



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

A.a. 2023/2024

Sessione di Laurea dicembre 2024

# **Ottimizzazione di elettroliti gel polimerici per catodi di nuova generazione in batterie a base di litio**

Relatori:

Julia Amici

Marco Sangermano

Candidata:

Silvia Gobetti



## Sommario

Introduzione.....	5
1. Batterie Litio-ione: uno stato dell'arte sui materiali .....	7
1.1 Materiali per catodi .....	8
1.1.1 Ossidi stratificati .....	8
1.1.2 Olivine .....	10
1.1.3 Spinelli .....	12
1.2 Materiali per anodi .....	14
1.3 Elettroliti .....	15
1.3.1 Elettroliti liquidi .....	17
1.3.2 Liquidi ionici: un'altra categoria di elettroliti liquidi .....	18
1.3.3 Elettroliti solidi .....	20
2 Sperimentale.....	27
2.1 obiettivi della tesi .....	27
2.2 Dalla stesa del catodo alla batteria assemblata .....	28
2.2.1 stesa del catodo.....	28
2.2.2 Preparazione delle soluzioni.....	31
2.2.3 Assemblaggio delle celle .....	33
2.3 Prove preliminari .....	36
2.3.1 Voltammetria ciclica .....	36
2.3.2 Ciclazioni galvanostatiche .....	37
2.3.3 Esperimenti effettuati .....	38
2.4 Caratterizzazione delle membrane.....	39
2.4.1 Linear sweep voltammetry (LSV).....	39
2.4.2 Caratterizzazioni che prevedono la misurazione di un'impedenza .....	39
2.4.3 Plating and stripping .....	43
2.4.4 Esperimenti effettuati .....	43
2.5 Caratterizzazione delle celle.....	44
3 Presentazione e discussione dei risultati .....	47
3.1 Prove preliminari .....	47
3.1.1 CV di celle con LMNO al catodo .....	47
3.1.2 CV contro collettore di corrente catodico .....	50

3.2 Caratterizzazione delle membrane.....	52
3.2.1 LSV .....	52
3.2.2 Conducibilità .....	53
3.2.3 Stabilità interfacciale.....	55
3.2.4 Plating and stripping .....	58
3.2.5 SEM.....	59
3.3 Caratterizzazione delle celle.....	61
3.3.1 Ciclazione galvanostatica con LFP al catodo .....	61
3.3.2 Celle con LMNO al catodo .....	62
3.3.3 Voltammetrie cicliche con catodo LMFP .....	65
3.3.4 Ciclazioni galvanostatiche con catodo LMFP.....	68
3.3.5 Criticità del GPE .....	73
Conclusione .....	77
Indice delle figure .....	79
Indice delle tabelle .....	83
Sigle .....	85
Bibliografia.....	89

## Introduzione

Nel corso dell'ultimo secolo, l'energia elettrica ha avuto un ruolo sempre più centrale nella vita degli esseri umani; nel tempo infatti sono aumentate le tecnologie che basano il loro funzionamento sull'elettricità. La diretta conseguenza è stata una crescente richiesta di questa forma di energia. Per sopperire a ciò sono stati studiati diversi modi per ottenerla a partire da altre forme di energia; nel corso del novecento, il principale metodo consisteva nell'utilizzo di combustibili fossili per produrre energia termica da convertire in elettrica. La principale criticità di questa tecnologia, ancora oggi ampiamente utilizzata a livello mondiale, risiede nell'emissione di gas serra (es.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) dovuta alla combustione. Secondo i rapporti stilati dall'Intergovernmental panel on climate change (IPCC), l'aumento di gas serra nell'atmosfera è la principale causa del surriscaldamento globale: si è stimato infatti che nel decennio appena trascorso (dal 2010 al 2020) la temperatura media globale fosse di  $1,1\text{ }^\circ\text{C}$  più elevata rispetto a quella del 1900 [1]. Questo cambiamento ha avuto un impatto negativo sugli ecosistemi e, in ultima analisi sulla qualità di vita e la salute delle persone [1].

Nel tentativo di limitare il consumo di combustibili fossili, sono state sviluppate, negli ultimi decenni, tecnologie volte a sfruttare le fonti rinnovabili, ovvero trasformare l'energia derivata da elementi come sole, vento, acqua in energia elettrica. Le fonti rinnovabili, tuttavia, sono discontinue, quindi vera la sfida consiste nel riuscire a immagazzinare l'energia prodotta, con lo scopo di utilizzarla nel momento in cui se ne ha necessità. È in questo contesto che si inserisce lo studio di batterie al litio sempre più performanti. Nate all'inizio degli anni '80, hanno agilmente soppiantato le precedenti tecnologie per batterie secondarie come le nichel-cadmio o le piombo-acido grazie all'elevato potenziale che raggiungevano le singole celle che le componevano (almeno  $3,7\text{ V}$ ) e, di conseguenza, l'elevata densità di energia che riuscivano ad accumulare [2]. Negli anni, si è cercato di alzare sempre di più il potenziale a cui le batterie al litio lavorano, soprattutto mediante l'utilizzo di materiali attivi al catodo sempre più innovativi. Questo ha portato a nuove sfide riguardanti anche gli altri componenti della batteria (anodi, elettroliti).

In questa tesi si cerca di ottimizzare un elettrolita polimerico gel (GPE) in modo che possa funzionare in una cella con al catodo un materiale che lavori a un potenziale superiore a  $4\text{ V}$ .



# 1. Batterie Litio-ione: uno stato dell'arte sui materiali

La prima batteria a ioni litio (LIB) fu rilasciata sul mercato nel 1991 dall'azienda SONY, allo scopo di alimentare dispositivi mobili di varia natura [2]. La cella era composta da un anodo (elettrodo negativo) in grafite, un elettrolita liquido e un catodo (elettrodo positivo) in  $\text{LiCoO}_2$  [3], di quest'ultimo materiale erano state scoperte le proprietà come elettrodo ad alto potenziale positivo nel 1980 da Goodenough [4].

Il principio di funzionamento delle celle a ioni di litio (LI) si basa sulla de-intercalazione degli ioni di litio da un elettrodo e la successiva intercalazione di essi nell'elettrodo opposto. Nella fase di carica della cella, gli LI presenti nel catodo si de-intercalano da esso, vengono rilasciati all'interno dell'elettrolita e si intercalano nell'anodo; ciò avviene perchè nel circuito che chiude la cella viene imposta una corrente di elettroni che fluiscono dal catodo all'anodo. Questo permette l'elettroneutralità al sistema [4]. Nella fase di scarica, viceversa, gli LI si de-intercalano spontaneamente dall'anodo, diffondono nell'elettrolita e si intercalano nel catodo; contemporaneamente, la cella rilascia una corrente di elettroni dall'anodo verso il catodo [4].

Un esempio di reazioni che avvengono in una cella come quella descritta nel primo capoverso è:

- Al catodo:  $\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$
- All'anodo:  $\text{LiC}_6 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- Reazione complessiva all'interno della cella:  $\text{LiC}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \leftrightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ .

In fase di carica la reazione complessiva sarà:  $\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 \rightarrow \text{LiC}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

mentre durante la scarica si avrà:  $\text{LiC}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{Li}_{1-x}\text{C}_6$ . [5]

Durante la prima carica, l'elettrolita presente all'anodo subisce una reazione di riduzione [30]; dalla degradazione dell'elettrolita si forma un'interfaccia solida denominata SEI (solid electrolyte interphase) composta da  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{LiF}$ , poliolefine e semicarbonati [6]. Quest'interfaccia è stabile; le sue funzioni principali sono quella di prevenire ulteriori degradazioni e quella di regolare il flusso ionico all'anodo [6]. Una caratteristica rilevante della SEI è che permette ai soli ioni  $\text{Li}^+$  di attraversarla, rimanendo impermeabile invece ad altri componenti dell'elettrolita ed essendo elettronicamente isolante [7]. Analogamente, al catodo avviene una reazione di ossidazione che fa sì che si formi una membrana detta CEI (cathode electrolyte interphase) [6].

Al fine di migliorare le prestazioni della cella, soprattutto in termini di differenza di potenziale e di efficienza dei processi di intercalazione e de-intercalazione, diversi materiali per entrambi gli elettrodi sono stati presi in esame nel corso degli anni.

## 1.1 Materiali per catodi

Il catodo è l'elettrodo al quale durante la fase di carica della cella avviene l'ossidazione: gli ioni  $\text{Li}^+$  si formano e si de-intercalano da esso. È pertanto necessario al catodo un materiale che contenga al suo interno atomi di litio e la cui struttura cristallina ne permetta la de-intercalazione (o l'intercalazione durante la fase di carica). Si possono riconoscere principalmente tre strutture cristalline che rispondono a questa esigenza: gli ossidi stratificati, le olivine e gli spinelli [5].

### 1.1.1 Ossidi stratificati

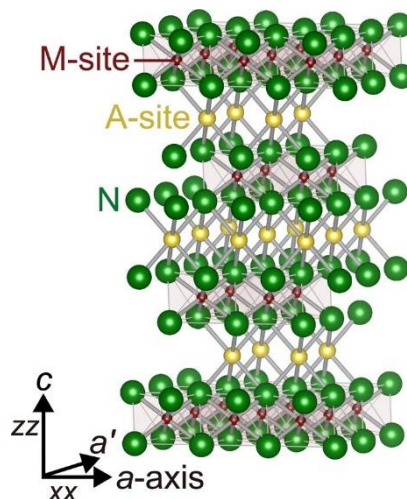


Figura 1 - struttura cristallina di  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ; sito A=Li, sito M=Co, Ni, sito N=O [9].

Gli *ossidi stratificati* hanno la composizione generica  $\text{LiMO}_2$ , dove M rappresenta un metallo di transizione, solitamente Ni o Co, oppure combinazioni di essi, come  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$  o ancora  $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$  [8]. La struttura cristallina è quella tipica di  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  [8], osservabile nella figura 1.

L'esempio più famoso di ossido stratificato è proprio il  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) che, a distanza di più di trent'anni dal suo primo utilizzo in una LIB, è ancora considerato un valido materiale per catodi [10]. I primi catodi in LCO permettevano di estrarre 0,5 moli di  $\text{Li}^+$  per formula, raggiungendo una capacità specifica massima di  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  quando la tensione applicata era di 4,2 V. Per aumentare la quantità di  $\text{Li}^+$  estratto e dunque la capacità dell'elettrodo, si era provato ad aumentare la tensione applicata alla batteria; è stato tuttavia osservato che l'aumento di tensione applicata porta all'aumento di capacità specifica, ma questa diminuisce al crescere del numero di cicli di carica e scarica effettuati [10]. Tra le maggiori cause di questo fenomeno vi è la transizione di fase dell'ossido stratificato, la quale è portata dall'energia fornita dall'aumento di tensione applicata e comporta un aumento di volume della cella cristallina, risultando quindi in una rottura delle particelle di materiale che costituiscono il catodo [10]. Un'ulteriore conferma di questo fenomeno si ha dallo studio di Kazuhiko Mukai et al. [11]; mediante analisi XRD effettuata in operando, è emerso come i parametri di cella variassero al variare della differenza di potenziale applicata, di conseguenza dalla capacità specifica della cella in quel momento, ovvero dalle quantità di litio presenti nel catodo. Per fare un esempio,



durante la fase di carica i piani composti da Co e O in un primo momento aumentano la distanza tra loro, successivamente, da quando il litio residuo nel catodo arriva ad essere il 46% del litio iniziale (4,4 V), questa distanza tende a diminuire [11]. Un'altra distorsione del reticolo è causata dalla presenza di litio in quantità superiori a quella prevista dalla stechiometria: in questo caso il litio in eccesso occupa nel reticolo alcuni siti normalmente occupati dall'ossigeno e, durante la fase di carica, lascia delle vacanze. Al crescere del numero di vacanze aumenta anche la distorsione nel tetraedro  $\text{CoO}_6$ ; questo porta ad una diminuzione dello spazio tra gli strati al punto da fare scomparire i siti tra di essi lasciati vacanti dal litio [11].

Al fine di migliorare la capacità elettrica del catodo e di abbassarne il costo, sono state prese in considerazione alternative a LCO. Una di queste è il  $\text{LiNiO}_2$ , anch'esso ossido stratificato, che presenta una capacità specifica massima di  $220 \text{ mAh g}^{-1}$ . Il nichel, tuttavia, mantiene difficilmente lo stato di ossidazione  $3+$ , tendendo invece a tornare alla forma  $2+$ ; questo fa sì che gli ioni nichel occupino siti destinati al litio, alterando così la struttura cristallina e impedendo la ri-intercalazione del litio [12]. Per riuscire a mantenere la capacità specifica elevata data dalla presenza di nichel e al contempo risolverne le criticità, sono state proposte diverse soluzioni. Una di quelle più frequentemente riportate [7] [11] consiste nell'inserire all'interno del reticolo cristallino, nei siti occupati dal nichel, altri metalli di transizione, come possono essere il cobalto o il manganese; quest'ultimo, in particolare, riesce a raggiungere anche uno stato di ossidazione  $4+$ , che permette una maggiore stabilità del reticolo cristallino e quindi una maggiore presenza di ioni  $\text{Ni}^{2+}$  [12]. Fra le altre criticità che i catodi a base nichel presentano vi sono la stabilità e la ciclabilità della cella, che dipendono dalla presenza di reazioni parassite tra catodo ed elettrolita [13]. A tal proposito, lo studio di Jeon et al. [13] propone di aggiungere l'1,2-propilenglicole solfito all'interno della soluzione dell'elettrolita: questo contribuisce a creare uno strato protettivo (cathode-electrolyte interface, CEI) sul catodo, facendo da scavenger di HF che si crea in un'eventuale degradazione dell'elettrolita e permettendo alla cella di avere una maggiore capacità elettrica a parità di cicli effettuati [13].

### 1.1.2 Olivine

La seconda categoria di materiali utilizzati per i catodi sono le olivine, il composto più studiato e utilizzato appartenente a questa categoria è il  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), che presenta una capacità

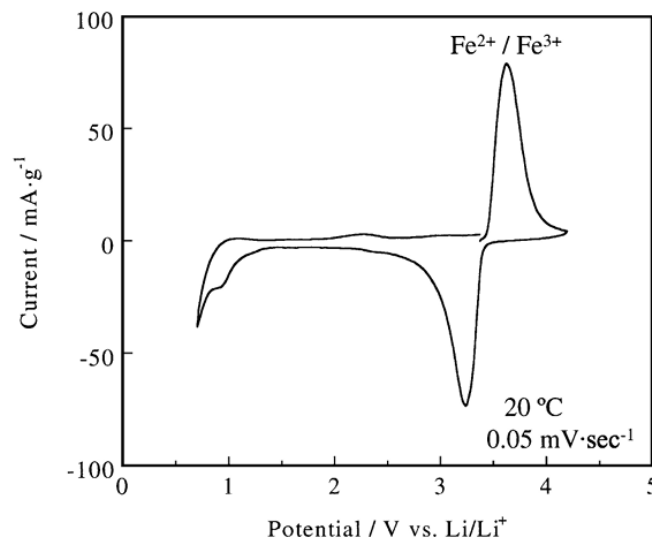


Figura 3 - voltammtria ciclica caratteristica di una cella con catodo di LFP. Viene illustrata la variazione di corrente in funzione del potenziale applicato. [15]

specificata teorica di circa  $165 \text{ mAh g}^{-1}$  e un potenziale caratteristico di circa  $3,4 \text{ V}$  [14]; è a questo potenziale, infatti, che si ha l'energia necessaria a fare avvenire l'ossidazione da  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  che permette la deintercalazione del litio e, di conseguenza, il passaggio di corrente (figura 2) [15]. L'interesse verso questo materiale si è sviluppato per la sua ciclabilità (anche 5000 cicli, in alcuni casi), superiore a quella che si può osservare per gli ossidi stratificati [4], infatti a basse densità di corrente ( $2 \text{ mA g}^{-1}$ ) possono essere estratte  $0,6 \text{ Li}^+$  da ogni cella di  $\text{LiFePO}_4$  [16]; gli elementi che compongono LFP, inoltre, sono facili da reperire, poco costosi e non sono tossici [17]; vi sono inoltre molti metodi diversi di sintesi disponibili, che possono consistere sia in reazioni allo stato solido, sia in processi di wet chemistry [18].

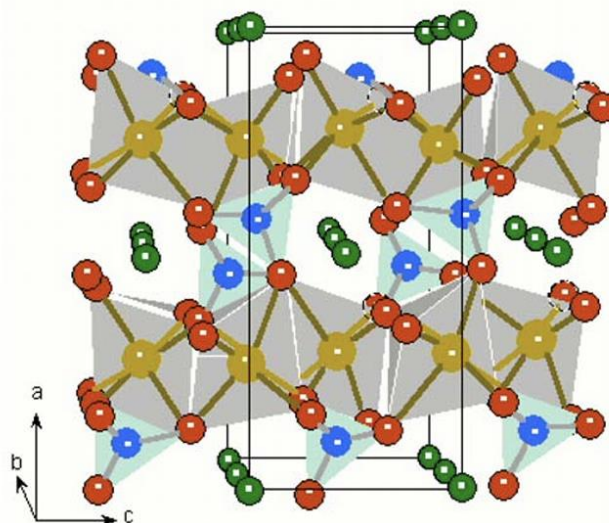


Figura 2 - Struttura cristallina del  $\text{LiFePO}_4$ . Siti verdi=Li, siti rossi=O, siti blu=P, siti beige=Fe. [17]

La struttura cristallina di LFP (figura 3), che è quella tipica delle olivine, prende il nome di eterosite e consiste in atomi di ossigeno disposti secondo una struttura esagonale compatta, con atomi di litio e ferro ad occupare i siti ottaedrici, coordinandosi ciascuno con sei atomi di ossigeno e formando rispettivamente ottaedri di  $\text{LiO}_6$  e  $\text{FeO}_6$ , mentre i siti tetraedrici vengono occupati dal fosforo, che si coordina con quattro atomi di ossigeno a formare  $\text{PO}_4$  [16]. I tetraedri e gli ottaedri sono collegati tra loro nella maniera che si può osservare in figura 3; il risultato è la formazione di “canali” all’interno dei quali gli atomi di litio sono disposti [17]. La diffusione di  $\text{Li}^+$  all’esterno di LFP avviene dunque lungo un’unica dimensione, motivo per il quale essa può facilmente essere ostacolata da impurità del reticolo [17]. Durante la fase di delitiazione del LFP, le vacanze lasciate da  $\text{Li}^+$  portano a un riarrangiamento della struttura cristallina, creando il nuovo composto  $\text{FePO}_4$ : questo è immiscibile con l’eterosite e il risultato è la formazione di due fasi all’interno delle particelle [19]. Il meccanismo di formazione delle due fasi più accreditato prevede che, durante la delitiazione, si formi una soluzione solida favorita dalla cinetica; in seguito, al raggiungimento dell’equilibrio (delitiazione completata), si ha la separazione in due fasi favorita termodinamicamente [19]. La formazione di due diverse fasi e, di conseguenza, la diminuzione dell’area interfacciale tra  $\text{LiFePO}_4$  e  $\text{FePO}_4$  crea di fatto un bordo di grano che ostacola la diffusione del  $\text{Li}^+$  al di fuori del reticolo [19].

