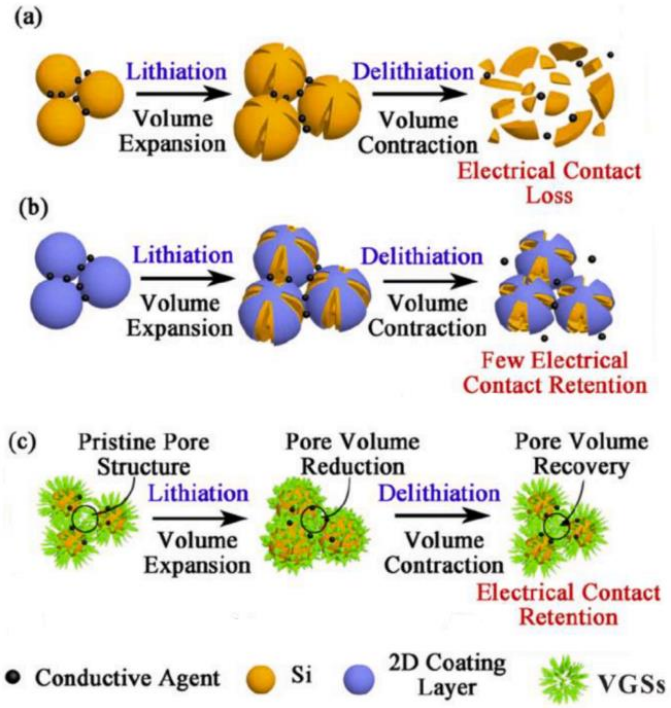


*Figura 1.7. Conseguenza delle variazioni dimensionali per anodi a base Si. a) Nanoparticelle di Si, b) Nanoparticelle di Si con un layer superficiale conduttivo, c) Nanoparticelle di Si rivestite di VGSs. Modificata da [30]*

L'impiego di fogli grafenici verticali (VGSs) come rivestimento di nanoparticelle di Si è una delle possibili soluzioni in quanto i contatti elettrici rimangono stabili durante le variazioni volumetriche. Inoltre, i VGSs presentano un'elevata stabilità dimensionale e un alto coefficiente di diffusività dello ione $Li^+$ dovuto all'elevata flessibilità, porosità e conducibilità elettrica. I compositi VGS@Si presentano una capacità pari a 2696.1 mAh/g ed un'alta stabilità in esercizio e *rate capability*. Considerando una cella completa con $LiCoO_2$ come catodo si potrà verificare una densità energetica pari a 514.6 Wh/kg [30].

Lo sviluppo di nuovi materiali anodici è necessario per l'ottimizzazione delle batterie a ioni litio a causa della scarsa capacità della grafite. Nuovi materiali a base carbonio sono stati sviluppati per ottimizzare la capacità mantenendo le caratteristiche di stabilità chimica, densità energetica ed ecosostenibilità invariate. I materiali ottenuti possono essere classificati in *hard* e *soft carbons* a seconda che la loro microstruttura presenta un'alta percentuale di grafite (*soft*) o meno (*hard*). Dai risultati presentati in letteratura la struttura degli *hard carbons*, con un'elevata presenza di siti superficiali reattivi ai fenomeni di *charge-transfer* e dei ridotti percorsi diffusivi del $Li^+$, risulta essere il materiale carbonioso con le migliori caratteristiche elettrochimiche [31]. Strutture carboniose non grafitizzabili (*hard*) ottenute da biomassa (come le ali di farfalle o le corazze dei granchi) sono state indagate a causa dell'elevata area superficiale e capacità reversibile. Queste strutture presentano un'elevata conducibilità elettronica e una porosità tale da mitigare gli effetti delle variazioni volumetriche dovute all'intercalazione e all'estrazione di $Li^+$. Questo risulta in una più elevata stabilità dimensionale durante le ciclazioni della cella. Due meccanismi di stoccaggio del $Li^+$ sono stati evidenziati e consistono nell'intercalazione di $Li^+$ tra i piani grafenici e l'azione capacitiva indotta dalla presenza di gruppi funzionali e difetti sulla superficie come dimostrato in Fig. 1.8.

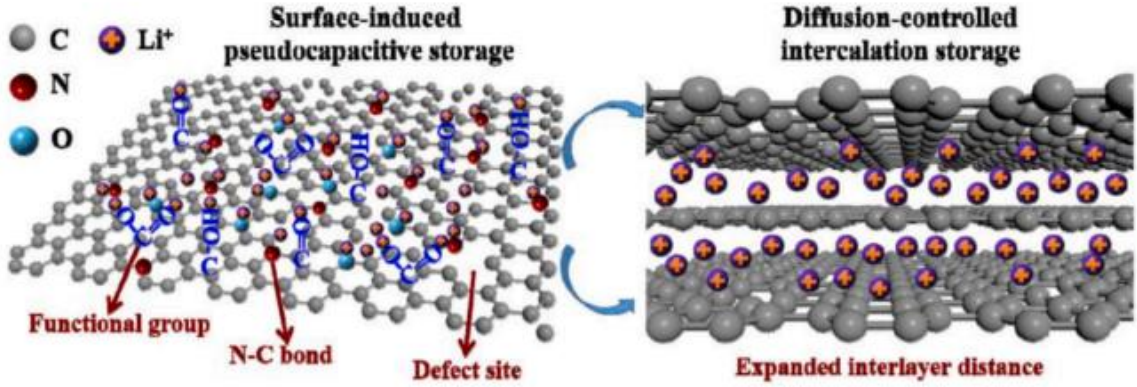


*Figura 1.8. Meccanismi di stoccaggio di ioni $Li^+$ in materiali carboniosi. A sinistra l'effetto capacitivo mediato da gruppi funzionali e difetti superficiali, a destra l'intercalazione tra piani grafenici. Fonte [32]*

La conducibilità elettronica, la reversibilità delle reazioni superficiali dell'anodo e la velocità di stoccaggio del $Li^+$ possono essere incrementate semplicemente drogando la struttura carboniosa con eteroatomi quali N, B, P e Se [32] aumentando la concentrazione di difetti e gruppi funzionali superficiali. Strutture carboniose non grafitizzabili così ottenute dimostrano dei valori di capacità reversibile pari a 673 mAh/g con un'elevata stabilità durante le ciclazioni ed un'alta *rate capability.* Altre strutture derivanti da modificazioni attuate su fibre e nanotubi di carbonio o strutture composite contenenti carbonio e ossidi o solfuri di metalli di transizione ($SnO_2$, ZnO…) possono raggiungere i 745.7-1060 mAh/g mantenendo elevata la vita utile dell'anodo e la diffusività degli ioni $Li^+$ [28,33].

Per superare la limitazione della grande variazione volumetrica della grafite, come anche del suo potenziale di lavoro molto vicino al potenziale redox del litio, la struttura $Li_4Ti_5O_{12}$ è stata indagata. Questa struttura (abbreviata come LTO) presenta una ridottissima variazione dimensionale conseguente all'intercalazione o all'estrazione di ioni $Li^+$, la variazione del suo parametro di reticolo risulta 0.0057 Å [34]. Questo fenomeno, che definisce il LTO come uno "*zero strain material*", è dovuto alla differenza minima tra i raggi atomici di $Li^+$ e le posizioni reticolari dove è intercalato. La variazione dimensionale sarà quindi in parte dovuta alla variazione di raggio ionico durante le reazioni di ossidoriduzione della coppia $Ti^{4+}/Ti^{3+}$. L'intercalazione del $Li^+$ è favorita ad un potenziale di 1.55 V *vs* $Li^+/Li$ che risulta essere maggiore del potenziale di riduzione delle tipiche miscele di solventi organici utilizzati per la produzione di celle a litio ione. Pertanto, non si osserverà la presenza di un SEI sulla superficie dell'anodo [35]. Nonostante l'eccezionale stabilità dimensionale durante l'esercizio, il LTO presenta una capacità pari a 175 mAh/g. Inoltre, essendo il suo potenziale d'intercalazione così elevato, il potenziale di cella sarà ridotto e sarà pertanto necessario accoppiare il LTO con dei catodi ad alti potenziali per ottenere un potenziale di cella sufficientemente elevato. Infine, la scarsa conducibilità elettrica ha portato allo sviluppo di formulazioni di LTO drogate con metalli di transizione o veri e propri compositi con una seconda fase conduttiva [34,36,37].

Nella produzione di celle a ioni litio tre classi di elettroliti sono state sviluppate: elettroliti liquidi (ovvero un sale di litio disciolto in solventi liquidi), elettroliti polimerici solidi o gel ed

elettroliti ionici (ovvero soluzioni di sali di litio in liquidi ionici). Per brevità di discorso gli elettroliti solidi (vetri o ceramici) non saranno trattati.

Gli elettroliti liquidi impiegati nella produzione di celle a litio ione con meccanismo ad intercalazione consistono in un sale di litio disciolto in solventi organici, aprotici e polari. Un solvente ideale per gli elettroliti liquidi di batterie litio ione deve sodisfare i seguenti requisiti:

- Essere in grado di dissolvere sali di litio ad una determinata concentrazione
- La viscosità deve essere tale da permettere il rapido trasporto degli $Li^+$ e il rapido riempimento delle celle durante la produzione
- Essere inerte rispetto ai componenti della cella (elettrodi e collettori di corrente)
- Bagnare sufficientemente gli elettrodi e il separatore
- Essere liquido nel più ampio intervallo di temperatura possibile (avere quindi un basso punto di fusione ed un alto punto di ebollizione)

La scelta di solventi organici che soddisfano questi requisiti in una tipica cella commerciale è limitata. Il solvente infatti deve possedere un'elevata costante dielettrica ed essere in grado di complessare gli ioni generati dalla dissoluzione del sale di litio. Alcuni tra i principali solventi impiegati sono riportati in Tabella 1.2.

**Tabella 1.2.** Proprietà caratteristiche dei principali solventi organici impiegati in cella litio ione

| Solvente | Temperatura di fusione (°C) | Temperatura di ebollizione (°C) | Viscosità (cP a 25°C) | Costante dielettrica (a 25°C) |
|---|---|---|---|---|
| EC | 36.4 | 248 | 1.9 | 89.78 |
| PC | -48.8 | 242 | 2.53 | 64.92 |
| BC | -53 | 240 | 3.2 | 53 |
| DMC | 4.6 | 91 | 0.59 | 3.11 |
| DEC | -74.3 | 126 | 0.75 | 2.80 |
| EMC | -53 | 110 | 0.65 | 2.96 |
| DMM | -105 | 41 | 0.33 | 2.7 |
| DME | -58 | 84 | 0.46 | 7.2 |
| THF | -109 | 66 | 0.46 | 7.4 |

Dai valori riportati in Tabella 1.2 si può notare che gli unici solventi che presentano valori elevati di costante dielettrica e che quindi formano dei complessi a bassa energia con gli $Li^+$ sono i carbonati organici ciclici (EC, PC e BC). Questi però presentano dei valori di viscosità troppo elevati e pertanto i carbonati lineari saranno impiegati per ridurre la viscosità delle formulazioni e permettere un trasporto rapido degli ioni litio [38]. La viscosità ridotta dei carbonati lineari, insieme ai loro punti di ebollizione e di infiammabilità, genera delle criticità nella sicurezza durante l'esercizio. È pertanto necessario ottimizzare la composizione del solvente per avere la minima viscosità e la massima tendenza a complessare gli ioni $Li^+$ insieme ad una sufficiente sicurezza della cella. L'utilizzo di solventi fluorinati con la stessa struttura di quelli riportati in Tabella 1.2 provoca un aumento della stabilità termica e della resistenza all'ossidazione dell'elettrolita ed una più elevata stabilità del SEI [39].

Nel caso invece di elettroliti polimerici si avrà una membrana prodotta dalla dissoluzione di un sale di litio in una struttura polimerica polare ad alto peso molecolare. Le proprietà degli elettroliti polimerici che li rendono estremamente interessanti nella produzione di celle elettrochimiche sono la trasparenza, la capacità di formare film sottili, la flessibilità e l'ampia finestra di stabilità elettrochimica. Inoltre, l'assenza di solventi liquidi riduce la criticità del *leakage*, la tossicità dei materiali utilizzati, l'infiammabilità del sistema e la probabilità di cortocircuiti interni [40]. I requisiti che un elettrolita polimerico deve soddisfare sono

- Stabilità meccanica e chimica in un ampio intervallo di temperature
- Stabilità elettrochimica nel range di potenziale 3-4 V *vs* $Li^+/Li$
- Bassa energia di attivazione per la conduzione e elevata conducibilità ionica
- Alto numero di trasporto cationico
- Buone caratteristiche dell'interfaccia elettrodo/elettrolita (ovvero del SEI)
- Struttura principalmente amorfa
- Facilità di preparazione

Nel caso di polieteri accoppiati ad un sale di litio, ovvero uno tra i sistemi più studiati, l'elevata cristallinità è responsabile per dei valori di conducibilità registrati pari a $10^{-7}$-$10^{-8}$ S/cm a temperatura ambiente [40] ovvero troppo ridotti per essere impiegati nella produzione di batterie a ioni litio. Questa limitazione è superata generando delle reticolazioni nella struttura polimerica attraverso l'uso di *crosslinking agents*. L'aumento della densità di reticolazione oltre a diminuire la mobilità delle catene e quindi ridurre la percentuale di cristallinità della struttura, aumenta le proprietà meccaniche e la resistenza del polimero considerato [41]. Altri metodi utilizzati per ridurre la cristallinità ed aumentare la conducibilità consistono nella produzione di co-polimeri a blocchi con il raggiungimento di conducibilità maggiori di $10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente [38]. Un'altra possibile architettura che permette una maggiore conducibilità consiste in una struttura polimerica reticolata e in un sale di litio inorganico disciolto in un solvente organico, polare e a basso peso molecolare. Nei gel polimerici così ottenuti il meccanismo principale di conduzione ionica avviene quasi totalmente nella fase liquida (sale disciolto dal solvente), mentre la matrice polimerica ha funzione principalmente strutturale. Essendo la conduzione mediata dalla fase liquida le proprietà elettroniche della matrice sono meno impattanti e pertanto possono essere impiegati nella produzione di elettroliti gel polimerici anche polimeri non ionicamente conduttivi. La presenza di un'elevata percentuale di fase liquida però riduce le proprietà meccaniche e rende gli elettroliti gel polimerici suscettibili alle stesse criticità subite dagli elettroliti liquidi ovvero la crescita di dendriti all'interfaccia elettrodo/elettrolita ma anche l'infiammabilità e la sensibilità alle alte temperature [42] e al contatto tra il solvente organico e i materiali elettrodici. La conducibilità di questi sistemi però è decisamente maggiore raggiungendo i $10^{-4}$-$10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente.

L'ultima classe di elettroliti per batterie a litio ione considerati in questo lavoro di tesi è la classe degli elettroliti basati su liquidi ionici. Questi ultimi sono composti ionici che presentano una temperatura di fusione <100 °C e pertanto, nella maggior parte dei casi, risultano liquidi a temperatura ambiente. Le seguenti caratteristiche rendono questi composti particolarmente interessanti dal punto di vista elettrochimico:

- Tensione di vapore trascurabile
- Infiammabilità pressoché nulla

- Elevata stabilità termica
- Elevata resistenza all'ossidazione
- Elevati valori di conducibilità ionica che possono raggiungere i 20 mS/cm [38]

I primi liquidi ionici considerati presentavano gli anioni caratteristici dei cloroalluminati ($AlCl_4^-, Al_2Cl_7^-$) con il catione imidaziolo. Il legame Al-Cl però è troppo debole per essere impiegato all'interno di celle a ioni litio causando, in condizioni riducenti, idrolisi e produzione di HCl. Pertanto, lo studio dei liquidi ionici si è spostato su *soft anions* ovvero strutture dove la carica è delocalizzata e si ha la presenza di un centro C o N. Questi anioni permettono la produzione di liquidi ionici con minore viscosità e temperatura di fusione. In particolare, gli anioni della classe FSI o TFSI possono generare liquidi ionici anche in assenza del catione imidazolo e permettono il raggiungimento di potenziali di lavoro fino a 4.5 V con produzione di un SEI *layer* stabile anche su elettrodi in litio metallico [38]. Le strutture dei catodi e anodi più comuni per la creazione di liquidi ionici sono riportate in Fig. 1.9.

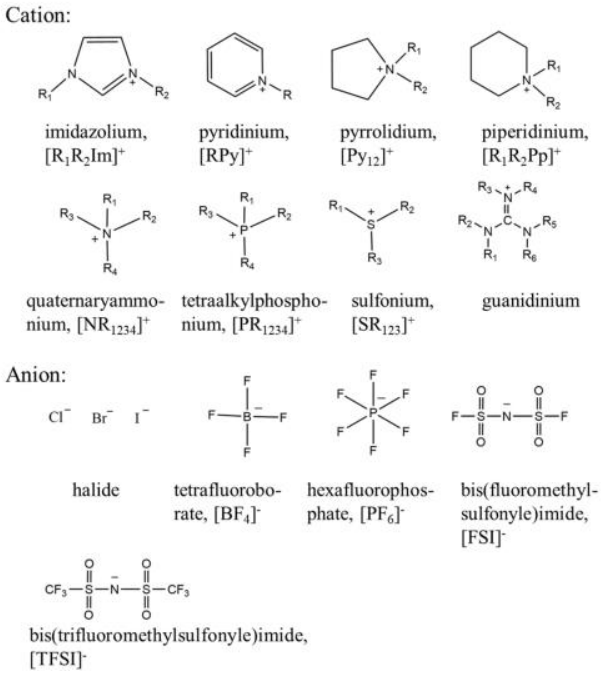


*Figura 1.9. Cationi e anioni formanti liquidi ionici più comuni. Fonte [43]*

Elettroliti consistenti in un sale di litio disciolto in un liquido ionico sono stati estensivamente studiati per l'applicazione in celle a Li-ione grazie alla loro stabilità termica (>300 °C), elevata finestra di stabilità elettrochimica (>4 V *vs* $Li^+/Li$), bassa infiammabilità e maggiore sicurezza rispetto agli elettroliti liquidi commercialmente diffusi [43].

L'altra classe di batterie basate sull'elettrochimica del litio è quella delle batterie a conversione. In questi sistemi durante le reazioni elettrochimiche tipiche dei sistemi a base litio l'elettrodo reagisce e viene consumato formando un composto con struttura chimica differente. Questa reazione permette il trasferimento di un numero maggiore di elettroni rispetto ad una reazione di intercalazione e pertanto batterie con elettrodi basati su questo meccanismo presentano dei valori più elevati di capacità teorica e di densità energetica [44]. Criticità associate a queste

strutture consistono nella scarsa stabilità dimensionale a causa dei continui cicli di rotture e formazioni di legami chimici che portano alla distruzione dell'elettrodo, nell'elevata polarizzazione che causa una scarsa efficienza energetica e Columbica, nella scarsa ritenzione della capacità durante le ciclazioni, nell'isteresi tra i potenziali di carica e scarica e nell'elevato potenziale degli elettrodi che porta ad avere un basso potenziale di cella a meno di non essere accoppiati con elettrodi ad alto potenziale di lavoro [45]. Numerosi elettrodi basati su un materiale attivo (tipicamente un ossido, solfuro o fosfuro di un metallo di transizione) nanostrutturato accoppiato ad una seconda fase conduttiva sono stati indagati come materiali anodici per sostituire la grafite [46]. I valori tipici di capacità per alcune strutture sono riportati in Tabella 1.3.

**Tabella 1.3.** Capacità di anodi nanostrutturati a conversione

| Elettrodo | Capacità durante la prima scarica (mAh/g) | Capacità durante la prima carica (mAh/g) |
|---|---|---|
| $MnFe_2O_4$/*carbon hybrid nanosheets* | 1410 | 820 |
| $MnFe_2O_4$/*graphene composites* | 1585 | 949 |
| $CoFe_2O_4$/MWCNTs *composites* | 1016 | 740 |
| $NiFe_2O_4$ *nanofibers* | 1450 | 1000 |
| Cu-$CuFe_2O_4$/*graphene composites* | 1510 | 955 |

I sistemi elettrochimici basati sul meccanismo di conversione più studiati però risultano essere le batterie Li-S e Li-$O_2$ (meglio approfondite nel capitolo 2). Considerando i sistemi Li-S questi sono formati da un anodo in litio metallico e un catodo a base zolfo e presentano una densità energetica teorica pari a 2600 Wh/kg e una capacità pari a 1675 mAh/g [47,48]. La presenza dello zolfo come materiale attivo rende questo sistema interessante grazie al basso costo e all'elevata ecosostenibilità del processo produttivo dello zolfo (che può essere anche estratto da scarti della lavorazione di idrocarburi). Lo zolfo elementare essendo un isolante elettrico è presente nel catodo insieme ad una seconda fase conduttiva tipicamente carboniosa e ad un *binder*. I prodotti di reazione formati durante la scarica di queste batterie consistono in polisolfuri di litio di formula generale $Li_2S_x$, con $1<x<8$, che durante la carica vengono riconvertiti in zolfo elementare $S_8$. Durante la scarica i primi solfuri formati $Li_2S_x$, con $4<x<8$, sono solubilizzati nell'elettrolita, di fatto aumentando la porosità del catodo e causando una contrazione dell'elettrodo. I polisolfuri a catena lunga vengono ulteriormente ridotti in fase liquida e i polisolfuri insolubili a catena corta ($Li_2S_2$ e $Li_2S$) che si formano sono depositati nelle porosità del catodo. Una delle più grandi limitazioni di questi sistemi è quindi l'instaurazione del processo *shuttle* che consiste nella diffusione dei solfuri solubili all'anodo e nella loro reazione a formare polisolfuri a catena più corta che poi possono diffondere ancora al catodo e convertirsi ancora in polisolfuri a catena lunga. Questo processo risulta allora in un ciclo di reazioni redox che non contribuiscono al flusso di corrente utile e pertanto si avrà la *self-discharge* della batteria associata ad una riduzione della capacità reale in esercizio [48].

# 2. **Batterie Li-aria**

## 2.1. **Storia delle batterie Li-aria**

I primi studi riguardo a sistemi elettrochimici basati sulla conversione elettrochimica dell'ossigeno risalgono agli anni '70. Le prime batterie primarie del tipo M-$O_2$ sono state analizzate per la prima volta nella *review* pubblicata da Blurton e Sammells nel 1979. Gli autori, a quei tempi, però non immaginavano nessuna applicazione possibile per i sistemi Li-$O_2$ favorendo batterie basate sull'elettrochimica dello zinco [5]

Il primo prototipo di batteria secondaria utilizzante litio e basata sulla conversione elettrochimica dell'ossigeno è stato prodotto nel 1996 da Abraham e Jiang [49]. La cella presentata consisteva in uno strato di litio metallico come anodo, un sottile film polimerico (di composizione 12:40:40:8 % in peso di PAN, EC, PC e $LiPF_6$) con funzione di separatore ed elettrolita e un catodo carbonioso (di composizione 20:80 % in peso di *Chevron carbon* o grafite e dell'elettrolita polimerico). Questa cella così assemblata presentava un potenziale a circuito aperto (OCV) pari a circa 3 V e una capacità pari a 1410 mAh/g valutata ad una densità di corrente di 0.1 mA/cm$^2$. Due reazioni complessive sono state determinate:

- $2Li + O_2 \rightleftharpoons Li_2O_2$ (2.96 V)
- $4Li + O_2 \rightleftharpoons 2Li_2O_2$ (2.91 $V$)

Dallo studio del primo modello di batteria Li-$O_2$ è stato possibile valutare il fondamentale contributo della superficie specifica del catodo poroso. Inoltre, data la scarsa solubilità e diffusività dell'ossigeno negli elettroliti gel utilizzati, l'utilizzo di solventi organici liquidi è stato investigato da Read nel 2006 [50]. Infine, Bruce ancora nel 2006 [51], attraverso l'impiego di solventi organici liquidi e di un catalizzatore a base di $MnO_2$, ha dimostrato la reversibilità della reazione di formazione del $Li_2O_2$. Da quel momento la crescente attenzione della comunità scientifica ha portato i sistemi Li-$O_2$ ad essere sempre più investigati allo scopo di ottimizzare materiali e processi ed ottenere una batteria con una densità energetica sufficiente ai requisiti odierni. Lo schema di funzionamento di una cella Li-$O_2$ è riportato in Fig. 2.1.

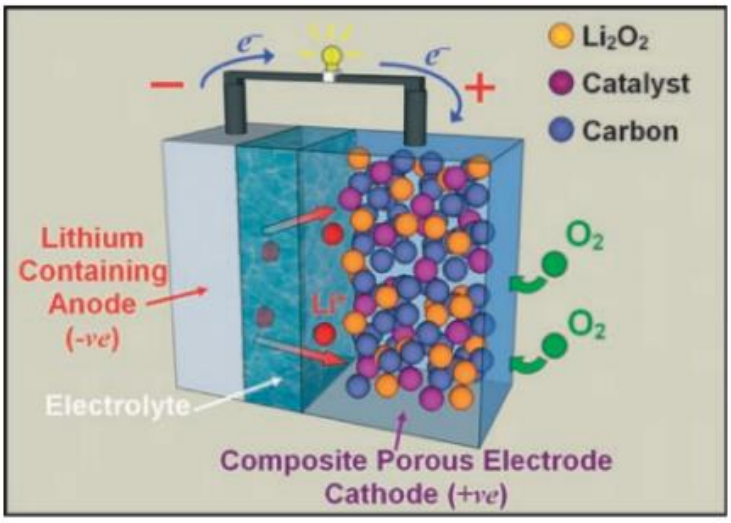


*Figura 2.1. Schema di funzionamento di una cella Li-$O_2$. Fonte [6]*

## 2.2. **Elettrodi per batterie Li-aria**

### 2.2.1. **Catodi**

L'elevatissima densità energetica teorica delle batterie Li-$O_2$ è una diretta conseguenza del fatto che il materiale attivo, ovvero l'$O_2$, non è contenuto nella cella ma permea dall'esterno della cella, oltre che del basso peso molecolare degli altri materiali catodici, che tipicamente sono un substrato conduttivo in materiale carbonioso, un catalizzatore e un *binder*. Nella realtà però i valori di capacità reversibile e di *rate capability* risultano essere decisamente inferiori ai valori teoricamente ottenibili [5]. L'obiettivo della ricerca sugli elettrodi ad aria si è quindi spostato sull'ottenimento di un catodo che presentasse delle elevate *performances* come un'elevata capacità e *rate capability* mantenendo comunque alta la vita utile della cella. Idealmente un catodo per celle Li-$O_2$ deve presentare [52]:

- Elevata conducibilità elettronica
- Elevata porosità per lasciare diffondere l'$O_2$ e accomodare i prodotti di reazione
- Elevata bagnabilità da parte dell'elettrolita
- Elevata attività catalitica e stabilità

Durante la scarica si avrà l'evoluzione elettrochimica del sistema come $2Li^+ + O_2 + 2e^- \rightleftharpoons Li_2O_2$, reazione denominata *oxigen reduction reaction* ORR, mentre durante la carica la reazione caratteristica sarà $Li_2O_2 \rightleftharpoons 2Li^+ + O_2 + 2e^-$ denominata *oxigen evolution reaction* OER. La reazione ORR per una batteria con elettrolita non acquoso procede attraverso la formazione di un intermedio secondo $Li^+ + O_2 + e^- \rightleftharpoons LiO_2$ dove la specie $LiO_2$ è altamente instabile ed evolve rapidamente attraverso due meccanismi [53]:

- Disproporzione come $2LiO_2 \rightleftharpoons Li_2O_2 + O_2$
- Riduzione elettrochimica come $LiO_2 + Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_2O_2$

Lo sviluppo durante la carica della cella di un composto isolante che viene depositato sulla superficie del catodo è estremamente importante per definire la capacità e la densità energetica di tale sistema. Queste proprietà dipendono infatti dalla quantità di $Li_2O_2$ che è possibile accumulare all'interno delle porosità del catodo. Ciò comporta che sistemi che presentano una porosità ed una superficie specifica maggiore presentano delle proprietà teoricamente più elevate. Una maggiore area specifica comporta una migliore dispersione delle particelle di catalizzatore e una maggiore concentrazione di siti attivi per la reazione ORR mentre una maggiore porosità risulta in un volume occupabile dai prodotti di reazione decisamente maggiore ed in una più rapida diffusione dell'ossigeno nella cella. L'accumulo però di $Li_2O_2$ all'interno della struttura del catodo porta alla progressiva occlusione delle porosità e alla conseguente perdita di capacità durante la scarica [54]. Quindi per strutture microporose, nonostante l'elevatissima superficie specifica, si ha una rapida occlusione dei pori e quindi non sono raggiunti valori di capacità accettabili. Per strutture mesoporose (dimensione dei pori compresa tra 2 nm e 50 nm) si avranno migliori *performances* elettrochimiche ma ancora occlusione dei pori da parte del $Li_2O_2$ depositato [5]. Architetture che presentano macropori circondati da canali mesoporosi ordinati (Fig. 2.2) risultano essere le più indicate per la produzione di catodi ad aria in quanto la struttura presenta lo spazio necessario alle reazioni di formazione e di decomposizione del $Li_2O_2$ e alla rapida diffusione dell'$O_2$ [5]. Inoltre, all'aumentare della porosità aumenta anche la fragilità meccanica del materiale catodico per cui è necessaria l'ottimizzazione tra queste proprietà.

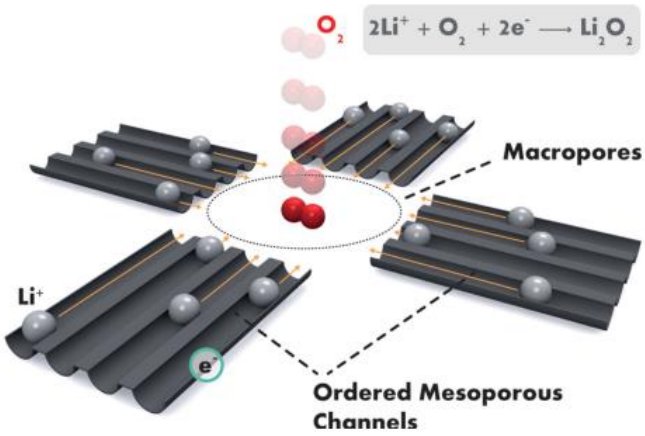


*Figura 2.2. Struttura carboniosa gerarchica macroporosa con canali mesoporosi ordinati. Fonte [5]*

Alcuni tra i materiali studiati come substrati dell'elettrodo ad aria sono i materiali carboniosi porosi. Questi materiali hanno riscontrato una grande attenzione come substrati grazie alla loro elevata conducibilità elettronica, basso peso, elevata area superficiale e porosità e facilità di produzione. Substrati carboniosi riportati in letteratura presentano varie morfologie e architetture. Commercialmente i substrati carboniosi più comuni derivano dal *carbon black* e risultano essere il *Super P*, il *Vulcan carbon* e il *Ketjen black* [5]. A causa però delle scarse proprietà dimostrate dai substrati commerciali nuove strutture sono state considerate. In particolare, l'impiego di nanofibre e nanotubi di carbonio è stato ampiamente investigato [54,55]. I materiali a base carbonio nonostante gli evidenti vantaggi presentano alcune criticità. In particolare, ad elevati potenziali (>3.5 V durante la carica) il carbonio del substrato è corroso elettrochimicamente ed inoltre, a contatto con il $Li_2O_2$, il carbonio decompone in $Li_2CO_3$. Non tutti i substrati carboniosi però sono corrosi alla stessa velocità; strutture con una più alta percentuale di cristallinità presentano infatti una minore tendenza alla decomposizione a contatto con il $Li_2O_2$. Pertanto, strutture più cristalline sono preferite per avere una vita utile della cella in esercizio maggiore [53]. Infine, il substrato carbonioso ha rivelato una bassa attività catalitica per la reazione di OER di fatto rendendo necessario l'impiego di catalizzatori a base di metalli o di ossidi di metalli. L'utilizzo dei catalizzatori, impiegati per favorire la reazione di produzione di $Li_2O_2$, in realtà favorisce la cinetica di decomposizione del $Li_2O_2$ in $Li_2CO_3$ [54].

Le criticità legate all'instabilità del carbonio a contatto con il $Li_2O_2$ e con gli altri intermedi di reazione ha portato allo sviluppo di catodi "*carbon free*" ovvero basati su strutture porose di metalli e ossidi di metalli di transizione. Tipicamente i metalli impiegati nella produzione di elettrodi ad aria sono gli stessi metalli utilizzati come collettori di corrente ovvero Ni, Al e acciaio inossidabile. Uno tra i sistemi metallici più studiati sono le schiume o le *mesh* a base di nichel. Queste, pur essendo più pesanti del tipico materiale carbonioso, presentano una conducibilità elettronica maggiore dei substrati a base carbonio ma anche attività catalitica nei confronti della reazione di ORR. Per quanto riguarda la reazione di OER nessun effetto

catalitico è stato rilevato [53]. Inoltre, la superficie della schiuma in Ni è velocemente convertita in NiO a contatto con un'atmosfera ossidante causando un aumento della resistenza. L'alluminio non è considerato un materiale adatto a causa della formazione molto rapida di un film protettivo di $Al_2O_3$ isolante. In presenza di potenziali elevati poi l'allumina formata in superficie può essere corrosa ed esporre nuovo alluminio metallico proseguendo con la corrosione. Diverse cinetiche di reazione sono riportate a seconda del solvente e del sale di litio disciolto nell'elettrolita [53]. Altre possibili alternative metalliche consistono in *mesh* di acciaio inossidabile, Ti o Ta ma la loro applicabilità richiede ulteriori caratterizzazioni sperimentali.

### 2.2.2. **Anodi**

L'elevata densità energetica delle batterie Li-$O_2$ può essere raggiunta nella pratica solamente attraverso l'impiego di anodi in litio metallico. Questo però comporta numerose criticità associate, tra le quali la crescita di dendriti ma anche la scarsa efficienza e ciclabilità, la reattività dell'elettrolita a contatto con la superficie dell'anodo e il *crossover* attraverso l'elettrolita di $H_2O$, $CO_2$ o altre specie intrinsecamente dannose per il litio metallico (le caratteristiche degli elettrodi in litio metallico sono meglio approfondite nel capitolo 1). Una delle possibili alternative è la sostituzione del litio con una lega contenente litio, con maggiore resistenza alla corrosione. Queste leghe (LiNa, $Li_xSi$, $Li_xAl$…) presentano elevata capacità specifica ed alta stabilità, di fatto inibendo la formazione di strutture dendritiche e garantendo la stabilità dell'ambiente in esercizio. La presenza, però, di atomi più pesanti del litio abbassa la densità energetica raggiungibile ed inoltre la minore concentrazione di atomi di litio causa un crollo delle proprietà della cella nel caso di reazioni parassite con l'elettrolita [56]. La produzione di queste leghe è, infine, più costosa e complessa. Pertanto, sia considerando il litio metallico sia le leghe contenenti litio, risulta necessaria la generazione di un *layer* superficiale protettivo sulla superficie dell'anodo oppure il corretto *design* del sistema elettrolita e separatore. È possibile generare un SEI artificiale protettivo attraverso la riduzione volontaria di specie fluorurate in una cella simmetrica. Il SEI creato presenta una composizione che consiste in una miscela di $Li_2CO_3$, LiF e altre specie C-F e dimostra una buona stabilità (in funzione dello spessore del film). La ciclabilità della cella testata aumenta considerevolmente e si dimostra anche un trasporto di ioni $Li^+$ verso la superficie dell'anodo più controllato e di conseguenza una minore tendenza alla crescita dendritica [52]. Considerando infine la corrosione del litio metallico ad opera delle specie che diffondono all'interno dell'elettrolita ($H_2O$, $O_2$, intermedi di reazione…) la specie risultante dalla corrosione è LiOH poroso. È allora possibile progettare l'elettrolita per reagire con l'eventuale LiOH formato dalla degradazione dell'anodo per produrre nuovamente materiale attivo. Uno tra i possibili additivi da aggiungere all'elettrolita che presenta la possibilità di reagire con il LiOH è il TEOS (*tetraethyl orthosilicate*). Il TEOS reagisce velocemente e spontaneamente per legarsi al film di LiOH poroso formato sulla superficie dell'anodo a causa della degradazione e genera un film protettivo e *self-healing* che impedisce l'ulteriore corrosione del litio nel *bulk* (Fig. 2.3)

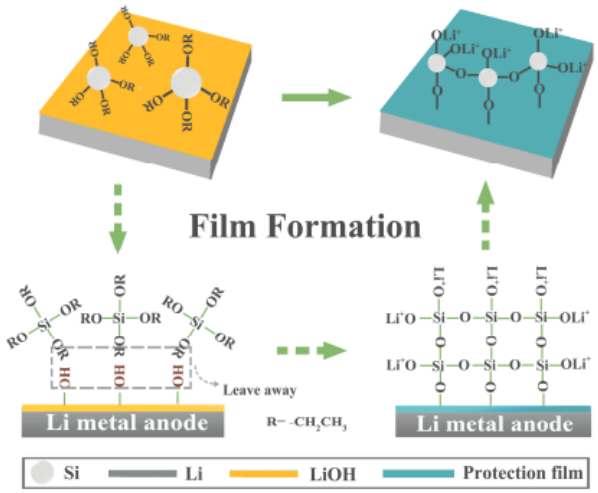


*Figura 2.3. Schema della formazione del layer protettivo superficiale a base TEOS. Fonte [52]*

# 3. Elettroliti per batterie Li-aria

## 3.1. Elettroliti acquosi

La rappresentazione di un sistema Li-$O_2$ che presenta un elettrolita acquoso, ovvero una soluzione acquosa acida o basica contenente un sale di litio disciolto, è rappresentata in Fig. 3.1. Questa classe di batterie dimostra diverse attrattive come un potenziale maggiore durante la scarica della cella, una maggiore efficienza durante le ciclazioni e l'assenza del crollo di capacità a causa dell'ostruzione dei pori del catodo ad opera dei depositi solidi dei prodotti di reazione. In presenza di elettroliti acquosi, infatti, le reazioni elettrochimiche al catodo sono diverse rispetto al caso di elettroliti non acquosi o solidi. Le reazioni rilevate sono a seconda del pH [57]

- $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (4.26 V *vs* $Li^+$/Li a pH acido)
- $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ (3.43 V *vs* $Li^+$/Li a pH basico)

Il prodotto generato durante la scarica della cella consiste principalmente in LiOH solubile in ambiente acquoso. In ambienti basici però anche la solubilità del LiOH è ridotta e pertanto è ancora possibile l'occlusione di pori del catodo e la degradazione delle proprietà elettrochimiche della cella. La solubilità, diffusività e conducibilità degli ioni $Li^+$ è però maggiore negli ambienti acquosi rispetto agli altri elettroliti e pertanto è possibile l'impiego di sali di litio meno complessi e costosi. L'entità della produzione di prodotti di reazione, per questi sistemi, è limitata dalla quantità di solvente disponibile in quanto il solvente contribuisce alle reazioni. Inoltre, la solubilità del LiOH in ambiente acquoso ha un limite a 5.2 M, sopra il quale il LiOH precipita. A causa di queste limitazioni la massima densità energetica raggiungibile si attesta a 477 Wh/kg fino ad un massimo di 700 Wh/kg in ambienti fortemente acidi [5].