Una strategia che può essere utilizzata per arginare questo problema è la riduzione di dimensione delle particelle di polvere di LFP che compongono il catodo. Nello studio di Bai et al. [20] viene dimostrato come particelle di dimensioni inferiori ai 100 nm promuovano un equilibrio metastabile, che permette una maggiore solubilità di  $\text{FePO}_4$  in  $\text{LiFePO}_4$  e, di conseguenza, una maggiore ciclabilità della cella [20]. Un altro elemento che ha effetto sulla diffusione di  $\text{Li}^+$  è la corrente applicata alla cella: all’aumentare della corrente applicata, il campo di solubilità tra  $\text{FePO}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$  cresce [20].

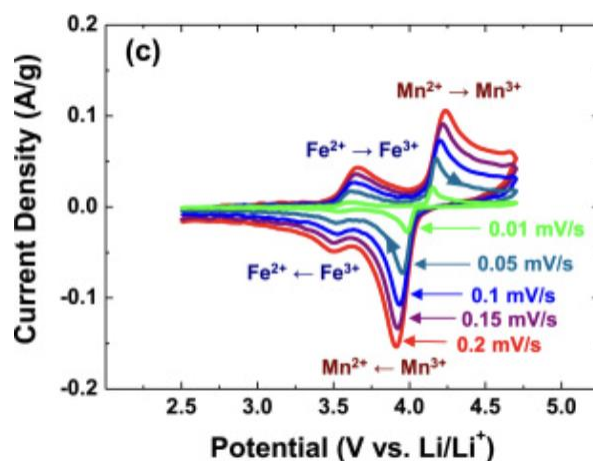


Figura 4 - voltammetria ciclica caratteristica di LMFP. Ciascuna misurazione è stata effettuata ad un diverso rate di potenziale. [22]

Il miglioramento delle proprietà elettrochimiche di LFP può anche essere raggiunto tramite soluzione solida, ovvero sostituendo alcuni atomi del reticolo con atomi di un altro elemento. Un esempio si ha con il lavoro di Chiang et al. [21], che mostra come inserendo atomi di V in sostituzione ad alcuni atomi di Li si abbia un miglioramento di conducibilità e capacità del

materiale [21]: in questo modo infatti si creano vacanze in alcuni siti di Li, permettendo così a  $\text{Li}^+$  una migliore mobilità nelle fasi di deintercalazione e successiva intercalazione nel reticolo [21].

Un'altra soluzione per ottenere migliori proprietà riguarda invece la sostituzione degli atomi di Fe con atomi di un altro metallo di transizione; è infatti quello che avviene nel reticolo di litio manganese ferro fosfato (LMFP), dove in alcuni siti del ferro si trovano invece atomi di manganese, dando origine ad una struttura chimica del tipo  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  [22]. La scelta di inserire all'interno del reticolo un altro metallo di transizione come Mn è giustificata dal fatto che, in questo modo, si ha la possibilità di fare lavorare la cella a più alti potenziali. Il Mn ha infatti un potenziale di ossidazione di circa 4 V, al raggiungimento del quale passa da  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  [22]. Questo si aggiunge al potenziale di 3,4 V di Fe, ottenendo così due diverse finestre di potenziale a cui gli ioni  $\text{Li}^+$  possono intercalarsi e deintercalarsi. La presenza di Mn consente inoltre di avere i canali in cui Li è situato più ampi, dando come risultato una più agevole diffusione degli ioni  $\text{Li}^+$  [23]; questo avviene grazie al maggiore raggio ionico che  $\text{Mn}^{2+}$  presenta rispetto a  $\text{Fe}^{2+}$  (0,83 Å vs 0,74 Å) [23]. Il manganese, tuttavia, tende a diffondere anch'esso fuori dal reticolo, andando di conseguenza a depositarsi sull'elettrodo negativo [24]. La sua presenza catalizza reazioni di degradazione della membrana formata sull'anodo (solid electrolyte interface-SEI) [24]; in queste condizioni il litio, anziché attraversarla per intercalarsi sull'anodo, viene consumato nella reazione necessaria a riformare la SEI, dando come risultato una perdita di capacità [24]. Jeong et al. [23], nel loro studio, hanno evidenziato come l'aggiunta di atomi di Zn in soluzione, in una quantità pari all'1% atomico, prevenga la dissoluzione dei metalli nell'elettrolita, dunque la successiva deposizione di Mn sull'anodo [23].

### 1.1.3 Spinelli

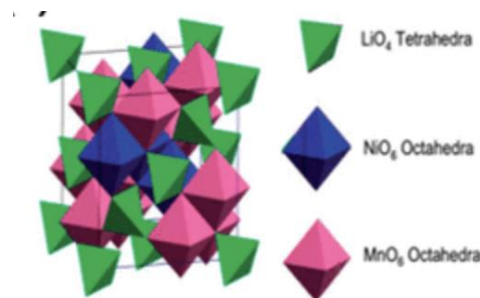


Figura 5 - struttura cristallina di  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  [26].

Gli spinelli hanno una formula del tipo  $\text{A}[\text{B}]_2\text{O}_4$  e un reticolo cristallino composto dagli atomi di ossigeno disposti secondo una struttura cubica compatta, con gli atomi A che occupano siti tetraedrici, mentre gli atomi di B occupano i siti ottaedrici [25]. Grazie a questa disposizione degli atomi, è presente uno spazio interstiziale che, nel caso in cui lo spinello sia adatto a svolgere il ruolo di catodo in una cella a ioni di litio, permette la diffusione degli ioni  $\text{Li}^+$  [25].

Un materiale, appartenente alla categoria degli spinelli, di particolare interesse per la produzione di celle è il  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  (LMNO). Il Mn occupa alcuni dei siti ottaedrici del reticolo,

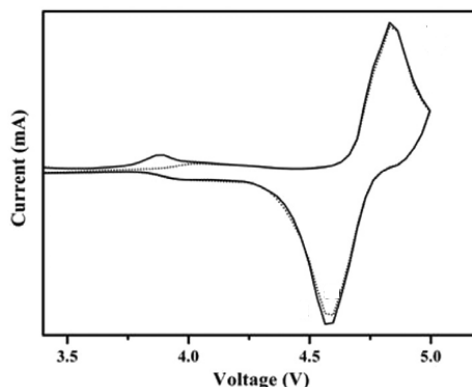


Figura 6 - CV caratteristica di una cella con elettrodo in LMNO. [27]

mentre il Ni ne occupa altri, come si può osservare dalla figura 5 [26]. Esso presenta una capacità specifica teorica pari a  $147 \text{ mAh g}^{-1}$  [26], ma la caratteristica che maggiormente lo rende appetibile per quanto riguarda la sua applicazione è il potenziale a cui lavora: infatti, come si può osservare anche dalla CV in figura 6, oltre all'attività dovuta all'ossidazione  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  a circa 4 V, alla differenza di potenziale di 4,7 V avviene anche la doppia ossidazione del nichel, prima  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , poi  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  [27].

Nonostante questo materiale abbia suscitato molto interesse come catodo in batterie Li-ione per via dell'ampia finestra di potenziale di utilizzo, esso non è privo di criticità che ne rendono complicata l'applicazione. La prima fra tutte, analogamente a quanto già osservato per LMFP, è la presenza di manganese e la sua tendenza a fuoriuscire dal reticolo per poi depositarsi sull'anodo, con conseguente catalisi della degradazione della SEI e consumo di ioni  $\text{Li}^+$  [28]. Un'altra criticità rilevante riguardante l'LMNO è relativa proprio all'elevato potenziale caratteristico di questo materiale: esso infatti causa la degradazione dei più comuni elettroliti utilizzati nella produzione di batterie a ioni di litio [28]. L'elettrolita è costituito da un sale, di solito  $\text{LiPF}_6$ , disciolto all'interno di carbonati liquidi come il carbonato di etile (EC), il carbonato di dimetile (DMC) o il carbonato di dietile (DEC) [29]; secondo lo studio di Sloop et al. [29], il

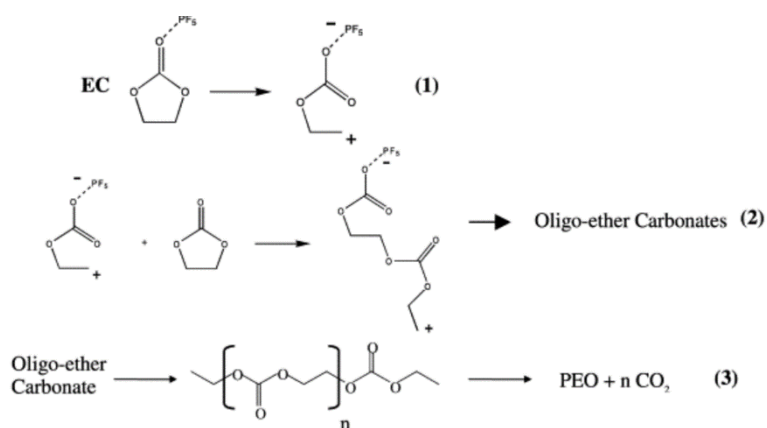


Figura 7 - reazione di degradazione del carbonato di etile ad opera di  $\text{PF}_5$ . [29]

meccanismo di degradazione dei carbonati, di EC in particolare, consiste nella produzione, a partire dallo ione  $\text{PF}_6^-$ , di un gas di  $\text{PF}_5$  che innesca in EC una reazione di apertura dell'anello, con conseguente formazione di  $\text{CO}_2$  e polietilenossido (PEO) (figura 7) [29]. Vetter et al. [30], nel loro studio, tracciando la quantità di  $\text{CO}_2$  prodotta nella cella hanno identificato la differenza di potenziale a cui l'elettrolita composto da carbonati degrada: per una prova condotta a temperatura ambiente, si osserva un aumento di  $\text{CO}_2$  già a partire dal primo ciclo, nella fase di diminuzione della differenza di potenziale, tra 4,9 V e 3,3 V [30]. Dal momento che, come già menzionato, l'LMNO ha una differenza di potenziale caratteristica di 4,7 V, si può concludere che la ciclazione di questo materiale con un elettrolita composto da carbonati è impossibilitata senza l'aggiunta di ulteriori additivi.

## 1.2 Materiali per anodi

Durante la carica della cella, gli ioni  $\text{Li}^+$  che diffondono al di fuori del catodo vengono trasportati tramite l'elettrolita all'anodo, sul quale si depositano e vengono ridotti.

Il materiale ad oggi commercialmente più diffuso è la grafite [7], scelta per i costi di produzione ridotti e le sue caratteristiche elettrochimiche: essa ha infatti un potenziale di riduzione verso  $\text{Li}^+/\text{Li}$  compreso tra 0 V e 0,3 V e una capacità specifica teorica pari a circa  $370 \text{ mAh g}^{-1}$  [31]. Gli ioni  $\text{Li}^+$  si depositano sulla grafite andandosi a intercalare tra i suoi piani cristallini, composti da fogli di grafene sovrapposti e distanziati  $0,370 \text{ nm}$  l'uno dall'altro [31]. È importante notare come questo sia possibile solo grazie alla SEI: lo ione  $\text{Li}^+$ , passandovi attraverso, riesce ad arrivare all'interno del grafene senza la shell di solvatazione e, di conseguenza, evitando l'esfoliazione della grafite [31]. Tuttavia, il basso potenziale della grafite, unito ad un'elevata corrente imposta nella fase di carica, può comportare un problema: troppo litio tende ad accumularsi sull'anodo, dando origine a dendriti che ciclo dopo ciclo si accrescono, arrivando ad attraversare l'elettrolita, fino a raggiungere il catodo, dando come risultato il cortocircuito della cella [7].

Una possibile soluzione alla formazione di dendriti sull'anodo è produrre quest'ultimo in un materiale il cui potenziale caratteristico sia più elevato [7]. È il caso di  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), uno spinello con un potenziale di riduzione verso  $\text{Li}^+/\text{Li}$  di circa 1,5 V [32]. Vi sono altre caratteristiche di LTO che lo rendono un materiale più adatto alla fabbricazione di anodi con una maggiore durezza in termini di numero di cicli: esso non ha variazioni degne di nota in termini di volume alla deposizione del litio, inoltre ha un buon coefficiente di diffusione del litio all'interno del suo reticolo [32]. Tuttavia, è un pessimo conduttore, sia elettronico sia ionico [32].

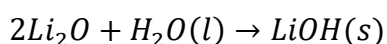
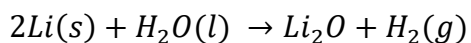
È stato poi studiato l'utilizzo come anodo di una lega litio-silicio per via della sua elevatissima capacità specifica (circa  $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ ), per la facilità con cui il silicio si può reperire e perché non è tossico [33]. Esso tuttavia riesce a sostenere un numero di cicli di molto inferiore a quello degli altri anodi: durante la carica subisce infatti grandi espansioni volumetriche e, al termine della carica, quando è completamente litiato, il suo volume può arrivare ad essere anche il

300% di quello iniziale [33]. Questi continui aumenti e contrazioni di volume possono portare, all'avanzare del numero di cicli, a una rottura delle particelle di cui il catodo è costituito oppure alla continua rottura e riformazione della SEI [33].

Il materiale che però suscita maggiore interesse per via di un'elevata capacità specifica, basso potenziale di riduzione e anche bassa densità è il litio metallico, il quale ha una capacità specifica di 3860 mAh g<sup>-1</sup> e una densità di 0,534 g cm<sup>-3</sup> [34]. Gli anodi di litio hanno però una caratteristica negativa molto impattante sulla vita della cella: la massiccia formazione di dendriti [34]. Questo comportamento dovrebbe essere inibito dalla SEI, tuttavia quella che si forma spontaneamente a partire dal contatto tra anodo ed elettrolita risulta essere molto eterogenea [35]; il risultato è un flusso di ioni disomogeneo attraverso la SEI e conseguente accumulo in cluster [35], tutto ciò favorisce la formazione di dendriti. È importante perciò che sull'anodo si formi una SEI stabile, sia chimicamente sia meccanicamente, in modo da essere in grado di evitare la formazione di dendriti [35]. Esistono diverse tecniche in grado di creare una SEI con le caratteristiche desiderate; un esempio potrebbe essere aggiungere all'elettrolita additivi, come il fluoroetilene carbonato (FEC), che subiscono una riduzione e, mediante reazione con il litio, formano l'interfaccia, senza per questo degradare l'elettrolita [34]. Questo metodo è detto in-situ [34], ma esistono anche tecniche ex-situ, che consentono la costituzione di una SEI artificiale depositando un coating sull'anodo prima che venga chiuso nella cella [36]. Tra queste possono essere menzionate il magnetron sputtering, che permette la deposizione di uno strato di LiF sul catodo, ma anche dip coating, blade coating e drop coating, che prevedono la formazione di uno strato protettivo a seguito del contatto del litio metallico con composti organici o polimerici [36]. Un'altra soluzione per sopprimere la formazione di dendriti può essere la scelta di un elettrolita solido, la cui rigidità riesca a contrastarne la crescita [35].

### 1.3 Elettroliti

Nei paragrafi precedenti è emersa l'importanza della SEI per il corretto funzionamento nonché la durabilità delle celle. È stato mostrato come la formazione di questa membrana sia strettamente legata all'elettrolita e alla sua natura. Innanzitutto, un elettrolita è una soluzione di un sale all'interno di un solvente, che non può essere acquoso, dal momento che avverrebbero le reazioni:



Il risultato è la consumazione di litio e la formazione di idrogeno [31]. È quindi necessario utilizzare solventi non acquosi. Caratteristica fondamentale per la scelta dell'elettrolita è la sua finestra di stabilità elettrochimica (electrochemical stability window: ESW), definita come la differenza tra il potenziale di ossidazione e quello di riduzione dell'elettrolita [37]. Il potenziale di riduzione di un elettrolita corrisponde al suo LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), mentre il suo potenziale di ossidazione corrisponde all'HOMO (highest occupied molecular

orbital); di conseguenza, un anodo con potenziale di riduzione più elevato rispetto al livello energetico del LUMO farà trasferire elettroni all'elettrolita, riducendolo e dando inizio alla formazione della SEI [38]. Questa reazione prosegue fino a quando i suoi prodotti non porteranno il LUMO al di sopra del potenziale di riduzione dell'anodo, ovvero fino a quando non sarà completata la formazione di una SEI stabile [38]. La formazione della CEI al catodo avviene con un meccanismo analogo: con un catodo con un potenziale di ossidazione inferiore al livello energetico HOMO, gli elettroni fluiranno dall'elettrolita al catodo, formando la membrana [38]. La figura 8 mostra il diagramma energetico della cella.

È quindi possibile affermare che, una volta determinati gli elettrodi che si desiderano utilizzare,

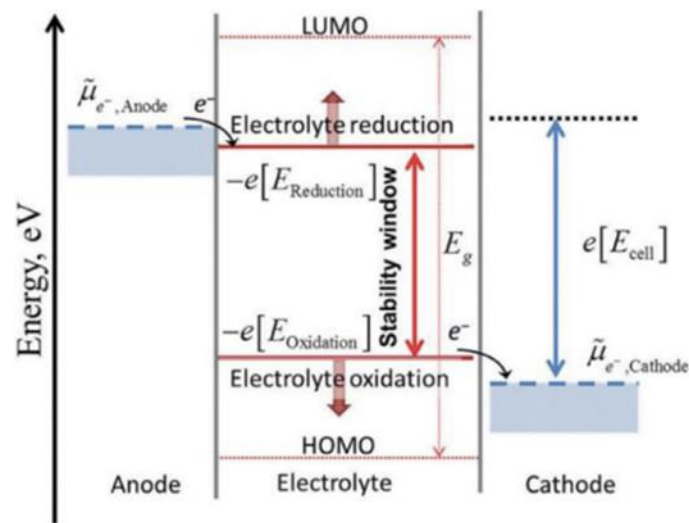


Figura 8 – diagramma energetico della cella,  $E_g$ =energy gap,  $\mu$ =potenziale elettrochimico. [39]

è opportuno scegliere l'elettrolita in modo tale da avere una ESW compatibile con i potenziali ad essa applicati. Esistono diverse categorie con le quali i solventi possono essere descritti,



ma possono tutte essere racchiuse in due macrocategorie: gli elettroliti liquidi e gli elettroliti solidi.

### 1.3.1 Elettroliti liquidi

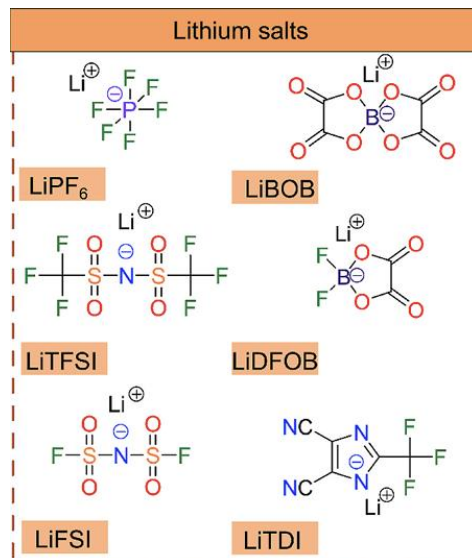


Figura 9 – diversi possibili sali di litio utilizzabili per batterie Li-ione. [7]

Come già anticipato in 1.1.3, gli elettroliti liquidi sono costituiti da un sale disciolto in carbonati, come EC, DEC, DMC. Per fare sì che questa soluzione svolga al meglio la sua funzione, con essa viene impregnata una membrana, detta separatore, che viene posta tra anodo e catodo. I sali utilizzati presentano tutti un anione poco nucleofilo, stabilizzato dalla presenza al proprio interno di atomi quali F, S, N, C, e un catione formato dallo ione Li<sup>+</sup>, fortemente elettrofilo [7] (figura 9). Al momento, nelle batterie Li-ione, il sale più utilizzato è LiPF<sub>6</sub>, facilmente solubile nei solventi utilizzati, con una buona resistenza all'ossidazione dell'anione PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e che non corrode il collettore in alluminio utilizzato al catodo, ma contribuisce a crearvi sopra uno strato passivante [7]. Tuttavia, già sopra i 55 °C, inizia a degradarsi, dando come prodotto PF<sub>5</sub>, analogamente a quanto accade a differenze di potenziale superiori a circa 4 V, come descritto in 1.1.3 [40]. Sono state studiate, per questo motivo, alternative a LiPF<sub>6</sub> (mostrate in figura 9); tra queste, hanno destato maggiore interesse Li[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (LiTFSI) [40], che si dimostra stabile termicamente fino a 380 °C [7], e Li[N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>] (LiFSI), stabile fino a 200 °C [40]. La principale criticità di entrambi i sali è il comportamento corrosivo che presentano nei confronti del collettore in alluminio dei catodi [7] [40].

Al fine di evitare gli effetti della degradazione del sale, un metodo utilizzato è quello di inserire additivi. Per quanto riguarda la stabilità di LiPF<sub>6</sub>, una possibile soluzione prevede l'utilizzo di un acido di Lewis, come può essere il tris(pentafluorofenil)borano (TPFPB), che favorisce la dissociazione in Li<sup>+</sup> e PF<sub>6</sub><sup>-</sup> formando un legame con l'anione e impedendo in questo modo la formazione di PF<sub>5</sub> [41]. Un'altra strada percorribile riguarda la possibilità di inserire delle basi di Lewis che facciano da scavenger di PF<sub>5</sub>, evitando che questo inneschi la reazione di polimerizzazione dei carbonati; oppure utilizzare composti come fosfiti, ammine o

amminosilani, che sono scavenger di HF (prodotto dalla reazione tra  $\text{PF}_5$  ed eventuale acqua presente nella cella per via dell'umidità) [41].

Un altro modo per migliorare la stabilità di elettroliti composti da carbonati è l'utilizzo del fluoroetilen carbonato (FEC) come additivo. Questo composto agisce migliorando la stabilità della SEI [42].

### 1.3.2 Liquidi ionici: un'altra categoria di elettroliti liquidi

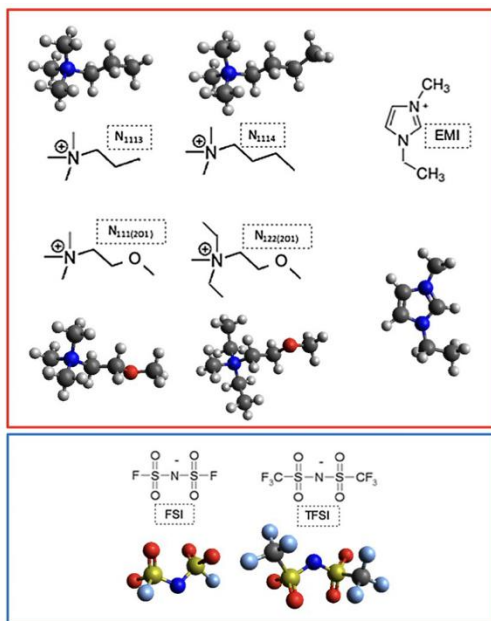


Figura 11 – alcuni esempi di struttura molecolare dei liquidi ionici: ammine quaternarie e imidazolio [43]

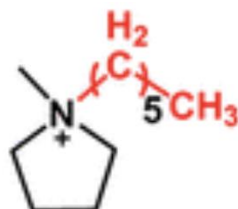


Figura 11 - struttura molecolare del catione  $[\text{C}_6\text{Py}]^+$  [47].

La ricerca su catodi che lavorino ad alto potenziale (oltre i 4 V) ha creato la necessità di avere elettroliti che, a elevato potenziale, si dimostrino stabili. Nel paragrafo precedente sono stati citati alcuni esempi circa la stabilizzazione di elettroliti composti da carbonati. Si è pensato però anche ad un'alternativa, un liquido intrinsecamente stabile al di sopra di 4 V, senza la

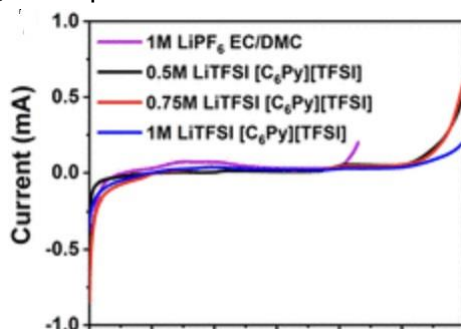


Figura 12 - LSV degli elettroliti elencati [47].

necessità di additivi: è in questo contesto che si è sviluppata una ricerca relativa ai liquidi ionici.

Con ottime proprietà di ritardo alla fiamma e bassissima tensione di vapore, i liquidi ionici sono sali che a temperatura ambiente si trovano allo stato liquido, il cui catione è composto da molecole quali ammine quaternarie, imidazolio o pirrolidinio, mentre l'anione è FSI<sup>-</sup> o TFSI<sup>-</sup> [42] [43] (figura 10). Essi svolgono la funzione di solventi, al loro interno infatti viene disciolto un sale di litio, come può essere LiTFSI [42, 44]. In alcune occasioni, inoltre, i liquidi ionici possono essere utilizzati per la formazione di un elettrolita liquido ibrido, dunque in soluzione con un elettrolita composto da un sale di litio e dai carbonati liquidi [44] [45].

Le prove sperimentali effettuate in vari studi dimostrano come, per i liquidi ionici, la ESW sia generalmente più ampia rispetto a quella degli elettroliti composti da carbonati. Dal lavoro di Qi et al. [47], in cui vengono presi in analisi diversi liquidi ionici con cationi a base di pirrolidinio e piperidinio (con diversi sostituenti collegati) e diverse quantità di LiTFSI disciolte all'interno, emerge come una miscela di C<sub>6</sub>PyTFSI (figura 11) e LiTFSI (in varie quantità) si dimostri stabile fino a quasi 5 V, mentre una soluzione standard 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC inizia a perdere stabilità poco prima di 4 V [47] (figura 12). La stabilità della soluzione LiTFSI- C<sub>6</sub>PyTFSI sembra inoltre aumentare all'aumentare della quantità di LiTFSI disciolto (figura 12). Queste considerazioni sono state effettuate svolgendo una linear sweep voltammetry (LSV), ovvero sottoponendo l'elettrolita a un crescente aumento di potenziale. Una valutazione analoga è stata effettuata

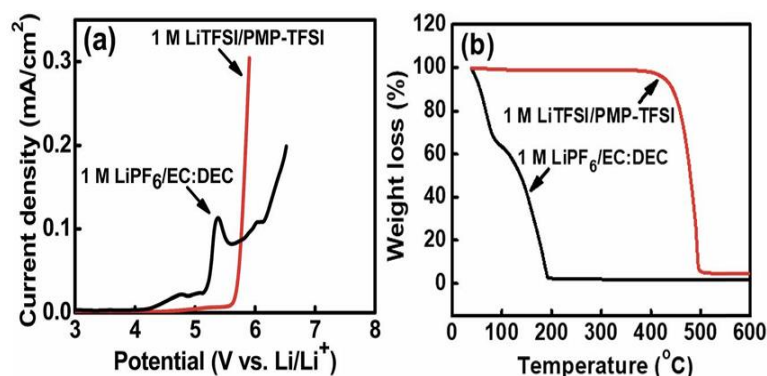


Figura 14 - (a) LSV tra LiTFSI in PMP-TFSI e 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC a confronto; (b) TGA a confronto [45].

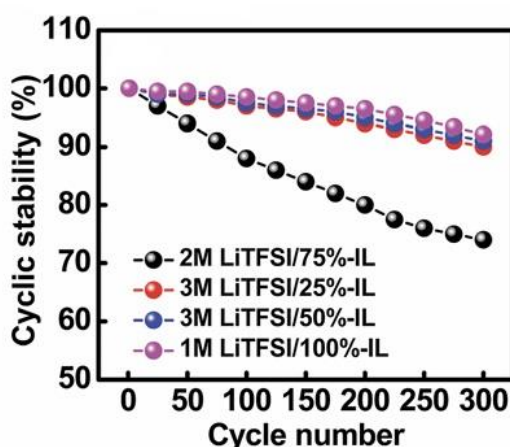


Figura 14 - stabilità ciclica per diverse quantità di LiTFSI disciolto in EC:DEC contenente diverse percentuali di PMP-TFSI [45].

anche nello studio di Chandra Rath et al. [45], nel quale 1 M LiTFSI in N metil-N-propilpiperidio-TFSI (PMP-TFSI) è stato confrontato con un elettrolita 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC, sia con una prova LSV per verificarne la stabilità elettrochimica, sia con una termogravimetria (TGA) per la stabilità termica (figura 13). Ciò che emerge è, anche in questo caso, una maggiore stabilità all'apporto di energia da parte della soluzione LiTFSI-liquido ionico rispetto all'elettrolita composto da LiPF<sub>6</sub> come soluto una miscela di carbonati come solvente [45].

Sia per quanto riguarda il lavoro di Qi et al., sia per quello di Chandra Rath et al., i risultati ottenuti per la stabilità elettrochimica delle soluzioni LiTFSI-liquidi ionici suggeriscono che questi elettroliti sono adatti a essere utilizzati in celle che abbiano una finestra di potenziale superiore a 4 V. Possono essere messe a punto, in questo modo, celle che abbiano catodi in LMNO, il quale a 4,7 V subisce la reazione di ossidazione di Ni da Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>3+</sup>, come già discusso in 1.1.3. È su questa premessa che si basano molte delle ricerche riguardanti i liquidi ionici<sup>1</sup>, nelle quali viene valutata la stabilità all'aumentare del numero di cicli con catodi in LMNO. Facendo ciclare celle nelle quali l'elettrolita è un liquido ionico disciolto, in varie percentuali, all'interno di una miscela carbonati, si ha che l'aumento della quantità di liquido ionico porta a un aumento della stabilità ciclica; la massima stabilità ciclica si ottiene per soluzioni con il 100% di liquido ionico (figura 14) (figura 15) [44, 45].

Ciò che tuttavia è stato evidenziato è che, all'aumentare della quantità di liquido ionico presente, anche la viscosità dell'elettrolita aumenta [45]. Questo ha un'influenza sulla conducibilità ionica che, all'aumentare della viscosità, diminuisce [aq, ar]; per lo studio di Chandra Rath et al.[45], in particolare, si passa da circa 6\*10<sup>-3</sup> S/cm ottenuti per 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC a circa 1\*10<sup>-3</sup> S/cm di un elettrolita composto da 1 M LiTFSI in PMP-TFSI [45]. A tal proposito, tuttavia, può essere di interesse lo studio di Brutti et al. [43] che mette a punto un elettrolita con 20% molare di LiTFSI e 80% di liquido ionico. Dallo studio si può, in particolar modo, vedere come per 1-etil-3-metil-imidazolioFSI (EMIFSI) si sia riuscito a ottenere un valore di conducibilità ionica pari a 5,97\*10<sup>-3</sup> S/cm [43].

### 1.3.3 Elettroliti solidi

Come accennato in 1.2, il problema della formazione di dendriti sull'anodo in litio metallico può essere risolto anche tramite l'utilizzo di un elettrolita solido. Le dendriti di Li, infatti, vengono soppresse se l'anodo è a contatto con un materiale che abbia un modulo elastico a taglio almeno 1,8 volte superiore a quello del litio (pari a 4,9 GPa) [48]. Questo requisito può essere soddisfatto ponendo a contatto con il litio metallico un elettrolita solido, che quindi deve avere le seguenti caratteristiche [49]:

- a. Buona conducibilità ionica [49]
- b. Elevata ESW (0-5 V) [49]

---

<sup>1</sup> Gli stessi lavori di Qi et al. e di Chandra Rath et al. hanno come scopo finale quello di sperimentare i liquidi ionici come elettroliti per celle con catodo in LMNO.

c. Buona stabilità elettrochimica col litio [49].

Queste caratteristiche sono rispecchiate dagli elettroliti ceramici, che hanno anche un'ottima stabilità termica, quindi riescono a lavorare anche ad elevate temperature (es. sopra i 100 °C) [49]. Un esempio può essere il  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO), che ha la struttura cristallina di un granato e presenta una buona conducibilità ionica (tra  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  S/cm), una ESW fino a 9 V ed è chimicamente stabile [49]. Tuttavia, come la maggior parte degli elettroliti ceramici [35], non riesce a formare una buona interfaccia con gli elettrodi, a causa dello scarso contatto tra superfici che si viene a creare [49].

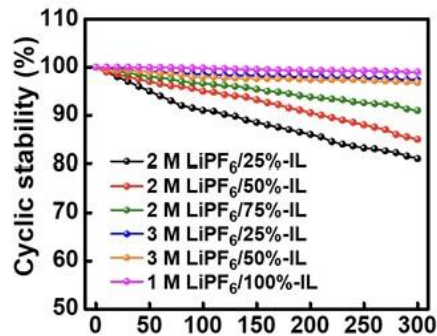


Figura 15 - stabilità ciclica per diverse quantità di  $\text{LiPF}_6$  disciolto in EC:DEC contenente diverse percentuali di PMP-TFSI [46].

Entrano quindi in gioco gli elettroliti polimerici, il cui basso modulo di Young li rende in grado di formare un buon contatto con gli elettrodi [50], nonché di accomodare meglio i cambi di volume che possono verificarsi all'interno della cella [37]. Per fare sì che i polimeri abbiano una conducibilità ionica, è necessario che nella loro struttura vi siano incorporati cationi  $\text{Li}^+$  con relativo anione; ciò può essere ottenuto o dissolvendo un sale all'interno della matrice polimerica (double ion polymer electrolytes), o ancorando anioni alle catene polimeriche tramite grafting, in modo che i cationi  $\text{Li}^+$  possano muoversi all'interno del polimero (single ion polymer electrolytes) [50].

I tipi di membrana polimerica che possono essere creati sono due: elettroliti polimerici allo stato solido e elettroliti gel polimerici (sui quali questa tesi è incentrata). In questi ultimi, oltre al sale di litio, viene incorporato anche un liquido, come carbonati, liquido ionico o oligomeri [50].

### 1.3.3.1 Elettroliti gel polimerici (GPE)

Come già accennato, questo tipo di elettrolita solido, oltre a contenere al proprio interno un sale, ha disperso al proprio interno anche un liquido, come possono esserlo i carbonati, i liquidi ionici, oppure un altro solvente; questo garantisce buone proprietà interfacciali con gli elettrodi e buona conducibilità a bassa temperatura [51]. Per ottenere GPE esistono diverse tecniche, ma possono essere suddivise in preparazioni in situ e preparazioni ex situ.

Nelle tecniche in situ, sale, liquido ionico/carbonati vengono miscelati assieme a polimero (o suoi precursori). Se si prende in considerazione un GPE reticolato, questo si produce aggiungendo alla soluzione anche un iniziatore; la soluzione viene poi distribuita su una

superficie piana e viene apportata energia per fare avvenire la reticolazione. Questo processo può essere riconosciuto, ad esempio, nello studio di Oh et al. [52]: poly(2-vinilpiridina-co-stirene), elettrolita liquido (1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC) e l'agente reticolante silossano epossido sono stati miscelati insieme poi, una volta stesi sul substrato, scaldando il sistema a 65 °C, la reticolazione è stata avviata e il processo è durato 24 ore [52]. Si tratta quindi di una reticolazione di tipo termico, ma a partire da preparazioni in situ è possibile anche ottenere GPE reticolati chimicamente tramite fotoreticolazioni, come descritto nel lavoro di Gu et al. [53]. Esistono poi preparazioni in situ per GPE non reticolati: in questo caso l'elettrolita liquido e il polimero vengono miscelati in un solvente (ad esempio il tetraidrofurano-THF), dopo che la soluzione contenente il polimero viene colata, il solvente evapora e il GPE si forma [54].