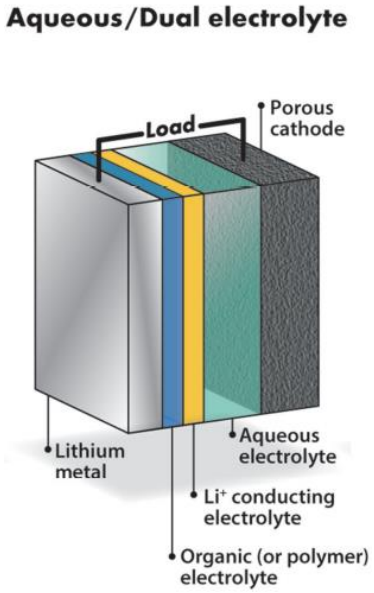


*Figura 3.1. Rappresentazione schematica di una cella Li-$O_2$ con elettrolita acquoso [5]*

Una tra le più importanti problematiche riguardanti i sistemi che presentano un elettrolita acquoso è l'elevatissima instabilità del litio metallico dell'anodo a contatto con l'acqua. Per ottenere la stabilità a lungo termine del litio con l'elettrolita acquoso è necessario lo sviluppo

di membrane solide in grado di condurre ioni $Li^+$ e di isolare il metallo all'anodo dall'acqua. Queste membrane sono denominate LICMs (*lithium conducting membranes*). I principali requisiti per una LICM sono l'elevata conducibilità ionica, una buona stabilità chimica e termica e una sufficiente resistenza meccanica. Tra i materiali maggiormente impiegati per la produzione di queste membrane ci sono gli ossidi comunemente denominati NASICON ovvero strutture di formula $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) e $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP). Altri materiali utilizzati risultano essere *garnet* del tipo LLZO, perovskiti del tipo LLTO, nitrato o fosfoossonitrato di litio ($Li_3N$ o LiPON) ma anche wafer di silicio monocristallino. Esistono però numerose limitazioni all'impiego di LICM in quanto molte tra queste strutture, essendo a base ossidica, si disciolgono in soluzioni fortemente acide o basiche o ancora possono essere instabili a contatto con acqua (come i *garnet*) o perdere l'adesione con l'elettrodo a seguito di variazioni volumetriche. Materiali come il NASICON o il Si monocristallino sono instabili a contatto con l'anodo di litio. Questo presuppone l'inserimento di un'altra membrana che separi queste due componenti come riportato in Fig. 3.1. Ciò ovviamente comporta un aumento del costo e della resistenza complessiva della cella [58]. L'utilizzo di acidi forti, pertanto, è da evitare a causa della dissoluzione della membrana protettiva. Sarà pertanto preferito l'impiego di acidi deboli come l'acido acetico $CH_3COOH$ o fosforico $H_3PO_4$. Anche gli acidi deboli però possono degradare la conducibilità della LICM. L'aggiunta delle basi coniugate litiate ($CH_3COOLi$ per l'acido acetico e $LiH_2PO_4$ per l'acido fosforico), e di fatto la creazione di una soluzione tampone, riduce la dissociazione degli acidi e pertanto gli effetti negativi che hanno sulle LICMs. Un'altra possibile strategia per la protezione delle LICMs è la deposizione sulla superficie a contatto con l'elettrolita liquido di un film polimerico in grado di condurre gli ioni $Li^+$. Questo film polimerico tipicamente a base PEO mitiga le perdite di contatto dovute alle variazioni volumetriche e presenta una sufficiente stabilità chimica a contatto con il litio metallico. L'incremento del numero di interfacce nella cella sarà però associato sia ad una più complessa produzione e quindi ad un costo maggiore sia ad un aumento della resistenza al trasporto di ioni $Li^+$. Sfruttando la protezione del film polimerico protettivo tra LICM ed elettrolita è possibile impiegare come solvente anche soluzioni fortemente acide in presenza del catione imidazolo in soluzione. Questo ha funzione di *reservoir* di protoni in acqua di fatto limitando l'abbassamento del pH a seguito della dissociazione delle specie acide presenti. A seguito dell'applicazione di potenziali elevati durante la carica anche il catione imidazolo è instabile e viene ossidato completamente [57].

I sali di litio impiegati nella produzione di celle Li-$O_2$ con elettrolita acquoso sono sali semplici ed economici del tipo LiCl, $LiClO_4$ e $LiNO_3$. Il sale più utilizzato è però il LiOH che, oltre a fornire ioni $Li^+$ impiegati nelle reazioni elettrochimiche della cella, genera un ambiente alcalino che favorisce la reazione ORR su catalizzatori a base di metalli non nobili [59]. La dissociazione del solo LiOH però genera un ambiente troppo basico che tipicamente infragilisce la LICM, di conseguenza una certa quantità di sali di supporto (LiCl, $LiClO_4$ e $LiNO_3$) deve essere aggiunta per mitigare il pH mantenendo un'alta concentrazione di $Li^+$ in soluzione. Analogamente alla deposizione di $Li_2O_2$ nei pori dei catodi di batterie con elettrolita non acquoso, anche il $LiOH{\cdot}H_2O$ può generarsi in ambiente basico e depositarsi fino ad occludere i pori del catodo. Inoltre, tracce di $CO_2$ possono reagire con la soluzione acquosa e precipitare $Li_2CO_3$ insolubile. Entrambe queste reazioni possono essere soppresse attraverso la deposizione di uno strato polimerico tra il catodo e l'elettrolita. Questo *layer* polimerico idealmente previene l'ingresso di $CO_2$ all'interno del sistema e conduce gli ioni $OH^-$ impedendo la deposizione di LiOH sul catodo [57].

## 3.2. **Elettroliti non acquosi**

Gli elettroliti non acquosi impiegati nella realizzazione di batterie Li-$O_2$ sono tipicamente delle soluzioni di un sale di litio disciolto in un solvente aprotico organico. Le proprietà fondamentali di un elettrolita non acquoso sono l'alta conducibilità di ioni $Li^+$ associata ad una scarsa conducibilità elettronica, l'ampia finestra di stabilità elettrochimica e un'alta temperatura di ebollizione. Idealmente poi un elettrolita aprotico dovrebbe possedere un'elevata solubilità e diffusività dell'ossigeno, un'alta stabilità chimica ed elettrochimica in ambienti ricchi di ossigeno, una buona coordinazione con gli intermedi di reazione per favorire la cristallizzazione di $Li_2O_2$ toroidale attraverso il meccanismo in soluzione ed infine un buon potere solvatante per favorire la decomposizione del $Li_2O_2$ durante la reazione di OER [60]. Durante la scarica in un elettrolita non acquoso l'ossigeno diffuso dal catodo reagisce per dare perossido di litio con il meccanismo rappresentato in Fig. 3.2.

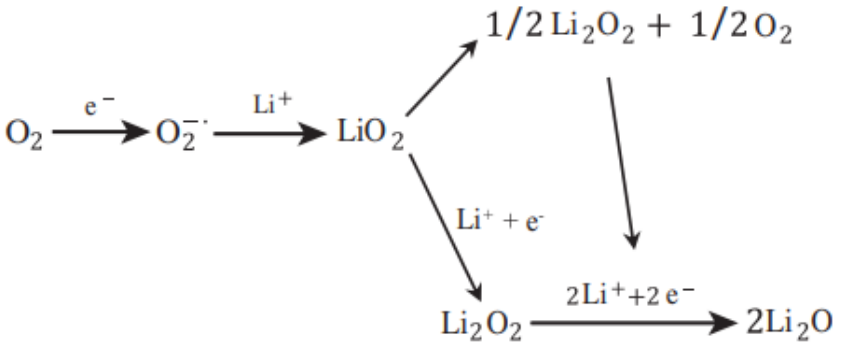


*Figura 3.3. Meccanismo di reazione per le reazioni di ORR. Fonte [5]*

La reazione procede con la produzione del radicale anione dell'ossigeno. Questa specie è estremamente reattiva e ha tempo di reagire con i solventi utilizzati negli elettroliti non acquosi degradandoli. La degradazione dell'elettrolita è allora considerata una delle cause più impattanti nella diminuzione della capacità.

Le classi di solventi più utilizzate nella fabbricazione di batterie Li-$O_2$ sono carbonati, eteri e altri solventi organici come solfonati e ammidi. I carbonati lineari (PC, EC, DMC…) sono tipicamente scarsamente volatili e stabili all'ossidazione in presenza di coppie $Li^+$/Li ed inoltre presentano una buona compatibilità con il litio e un'elevata conducibilità ionica. Tipicamente il solvente più utilizzato è il PC (*propilene carbonato*) in congiunzione con altri co-solventi utilizzati per modificare la solubilità dell'ossigeno ma anche la viscosità, la polarità, la velocità di evaporazione e la conducibilità ionica. Impiegando miscele 1:1 di PC e EC con il sale LiTFSI disciolto in concentrazione 1 M è possibile rilevare una capacità specifica durante la scarica pari a 167.5 mAh/g [58]. In presenza però di $O_2^{-\cdot}$ i carbonati organici subiscono un attacco nucleofilo sul carbonio del gruppo carbonile C=O con conseguente degradazione e produzione di $H_2O$, $CO_2$, $Li_2CO_3$ e altri carbonati alchilici di litio. Durante il processo di carica, inoltre, i carbonati del solvente sono ossidati con produzione di $H_2O$ e $CO_2$ secondo il meccanismo riportato in Fig. 3.4. I prodotti delle reazioni di degradazione poi sono accumulati sulla superficie del catodo, di conseguenza, causando il crollo della capacità della cella e della sua ciclabilità.

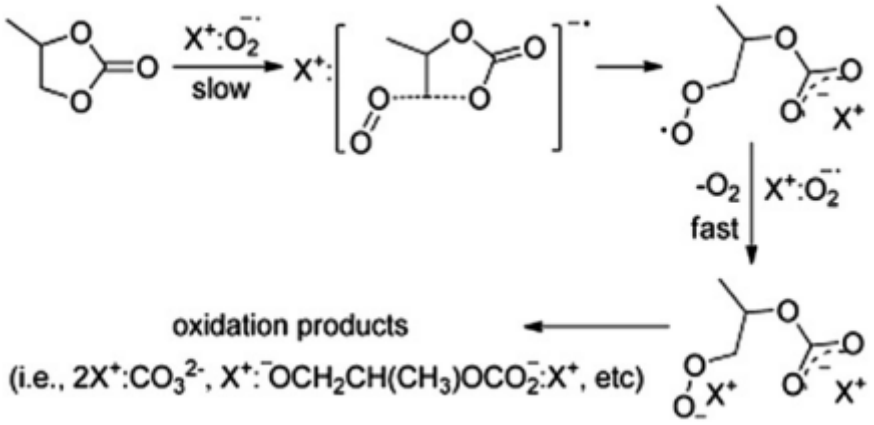


*Figura 3.4. Meccanismo di ossidazione del PC durante il processo di carica di una cella Li-$O_2$. Fonte [58]*

In presenza però di additivi o co-solventi fluorinati come il TFP (*trifluoroetilfosfato*) o borati come il BCF (*tri-(pentafluorofenil)borano*) è possibile aumentare la solubilità dell'ossigeno e dei prodotti di reazione aumentando di fatto la capacità durante la scarica. Valori di capacità misurati, attraverso l'aggiunta di additivi e co-solventi, raggiungono i 3000 mAh/g [61]. Le criticità legate all'instabilità chimica dei carbonati organici a contatto con gli intermedi di reazione hanno portato al graduale sviluppo di solventi alternativi.

Una tra le classi di solventi alternativi più studiate sono gli elettroliti a base etere come il TEGDME (*tetraetilenglicole dimetil etere*) e il DME (*1,2-dimetossietano*). Caratteristiche interessanti di questi solventi sono la stabilità chimica ed elettrochimica a contatto con l'elettrodo in litio metallico e con gli intermedi di reazione fino a potenziali nell'ordine dei 4.5 V *vs* $Li^+/Li$, sicurezza e basso costo. Inoltre, presentano una viscosità inferiore rispetto ai carbonati organici, e quindi una maggiore facilità di trasporto di $O_2$, ed una maggiore costante dielettrica, che aumenta la solvatazione dei sali di litio disciolti. Durante i processi di scarica però i solventi possono essere attaccati dall'anione radicale superossido $O_2^{-\cdot}$ Che ne causa la decomposizione in $Li_2CO_3$ e la perdita di efficienza durante le ciclazioni e di capacità. A contatto con il litio metallico ad elevatissimi potenziali anche gli eteri organici vengono ridotti e i prodotti di reazione sono depositati sulla superficie dell'anodo a formare un SEI stabile che impedisce l'ulteriore decomposizione dell'elettrolita. Nonostante l'instaurazione delle reazioni parassite, i sistemi a base etere sono tra gli elettroliti non acquosi più utilizzati per la produzione di celle [58]. Alcuni nuovi solventi sempre a base etere hanno dimostrato un'eccezionale resistenza all'attacco nucleofilo mediato da $O_2^{-\cdot}$ come anche un'elevatissima tendenza a solubilizzare i prodotti di reazione della cella impedendo l'occlusione dei pori del catodo [57]. Miscele di solventi a base etere con composti fluorinati quale il *metilnonafluorobutil etere* hanno dimostrato effetti sinergici quali la rapida dissoluzione e l'elevata solubilità di $O_2$ che quindi risultano in un'elevatissima capacità specifica [57,58].

Solventi a base ammidi come il DMF (*dimetilformammide*), DMA (*dimetilacetmmide*) e NMP (*N-metil-2-pirrolidone*) presentano teoricamente una stabilità a contatto con l'anione radicale superossido maggiore degli eteri ed una maggiore solubilità dell'anione radicale. Durante la prima ciclazione della cella la formazione e decomposizione del perossido di litio $Li_2O_2$ è perfettamente reversibile. All'aumentare del numero di cicli però gli intermedi di reazione reagiscono con i solventi e li decompongono. Reazioni di degradazione dell'elettrolita sono

state rilevate anche sulla superficie dell'anodo in litio metallico. La stabilità delle ammidi pertanto risulta insufficiente all'impiego come solventi in batterie Li-$O_2$.

Un altro solvente estremamente interessante ed investigato è il DMSO (*dimetilsolfossido*). Le proprietà che hanno reso questo solvente così studiato consistono nell'elevato *donor number* DN, nella bassa viscosità, elevata conducibilità e buona diffusività dell'ossigeno. Valori elevati di DN risultano in una maggiore solvatazione degli ioni $Li^+$, ovvero in un più forte legame tra gli $Li^+$ e le molecole del solvente, e in una maggiore solubilità dell'intermedio $LiO_2$, che favorisce la precipitazione di $Li_2O_2$ come particelle di grandi dimensioni. Questi fenomeni permettono agli elettroliti a base DMSO di raggiungere un'elevata capacità durante la scarica e di presentare un basso potenziale di carica e una buona *rate capability* [6]. Nonostante l'ottima stabilità chimica ed elettrochimica anche il DMSO è ossidato a $DMSO_2$ (*dimetilsolfone*) a contatto con l'anione radicale superossido. In presenza di tracce di acqua, questa può generare il radicale idroperossido $HO_2^-$ che reagisce con il DMSO a formare $DMSO_2$ e LiOH ad un potenziale pari a 4.2 V sull'elettrodo in oro o 3.5 V sull'elettrodo in platino. Inoltre, in assenza di acqua il contatto tra DMSO e perossido di litio (o altri prodotti di reazione della ORR) dà luogo alla reazione di produzione di LiOH. La stabilità elettrochimica ad alti numeri di cicli è pertanto ancora da valutare completamente.

I sali di litio sono un componente fondamentale degli elettroliti delle batterie. Per essere utilizzati nell'ambito di elettroliti non acquosi i sali devono idealmente essere facilmente dissolubili nel solvente anche a concentrazioni elevate (necessarie per ottenere un trasporto di $Li^+$ sufficientemente rapido) e stabili ai potenziali richiesti. Inoltre, gli anioni generati dalla solubilizzazione devono essere inerti verso il solvente e stabili a contatto con tutti gli altri componenti della cella. L'impiego di anioni che, in soluzione, favoriscono la dissoluzione degli intermedi di reazione è fortemente ricercata in quanto questo comporta un aumento della capacità della cella. Inoltre, la giusta combinazione di sale e solvente può risultare nella formazione di un SEI *layer* compatto e stabile che inibisce il *crossover* dell'ossigeno e la crescita dendritica sulla superficie del litio metallico di fatto incrementando enormemente la reversibilità delle reazioni di cella. I sali maggiormente utilizzati nella produzione di elettroliti non acquosi per sistemi Li-$O_2$ possono essere classificati in base al livello di dissociazione in sali fortemente dissociati (tra cui si considera il LiTFSI o *bis(trifluorometansolfonil) immide di litio*), mediamente dissociati (come il LiTf o *triflato di litio*) e in sali fortemente associati (tra cui il $LiNO_3$ o *nitrato di litio*). Minore sarà il livello di dissociazione dei sali più forti saranno i legami di coordinazione tra ioni e controioni generati dalla dissoluzione e quindi maggiore sarà l'effetto stabilizzante dei sali sugli intermedi della reazione di ORR. In presenza di miscele di sali disciolte in un solvente a basso DN, maggiore è la concentrazione dei sali fortemente associati, maggiore risulta la capacità della cella e maggiore è la produzione di $Li_2O_2$ toroidale. Per le stesse miscele di sali disciolte in solventi a valori di DN più elevati, l'effetto stabilizzante non è riscontrato [62]. Indipendentemente dal solvente utilizzato una maggiore concentrazione di sale (LiTFSI 3 M in DME) è ritenuta responsabile di un incremento nella stabilità durante carica e scarica (2-4.5 V vs $Li^+$/Li). Oltre alla stabilità in esercizio una maggiore concentrazione di sale è anche correlata ad una minore produzione di residui di reazione, una minore corrosione dell'elettrodo in litio metallico e una maggiore conducibilità ionica. Una limitazione importante è però la diminuzione della solubilità dell'$O_2$ all'aumento della concentrazione di sale che comporta anche una diminuzione della capacità durante la scarica.

## 3.3. **Liquidi ionici**

I liquidi ionici sono una particolare classe di solventi non acquosi che si distinguono dagli altri solventi organici per le loro caratteristiche da sali fusi (approfondite nel capitolo 1). Nell'ambito delle celle Li-$O_2$, elettroliti basati sui liquidi ionici sono stati estensivamente investigati. La reversibilità delle reazioni di ORR e OER nei liquidi ionici, oltre ad una capacità maggiore di 5360 mAh/g, è stata dimostrata per una cella contenente il liquido ionico EMITFSI (*1-metil-3-octilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)ammide*) [57]. In particolare, liquidi ionici con cationi funzionalizzati con gruppi eteri presentano una maggiore conducibilità ionica, minore viscosità e una migliore stabilità in temperatura. Cationi del tipo $PYR_{12O1}$ (*N-metil-N-metossietil-pirrolidinio*) presentano, oltre alle caratteristiche sopra riportate, anche una maggiore produzione di intermedi $LiO_x$ e quindi un maggior trasporto di $O_2$, rispetto a cationi non funzionalizzati come il $PYR_{14}$ (*N-metil-N-butilpirrolidinio*) [63]. I cationi a base PYR inoltre presentano una maggiore stabilità elettrochimica rispetto ad altri cationi utilizzati per la produzione di liquidi ionici. Con l'utilizzo del liquido ionico $PYR_{14}$TFSI, infatti, è possibile ottenere una cella che presenta un'interfaccia stabile tra elettrodi e elettrolita, una maggiore reversibilità delle reazioni ORR e OER e minori valori di *overpotential*. Numerose criticità però sono legate all'impiego di liquidi ionici. In particolare, la solubilità dell'ossigeno e del $Li^+$ è minore rispetto a solventi organici come DMSO e DME, con una maggiore difficoltà nella produzione di un SEI stabile e minori valori di *rate capability* ottenuti. La generazione di un SEI stabile può essere comunque ottenuta utilizzando come sale il $LiNO_3$. L'elevata viscosità rende inoltre difficile l'infiltrazione dell'elettrolita nelle porosità del catodo di fatto incrementando la resistenza al processo di *mass-transfer* e il potenziale di polarizzazione. Infine, il loro costo elevato ne limita l'applicabilità industriale. Una differenza fondamentale nel comportamento dei liquidi ionici rispetto ad altri solventi organici è l'aumento della diffusività del $Li^+$ e dell'ossigeno all'aumentare della temperatura. Questo comporta una migliore *performance* dei liquidi ionici rispetto ad altri solventi organici in sistemi Li-$O_2$ che lavorano ad alte temperature [57].

L'impiego di miscele di liquidi ionici come solventi è uno dei possibili modi per superare le limitazioni associate all'utilizzo di liquidi ionici puri. La miscela BMITFSI/$PYR_{14}$TFSI ha dimostrato infatti una maggiore conducibilità ionica e minori valori di sovratensione rispetto ai singoli componenti. Diversi liquidi ionici con cationi a base imidazolo sono stati studiati in miscela con il DMSO o i TEGDME per valutarne le *performances*. Per questi solventi misti è stata valutata una migliore reversibilità delle reazioni di ORR e OER, una migliore efficienza di ciclazione e una maggiore densità di corrente ottenuta dalla reazione di ORR [64]. In presenza di miscele di solventi contenenti liquidi ionici è stata rilevata anche una capacità pari a 500 mAh/g (per un elettrolita a base di $EMIBF_4$/DMSO 1:3) ed una minore produzione di specie degradate in presenza di $H_2O$ e $CO_2$ [65].

## 3.4. **Elettroliti allo stato solido**

Gli elettroliti allo stato solido sono una classe di elettroliti estremamente variegata che presenta numerose attrattive per lo sviluppo di sistemi Li-$O_2$. È possibile classificare gli elettroliti in organici (e quindi polimerici) e inorganici (e quindi ceramici o vetrosi). Entrambe le classi devono presentare dei requisiti fisici ed elettrochimici che ne permettono l'applicabilità nelle batterie considerate. Queste proprietà sono [66]

- Elevata conducibilità ionica e resistenza elettronica
- Elevata selettività ionica
- Ampia finestra di stabilità elettrochimica
- Buona compatibilità chimica con gli altri componenti della cella
- Eccellente stabilità termica e proprietà meccaniche
- Semplice fabbricazione e integrazione nei sistemi
- Basso costo e impatto ambientale

É, inoltre, necessario che l'elettrolita sia stabile con i prodotti e gli intermedi di reazione nelle condizioni di potenziale presenti nelle celle.

### 3.4.1. **Elettroliti allo stato solido ceramici**

I principali elettroliti solidi ceramici includono strutture come le perovskiti e i *garnet* ma anche strutture basate sul NASICON o sul LISICON. Le perovskiti presentano una formula generale del tipo $ABO_3$ dove A è un metallo alcalino-terroso (Ca, Sr…) e B è di tipo metallico come Al e Ti. Gli ioni $Li^+$ migrano nella struttura attraverso le vacanze nei siti cristallini dei metalli alcalino-terrosi e attraverso gli interstizi tra gli ioni superossido $O^{2-}$. La conducibilità ionica allora è facilmente modulabile semplicemente modificando la concentrazione di vacanze oppure aumentando la dimensione degli interstizi drogando la struttura con ioni sostituenti A con raggio atomico maggiore. La perovskite di struttura $Li_{0.34}La_{0.51}TiO_{2.94}$ (LLTO) ha dimostrato una conducibilità ionica nell'ordine di $10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente grazie all'elevata concentrazione di vacanze [67]. Questa struttura però presenta un'elevata resistenza a bordo grano ed una scarsa stabilità a contatto con litio metallico a causa della riduzione del $Ti^{4+}$ che quindi ne limitano considerevolmente l'applicabilità. Invertendo l'ordine della struttura è possibile ottenere l'antiperovskite di struttura $Li_3OX$ dove X è lo ione di un elemento alogeno (Cl, Br…) e si trova nei siti cristallini occupati da A, mentre gli ioni superossido occupano i siti occupati da B. Le antiperovskiti presentano un'elevata concentrazione di litio all'interno, un basso peso ed inoltre raggiungono conducibilità tipiche del sistema perovskite LLTO a temperatura ambiente. Sostituendo lo ione $O^{2-}$ con uno ione $OH^-$ è possibile ottenere strutture del tipo $Li_2OHX$ che possono ancora raggiungere conducibilità ioniche pari a $10^{-3}$ S/cm [68]. Le strutture considerate però sono instabili a contatto con l'anodo in litio metallico che favorisce la decomposizione delle strutture $Li_3OX$ in $Li_2O_2$ e LiX. Drogando antiperovskiti di struttura $Li_2OHX$ con ioni fluoro è possibile generare un'antiperovskite $Li_2(OH)_{0.9}F_{0.1}Cl$ stabile a contatto con il litio metallico e con una finestra di stabilità elettrochimica che raggiunge i 9 V [69]. Elettroliti solidi di struttura tipo NASICON o LISICON presentano dei canali tridimensionali atti al trasporto di ioni $Li^+$ (o $Na^+$). La formula generale per questi elettroliti è $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ dove generalmente M è un altro metallo come Al, Sc e Y. Tra tutti gli elettroliti di questa classe la struttura $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) prodotta per reazione

allo stato solido raggiunge dei valori massimi di conducibilità pari a $7 \cdot 10^{-4}$ S/cm. La struttura amorfa vetrosa contenente gli stessi ossidi presenta però una conducibilità pari a $1.3 \cdot 10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente. La grande differenza tra questi due materiali ossidici è la presenza di una maggiore resistenza a bordo grano della struttura cristallina rispetto a quella vetrosa. Per la struttura amorfa inoltre è possibile la precipitazione di una fase cristallina dove lo ione titanio è parzialmente sostituito da silicio e alluminio. Questa fase è stabile in acqua e presenta una conducibilità ionica maggiore di $10^{-3}$ S/cm [69]. Un'altra struttura basata sul NASICON è $Li_{1+x}Al_yGe_{2-y}(PO_4)_3$ (LAGP). Questa struttura raggiunge, attraverso un opportuno drogaggio, conducibilità nell'ordine di $2.4 \cdot 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente. LATP e LAGP sono però stabili in atmosfera ossidante e sono perciò altamente considerate per applicazioni in sistemi Li-$O_2$. I *garnet* impiegati come elettroliti solidi sono strutture ossidiche di composizione $Li_5La_3M_2O_{12}$. Sistemi per i quali M= Nb o Ta presentano una conducibilità ionica nell'ordine di $10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente che può essere migliorata sostituendo M con un metallo alcalino-terroso come Ca, Sr o Ba oppure con Zr. Il *garnet* di composizione $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) raggiunge a temperatura ambiente una conducibilità ionica di $7.74 \cdot 10^{-4}$ S/cm [69]. Il drogaggio dei *garnet* LLZO con Ta e Nb incrementa la conducibilità fino a raggiungere i $10^{-3}$ S/cm [70].

Per i sistemi ossidici una delle principali criticità è l'instabilità a contatto con l'elettrodo in litio metallico a causa della riduzione degli ioni dei metalli di transizione. Per limitare l'impatto dell'instabilità chimica è possibile depositare un *layer* protettivo stabile a contatto con il litio. Questo strato protettivo inorganico o polimerico (Fig. 3.5) impedisce il contatto tra l'elettrodo e l'elettrolita e ne garantisce la stabilità. Una delle possibili configurazioni utilizzate come strato protettivo polimerico consiste in un *layer* di PEO (*polietilenossido*) e LiTFSI con conducibilità ionica maggiore di $10^{-4}$ S/cm a 60 °C [69]. Un'altra possibile alternativa è la deposizione di un film sottile LiPON tra elettrolita solido e anodo in litio. In entrambi i casi è possibile utilizzare elettroliti solidi, come LATP o LAGP, altrimenti instabili ma si assiste ad un incremento della resistenza complessiva della cella a causa del maggio numero di interfacce. È necessario allora, per garantire delle buone caratteristiche elettrochimiche della cella, massimizzare la conducibilità dello strato protettivo.

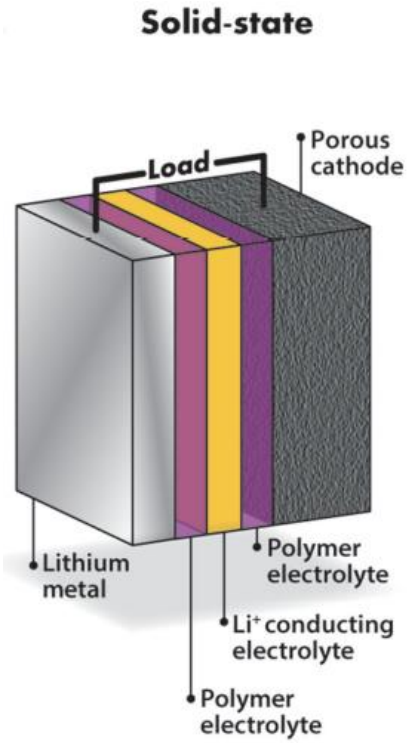


*Figura 3.5. Rappresentazione schematica dei film protettivi in una cella Li-$O_2$ con elettrolita allo stato solido [5]*

È ancora possibile migliorare l'interfaccia tra elettrolita e catodo attraverso la deposizione di un altro *layer* protettivo a base di PC+BN (*nitruro di boro*). La cella Li-$O_2$ con un elettrolita a tre *layers* dimostra un'eccellente reversibilità delle reazioni di OER e ORR oltre ad una migliore stabilità termica. Per strutture stabili a contatto con il litio metallico come i *garnet* esistono altre criticità come l'elevata reattività a contatto con tracce d'acqua e $CO_2$ nell'atmosfera. Le reazioni tra il *garnet* LLZO e questi gas reattivi genera sulla superficie del LLZO un sottile strato di $Li_2CO_3$ che aumenta discretamente la resistenza dell'elettrolita. Inoltre, per LLZO con una taglia media dei grani alta, si ha una maggiore reattività con l'umidità atmosferica e la formazione di LiOH a bordo grano. Questo poi è in grado di assorbire la $CO_2$ presente per generare il carbonato di litio $Li_2CO_3$. Pertanto una minore taglia media dei grani è preferita in applicazioni come elettrolita allo stato solido.

### 3.4.2. **Elettroliti allo stato solido polimerici**

Gli elettroliti polimerici allo stato solido sono una classe di materiali ampiamente studiati per applicazioni in celle Li-$O_2$. Nonostante le numerose criticità come la scarsa conducibilità ionica, la ristretta finestra di stabilità elettrochimica e le basse proprietà meccaniche questi materiali presentano un'elevata stabilità rispetto agli elettroliti liquidi non acquosi e delle buone *performances* elettrochimiche sia ad alte che a basse temperature. Oltre a questo, la possibilità di creare co-polimeri a blocchi, compositi polimerici, miscele e network interpenetrati permette una modulazione precisa delle caratteristiche ottenute dal sistema e pertanto i sistemi polimerici risultano essere estremamente versatili. L'utilizzo di elettroliti polimerici è vantaggioso anche per accomodare le variazioni dimensionali della cella durante l'esercizio. Inoltre, i processi produttivi di materiali polimerici sono semplici e facilmente scalabili a livello industriale

pertanto l'applicazione di elettroliti polimerici allo stato solido è fortemente vantaggiosa. Nel caso delle batterie Li-$O_2$ i primi polimeri impiegati come elettrolita consistono nel PAN (*poliacrilonitrile*) e nel P(VdF-HFP) (*poli(vinilidenfluoruro) esafluoropropene*) come *binder*. Quest'ultimo però presenta la criticità di una scarsa resistenza alla decomposizione a contatto con $Li_2O_2$. Molti altri polimeri successivamente investigati hanno dimostrato la stessa tendenza a decomporsi in presenza di $Li_2O_2$, tra questi sono presenti il PVDF (*poliviniliden fluoruro*), il PS (*polistirene*), il PEO, il PAN, il PVC (*polivinil cloruro*) e la CMC (*carbossimetil cellulosa*). Tra i polimeri che dimostrano una maggiore stabilità chimica a contatto con il perossido di litio sono presenti il PTFE (*politetrafluoroetilene*), il PMMA (*polimetilmetacrilato*) e il PP (*polipropilene*) che sono, almeno per un certo tempo, stabili al contatto con il $Li_2O_2$. Il PE (*polietilene*) presenta delle caratteristiche di stabilità chimica contro $Li_2O_2$ più elevate rispetto agli altri polimeri [6]. Anche al contatto con il radicale anione $O_2^{-\cdot}$ e con gli altri intermedi di reazione i polimeri tipicamente utilizzati come elettroliti allo stato solido presentano una scarsa stabilità chimica. Molti di questi sistemi soffrono a causa di attacchi nucleofili delle molecole di ossigeno reattive sugli atomi di idrogeno posti nelle vicinanze di gruppi elettro-attrattori. La sostituzione dell'atomo di idrogeno con un gruppo funzionale o con catene laterali è una delle possibili alternative per aumentare la stabilità chimica dei polimeri nelle condizioni di esercizio di celle Li-$O_2$. Un'altra importante limitazione è la cristallinità di alcune famiglie polimeriche. All'aumento di quest'ultima la dinamica del trasporto di ioni $Li^+$ rallenta e la conducibilità pertanto crolla a valori compresi tra $10^{-4}$ S/cm e $10^{-8}$ S/cm a temperatura ambiente. La percentuale di cristallinità però è facilmente modulabile attraverso la reticolazione o la co-polimerizzazione o ancora aumentando la temperatura di esercizio. Il *bulk* della struttura polimerica amorfa non presenta né zone attive per le reazioni elettrochimiche né percorsi diffusivi preferenziali per l'ossigeno nell'elettrolita. Questi possono essere inseriti nella struttura attraverso la creazione di un composito a matrice polimerica con un *network* tridimensionale di nanotubi di carbonio [57]. L'elettrolita composito così creato presenta dei percorsi diffusivi per l'ossigeno e quindi una maggiore facilità di trasporto dei gas reattivi ed inoltre la presenza di numerosi vuoti all'interno del *bulk* offre zone attive per la reazione di creazione del $Li_2O_2$.

Gli elettroliti polimerici possono essere combinati con ceramici che conducono ioni $Li^+$ o con *filler* passivi come $ZrO_2$, $Al_2O_3$, $SiO_2$ e $TiO_2$ per generare degli elettroliti ibridi. Nanoparticelle di ossidi filler possono fungere da plasticizzante in elettroliti polimerici di fatto inibendo la cristallizzazione e aumentando la conducibilità di un ordine di grandezza. Il sistema PEO plasticizzato con delle particelle di $SiO_2$ presenta delle caratteristiche di stabilità elettrochimica molto spiccate, sostenendo fino a 5.5 V *vs* $Li^+$/Li senza decomporsi con una conducibilità pari a $4.4 \cdot 10^{-5}$ S/cm a temperatura ambiente [57]. Particelle di elettroliti inorganici possono essere disperse nella matrice polimerica generando dei canali preferenziali per il trasporto degli ioni $Li^+$. Sistemi come il PAN addizionato con nanofibre di LLZO al 15 % in peso possono raggiungere valori di conducibilità fino ai $2.4 \cdot 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente grazie alla creazione di *network* di conduzione di $Li^+$ [71]. Gli elettroliti ibridi ceramici polimerici mostrano, oltre a valori maggiori di conducibilità, anche una migliore stabilità interfacciale a contatto con il litio metallico e spiccate capacità di soppressione della crescita dendritica.

Un'altra classe di elettroliti polimerici consiste nei sistemi gel o quasi-solidi (Fig 3.6).