Le tecniche ex situ, al contrario, prevedono che solo dopo la formazione della membrana polimerica si proceda con l'inserimento in essa della parte liquida. Un procedimento per formare GPE reticolati è quello utilizzato nel lavoro di Siccardi et al. [55]. 2-(3-(6-metil-4-ossotetra-1,4-diidropirimidin-2-ile)ureido)etil metacrilato (UpyMa), polietilen glicole metil eter metacrilato (PEGMEM) e polietilen glicole diacrilato (PEGDA) sono stati miscelati con un fotoiniziatore, distribuiti su una superficie mediante un doctor blade e una fotoreticolazione mediante luce UV è stata avviata [55]. Al termine di questo procedimento è stata ottenuta una membrana, poi impregnata di elettrolita liquido 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC [55]. Per quanto riguarda i GPE non reticolati una tecnica utilizzata è invece l'inversione di fase: è il caso descritto nello studio di Kataoka et al [54], nel quale il polivinilidene fluoruro (PVDF) è stato disciolto in N-metil-2-pirrolidone (NMP) e la soluzione così ottenuta è stata poi versata su un piano in vetro a una temperatura di 20 °C [54]. L'inversione di fase è stata effettuata immergendo il sistema in acqua a 4 °C, in modo da avere la separazione tra PVDF e NMP e ottenere una membrana in PVDF [54]. Questa è stata poi impregnata di un elettrolita liquido 1 M LiTFSI in EC/DEC (2/3 in volume) [54].

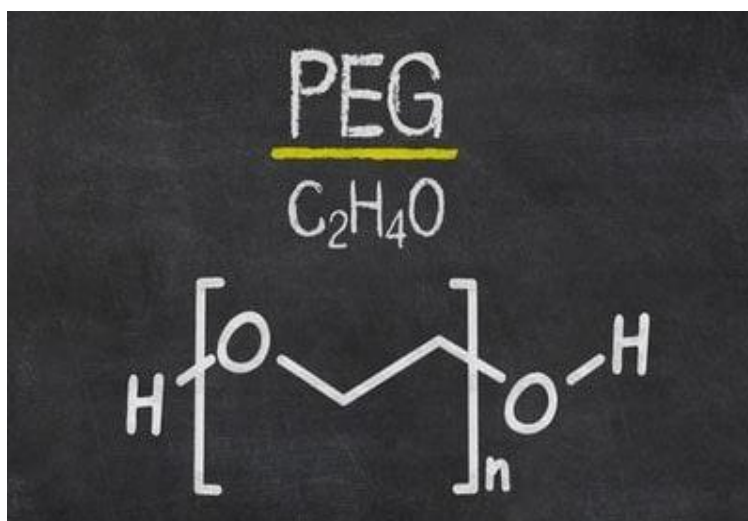


Figura 16 - struttura chimica del PEG [56].

Al fine di ottenere GPE, sono diversi i polimeri che vengono presi in considerazione e dei quali vengono caratterizzate le principali proprietà elettrochimiche, come la conducibilità o l'ESW, nonché dettagli legati al funzionamento della cella in cui sono inseriti, come la sua capacità

specifica. Uno tra i più studiati in questo senso è il polietilenossido (PEO, detto anche polietilenglicole-PEG [56]) (figura 16) [49] [50] [56], con le sue variazioni, come ad esempio il PEGDA [bb, bd], che presenta un gruppo acrilato a ciascuna delle sue due estremità [58], utile in caso di reazioni di reticolazione. Una delle criticità che presenta il PEO è la sua elevata

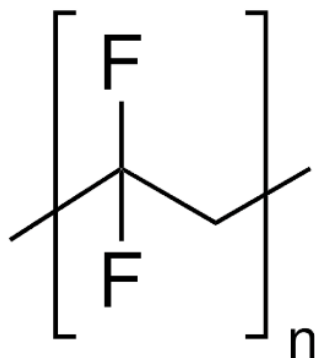


Figura 17 – struttura molecolare del PVDF [60].

cristallinità, che impedisce una buona conducibilità ionica, ma è stato osservato che, introducendo gruppi acrilati in catena e facendolo reticolare, si ottiene un polimero amorfo, la cui conducibilità ionica con elettrolita liquido 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC è di 1,5\*10<sup>-3</sup> S/cm [51]. Un'incognita di questo polimero sembra essere la stabilità interfacciale: sebbene in diversi articoli venga segnalato come un polimero inadatto all'utilizzo a differenze di potenziale >4 V [50] [56] [58], in altri casi è stato verificato, tramite LSV, che presenta una stabilità fino a 4,5 V [59].

Un altro polimero a cui è stato rivolto molto interesse è il PVDF [50] [53] [56] (figura 17). Anch'esso, come il PEO, ha un elevato grado di cristallinità, di conseguenza ha il medesimo problema di scarsa conducibilità ionica [61], ma possiede un grande vantaggio: un'elevata ESW, infatti il suo potenziale di ossidazione è circa 5 V vs Li/Li<sup>+</sup> [51]. Altri polimeri studiati per ottenere GPE sono il polimetilmetacrilato (PMMA) e il poliaccrilonitrile (PAN) [61]. Inoltre, al fine di ottenere membrane con le migliori caratteristiche possibili, spesso si sperimenta la possibilità di crearle a partire da blend polimerici o da co-polimerizzazioni. Un'altra soluzione per ampliare la finestra di stabilità dell'elettrolita pur mantenendo le buone proprietà interfacciali date dall'elettrolita polimerico è costruire una membrana che contenga al proprio interno particelle ceramiche [34] [50]. La tabella 1 mostra alcuni esempi di GPE con diverse possibili composizioni e additivi, nonché le rispettive principali caratteristiche elettrochimiche.

Tabella 1 - esempi di possibili GPE e rispettive caratteristiche elettrochimiche

composizione	Elettrolita liquido	Conducibilità (S/cm) (a temperatura ambiente)	ESW (V)	Catodo	Capacità specifica (mAh/g)	Capacità specifica a fine vita (mAh/g)
--------------	---------------------	---	---------	--------	----------------------------	--



<b>BMA-PEGDA+ZrO<sub>2</sub> (nanoparticelle) [35]</b>	1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DEC	10 <sup>-2</sup>	4,5	LFP	148 (1C)	140 (1C) (dopo 250 cicli)
<b>PEO/PMMA/P(VDF- HFP) [61]</b>	1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DMC	0,81*10 <sup>-3</sup>	5,0	LCO	152,7 (0,1 mA/g)	149,6 (0,1 mA/g) (dopo 100 cicli)
<b>PEO/PS/PMMA [57]</b>	1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DEC	0,12*10 <sup>-3</sup>	4,0	LFP	97 (0,1C)	≈90 (0,1C) (dopo 100 cicli)
<b>DAAM<sup>2</sup>-MMA- PEGMEM [62]</b>	1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DMC	1,03*10 <sup>-3</sup>	4,39	LFP	133,2 (0,5C)	112,5 (0,5C) (dopo 500 cicli)
<b>poly(2- vinilpiridina-co stirene)+silossano eossido (reticolante) [52]</b>	1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DEC	≈10 <sup>-2</sup>	5,2	LCO	117,2 (1C)	114,6 (1C) (dopo 200 cicli)

Osservando gli esempi della tabella 1, si può osservare come in diversi casi si ottengano membrane con una conducibilità paragonabile a quella dei liquidi ionici e, talvolta, anche a quella degli elettroliti liquidi composti da carbonati, nonché una stabilità al numero di cicli globalmente buona. Alcune di esse, inoltre, risultano stabili molto oltre 4 V (talvolta anche oltre 5 V); per questa caratteristica possono essere interessanti per applicazioni ad elevato potenziale, come può essere una cella con catodo in LMNO (l'ossidazione di Ni inizia infatti a 4,7 V, come descritto in 1.1.3). È necessario tuttavia osservare come, in ciascuno degli studi presi in considerazione, i catodi utilizzati non lavorassero mai al di sopra dei 4,3 V.

### 1.3.3.2 Elettroliti polimerici allo stato solido (SPE)

In questo caso, all'interno della membrana polimerica non c'è alcuna fase liquida, ma solo un sale. Per potere avere ciò è necessario, pertanto, che il sale di litio sia solubile nel polimero utilizzato, dunque deve avere buone capacità di coordinarsi con ioni [63]. È possibile creare una membrana che abbia il sale in soluzione nel polimero tramite solution casting: sale e polimero vengono disciolti all'interno dello stesso solvente, il quale viene poi fatto evaporare una volta depositata la soluzione su una superficie piana. Un esempio di questo procedimento si ha nel lavoro di Usta et al. [64], dove LiTFSI e PEO vengono miscelati insieme all'acetonitrile (solvente); ciò che si ottiene è una soluzione con una viscosità abbastanza elevata da poter essere depositata sul catodo tramite un doctor blade. Il sistema è stato poi fatto asciugare 2 giorni a 50 °C in atmosfera priva di ossigeno. Esistono poi tecniche che consentono di ottenere un SPE senza l'utilizzo di solventi, miscelando prima granuli di polimero (es. PEO) con il sale (es. LiTFSI), per poi portare questo compound a fusione, estruderlo (tramite un estrusore bivate, ad esempio) e ottenere in questo modo la membrana [65] [66].

<sup>2</sup> Diacetone acrilammide



Come per i GPE, anche per quanto riguarda gli SPE un polimero che negli anni è stato molto studiato è il PEO. Per via della sua struttura chimica, infatti, il PEO riesce a solvatare molto facilmente lo ione  $\text{Li}^+$ : il gruppo funzionale etere è una base di Lewis, dunque riesce ad attrarre cationi, inoltre la spaziatura tra un gruppo etere e l'altro data dai due atomi di carbonio massimizza l'azione chelante da parte del PEO sullo specifico ione  $\text{Li}^+$  [63]. Un ostacolo al buon funzionamento di questo polimero come elettrolita è, come già evidenziato anche per le GPE, la sua cristallinità: a temperatura ambiente ha un grado di cristallinità attorno a 75-80% [63], cosa che rende molto basso il valore di conducibilità ionica, ovvero  $<10^{-4}$  S/cm [66]. Questo SPE presenta inoltre una stabilità piuttosto limitata, ovvero solo fino a 3,8 V [66], ma dallo studio di Marchiori et al. [37] sembra che questo dipenda dalla sua interazione col sale utilizzato: il polimero da solo sarebbe stabile anche a potenziali più elevati, ma, qualsiasi sia il sale che viene usato, la sua finestra di stabilità si riduce drasticamente [37]. Questo comportamento è stato evidenziato per tutti i polimeri presi in analisi dallo studio.

È infine importante ricordare che negli ultimi anni altri polimeri, oltre al PEO, sono stati presi in considerazione per un loro possibile utilizzo come SPE, tra cui policarbonili, polinitrili, poliammine e polialcoli, ma anche polieteri diversi dal PEO [63].



## 2 Sperimentale

### 2.1 obiettivi della tesi

L'anodo di litio metallico ha un'elevata capacità specifica e un basso potenziale di riduzione, ma ha anche il grande problema della formazione di dendriti; l'utilizzo di un elettrolita polimerico in gel potrebbe essere in grado di sopprimere queste formazioni e anche di creare una buona interfaccia con l'elettrodo. In questa tesi ci si propone di formulare un GPE capace di fare funzionare una cella che abbia proprio il litio metallico all'anodo e al catodo un materiale che lavora a più di 4 V. Nello specifico, vengono presi in considerazione catodi in LMNO e in LMFP, le cui caratteristiche elettrochimiche, già descritte in 1.1.2 e in 1.1.3, li rendono materiali interessanti per applicazioni a elevato potenziale.

Per quanto riguarda il GPE, la scelta della formulazione da utilizzare è stata fatta in un'ottica di continuità con il lavoro svolto dal gruppo di ricerca di elettrochimica del Politecnico di Torino. In particolare, nel lavoro di Gandolfo et al. [67], viene creato un GPE a partire da una miscela di BMA, PEGDA e, come elettrolita liquido, una soluzione di LiTFSI e 1-Butil-1-metilpirrolidinio TFSI (PYR14TFSI) che viene stesa e fatta reticolare tramite polimerizzazione UV-radicalica. La membrana così ottenuta viene utilizzata in una cella con anodo di litio metallico e catodo di LFP.

La componente polimerica utilizzata è stata pertanto ottenuta a partire da una miscela di BMA (80% wt.) e PEGDA (20% wt.). Poiché il catodo utilizzato, sia esso LMFP o LMNO, lavora a potenziali più elevati rispetto a un catodo in LFP, si rende necessaria la scelta di un'altra formulazione per l'elettrolita liquido. Questa è stata scelta a partire da prove preliminari effettuate su celle con al catodo il materiale che lavora a potenziale più elevato, ovvero LMNO.

Il lavoro è proceduto nel seguente modo:

- Preparazione dei catodi: miscelazione delle polveri, creazione di uno slurry e stesa di questo su foglio in alluminio rivestito da uno strato carbonioso avente la funzione di collettore di corrente (Al-coated). Successivamente sono stati essiccati in vuoto.
- Prove preliminari con celle Li metallico/liquido ionico/LMNO: assemblaggio di celle con diverse soluzioni sale-liquido ionico, con lo scopo di effettuare su di esse una CV.
- Prove preliminari con celle Li metallico/liquido ionico/Al-coated: assemblaggio di celle con diverse soluzioni sale-liquido ionico, con lo scopo di effettuare su di esse una CV.
- Creazione GPE con BMA-PEGDA e liquido ionico e caratterizzazione elettrochimica (prove di conducibilità, plating-stripping, LSV, CV con Al-coated al catodo)
- CV di celle Li metallico/liquido ionico/LMNO e Li metallico/liquido ionico/LMFP
- Ciclazione galvanostatica delle celle

## 2.2 Dalla stesa del catodo alla batteria assemblata

Lo scopo di questa sezione è di illustrare il modo in cui sono state costruite le celle utilizzate per svolgere le varie prove necessarie a decidere la migliore formulazione per il GPE che si intende creare e, successivamente, la sua caratterizzazione. Si inizia con la descrizione del procedimento necessario all'ottenimento di un catodo, per poi passare alla creazione della soluzione di sale in liquido ionico e di quella di polimero-elettrolita che costituirà il GPE; infine si parla dell'assemblaggio della cella vero e proprio.

### 2.2.1 stesa del catodo

Tabella 2 - materiali utilizzati

materiale	funzione
<b>LMNO</b>	Materia attiva
<b>LMFP</b>	Materia attiva
<b>C65</b>	Additivo per la conduzione elettronica
<b>PVDF</b>	Binder
<b>NMP</b>	Solvente
<b>Foglio Al-coated</b>	Collettore di corrente

Tabella 3 - possibili composizioni utilizzate per lo slurry. La composizione 1 è stata utilizzata per i catodi utilizzati nelle prove preliminari, mentre la composizione 2 per tutte le altre

	Composizione 1	Composizione 2
<b>Massa di binder (mg)</b>	312,5	375
<b>Volume di solvente (<math>\mu\text{l}</math>)<sup>3</sup></b>	462,5	500
<b>Massa di materia attiva (mg)</b>	450	240
<b>Massa di additivo per la conduzione elettronica (mg)</b>	25	30

I materiali utilizzati per produrre i catodi sono stati elencati nella tabella 2. Su una bilancia analitica, all'interno di una fiala, nelle quantità elencate in tabella 3 viene pesato PVDF (8% wt. in soluzione con NMP), poi, tramite una micropipetta, l'NMP viene aggiunto, vengono anche inserite due sferette in zirconia e si procede con una prima agitazione manuale della fiala. Viene poi pesata a parte la materia attiva (LMNO o LMFP) e l'additivo per la conduzione elettronica. Le polveri vengono trasferite in un mortaio e, tramite un pestello, si procede alla loro miscelazione. Completato questo passaggio, le polveri vengono inserite nella fiala, provvedendo periodicamente all'agitazione manuale di questa. Si ottiene in questo modo uno slurry, che viene poi agitato nel vibromulino a 30 Hz per 15 minuti. Il passaggio successivo è stendere lo slurry sul collettore mediante applicatore di film con spessore controllato. La stesa

<sup>3</sup> La densità di NMP è circa 1 g/cm<sup>3</sup>, quindi in questo caso 1  $\mu\text{l}$  equivale a 1 mg di sostanza (se questa è a temperatura ambiente).

ottenuta viene sottoposta a una prima fase di essiccazione in aria, volta a fare evaporare il solvente organico NMP, in stufa, a 50 °C per 1 h. A questo punto la stesa viene tagliata mediante un cutter manuale in dischetti di 15 mm di diametro ciascuno: si hanno in questo modo i catodi che poi verranno utilizzati nell'assemblaggio di celle. I catodi possono ora essere inseriti all'interno dell'essiccatore sottovuoto, dove staranno per 4 h a 120 °C.

### Strumenti necessari

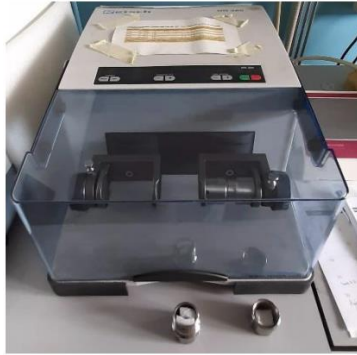


Figura 18 - vibromulino [39]

- *Vibromulino (figura 18)*. Questo strumento è composto da due bracci che vibrano a una frequenza modulabile, all'estremità di ognuno si trova un afferraggio atto a mantenere bloccata una giara, al cui interno viene messa la fiala sigillata che contiene lo slurry da stendere e due sferette di zirconia. Quando il vibromulino è attivo, la vibrazione imposta a ciascuno dei bracci viene trasferita alle sferette, che muovendosi all'interno dello slurry ne favoriscono la miscelazione. Al termine dell'utilizzo dello strumento, la fase solida è correttamente dispersa e distribuita all'interno della fase liquida. È stato utilizzato il modello Retsch® MM40.