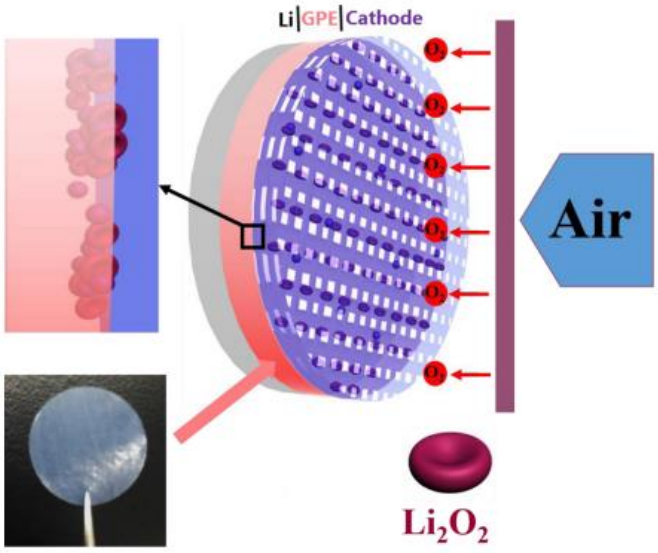


*Figura 3.6. Rappresentazione schematica di una cella Li-O2 con un elettrolita gel polimerico. Modificata da [72]*

Questi sono composti da una matrice polimerica con funzione strutturale e da un elettrolita liquido tipicamente non acquoso. Le matrici polimeriche possono assorbire delle quantità considerevoli di solvente e pertanto i sistemi gel presentano sia le buone proprietà meccaniche della matrice sia l'elevata conducibilità e le buone proprietà interfacciali degli elettroliti liquidi. Inoltre, questi sistemi presentano un'elevata solubilità e diffusività dell'ossigeno e buone *performances* elettrochimiche. Sistemi che presentano una matrice in P(VdF-HFP) impregnata con una soluzione di LiTFSI 1M in TEGDME raggiungono un'elevatissima conducibilità pari a $5.49 \cdot 10^{-1}$ S/cm a temperatura ambiente, unita ad una buona stabilità termica ed elettrochimica [57]. Inoltre, questa membrana inibisce il *crossover* di $O_2$ verso l'anodo in litio di fatto incrementando la vita utile della cella. Grazie alla loro flessibilità e alle buone proprietà meccaniche i sistemi gel polimerici possono essere impiegati nella realizzazione di batterie flessibili. Anche i liquidi ionici possono essere utilizzati nella realizzazione di elettroliti gel polimerici. Questi sistemi, denominati *ionogel*, presentano numerose caratteristiche interessanti come le buone proprietà meccaniche, la completa inibizione della crescita dendritica e la protezione dell'anodo in litio dai gas reattivi come $O_2$, $H_2O$ e $CO_2$. Il gel creato da una matrice di PVDF-HFP in una soluzione di $PYR_{14}TFSI$ e $SiO_2$ dimostra oltre ad una buona durabilità anche valori elevati di conducibilità ($1.83 \cdot 10^{-3}$ S/cm) [73].

# 4. Materiali e metodi

## 4.1. Materiali

### 4.1.1. Reagenti

La membrana utilizzata come elettrolita gel è stata prodotta per fotopolimerizzazione con luce UV di una soluzione di gelatina metacrilata (GelMA) in DMSO/LiTFSI 0.5 M. I reagenti utilizzati nella produzione del GelMA sono riportati nella Tabella 4.1.

**Tabella 4.1.** Reagenti utilizzati nella funzionalizzazione della gelatina.

| Reagenti | Ruolo | CAS |
|---|---|---|
| Gelatina da pelle di pesce d'acqua fredda | Monomero | 9000-70-8 |
| Anidride metacrilica | Agente funzionalizzante | 760-93-0 |
| Idrossido di Sodio | Stabilizzatore pH | 1310-73-2 |

La gelatina da pelle di pesce viene prodotta tipicamente per denaturazione termica e parziale idrolisi delle molecole di collagene presenti naturalmente in organismi viventi [74] e presenta una formula di struttura riportata in Fig. 4.1.

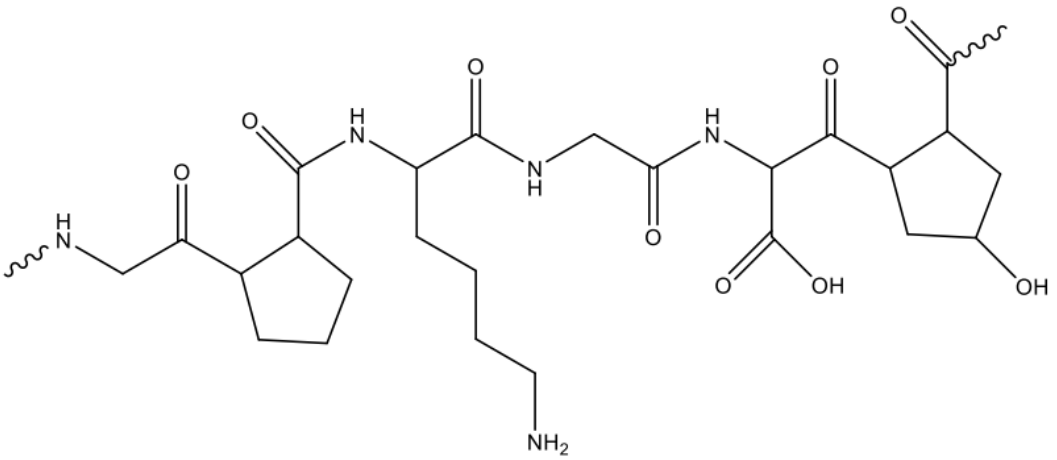


*Figura 4.1. Formula di struttura della gelatina [75]*

L'anidride metacrilica, con formula riportata in Fig. 4.2, è utilizzata per inserire sulle macromolecole di gelatina dei gruppi metacrilati in grado di reagire durante la fotopolimerizzazione.

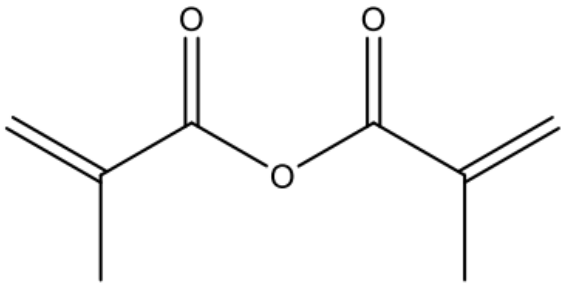

*Figura 4.2. Formula di struttura dell'anidride metacrilica [75]*

La gelatina funzionalizzata con gruppi metacrilati (GelMA) con formula riportata in Fig. 4.3 sarà poi impiegata nella produzione delle membrane gel.

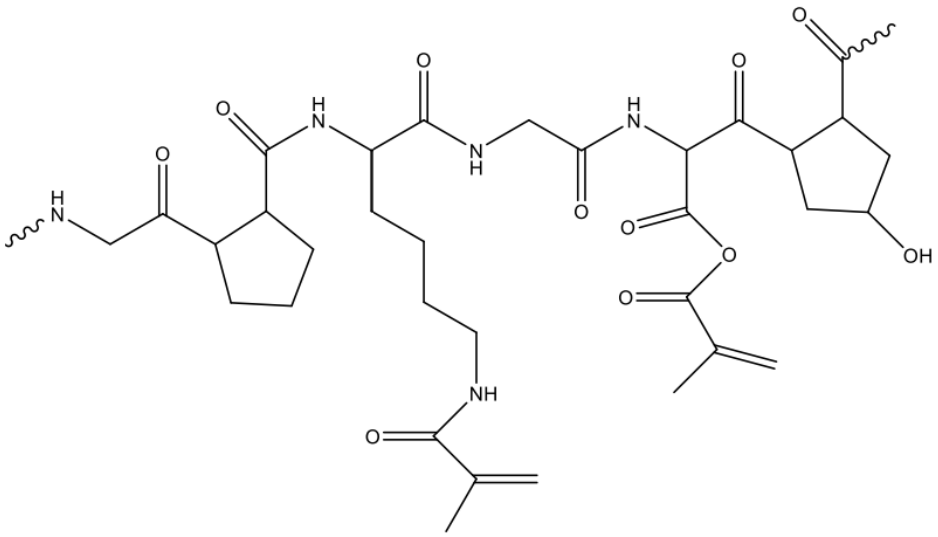

*Figura 4.3. Formula di struttura del GelMA [75]*

I reagenti utilizzati nella produzione della membrana elettrolitica sono riportati in Tabella 4.2

**Tabella 4.2.** Reagenti utilizzati nella produzione dell'elettrolita gel

| Reagenti | Ruolo | CAS |
|---|---|---|
| GelMA | Monomero | / |
| LiTFSI (*bis(trifluorometansolfonil) immide di litio*) 0.5 M in DMSO (*dimetilsolfossido)* | Elettrolita liquido | / |
| Irgacure 2959 (*2-idrossi-4'-(2-idrossietossi)-2-metilpropiofenone*) | Iniziatore fotoradicalico | 106797-53-9 |

Le formule di struttura del LiTFSI, DMSO e del fotoiniziatore sono riportate rispettivamente in Fig. 4.4, 4.5 e 4.6. I reagenti sono stati acquistati da Sigma Aldrich e utilizzati senza ulteriore purificazione.

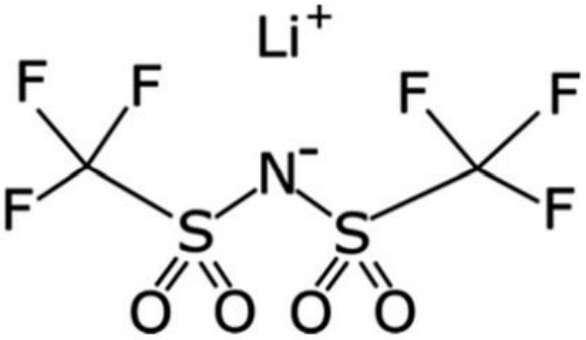


*Figura 4.4. Formula di struttura del LiTFSI [76]*

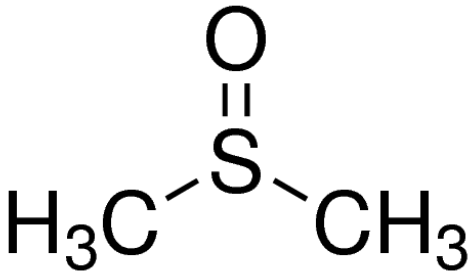


*Figura 4.5. Formula di struttura del DMSO [77]*

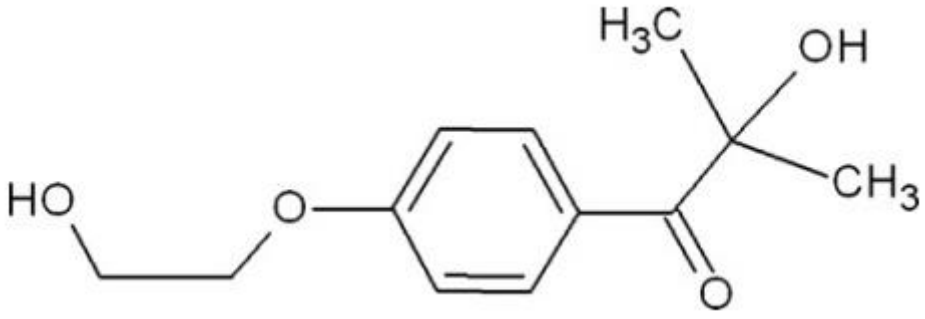


*Figura 4.6. Formula di struttura dell'Irgacure 2959 [78]*

### 4.1.2. **Altri materiali**

Di seguente vengono riportati i materiali non riportati nel paragrafo precedente che vengono utilizzati nel processo di produzione delle celle utilizzate nelle successive caratterizzazioni. Data la non rilevanza delle proprietà dei materiali degli elettrodi si è scelto di utilizzare materiali commercialmente disponibili con proprietà note. L'utilizzo di elettrodi commerciali è inoltre utile a valutare le proprietà dell'elettrolita considerato.

Come materiale dell'elettrodo positivo è stato utilizzato un Gas Diffusion Layer in carbonio (GDL24BC) della SIGRACET con spessore medio di 235 µm. Questo materiale elettrodico presenta una porosità complessiva pari al 76 %, un peso per unità di area pari a 100 g/m², una permeabilità all'aria di 0.6 $cm^3/(cm^2s)$ e una resistenza elettrica perpendicolarmente al piano < 12 $m\Omega cm^2$ [79]. Il GDL24BC è stato tagliato in dischi di diametro pari a 18 mm e presenta una struttura a due layer (Fig. 4.7) dove il primo è un foglio macroporoso a struttura fibrosa con buone proprietà meccaniche in compressione e a taglio mentre il secondo (Microporous layer MPL) avrà una struttura microporosa che permetterà l'intimo contatto del catodo con l'elettrolita [80].

L'elettrodo negativo utilizzato consiste in Litio metallico della Chemetall in forma di chips pretagliate di diametro pari a 15 mm e con spessore medio pari a 620 µm.

Il riferimento utilizzato per confrontare le proprietà dell'elettrolita polimerico consiste in un separatore in fibra di vetro ECC1-01-0012-A/L della EL-CELL di spessore 650 µm e diametro 18 mm impregnato con 400 µl della soluzione di LiTFSI 0.5 M in DMSO.

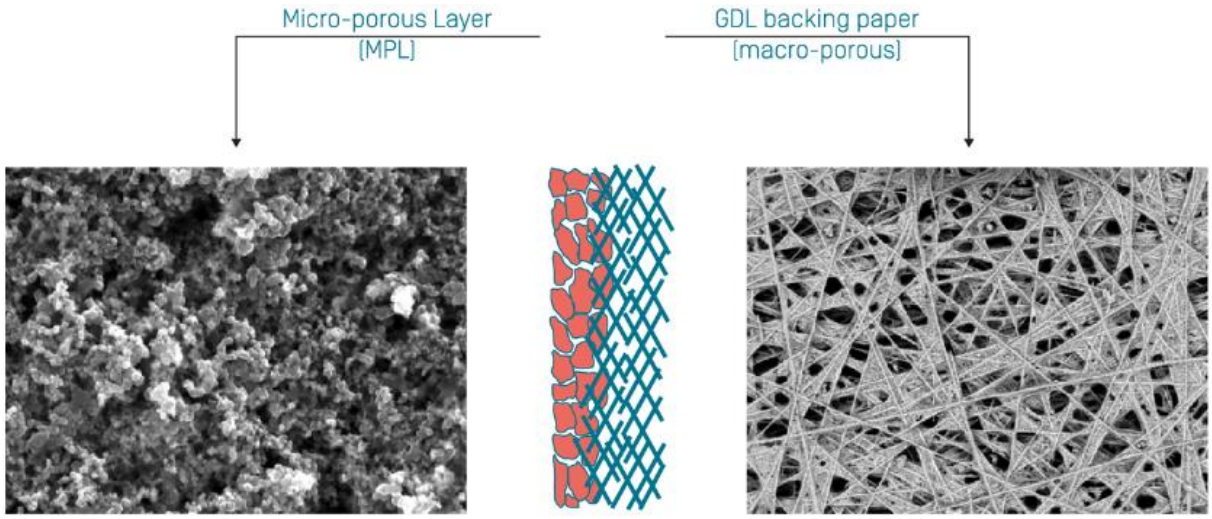


*Figura 4.7. Struttura a doppio strato del GDL24BC [80]*

### 4.1.3. **Metacrilazione della gelatina**

La reazione di metacrilazione della gelatina da pelle di pesce d'acqua fredda avviene sotto cappa a flusso laminare in condizioni di temperatura controllata. Una soluzione al 20 % di gelatina in acqua viene preparata in un pallone posto su una piastra riscaldante e portata alla temperatura di 50 °C (Fig. 4.8). Una volta in temperatura l'anidride metacrilica (0.6 g di anidride metacrilica ogni 1 g di gelatina) viene aggiunta goccia a goccia con una pipetta tarata mantenendo la soluzione sotto miscelazione costante. La reazione di metacrilazione è riportata in Fig. 4.9 ed inizia con la rottura di un legame C-O nell'anidride metacrilica seguita dalla reazione con un gruppo amminico della gelatina. La struttura finale ottenuta è quella del GelMA con conseguente produzione di acido metacrilico.

*Figura 4.8. Setup della reazione di metacrilazione della gelatina*

La produzione di acido metacrilico in elevata concentrazione può andare a favorire fenomeni di scissione delle macromolecole di gelatina per idrolisi. Pertanto, la soluzione è mantenuta ad un pH costante e pari a 8 attraverso l'aggiunta quando necessario di NaOH 3 M. La reazione è portata avanti per 4 ore fino a completa metacrilazione della gelatina. La soluzione ottenuta viene, a seguito di un raffreddamento fino a 25 °C, inserita all'interno di membrane di cellulosa di spessore medio 35 mm (MW Cutoff 12 kDa da SigmaAldrich) e dializzata in acqua distillata per 4 giorni cambiando l'acqua due volte al giorno. La dialisi è necessaria per eliminare tramite diffusione i reagenti residui e le molecole estranee. Successivamente si procede con il trasferimento della soluzione ottenuta in piatti Petri e con l'essiccazione del GelMA in stufa a 50 °C.

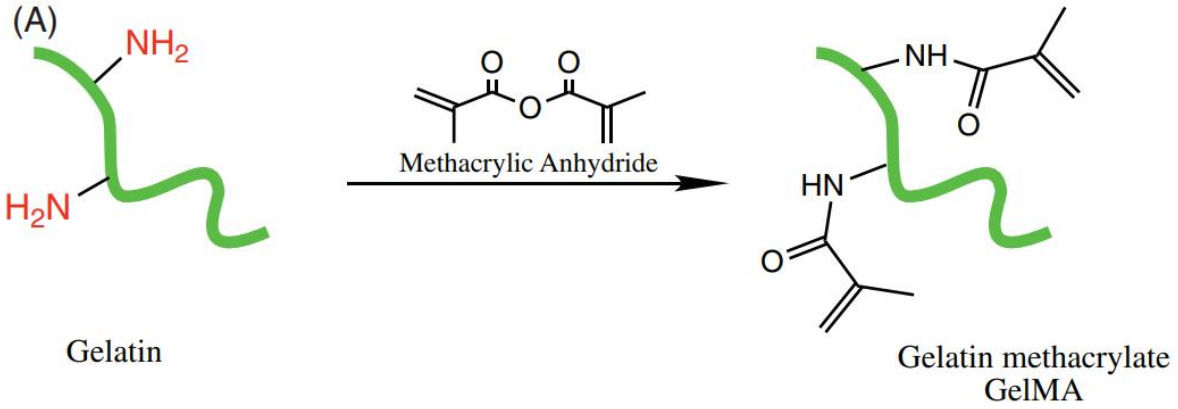


*Figura 4.9. Reazione di metacrilazione della gelatina. Modificata da [81]*

### 4.1.4. **Preparazione dell'elettrolita gel**

La preparazione della membrana polimerica viene effettuata in Glovebox (il cui funzionamento verrà approfondito nel paragrafo 4.2.4) in quanto la presenza di $O_2$ comporta la degradazione del sale di litio presente nell'elettrolita liquido e l'inibizione della reticolazione radicalica. Le polveri di GelMA saranno poste in un essiccatore sotto vuoto per 1-2 ore in modo da eliminare le tracce residue di acqua e di ossigeno prima di essere portate nella Glovebox. Soluzioni a concentrazioni diverse (10, 15 e 20 % in peso) di GelMA in LiTFSI 0.5 M in DMSO sono preparate in Glovebox. L'iniziatore fotoradicalico (Irgacure 2959) è aggiunto una volta solubilizzato il GelMA allo 0.2 % in peso rispetto allo stesso. Le formulazioni sono successivamente trasferite su uno stampo circolare in silicone posto in un tubo di quarzo chiuso ermeticamente attraverso due tappi in silicone. Il tubo di quarzo è necessario per impedire il contatto della formulazione con l'ossigeno atmosferico ma permettere comunque il totale passaggio della radiazione UV (Fig. 4.10).

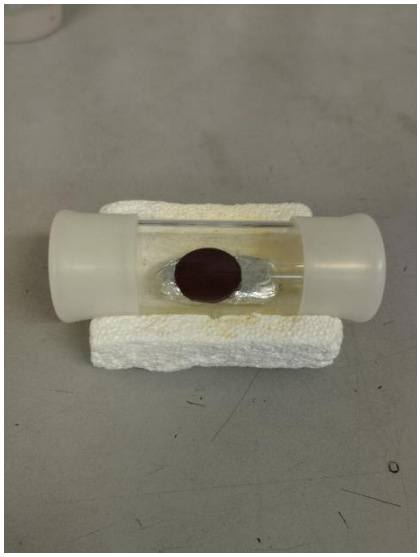

*Figura 4.10. Tubo in quarzo con stampo e supporto utilizzato per la reicolazione del GelMA*

Questo allora sarà posto sotto irraggiamento UV per 7 minuti fino a completa reticolazione del GelMA e produzione di un organogel. Una volta reticolato il gel sarà di nuovo trasferito in Glovebox dove si procederà alla separazione della membrana dallo stampo e alla chiusura delle celle che saranno poi utilizzate nelle successive caratterizzazioni. La fotopolimerizzione radicalica è una tecnica di polimerizzazone che sfrutta l'assorbimento di radiazioni UV da parte di un iniziatore e la successiva generazione di radicali. Questa viene generalmente considerata come un metodo molto efficiente per ottenere una polimerizzazione quasi istantanea [82]. A seconda del tipo di resina fotopolimerizzabile è possibile distinguere due classi: resine che polimerizzano attraverso radicali liberi come gli acrilati e resine che reticolano per produzione di cationi come vinil esteri e epossidi [83]. In questo lavoro è considerata solo la prima classe di resine e inoltre reticolando in atmosfera inerte si può evitare il fenomeno di inibizione della reticolazione in presenza di $O_2$ [82]. La produzione dei radicali primari inizierà quando l'iniziatore assorbirà una radiazione UV di energia sufficiente a causare la rottura omolitica di un legame. L'Iragcure 2959 è un fotoiniziatore di tipo Norrish I che presenta un picco di assorbimento nella banda UV a 273nm. L'assorbimento di fotoni di questa lunghezza d'onda

provoca la promozione di un elettrone nello stato di tripletto eccitato e la successiva fotodissociazione secondo α-cleavage. L'intera transizone elettronica può essere riassunta come $^1\pi\pi^* \rightarrow {}^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^* \rightarrow {}^3n\pi^* \rightarrow$ α-cleavage [84]. La fotodissociazione provoca la creazione di due radicali $\bullet C_9H_9O_3 + \bullet C_3H_6OH$ che andranno molto rapidamente ad attaccare i doppi legami terminali delle macromolecole di GelMA. Durante la propagazione della reticolazione altre reazioni secondarie come trasferimenti di catena e terminazioni possono avere luogo [82]. In generale le reazioni possibili durante la fotopolimerizzazione sono riportate in Fig. 4.11.

| | |
|---|---|
| Primary radicals | $In \xrightarrow{k_d} 2R^*$ |
| Initiation radicals | $R^* + M \xrightarrow{k_i} RM^*$ |
| Propagation | $RM^* + nM \xrightarrow{k_p} RM_{n+1}$ |
| Chain-transfer | $P^* + M \xrightarrow{k_p} P^*$ |
| Recombination | $P^* + P^* \xrightarrow{k_{tc}} P_{dead}$ or $P^* + R^* \xrightarrow{k_{tc}} P_{dead}$ |
| Disproportionation | $P^* + P^* \xrightarrow{k_{td}} P_{dead}$ |

*Figura 4.11. Meccanismo di reazione della fotopolimerizzazione per radicali liberi [82]*

## 4.2. **Strumentazione**

Di seguente sono riportate le strumentazioni e i macchinari presenti nei laboratori di Fotopolimerizzazione e di Elettrochimica del DISAT utilizzati nella produzione e caratterizzazione dell'elettrolita polimerico.

### 4.2.1. **Fotoreometro**

Il fotoreometro è uno strumento che permette di valutare la viscosità di una soluzione all'applicazione di un momento torcente durante l'irraggiamento con una radiazione UV. Nel seguente lavoro di tesi è stato utilizzato un reometro Modular Compact Rheometer della Anton PAAR (Fig. 4.12) accoppiato ad una lampada UV con un sistema di fibre ottiche in quarzo per direzionare la radiazione. Una goccia della soluzione campione viene posto su un supporto di quarzo circolare. Il piatto in acciaio collegato al rotore viene abbassato sul campione fino ad avere uno spessore di soluzione tra i due piatti predefinito dall'operatore. La fibra ottica viene inserita dal basso e fissata in modo da avere l'irraggiamento sul campione attraverso il disco di quarzo. Un momento torcente viene applicato dal piatto alla goccia di soluzione e la risposta reologica del campione viene misurata. Diverse analisi sono possibili a seconda del tipo di sollecitazione applicata e del parametro misurato.

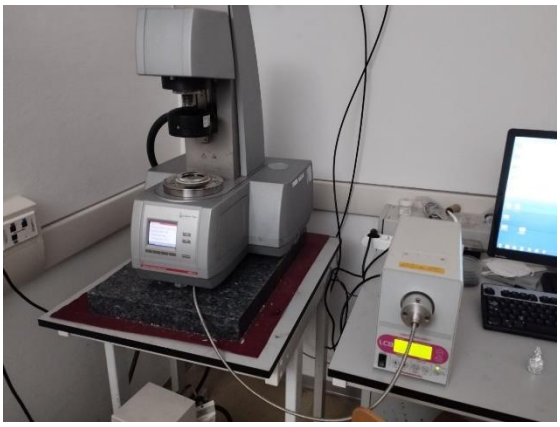

*Figura 4.12. Reometro Modular Compact Rheometer della Anton PAAR con lampada UV accoppiata*

### 4.2.2. **Analisi termogravimetrica (TGA)**

Il sistema utilizzato per eseguire l'analisi termogravimetrica consiste in una camera in cui è presente una bilancia con un'elevata sensibilità (1 μg) circondata da elementi riscaldanti. Attraverso il software di controllo è possibile impostare delle rampe di temperatura con una velocità di riscaldamento controllata per portare i campioni posizionati sulla bilancia a degradazione. L'intero sistema si compone di una bilancia su cui verrà posizionato il campione all'interno di un crogiolo in acciaio, platino o allumina, una fornace in materiale refrattario che permette il raggiungimento della temperatura preimpostata accoppiata ad un sistema di controllo termico attraverso il quale l'operatore può selezionare la temperatura massima e la velocità di riscaldamento. Un sistema di ventilazione è inoltre necessario ad evitare che i gas svolti dalla decomposizione del campione possano danneggiare i sistemi di controllo di bilancia e fornace e ad imporre un'atmosfera inerte o reattiva nella camera. Tipicamente il sistema di ventilazione presenta due flussi di gas distinti in verticale e orizzontale. Il flusso orizzontale, pari al 70 % del totale sarà flussato sopra al campione ed è utilizzato per imporre l'atmosfera nella camera e per trasportare i prodotti gassosi che si eliminano dal campione verso il sistema di smaltimento che può consistere nell'immissione in atmosfera o nel gorgogliamento in soluzione acida. Questo flusso di gas può essere composto da solo azoto o da miscele di azoto e ossigeno a varie concentrazioni. Il flusso verticale sarà totalmente composto da azoto inerte con lo scopo di impedire ai gas svolti dal campione di salire nella camera e interagire con i componenti elettronici della bilancia e con le termocoppie della fornace. Il modello di sistema per analisi termogravimetriche utilizzato in questo lavoro di tesi è un Netzsch TG 209 F3 della Tarsus (Fig. 4.13)

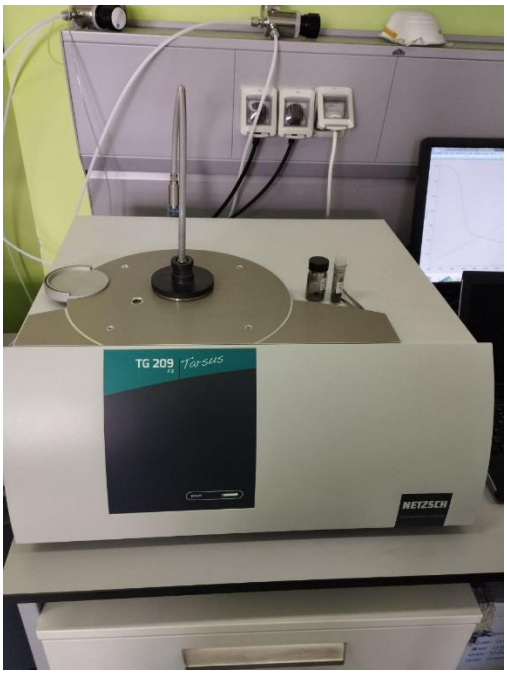


*Figura 4.13. Strumentazione per analisi TGA Netzsch TG 209 F3 della Tarsus*

### 4.2.3. **Dinamometro**

Il dinamometro utilizzato per la caratterizzazione del modulo a compressione dei campioni di GelMA reticolato è un MTS QTestTM/10 Elite della MTS Systems Corporation controllato dal software TestWorks 4. Questo consiste in un telaio di supporto, due traverse di cui quella inferiore fissa e quella superiore mobile e controllabile attraverso un sistema elettronico ed una cella di carico che ha lo scopo di misurare la forza che il provino oppone al movimento della traversa mobile. Attraverso il software è possibile impostare la velocità di movimento della traversa mobile che andrà a comprimere il campione e la frequenza di collezione dei dati ma può anche visualizzare in tempo reale la risposta meccanica definendo in precedenza la geometria del campione.

### 4.2.4. **Glovebox**

La Glovebox è una camera ermeticamente chiusa, mantenuta in leggera sovrapressione rispetto all'ambiente esterno nella quale è presente un'atmosfera inerte e controllata di Argon (Ar). Lo scopo di questo dispositivo è quello di avere un ambiente in cui le concentrazioni di acqua e di ossigeno sono mantenute costantemente al di sotto di una certa concentrazione limite (<0.5 ppm). L'atmosfera inerte permette di lavorare con materiali che sarebbero altamente reattivi con aria o tracce di umidità atmosferiche come i metalli alcalini. La visibilità è garantita da una finestra in plexiglass attraversata da guanti in nitrile utilizzabili dagli operatori. La Glovebox utilizzata nel laboratorio di Elettrochimica è la UNIlab Plus della MBraun (Fig. 4.14). Questa presenta due precamere di diverse dimensioni attraverso le quali è possibile introdurre materiali dall'esterno. Il protocollo utilizzato per l'introduzione di materiali all'interno della Glovebox consiste nell'alternare per almeno tre volte la produzione di vuoto nella precamera seguita da

flussaggio di Argon. Una volta eseguiti i tre lavaggi è possibile aprire lo sportello della precamera dall'interno e utilizzare i materiali inseriti. Durante la creazione del vuoto nella precamera i gas presenti verranno aspirati da una pompa a vuoto ed emessi in atmosfera, durante la fase di riempimento invece l'Argon sarà aspirato dall'ambiente interno della Glovebox ed emesso nella precamera portando ad una diminuzione di pressione dell'ambiente interno della Glovebox che sarà compensato da un flusso di Argon proveniente dalla bombola. La creazione del vuoto e il flussaggio di Argon in precamera saranno controllati attraverso una valvola e visualizzati con un manometro. La pressione interna invece è regolabile da pedali posti sul pavimento. La concentrazione di gas reattivi ($H_2O$ e $O_2$) sono monitorate in tempo reale da sensori ed i valori di concentrazione di queste specie sono visualizzabili sul monitor. Nel caso la concentrazione dei gas reattivi salga sopra un livello limite è possibile rigenerare l'atmosfera interna.

*Figura 4.104. Glovebox MBraun UNIlab Plus*

### 4.2.5. **Essiccatore sotto vuoto**

L'essiccatore sotto vuoto consiste in un sistema in grado di generare il vuoto in un ambiente chiuso e contemporaneamente riscaldare un campione in modo da eliminare per degasaggio le possibili tracce di acqua e ossigeno adsorbite. Il sistema consiste in due tubi concentrici di vetro. Il tubo più esterno presenta delle resistenze elettriche lungo la sua superficie e funge da elemento riscaldante per il tubo interno estraibile. Sulla superficie esterna del tubo riscaldante sono presenti delle termocoppie necessarie per il controllo della temperatura raggiunta. Il tubo interno è composto da due elementi: il tubo vero e proprio, all'interno del quale sarà posto il campione da degasare, che viene inserito all'interno del tubo riscaldante esterno e l'elemento di chiusura. Questo presenta una chiusura a vite ermetica con guarnizioni in gomma e un sistema a rubinetto per isolare il tubo interno dall'ambiente. Una volta inserito il campione nel tubo interno e avvitato il sistema di chiusura questo deve essere inserito nel tubo esterno e bloccato attraverso una sicura a vite. Il rubinetto è allora collegato alla pompa a vuoto attraverso un tubo in gomma. Aprendo il rubinetto i gas presenti nel tubo portacampioni sono aspirati dalla pompa e una pressione nell'ordine dei 5 mbar è mantenuta costante. Le resistenze elettriche del tubo esterno sono collegate ad un sistema elettronico attraverso il quale è possibile selezionare una temperatura e un tempo di trattamento oppure utilizzare dei programmi preimpostati. Il

modello di essiccatore sotto vuoto utilizzato è il Glass Oven B-585 della Buchi (Fig. 4.15). Il GelMA ottenuto dall'essiccazione in stufa è stato fatto degasare per 2 ore a temperatura ambiente prima di essere introdotto in Glovebox per eliminare umidità e ossigeno adsorbiti.

*Figura 4.15. Essiccatore sottovuoto Glass Oven B-585 Buchi*

### 4.2.6. **Lampada UV**

La lampada UV utilizzata per reticolare il GelMA è una LIGHTNINGCURE LC8 L9588 (Fig. 4.16a) della Hamamatsu. Questa lampada presenta un corpo centrale dove è allocata una sorgente UV Mercurio-Xenon ad alta intensità e un sistema di fibre ottiche in quarzo ad elevata trasmittanza nell'UV che permette di direzionare il fascio luminoso in maniera puntuale. La lampada utilizzata in questo lavoro di tesi presenta un'intensità luminosa alla lunghezza d'onda di 365 nm pari a 4500 mW/cm² alla distanza di 10 mm dal terminale della fibra ottica, intensità che si riduce a 1020 mW/cm² a 20 mm e a 410 mW/cm² a 30 mm [85]. La lampada UV utilizzata presenta la possibilità di utilizzare programmi presenti nella memoria oppure di impostare il controllo manuale della modalità di irraggiamento. A seconda del filtro utilizzato è possibile ottenere un irraggiamento in bande di lunghezze d'onda diverse come è dimostrato in Fig. 4.16b.

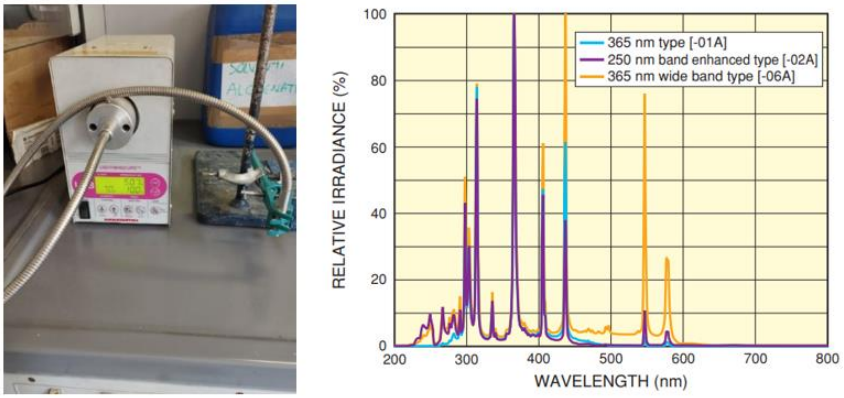


*Figura 4.16. a) Lampada UV LIGHTNINGCURE LC8 L9588 della Hamamatsu. b) Distribuzione spettrale della radiazione per vari filtri [85]*

### 4.2.7. **Camera climatica**

La camera climatica è un ambiente ermeticamente chiuso utilizzato per mantenere una determinata temperatura. Il modello utilizzato in questo lavoro di tesi è il MKF56 della Binder (Fig. 4.17). Il sistema consiste in una camera che presenta dei riscaldatori e un circuito refrigerante. É pertanto possibile lavorare in un intervallo di temperature tra -40 °C e 180 °C [86]. Sul lato della camera sono presenti dei fori passanti, chiusi da tappi in silicone, necessari ad inserire nella camera sensori e elettrodi utili alle caratterizzazioni in corso. Attraverso il display presente sulla porta d'ingresso è possibile impostare dei cicli termici con la presenza di rampe e di mantenimenti di temperature per un determinato tempo.

*Figura 4.17. Camera climatica MKF56 della Binder*

### 4.2.8. **Ciclatori e potenziostati**

Il ciclatore è uno strumento che permette l'imposizione di un certo parametro (es. potenziale, densità di corrente) ad una cella elettrochimica e la simultanea misura della risposta della cella nel tempo. Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi permette la ciclazione di un massimo di 16 celle contemporaneamente ed è controllato attraverso il software Arbin's MIT Pro (Fig. 4.18a). Questo software è utilizzato per la definizione del programma da applicare a ciascuna cella e permette di impostare i valori di densità di corrente o di potenziale durante i processi di carica e scarica della cella e il tempo di riposo tra carica e scarica. É possibile inserire nel programma dei valori limite di potenziale o di tempo di risposta della cella che se superati portano all'interruzione della misura. I valori misurati vengono poi presentati attraverso il software Microsoft Excell.

Il potenziostato è un altro strumento che permette di valutare la risposta elettrochimica della cella a seguito dell'imposizione di un certo valore di potenziale o densità di corrente. Le principali caratterizzazioni possibili con un potenziostato sono misure di impedenza elettrochimica (EIS) e *linear sweep voltammetry* (LSV). In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due modelli di potenziostati: il Biologic VSP3-e e il CHI660D Electrochemical Workstation (Fig. 4.18b,c).

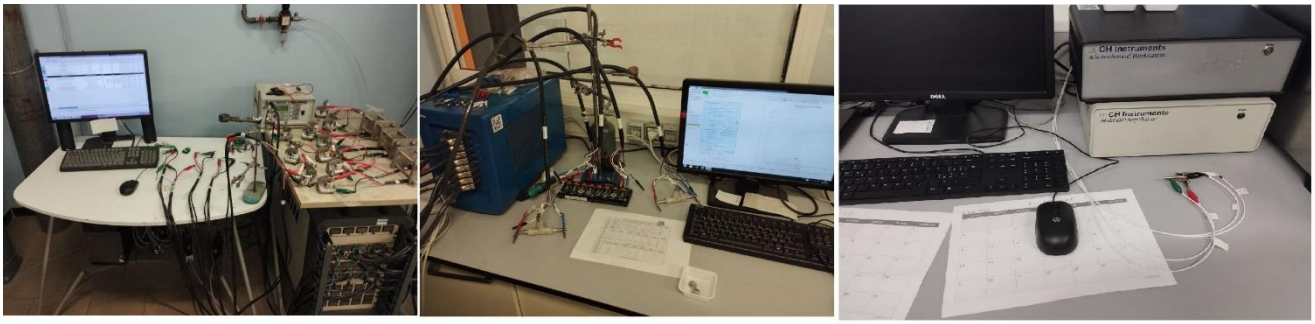

*Figura 4.18. a) Ciclatore con software Arbin's MIT Pro. b) Potenziostato Biologic VSP3-e. c) Potenziostato CHI660D Electrochemical Workstation*

## 4.3. **Caratterizzazioni chimico-fisiche**

### 4.3.1. **Spettroscopia FTIR**

La spettroscopia IR (*infrared*) è una tecnica di caratterizzazione chimica estremamente versatile, non distruttiva e applicabile ad una vasta gamma di materiali. Questo metodo è largamente utilizzato per avere una misura diretta della struttura chimica del materiale da analizzare ma anche per ottimizzare il design della formulazione. Questo metodo di analisi si basa sull'assorbanza di vari gruppi funzionali e morfologie del campione nella regione del MIR (*mid infrared*) [87]. La spettroscopia IR convenzionale prevede la generazione di un fascio di fotoni IR ad alta intensità e il direzionamento sul campione. Questo assorbirà solo i fotoni con un'energia tale da eccitare i modi vibrazionali della molecola i quali sono associati ai gruppi funzionali presenti. Per una molecola formata da N atomi il numero di modi vibrazionali possibili è 3N-6, divisi in modi di *stretching* e *bending* [88] ognuno associato ad una

determinata energia di eccitazione. Pertanto irraggiando il campione con una radiazione che presenta un certo intervallo di lunghezze d'onda comprese nel MIR si potrà valutare l'attenuamento della radiazione trasmessa. Tipicamente le lunghezze d'onda nel caso della spettroscopia IR sono espresse come numero d'onda $\bar{\upsilon}$ che è legato alla lunghezza d'onda $\lambda$ tramite

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$$

Lo strumento è composto da una sorgente continua di radiazione infrarossa, uno strumento in grado di risolvere la radiazione nelle sue componenti a diversa lunghezza d'onda e da un detector infrarosso. La sorgente allora produce un fascio IR ad alta intensità $I_0$ che successivamente all'interazione con i gruppi funzionali del campione si riduce a I. La grandezza misurata dallo strumento è la trasmittanza T legata all'intensità del fascio incidente tramite

$$\mathrm{T}(\bar{\upsilon}) = \frac{I(\bar{\upsilon})}{I_0(\bar{\upsilon})}$$

Tipicamente però gli spettri IR sono misurati in assorbanza A che deriva dalla trasmittanza come

$$A = -\log T(\bar{\upsilon})$$

La tecnica spettroscopica IR convenzionale pertanto sfrutta un approccio dispersivo ovvero separa la radiazione nelle sue componenti fondamentali attraverso un monocromatore, componenti che vengono poi analizzate individualmente. La tecnica FTIR (*Fourier transform infrared*) utilizza invece un approccio basato sull'interferometria. Il monocromatore viene sostituito dall'interferometro di Michelson (Fig. 4.19). Questo consiste in uno *beam splitter* che separa il fascio IR in due componenti, una direzionata verso uno specchio statico, l'altra verso uno specchio mobile. Una volta riflessi le due componenti del fascio sono ricongiunte e producono un pattern di interferenza costruttiva/distruttiva sul detector.

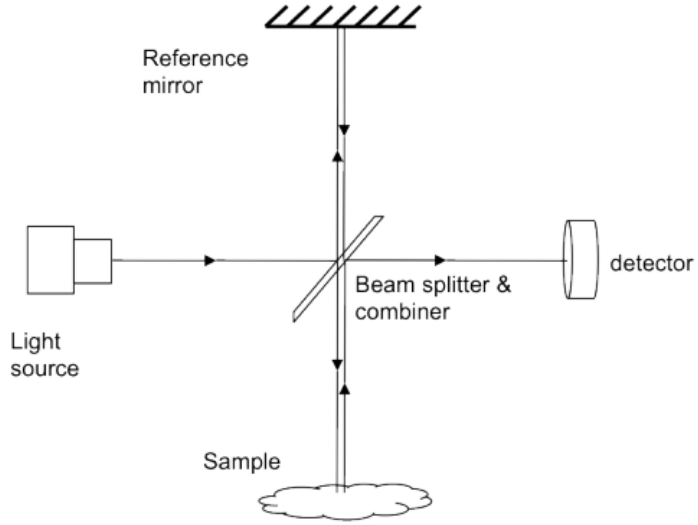


*Figura 4.19. Schema semplificato di un interferometro di Michelson [89]*

Il pattern di interferenze viene poi processato da un computer attraverso elaborazione matematica tramite trasformata di Fourier. La conversione tramite trasformata di Fourier fornisce lo spettro. L'interferogramma ottenuto è pertanto definito nel dominio del tempo e viene indicato con T(x) mentre lo spettro nel dominio della frequenza è definito come S($\nu$). L'integrale della trasformata di Fourier da applicare all'interferogramma è:

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(x)(\cos 2\pi\nu x - i \sin 2\pi\nu x)\, dx$$

applicata come somma discreta di valori ricavati dal pattern di interferenza [90].

In questo lavoro di tesi viene utilizzata la tecnica ATR-FTIR (*Attenuated total reflection-Fourier transform infrared*). Questa tecnica è basata sull'attenuazione di intensità che la luce subisce quando si ha riflessione interna tra un materiale che presenta un elevato indice di rifrazione e un materiale con un basso indice di rifrazione che assorbe nell'infrarosso (il campione). La distanza percorsa dal fascio di luce all'interno del campione $l_p$ è descritta dall'equazione

$$l_p = \frac{\lambda}{2\pi n_h (\sin^2 \alpha - (\frac{n_l}{n_h})^2)^{0.5}}$$

dove $\lambda$ è la lunghezza d'onda della radiazione considerata, $n_h$ e $n_l$ sono gli indici di rifrazione rispettivamente del materiale ad elevato indice di rifrazione e del campione e $\alpha$ è l'angolo di incidenza della radiazione. Valori tipici di penetrazione della radiazione sono 0.2 μm e 5 μm [91]. La tecnica ATR-FTIR presenta il vantaggio di avere una più ampia risoluzione spaziale dello spettro misurato ed inoltre permette l'analisi di componenti con un elevato assorbimento nell'IR.

La misura dei picchi del campione deve essere preceduta da una tara del sistema che deve generare un interferogramma stabile. Successivamente è necessario procedere con una scansione del background per valutare i picchi collegabili alla presenza di aria, acqua e altri gas presenti in tracce. Questo spettro deve poi essere sottratto allo spettro misurato in presenza del campione per ottenere l'analisi chimica dei soli gruppi funzionali presenti nella struttura del materiale da analizzare.

Lo scopo dell'analisi ATR-FTIR sui campioni di GelMA è quello di determinare l'avvenuta metacrilazione della gelatina monitorando la presenza di picchi caratteristici dei gruppi metacrilati come il picco a 950 $cm^{-1}$ corrispondente al modo vibrazionale di bending del legame C-H del carbonio appartenente al gruppo C=C.

### 4.3.2. **Diffrattometria a raggi X (XRD)**

La diffrazione di raggi X è una tecnica di caratterizzazione fisica che sfrutta la diffrazione di un fascio di fotoni ad alta energia su una regione cristallina per determinare il parametro di reticolo, il tipo di fase cristallina, il grado di cristallinità e la taglia media dei grani cristallini [92]. A seguito dell'interazione del fascio di raggi X con il reticolo cristallino lo *scattering* coerente dei fotoni sul reticolo genera una figura di diffrazione puntuale per campioni monocristallini e ad anello per campioni policristallini.

La misura prevede l'irraggiamento del campione con un fascio di fotoni X a lunghezza d'onda compresa tra 0.01 nm e 10 nm che incidono sulla superficie con un certo angolo. Questi sono prodotti da una sorgente che consiste tipicamente in un tubo catodico sigillato che contiene un filamento riscaldato e un catodo metallico. Una differenza di potenziale (10-60 kV) viene applicata al filamento e gli elettroni eccitati sono portati ad impattare sul catodo. L'impatto del fascio elettronico porterà all'emissione di un elettrone dalle *shells* interne degli atomi di cui è composto il catodo. Elettroni ad energia maggiore si sposteranno ad energia minore per riempire la lacuna generata e l'energia in eccesso (pari alla differenza di energia delle due *shells*) sarà emessa in forma di fotone X. Per ottenere un fascio fotonico monocromatico è possibile l'inserimento di filtri e monocromatori nel cammino dalla sorgente al campione.

Una volta impattato il campione il fascio fotonico subisce fenomeni di trasmissione, riflessione, assorbimento e *scattering* [92]. Considerando la radiazione scatterata questa ha delle componenti in tutte le direzioni ma si presenta interferenza costruttiva (e quindi scattering coerente) solo se la legge di Bragg è rispettata

$$n\lambda = 2d\,sin\,\theta$$

dove $n$ è un numero intero, $d$ è la distanza interplanare e $\theta$ è l'angolo compreso tra il fascio incidente e il piano cristallino (Fig. 4.20). Solo la radiazione che genera un pattern di interferenza costruttiva è in grado di raggiungere il detector e di essere misurata. La radiazione che non viene diffratta va a generare interferenza distruttiva e non può essere rilevata dal detector.

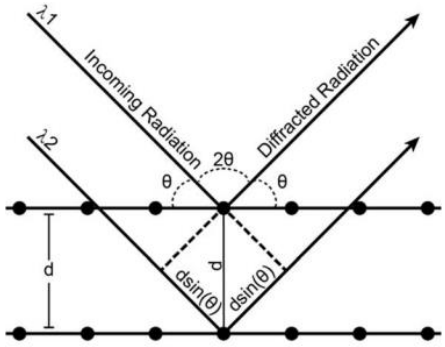


*Figura 4.20. Rappresentazione schematica della diffrazione di Bragg [93]*

Il detector consiste in uno scintillatore che assorbe il fotone incidente e un fotone visibile che viene poi amplificato da un sistema fotomoltiplicatore. Il setup più comune per un'analisi di diffrazione di raggi X è quello di far variare l'angolo di incidenza del fascio di raggi X e misurare contemporaneamente l'intensità della radiazione diffratta (setup Bragg-Brentano Fig. 4.21).

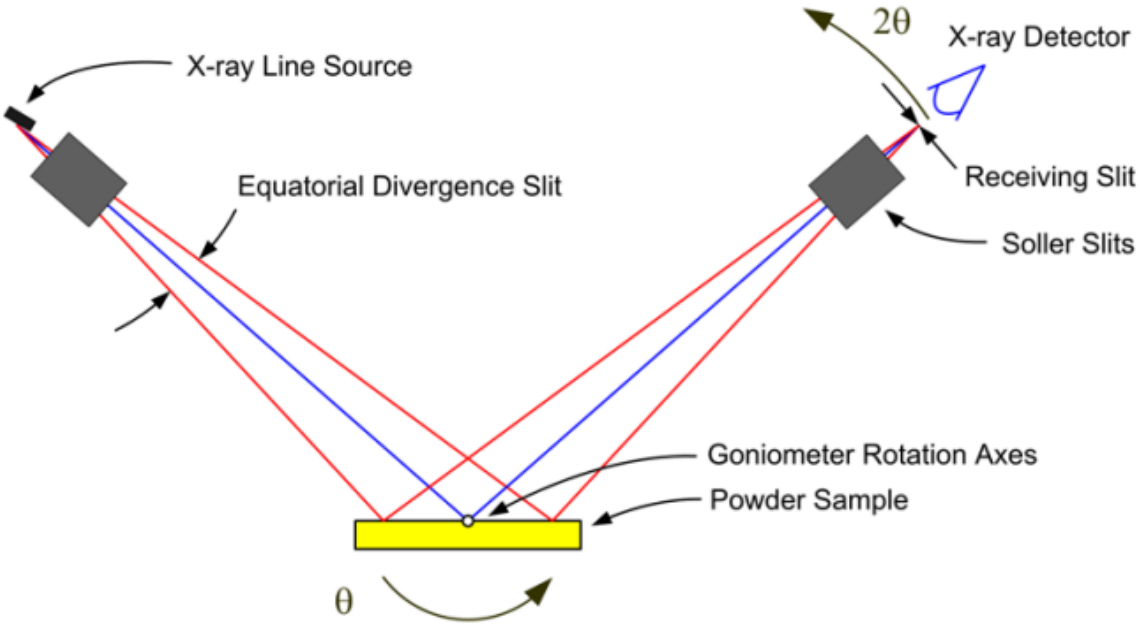


*Figura 4.21. Setup di un diffrattometro di Bragg-Brentano [94]*

Si ottiene allora un diffrattogramma che presenta l'intensità della radiazione rilevata dal detector contro l'angolo di incidenza alla quale si è ottenuta. Ogni specie cristallina produce un pattern di diffrazione distinto a seconda della distanza interplanare e pertanto confrontando il diffrattogramma ottenuto con dei riferimenti prodotti da campioni puri si può valutare la presenza o meno della specie considerata. Dall'analisi di un diffrattogramma ottenuto da un campione che presenta più di una specie cristallina è possibile determinare la frazione di massa $x_i$ della specie i-esima attraverso l'intensità dei picchi caratteristici. La frazione di massa è determinata dall'equazione di Zhang e Benfield [95]

$$x_i = \frac{k_i I_i}{k_i I_i + k_j I_j + k_k I_k}$$

dove $k_i$, $k_j$ e $k_k$ sono coefficienti caratteristici della specie considerata e $I_i$, $I_j$ e $I_k$ sono le intensità dei picchi generati dalle specie.

Dalla larghezza dei picchi considerati è possibile ricavare informazioni sulla dimensione dei grani cristallini nonché sullo *strain* del reticolo cristallino e sulla presenza di difetti strutturali come dislocazioni. Dal plot di Williamson-Hill

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_p} + \frac{\eta \sin\theta}{\lambda}$$

è possibile ricavare la dimensione media dei grani $d_p$ attraverso l'equazione di Scherrer [92]

$$d_p = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

dove β rappresenta la FWHM (full width at half maximum) ovvero la larghezza del picco, θ è l'angolo d'incidenza, λ è la lunghezza d'onda della radiazione e η rappresenta lo *strain* effettivo.

L'analisi XRD in questo lavoro di tesi è stata eseguita per caratterizzare la presenza di fasi cristalline contenenti Li sulla superficie del catodo di celle sottoposte a processo di scarica.

### 4.3.3. **Analisi termogravimetrica (TGA)**

L'analisi termogravimetrica è una tecnica analitica che permette la determinazione delle caratteristiche proprie della degradazione termica di un campione. Una rampa di temperatura pari a 10 °C/min tra i 20 °C e gli 800 °C è impostata dall'interfaccia software e la perdita di peso del campione è registrata in funzione della temperatura. L'atmosfera utilizzata nella caratterizzazione dei campioni può essere inerte o ossidante a seconda del tipo di analisi che si vuole effettuare. Dall'analisi della perdita di peso in funzione della temperatura di un campione è possibile ricavare la temperatura di inizio degradazione, ovvero la temperatura alla quale si ha una riduzione di peso pari al 2 % del peso iniziale, la temperatura di massima velocità di degradazione, il numero e la temperatura associata agli step di degradazione e la quantità di residuo a fine prova. Pertanto attraverso un'analisi TGA è possibile valutare la stabilità termica e all'ossidazione, la vita utile del materiale ad una certa temperatura, la cinetica di decomposizione e la presenza di volatili o umidità adsorbita [96]. Lo strumento fornisce anche la curva derivata della perdita di peso nel tempo, curva utilizzata per definire meglio il numero di step di degradazione e le temperature di massima velocità di degradazione. L'analisi TGA può essere accoppiata a tecniche di caratterizzazione chimica non distruttive come la spettroscopia FTIR o la gascromatografia (GC) o distruttive come la spettroscopia di massa (MS) che valutano la composizione chimica dei volatili prodotti durante la degradazione del campione.

In questo lavoro di tesi l'analisi TGA è stata condotta per valutare la stabilità termica dei precursori utilizzati per produrre la membrana ovvero la gelatina non metacrilata e il GelMA ma anche delle membrane reticolate a diversa composizione. Questa analisi è resa indispensabile a causa del possibile aumento locale di temperatura nelle celle dovuto a reazioni chimiche non controllate che può portare a cortocircuiti e allo sviluppo di fiamme [97]. Per la caratterizzazione termogravimerica è stato usato un crogiolo in $Al_2O_3$ di volume 85 µl ed è stata impostata una rampa di temperatura di 20 °C/min partendo da 25 °C fino a 800 °C in $N_2$.

### 4.3.4. **Prove meccaniche**

Le membrane reticolate sono state testate a compressione in un dinamometro al fine di valutarne il modulo in compressione. Il test di compressione non vincolata è stato eseguito con una cella di carico da 10 N e una velocità di movimento della traversa mobile pari a 1 mm/min. Ogni test è stato condotto con una frequenza di acquisizione dati pari a 20 Hz su provini cilindrici di diametro medio pari a 9 mm e di altezza media pari a 3.5 mm. Il test a compressione viene considerato concluso alla frattura del campione visibile nel grafico ottenuto grazie ad una diminuzione repentina della forza registrata. Il modulo a compressione E è ottenuto dalla pendenza del tratto lineare elastico della curva sforzo-deformazione misurata. Ogni membrana a composizione diversa è stata testata in triplice copia.

### 4.3.5. **Fotoreometria**

Lo studio delle proprietà reologiche della soluzione di GelMA in LiTFSI 0.5M in DMSO a diverse composizioni è stato condotto in un reometro rotazionale in configurazione a piatti paralleli usando un piatto di diametro pari a 25 mm. Le misure reologiche sono state condotte ad una frequenza di *shear* costante pari a 1 Hz. Una goccia di campione (circa 2 ml) pertanto è posizionata sul supporto in quarzo e successivamente il piatto collegato al rotore è abbassato in modo da avere un gap tra i due piatti pari ad 1 mm. Il primo test preliminare condotto è il test di *amplitude sweep* che consiste nell'applicare una deformazione crescente da 0.01 % a 1000 % e monitorare la stabilità delle proprietà reologiche. Il regime viscoelastica lineare (LVR), definito come l'intervallo di deformazione all'interno del quale tutti i parametri misurati sono caratteristici del sistema e non dipendono dalle condizioni di analisi, è situato intorno all'1 % di ampiezza di deformazione. Attraverso l'applicazione di oscillazioni di piccola ampiezza e la misura dei momenti torcenti e degli spostamenti è possibile determinare le componenti elastiche (G') e viscose (G'') del modulo. Queste componenti sono ottenute facendo variare la deformazione ε in maniera sinusoidale nel tempo con una frequenza ω come

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Questa deformazione sinusoidale genera uno stato di sforzo σ che varierà in maniera sinusoidale anch'esso ma sfalsato nel tempo come

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

che può essere riformulata in modo da essere dipendente dalle componenti del modulo complesso G* come

$$\sigma = \varepsilon_0 G' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 G'' \cos(\omega t)$$

Questa ulteriore caratterizzazione è condotta ad un'ampiezza di deformazione dell'1% (LVR). G' rappresenta la componente elastica del modulo complesso e consiste nella quota di energia che viene accumulata e poi rilasciata dal sistema. G'' è invece la componente viscosa che rappresenta la quota di energia che viene dissipata in calore a seguito dello scorrimento viscoso della formulazione [98]. Le caratteristiche reologiche sono studiate durante l'irraggiamento con radiazione UV per monitorare l'aumento della componente elastica del modulo durante la reticolazione. La lampada è accesa dopo 30s dall'inizio della prova per permettere alla soluzione di stabilizzarsi in presenza delle oscillazioni.

## 4.4. **Caratterizzazioni elettrochimiche**

### 4.4.1. **Assemblaggio celle**

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due modelli diversi di celle da test. Il primo consiste nella cella EL-cell modello ECC-Std. Questa è costituita da una base in acciaio inox, un inserto in polietereeterechetone (PEEK), un pistone e una copertura in acciaio inox, inserto in polietilene (PE) e una molla in oro (Fig. 4.21a). I materiali da caratterizzare sono inseriti nella base impilandoli verticalmente tra la base e il pistone. Tutto il sistema è chiuso da un sistema a vite che attraverso la molla trasferisce una pressione omogenea e costante sulla superficie dell'elettrodo superiore. L'inserto in PEEK è necessario per garantire la concentricità dei vari

componenti della cella, l'acciaio inox e il PEEK a contatto con elettrodi ed elettrolita garantiscono resistenza alla corrosione e stabilità elettrochimica. La ECC-Std è una cella facilmente montabile e smontabile ed è per questo stata utilizzata per tutte le prove di caratterizzazione elettrochimica dell'elettrolita nelle quali non era richiesto un flusso di ossigeno. Questo modello inoltre permette il recupero dei materiali a fine test e pertanto è particolarmente indicata nel caso si volessero eseguire caratterizzazioni *post-mortem* sui materiali della cella. Nel caso di caratterizzazioni su celle complete, presentanti un catodo in GDL24BC e un anodo in Li metallico, la cella utilizzata è il modello ECC-Air (Fig. 4.21b) che presenta una struttura simile alla ECC-Std ma con alcune differenze.

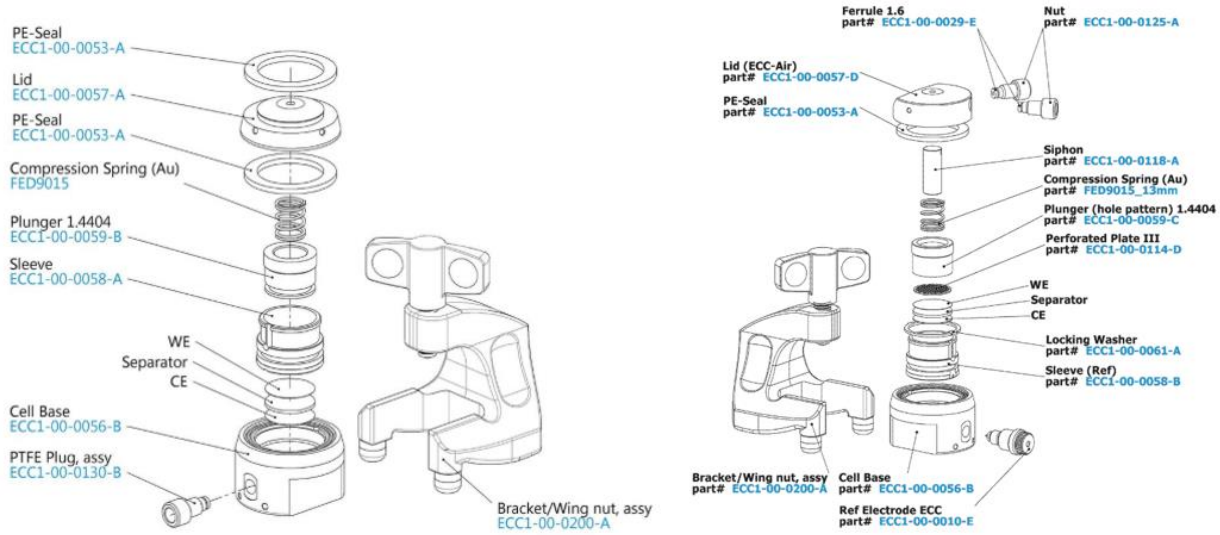


*Figura 4.21. a) Schema dei componenti e dell'assemblaggio di una ECC-Std. b) Schema dei componenti e dell'assemblaggio di una ECC-Air.*

L'inserto in PEEK nel caso della ECC-Air presenta una guarnizione necessaria a bloccare la diffusione di ossigeno e migliorare la chiusura della cella, all'interno della molla è presente un sifone che ha lo scopo di facilitare la diffusione di ossigeno attraverso il pistone, che in questo caso presenta una base a griglia forata per permettere il passaggio di gas. Infine anche la copertura presenta dei fori necessari per collegare il tubo flussante ossigeno con l'interno della cella. Entrambi i modelli presentano dei fori sulla base e sulla copertura necessari all'inserimento di *pin* che connettono gli elettrodi agli strumenti durante i test. L'assemblaggio avviene in Glovebox per garantire l'assenza di contaminanti come acqua e $O_2$.

### 4.4.2. **Stabilità interfacciale**

La spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica di caratterizzazione che permette la definizione dei processi di *mass-transfer*, *charge-transfer* e di diffusione oltre che delle caratteristiche intrinseche dei materiali considerati e dei processi che modificano resistenza, conduttanza e capacità di un sistema elettrochimico [99]. Questa tecnica è estremamente comune grazie alla rapidità e alla semplicità di esecuzione che la rendono una tra

le principali tecniche di caratterizzazione elettrochimica. L'analisi consiste nell'applicazione di un potenziale sinusoidale $V_t$ che funge da segnale di eccitazione descritto da

$$V_t = V_0 \sin(\omega t)$$

Le oscillazioni in potenziale avranno ampiezza piccola (10 mV) in modo da generare una risposta in corrente $I_t$ in campo lineare ovvero che abbia la stessa frequenza spostata di un certo valore. In un sistema lineare la risposta in corrente misurata sarà spostata di un Φ secondo

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$$

Pertanto l'impedenza del sistema sarà definita attraverso le relazioni di Eulero come

$$Z = \frac{V}{I} = Z_0 e^{i\Phi} = Z_0(\cos\Phi + i \sin\Phi)$$

L'impedenza così misurata è allora descritta da una magnitudine $Z_0$ e da una fase Φ. Volendo rappresentare l'impedenza ottenuta dalla misura diversi metodi sono applicabili. Costruendo il grafico con il potenziale sinusoidale sull'asse delle ascisse e la risposta in corrente sull'asse delle ordinate si ottiene il plot di Lissajous (Fig. 4.22a). Un altro metodo di rappresentazione possibile è il plot di Nyquist dove si grafica la parte reale dell'impedenza (Re(Z)) sull'asse delle ascisse e la parte immaginaria dell'impedenza cambiata di segno (–Im(Z)) sulle ordinate (Fig. 4.22b). Il grafico così ottenuto rappresenta un semicerchio dove ogni punto corrisponde al valore dell'impedenza ad una certa frequenza. L'impedenza nel plot di Nyquist può essere rappresentata da un vettore con magnitudine |Z| pari alla lunghezza e con un angolo di fase Φ pari all'angolo tra il vettore e l'asse delle ascisse. Nel plot di Nyquist le frequenze maggiori sono rappresentate sulla sinistra del grafico e diminuiscono spostandosi verso (Re(Z)) maggiori. Un'altra possibile rappresentazione è quella di Bode (Fig. 4.22c) dove si grafica |Z| e Φ al variare della frequenza ω. Il vantaggio di questa rappresentazione è la chiara valutazione della frequenza alla quale un determinato valore di impedenza è misurato.

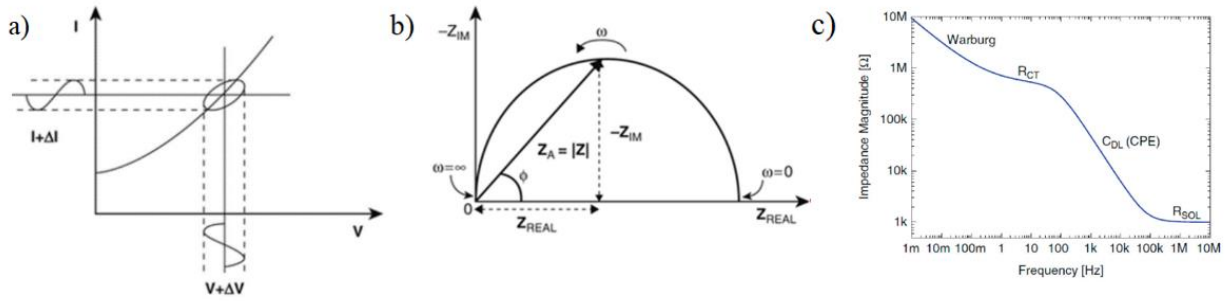


*Figura 4.22. a) Plot di Lissajous. b) Plot di Nyquist. c) Plot di Bode. Modificato da [99]*

I processi elettrochimici associati alla presenza di un'interfaccia elettrolita/elettrodo e all'instaurarsi di reazioni di ossidoriduzione sono descritti e simulati attraverso l'utilizzo di circuiti elettrici equivalenti. Questi sono utilizzati per approssimare i risultati della EIS e sono comunemente composti da tre elementi fondamentali [99]:

- Resistore di impedenza pari alla resistenza R

- Induttore di impedenza pari a iωL con induttanza L
- Capacitore di impedenza paria a 1/iωC con capacità C

Attraverso la combinazione in serie e paralleli di questi elementi è possibile l'interpolazione dei dati ottenuti dalla misura di EIS. Uno dei modelli più semplici per descrivere un circuito EIS e le reazioni di ossidoriduzione che avvengono all'interfaccia elettrolita/elettrodo è la cella di Randles (Fig. 4.23)

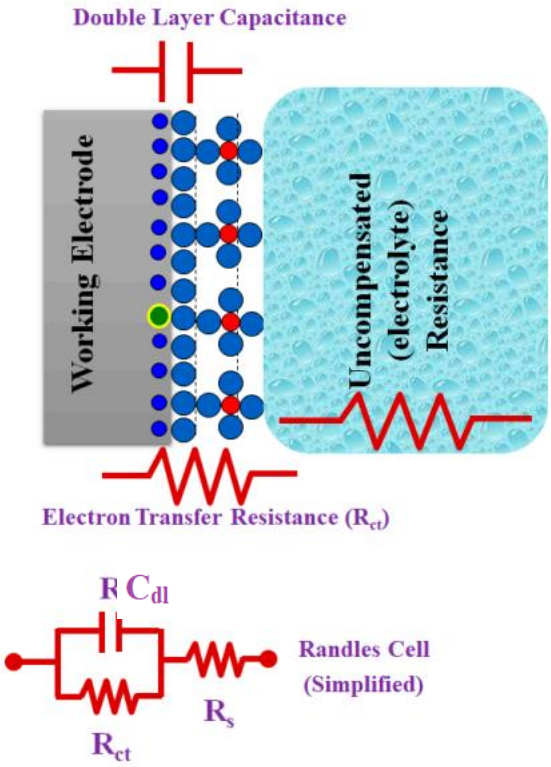


*Figura 4.23. Rappresentazione schematica del circuito EIS e circuito di Randles equivalente. Modificata da [99]*

dove $R_{ct}$ rappresenta la resistenza relativa al processo di *charge-transfer*, $C_{dl}$ è la capacità del *double layer* e $R_s$ rappresenta la resistenza intrinseca dell'elettrolita. La resistenza $R_{ct}$ sarà generata dalla presenza dello strato di reazione SEI all'interfaccia elettrolita/elettrodo mentre la capacità $C_{dl}$ è presente in quanto cariche di segno opposto alla carica dell'elettrodo si dispongono lungo la superficie e generano un doppio strato con le stesse caratteristiche di un condensatore. Per analisi a basse frequenze il contributo diffusivo al trasporto di carica non è più trascurabile [99]. Il contributo diffusivo, detto resistenza di Warburg, è significativo solo a basse frequenze e viene rappresentato da una retta con pendenza a 45° nel plot di Nyquist. Nel circuito equivalente i fenomeni di *mass-transfer* vengono descritti da una resistenza aggiuntiva in serie alla $R_{ct}$.

### 4.4.3. **Linear sweep voltammetry (LSV)**

La *linear sweep voltammetry* è una tecnica di caratterizzazione elettrochimica che permette la determinazione del range di potenziale all'interno del quale l'elettrolita è stabile. La misura prevede l'applicazione di un potenziale linearmente crescente nel tempo ad una cella e la valutazione della corrente generata in risposta tra i due elettrodi.

Durante l'applicazione di un certo potenziale tra i due elettrodi diverse reazioni elettrochimiche (ossidazioni o riduzioni) reversibili e non reversibili possono avere luogo. In presenza di reazioni di riduzione o di ossidazione lo strumento (il potenziostato CHI660D Electrochemical Workstation) registra un picco di corrente. In caso di corrente costante e nulla si potrà definire l'elettrolita stabile nel range di potenziale investigato. La cella su cui sono state eseguite le analisi LSV consiste di un elettrodo in litio metallico e un contro-elettrodo in acciaio inox, separati dalla membrana polimerica da analizzare. Il potenziale è variato per ogni prova da 2 V a 5 V, che risulta essere l'intervallo di lavoro delle batterie Li-$O_2$ considerate, con una velocità di incremento del potenziale pari a 0.0001 V/s. La sensitività della misura è pari a 0.001 A/V e la frequenza di campionamento è fissata a 0.001 V/s. Ogni prova è preceduta da una misura del potenziale a circuito aperto per verificare la stabilità della cella. La stabilità della cella nel range di potenziale indagato è dimostrata dall'assenza di picchi di corrente.

### 4.4.4. **Conducibilità**

La misura di conducibilità permette la valutazione della conducibilità ionica dell'elettrolita polimerico in un range di temperatura tra 20 °C e 60 °C. L'elettrolita in una cella elettrochimica deve possedere una buona conducibilità ionica per permettere il trasferimento di ioni $Li^+$ tra i due elettrodi, ma anche avere una bassa conducibilità elettronica per evitare il passaggio di corrente causando cortocircuiti.

La misura della conducibilità di elettroliti gel polimerici può presentare delle criticità in quanto diversi meccanismi di trasporto sono presenti sia nella fase liquida sia in quella solida reticolata. La conducibilità ionica di un gel può variare in funzione del tipo e della concentrazione degli ioni presenti nell'elettrolita liquido, del contatto gel/elettrodo, della temperatura, della presenza di plasticizzanti e della cristallinità [100,101]

La misura di conducibilità ionica consiste in delle analisi EIS, condotte in un range di frequenza tra 1 Hz e 100 kHz con un'ampiezza pari a 0.01 V, eseguite attraverso un potenziostato ad una determinata temperatura. Queste misure sono realizzate nella camera climatica dove è impostata una rampa di temperatura che porta la cella a 20 °C per un'ora seguita da un incremento a 60 °C e poi una discesa fino a 20 °C con degli step di 10 °C mantenuti ancora per un'ora. Le misure EIS sono condotte per ogni temperatura valutata. La cella su cui è eseguita la misura è simmetrica e gli elettrodi sono in acciaio inox (base e pistone della EL-cell). Considerata l'inerzia elettrochimica degli elettrodi bloccanti in acciaio la misura di conducibilità può essere considerata indipendente dalle reazioni interfacciali agli elettrodi. Il valore di conducibilità misurato allora sarà interamente dovuto a processi di trasferimento di massa diffusivi (diffusione di Warburg). Il risultato delle misure EIS ad una determinata temperatura in un plot di Nyquist è una retta. Andando a valutare l'intercetta della retta ottenuta

con l'asse delle ascisse (Re(Z)) si può valutare la resistenza di bulk dell'elettrolita $R_B$ (Fig. 4.24).

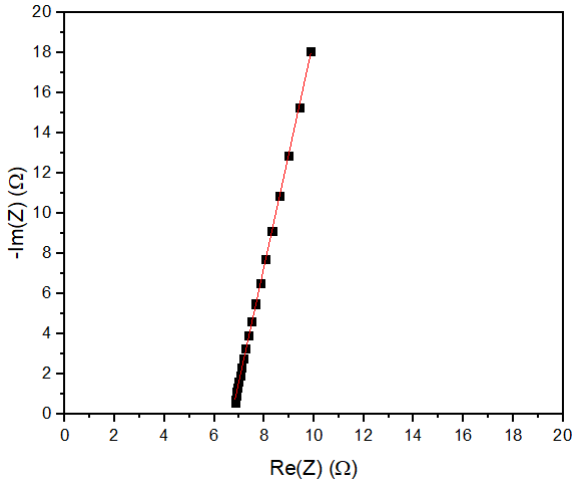


*Figura 4.24. Diagramma di Nyquist ottenuto per l'elettrolita gel polimerico a 20°C*

Attraverso la misura di resistenza di bulk, ovvero la resistenza che l'elettrolita presenta alla diffusione degli ioni $Li^+$, è possibile valutare la conducibilità σ con l'equazione

$$\sigma = \frac{s}{R_B A}$$

dove *s* è lo spessore della membrana misurato attraverso uno spessimetro con sensibilità pari 0.1 µm e *A* è l'area della membrana valutata attraverso il diametro della fustella utilizzata per ricavare il disco di gel polimerico utilizzato.

Tutte le misure di conducibilità presenti in questo lavoro di tesi sono state condotte in triplice copia e i risultati rappresentano una media statistica dei valori ottenuti dalle misure.

### 4.4.5. **Li plating e stripping**

La prova di Li plating e stripping è una misura della facilità di trasporto, deposizione e rimozione del litio tra due elettrodi metallici. La misura è condotta su una cella simmetrica Li/Li collegata ad un ciclatore. Lo scopo di questa misura è valutare la reversibilità del trasporto di ioni $Li^+$ nella membrana e delle reazioni interfacciali. Durante cicli di carica a correnti elevate è possibile la deposizione irregolare di litio sull'anodo, fenomeno che può causare la formazione di dendriti, la riduzione del contenuto di ioni $Li^+$ presenti nell'elettrolita e un aumento dell'impedenza della cella [102]. Questi fenomeni sono favoriti per cicli di carica ad elevate correnti e basse temperature. In letteratura però la presenza di un elettrolita allo stato solido si è dimostrata efficace nell'inibire la formazione di dendriti sulla superficie dell'elettrodo negativo [103].

La prova sperimentale consiste nell'applicare una corrente costante alternata tra valori positivi (carica) e negativi (scarica) ad una cella simmetrica. Un elettrodo in litio metallico funge da anodo e rilascia gli ioni $Li^+$ (stripping) che attraversano l'elettrolita e si depositano sull'altro

elettrodo in litio (plating). Questo processo viene poi invertito invertendo la corrente applicata. Il profilo di potenziale avrà un andamento parallelo alla corrente imposta con un certo valore di potenziale ottenuto per ogni ciclo. Il valore massimo di potenziale misurato deve essere il più basso possibile, situazione corrispondente ad un trasporto di ioni $Li^+$ attraverso la membrana favorito. La presenza di picchi nel potenziale misurato sarà correlabile alla formazione di dendriti con possibile cortocircuito della cella e fine della misura. L'aumento nel potenziale misurato può essere anche imputato ad una perdita di contatto tra l'elettrolita solido e l'elettrodi in litio che causa la formazione di pori all'interfaccia. La presenza di pori risulta nell'aumento di polarizzazione della cella e di resistenza interfacciale [104].