Figura 19 - applicatore di film.

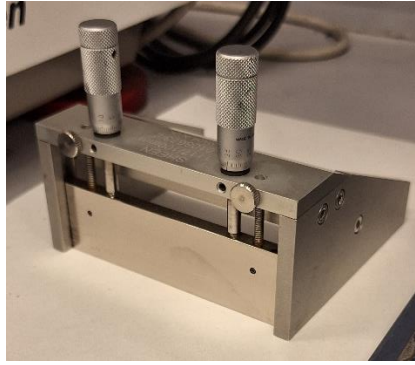


Figura 20 - doctor blade.

- *Applicatore di film (figura 19)*. Ha una superficie piana, sulla quale viene bloccato il foglio metallico che fa da collettore, e una barra, che viene mossa mediante un motore elettrico parallelamente alla superficie piana. Per prima cosa lo slurry ottenuto viene depositato sul collettore, già bloccato sull'applicatore, poi un doctor blade (figura 20) viene posto a contatto con la barra e, quando questa viene messa in movimento, esso viene spinto per tutta la lunghezza del collettore, distribuendo lo slurry con uno spessore uniforme. La velocità a cui la barra si sposta può essere regolata, così come anche la distanza dalla superficie piana della lama del doctor blade. Ciò dà la possibilità di controllare la qualità e lo spessore del film applicato.



Figura 21 - pompa a vuoto ed essiccatore

- *Essiccatore sottovuoto*. Questo strumento permette l'eliminazione di umidità residua e ossigeno da tutto ciò che è stato a contatto con l'aria. In questo caso viene utilizzato per essiccare i catodi una volta tagliati e prima di trasportarli all'interno della glovebox. Esso si compone di due tubi, uno fisso (figura 21) che fa da "forno" scaldandosi tramite delle resistenze e uno mobile, in vetro, che viene inserito all'interno di quello fisso, chiuso a

un'estremità, in cui vengono inseriti i catodi da essiccare. Prima di venire inserito all'interno del forno, il tubo mobile viene chiuso anche all'altra estremità da una struttura, anch'essa in vetro, con una valvola da cui l'aria verrà fatta uscire e delle guarnizioni che assicurano la tenuta stagna del sistema. Per fare fuoriuscire l'aria, la valvola viene aperta e il tubo mobile viene collegato a una pompa a vuoto (figura 21) che porta la pressione al suo interno a 100 mbar. Il tubo rimane collegato alla pompa per tutto il tempo della sua permanenza nel forno. A trattamento finito, la valvola può essere chiusa. Il tubo, ora in vuoto, può essere portato all'interno della glovebox, dove verrà disassemblato e i catodi verranno estratti. È stato utilizzato il modello Buchi® Glass Oven B-585.

## 2.2.2 Preparazione delle soluzioni

Tabella 4 - materiali utilizzati.

materiale	funzione
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	Sale di litio
<b>1-metil-1-propil pirrolidinio TFSI (PYR13FSI)</b>	Liquido ionico
<b>LiTFSI</b>	Sale di litio
<b>1-etil-3-metilimidazolio FSI (EMIMFSI)</b>	Liquido ionico
<b>BMA</b>	Precursore polimerico
<b>PEGDA</b>	Precursore polimerico
<b>2-idrossi-2- metilpropiofenone</b>	fotoiniziatore

Tabella 5– composizioni sperimentate per elettroliti liquidi “sale in liquido ionico”. I valori percentuali espressi sono percentuali atomiche.

nome dell'elettrolita	LiPF <sub>6</sub>	PYR13FSI	LiTFSI	EMIMFSI
<b>LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:4</b>	20% 0,093 g	80% 1,000 g	-	-
<b>LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2</b>	33,33% 0,186 g	66,67% 1,000 g	-	-
<b>LiTFSI in EMIMFSI 1:4</b>	-	-	20% 0,247 g	80% 1,000 g
<b>LiTFSI in EMIMFSI 1:2</b>	-	-	33,33% 0,493 g	66,67% 1,000 g
<b>LiTFSI in EMIMFSI 1:1</b>	-	-	50% 0,986 g	50% 1,000 g

Nella tabella 4 sono indicati i reagenti utilizzati nei procedimenti descritti in questa sezione. La miscelazione, sia dell'elettrolita liquido, sia dei precursori per ottenere il GPE, è avvenuta all'interno di una glovebox.



*Preparazione dell'elettrolita liquido.* Posta una fiala su una bilancia analitica, al suo interno è stato pesato il sale e poi il liquido ionico nelle quantità necessarie; queste sono specificate in tabella 5 per ognuna delle composizioni che sono state utilizzate. Nella fiala è stata poi aggiunta un'ancoretta magnetica; il composto è stato messo a miscelare su un agitatore magnetico con piastra riscaldante, alla temperatura di 45 °C, fino all'ottenimento di una soluzione omogenea.

*Preparazione del GPE.* All'interno di una fiala sono stati versati, tramite una micropipetta, 112,5  $\mu\text{l}$  di BMA e 22,5  $\mu\text{l}$  di PEGDA, per un peso complessivo di 0,125 g. È stato poi aggiunto l'elettrolita liquido, in quantità pari a 0,500 g. Infine sono stati aggiunti 12  $\mu\text{l}$  di 2-idrossi-2-metilpropiofenone (il fotoiniziatore). Nella fiala è stata posta un'ancoretta magnetica e il composto messo ad agitare a temperatura ambiente per 30 minuti. A questo punto la polimerizzazione deve essere fatta avvenire. Sono due i metodi utilizzati in questo lavoro di tesi per ottenere una membrana. Nel primo caso, 60  $\mu\text{l}$  di soluzione sono depositati sul catodo tramite una micropipetta e il sistema (catodo+soluzione) viene irraggiato per 7 minuti con una lampada che emette una radiazione nello spettro dell'ultravioletto (campo di assorbimento del foto-iniziatore utilizzato); la membrana ottenuta in questo modo è completamente adesa al catodo, questa tecnica prende il nome di polimerizzazione in situ. Nel secondo caso, invece, le gocce sono state depositate su una Petri e reticolate (sempre tramite una lampada UV). La membrana così prodotta è poi stata tagliata in un dischetto di diametro 16 mm. Essa può agevolmente essere staccata dalla superficie su cui è stata reticolata e posta nella corretta posizione al momento dell'assemblaggio della cella; questa tecnica viene definita self standing.

### Strumenti necessari

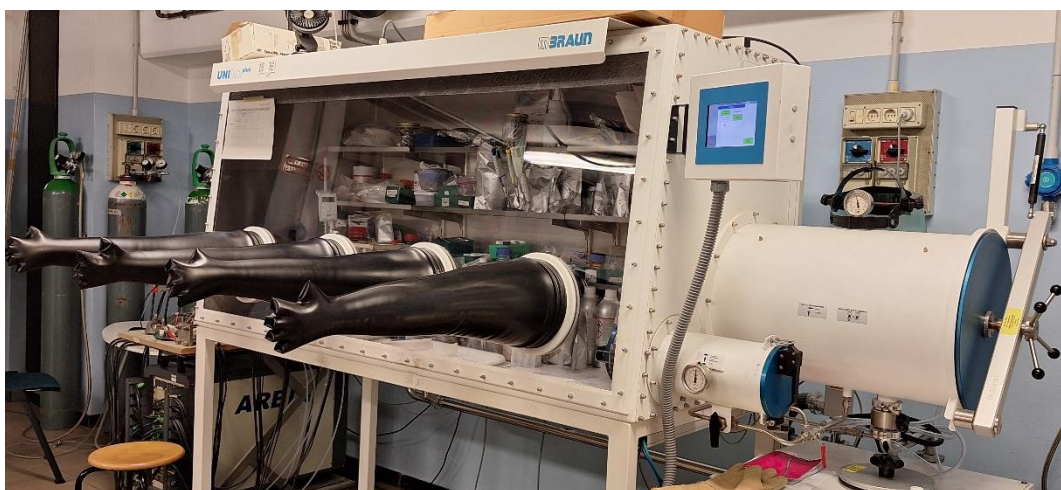


Figura 22- glovebox.

- *Glovebox (figura 22).* Si tratta di una camera riempita di argon, con quantità di ossigeno e acqua che non devono mai superare alcune unità di ppm. La manipolazione di strumenti, oggetti, liquidi etc. al suo interno è resa possibile dalla presenza di aperture attaccate a guanti in cui l'operatore si infila. Gli oggetti possono essere portati all'interno



dall'esterno (e viceversa) mediante una precamera. Essa ha due sportelli, uno che dà sull'ambiente esterno, l'altro all'interno della glovebox. Quando si portano oggetti all'interno, lo sportello esterno viene aperto, gli oggetti vengono messi all'interno della precamera e poi viene chiuso. In essa viene fatto il vuoto e, a vuoto effettuato, viene flussato argon; in questo modo eventuali tracce di O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O sono eliminate. Successivamente, è possibile aprire lo sportello presente all'interno della glovebox per poter fare entrare gli oggetti presenti nella precamera. Per portare oggetti all'esterno è invece sufficiente controllare che in precamera sia presente argon, aprire lo sportello interno, inserire gli oggetti, richiuderlo e aprire lo sportello esterno. Qualsiasi fase dell'assemblaggio delle celle e anche della preparazione dell'elettrolita dev'essere effettuato all'interno della glovebox, dal momento che acqua e ossigeno sono deleteri per il funzionamento di LIB (e anche batterie con litio metallico all'anodo). Inoltre, le polimerizzazioni radicaliche sono inibite dall'ossigeno, quindi è necessario che vengano effettuate in atmosfera inerte.



Figura 23– lampada UV

- *Lampada UV (figura 23)*. È una torcia a led che emette una radiazione elettromagnetica nell'ultravioletto. La lunghezza d'onda emessa è infatti di 370 nm. Con questo strumento viene irraggiato il composto di BMA, PEGDA ed elettrolita liquido, al fine di fare reticolare il BMA con il PEGDA grazie al fotoiniziatore, tramite un meccanismo di tipo radicalico, e di formare il gel utilizzato come elettrolita.

### 2.2.3 Assemblaggio delle celle

Tabella 6 - materiali utilizzati

<b>materiale</b>
<b>Dischetto in litio metallico (ϕ 16 mm)</b>
<b>Separatore in fibra di vetro Whatman (ϕ 18 mm)</b>
<b>Elettrolita liquido</b>

<b>GPE/GPE+catodo(LMNO o LMFP)</b>
<b>Catodo (LMNO o LMFP)</b>
<b>Collettore Al-coated (<math>\phi</math> 15 mm)</b>

Tabella 7 - tipologie di celle assemblate

	<b>anodo</b>	<b>elettrolita</b>	<b>catodo</b>	<b>utilizzo</b>
1	<b>Dischetto in litio metallico</b>	Elettrolita liquido	LMNO/LMFP	CV, ciclazioni galvanostatiche
2	<b>Dischetto in litio metallico</b>	GPE	LMNO/LMFP <sup>4</sup>	CV, ciclazioni galvanostatiche
3	<b>Dischetto in litio metallico</b>	Elettrolita liquido	Collettore Al-coated	CV (necessaria a determinare la corrosione del collettore di corrente)
4	<b>Dischetto in litio metallico</b>	GPE	Collettore Al-coated <sup>4</sup>	CV (necessaria a determinare la corrosione del collettore di corrente)
5	<b>Dischetto in litio metallico</b>	Elettrolita liquido	Chip in litio metallico	Stabilità interfacciale, plating and stripping <sup>5</sup>
6	<b>Dischetto in litio metallico</b>	GPE <sup>6</sup>	Chip in litio metallico	Stabilità interfacciale, plating and stripping <sup>5</sup>
7	<b>Dischetto in litio metallico</b>	Elettrolita liquido	-	LSV
8	<b>Dischetto in litio metallico</b>	GPE <sup>6</sup>	-	LSV
9	-	Elettrolita liquido	-	Conducibilità <sup>5</sup>
10	-	GPE <sup>6</sup>	-	Conducibilità <sup>5</sup>

Nella tabella 6 sono indicati tutti i componenti utilizzati per assemblare le varie celle. È importante ricordare che il corretto ordine di disposizione dei componenti della cella è elettrodo-elettrolita-elettrodo, con il lato dell'elettrodo su cui è depositata la materia attiva rivolto verso l'elettrolita. Per l'assemblaggio di tutte le celle con elettrolita liquido, il primo elettrodo è stato disposto sul fondo del contenitore della cella, sopra di esso è stato inserito un separatore in fibra di vetro Whatman® con un diametro di 18 cm e uno spessore di 0,65 mm, a questo punto il separatore è stato impregnato di elettrolita liquido. Il secondo elettrodo è

<sup>4</sup> GPE ottenuta con polimerizzazione in situ

<sup>5</sup> Cella simmetrica

<sup>6</sup> GPE ottenuto con tecnica self standing

stato poi messo a contatto con il separatore e la cella è stata chiusa. Per quanto riguarda l'assemblaggio di celle con GPE self standing, il procedimento è analogo a quello utilizzato per gli elettroliti liquidi (meno la fase di impregnazione della membrana). Per celle con GPE in situ, invece, la chip di litio, tagliata con un diametro pari a quello del catodo, è stata posizionata a contatto con la superficie del GPE e, solo a questo punto, la cella è stata inserita nel suo supporto. La tabella 7 illustra, più nel dettaglio, quali sono le composizioni e gli utilizzi delle celle assemblate per questa tesi.

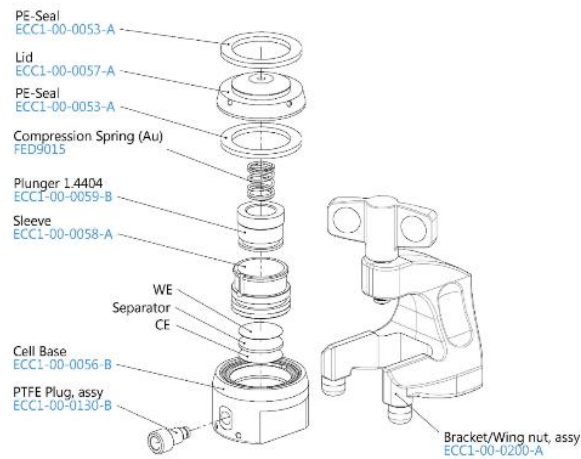


Figura 24 - EL-cell® ECC-std. [68]

Per poter fare su di esse tutte le caratterizzazioni necessarie, esse sono state inserite all'interno di una struttura che fa loro da supporto:

- *EL-cell® ECC-std.* Questa cella viene assemblata come mostrato in figura 24, con un elettrodo a contatto con il fondo all'interno della base della cella e l'altro a contatto col pistone. La sleeve (in polietere-eterochetone, PEEK) e il PE-seal (in polietilene), hanno la funzione di evitare il cortocircuito del sistema. Pistone, molla e coperchio (tutti in acciaio inox) servono invece per trasmettere alla cella una pressione sempre costante

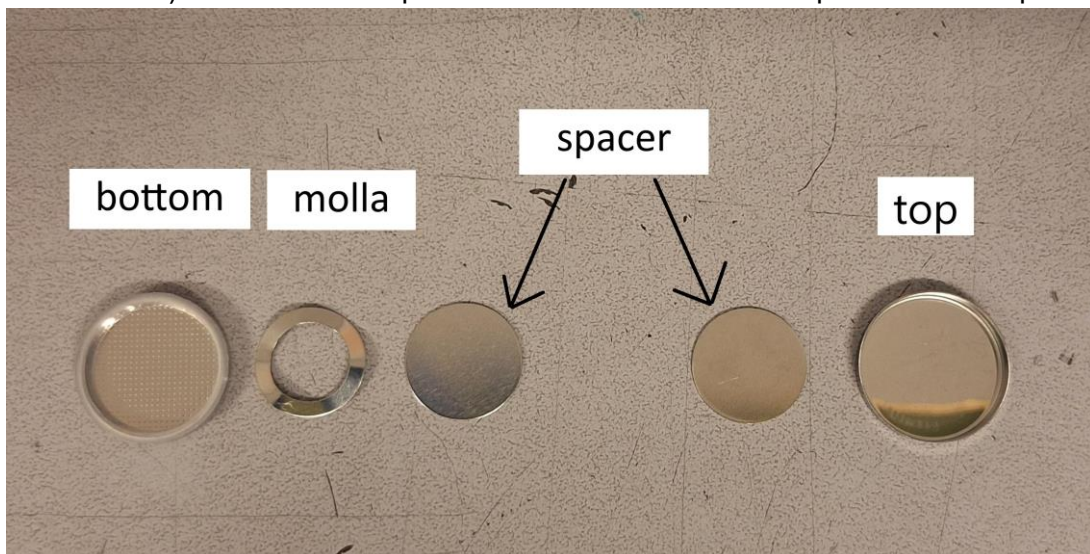


Figura 25 - componenti di una coin cell.

e riproducibile. Il sistema è tenuto in posizione dal bracket, infilandolo al suo interno e stringendo la vite sulla sommità. I fori su base e coperchio servono a collegare i cavi per chiudere un circuito e potere effettuare caratterizzazioni elettrochimiche.

- *Coin cell*. Detta anche cella a bottone, ha i componenti mostrati in figura 25. L'assemblaggio avviene nel seguente ordine: bottom, molla, spacer, cella vera e propria, secondo spacer e top. Per le caratterizzazioni elettrochimiche, il circuito viene chiuso mediante un holder apposito. In questa tesi questo tipo di cella è stata utilizzato principalmente per la caratterizzazione della stabilità interfacciale.