Nei primi cicli di plating e stripping il potenziale risulta tendenzialmente maggiore a causa delle reazioni di riduzione dell'elettrolita liquido e la formazione di uno strato di reazione interfacciale sulla superficie degli elettrodi [105]. Questo strato di reazione (SEI) può essere non uniforme e accumulare difetti a seguito di un numero elevato di cicli di plating e stripping. La presenza di difetti causa una distribuzione non uniforme della densità di corrente sulla superficie dell'elettrodo che risulta in un plating non omogeneo e alla formazione di strutture dendritiche [106] Dopo un certo numero di cicli l'andamento del potenziale ideale sarà simmetrico e con dei valori di picco ridotti. Dal profilo di potenziale per uno step di carica o scarica si possono ricavare informazioni sulla polarizzazione della cella e sulla velocità del trasporto di ioni $Li^+$.

In questo lavoro di tesi la prova di Li plating e stripping è condotta con una densità di corrente costante e pari a 0.1 $mA/cm^2$ che per una membrana di diametro paria 18 mm risulta in una corrente di 0.254 mA. Il numero di cicli imposti corrisponde a 100 cicli di carica/scarica della durata di un'ora e con una limitazione sul potenziale pari a ±5V. Questa limitazione è applicata a causa della possibile instaurazione di reazioni secondarie parassite come la formazione di dendriti o la formazione di uno strato di reazione non conduttivo che porta ad un incremento dell'impedenza della cella e ad un aumento eccessivo del potenziale.

La prova è stata condotta sulle tre membrane a diversa composizione e su un riferimento costituito da una cella simmetrica con un elettrolita commerciale. Quest'ultimo consiste in un separatore in fibra di vetro imbevuto di 400 µl di elettrolita liquido LiTFSI 0.5 M in DMSO.

### 4.4.6. **Full discharge**

La prova di scarica completa è eseguita su una cella completa composta da un anodo in litio metallico del diametro di 15 mm, la membrana polimerica di diametro 18 mm e il catodo nella forma di un GDL (paragrafo 4.1.2) a doppio strato di diametro 18 mm. La cella così prodotta è collegata ad una bombola di $O_2$ che garantisce un flusso costante e pari a 8 ml/min, tramite un *Mass Flow*, alla cella considerata e alla cella di riferimento. È possibile utilizzare l'ossigeno contenuto nell'aria come gas reattivo ma la presenza di $H_2O$ e di $CO_2$ in tracce potrebbe generare dei risultati non riproducibili a causa dell'elevata reattività del litio metallico con tali molecole. L'ossigeno insufflato nella cella diffonderà attraverso il *layer* macroporoso e attraverso il MPL del catodo e raggiungerà l'interfaccia catodo/elettrolita dove reagirà con gli ioni $Li^+$. Le celle di riferimento presentano gli stessi elettrodi delle celle da valutare con l'elettrolita polimerico ma un elettrolita composto da un separatore in fibra di vetro commerciale imbevuto in 400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO.

La prova consiste in un primo tempo di riposo pari a 6 h seguito dall'imposizione di una corrente negativa pari a 0.254 mA, corrispondenti per un'area utile considerata pari a 2.54 $cm^2$ (diametro del catodo pari a 18 mm), ad una densità di corrente pari a 0.1 $mA/cm^2$. Il tempo di riposo è necessario per permettere all'ossigeno di diffondere e saturare la cella fino al raggiungimento di una condizione di stabilità. La corrente è mantenuta fino a completa scarica della cella, condizione valutata attraverso una limitazione sul potenziale. La prova, dunque, è portata a termine se il potenziale misurato raggiunge valori inferiori a 2 V. L'andamento del potenziale misurato dovrebbe idealmente presentare un crollo a seguito dell'applicazione della corrente negativa seguito da un plateau corrispondente all'ORR, e infine una nuova diminuzione di potenziale che indica la fine del processo.

Durante il processo di scarica si nota una diminuzione della capacità della cella dovuto all'accumulo sulla superficie del catodo di prodotti di reazione insolubili che rendono isolanti porzioni dell'elettrodo e bloccano il trasporto dei reagenti [106]. Inoltre la capacità della cella presenta una dipendenza marcata dalla densità di corrente in quanto, soprattutto ad alte densità di corrente, le reazioni di ossidazione al catodo avvengono con una velocità tale da non essere bilanciate dalla diffusione di $O_2$ attraverso il catodo. Questo porta ad un avvicinamento del fronte di reazione alla superficie del catodo e all'accumulo dei prodotti di reazione insolubili nei pori dell'elettrodo con conseguente diminuzione della capacità, diminuzione del valore di plateau del potenziale e un aumento dell'*overpotential* durante la scarica [106].

La prova di scarica è stata eseguita per ottenere una stima della capacità della cella valutando il tempo necessario ad arrivare al valore fissato di potenziale

### 4.4.7. **Ciclazione galvanostatica**

Le prove di ciclazione galvanostatica sono state eseguite al fine di valutare la stabilità della cella completa durante un certo numero di cicli carica/scarica e di monitorarne la ricaricabilità. La cella completa consiste nel setup riportato nel paragrafo 4.4.5. Una cella di riferimento è stata assemblata utilizzando gli stessi elettrodi e un elettrolita consistente in un separatore commerciale in fibra di vetro imbevuto di 400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO. L'ossigeno è insufflato da una bombola attraverso il *Mass Flow* che garantisce un flusso costante e controllato di gas ad entrambe le celle che saranno collegate ad un ciclatore galvanostatico. Il tempo di riposo iniziale applicato è pari a 6 h necessario affinché l'ossigeno saturi completamente la cella ma anche per dare modo alle reazioni secondarie di formazione del SEI di avvenire senza essere rilevate dalla misura. La prova procede con l'applicazione di una corrente costante alternata tra valori positivi (carica) e negativi (scarica) di densità pari a 0.1 $mA/cm^2$ intervallati da step di riposo di durata 5 minuti. Il potenziale misurato avrà idealmente lo stesso andamento della corrente e ogni step si considera concluso quando il potenziale raggiunge i valori limite imposti dall'operatore al ciclatore o se il tempo di carica o scarica eccede un certo limite anch'esso imposto a priori. Il valore limite di potenziale per lo step di carica è 4.5 V mentre per la scarica è 2 V. Il limite sul tempo è pari a 5 h.

Applicando allora dei valori di densità di corrente costanti la capacità sarà valutata in funzione del tempo di carica/scarica. Una volta valutata la capacità della cella durante la carica e la scarica sarà possibile definire l'efficienza Columbica $\eta_c$ secondo l'equazione

$$\eta_C = \frac{C_c}{C_d}$$

dove $C_c$ e $C_d$ rappresentano rispettivamente le capacità valutate durante la carica e la scarica della cella.

# 5. Risultati

In questa sezione vengono riportati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni fisico-chimiche ed elettrochimiche eseguite sul GelMA. La prima parte del lavoro consiste nell'ottimizzazione della concentrazione di GelMa nella formulazione dell'elettrolita come anche della concentrazione del fotoiniziatore e del tempo di irraggiamento. Da queste prove preliminari si sono ottimizzate le concentrazioni di GelMA nell'elettrolita liquido da investigare (10, 15 e 20 %), le concentrazioni di fotoiniziatore (0.2 % rispetto al peso del GelMA) e il tempo di irraggiamento (7 min).

## 5.1. Caratterizzazioni chimico-fisiche

### 5.1.1. Spettroscopia FTIR

Le misure di spettroscopia ATR/FTIR consentono la determinazione dei gruppi funzionali presenti sulla struttura in esame in seguito alla produzione di uno spettro in un certo intervallo di numeri d'onda della radiazione incidente. L'analisi è stata condotta per valutare l'avvenuta metacrilazione della gelatina a seguito della corrispondente reazione. Analizzando gli spettri in Fig. 5.1 è possibile definire la struttura di *backbone* della gelatina.

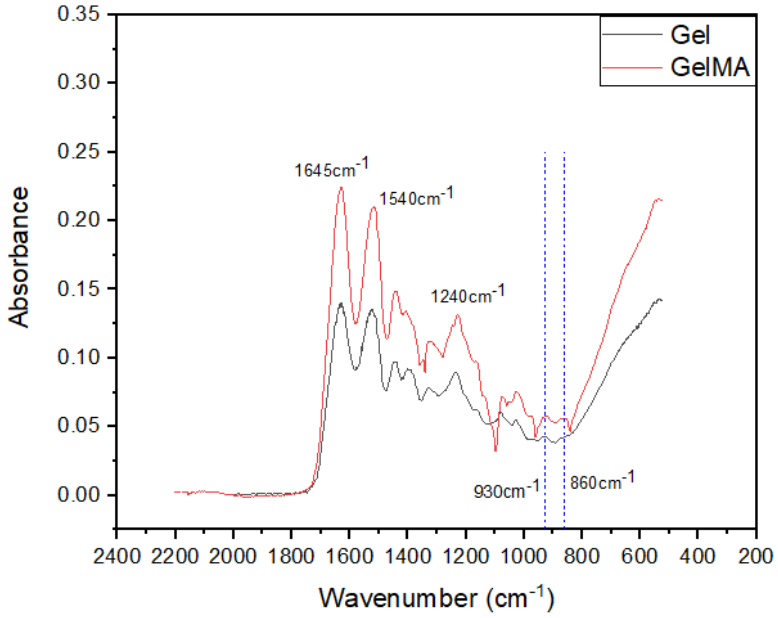


*Figura 5.1. Spettri FTIR della gelatina e del GelMA con evidenza sul picco a 930cm$^{-1}$*

Sono infatti presenti i picchi a 1645 cm$^{-1}$ (picco ammide I), a 1540 cm$^{-1}$ (picco ammide II) e a 1240 cm$^{-1}$ (picco ammide III). Questi picchi sono rispettivamente relativi allo stretching del legame C=O peptidico, al bending del legame N-H accoppiato allo stretching del C-H e allo stretching del legame C-N accoppiato al bending del N-H [107]. Questi picchi caratteristici sono presenti sia nella struttura iniziale (Gel) sia nella molecola metacrilata (GelMA) in quanto la metacrilazione non modifica la presenza di tali legami. I picchi caratteristici del gruppo

metacrilato sono situati in corrispondenza di 1630-1650 $cm^{-1}$ e di 810 $cm^{-1}$ [108]. Il primo, pertanto, risulta completamente coperto dal picco ammide I che presenta un incremento di intensità sia rispetto al picco nella struttura non metacrilata sia rispetto al picco ammide II del GelMA. Il secondo picco risulta mascherato dalla progressiva diminuzione di trasparenza del cristallo ATR [108]. È possibile valutare l'avvenuta metacrilazione della gelatina grazie alla presenza di picchi a 930-950 $cm^{-1}$ e a 860 $cm^{-1}$ caratteristici dello stretching del legame C-H relativo al doppio legame C=C del gruppo metacrilico.

### 5.1.2. **Analisi termogravimetrica (TGA)**

L'analisi termogravimetrica è stata condotta sulla gelatina tal quale (Gel), sulla gelatina metacrilata (GelMA) e sulle membrane reticolate in LiTFSI 0.5 M in DMSO a diversa composizione (GelMA10, GelMA15 e GelMA20) al fine di valutare la stabilità in temperatura delle membrane a diversa formulazione ed eventuali variazioni nei processi di degradazione termica. Per tutti i campioni è stata impostata una rampa di temperatura da 25 °C a 800 °C in atmosfera di $N_2$ con una velocità di riscaldamento di 20 °C/min. Dopo ogni prova il crogiolo è stato pulito mediante riscaldamento in atmosfera ossidante. La presenza di umidità adsorbita residua è limitata a causa dell'essiccazione sotto vuoto dei campioni nell'essiccatore descritto nel paragrafo 4.2.5. I risultati dell'analisi TGA per i componenti investigati sono riportati in Fig. 5.2. In Fig. 5.3 sono invece riportate le curve differenziali DTG dei componenti.

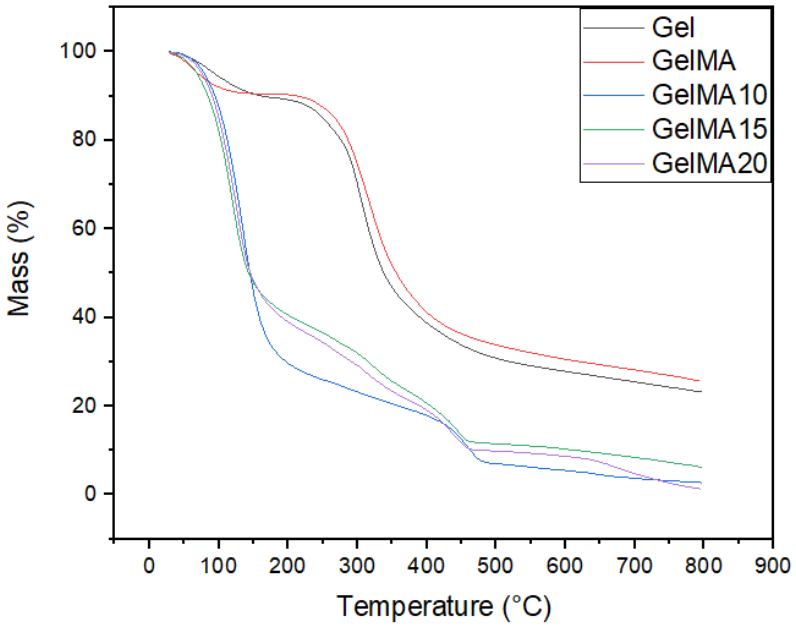


*Figura 5.2. Curve TGA per i componenti dell'elettrolita polimerico*

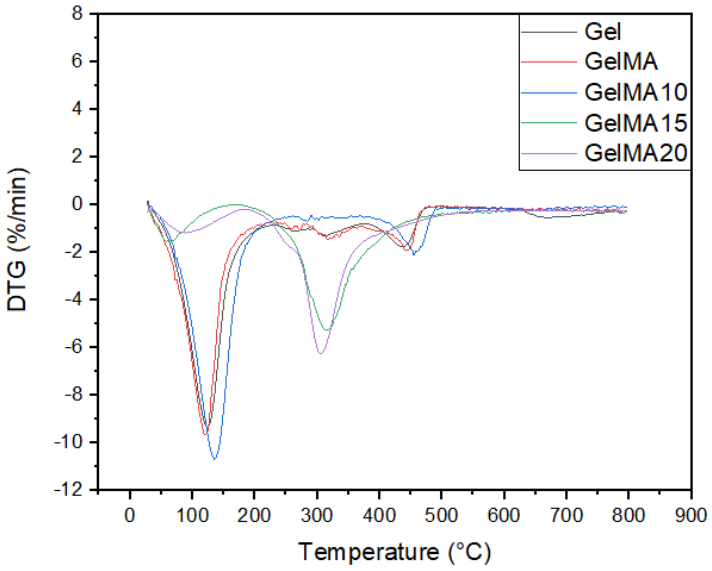


*Figura 5.3. Curve differenziali DTG per i componenti dell'elettrolita polimerico*

Le curve dell'analisi TGA eseguita sul Gel e sul GelMA non reticolati mostrano un andamento della degradazione che si articola in due step principali. In entrambi i provini considerati si ha una prima perdita di peso (pari a circa il 10 %) in un range di temperatura tra 40 °C e 200 °C. Questo può essere dovuto all'eliminazione di molecole d'acqua presenti nella struttura. Polisaccaridi e proteine come la gelatina mostrano una forte affinità con l'acqua. Questa può essere adsorbita dalla struttura e trovarsi in una forma libera o essere legata alle catene polipeptidiche attraverso legami H o forti interazioni polari con gruppi carbossilati ($ROO^-$) presenti sulla catena. Molecole d'acqua con legami diversi verranno rilasciate a temperature diverse. L'acqua libera sarà rilasciata tra 40 °C e 60 °C, le molecole che presentano legami H saranno eliminate tra 80 °C e 120 °C mentre quelle che interagiscono con le catene attraverso interazioni polari saranno rilasciate a temperature maggiori di 160 °C [109]. La prima perdita di peso del Gel e del GelMA è quindi riconducibile all'eliminazione di acqua legata alla struttura attraverso legami H e interazioni elettrostatiche forti non eliminata durante i processi di essiccamento dei componenti. Alla temperatura di 200 °C si osserva la seconda perdita di peso per entrambi i materiali (corrispondente a circa il 60 % del peso complessivo). Il secondo step di degradazione è riconducibile alla rottura delle catene di gelatina e la formazione di composti volatili. Dalle curve DTG è possibile ricavare le temperature di massima velocità di rimozione dell'acqua presente nella struttura che per il Gel corrisponde a 90.5 °C e per il GelMA a 63.7 °C mentre le temperature di massima velocità di degradazione corrispondono a 306.5 °C per il Gel e 318 °C per il GelMA. La temperatura di *onset*, ovvero la temperatura alla quale il campione perde il 2 % del peso iniziale, si attesta a 50 °C per il GelMa e a 65.6 °C per il Gel. Queste temperature dimostrano la presenza di tracce di acqua libera residua anche dopo esteso essiccamento sottovuoto e possono essere considerate la dimostrazione dell'elevatissima affinità della struttura della gelatina con l'acqua.

Alla temperatura di 800 °C entrambi i campioni presentano un residuo in percentuale rilevante (23.13 % per il Gel e 25.51 % per il GelMA) probabilmente dovuto alla creazione di strutture poliaromatiche condensate (*char*) a seguito di processi di degradazione termica. La maggiore percentuale di residuo del GelMA rispetto al Gel, anche se minima, può essere dovuta alla

presenza dei gruppi acrilati che, oltre aumentare il numero di atomi di C nella struttura, introducono doppi legami che favoriscono la condensazione della catena in policicli aromatici.

Per le membrane reticolate è possibile vedere una riduzione di peso accentuata (corrispondente a circa l'80 %) a temperature relativamente basse seguita da una zona di quasi-stabilità e poi ancora una riduzione più ridotta nell'intorno di 400 °C. Il primo decremento di massa è molto probabilmente dovuto all'evaporazione del DMSO presente in percentuali comprese tra 80-90 % e il suo allontanamento come vapore. Tutti i campioni presentano un andamento del primo step di perdita di peso congruente (con una temperatura di *onset* dell'evaporazione del DMSO pari a 63.9 °C, 53.1 °C e 59.8 °C rispettivamente per GelMA10, GelMA15 e GelMA20) e una temperatura di massima velocità di rimozione del DMSO compresa per tutte le formulazioni indagate tra 120 °C e 135 °C (più precisamente pari a 135.4 °C, 120.5 °C e 124.2 °C rispettivamente per GelMA10, GelMA15 e GelMA20). Il secondo step di degradazione è riconducibile alla degradazione della struttura polimerica con formazione di composti volatili. Le temperature alle quali si ha la massima velocità di degradazione nel caso delle membrane sono 454.67 °C, 444.92 °C e 437.13 °C rispettivamente per GelMA10, GelMA15 e GelMA20. È possibile notare un incremento nella stabilità termica delle formulazioni considerate rispetto al GelMA, incremento dovuto alla presenza di reticolazioni assenti nelle polveri di GelMA.

Considerando il residuo generato a 800 °C dalle polveri di GelMA e considerando la quantità di GelMA presente nelle varie formulazioni si possono ottenere i valori di residuo teoricamente attesi dalle tre membrane. Questi ammontano al 2.55 %, 3.82 % e 5.1 % rispettivamente per GelMA10, GelMA15 e GelMA20. Valutando la presenza di residuo non degradato ottenuto a 800 °C per le membrane reticolate questo ammonta al 2.68 % per il GelMA10, 6.15 % per il GelMA15 e all'1.21 % per il GelMA20. La percentuale di residuo non presenta nessuna tendenza riconoscibile a causa della possibile variazione locale nella densità di reticolazione nei campioni considerati. Tutti i valori di residuo percentuale sono dell'ordine di grandezza atteso ma mostrano delle variazioni statistiche.

In generale i risultati dell'analisi TGA sulle membrane gel dimostrano una stabilità termica complessiva ridotta a causa della presenza del DMSO come solvente nell'elettrolita liquido. Questa limitazione è sicuramente impattante e critica considerando l'utilizzo delle membrane polimeriche di GelMA come elettrolita gel in quanto un aumento di temperatura nella cella (a causa di possibili cortocircuiti o variazioni nella densità di corrente) può portare alla produzione di DMSO in fase gas con evidenti problemi nella sicurezza del dispositivo. Questo però non risulta essere troppo problematico nei sistemi Li-$O_2$ in quanto tutto il gas prodotto all'interno della cella può diffondere verso l'esterno attraverso il catodo poroso di fatto lasciando una matrice polimerica con una buona stabilità in temperatura fino a circa 400 °C

### 5.1.3. **Prove meccaniche**

Le prove meccaniche a compressione sono state condotte sulle tre formulazioni considerate al fine di valutarne il modulo a compressione. I risultati delle prove sono riportati nella Fig. 5.4, Fig. 5.5 e Fig. 5.6.

Dalla valutazione delle curve sforzo-deformazione ottenute dalla prova è possibile valutare il modulo elastico a compressione come la pendenza del primo tratto lineare. Questa analisi è stata condotta per ogni curva e i valori medi ottenuti risultano pari a 11.57 kPa per il campione

GelMA10, 20.77 kPa per il GelMA15 e 30.96 kPa per il GelMA20. Questi valori sono in accordo con valori trovati in letteratura [110] ed è possibile riconoscere chiaramente una tendenza di crescita lineare con l'incremento della quantità di gelatina nella formulazione. In particolare, il trend lineare è mostrato in Fig. 5.7 e dimostra un aumento di circa 10 kPa per ogni incremento del 5 % in peso di gelatina nella formulazione del GelMA.

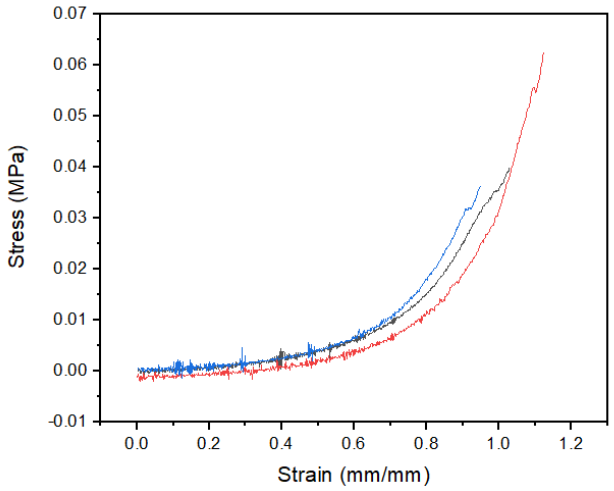


*Figura 5.4. Curve sforzo- deformazione relative a tre campioni di GelMA10*

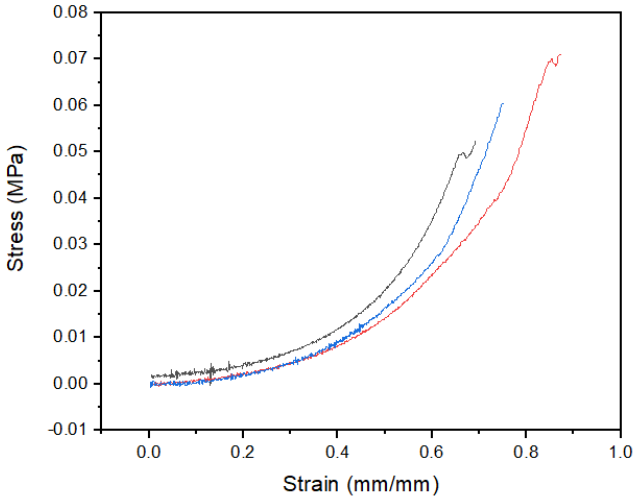


*Figura 5.5. Curve sforzo- deformazione relative a tre campioni di GelMA15*

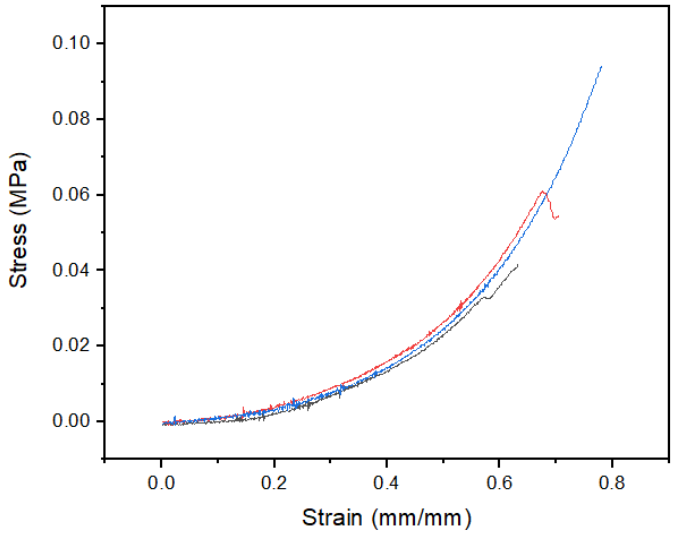


*Figura 5.6. Curve sforzo- deformazione relative a tre campioni di GelMA20*

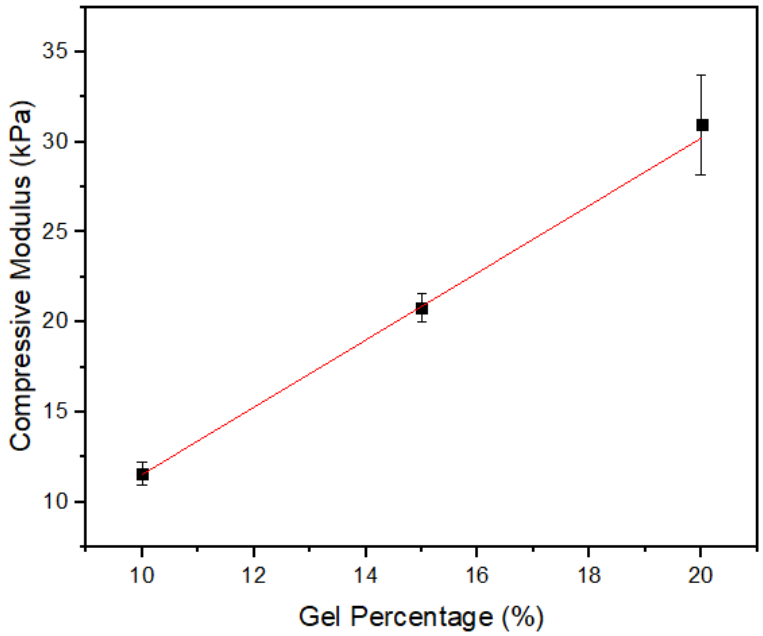


*Figura 5.7. Andamento del modulo a compressione rispetto alla percentuale di Gel nelle formulazioni*

Eventuali variazioni del modulo dovute ad un diverso grado di metacrilazione sono da escludere in quanto il GelMA utilizzato nella produzione dei provini testati è stato funzionalizzato durante una sola reazione di metacrilazione. Inoltre, la reticolazione dei provini è avvenuta alle stesse condizioni di temperatura e umidità e l'irraggiamento è stato condotto per lo stesso tempo. La variazione di modulo pertanto è da imputare unicamente all'aumento della percentuale di GelMA nelle membrane. Consultando la letteratura è anche possibile escludere una possibile

influenza del solvente in quanto i valori di modulo ricavati utilizzando come solvente il DMSO sono paragonabili con buona approssimazione ai valori di modulo di idrogeli a base GelMA [110].

### 5.1.4. **Fotoreometria**

La caratterizzazione fotoreometrica è stata condotta sulle formulazioni liquide contenenti il 10, 15 e 20% di GelMA in LiTFSI 0.5 M in DMSO, valutando l'incremento nella componente elastica del modulo a taglio G' durante l'irraggiamento con radiazione UV, e pertanto la cinetica della reazione di reticolazione. I risultati ottenuti sono riportati in Fig. 5.8.

La lampada UV utilizzata per irraggiare le formulazioni liquide è stata accesa dopo 30 s dall'inizio del test. Dalle curve riportate è possibile verificare che l'aumento del modulo G' è ritardato di 15 s dall'inizio dell'irraggiamento per il campione di GelMA20 mentre di 20 s per il GelMA10 e il GelMA15. Questa diminuzione del tempo di inizio reticolazione verificata per il GelMA20 può essere imputabile alla maggiore concentrazione di gruppi metacrilici che risulta anche in una velocità di reticolazione maggiore valutabile attraverso la pendenza della curva. L'irraggiamento come anche la misura è stata fermata ad un tempo pari a 550 s per essere sicuri che tutti i gruppi metacrilati presenti abbiano reagito e che quindi la completa reticolazione della formulazione sia ottenuta. I valori della componente elastica del modulo a taglio G' una volta che i provini sono completamente polimerizzati sono 2.6 kPa per il GelMA10, 5 kPa per il GelMA15 e 12.3 kPa per il GelMA20.

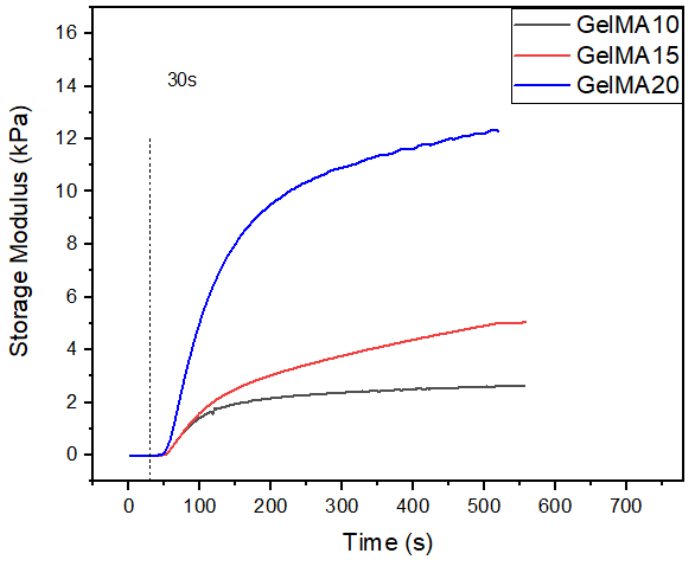


*Figura 5.8. Curve fotoreometriche relative alle composizioni indagate*

Questi valori di modulo G' sono raggiunti rispettivamente dopo 439 s, 489 s e 478 s dall'inizio dell'irraggiamento. Sia i valori di modulo G' raggiunti sia i tempi di reticolazione sono consistenti con risultati ottenuti in letteratura testando il GelMA in forma di idrogeli [111]. È

pertanto possibile concludere che non c'è nessun effetto di modifica delle proprietà meccaniche e reologiche sostituendo l'acqua presente negli idrogeli con DMSO.

## 5.2. **Caratterizzazioni elettrochimiche**

### 5.2.1. **Stabilità interfacciale**

Le prove di stabilità interfacciale sono state condotte assemblando delle celle simmetriche Li/elettrolita/Li e monitorando l'andamento delle misure EIS nell'arco di un mese. Lo scopo della prova consiste nella valutazione della stabilità dell'elettrolita gel a contatto con il litio metallico e pertanto la formazione di uno strato di reazione interfacciale stabile. L'andamento aspettato delle misure EIS è il semicerchio nel piano di Nyquist indice che, durante la misura di impedenza, reazioni elettrochimiche tra l'elettrolita e il litio metallico hanno luogo. Il semicerchio nel piano di Nyquist presenta idealmente due valori d'interesse. Il primo punto del semicerchio che può essere considerato una stima della resistenza intrinseca dell'elettrolita $R_s$ e il punto finale del semicerchio prima della retta diffusiva di Warburg che permette di calcolare il diametro del semicerchio che invece è una misura della resistenza complessiva della cella $R_{ct}$ ovvero considera anche il contributo resistivo delle interfacce create e pertanto dei processi di *charge-transfer*. La presenza di due semicerchi nell'andamento della misura d'impedenza può essere ricondotta alla formazione di uno strato interfacciale di reazione SEI che presenta due interfacce e pertanto l'entità del semicerchio secondario può permettere una valutazione della resistenza offerta dal SEI. Gli andamenti ottenuti dalle misure EIS di celle contenenti elettroliti GelMA10, GelMA15 e GelMA20 condotte durante un mese sono riportati nelle Fig. 5.9, Fig. 5.10 e Fig. 5.11.

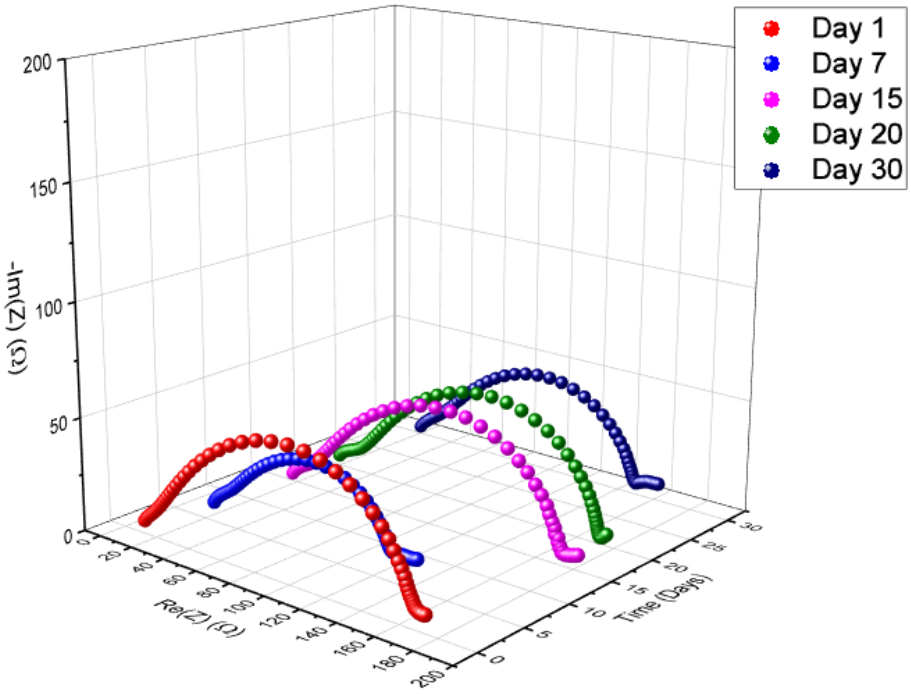


*Figura 5.9. Andamento della stabilità interfacciale per l'elettrolita GelMA10*

L'andamento della stabilità interfacciale per il GelMA10 mostra delle variazioni sia di $R_s$ sia di $R_{ct}$ nell'arco di un mese molto contenute e pari a ±20 Ω. Questo dimostra una buona stabilità dell'elettrolita a contatto con il litio metallico anche se non si osserva una tendenza chiara e definita. L'andamento alternato dei valori di $R_{ct}$ può essere prova della creazione di un SEI conduttivo e sufficientemente stabile in quanto la variazione complessiva dei valori di $R_{ct}$ non è considerabile significativa. Considerando invece la resistenza intrinseca $R_s$, questa subisce delle variazioni praticamente trascurabili e si attesta ad un valore di 10-20 Ω, mentre la $R_{ct}$ varia tra i 130 Ω e i 150 Ω. Questi valori di resistenza sono consistenti con i valori di resistenza trovati in letteratura [112] per altri elettroliti liquidi e minori rispetto ad altri elettroliti gel [113,114]. Ciò è coerente considerando l'elevato contenuto di elettrolita liquido nelle formulazioni considerate.

Considerando invece l'andamento dell'impedenza per il GelMA15 si osserva ancora una variazione ridotta e pari a ±20 Ω sia dei valori di $R_s$ sia di $R_{ct}$. Per questa formulazione si ha un aumento iniziale della resistenza sia intrinseca sia complessiva seguito da una diminuzione negli ultimi 10 giorni di test. A differenza della formazione del SEI nel GelMA10, in questo caso si sottolinea la presenza di un SEI più spesso in quanto sono presenti dei semicerchi secondari riconducibili alla presenza di due interfacce aggiuntive. Per il GelMA15 i valori di resistenza $R_s$ e $R_{ct}$ ottenuti variano rispettivamente tra 20 e 40 Ω e tra 90 e 100 Ω. La diminuzione di resistenza complessiva della cella rispetto alla cella contenente il GelMA10 può essere dovuta proprio alla presenza di un SEI con una conducibilità ionica maggiore, che pertanto favorisce i fenomeni di *charge-transfer* dall'elettrodo all'elettrolita gel.

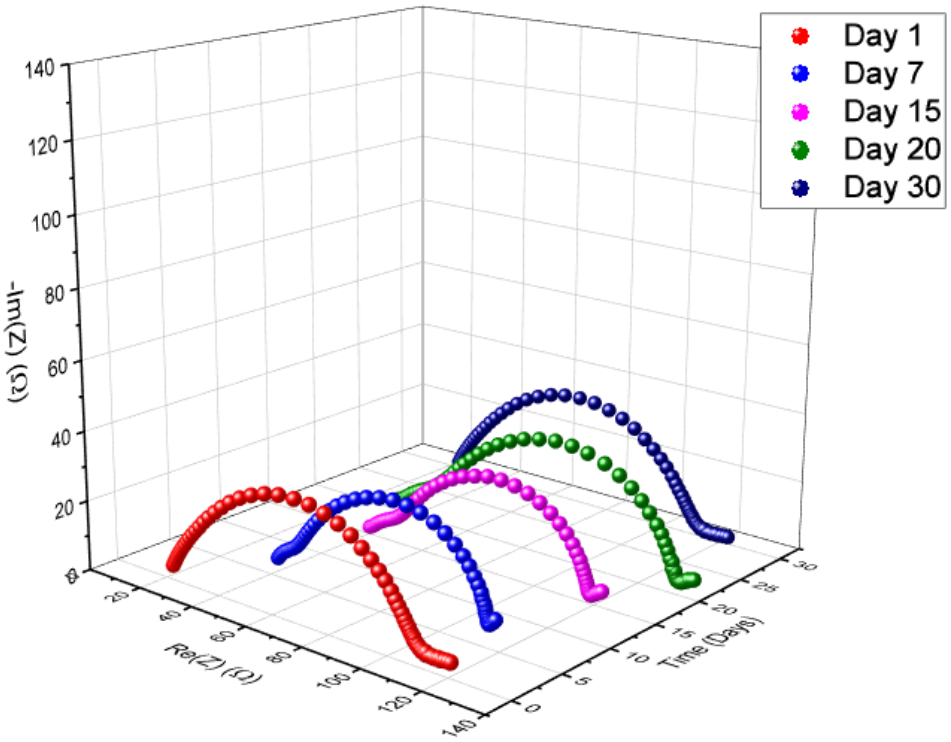


*Figura 5.10. Andamento della stabilità interfacciale per l'elettrolita GelMA15*

Valutando invece l'andamento della stabilità interfacciale del GelMA20 si può notare una situazione di forte instabilità dimostrata dal costante aumento dei valori di $R_s$.

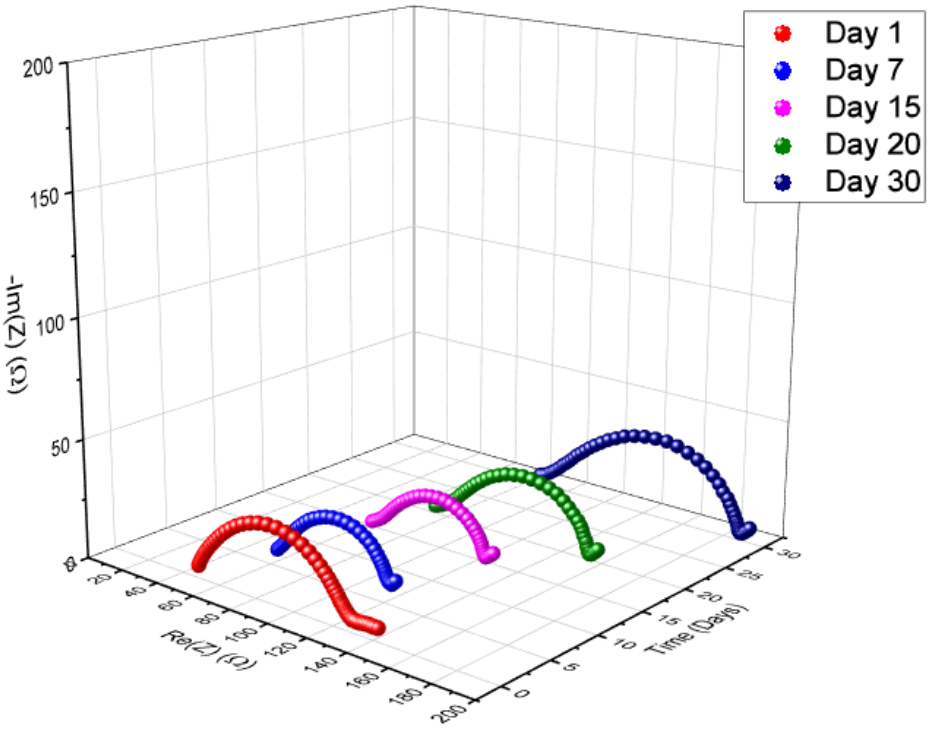


*Figura 5.11. Andamento della stabilità interfacciale per l'elettrolita GelMA20*

Questo continuo incremento di $R_s$ che aumenta da 40 a 90 Ω può essere dovuto a reazioni che hanno luogo nel *bulk* dell'elettrolita invece che all'interfaccia elettrodo/elettrolita in quanto i valori di $R_{ct}$ sono stabili e comparabili con le altre prove, variando da 80 a 100 Ω. Come nel caso del GelMA15 i valori di resistenza complessiva della cella sono minori rispetto a quelli ottenuti nella cella contenente il GelMA10. Questo può essere dovuto alla formazione di un SEI più stabile e conduttivo, fenomeno favorito dalla maggiore concentrazione di polimero nella formulazione.

### 5.2.2. **Linear sweep voltammetry (LSV)**

Le prove di *linear sweep voltammetry* (LSV) sono state condotte su EL-cells con l'elettrolita gel polimerico a contatto con un elettrodo bloccante in acciaio inox e un elettrodo di litio metallico. Questa prova permette di determinare la finestra di stabilità elettrochimica della membrana ovvero il range di potenziali che, applicati alla cella, non risultano nell'*onset* di reazioni parassitiche secondarie nell'elettrolita. L'elettrolita viene considerato stabile se nei grafici ottenuti non sono presenti picchi di corrente (riconducibili a reazioni di ossidazione nell'elettrolita) nel range di potenziale di lavoro della cella. Nel caso di celle Li-$O_2$, e considerando solo il ramo anodico, l'intervallo di lavoro del potenziale è compreso tra i 2 V e i 4.5 V. Come riferimento una cella che presenta come elettrolita un separatore in fibra di vetro commerciale imbevuto dello stesso elettrolita liquido utilizzato è stata assemblata. I risultati delle misure sono riportati di seguente nelle Fig. 5.12, Fig. 5.13, Fig. 5.14 e Fig. 5.15.

Dai grafici ottenuti dalle misure sugli elettroliti polimerici è possibile determinare l'assenza di picchi di corrente nell'intervallo di lavoro del potenziale evidenziato. La finestra di stabilità per la formulazione contenente il 10 % di GelMA è compresa tra 2 V e 4.5 V.

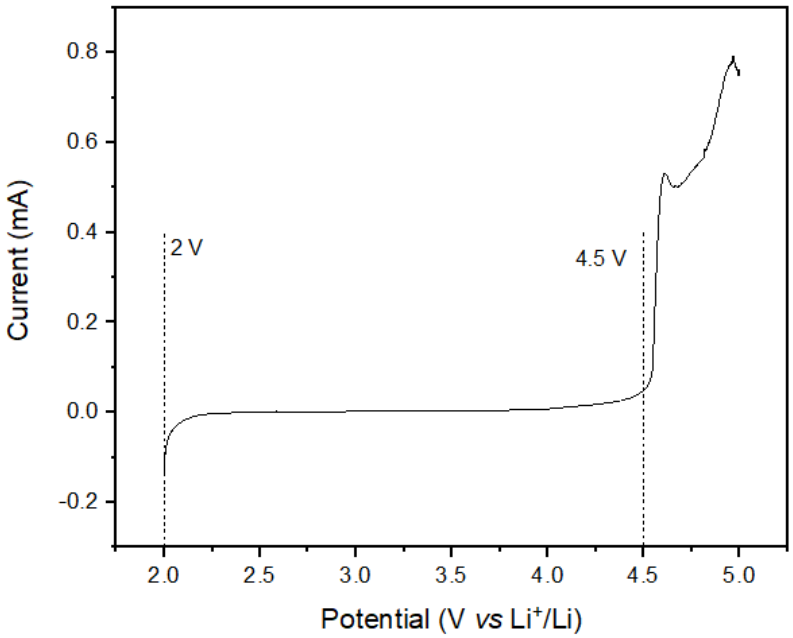


*Figura 5.12. Finestra di stabilità dell'elettrolita GelMA10*

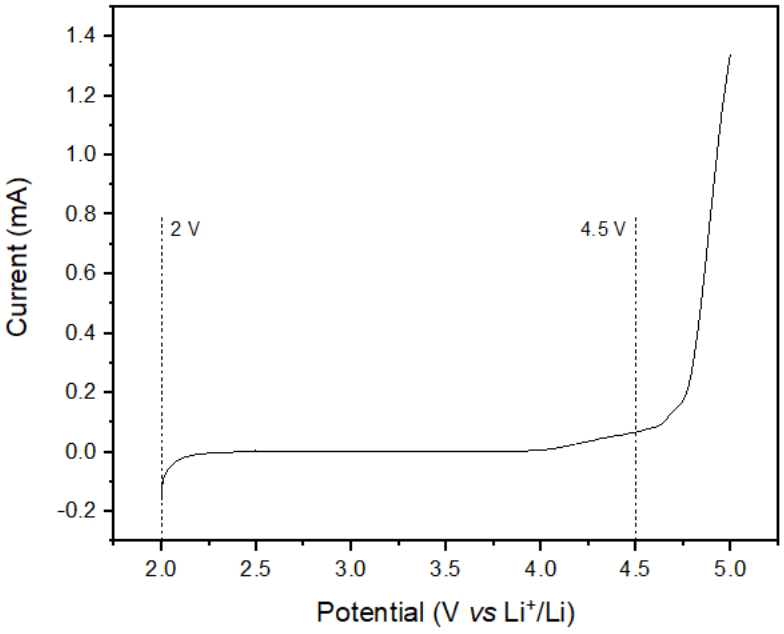


*Figura 5.13. Finestra di stabilità dell'elettrolita GelMA15*

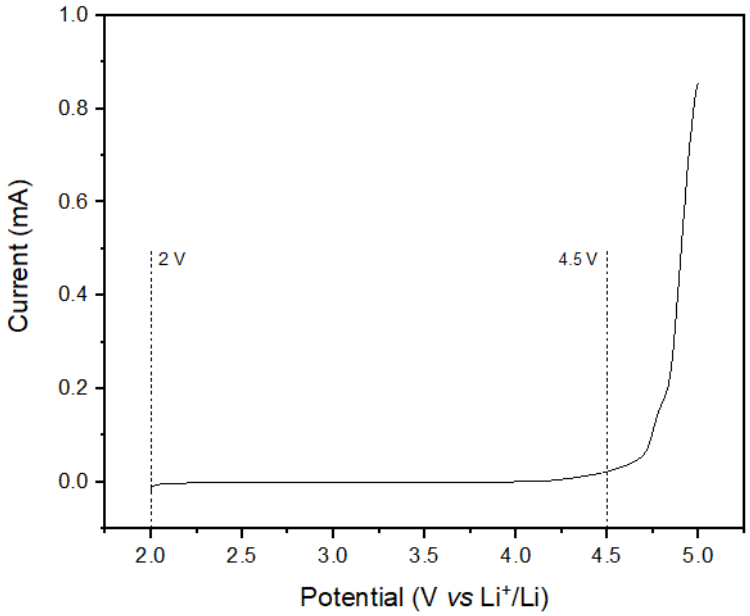


*Figura 5.14. Finestra di stabilità dell'elettrolita GelMA20*

Andando a considerare invece l'andamento delle prove LSV per l'elettrolita contenente il 15% è possibile valutare un restringimento della finestra di stabilità a potenziali maggiori. Per questo campione, infatti, la finestra di stabilità è compresa tra 2 V e 4 V. Per potenziali applicati maggiori si può vedere un incremento nella corrente rilevata a causa di possibili reazioni di ossidazione dell'elettrolita. Nonostante ciò la corrente rilevata a potenziali maggiori di 4 V è estremamente ridotta e, pertanto, anche il campione contenente il 15% di GelMA risulta stabile nel range di lavoro del potenziale. Il restringimento della finestra di stabilità per il campione GelMA20 invece è assente, di fatto presentando una finestra di stabilità compresa tra 2 V e 4.5 V. L'andamento del riferimento in fibra di vetro mostra, invece, una finestra di stabilità dimensionale più ampia rispetto agli elettroliti polimerici.

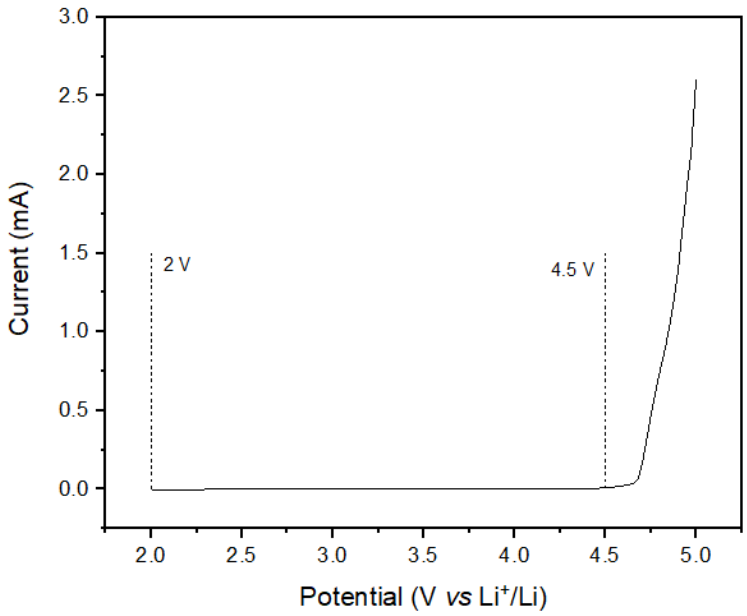


*Figura 5.15. Finestra di stabilità del riferimento in fibra vetro imbevuto con 400µl di LiTFSI 0.5M in DMSO*

Eseguendo una scansione lineare di potenziale è possibile valutare la stabilità del campione nell'intervallo di potenziale tra 2 V e 4.7 V.

### 5.2.3. **Conducibilità**

La determinazione della conducibilità ionica di un elettrolita è una delle misure fondamentali nella caratterizzazione di una cella. L'elettrolita deve possedere una conducibilità rispetto agli ioni $Li^+$ presenti che deve essere la più alta possibile per ottenere un trasferimento di carica favorito. La misura è stata condotta in EL-cells che presentano la membrana polimerica tra due elettrodi bloccanti in acciaio inox (base e pistone dell'EL-cell). Le EL-cells sono state assemblate all'interno della Glovebox e le misure di EIS sono state condotte in un intervallo di frequenza tra 100 kHz e 1 Hz con un'ampiezza pari a 0.01 V mediante un potenziostato Biologic VSP3-e. Per ogni composizione è stata condotta una prova EIS da 60 °C a 20 °C con degli intervalli di 10 °C. Considerando i risultati delle misure EIS ottenute si può valutare l'andamento lineare dei valori di impedenza misurati, indice del solo trasferimento di massa attraverso l'elettrolita, ovvero di un trasferimento di ioni $Li^+$ dominato dalla loro diffusione all'interno della membrana. Il tratto lineare ottenuto per ogni misura EIS è pertanto interpolato e la resistenza di *bulk* dell'elettrolita $R_B$ viene valutata come l'intercetta con l'asse delle ascisse. I valori di conducibilità ricavati per le temperature considerate sono riportati in Fig. 5.16.

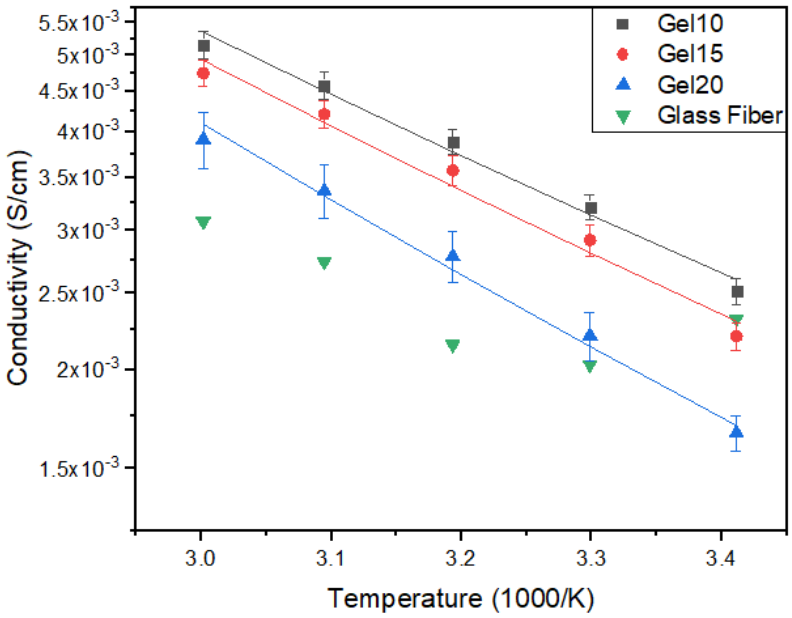


*Figura 5.16. Andamento delle conducibilità in temperatura per gli elettroliti gel polimerici e il riferimento in fibra vetro*

I valori di conducibilità ionica ricavati dalle misure sono estremamente promettenti. Per tutte le membrane considerate è stato ricavato un valore di conducibilità maggiore rispetto alla conducibilità del riferimento in fibra vetro nell'intervallo di temperatura dai 30 °C ai 60 °C mentre il riferimento presenta un valore di conducibilità a 20 °C maggiore sia della conducibilità misurata per il GelMA15 sia per il GelMA20. Tutte le formulazioni investigate presentano un andamento lineare nel piano semilogaritmico. È possibile allora interpolare i valori sperimentali ricavati attraverso l'equazione di Arrhenius.

$$k = k_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

Dove $k$ è la costante di velocità della reazione di trasporto ionico e $k_0$ è un fattore pre-esponenziale L'energia di attivazione $\Delta E$ del processo di conduzione ionica valutata attraverso la misura della pendenza delle rette, ed utilizzando un valore di costante universale dei gas $R$ pari a 8.31446 J/(mol K) risulta essere pari a 0.056 J/mol per il GelMA10, 0.054 J/mol per il GelMA15 e 0.048 J/mol per il GelMA20. A 20 °C i valori di conducibilità ottenuti dalle misure sulle membrane risultano essere 5.16 mS/cm, 4.74 mS/cm, 3.91 mS/cm e 3.08 mS/cm rispettivamente per GelMA10, GelMA15, GelMA20 e il riferimento in fibra di vetro imbevuto in 400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO. Questi risultati sono superiori di circa due ordini di grandezza ai valori di conducibilità ionica di tutti gli elettroliti polimerici allo stato solido descritti in letteratura [66,115] e sono paragonabili alla conducibilità di elettroliti liquidi di uguale composizione [6,116]. Ciò è chiaramente spiegabile assumendo che il meccanismo principale di trasporto di carica all'interno dell'elettrolita gel polimerico sia la diffusione degli ioni $Li^+$ attraverso la fase liquida presente tra le catene di GelMA. Questo fenomeno, insieme alla bassa concentrazione di GelMA presente nelle formulazioni è la causa della elevata conducibilità delle membrane polimeriche. All'aumentare della concentrazione di GelMA la conducibilità avrà una diminuzione, ma presenterà lo stesso andamento in temperatura ad indicare che il meccanismo di trasporto di carica rimane invariato.

### 5.2.4. **Li plating e stripping**

La prova di plating e stripping è stata eseguita su celle simmetriche Li/elettrolita/Li imponendo una corrente di densità pari a 0.1 mA/cm$^2$ per 500 cicli di carica e scarica al fine di valutare la facilità di trasporto di ioni $Li^+$ attraverso la membrana e di deposizione e dissoluzione dei prodotti di reazione sulle interfacce elettrodo/elettrolita. I test di plating e stripping sono stati eseguiti su celle contenenti le tre formulazioni da caratterizzare e su un riferimento ancora consistente in un separatore in fibra di vetro imbevuto di 400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO.

Gli andamenti ottenuti dalle prove sono riportati in Fig. 5.17, Fig. 5.18, Fig. 5.19 e Fig. 5.20.

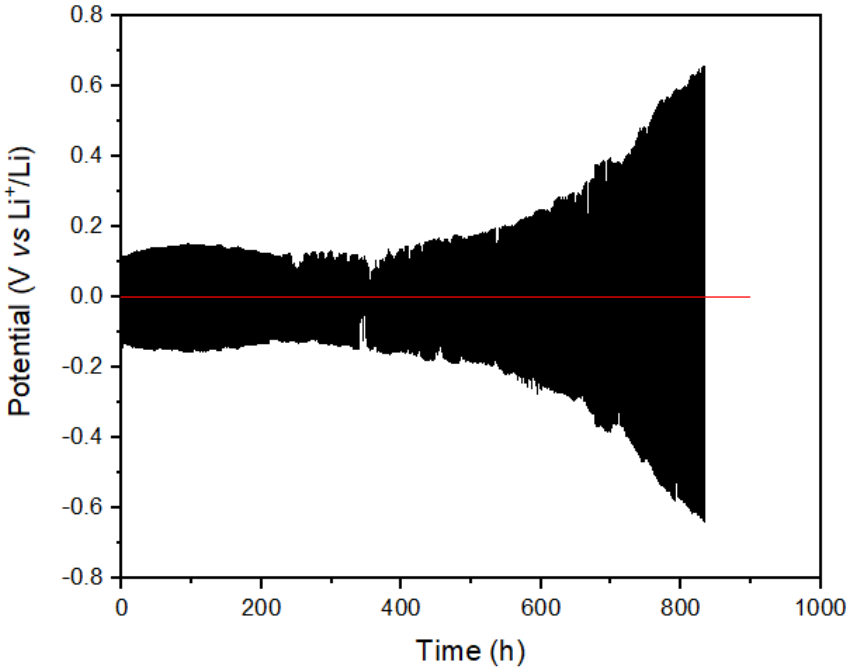


*Figura 5.17. Andamento della prova di plating e stripping per l'elettrolita GelMA10*

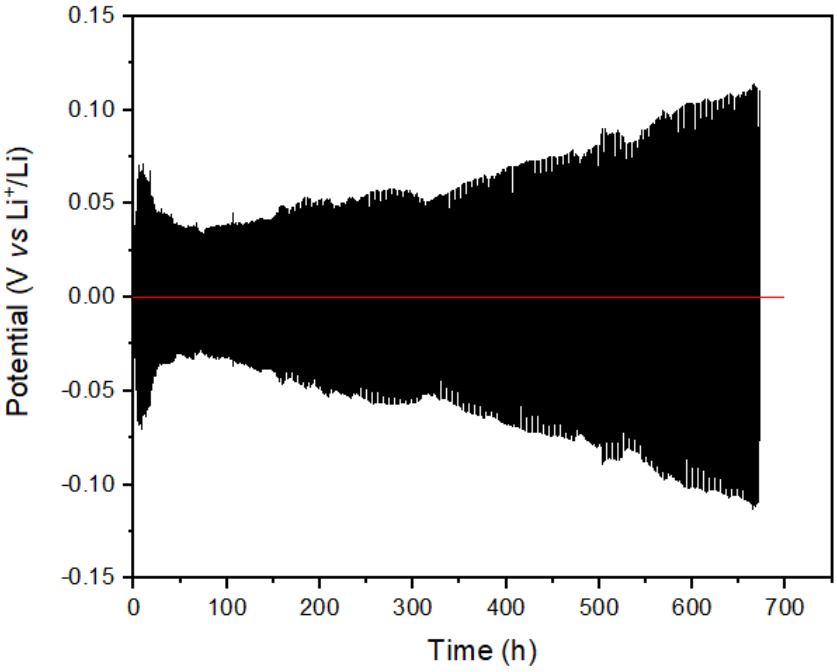


*Figura 5.18. Andamento della prova di plating e stripping per l'elettrolita GelMA15*

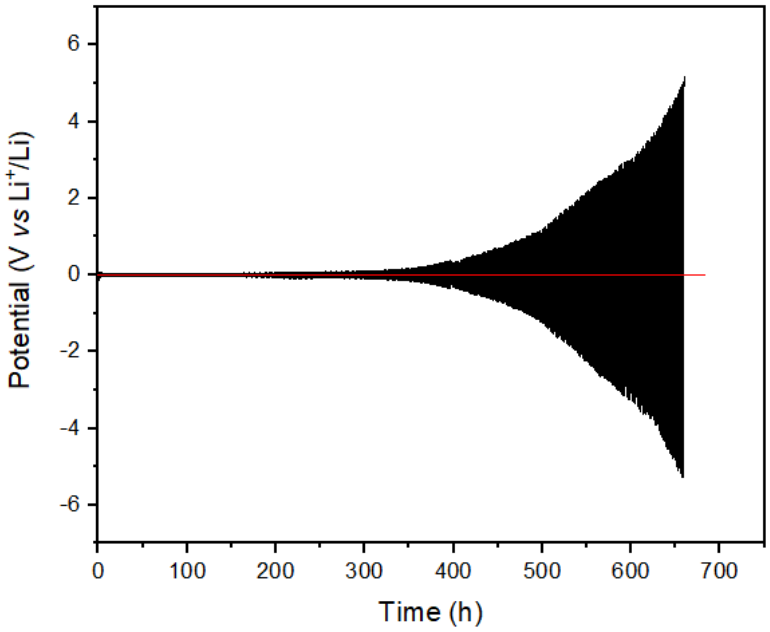


*Figura 5.19. Andamento della prova di plating e stripping per l'elettrolita GelMA20*

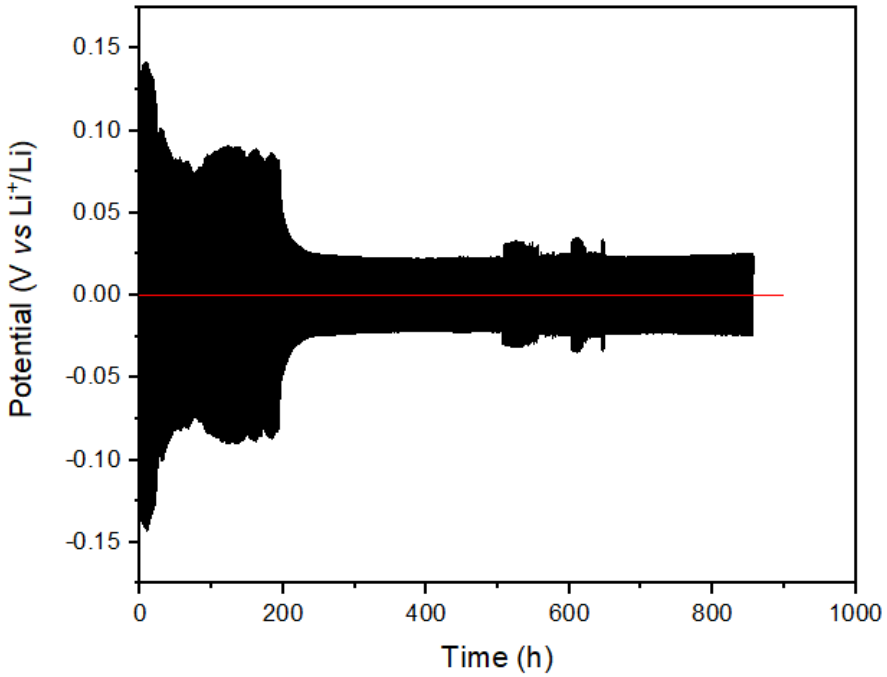


*Figura 5.20. Andamento della prova di plating e stripping per il riferimento*

Valutando l'andamento delle membrane e del riferimento testati è possibile osservare un comportamento simmetrico in tutti i campioni testati, indice dell'assenza di differenze tra le due interfacce elettrodo/elettrolita. Inoltre, nelle membrane polimeriche testate come anche nel riferimento sono presenti alcuni picchi risultanti dalla formazione di dendriti anche se di limitata entità. Considerando il profilo degli step di potenziale è anche possibile teorizzare la presenza di un *layer* interfacciale presente sulle superfici di entrambi gli elettrodi e composto dal *dead lithium* che si produce durante la ciclazione. La formazione del *dead lithium* è schematizzata come

- Deposizione preferenziale di litio metallico in forma di *mossy dendrites* sulla superficie di un elettrodo
- Stripping preferenziale del litio dalle *mossy dendrites* in quanto la dissoluzione di Li dalla loro superficie presenta impedenza minore
- Riduzione di dimensioni delle dendriti e aumento dell'impedenza
- Distacco meccanico delle strutture dendritiche e generazione del *dead lithium* isolato elettricamente
- Accumulo del *dead lithium* sulla superficie dell'elettrodo a causa della pressione meccanica presente all'interno della cella

L'accumulo di queste strutture dendritiche elettricamente isolate causa un aumento della distanza che gli ioni $Li^+$ devono percorrere per depositarsi sulla superficie dell'elettrodo. Questo causa una variazione del coefficiente di diffusività effettivo come anche dell'*overpotential* dell'elettrodo che è possibile valutare attraverso il profilo ad arco del potenziale [104]. La presenza dello strato di *dead lithium* è anche correlabile alla riduzione della capacità della cella durante le ciclazioni in quanto il litio presente nella cella viene continuamente consumato e accumulato come *dead lithium* [104].

Per le celle contenenti GelMA15, GelMA20 e il riferimento è possibile osservare una regione iniziale dove la cella presenta un potenziale maggiore rispetto alla condizione di stabilità. La diminuzione del potenziale all'aumentare del numero di cicli ad inizio prova è il risultato della formazione di uno strato SEI conduttivo e ben adeso all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Nella cella GelMA10 questa prima regione è stata omessa.

Considerando l'andamento del GelMA10 è possibile osservare che l'andamento del potenziale è simmetrico, costante e con degli step corrispondenti a circa ±0.1 V. Questo profilo è mantenuto fino a circa 250 cicli quando si osserva un aumento consistente e costante del potenziale fino a raggiungere un valore di ±0.7 V dopo 500 cicli. D'altra parte, il GelMA15 presenta una prima regione di instabilità dopo la quale il profilo del potenziale tende a crescere ma in modo limitato, in quanto dopo 500 cicli si arriva ad un valore massimo di ±0.12 V. Il GelMA20 invece presenta una polarizzazione limitata, con degli step di potenziale pari a ±0.1 V, fino a circa 150 cicli. Successivamente il potenziale aumenta considerevolmente fino a raggiungere circa 1 V dopo 250 cicli e fino a 5 V dopo 400 cicli. Questa elevatissima polarizzazione, causata dall'aumento di resistenza che la membrana offre al trasporto di ioni $Li^+$, può essere attribuita a reazioni di degradazione che hanno luogo all'interno del *bulk* dell'elettrolita in accordo con quanto riportato nel paragrafo 5.2.1. Considerando invece il riferimento in fibra di vetro imbevuta con l'elettrolita liquido si nota anche qui una prima regione di instabilità seguita da un profilo praticamente costante di potenziale con un massimo pari a 0.075 V interrotto da picchi corrispondenti alla formazione di dendriti nella struttura.

### 5.2.5. **Full Discharge**

La prova di scarica completa è stata condotta solo sulla cella che presenta l'elettrolita allo stato solido GelMA10 in quanto, dalle prove precedenti, risulta l'elettrolita che presenta i valori più elevati di conducibilità ionica (paragrafo 5.2.3) e un'ampia finestra di stabilità elettrochimica. I risultati di questa prova sono confrontati con i risultati ottenuti da una prova condotta su una cella di riferimento che presenta un elettrolita in fibra di vetro imbevuto con 400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO. La prova consiste nell'imposizione di una corrente negativa pari a 0.254 mA che, considerando l'area specifica del catodo, è pari ad una densità di corrente di 0.1 $mA/cm^2$. Per valutare la capacità ottenuta durante la scarica della cella si considera il tempo necessario alla scarica (ossia al raggiungimento dei 2 V imposti come limite), in quanto la corrente è costante. I profili di potenziale ottenuti dalle prove di scarica completa della cella con elettrolita GelMA10 e con elettrolita di riferimento sono riportati in Fig. 5.21.

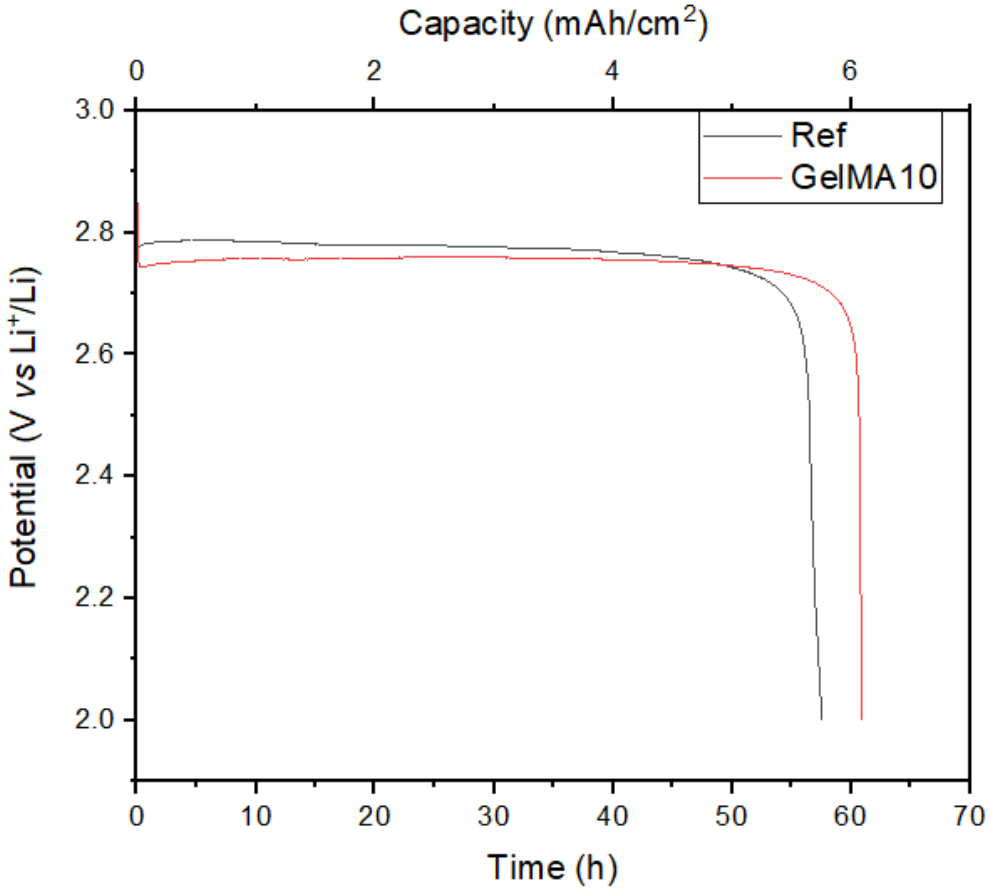


*Figura 5.21. Andamento del potenziale durante la scarica per la cella che presenta l'elettrolita GelMA10 e per il riferimento*

Entrambe le celle presentano dei valori di OCV all'inizio della prova pari a circa 2.85 V che, a seguito dell'applicazione della corrente di scarica, crolla fino ad arrivare ad un valore di plateau. L'*overpotential* misurato durante la scarica è dovuto alla deposizione e all'accumulo dei prodotti di reazione formati. Quando i prodotti di reazione, insolubili nell'elettrolita, occludono completamente i pori non permettendo la diffusione di $O_2$, il profilo di potenziale presenta un crollo, indice della fine della prova. Per entrambe le celle non è stato possibile eseguire la prova di carica in quanto il profilo di potenziale riportato risulta estremamente instabile. Questo è imputabile alla non sufficiente reversibilità delle reazioni di formazione dei prodotti di scarica, in condizioni di scarica "completa".

Per la cella con l'elettrolita GelMA10 è possibile valutare il valore di OCV pari a 2.85 V ad inizio prova. Questo crolla istantaneamente ad un valore di 2.75 V a seguito dell'applicazione della corrente di scarica e rimane costante per circa 50 h. Questo tempo di scarica, per cui il potenziale rimane praticamente costante, risulta in una capacità pari a 5 mAh/cm$^2$. Nell'ultima parte di scarica il potenziale decresce costantemente fino a raggiungere un valore finale di 2 V. Il tempo di scarica complessivo raggiunge le 67 h e pertanto la capacità di scarica totale è pari a 6.7 mAh/cm$^2$.

La cella con l'elettrolita di riferimento presenta lo stesso OCV della cella con l'elettrolita GelMA10, ovvero un potenziale pari a 2.85 V che crolla a 2.78 V a seguito dell'applicazione della corrente negativa. Il profilo di potenziale risulta meno stabile del potenziale ottenuto dalla cella con elettrolita GelMA10 in quanto è costantemente decrescente, dimostrando una costante polarizzazione della cella durante il procsso di scarica. Il potenziale ottenuto dal riferimento raggiunge i valori del potenziale del GelMA10 dopo circa 50 h (che corrisponde ad una capacità pari a 5 $mAh/cm^2$) e successivamente crolla fino a 2 V. Il tempo di scarica totale risulta essere 57.6 h che corrisponde ad una capacità di scarica complessiva pari a 5.76 $mAh/cm^2$.

I valori di sovrapotenziale negativo di scarica valutati per il GelMA10 e il separatore di riferimento risultano pari a 0.1 V e 0.07 V rispettivamente. Questa differenza, pari a 0.03 V, è abbastanza piccola da essere trascurabile. É possibile, però, notare un incremento nella capacità complessiva dal riferimento in fibra di vetro all'elettrolita GelMA10 pari a circa il 17%. I valori di capacità specifica, valutati rispetto alla massa del catodo (specifiche riportate nel paragrafo 4.1.2) risultano essere pari a 670 mAh/g per il GelMA10 e 576 mAh/g per il riferimento in fibra di vetro. Questi valori risultano consistenti con i valori trovati in letteratura [106] per celle costituite da un anodo in litio metallico, un catodo carbonioso in *Super P* e un elettrolita composto da un separatore in fibra di vetro imbevuto di un elettrolita liquido. Questa cella è stata sottoposta ad una densità di corrente pari a 0.1 $mA/cm^2$ e presenta una capacità pari a 630 mAh/g che pertanto risulta dello stesso ordine di grandezza dei valori ottenuti dal riferimento e dal GelMA10. La capacità ottenuta, in tutti i casi, è sempre minore della capacità teorica ottenibile a causa dell'accumulo dei prodotti di reazione non solubilizzati nei pori del catodo che inibiscono la diffusione di ossigeno ai siti attivi delle reazioni [106].

In modo da evidenziare l'eventuale differenza nella tipologia, composizione e morfologia delle specie prodotte durante il processo di scarica sulla superficie dei catodi, è stata effettuata un'analisi XRD.