## 2.3 Prove preliminari

### 2.3.1 Voltammetria ciclica

Questo test, già citato nel capitolo 1, prevede la misurazione della variazione di corrente in funzione della variazione di potenziale di una cella; la prova è ciclica, ciò implica che le modalità in cui la variazione del potenziale viene imposta vengono ripetute per un determinato numero di volte. Per prima cosa vengono determinati i potenziali entro i quali si vuole analizzare la cella, con  $X$  V potenziale minimo e  $Y$  V potenziale massimo ( $Y > X$ ), la velocità di scansione  $Z$  V/s, ovvero di quanto fare aumentare il potenziale in un determinato periodo di tempo, e il numero di cicli che si intende effettuare. Una volta collegata la cella ed effettuata una fase di "rest", ovvero di attesa che la cella si stabilizzi, nella quale viene unicamente monitorata la variazione del potenziale a circuito aperto (open circuit voltage-OCV), alla cella viene applicato il potenziale di  $X$  V che aumenta di  $Z$  V/s fino al raggiungimento di  $Y$  V. Questa fase è detta anodica: è la fase in cui sul catodo avvengono le reazioni di ossidazione, gli ioni positivi diffondono nell'elettrolita e si vanno a depositare sull'anodo, dove subiscono una riduzione. A questo punto inizia la fase catodica: a partire dal potenziale di  $Y$  V, questo viene diminuito di  $Z$  V/s fino a  $X$  V. All'anodo avviene un'ossidazione che libera ioni, i quali migrano sul catodo e vengono ridotti. Questo procedimento viene ripetuto un numero  $n$  di volte.

La variazione di potenziale può fare registrare una variazione di corrente: si tratta degli elettroni che abbandonano l'elettrodo su cui avviene l'ossidazione ed entrano nel circuito e di quelli che

dal circuito arrivano all'elettrodo su cui avviene la riduzione. Questa variazione avviene nel momento in cui il potenziale applicato è quello necessario per fare avvenire una reazione.

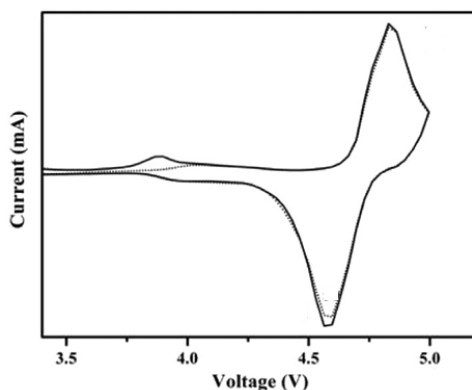


Figura 26 - esempio di CV per una cella con catodo in LMNO. [27]

**Esempio.** Considerando la figura 26, che presenta LMNO al catodo, si parte da un potenziale di poco meno di 3,5 V e la corrente rimane pressoché nulla fino a 3,75 V, potenziale a cui inizia ad avvenire una reazione di ossidazione che si esaurisce a 4 V, a 4,7 V inizia un'altra riduzione che viene interrotta a 5 V (limite superiore di potenziale). Inizia quindi la fase catodica, a 4,75 V viene rilevata una corrente di segno opposto: gli elettroni si spostano dall'anodo verso il catodo, sul quale è appena iniziata una reazione di riduzione. A 4,25 V la reazione di riduzione termina e anche la corrente torna a essere nulla.

Questo tipo di prova individua qualsiasi tipo di reazione di ossidazione o di riduzione avvenga al catodo. Può essere utilizzata per celle di tipo 1 e 2 della tabella 7 (vedi 2.2.3) per osservare i potenziali caratteristici a cui il materiale al catodo lavora e per celle di tipo 3 e 4 per osservare un'eventuale corrosione del collettore o una degradazione dell'elettrolita.

### 2.3.2 Ciclazioni galvanostatiche

Le ciclazioni galvanostatiche vengono effettuate su celle che abbiano materia attiva al catodo, come le celle di tipo 1 e 2 (2.2.3). In questa prova, vengono stabiliti una corrente fissa di X A e due potenziali Y V e Z V ( $Z > Y$ ). Ai poli della cella viene imposta la corrente in modo che gli elettroni fluiscano dal catodo all'anodo; in questo modo il catodo viene de-litiato, quindi il potenziale aumenta, si sta caricando la cella. La corrente rimane costante fino a quando il potenziale non raggiunge il valore di Z V, a questo punto la direzione degli elettroni viene invertita, quindi ora si ha una corrente di -X A e gli elettroni si spostano dall'anodo verso il catodo. Al catodo avviene dunque una riduzione (il catodo viene litiato), si sta scaricando la cella, ciò significa che il potenziale diminuisce. Esso si abbassa fino a Y V, poi il ciclo può ricominciare. Un numero massimo n di cicli viene effettuato.

La corrente applicata viene scelta a partire dalla capacità specifica teorica del materiale al catodo e dalla quantità di materia attiva presente in modo da riuscire a caricare la cella in un determinato numero di ore.

**Esempio.** A partire da una cella con un catodo di LMNO dal peso di 12 mg, il cui collettore pesa 7,7 mg e la cui massa attiva è pari all'80% della massa totale di materiale depositato sul collettore, è necessario stabilire la corrente necessaria per caricare la cella in 10 ore.

Sapendo che la capacità specifica teorica di LMNO è 147 mAh/g il calcolo da fare è

$$\frac{i_c}{10} = 147 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} * \frac{[(12 - 7,7) * 0,8 * 10^{-3}] \text{ g}}{10 \text{ h}} = 0,05057 \text{ mA}$$

Quindi, in questo caso, X corrisponde a  $5,057 * 10^{-5}$  A.

A partire dai potenziali caratteristici a cui, per il materiale scelto, avviene l'ossidazione, invece, possono essere scelti i potenziali entro cui fare caricare e scaricare la cella. Durante la fase di carica, è necessario che siano sfruttate il più possibili le reazioni di ossidazione, quindi il potenziale massimo (Z V) deve corrispondere col potenziale a cui la reazione di ossidazione che avviene a potenziale più alto termina. Viceversa, il potenziale minimo (Y V) dev'essere inferiore a quello a cui termina la riduzione che avviene a potenziale più basso.

Con questa prova si ottiene la capacità specifica accumulata in carica e quella fornita in scarica a ogni ciclo. Inoltre, dividendo la capacità specifica in scarica per quella in carica e moltiplicando per 100 si ottiene l'efficienza coulombica percentuale.

### 2.3.3 Esperimenti effettuati

Come già anticipato, questa fase viene effettuata con l'obiettivo di individuare il tipo e la composizione dell'elettrolita liquido da utilizzare all'interno del GPE. Sono state preparate due celle di tipo 1 (tabella 7, vedi 2.2.3), con LMNO al catodo e, come elettrolita liquido, nella prima LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2, mentre nella seconda LiTFSI in EMIMFSI 1:2 (tabella 4, vedi 2.2.2). Queste celle sono state assemblate all'interno di una ECC-std. Esse sono state caratterizzate mediante una voltammetria ciclica (CV) (vedi 2.3.1), scansionate con una velocità di 0,1 mV/s a partire da un potenziale minimo di 3,5 V, fino a un potenziale massimo di 4,9 V, per 11 cicli. Tra le due composizioni è stata scelta quella con LiTFSI in EMIMFSI 1:2.

Il tipo di elettrolita LiTFSI in EMIMFSI è stato poi caratterizzato anche nelle composizioni 1:4 e 1:1 con un esperimento analogo a quello appena descritto. Inoltre, sempre con le composizioni 1:4, 1:2 e 1:1, è stata effettuata, dopo una OCV della durata di 6 ore, una CV da 3 V a 5 V, con una velocità di scansione di 1 mV/s, per 11 cicli, su una cella di tipo 3, che invece di un catodo con materiale attivo ha solo il collettore di corrente in Al-coated. Questa prova mira a individuare, mediante il rilevamento di fenomeni ossidativi o riduttivi al catodo, l'eventuale corrosione di questo da parte dell'elettrolita.

Al termine di queste prove la composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1 è stata riconosciuta come la più adatta ad essere utilizzata all'interno del GPE. Il motivo di questa scelta verrà spiegato all'interno del capitolo 3, durante la presentazione e la discussione dei risultati relativi alle prove preliminari.



Nell'ultima fase delle prove preliminari è stato preparato un GPE con LiTFSI in EMIMFSI 1:1, con la composizione descritta in 2.2.2. Una cella del tipo 2 (tabella 7) è stata poi assemblata in una ECC-std con LFP al catodo (11,9 mg, 70% di massa attiva, capacità teorica di 170 mAh/g). Essa è stata sottoposta, dopo una fase di riposo di 6 ore, nelle quali ne è stato monitorato il potenziale, a una ciclazione galvanostatica (vedi 2.3.2), nella quale è stata sottoposta a una corrente tale da caricare la cella in 10 h (C/10). Questa prova è atta a verificare che una membrana così composta riesca effettivamente a funzionare all'interno di una cella.

## 2.4 Caratterizzazione delle membrane

### 2.4.1 Linear sweep voltammetry (LSV)

È una prova molto simile alla CV (descritta in 2.3.1): come questa, infatti, il potenziale al polo positivo della cella viene aumentato e viene monitorato come la corrente che si forma varia all'aumento del potenziale. Esistono sempre un potenziale minimo di  $XV$  da cui si inizia la prova e uno massimo di  $YV$  a cui si arriva ( $Y > X$ ) entro i quali la prova viene svolta e la scansione viene fatta a una determinata velocità, scelta a seconda della necessità,  $ZV/s$ . Anche in questo caso viene fatta prima una fase di OCV.

A differenza della CV, tuttavia, in questo caso non vengono effettuati dei cicli, né una fase catodica: la prova è, come suggerisce il nome, lineare. Essa inoltre viene effettuata con celle di tipo 7 o 8 (vedi tabella 7, 2.2.3), senza catodo né collettore; in una prova con ECC-std l'elettrolita è a contatto direttamente con il pistoncino, che è in acciaio inossidabile, quindi inerte in ambiente ossidante. Non essendoci un elettrodo di lavoro che può ossidarsi ed essendoci unicamente una fase anodica, l'unica corrente che si può osservare è quella data da un'eventuale degradazione ossidativa dell'elettrolita. Alla luce di ciò, è evidente che la LSV è volta a determinare la ESW di un elettrolita.

### 2.4.2 Caratterizzazioni che prevedono la misurazione di un'impedenza

Prima di descrivere queste caratterizzazioni è opportuno introdurre il concetto di impedenza e il comportamento che ci si aspetta da una cella durante la misurazione. L'impedenza ( $Z$ ) è ciò che lega l'intensità di corrente ( $i$ ) alla differenza di potenziale ( $V$ ) in funzione del tempo ( $t$ ) tramite la prima legge di Ohm, secondo la seguente formula:

$$V(t) = i(t) * Z(t) \quad (2.1)$$

Se  $i$  e  $V$  non dipendono dal tempo, allora  $Z$  corrisponde alla resistenza ( $R$ ) secondo la formula:

$$V = i * R \quad (2.2)$$

Tuttavia, in caso di corrente alternata, ovvero una corrente che varia nel tempo secondo una funzione sinusoidale, anche gli eventuali elementi dinamici all'interno di un circuito, cioè condensatori e induttori, hanno un'influenza nel valore finale dell'impedenza (in un circuito con corrente continua, a regime, si comportano rispettivamente come un circuito aperto e un

cortocircuito). Considerando infatti la corrente e la tensione che variano nel tempo (t) con una frequenza (f) secondo le funzioni sinusoidali

$$i(t) = i_0 \sin(2\pi ft + \varphi) \quad (2.3)$$

$$V(t) = V_0 \sin(2\pi ft + \theta) \quad (2.4)$$

con  $i_0$  e  $V_0$  i valori massimi che le rispettive funzioni possono raggiungere e  $\varphi$  e  $\theta$  rappresentanti le fasi, si ha (2.1):

$$V_0 \sin(2\pi ft + \theta) = Z(t) * i_0 \sin(2\pi ft + \varphi) \quad (2.5)$$

Dal momento che la resistenza è un elemento passivo del circuito, ovvero il suo valore non dipende da corrente e tensione applicate, (2.5) diventa:

$$V_0 \sin(2\pi ft + \theta) = R * i_0 \sin(2\pi ft + \varphi) \quad (2.6)$$

Mentre, per un condensatore con capacità C, la cui equazione costitutiva è

$$i(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (2.7)$$

Si ha l'equazione:

$$i_0 \sin(2\pi ft + \varphi) = 2\pi f C * V_0 \sin\left(2\pi ft + \theta + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.8)$$

Che, considerando la notazione esponenziale secondo cui

$$\sin(\theta') = e^{j\theta'} \quad (2.9)$$

con j unità immaginaria e  $\theta'$  angolo generico, diventa:

$$i_0 \sin(2\pi ft + \varphi) = j2\pi f C * V_0 \sin(2\pi ft + \theta) \quad (2.10)$$

A questo punto, secondo (2.1) e (2.5) si può affermare che, per un condensatore

$$Z(t) = -\frac{j}{2\pi f C} \quad (2.11)$$

Ora, considerando che l'equazione costitutiva di un induttore con induttanza L è

$$V(t) = L \frac{di(t)}{dt} \quad (2.12)$$

svolgendo calcoli analoghi a quelli mostrati da (2.8) a (2.10), si può affermare che, per un induttore

$$Z(t) = j2\pi f L \quad (2.13)$$



Per quanto riguarda una cella elettrochimica, la misura della sua impedenza è un modo per determinare caratteristiche dell'elettrolita e delle interfacce tra elettrolita ed elettrodo. Il movimento degli ioni all'interno di essa, infatti, può essere limitato da diversi fattori; tra i più rilevanti possono essere elencati la resistenza data dall'elettrolita, l'accumulo di carica all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita e il trasferimento di essa dall'elettrodo all'elettrolita [39]. Ciò può essere riassunto da un circuito equivalente costruito come quello mostrato in

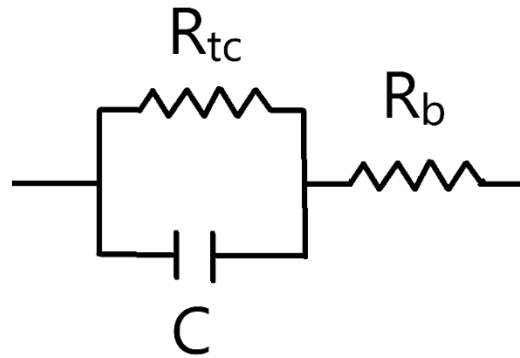


Figura 27 - circuito equivalente per una cella simmetrica.

figura 27, con una resistenza  $R_b$  a rappresentare la resistenza dell'elettrolita in serie rispetto a un parallelo tra un capacitore con capacità  $C$  che rappresenta l'accumulo di carica e una resistenza  $R_{tc}$  che rappresenta il trasferimento di carica. Alla luce di ciò, l'impedenza di una cella elettrochimica è data dalla formula

$$Z = R_b + \frac{\left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2 R_{tc}}{R_{tc}^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2} - j * \frac{\frac{1}{2\pi f C} R_{tc}^2}{R_{tc}^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2} \quad (2.14)$$

I dati rilevati variando la frequenza della corrente a cui la cella è sottoposta vengono riportati su un grafico di Nyquist (grafico con parte reale sulle ascisse e parte immaginaria sulle ordinate), creando un semicerchio che è caratteristico delle celle elettrochimiche. La misura viene effettuata applicando ai poli una tensione con una frequenza che può variare da 100 kHz a 10 mHz, con ampiezza 10 mV. La parte immaginaria della funzione (2.14) va a 0 sia per frequenze molto elevate che per frequenze molto basse; la parte reale legata al trasferimento di carica diventa trascurabile a frequenze elevate, mentre a basse frequenze tende a coincidere con  $R_{tc}$ . Calcolando il limite per  $f$  che tende a  $\infty$  e per  $f$  che tende a 0 della parte immaginaria dell'equazione 2.14 (evidenziata in azzurro) si ha:

$$\lim_{f \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{2\pi f C} R_{tc}^2}{R_{tc}^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2} = 0 \quad (2.15)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{2\pi f C} R_{tc}^2}{R_{tc}^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2} = 0 \quad (2.16)$$

In (2.15) e in (2.16) si vuole evidenziare come, per frequenze molto alte o molto basse, la parte immaginaria dell'impedenza sia trascurabile nella determinazione dell'impedenza; questo significa che a queste frequenze l'impedenza avrà solamente una componente reale, ovvero una resistenza. Tale resistenza, per  $f$  che tende a  $\infty$  e per  $f$  che tende a 0, ha valori:

$$\lim_{f \rightarrow \infty} R_b + \frac{\left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2 R_{tc}}{R_{tc}^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2} = R_b \quad (2.17)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} R_b + \frac{\left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2 R_{tc}}{R_{tc}^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2} = R_b + R_{tc} \quad (2.18)$$

A frequenze molto alte si ottiene quindi il valore della resistenza di bulk dell'elettrolita, mentre a frequenze molto basse si ottiene quello della somma tra  $R_b$  e  $R_{tc}$ .

Il grafico di Nyquist che si ottiene dalla misurazione di un'impedenza su una cella elettrochimica, tuttavia, non è quasi mai un semicerchio perfetto. Quello che accade è la formazione, a basse frequenze, di una retta inclinata di circa  $45^\circ$  con l'asse delle ascisse: è data dall'impedenza di Warburg, ovvero l'impedenza dovuta alla diffusione degli ioni all'interno delle porosità degli elettrodi [69].

La misurazione dell'impedenza trova applicazione nella determinazione di diverse caratteristiche elettrochimiche della membrana. In questa tesi è stata utilizzata per stabilire la stabilità interfacciale dell'elettrolita e la sua conducibilità.

- **Stabilità interfacciale.** Questa prova viene effettuata misurando l'impedenza di una cella simmetrica, ovvero costruita come le celle di tipo 5 e 6 descritte nella tabella 7 in 2.2.3. La prova viene ripetuta sulla stessa cella nel tempo, ad esempio ogni 2-3 giorni per un mese. Lo scopo è monitorare la variazione di  $R_b$  e  $R_{tc}$  al passare dei giorni: tanto meno le resistenze variano, tanto più l'elettrolita e l'interfaccia che si creano sono stabili.
- **Conducibilità.** È un test volto a determinare la conducibilità dell'elettrolita; l'impedenza viene svolta su celle di tipo 9 e 10 (tabella 7), ovvero senza anodo né catodo, con l'elettrolita direttamente a contatto con l'acciaio inossidabile di ECC-std. Poiché sono assenti elettrodi attivi, non si forma con l'elettrolita la SEI o la CEI, quindi sul grafico di Nyquist non appare il semicerchio caratteristico, ma solo la retta data dall'impedenza di Warburg, la cui intersezione con l'asse  $x$ , rappresentante la parte reale, corrisponde

al valore di  $R_b$  dell'elettrolita. a partire da questo valore, la conducibilità  $\sigma$  può essere calcolata tramite la seconda legge di Ohm, conoscendo lo spessore  $l$  e l'area  $A$  dell'elettrolita:

$$\sigma = \frac{l}{R_b * A} \quad (2.19)$$

La misura dell'impedenza viene ripetuta sottoponendo l'elettrolita a diverse temperature. I valori di conducibilità che si ricavano dipendono dalla temperatura ( $T$ ) secondo la legge di Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 * e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.20)$$

Con  $E_a$  energia di attivazione,  $k$  costante di Boltzmann e  $\sigma_0$  costante.