### 5.2.5. **Diffrattometria a raggi X (XRD)**

La diffrattometria a raggi X è una tecnica non distruttiva che è stata utilizzata per valutare la presenza o meno di prodotti di reazione in fase cristallina depositati sul catodo di una cella durante i processi di scarica e carica. L'analisi è stata eseguita *post-mortem* sui catodi di celle che presentano l'elettrolita investigato (GelMA10) e un separatore commerciale in fibra di vetro imbevuto di elettrolita liquido LiTFSI 0.5 M in DMSO utilizzato come riferimento (Ref). Un'ulteriore misura è stata condotta su un campione di GDL24BC vergine. A seguito della scarica completa di una cella è possibile valutare la deposizione dei prodotti di reazione insolubili sul catodo confrontando lo spettro XRD dei campioni che hanno subito il processo di scarica con il campione vergine. L'analisi XRD è condotta nell'intervallo diffrattometrico ($2\theta$) tra 10° e 90°. I diffrattogrammi ottenuti dall'analisi della superficie del MPL dei catodi dopo il processo di scarica sono riportati in Fig. 5.22.

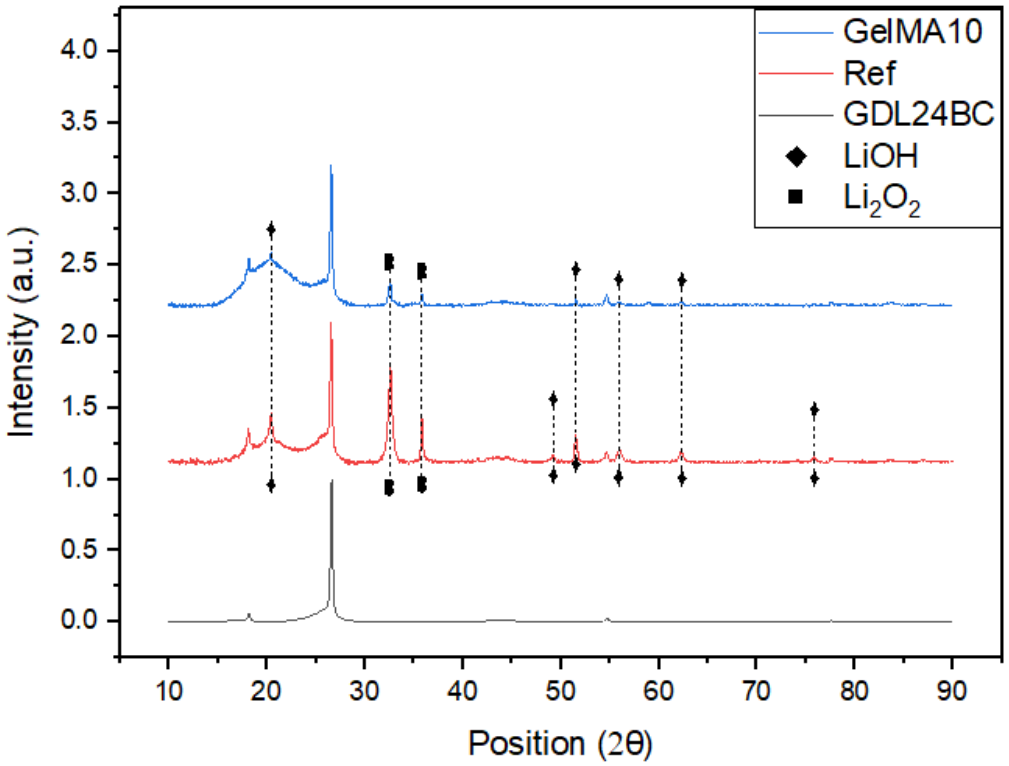


*Figura 5.22. Diffrattogrammi relativi ai catodi delle celle con l'elettrolita GelMA10 e con il riferimento dopo il processo di Full Discharge e del catodo vergine*

L'analisi XRD del GDL24BC vergine mette in evidenza la presenza di tre picchi in corrispondenza delle posizioni diffrattometriche 18.2°, 26.5° e 54.6°. Questi picchi sono ancora presenti negli spettri dei catodi posti a contatto con il GelMA e con il riferimento. In entrambi gli spettri XRD dei catodi sottoposti alla scarica si possono evidenziare picchi corrispondenti ai prodotti di reazione depositati durante la scarica di un sistema elettrochimico Li-$O_2$. Particolarmente intensi sono i picchi situati in corrispondenza di 2θ pari a 20.6°, 32.7° e 35.7°. Dal confronto degli spettri ottenuti con la banca dati presente nel software X'Pert Highscore si è potuto assegnare il picco a 20.6° alla fase LiOH mentre i picchi a 32.7° e 35.7° alla fase cristallina $Li_2O_2$ e rispettivamente prodotti dai piani (1 0 0) e (1 0 1) [117]. La presenza relativamente minoritaria di $Li_2O_2$ rispetto al LiOH valutabile attraverso la differente intensità dei picchi rilevati può essere dovuta alla produzione in maggiore concentrazione di $Li_2O_2$ con struttura amorfa e pertanto non rivelabile con un'analisi XRD [118]. Non è possibile pertanto valutare con questa tecnica la quantità e la morfologia del $Li_2O_2$ prodotto sulla superficie dei catodi. Altri picchi riconducibili al LiOH sono stati evidenziati nelle posizioni 51.5°, 56° e 62.3° in entrambi gli spettri. Questi risultati sono in accordo con quelli riportati in letteratura [119]. È però possibile notare una differenza tra le intensità relative dei picchi generati nel catodo a contatto con il riferimento e con il GelMA come anche la presenza di picchi riconducibili al LiOH a 49.2° e 75.8° nello spettro del catodo della cella con il riferimento che non sono presenti nello spettro del catodo a contatto con l'elettrolita gel. La formazione di LiOH può essere imputata alla decomposizione del DMSO a contatto con il $Li_2O_2$ [120], pertanto è possibile dedurre che la presenza del GelMA tende a limitare questo processo. Non si notano picchi relativi a $LiO_2$ in quanto, trattandosi di un intermedio nella reazione di ossidazione del litio, alla

fine della scarica questo sarà completamente ossidato a $Li_2O_2$ mentre l'assenza di picchi generati da $Li_2CO_3$ è giustificata dalla struttura chimica del solvente dell'elettrolita liquido. Il $Li_2CO_3$ è, infatti, prodotto dalla reazione dell'intermedio $LiO_2$ con solventi carbonati tipicamente utilizzati nelle batterie Li-$O_2$ (PC ed EC) [37]. L'assenza di picchi prodotti dal $Li_2CO_3$ allora può essere direttamente collegata alla stabilità elettrochimica del DMSO utilizzato come solvente e delle catene della gelatina.
In conclusione, è possibile ipotizzare che la costante polarizzazione della cella di riferimento durante il processo di scarica (Fig. 5.20) che causa il raggiungimento di una minore capacità complessiva, è dovuta al continuo accumulo di LiOH sulla superficie del catodo, oltre del normale $Li_2O_2$. Quest fenomeno, causato dalla decomposizione del DMSO a contatto con il $Li_2O_2$, è notevolmente inibito dalla presenza del GelMA, che permette quindi di aumentare la stabilità dell'elettrolita.

### 5.2.6. **Ciclazione galvanostatiche**

La ciclazione galvanostatica rappresenta la prova finale di questo lavoro di tesi. Attraverso questa prova infatti è possibile valutare il funzionamento dell'elettrolita gel polimerico investigato durante cicli continui di carica e scarica in una cella completa.

La prova è stata condotta su EL-cells contenenti l'elettrolita gel polimerico GelMA10 (come da paragrafo 5.2.5) imponendo una densità di corrente pari a 0.1 mA/cm$^2$ sia durante la carica che durante la scarica. Il riferimento consiste in una cella contenente un separatore in fibra di vetro imbevuto con 400 µl di LiTFSI 0.5 M in DMSO come elettrolita liquido.

I risultati della prova sono riportati in Fig. 5.23 e Fig. 5.24.

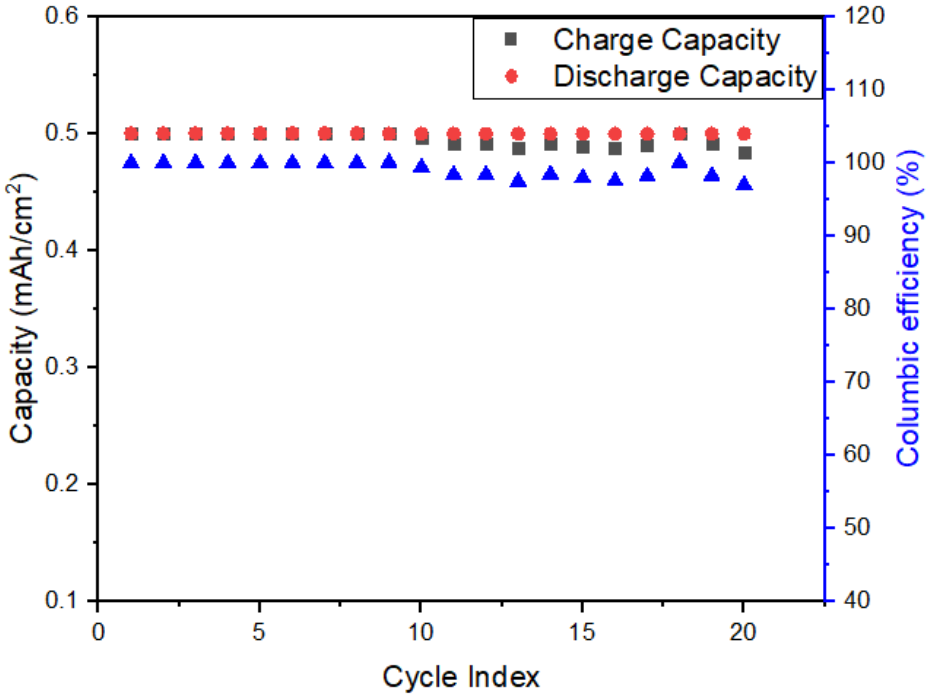


*Figura 5.23. Capacità di carica e scarica per unità di superficie del catodo per il GelMA10*

Dall'analisi dei risultati sperimentali delle ciclazioni galvanostatiche è possibile valutare i valori di capacità di carica e scarica al variare del numero di cicli a cui la cella è sottoposta. L'elettrolita GelMA10 presenta dei valori di capacità specifica per unità di superficie (valutati considerando un'area del catodo pari a 2.54 $cm^2$) inizialmente pari a 0.5 $mAh/cm^2$. A partire dal decimo ciclo si nota una lieve instabilità nel processo di scarica mentre la capacità di scarica risulta rimanere costante e pari a 0.5 $mAh/cm^2$. Il crollo della capacità di carica può essere imputato alla difficoltà nel trasporto di $O_2$ a seguito dell'accumulo nei pori del catodo di prodotti di reazione non solubilizzati [106]. L'efficienza Columbica si attesta a valori prossimi al 100% fino al decimo ciclo ma, anche a seguito di variazioni nella capacità di carica, non raggiunge mai valori al di sotto del 97% dimostrando una buona stabilità della cella.

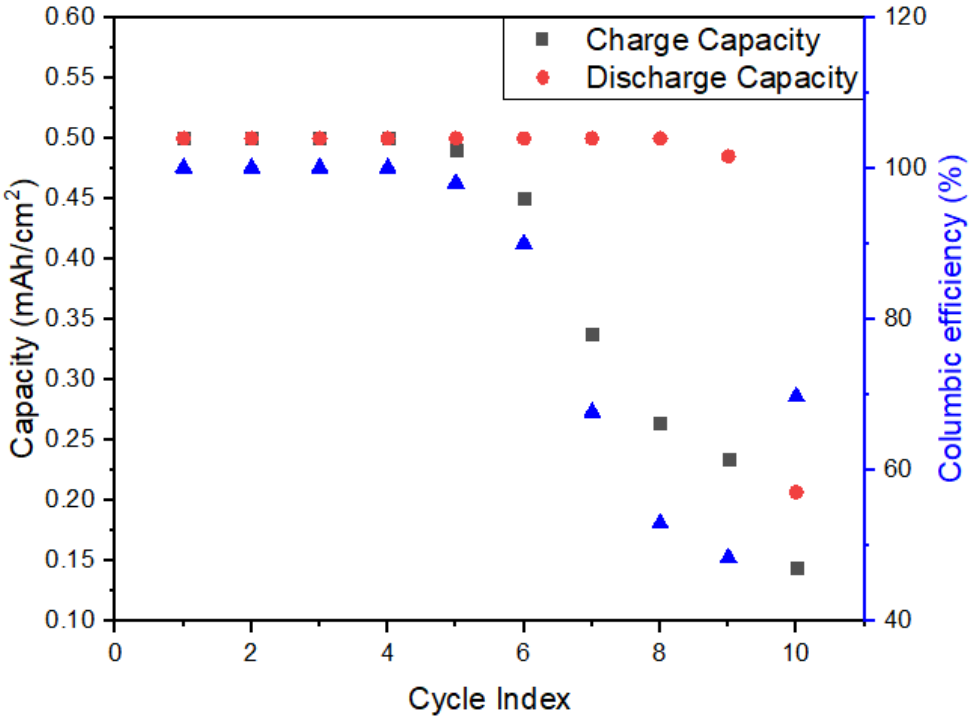


*Figura 5.24. Capacità di carica e scarica per unità di superficie del catodo per il riferimento*

Il riferimento in fibra di vetro presenta inizialmente dei valori di capacità di carica e scarica ancora pari a 0.5 $mAh/cm^2$ che rimangono costanti fino al quinto ciclo. La capacità di carica presenta un andamento decrescente a partire dal quinto ciclo fino a valori di capacità pari a 0.14 $mAh/cm^2$ mentre la capacità di scarica rimane costante fino al decimo ciclo e subisce un crollo a valori pari a 0.2 $mAh/cm^2$. I valori di capacità valutati dalla prova di ciclazione sulla cella di riferimento dimostrano una peggiore reversibilità delle reazioni elettrochimiche che hanno luogo sul catodo nella cella di riferimento rispetto alla cella contenente l'elettrolita GelMA10. La scarsa reversibilità sarà pertanto la causa dell'occlusione prematura dei pori e della polarizzazione della cella [106]. L'efficienza Columbica è costante durante i primi quattro cicli e presenta valori estremamente vicini al 100% ma subisce un crollo continuo fino a valori pari al 48% ottenuti al nono ciclo. Questi risultati sono in accordo con quanto ottenuto dalle prove di Full Discharge e quindi all'accumulo di LiOH durante la scarica dovuto alla decomposizione del DMSO nel separatore in fibra di vetro.

Una possibile soluzione alla criticità del crollo della capacità durante le ciclazioni consiste nell'impiego di catodi contenenti catalizzatori. Questi facilitano la riduzione dei prodotti di reazione e, pertanto, evitano l'accumulo di queste specie nei pori e la diminuzione del trasporto di $O_2$ [5]. Un'altra possibile alternativa può essere il rivestimento dei pori del catodo con un sottile film che presenta un'alta conducibilità ionica. Questo film permette la solubilizzazione del gas $O_2$ e il suo rapido trasporto all'interno del catodo [106].

I profili di carica e scarica delle due celle sono riportate in Fig. 5.25 e Fig. 5.26

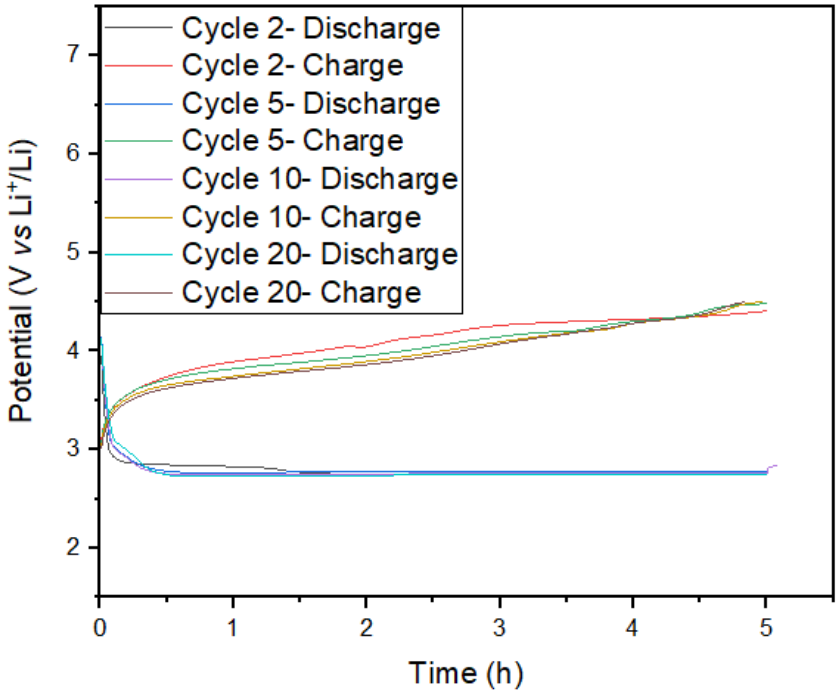


*Figura 5.25. Andamento del potenziale di carica e scarica durante il secondo, quinto e ventesimo ciclo per la cella contenente GelMA10*

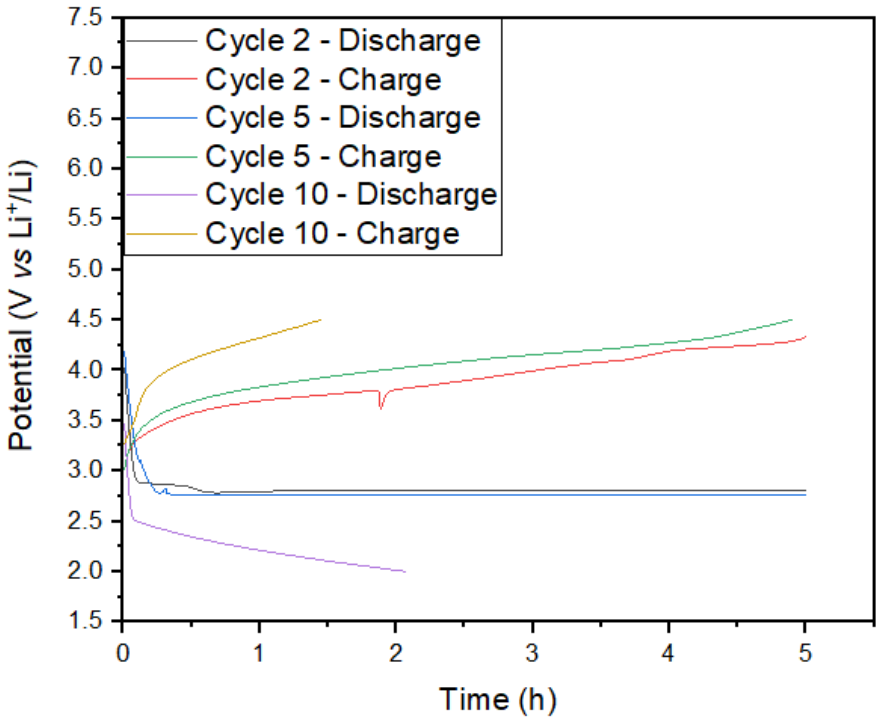


*Figura 5.26. Andamento del potenziale di carica e scarica durante il secondo, quinto e decimo ciclo per la cella contenente il riferimento*

Durante la seconda scarica il GelMA10 presenta un plateau a 2.85 V seguito, dopo 1.5 h, da un altro plateau a 2.75 V. A seguito delle ciclazioni i valori di potenziale durante la scarica aumentano a 2.77 V dopo 5 cicli e ritornano a 2.75 V dopo 20 cicli. I profili del potenziale ottenuti durante la carica invece presentano un aumento repentino fino a 3.6-3.8 V seguito da un aumento più contenuto fino a valori pari a 4.4-4.48 V ottenuti dopo 5 h per le curve corrispondenti al secondo e al quinto ciclo. La curva di carica del ventesimo ciclo invece raggiunge i 4.5 V dopo 4.8 h, indice della polarizzazione della cella. Durante la carica è possibile evidenziare una diminuzione del potenziale e un aumento del valore finale raggiunto all'aumentare del numero di cicli. Le curve di carica del secondo e del quinto ciclo presentano lo stesso andamento durante le ciclazioni e, pertanto, è possibile appurare la buona reversibilità delle reazioni elettrochimiche nei primi cicli di carica.

La cella contenente il riferimento presenta, durante la seconda scarica, un primo plateau di potenziale a 2.86 V seguito da un secondo a 2.8 V dopo circa 0.55 h. Il secondo plateau di potenziale è ancora presente dopo 5 cicli ad un valore di 2.76 V. Entrambi gli andamenti durante la scarica sono costanti per l'intera durata della prova. L'andamento del potenziale durante la seconda carica è analogo all'andamento ottenuto con il GelMA10 ma, a partire dal quinto ciclo, il valore limite di potenziale di 4.5 V è raggiunto a tempi inferiori alle 5 h. Questa polarizzazione della cella è un'indicazione della scarsa reversibilità delle reazioni di riduzione dei prodotti generati dalla scarica (probabilmente LiOH) nella cella contenente il riferimento. Le curve di carica e scarica del decimo ciclo presentano, infatti, un andamento differente rispetto alle curve ottenute ad un numero di cicli minore. I valori limite di 2 V per la scarica e di 4.5 V per la carica sono raggiunti rispettivamente dopo 2.07 h e 1.45 h, dimostrando così la minore efficienza delle reazioni elettrochimiche nella cella contenente il riferimento rispetto alla cella con l'elettrolita gel polimerico indagato.

# 6. **Conclusioni**

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la produzione e caratterizzazione di una membrana gel polimerica, a partire da fonti biorinnovabili, per applicazione come elettrolita in sistemi Li-$O_2$. Gli elettroliti allo stato solido sono, come riportato nel paragrafo 3.4.2, uno dei sistemi più attraenti per l'applicazione come elettrolita grazie alla combinazione delle proprietà meccaniche della matrice e fisico-chimiche della soluzione liquida. Lo studio di questi sistemi è pertanto fondamentale allo sviluppo di batterie più performanti e sicure rispetto alle celle basate sulla tecnologia litio ione commercialmente diffusa.

La prima parte del lavoro sperimentale ha portato all'ottimizzazione delle composizioni delle membrane e del processo produttivo della gelatina metacrilata da utilizzare come matrice. La concentrazione del fotoiniziatore necessario alla reticolazione UV è stata fissata al 0.2 % in peso di gelatina e il tempo di irraggiamento a 7 minuti. Le percentuali di gelatina metacrilata nelle membrane da caratterizzare successivamente sono state fissate al 10, 15 e 20 %. Una maggiore concentrazione di gelatina metacrilata non è possibile in quanto il limite di solubilità del GelMA nella soluzione di LiTFSI 0.5 M in DMSO è pari al 20 %.

L'avvenuta metacrilazione della gelatina è stata valutata attraverso l'analisi di spettroscopia FTIR. Dallo studio dei picchi rilevati è stato possibile assegnare i due picchi a 930 $cm^{-1}$ e a 860 $cm^{-1}$ allo stretching del legame C-H relativo al doppio legame C=C dei gruppi metacrilati.

La stabilità in temperatura dei componenti e delle membrane reticolate è stata investigata attraverso analisi TGA. Quest'ultima ha dimostrato la presenza di acqua legata fortemente alle catene della gelatina e del GelMA. Oltre alla perdita di acqua e di DMSO, la stabilità termica della matrice polimerica risulta essere sufficiente all'applicazione delle membrane come elettrolita in sistemi Li-$O_2$. La percentuale di residuo solido ottenuto a seguito dell'analisi varia statisticamente al variare della densità di reticolazione e pertanto non dimostra nessun trend riconoscibile.

La caratterizzazione meccanica è stata condotta eseguendo una prova a compressione e i moduli elastici a compressione sono stati valutati. Questi dimostrano chiaramente un trend lineare al variare della percentuale di GelMA presente nella membrana, presentato nel paragrafo 5.1.4. I valori di modulo a compressione ricavati sono perfettamente comparabili ai moduli di idrogeli a base gelatina metacrilata trovati in letteratura. Questo dimostra l'assenza di interazioni sfavorevoli della gelatina metacrilata con il solvente organico utilizzato.

Infine attraverso la prova di fotoreometria è stato possibile valutare la cinetica di reticolazione durante l'irraggiamento. Le curve ottenute sono ancora sovrapponibili ai risultati sperimentali valutati in letteratura su idrogeli a base GelMA. Pertanto nessun effetto negativo sulle caratteristiche chimico-fisiche è stato rilevato utilizzando un solvente organico come fase liquida dell'elettrolita gel.

Le proprietà elettrochimiche sono state valutate per le membrane di composizione precedentemente riportata. In particolare la stabilità interfacciale delle membrane è stata valutata nell'arco di un mese. Tutte le membrane mostrano delle variazioni abbastanza ridotte dei valori di resistenza intrinseca e complessiva della cella, segno della buona stabilità a contatto con il litio metallico. La creazione di un SEI meccanicamente instabile nella cella contenente GelMA20, giustificata dall'andamento alternante dei valori di resistenza

complessiva delle celle, è una criticità dovuta alla composizione e alla ridotta stabilità dei prodotti generati dalla decomposizione della fase liquida.

La finestra di stabilità, valutata attraverso una prova LSV, risulta sufficiente all'esercizio in celle Li-$O_2$ in quanto tutte le membrane risultano stabili nell'intervallo di potenziale da 2 V a 4.5 V.

La conducibilità ionica risulta essere molto elevata a causa della presenza maggioritaria di elettrolita liquido. La membrana GelMA10 presenta i valori maggiori di conducibilità raggiungendo i 5.16 mS/cm a 20 °C. Ancora per la conducibilità è possibile valutare il trend lineare al variare della quantità di GelMA presente. Tutti i valori ricavati sono nettamente maggiori della conducibilità del riferimento considerato.

La misura di plating e stripping del litio è stata condotta sulle tre membrane e sul riferimento al fine di valutare la stabilità degli elettroliti alla crescita di dendriti e la facilità di trasporto, riduzione e ossidazione dello ione $Li^+$ in presenza della membrana. I grafici ricavati dimostrano una crescita dendritica limitata, ma anche un accumulo significativo di *dead lithium* sulla superficie degli elettrodi già dai primi cicli. I valori di potenziale ottenuti dopo 500 cicli risultano tanto minori tanto maggiore è la percentuale di GelMA presente nella membrana. Nonostante questo, la membrana GelMA10 presenta valori di potenziale dopo 500 cicli nell'ordine dei 0.7 V e pertanto è possibile valutare la buona reversibilità dei processi di trasporto degli ioni $Li^+$.

Considerando i valori di conducibilità e di stabilità elettrochimica la membrana GelMA10 è stata scelta per eseguire le prove di caratterizzazione su cella completa. Le prove di scarica completa condotte sull'elettrolita gel e sul riferimento hanno dimostrato valori di capacità di scarica pari a 6.7 mAh/$cm^2$ per il GelMA10 e 5.76 mAh/$cm^2$ per il riferimento in fibra di vetro. Il valore minore ottenuto con il riferimento deriva dalla continua polarizzazione della cella durante il processo di scarica. Al fine di chiarire la causa di tale differenza, l'analisi XRD è stata realizzata sulle superfici dei due catodi dopo il processo di scarica. Questa analisi, oltre a dimostrare la presenza del tipico prodotto di reazione delle celle Li-$O_2$, ovvero $Li_2O_2$ su entrambi i catodi, ha anche messo in evidenza la presenza di LiOH. Questo può essere imputato alla decomposizione del DMSO presente nella fase liquida a contatto con il $Li_2O_2$ formato a seguito delle reazioni di ORR. Andando a valutare la quantità di LiOH formato, è possibile verificare una maggior quantità di LiOH nella cella contenente il riferimento, dimostrando una maggiore degradazione del DMSO rispetto al gel polimerico. Il LiOH, non essendo una specie reversibile, si accumula quindi sul catodo durante la scarica, aumentando la resistenza interna della cella e quindi la sua polarizzazione e portando ad un valore di capacità totale inferiore.

Le ciclazioni galvanostatiche hanno dimostrato una stabilità maggiore per i valori di capacità durante la carica e la scarica per la cella contenente il GelMA10 rispetto al riferimento. L'efficienza Columbica valutata è prossima al 100% nei primi 10 cicli della cella contenente il GelMA10 contro i 4 cicli del riferimento. Osservando i profili di potenziale ottenuti durante carica e scarica delle due celle è possibile valutare una polarizzazione della cella contenente il GelMA10 ritardata rispetto al riferimento. Questo risultato è riconducible ai risultati precedenti dimostrando una formazione ridotta di LiOH con il GelMA10 e, di conseguenza, una migliore reversibilità delle reazioni rispetto al riferimento.

Il sistema a base GelMA indagato in questo lavoro di tesi presenta valori di conducibilità e di stabilità elettrochimica che lo rendono una possibile alternativa ad altri elettroliti gel a base di polimeri ricavati da fonti fossili. Inoltre, la facilità di produzione, l'ecosostenibilità e il basso costo della materia prima rendono questo sistema particolarmente attrattivo. Diverse altre caratterizzazioni e un'ulteriore ottimizzazione dei componenti del sistema gel considerato sono allora necessari.

# 7. Liste

## 7.1. Lista simboli

A Assorbanza (paragrafo 4.3.1) e Area superficiale (paragrafo 4.4.4)

C Capacità del circuito equivalente (paragrafo 4.4.2)

$C_c$ Capacità durante la carica (paragrafo 4.4.7)

$C_d$ Capacità durante la scarica (paragrafo 4.4.7)

$C_{dl}$ Capacità del *double layer* (paragrafo 4.4.2)

d Distanza interplanare (paragrafo 4.3.2)

$d_p$ Dimensione media dei grani cristallini (paragrafo 4.3.2)

E Modulo elastico a compressione (paragrafo 4.3.4)

G' Componente elastica del modulo a taglio complesso (paragrafo 4.3.5)

G'' Componente viscosa del modulo a taglio complesso (paragrafo 4.3.5)

G* Modulo a taglio complesso (paragrafo 4.3.5)

i Unità immaginaria (paragrafo 4.4.2)

I Intensità della radiazione dopo l'assorbimento (paragrafo 4.3.1)

$I_0$ Intensità della radiazione prima dell'assorbimento (paragrafo 4.3.1) e Ampiezza dell'oscillazione in corrente (paragrafo 4.4.2)

$I_i$, $I_j$, $I_k$ Intensità dei picchi caratteristici per ogni componente (paragrafo 4.3.2)

$I_t$ Risposta in corrente sinusoidale (paragrafo 4.4.2)

k Costante di velocità della reazione di trasporto ionico (paragrafo 5.2.3)

$k_0$ Fattore pre-esponenziale (paragrafo 5.2.3)

$k_i$, $k_j$, $k_k$ Coefficienti caratteristici per i componenti nell'analisi XRD (paragrafo 4.3.2)

L Induttanza del circuito equivalente

n Numero intero (paragrafo 4.3.2)

$n_h$ Indice di rifrazione per il componente con valori di indice di rifrazione maggiore (paragrafo 4.3.1)

$n_l$ Indice di rifrazione per il componente con valori di indice di rifrazione minore (paragrafo 4.3.1)

R Resistenza del circuito equivalente (paragrafo 4.4.2) e Costante universale dei gas (paragrafo 5.2.3)

$R_B$ Resistenza di *bulk* dell'elettrolita (paragrafo 4.4.4)

$R_{ct}$ Resistenza relativa al *charge-transfer* (paragrafo 4.4.2)

$R_s$ Resistenza intrinseca dell'elettrolita (paragrafo 4.4.2)

S Spettro nel dominio della frequenza (paragrafo 4.3.1)

s Spessore (paragrafo 4.4.4)

t Tempo (paragrafo 4.3.5)

T Trasmittanza (paragrafo 4.3.1) e Temperatura (paragrafo 5.2.3)

$V_0$ Ampiezza del potenziale applicato (paragrafo 4.4.2)

$V_t$ Potenziale sinusoidale applicato (paragrafo 4.4.2)

$x_i$ Frazione in massa dei componenti

Z Impedenza (paragrafo 4.4.2)

$Z_0$ Ampiezza dell'impedenza (paragrafo 4.4.2)

α Angolo di incidenza della radiazione (paragrafo 4.3.1)

β FWHM ovvero *Full width at half maximum* (paragrafo 4.3.2)

ΔE Energia di attivazione del trasporto ionico (paragrafo 5.2.3)

ε Deformazione sinusoidale (paragrafo 4.3.5)

$\varepsilon_o$ Ampiezza della deformazione (paragrafo 4.3.5)

η *Strain* effettivo (paragrafo 4.3.2)

$\eta_c$ Efficienza Columbica (paragrafo 4.4.7)

θ Angolo tra il fascio incidente e il piano cristallino (paragrafo 4.3.2)

λ Lunghezza d'onda della radiazione (paragrafo 4.3.1)

σ Sforzo sinusoidale misurato (paragrafo 4.3.5)

$\sigma_o$ Ampiezza dello sforzo misurato (paragrafo 4.3.5)

$\bar{\upsilon}$ Numero d'onda (paragrafo 4.3.1)

Φ Angolo di fase dell'impedenza (paragrafo 4.4.2)

ω Frequenza angolare (paragrafo 4.3.5)

## 7.2. **Lista sigle**

ATR-FTIR *Attenuated total reflectance- Fourier transfer infrared* (paragrafo 4.3.1)

BC *Butilcarbonato* (paragrafo 1)

BCF *Tri-(pentafluorofenil)borano* (paragrafo 3.2)

BMITFSI/$PYR_{14}$TFSI *1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometansolfonil) immide /N-metil-N-butilpirrolidinio bis(trifluorometansolfonil) immide* (paragrafo 3.3)

CMC *Carbossimetil cellulosa* (paragrafo 3.4.2)

DEC *Dietilcarbonato* (paragrafo 1)

DISAT Dipartimento di scienza applicata e tecnologia (paragrafo 4.2)

DMA *Dimetilacetmmide* (paragrafo 3.2)

DMC *Dimetilcarbonato* (paragrafo 1)

DME *Dimetiletere* (paragrafo 1)

DMF *Dimetilformammide* (paragrafo 3.2)

DMM *Dimetiletere* (paragrafo 1)

DMSO *Dimetilsolfossido* (paragrafo 3.2)

$DMSO_2$ *Dimetilsolfone* (paragrafo 3.2)

DTG *Differential thermogravimetric curve* (paragrafo 5.1.3)

DN *Donor number* (paragrafo 3.2)

EC *Etilcarbonato* (paragrafo 1)

EIS *Electrochemical Impedence Spectroscopy* (paragrafo 4.2.8)

EMC *Etilmetilcarbonato* (paragrafo 1)

EMITFSI *1-etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometansolfonil) immide* (paragrafo 3.3)

$EMIBF_4$/DMSO *1-etil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato/ dimetilsolfossido* (paragrafo 3.3)

FSI *Bis(fluorosulfonil)immide* (paragrafo 1)

FTIR *Fourier transfer infrared* (paragrafo 4.3.1)

GC *Gas chromatography* (paragrafo 4.3.3)

GDL24BC *Gas Diffuson Layer from SIGRET* (paragrafo 4.1.2)

Gel *Gelatina da pelle di pesce d'acqua fredda* (paragrafo 5.1.3)

GelMA *Gelatina metacrilata* (paragrafo 4.1.1)

GelMA10 *Gelatina metacrilata al 10% in LiTFSI 0.5 M in DMSO* (paragrafo 5.1.3)

GelMA15 *Gelatina metacrilata al 15% in LiTFSI 0.5 M in DMSO* (paragrafo 5.1.3)

GelMA20 *Gelatina metacrilata al 20% in LiTFSI 0.5 M in DMSO* (paragrafo 5.1.3)

IR *Infra Red* (paragrafo 4.3.1)

LAGP *Ossido basato su Litio, Alluminio, Germanio and Fosforo* (paragrafo 3.1)

LATP *Ossido basato su Litio, Alluminio, Titanio and Fosforo* (paragrafo 3.1)

LICM *Lithium Conducting Membrane* (paragrafo 3.1)

LiPON *Ossonitrato di litio e fosforo* (paragrafo 3.1)

LISICON *Lithium Super Ionic Conductor* (paragrafo 3.4.1)

LiTf *Triflato di litio* (paragrafo 3.2)

LiTFSI *bis(trifluorometansolfonil) immide di litio* (paragrafo 3.2)

LLTO *Lithium Lantanium Titanium Oxide, struttura perovskite* (paragrafo 3.1)

LLZO *Lithium Lantanium Zirconium Oxide, struttura garnet* (paragrafo 3.1)

LSV *Linear sweep voltammetry* (paragrafo 4.3.5)

LTO *Ossido di litio e titanio* (paragrafo 1)

LVR *Linear Viscoelastic Region* (paragrafo 4.3.5)

MIR *Medium Infra Red* (paragrafo 4.3.1)

MPL *Micro Porous Layer* (paragrafo 4.1.2)

MS *Mass Spectroscopy* (paragrafo 4.3.3)

NASICON *Sodium Super Ionic Conductor* (paragrafo 3.1)

NMP *N-metil-2-pirrolidone* (paragrafo 3.2)

OCV *Open Circuit Voltage* (paragrafo 2.1)

OER *Oxigen Evolution Reaction* (paragrafo 2.2.1)

ORR *Oxigen Reduction Reacrion* (paragrafo 2.2.1)

PAN *Poliacrlonitrile* (paragrafo 2.1)

PC *Propilcarbonato* (paragrafo 1)

PE *Polietilene* (paragrafo 3.4.2)

PEEK *Polietereeeterechetone* (paragrafo 4.4.1)

PEO *Polietilenossido* (paragrafo 3.4.1)

PMMA *Polimetilmetacrilato* (paragrafo 3.4.2)

PS *Polistirene* (paragrafo 3.4.2)

$PYR_{12O1}$ *N-metil-N-metossietil-pirrolidinio* (paragrafo 3.3)

$PYR_{14}$ *N-metil-N-butilpirrolidinio* (paragrafo 3.3)

$PYR_{14}$TFSI *N-metil-N-butilpirrolidinio bis(trifluorometansolfonil) immide* (paragrafo 3.4.2)

PVC *Polivinilcloruro* (paragrafo 3.4.2)

PVDF *Poliviniliden fluoruro* (paragrafo 3.4.2)

P(VdF-HFP) *Poli(vinilidenfluoruro) esafluoropropene* (paragrafo 3.4.2)

PTFE *Politetrafluoroetilene* (paragrafo 3.4.2)

SEI *Solid Electrolyte Interface* (paragrafo 1)

SHE *Standard Hydrogen Electrode* (paragrafo 1)

TEGDME *Tetraetilenglicole dimetil etere* (paragrafo 3.2)

TEOS *Tetraetil ortosilicato* (paragrafo 2.2.2)

TFP *Trifluoroetilfosfato* (paragrafo 3.2)

TFSI *bis(trifluorometansolfonil) immide* (paragrafo 1)

TGA *Thermogravimetric Analysis* (paragrafo 4.2.2)

THF *Tetraidrofurano* (paragrafo 1)

VGS *Vertical Graphene Sheets* (paragrafo 1)

XRD *X-Ray Diffractometry* (paragrafo 4.3.2)

## 7.3. **Lista figure**

Figura 1.1. Valori di densità energetica gravimetrica e volumetrica per alcuni metalli. Modificata da [57]

Figura 1.2. Rappresentazione schematica del funzionamento di una batteria Li ione. Fonte [60]

Figura 1.3. Rappresentazione della struttura di un ossido a strati. Fonte [60_26]

Figura 1.4. Relazioni tra la stabilità termica (blu), la ritenzione della capacità (rosso) e la capacità durante la scarica (nero). Fonte [60_148]

Figura 1.5. Rappresentazione della struttura di una fosfoolivina. Fonte [61_13]

Figura 1.6. Rappresentazione della struttura di uno spinello. Fonte [61_13]

Figura 1.7. Conseguenza delle variazioni dimensionali per anodi a base Si. a) Nanoparticelle di Si, b) Nanoparticelle di Si con un layer superficiale conduttivo, c) Nanoparticelle di Si rivestite di VGSs. Modificata da [70]

Figura 1.8. Meccanismi di stoccaggio di ioni Li+ in materiali carboniosi. A sinistra l'effetto capacitivo mediato da gruppi funzionali e difetti superficiali, a destra l'intercalazione tra piani grafenici. Fonte [68_26]

Figura 1.9. Cationi e anioni formanti liquidi ionici più comuni. Fonte [79]

Figura 2.1. Schema di funzionamento di una cella Li-O2

Figura 2.2. Struttura carboniosa gerarchica macroporosa con canali mesoporosi ordinati. Fonte [54]

Figura 2.3. Schema della formazione del layer protettivo superficiale a base TEOS. Fonte [95]

Figura 3.1. Rappresentazione schematica di una cella Li-O2 con elettrolita acquoso

Figura 3.3. Meccanismo di reazione per le reazioni di ORR. Fonte [54]

Figura 3.4. Meccanismo di ossidazione del PC durante il processo di carica di una cella Li-O2. Fonte [97]

Figura 3.5. Rappresentazione schematica dei film protettivi in una cella Li-O2 con elettrolita allo stato solido. Fonte [54]

Figura 3.6. Rappresentazione schematica di una cella Li-O2 con un elettrolita gel polimerico. Modificata da [101]

Figura 4.1. Formula di struttura della gelatina [2]

Figura 4.2. Formula di struttura dell'anidride metacrilica [2]

Figura 4.3. Formula di struttura del GelMA [2]

Figura 4.4. Formula di struttura del LiTFSI [3]

Figura 4.5. Formula di struttura del DMSO [4]

Figura 4.6. Formula di struttura dell'Irgacure 2959 [5]

Figura 4.7. Struttura a doppio strato del GDL24BC [7]

Figura 4.8. Setup della reazione di metacrilazione della gelatina

Figura 4.9. Reazione di metacrilazione della gelatina. Modificata da [8]

Figura 4.10. Tubo in quarzo con stampo e supporto utilizzato per la reicolazione del GelMA

Figura 4.11. Meccanismo di reazione della fotopolimerizzazione per radicali liberi [9]

Figura 4.12. Reometro Modular Compact Rheometer della Anton PAAR con lampada UV accoppiata

Figura 4.13. Strumentazione per analisi TGA Netzsch TG 209 F3 della Tarsus

Figura 4.14. Glovebox MBraun UNIlab Plus

Figura 4.15. Essiccatore sottovuoto Glass Oven B-585 Buchi

Figura 4.16. a) Lampada UV LIGHTNINGCURE LC8 L9588 della Hamamatsu. b) Distribuzione spettrale della radiazione per vari filtri [11]

Figura 4.17. Camera climatica MKF56 della Binder

Figura 4.18. a) Ciclatore con software Arbin's MIT Pro. b) Potenziostato Biologic VSP3-e. c) Potenziostato CHI660D Electrochemical Workstation

Figura 4.19. Schema semplificato di un interferometro di Michelson [15]

Figura 4.20. Rappresentazione schematica della diffrazione di Bragg [22]

Figura 4.21. Setup di un diffrattometro di Bragg-Brentano [21]

Figura 4.21. a) Schema dei componenti e dell'assemblaggio di una ECC-Std. b) Schema dei componenti e dell'assemblaggio di una ECC-Air.