### 2.4.3 Plating and stripping

Il plating and stripping è una prova che viene effettuata su celle di tipo 5 e 6, ovvero celle simmetriche, con Li metallico a entrambi gli elettrodi. Una corrente dall'intensità di  $I$  A viene applicata ai poli della cella per un tempo pari a  $t$  minuti; per altri  $t$  minuti, in seguito, viene applicata una corrente pari a  $-I$  A. Questo procedimento viene applicato per un numero  $n$  di cicli. Nel frattempo, viene monitorata la variazione del potenziale nella cella.

Quando la corrente è nulla, anche il potenziale della cella lo è, poiché si tratta di una cella simmetrica<sup>7</sup>. Imponendo una corrente  $i > 0$  A, la deposizione (plating) del litio sull'elettrodo inizia e il suo potenziale scende assumendo valori inferiori a 0 V. All'inversione del flusso di corrente, ovvero con  $i < 0$  A, si ha lo stripping del litio e il potenziale aumenta, diventando  $> 0$  V. In condizioni ideali, con un numero di atomi di litio estratti dall'elettrodo nella fase di stripping pari al numero di atomi depositati su di esso nella fase di plating, i potenziali massimo e minimo registrati per ogni ciclo hanno lo stesso valore assoluto, inoltre non variano nel tempo [70].

Un reale test di plating and stripping, tuttavia, si discosta dall'idealità: può accadere che il litio si depositi preferenzialmente in alcune zone rispetto ad altre, dando origine alla formazione di dendriti o, più in generale, che non tutto il litio depositato subisca stripping [71], inoltre la resistenza interfacciale può variare nel tempo. Tutti questi fattori portano a fare registrare un potenziale diverso da quanto atteso, ad esempio un aumento di resistenza dell'interfaccia porta a un aumento del potenziale, mentre le dendriti, la cui formazione è identificabile mediante la presenza di picchi di potenziale (valori assoluti di potenziale molto più elevati rispetto a quelli del resto della curva) [35], se crescono abbastanza da collegare i due elettrodi, possono portare ad un cortocircuito della cella.

### 2.4.4 Esperimenti effettuati

Il GPE con la formulazione dichiarata in 2.2.2 LiTFSI in EMIMFSI 1:1 come elettrolita liquido è stato caratterizzato con le prove di LSV, stabilità interfacciale, conducibilità, plating and stripping e CV con Al-coated al catodo (vedi 2.3.1). Accanto a queste prove, con un elettrolita

---

<sup>7</sup> Nel caso reale il potenziale non è nullo, ma comunque prossimo allo 0.

liquido con formulazione LiTFSI in EMIMFSI 1:1 ne sono state fatte delle analoghe, con lo scopo di avere uno standard di riferimento.

- *LSV*. Una cella di tipo 7 e una di tipo 8 (tabella 7) sono state assemblate all'interno di una ECC-std. Successivamente una prova LSV è stata avviata, scansionando la cella da 2 a 6 V, con una velocità di 0,1 mV/s.
- *Stabilità interfacciale*. Una cella di tipo 5 e una di tipo 6 (tabella 7) sono state assemblate all'interno di una coin cell. Su di esse è stata effettuata un'impedenza applicando una tensione alternata, con ampiezza di 10 mV e una frequenza che varia da 100 kHz a 100 mHz. Per ogni frequenza utilizzata sono state effettuate 3 misurazioni. Questa prova è stata effettuata su ciascuna cella il lunedì, il mercoledì e il venerdì per un mese. Da ogni grafico di Nyquist ottenuto sono stati interpolati i punti in modo da ottenere i dati relativi a  $R_b$  e  $R_{tc}$ .
- *Conducibilità*. Una cella di tipo 9 e una di tipo 10 (tabella 7) sono state assemblate all'interno di una ECC-std. Viene effettuata una misura dell'impedenza con tensione alternata, ampiezza massima 10 mV, da 100 kHz a 1 Hz. La prova viene ripetuta 5 volte, a 60 °C, 50 °C, 40 °C, 30 °C e 20 °C. Ciò è stato possibile inserendo la cella all'interno di una camera climatica.
- *Plating and stripping*. Una cella di tipo 5 e una di tipo 6 (tabella 7) sono state assemblate all'interno di una ECC-std. È stata applicata una corrente pari a 0,1 mA/cm<sup>2</sup> per 60 minuti, dopodiché ne è stata applicata una di -0,1 mA/cm<sup>2</sup> per 60 minuti. La prova è stata ripetuta per 250 cicli.
- *CV con Al-coated*. Una cella di tipo 4 (tabella 7) è stata assemblata all'interno di una ECC-std. La prova è stata effettuata tra i potenziali di 3 e 5 V, con una velocità di scansione di 1 mV/s, per 11 cicli. Prima della prova è stata effettuata una fase di OCV durata 6 ore.

La superficie e una sezione della membrana prodotta sono state poi analizzate al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FE-SEM).

## 2.5 Caratterizzazione delle celle

A seguito delle prove di caratterizzazione del GPE con la formulazione dichiarata, questo è stato utilizzato come elettrolita all'interno di celle di tipo 2 (tabella 6), sia con LMFP, sia con LMNO al catodo. Queste celle sono state assemblate all'interno di una ECC-std. Per ognuna delle caratterizzazioni effettuate, la prova sulla cella di tipo 2 è stata affiancata da una prova analoga su una cella di tipo 1, con elettrolita liquido LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e al catodo lo stesso materiale utilizzato nella cella di tipo 2.

È stata dapprima effettuata una CV, con un'OCV di 6 ore e dalla durata di 11 cicli. Per celle con LMNO al catodo la ciclazione è avvenuta da un minimo di 3,5 V a un massimo di 4,9 V; per quelle con LMFP il potenziale minimo era pari a 2,5 V, mentre quello massimo a 4,3 V. Su tutte le celle che hanno superato la CV senza una sostanziale perdita di capacità all'aumentare dei

cicli è stata poi effettuata una ciclazione galvanostatica. Quest'ultima prova è avvenuta entro gli stessi parametri di potenziale utilizzati per la CV, utilizzando la corrente necessaria a caricare la cella in 10 h (C/10).

Infine, con lo scopo di misurare la rate capability della cella, è stata effettuata una ciclazione galvanostatica con 5 cicli a C/10, 5 cicli a C/5, 5 cicli a C/2 e 5 cicli a 1C.



## 3 Presentazione e discussione dei risultati

### 3.1 Prove preliminari

#### 3.1.1 CV di celle con LMNO al catodo

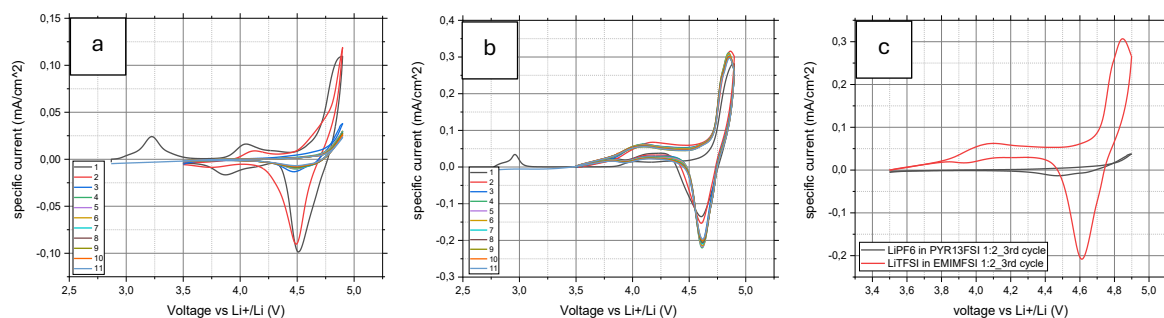


Figura 28 - a) CV di elettrolita con composizione LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2; b) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:2; c) confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2 e quella con LiTFSI in EMIMFSI 1:2

Come è già stato descritto in 2.3.3, sono state caratterizzate mediante CV due celle, entrambe con LMNO al catodo, con un elettrolita liquido con liquido ionico come solvente, con il medesimo rapporto, in moli, tra sale e liquido ionico. Gli elettroliti in questione sono LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2 e LiTFSI in EMIMFSI 1:2. In figura 28.a viene mostrato il risultato della CV di LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2; si può osservare come, al primo ciclo, appaiono picchi di ossidazione caratteristici dell'LMNO. È presente la prima ossidazione, quella del manganese, che inizia a circa 3,8 V, seguita dall'ossidazione del nichel (da Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>3+</sup>) che inizia a circa 4,7 V e viene interrotta a 4,9 V, dal limite di potenziale imposto dalla misura. Seguendo poi il ramo catodico, nel grafico appare una corrente negativa (da catodo ad anodo) presente a partire da 4,75 V fino a circa 4,3 V: tra questi due potenziali avviene la riduzione del nichel, da Ni<sup>3+</sup> a Ni<sup>2+</sup>. Analogamente, tra i potenziali di 4 V e 3,75 V, è visibile la corrente associata alla riduzione del manganese. Tuttavia, già nel secondo ciclo, vi è sia uno spostamento, verso più elevati potenziali, dei picchi di corrente associati all'ossidazione dovuti all'ossidazione della cella, sia una loro diminuzione di intensità, in particolare per quanto riguarda il picco di corrente associato al manganese. Inoltre, dal terzo ciclo in poi, i picchi relativi all'attività del manganese spariscono del tutto, mentre quelli relativi alla corrente relativa al nichel subiscono una drastica riduzione rispetto a quanto osservato nei cicli 1 e 2, dovuta all'effetto congiunto della polarizzazione e del limite massimo di potenziale.

I risultati riguardanti l'elettrolita LiTFSI in EMIMFSI 1:2 sono invece mostrati in figura 28.b. In questo caso i picchi relativi a ossidazione e riduzione di manganese e nichel sono molto più regolari rispetto a quanto osservato per l'elettrolita LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2. L'ossidazione del manganese avviene, per tutti i cicli, a circa 4 V con una densità di corrente pari a 0,05 mA/cm<sup>2</sup>, mentre quella del nichel inizia a 4,7 V e ha il suo massimo a circa 4,8 V, con una densità di corrente prodotta pari a 0,3 mA/cm<sup>2</sup>, mentre a 4,9 V il potenziale inizia la sua diminuzione, innescando le reazioni di riduzione. Anche queste ultime risultano piuttosto regolari

all'aumentare del numero di cicli effettuati: in particolare, la riduzione del nichel inizia sempre a 4,75 V e il picco raggiunge il suo massimo a circa 4,6 V, erogando una densità di corrente di 0,2 mA/cm<sup>2</sup> (in valore assoluto). Infine, nella figura 28.c viene messo a confronto il ciclo numero 3 della cella con LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2 con quello ottenuto dalla cella con LiTFSI in EMIMFSI 1:2. È evidente, in questo modo, la differenza data dal diverso elettrolita scelto: le densità di corrente espresse da LiTFSI in EMIMFSI 1:2 sono di un ordine di grandezza superiori rispetto a quelle misurate da LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2. In più, in quest'ultima cella, la reazione di ossidazione del nichel inizia a circa 4,8 V: un potenziale più elevato rispetto a quello osservato per la cella con LiTFSI in EMIMFSI 1:2, nella quale l'ossidazione del nichel inizia a 4,7 V, dimostrando una polimerizzazione della prima cella rispetto alla seconda.

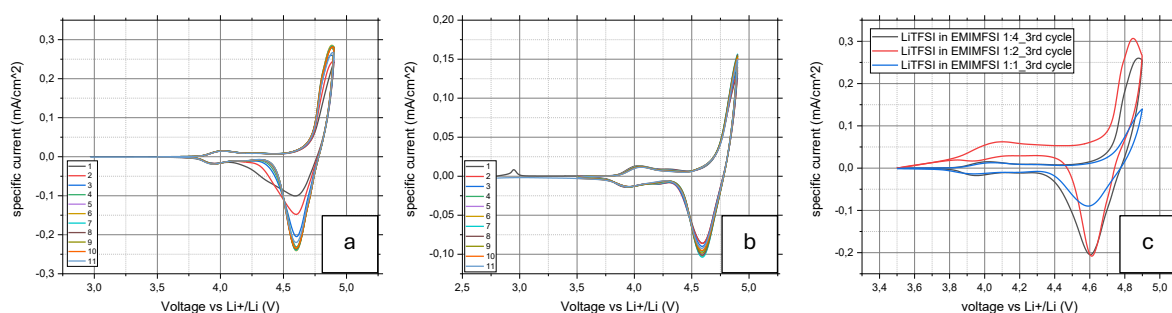


Figura 29 - a) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:4; b) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1; c) confronto tra il ciclo n. 3 delle CV di LiTFSI in EMIMFSI 1:4, LiTFSI in EMIMFSI 1:2 e LiTFSI in EMIMFSI 1:1

A seguito del confronto tra LiPF<sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2 e LiTFSI in EMIMFSI 1:2, sono state effettuate CV (sempre con LMNO al catodo) con un elettrolita liquido composto dal sale LiTFSI disciolto in EMIMFSI in varie proporzioni; in particolare sono state prese in considerazione le composizioni con una mole di sale ogni quattro di liquido ionico (LiTFSI in EMIMFSI 1:4) e una mole di sale ogni mole di liquido ionico (LiTFSI in EMIMFSI 1:1) rispetto alla composizione 1:2 riportata precedentemente. I risultati della CV di LiTFSI in EMIMFSI 1:4 sono visibili nella figura 29.a. I picchi di corrente relativi all'ossidazione e alla riduzione del manganese si rivelano essere costanti nel tempo, ovvero circa 0,02 mA/cm<sup>2</sup>, sempre allo stesso potenziale: circa 4 V per l'ossidazione e circa 3,8 V per la riduzione. per quanto riguarda le reazioni riguardanti il nichel, invece, i picchi di corrente tendono inizialmente ad aumentare all'aumentare del numero di cicli, per poi mantenere un valore stabile dal quarto ciclo in poi. La corrente massima registrata nella fase di ossidazione è di circa 0,28 mA/cm<sup>2</sup> a 4,8 V, mentre nella fase di ossidazione si registra, attorno a 4,6 V, una densità di corrente di circa 0,24 mA/cm<sup>2</sup>.

La figura 29.b rappresenta invece la CV dell'elettrolita LiTFSI in EMIMFSI 1:1. Le reazioni associate al manganese avvengono a valori di potenziale e densità di corrente coerenti con quelli osservati nella figura 29.a per LiTFSI in EMIMFSI 1:4. Lo stesso non si può dire di quelle associate al nichel: il massimo di corrente in ossidazione si ha a 4,9 V, ovvero a un potenziale superiore rispetto a quello a cui questa reazione era stata osservata nelle altre prove effettuate (figura 29.a, Figura 28.b, Figura 28.a per il primo ciclo), inoltre anche la densità di corrente (circa 0,15 mA/cm<sup>2</sup>) è inferiore a quella massima registrata per le celle con elettroliti LiTFSI in EMIMFSI



1:4 e LiTFSI in EMIMFSI 1:2. Le differenze tra l'elettrolita LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e le altre due composizioni (1:4 e 1:2) viene poi evidenziata anche comparando il terzo ciclo di ciascuna prova effettuata (figura 29.c). In questo modo è evidente che l'ossidazione del manganese avviene sempre allo stesso potenziale e con la stessa intensità di corrente, come già osservato in precedenza, ma si può osservare come il potenziale a cui inizia la reazione di ossidazione del nichel, invece, per LiTFSI in EMIMFSI 1:1 sia superiore di circa 0,1 V a quello osservato per LiTFSI in EMIMFSI 1:2 e LiTFSI in EMIMFSI 1:4. LiTFSI in EMIMFSI 1:1, tuttavia, mostra cicli più stabili nel tempo rispetto a quelli osservati per le altre composizioni.

A seguito delle analisi effettuate, sono evidenti alcuni fenomeni: la scomparsa del picco di densità di corrente associato al manganese per la cella con elettrolita  $\text{LiPF}_6$  in PYR13FSI 1:2 e lo spostamento dell'inizio della reazione di ossidazione del nichel a un potenziale più elevato, correlata con la diminuzione di intensità del picco, osservato anche per LiTFSI in EMIMFSI 1:1 (oltre che per  $\text{LiPF}_6$  in PYR13FSI 1:2). La scomparsa del picco di ossidazione (e, conseguentemente, quello di riduzione) legato al manganese può in realtà essere spiegato con la diffusione dell'elemento stesso all'interno dell'elettrolita. Questo fenomeno, spesso descritto nella letteratura, è stato già trattato in 1.1.2 e 1.1.3.