Figura 4.22. a) Plot di Lissajous. b) Plot di Nyquist. c) Plot di Bode. Modificato da [26]

Figura 4.23. Rappresentazione schematica del circuito EIS e circuito di Randles equivalente. Modificata da [26]

Figura 4.24. Diagramma di Nyquist ottenuto per l'elettrolita gel polimerico a 20°C

Figura 5.1. Spettri FTIR della gelatina e del GelMA con evidenza sul picco a 930cm-1

Figura 5.2. Curve TGA per i componenti dell'elettrolita polimerico

Figura 5.3. Curve differenziali DTG per i componenti dell'elettrolita polimerico

Figura 5.4. Curve sforzo- deformazione relative a tre campioni di GelMA10

Figura 5.5. Curve sforzo- deformazione relative a tre campioni di GelMA15

Figura 5.6. Curve sforzo- deformazione relative a tre campioni di GelMA20

Figura 5.7. Andamento del modulo a compressione rispetto alla percentuale di Gel nelle formulazioni

Figura 5.8. Curve fotoreometriche relative alle composizioni indagate

Figura 5.9. Andamento della stabilità interfacciale per l'elettrolita GelMA10

Figura 5.10. Andamento della stabilità interfacciale per l'elettrolita GelMA15

Figura 5.11. Andamento della stabilità interfacciale per l'elettrolita GelMA20

Figura 5.12. Finestra di stabilità dell'elettrolita GelMA10

Figura 5.13. Finestra di stabilità dell'elettrolita GelMA15

Figura 5.14. Finestra di stabilità dell'elettrolita GelMA20

Figura 5.15. Finestra di stabilità del riferimento in fibra vetro imbevuto con 400µl di LiTFSI 0.5M in DMSO

Figura 5.16. Andamento delle conducibilità in temperatura per gli elettroliti gel polimerici e il riferimento in fibra vetro

Figura 5.17. Andamento della prova di plating e stripping per l'elettrolita GelMA10

Figura 5.18. Andamento della prova di plating e stripping per l'elettrolita GelMA15

Figura 5.19. Andamento della prova di plating e stripping per l'elettrolita GelMA20

Figura 5.20. Andamento della prova di plating e stripping per il riferimento

Figura 5.21. Andamento del potenziale durante la scarica per la cella che presenta l'elettrolita GelMA10 e per il riferimento

Figura 5.22. Diffrattogrammi relativi ai catodi delle celle con l'elettrolita GelMA10 e con il riferimento dopo il processo di Full Discharge e del catodo vergine

Figura 5.23. Capacità di carica e scarica per unità di superficie del catodo per il GelMA10

Figura 5.24. Capacità di carica e scarica per unità di superficie del catodo per il riferimento

Figura 5.25. Andamento del potenziale di carica e scarica durante il secondo, quinto e ventesimo ciclo per la cella contenente GelMA10

Figura 5.26. Andamento del potenziale di carica e scarica durante il secondo, quinto e decimo ciclo per la cella contenente il riferimento

## 7.4. **Lista tabelle**

Tabella 1.1. Proprietà elettrochimiche di catodi per batterie al litio

Tabella 1.2. Proprietà caratteristiche dei principali solventi organici impiegati in cella litio ione

Tabella 1.3. Capacità di anodi nanostrutturati a conversione

Tabella 4.1. Reagenti utilizzati nella funzionalizzazione della gelatina.

Tabella 4.2. Reagenti utilizzati nella produzione dell'elettrolita gel

# 8. **Bibliografia**


[1] Qazi, A. Hussain, F. Rahim, N. Hardaker, G. Alghazzawi, D. Shaban, K. Haruna, K. "Towards sustainable energy: A systematic review of renewable energy sources, technologies, and public opinions", *IEEE Access* 2019, vol.7, pages 63837-63851

[2] Sustainable Development Foundation, Available "https://www.fondazionesvilupposostenibile.org/wplogin/?action=logout&redirect_to=https%3A%2F%2Fwww.fondazionesvilupposostenibile.org%2F&_wpnonce=161fc59019" consultato il giorno 06/08/2022

[3] BP Statistical Review of world energy, 71st edition, 2022

[4] International Energy Agency, Net Zero by 2050, A roadmap for the Global energy sector

[5] Grande, L. Paillard, E. Hassoun, J. Park, J.B. Lee, Y.J. Sun, Y.K. Passerini, S. Scrosati, B. "The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality?", *Advanced Materials* 2014, vol.27, issue 5, pages 784-800

[6] Li, Y. Wang, X. Dong, S. Chen, X. Cui, G. "Recent Advances in Non-Aqueous Electrolyte for Rechargeable Li–$O_2$ Batteries", *Advanced Energy Materials* 2016, vol.6, issue 18

[7] Xie, J. Lu, Y.C. "A retrospective on lithium-ion batteries", *Nature Communications* 2020, art. number 2499

[8] Winter, M. Barnett, B. Xu, K. "Before Li Ion Batteries", *Chemical Reviews* 2018, vol. 118, pages 11433-11456

[9] Nitta, N. Wu, F. Tae Lee, J. Yushin, G. "Li-ion battery materials: present and future", *Materials Today* 2015, vol. 18, number 5

[10] Akhilash, M. Salini, P.S. Bibin, J. Mercy, T.D. "A journey through layered cathode materials for lithium ion cells – From lithium cobalt oxide to lithium-rich transition metal oxides", *J. of Alloys and Compounds* 2021, vol. 869, 159231

[11] Whittingham, M.S. "Lithium batteries and cathode materials", *Chemical Reviews* 2004, vol. 104, issue 10, pages 4271–4302

[12] Rozier, P. Tarascon, J.M. "Review—Li-rich layered oxide cathodes for next-genation Li-ion batteries: chances and challenges", *J. of Electrochemical Society* 2015, vol. 162, issue 14, pages A2490-A2499

[13] Mizushima, K. Jones, P. C. Wiseman, P. J. Goodenough, J. B. "$Li_xCoO_2$ ($0<x\leq1$): a new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin* 1980, vol. 15, pages 783-789

[14] Kang, K. Ceder, G. "Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides", *Physical Reviews B* 2006, vol. 74, issue 9, 094105

[15] Seong, W.M. Manthiram, A. "Complementary effects of Mg and Cu incorporation in stabilizing the cobalt-free $LiNiO_2$ cathode for lithium-ion batteries", *ACS Applied Materials Interfaces* 2020, vol. 12, issue 39, pages 43653-43664

[16] Thackeray, M. M. David, W. I. F. Bruce, P. G. Goodenough, J. B. “Lithium insertion into manganese spinels”, *Materials Research Bulletin* 1983, vol. 18, pages 461-472

[17] Berckmans, G. Messagie, M. Smekens, J. Omar, N. Vanhaverbeke, L. Mierlo, J.V. “Cost projection of state of the art lithium-ion batteries for electric vehicles up to 2030”, *Energies* 2017, vol. 10, issue 9, 1314

[18] Yabuuchi, N. Ohzuku, T. “Novel lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries”, *J. Power Sources* 2003, 119-121, pages 171-174

[19] Noh, H.J. Youn, S. Yoon, C.S. Sun, Y.K. “Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries”, *J. Power Sources* 2013, vol. 233, pages 121-130

[20] Manthiram, A. Goodenough, J. B. “Lithium insertion into $Fe_2(MO_4)_3$ frameworks: comparison of M= W with M= Mo”, *J. Solid State Chemistry* 1987, vol. 71, pages 349-360

[21] Kilka, A. Milewska, A. Zajac, W. Swierczek, K. Hanc, E. Molenda, J. "Possibility of modification of phosphoolivine by substitution in Li sublattice", *Solid State Ionic* 2012, vol. 225, pages 575-579

[22] Tang Y. Zhang Y. Li W. Ma B. Chen, X. “Rational materials design for ultrafast rechargeable lithiun-ion batteries”, *Chemical Society Reviews* 2015, vol. 44, pages 5926-5940

[23] Yu, F. Wang, Y. Guo, C. Liu, H. Bao, W. Li, J. Zhang, P. Wang, F. "Spinel $LiMn_2O_4$ Cathode Materials in Wide Voltage Window: Single-Crystalline versus Polycrystalline", *Crystals* 2022, vol. 12, issue 317

[24] Yu, X. Yu, W.A. Manthiram, A. "Advances and Prospects of High-Voltage Spinel Cathodes for Lithium-Based Batteries", *Small Methods* 2021, vol. 5, 2001196

[25] Li, C. Lu, R. Amin, K. Zhang, B. Liu, H. Zhang, W. Guo, J. Du, P. Mao, L. Lu, X. Wei, Z. "Robust Anion-Shielding Metal-Organic Frameworks Based Composite Interlayers To Achieve Uniform Li Deposition for Stable Li-Metal Anode", *ChemElectroChem* 2022, vol. 9

[26] Brutti, S. De Bonis, A. "Litio metallico come materiale ettronegativo per batterie secondarie litio-ione e post litio-ione", Report ENEA Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l’energia e lo sviluppo economico sostenibile 2018

[27] Zhang, H. Yang, Y. Ren, D. Wang, L. He, X. "Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances", *Energy Storage Material* 2021, vol. 36, pages 147-170

[28] Azam, M.A. Safie, N.E. Ahmad, A.S. Yuza, N.A. Adilah Zulkifli, N.S. "Recent advances of silicon, carbon composites and tin oxide as new anode materials for lithium-ion battery: A comprehensive review", *J. of Energy Storage* 2021, vol. 33, 102096

[29] Cao, Y. Scott, B. Dunlap, R.A. Wang, J. Obrovac, M.N. "An Investigation of the Fe-Mn-Si System for Li-Ion Battery Negative Electrodes", *J. of The Electrochemical Society* 2019, vol. 166, pages A21-A26

[30] Han, M. Lin, Z. Ji, X. Li, J. Mu, Y. Yu, J. "Growth of flexible and porous surface layers of vertical graphene sheets for accommodating huge volume change of silicon in lithiumion battery anodes", *Materials Today Energy* 2020, vol. 17, 100445

[31] Xie, L. Tang, C. Bi, Z. Song, M. Fan, Y. Yan, C. Li, X. Su, F. Zhang, Q. Chen, C. "Hard Carbon Anodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Review and Perspective", *Advanced Energy Materials* 2021, vol. 11, 2101650

[32] Li, R. Huang, J. Li, J. Cao, L. Zhong, X. Yu, A. Lu, G. "Nitrogen-doped porous hard carbons derived from shaddock peel for highcapacity lithium-ion battery anodes", *J. of Electroanalytical Chemistry* 2020, vol. 862, page 114044

[33] Zhou, X.H. Su, K.M. Kang, W.M. Cheng, B-W. Li, Z.H. Jiang, Z. "Locking metal sulfide nanoparticles in interconnected porous carbon nanofibers with protective macro-porous skin as freestanding anodes for lithium ion batteries", *Chemical Engineering Journal* 2020, 125271

[34] Sandhya, C.P. Bibin, J. Gouri, C. "Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review", *Ionics* 2014, vol 20, pages 601-620

[35] Hao, Y.J. Lai, Q.Y. Lu, J.Z. Wang, H.L. Chen, Y.D. Ji, X.Y. "Synthesis and characterization of spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol -gel method", *J. Power Sources* 2006, vol. 158, 1358

[36] Liu, H. Feng, Y. Wang, K. Xie, J. "Synthesis and electrochemical properties of $Li_4Ti_5O_{12}$/C composite by the PVB rheological phase method", *J. of Physics and Chemistry of Solids* 2008, vol. 69, 2037

[37] Prakash, A.S. Manikandan, P. Ramesha, K. Sathiya, M. Tarascon, J.M. Shukla, A.K. "Solution-combustion synthesized nanocrystalline $Li_4Ti_5O_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode", *Chemistry of Materials* 2010, vol. 22, issue 9, 2857

[38] Marcinek, M. Syzdek, J. Marczewski, M. Piszcz, M. Niedzicki, L. Kalita, M. Plewa-Marczewska, A. Bitner, A. Wieczorek, P. Trzeciak, T. Kasprzyk, M. Łężak, P. Zukowska, Z. Zalewska, A. Wieczorek, W. "Electrolytes for Li-ion transport – Review", *Solid State Ionics* 2015, vol. 276, pages 107-126

[39] Xia, L. Miao, H. Zhang, C. Chen, G.Z. Yuan, J. "Review—recent advances in non-aqueous liquid electrolytes containing fluorinated compounds for high energy density lithium-ion batteries", *Energy Storage Materials* 2021, vol. 38, pages 542-570

[40] Ngai, K.S. Ramesh, S. Ramesh, K. Juan, J.C. "A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications", *Ionics* 2016, DOI 10.1007/s11581-016-1756-4

[41] Li, C. Huang, Y. Feng, X. Zhang, Z. Gao, H. Huang, J. "Silica-assisted cross-linked polymer electrolyte membrane with high electrochemical stability for lithium-ion batteries", *J. of Colloid and Interface Science* 2021, vol. 594, pages 1-8

[42] Tsunemi, K. Ohno, H. Tsuchida, E. "A mechanism of ionic conduction of poly (vinylidene fluoride)-lithium perchlorate hybrid films", *Electrochimica Acta* 1983, vol. 28, issue 6, pages 833-837

[43] Niu, H. Wang, L. Guan, P. Zhang, N. Yan, C. Ding, M. Guo, X. Huang, T. Hu, X. "Recent Advances in Application of Ionic Liquids in Electrolyte of Lithium Ion Batteries", *J. of Energy Storage* 2021, vol. 40, 102659

[44] Brehm, W. Santhosha, A.L. Zhang, Z. Neumann, C. Turchain, A. Seyring, M. Rettenmayr, M. Buchheim, J.R. Adelhelm, P. "Mechanochemically synthesized $Cu_3P$/C composites as a conversion electrode for Li-ion and Na-ion batteries in different electrolytes", *J. of Power Sources Advances* 2020, vol. 6, 100031

[45] Malini, R. Uma, U. Sheela, T. Ganesan, M. Renganathan, N.G. "Conversion reactions: a new pathway to realise energy in lithium-ion battery—review", *Ionics* 2009, vol. 15, pages 301-307

[46] Yu, S.H. Lee, S.H. Lee, D.J. Sung, Y.E. Hyeon, T. "Conversion Reaction-Based Oxide Nanomaterials for Lithium Ion Battery Anodes", *Anode Materials* 2016, vol. 12, number 16, pages 2146-2172

[47] Chen, X. Ji, H. Rao, Z. Yuan, L. Shen, Y. Xu, H. Li, Z. Huang, Y. "Insight into the Fading Mechanism of the Solid-Conversion Sulfur Cathodes and Designing Long Cycle Lithium–Sulfur Batteries", *Advanced Energy Materials* 2022, vol. 12, 2102774

[48] Zhou, L. Danilov, D.L. Eichel, R.A. Notten, P.H.L. "Host Materials Anchoring Polysulfides in Li–S Batteries Reviewed", *Advanced Energy Materials* 2021, vol. 11, 2001304

[49] Abraham, K.M. Jiang, Z. "A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium/Oxygen Battery", *J. Electrochemical Society* 1996, vol. 143, number 1

[50] Read, J. "Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery", *J. Electrochemical Society* 2006, vol. 153, number 1, pages A96-A100

[51] Ogasawara, T. Debart, A. Holzapfel, M. Novàk, P. Bruce, P.G. "Rechargeable $Li_2O_2$ Electrode for Lithium Batteries", *J. American Chemical Society* 2006, vol. 128, pages 1390-1393

[52] Chen, K. Yang, D.Y. Huang, G. Zhang, X.B. "Lithium−Air Batteries: Air-Electrochemistry and Anode Stabilization", *Accounts of Chemical Research* 2021, vol.54, pages 632-641

[53] Jung, J.W. Cho, S.H. Nam, J.S. Kim, I.D. "Current and future cathode materials for non-aqueous Li-air ($O_2$) battery technology – A focused review", *Energy Storage Materials* 2020, vol. 24, pages 512-528

[54] Lu, J. Li, L. Park, J.B. Sun, Y.K. Wu, F. Amine, K. "Aprotic and Aqueous $Li–O_2$ Batteries", *Chemical Reviews* 2014, vol. 114, pages 5611-5640

[55] Tasis, D. Tagmatarchis, N. Bianco, A. Prato, M. “Chemistry of carbon nanotubes”, *Chemical Reviews* 2006, vol. 106, issue 3, 1105-36

[56] Huang, G. Wang, J. Zhang, X. "Electrode Protection in High-Efficiency $Li–O_2$ Batteries", *ACS Central Science* 2020, vol. 6, pages 2136-2148

[57] Lai, J. Xing, Y. Chen, N. Li, L. Wu, F. Chen, R. "Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries", *Angewandte Chemie International Edition* 2020, vol. 59, pages 2974-2997

[58] Capsoni, D. Bini, M. Ferrari, S. Quartarone, E. Mustarelli, P. "Recent advances in the development of Li-air batteries", *J. Power Sources* 2012, vol. 220, pages 253-263

[59] He, H. Niu, W. Mahootcheian Asl, N. Salim, J. Chen, R. Kim, Y. "Effects of aqueous electrolytes on the voltage behaviors of rechargeable Li-air batteries", *Electrochimica Acta* 2012, vol. 67, pages 87-94

[60] Shao, Y. Ding, F. Xiao, J. Zhang, J. Xu, W. Park, S. Zhang, J.G. Wang, Y. Liu, J. "Making Li-Air Batteries Rechargeable: Material Challenges", *Advanced Functional Materials* 2012, vol. 23, issue 8, pages 987-1004

[61] Crowther, O. Meyer, B. Salomon, M. "Methoxybenzene as an electrolyte solvent for the primary lithium metal air battery", *Electrochemical and Solid State Letters* 2011, vol. 14, issue 8, pages A113-A113-A115

[62] Burke, C.M. Pande, V. Khetan, A. Viswanathan, V. McCloskey, B.D. "Enhancing electrochemical intermediate solvation through electrolyte anion selection to increase nonaqueous Li–$O_2$ battery capacity", *PNAS* 2015, vol. 112, issue 30, pages 9293-9298

[63] Reiter, J. Paillard, E. Grande, L. Winter, M. Passerini, S. "Physicochemical properties of N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinum ionic liquids with perfluorinated anions", *Electrochimica Acta* 2013, vol. 91, pages 101-107

[64] Cecchetto, L. Solomon, M. Scrosati, B. Croce, F. "Study of a Li–air battery having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid", *J. Power Sources* 2012, vol. 213, issue 1, pages 233-238

[65] Asadi, M. Sayahpour, B. Abbasi, P. Ngo, A.T. Karis, K. Jokisaari, J.R. Liu, C. Narayanan, B. Gerard, M. Yasaei, P. Hu, X. Mukherjee, A. Lau, K.C. Assary, R.S. Khalili-Araghi, F. Klie, R.F. Curtiss, L.A. Salehi-Khojin, A. "A lithium–oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere", *Nature* 2018, vol. 555, pages 502-506

[66] Mathiram, A. Yu, X. Wang, S. "Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes", *Nature Reviews Materials* 2017, Vol. 2, 016103

[67] Inaguma, Y. Liquan, C. Itoh, M. Nakamura, T. "High ionic conductivity in Lithium Lanthanum Titanate", *Solid State Communications* 1993, vol. 86, number 10, pages 689-693

[68] Zhao, Y. Daemen, L.L. "Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites", *J. of American Chemical Society* 2012, vol. 134, 15042

[69] Liu, Y. He, P. Zhou, H. "Rechargeable Solid-State Li–Air and Li–S Batteries: Materials, Construction, and Challenges", *Advanced Energy Materials* 2018, vol. 8, 1701602

[70] Li, Y.T. Han, J.T. Wang, C.A. Xie, H. Goodenough, J.B. "Optimizing $Li^+$ conductivity in a garnet framework", *J. of Materials Chemistry* 2012, vol. 22, 15357

[71] Liu, W. Liu, N. Sun, J. Hsu, P.C. Li, Y. Lee, H.W. Cui, Y. "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers", *Nanoletters* 2015, vol. 15, issue 4, pages 2740-2745

[72] Yi, J. Liu, X. Guo, S. Zhu, K. Xue, H. Zhou, H. "Novel Stable Gel Polymer Electrolyte: Toward a High Safety and Long Life Li−Air Battery", *ACS Applied Materials and Interfaces* 2015, vol. 7, pages 23798-23804

[73] Zhang, D. Li, R. Huang, T. Yu, A. "Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries", *J. Power Sources* 2010, vol. 195, pages 1202-1206

[74] Nitsuwat, S. Zhang, P. Ng, K. Fang, Z. "Fish gelatin as an alternative to mammalian gelatin for food industry: A meta-analysis", DOI 10.1016/j.lwt.2021.110899

[75] Noè, C. Zanon, M. Arencibia, A. Lòpez-Munoz, M.J. Fernandez de Paz, N. Calza, P. Sangermano, M. "UV-Cured Chitosan and Gelatin Hydrogels for the Removal of As(V) and Pb(II) from Water", *Polymers* 2022, vol. 14, 1268

[76] Lundin, F. Aguilera, L. Wase Hansen, H. Lages, S. Labrador, A. Niss, K. Frick, B. Matic, A. "Structure and dynamics of highly concentrated LiTFSI/acetonitrile electrolytes", *Royal Society of Chemistry* 2021, vol. 23, 13819

[77] Sigma Aldrich, Available "https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/search/dmso?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=dmso&type=product&utm_campaign=all%20substances_dsa_bing_%28ebizpfs%29&utm_content=all%20substances&utm_medium=cpc&utm_source=bing&utm_term=product%20aldrich%20", Consultato il giorno 06/08/2022

[78] Coimbra, P. Fernandes, D. Ferreira, P. Gil, M.H. de Sousa, H.C. "Solubility of Irgacure® 2959 photoinitiator in supercritical carbon dioxide: Experimental determination and correlation", *J. of Supercritical Fluids* 2008, vol. 45, pages 272-281

[79] Sigracet, "GDL 24 & 25 Series Gas Diffusion Layer", Fuel Cell Store. Available "fuelcellstore.com", Consultato il giorno 06/08/2022

[80] Sgl carbon, "Sigracet Fuel Cell Components", Available "https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracet-fuel-cell-components/", Consultato il giorno 06/08/2022

[81] Joshi, P. Ahmed, M.S.U. Vig, K. Erramuspe, I.B.V. Auad, M.L. "Synthesis and characterization of chemically crosslinked gelatin and chitosan to produce hydrogels for biomedical applications", *Polymers Advanced Technologies* 2021, vol. 32, pages 2229-2239

[82] Lang, M. Hirner, S. Wiesbrock, F. Fuchs, P. "A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization", *Polymers* 2022, vol. 14, 2074

[83] Kaur, M. Srivastava, A.K. "Photopolymerization: a Review", *J. of Macromolecular Science, Part C Polymer Reviews* 2002, vol. 42, issue 4, pages 481-512

[84] Marlton, S.J.P. McKinnon, B.I. Hill, N.S. Coote, M.L. Trevitt, A.J. "Electrostatically Tuning the Photodissociation of the Irgacure 2959 Photoinitiator in the Gas Phase by Cation Binding", *J. of American Chemical Society* 2021, vol. 143, pages 2331-2339

[85] Hamamatsu Spot light sources, Available "https://www.hamamatsu.com/jp/en/product/light-and-radiation-sources/lamp-module_unit/spot-light-source.html", Consultato il giorno 06/08/2022

[86] Binder, Available "https://www.binder-world.com/it/prodotti/stufe-di-essiccazioneriscaldamento", Consultato il giorno 06/08/2022

[87] Chan, K.L.A. Kazarian, S.G. "Fourier Transform Infrared Imaging for High-Throughput Analysis of Pharmaceutical Formulations", *J of Combinatorial Chemistry* 2005, vol. 7, pages 185-189

[88] Ismail, A.A. van der Voort, F.R. Sedman, J. "Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications ", Chapter 4

[89] Wang, C. Kim, J. Jin, C.T. Leong, P.H.W. McEwan, A. "Near Infrared Spectroscopy in Optical Coherence Tomography", *J. of Near Infrared Spectroscopy* 2014, DOI 10.1255/jnirs.975

[90] G. Amandola e V. Terreni, Analisi Chimica Strumentale e Tecnica, Milano: Masson, 1991

[91] Kazarian, S.G. Chan, K.L.A. "ATR-FTIR spectroscopic imaging: recent advances and applications to biological systems", *Analyst* 2013, vol. 138, 1940

[92] Khan, H. Yerramil, A.S. D'Oliveira, A. Alford, T.L. Boffito, D.C. Patience, G.S. "Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD", *Canadian J. of Chemical Engineering* 2020, vol. 98, pages 1255-1266

[93] Stan, C.V. Beavers, C.M. Kunz, M. Tamura, N. "X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source", *Quantum Beam Science* 2018, vol. 2, issue 4

[94] Cline, J.P. Mendenhall, M.H. Black, D. Windover, D. Henins, A. "The Optics and Alignment of the Divergent Beam Laboratory X-ray Powder Diffractometer and its Calibration Using NIST Standard Reference Materials", *J. of Research of the National Institute of Standards and Technology* 2015, vol. 120

[95] Brugerma, L. Gerndt, E.K.E. "Detectors for X-ray diffraction and scattering: a user's overview", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 2004, vol. 531, pages 292-301

[96] Saadatkhah, N. Carillo Garcia, A. Ackermann, S. Leclerc, P. Latifi, M. Samih, S. Patience, G.S. Chaouki, J. "xperimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA", *Canadian J. of Chemical Engineering* 2020, vol. 98, pages 34-43

[97] Roshan, S. "A review of fire mitigation methods for li-ion battery energy storage system", *Process Safety Progress* 2022, pages 1-4

[98] Grizzuti, N. "Reologia dei materiali polimerici: scienza ed ingegneria", RIS, Catalogo Ricerca UniNA, 3 Libro, 3.1 Monografia o trattato scientifico

[99] Magar, H.S. Hassan, R.Y.A. Mulchandani, A. "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications", *Sensors* 2021, vol. 21, 6578

[100] Vieira, D.F. Avellaneda, C.O. Pawlicka, A. "Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte", *Electrochemica Acta* 2007, vol. 53, pages 1404-1408

[101] Yang, H. Wu, N. "Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review", *Energy Science & Engineering* 2022, vol. 10, pages 1643-1671

[102] Gao, X.L. Liu, X.H. Xie, W.L. Zhang, L.S. Yang, S.C. "Multiscale observation of Li plating for lithium-ion batteries", *Rare Metals* 2021, vol 40, issue 11, pages 3038-3048

[103] Cao, D. Sun, X. Li, Q. Natan, A. Xiang, P. Zhu, H. "Lithium Dendrite in All-Solid-State Batteries: Growth Mechanisms, Suppression Strategies, and Characterizations", *Matter* 2020, vol. 3, pages 57-94

[104] Chen, K.H. Wood, K.N. Kazyak, E. LePage, W.S. Davis, A.L. Sanchez, A.J. Dasgupta, N.P. "Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes", *J. of Materials Chemistry A* 2017, DOI 10.1039/c7ta00371d

[105] Yang, M. Liu, Y. Nolan, A.M. Mo, Y. "Interfacial Atomistic Mechanisms of Lithium Metal Stripping and Plating in Solid-State Batteries", *Advanced Materials* 2021, vol. 33, 2008081

[106] Girishkumar, G. McCloskey, B. Luntz, A.C. Swanson, S. Wilcke, W. "Lithium-Air Battery: Promise and Challenges", *J. Physical Chemistry Letters* 2010, vol. 1, pages 2193-2203

[107] Li, C. Mu, C. Lin, W. "Novel hemocompatible nanocomposite hydrogels crosslinked with methacrylated gelatin", *RSC Advances* 2016, vol. 6, 43663

[108] Scherzer, T. Beckert, A. "Electron Beam Curing of methacrylated gelatin studied by EPR and FT-Raman spectroscopy", *Macromol. Symp.* 1997, vol. 119, pages 299-307

[109] Velasco-Rodriguez, B. Diaz-Vidal, T. Rosales-Riveira, L.C. Garcia-Gonzalez, C.A. Alvarez-Lorenzo, C. Al-Modlej, A. Dominguez-Arca, V. Prieto, G. Barbosa, S. Soltero Martinez, J.F.A. Taboada, P. "Hybrid Methacrylated Gelatin and Hyaluronic Acid Hydrogel Scaffolds. Preparation and Systematic Characterization for Prospective Tissue Engineering Applications", *International J. of Molecular Scienc*es 2021, vol. 22, 6758

[110] Wang, Z. Tian, Z. Menard, F. Kim, K. "Comparative study of gelatin methacrylate hydrogels from different sources for biofabrication applications", *Biofabbrication* 2017, vol. 9, 44101

[111] Zhou, M. Lee, B.H. Tan, Y.J. Tan, L.P. "Microbial transglutaminase induced controlled crosslinking of gelatin methacryloyl to tailor rheological properties for 3D printing", *Biofabrication* 2019, vol. 11, 25011

[112] Eswaran, M. Munichandraiah, N. Scanlon, L.G. "High Capacity Li–$O_2$ Cell and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study", *Electrochemical and Solid-State Letters* 2010, vol. 13, issue 9, pages A121-A124

[113] Kufian, M.Z. Ramesh, S. Arof, A.K. "PMMA-LiTFSI based gel polymer electrolyte for lithium-oxygen cell application", *Optical Materials* 2021, vol. 120, 111418

[114] Woo, H.S. Son, H. Min, J.Y. Rhee, J. Lee, H.T. Kim, D.W. "Ionic liquid-based gel polymer electrolyte containing zwitterion for lithium-oxygen batteries", *Electrochimica Acta* 2020, vol. 345, 136248

[115] Li, B. Liu, Y. Zhang, X. He, P. Zhou, H. "Hybrid polymer electrolyte for Li–$O_2$ batteries", *Green Energy & Environment* 2019, vol. 4, pages 3-19

[116] Xu, W. Austen Angell, C. "Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions", *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001, vol. 4, pages E1-E4

[117] Lim, H. Yilmaz, E. Byon, H.R. "Real-Time XRD Studies of Li−$O_2$ Electrochemical Reaction in Nonaqueous Lithium−Oxygen Battery", *J. of Physical Chemistry Letters* 2012, vol. 3, pages 3210-3215

[118] Jung, H.G. Kim, H.S. Park, J.B. Oh, I.H. Hassoun, J. Yoon, C.S. Scrosati, B. Sun, Y.K. "A Transmission Electron Microscopy Study of the Electrochemical Process of Lithium−Oxygen Cells", *Nanoletters* 2012, vol. 12, pages 4333-4335

[119] Ganapaty, S. Adams, B.D. Stenou, G. Anastasaki, M.S. Goubitz, K. Miao, X.F. Nazar, L.F. Wagemaker, M. "Nature of $Li_2O_2$ Oxidation in a Li−$O_2$ Battery Revealed by Operando X-ray Diffraction", *J. of the American Chemical Society* 2014, vol. 136, pages 16335-16344

[120] Zeng, J. Francia, C. Amici, J. Bodoardo, S. Penazzi, N. "A highly reversible Li-$O_2$ battery utilizing a mixed electrolyte and a cathode incorporating $Co_3O_4$", *RSC Advances* 2013, pages 1-3

[121] Xiao, J. Hu, J. Wang, D. Hu, D. Xu, W. Graff, G.L. Nie, Z. Liu, J. Zhang, J.G. "Investigation of the rechargeability of Li–$O_2$ batteries in non-aqueous electrolyte", *J. of Power Sources* 2011, vol. 196, pages 5674-5678

# 9. **Ringraziamenti**

A mio padre Maurizio che fin da piccolo mi ha guidato, con pazienza e passione pura, sulla via della curiosità scientifica. Questo giorno è la dimostrazione che il tuo impegno non è stato invano.

A mia madre Simonetta che mi ha sostenuto sempre e comunque. La colonna che mi ha supportato e sopportato ma soprattutto capito sempre anche quando non lo meritavo. La gioia che provi nel vedermi riuscire è pari solo alla mia nel vederti felice.

A mio fratello Gabriele, perché ogni giorno con te è tutto tranne che noioso. Sei il pizzico di pepe che fa piacere avere nella vita.

Ai miei nonni, nonne, zii e zie, ai loro incoraggiamenti continui e alle preghiere con i ceri accesi. È raro trovare persone come voi.

A Francesco, Raffaele, Pierluigi, Mattia e Luca. Insieme a voi questi anni sono passati in un attimo. Voi siete la famiglia che ho potuto scegliere, i vostri consigli e il vostro esempio mi hanno fatto diventare quello che sono ora.

A Domenico, Arianna, Paolo e allo Sleepover Club tutto. Crescere insieme a voi è stato divertente e formativo e con voi si continuerà a bruciare nel Salento.

A Ilaria che ha condiviso con me questo percorso. Le parole che vorrei scrivere non descrivono appieno quanto sono felice di averti incontrata e quanto fondamentale è stato il tuo supporto e la tua presenza accanto a me.

A Marco Sangermano, Julia Amici ed a tutto il gruppo di ricerca per avermi dimostrato un'umanità rara e una disponibilità completa. Ambienti di lavoro così piacevoli riescono ad alleviare lo stress e a tirare fuori il meglio da ognuno.