Lo spostamento verso un potenziale più elevato del picco del nichel è invece dovuto a fenomeni di polarizzazione che avvengono all'interno della cella. La polarizzazione è una manifestazione del principio di Le Chatelier: gli ioni all'interno dell'elettrolita si dispongono secondo un gradiente di densità in modo da contrastare il passaggio di corrente [72]. Durante la fase anodica della CV, all'LMNO vi è quindi un accumulo di ioni che creano un sovrapotenziale, ovvero una ulteriore barriera energetica da superare per dare inizio all'ossidazione. Il risultato è quindi uno spostamento del picco di ossidazione. In questo caso però questo fenomeno non è apprezzabile per via delle impostazioni utilizzate per lo svolgimento della prova: a 4,9 V il potenziale ai capi della cella viene fatto diminuire, interrompendo il processo di ossidazione. Nei casi degli elettroliti LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e  $\text{LiPF}_6$  in PYR13FSI 1:2, il potenziale di 4,9 V è stato raggiunto prima che si arrivasse al massimo della curva di ossidazione, non permettendo a tutta la materia attiva di ossidarsi e registrando una corrente massima inferiore alle aspettative; la diretta conseguenza è una minore quantità di

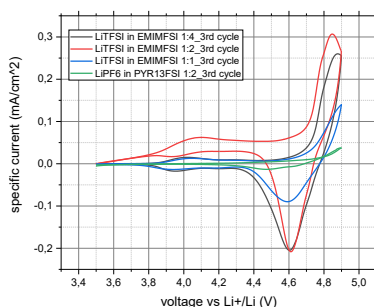


Figura 30 - confronto tra il ciclo n. 3 delle CV di LiTFSI in EMIMFSI 1:4, LiTFSI in EMIMFSI 1:2, LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e  $\text{LiPF}_6$  in PYR13FSI 1:2.

nicel che può essere ridotta, quindi anche una minore corrente registrata nel picco di riduzione.

A questo punto è importante ricordare che l'elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1 si dimostra molto più stabile all'aumentare del numero di cicli rispetto alle composizioni 1:2 e 1:4 (figura 29.b, figura 29.a, Figura 28.b), sebbene subisca una polarizzazione molto più evidente, dovuta principalmente alla maggiore quantità di sale disciolto nel liquido ionico. Inoltre, se paragonato a  $\text{LiPF}_6$  in PYR13FSI 1:2, l'effetto della polarizzazione è minore, nonostante il più alto rapporto tra moli di sale e moli di liquido ionico. La figura 30 mira a comparare le principali caratteristiche delle CV di ciascuna delle composizioni analizzate.

La minore polarizzazione osservata, unita alla maggiore stabilità del manganese, fanno delle soluzioni composte da LiTFSI in EMIMFSI delle candidate migliori rispetto a  $\text{LiPF}_6$  in PYR13FSI per costituire la fase liquida di un GPE utilizzato su celle a elevato potenziale.

### 3.1.2 CV contro collettore di corrente catodico

Anche il collettore di corrente, oltre la materia attiva, può venire in contatto con l'elettrolita. A partire da questo, per via del potenziale della cella (imposto o intrinseco), possono originarsi reazioni (di ossidazione o di riduzione) parassite che hanno un'influenza negativa sul funzionamento di essa. Al fine di individuarne eventuali, è stata effettuata una CV usando come elettrodo di lavoro un collettore di corrente di alluminio rivestito da uno strato carbonioso (Al-coated) su elettroliti composti dal sale LiTFSI disciolto in EMIMFSI in varie proporzioni (1:4, 1:2, 1:1), secondo quanto descritto in 2.2.3.

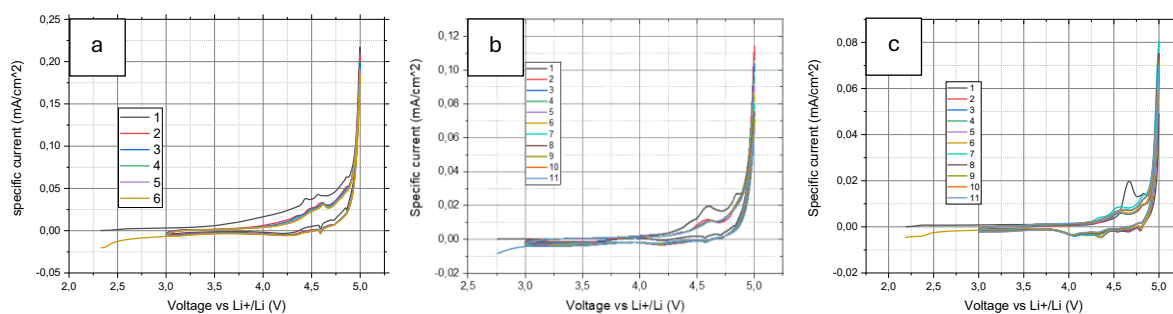


Figura 31 - a) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:4; b) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:2; c) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1.

Osservando la figura 31, si può innanzitutto notare come tutte le composizioni analizzate producano curve con una forma abbastanza costante all'aumentare del numero di cicli (se si esclude il primo) e della concentrazione di sale all'interno del liquido ionico. Inoltre, in tutti e tre i casi, il primo ciclo presenta correnti dovute all'ossidazione più elevate rispetto a quelle rilevate per i cicli successivi.

La CV ottenuta dalla composizione 1:4, rappresentata nella figura 31.a, ha iniziato a registrare un passaggio di corrente a poco meno di 4 V (3,8-3,9 V); a 4,9 V la densità di corrente registrata è di circa  $0,05 \text{ mA/cm}^2$ , dopodiché questa aumenta fino a raggiungere il valore di  $0,22 \text{ mA/cm}^2$

al potenziale di 5 V. Nella fase catodica non sono state rilevate correnti negative degne di nota, la densità di corrente registrata diminuisce a partire da 5 V, arrivando ad annullarsi già a 4,5 V.

Per l'elettrolita LiTFSI in EMIMFSI 1:2, la cui CV è mostrata nella figura 31.b, è stato rilevato un passaggio di corrente a partire da poco più di 4 V (4,1-4,2 V), mentre a 4,9 V il suo valore era di 0,025 mA/cm<sup>2</sup>. La massima densità di corrente è stata raggiunta a 5 V, ed è pari a circa 0,11 mA/cm<sup>2</sup> per il secondo ciclo, ma nel tempo diminuisce, fino ad arrivare a 0,06 mA/cm<sup>2</sup> all'undicesimo ciclo. La riduzione associata alla diminuzione del potenziale viene rappresentata con una curva che non presenta correnti negative significative e arriva a valori prossimi a 0 mA/cm<sup>2</sup> a 4,75 V.

L'ultima composizione analizzata con questa prova è LiTFSI in EMIMFSI 1:1 (figura 31.c). Una densità di corrente superiore a 0 mA/cm<sup>2</sup>, che segna l'inizio delle reazioni di ossidazione, è stata rilevata a un potenziale di circa 4,25 V, mentre a 4,9 V si ha un valore pari a circa 0,015 mA/cm<sup>2</sup>. La densità di corrente più elevata, registrata a 5 V, è in media di 0,07 mA/cm<sup>2</sup>, con alcuni cicli in linea con questo valore, alcuni con un valore massimo registrato inferiore, altri con un valore superiore, come nel caso del settimo ciclo, la cui corrente ha raggiunto 0,08 mA/cm<sup>2</sup>. Durante la diminuzione del potenziale, la corrente ha raggiunto il valore di 0 mA/cm<sup>2</sup> a 4,8 V; mentre tra 4,5 V e 3,75 V è stata anche rilevata una lieve corrente negativa, segno di un processo di riduzione.

Tabella 8 – tabella riassuntiva delle principali caratteristiche osservate per ciascuna composizione

	Inizio ossidazione (V)	Corrente a 4,9 V (mA/cm <sup>2</sup> )	Corrente a 5 V (mA/cm <sup>2</sup> )
LiTFSI in EMIMFSI 1:4	3,8-3,9	0,05	0,22
LiTFSI in EMIMFSI 1:2	4,1-4,2	0,025	0,06-0,11
LiTFSI in EMIMFSI 1:1	4,25	0,015	0,06-0,08
LiTFSI in EMIMFSI 1:1	4,25	0,015	0,06-0,08

A partire dai dati descritti, i più rilevanti dei quali sono riassunti in tabella 8, si può osservare che, sebbene le curve ottenute per ciascuna delle tre composizioni abbiano forma analoga, vi sono differenze piuttosto evidenti per quanto riguarda l'energia necessaria per la corrosione (correlata al potenziale necessario ad innescarla) e l'entità della stessa (correlata alla densità di corrente liberata dalla cella). Il potenziale legato all'inizio delle reazioni di ossidazione, infatti, sembra aumentare all'aumentare della quantità di sale disciolto all'interno del liquido ionico. Contestualmente, la densità di corrente registrata diminuisce, mostrando a 4,9 V valori che tendono a dimezzarsi al raddoppiare della quantità di LiTFSI. Anche la corrente registrata a 5 V diminuisce all'aumentare della concentrazione di sale nell'elettrolita: con la composizione 1:4 si ha un valore di 0,22 mA/cm<sup>2</sup>, nel caso 1:2 questo valore è circa 0,10 mA/cm<sup>2</sup> con alcuni cicli anche a 0,06 mA/cm<sup>2</sup>, sino ad arrivare alla composizione 1:1, il cui valore medio è di 0,07

$\text{mA}/\text{cm}^2$ . Si può quindi affermare che, all'aumento della concentrazione del sale, diminuisce l'intensità della reazione di corrosione del collettore di corrente; inoltre, l'energia necessaria per farla avvenire aumenta. Alla luce di questo e anche delle considerazioni effettuate in 3.1.1 relative alla stabilità dell'elettrolita all'aumento del numero di cicli in una cella con LMNO come materia attiva al catodo, in questa tesi si è scelto di caratterizzare un GPE che ha come fase liquida l'elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1.

## 3.2 Caratterizzazione delle membrane

### 3.2.1 LSV

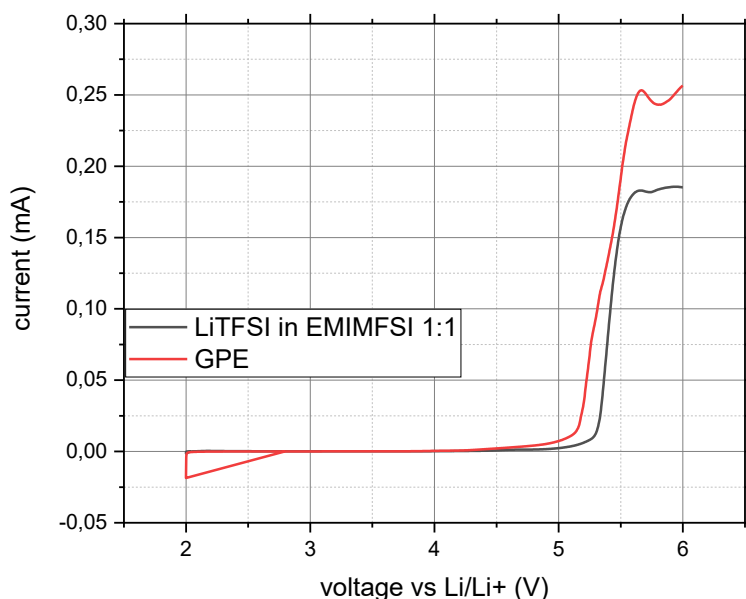


Figura 32 - LSV per LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e per il GPE con la composizione selezionata

Questa prova, descritta in 2.4.1, è stata effettuata per caratterizzare l'ESW del GPE e compararla con quella dell'elettrolita liquido preso come riferimento, ovvero LiTFSI in EMIMFSI 1:1. I dettagli riguardanti le modalità della prova sono stati descritti in 2.4.4.

In Figura 32 sono riportate le curve ottenute dalla prova LSV per l'elettrolita liquido e il GPE. La prova è iniziata al potenziale di 2 V con una corrente prossima a 0 mA; all'aumento di potenziale, essa rimane tale in un primo momento. Successivamente la corrente aumenta: questo è dovuto all'innescarsi di fenomeni degradativi che prevedono l'estrazione di elettroni dall'elettrolita. In questo caso, la ESW è stata considerata superata quando è stata registrata una corrente superiore a 0,005 mA.

Secondo il parametro appena stabilito, per il GPE i fenomeni degradativi si innescano a 4,9 V, ponendo questo potenziale come ESW della membrana. Come si può notare dalla Figura 32, l'elettrolita liquido ha una finestra di stabilità elettrochimica più ampia, ovvero 5,16 V. Tuttavia, dal momento che il materiale al catodo col potenziale di lavoro più elevato, ovvero l'LMNO,

viene in questa tesi utilizzato fino al potenziale di 4,9 V, si può considerare il GPE come un elettrolita adeguato ad essere utilizzato in una cella con LMNO al catodo.

### 3.2.2 Conducibilità

Al fine di valutare la conducibilità ionica della membrana polimerica è stata effettuata una caratterizzazione analoga a quella descritta in 2.4.2 secondo i parametri indicati in 2.4.4. Essa viene poi confrontata con quella ottenuta per un separatore commerciale in fibra di vetro imbevuto con l'elettrolita liquido designato.

I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 33. A 60 °C, per il GPE è stata rilevata una conducibilità pari a  $1,2 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Alla diminuzione della temperatura di 10 °C, anche la conducibilità diminuisce: a 50 °C è pari a circa  $0,9 \cdot 10^{-3}$  S/cm, a 40 °C è  $0,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm, a 30 °C si ha un valore di  $0,38 \cdot 10^{-3}$  S/cm e infine, a 20 °C si ha la conducibilità di  $0,23 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Quello che si può osservare è una tendenza della conducibilità a diminuire all'abbassarsi della temperatura, seguendo un andamento in linea con quanto modellizzato dalla legge di Arrhenius che correla la conducibilità alla temperatura secondo la formula (2.20).

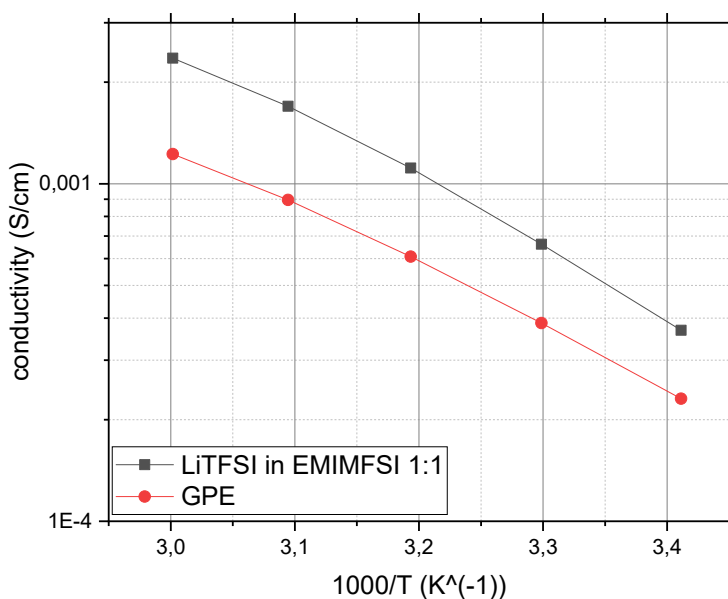


Figura 33 - grafico conducibilità vs 1000/T, confronto tra elettrolita liquido con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e GPE

Lo stesso comportamento si verifica nell'elettrolita liquido LiTFSI in EMIMFSI 1:1 supportato dal separatore commerciale. La conducibilità per esso registrata infatti è di circa  $2,4 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 60 °C, per poi scendere a  $1,7 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 50 °C,  $1,1 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 40 °C, circa  $0,7 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 30 °C e  $0,37 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 20 °C. Ciò che si può osservare è la tendenza dell'elettrolita liquido ad avere, a parità di temperatura, un valore di conducibilità che è sempre più elevato rispetto a quello rilevato per il GPE. Basandosi sulla formula (2.20), questa differenza è imputabile a una diversa energia di attivazione del fenomeno, più elevata per il GPE rispetto all'elettrolita liquido. È altresì importante notare che questa differenza di conducibilità, tra quella dell'elettrolita

liquido e quella del gel, si riduce a mano a mano che la temperatura diminuisce: a 60 °C la differenza di conducibilità era di circa  $1,2 \cdot 10^{-3}$  S/cm, a 50 °C di  $0,8 \cdot 10^{-3}$  S/cm, a 40 °C di  $0,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm, di  $0,32 \cdot 10^{-3}$  S/cm a 30 °C e infine, a 20 °C vi era una differenza di  $0,14 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Diminuendo la temperatura di 40 °C, la differenza di conducibilità tra i due elettroliti analizzati è diminuita di circa un ordine di grandezza.

A questo punto è opportuno osservare che, quando si tratta di un GPE, la conduzione degli ioni al suo interno dipende tanto più dalla fase liquida quanto più è elevata la sua frazione in peso all'interno del gel. In altre parole, la conducibilità del GPE può aumentare, avvicinandosi ulteriormente alla conducibilità del solo elettrolita liquido, aumentando la frazione di elettrolita liquido all'interno del gel [73]. Questo tuttavia comporta la diminuzione di resistenza meccanica della membrana [73]. Nel caso delle membrane prodotte in questo lavoro di tesi, la massa della fase liquida è quattro volte maggiore rispetto a quella della fase polimerica.

### 3.2.3 Stabilità interfacciale

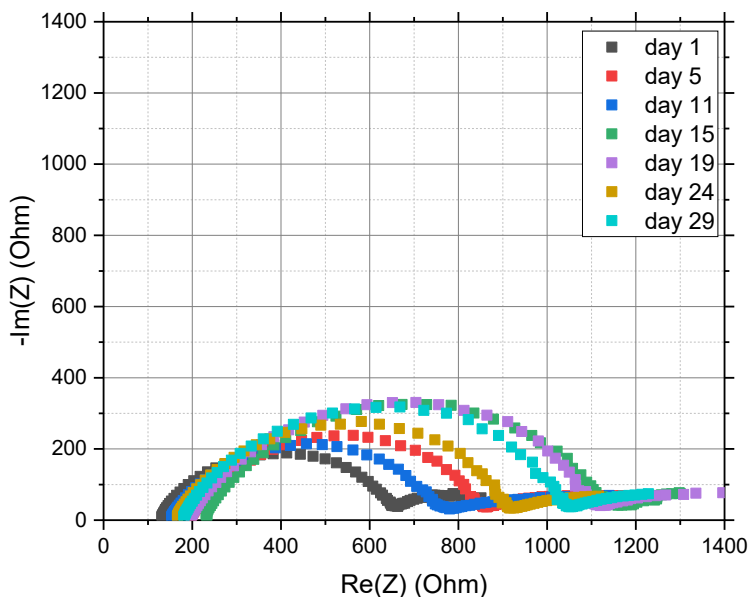


Figura 35 - Grafico di Nyquist per cella simmetrica Li|GPE|Li..

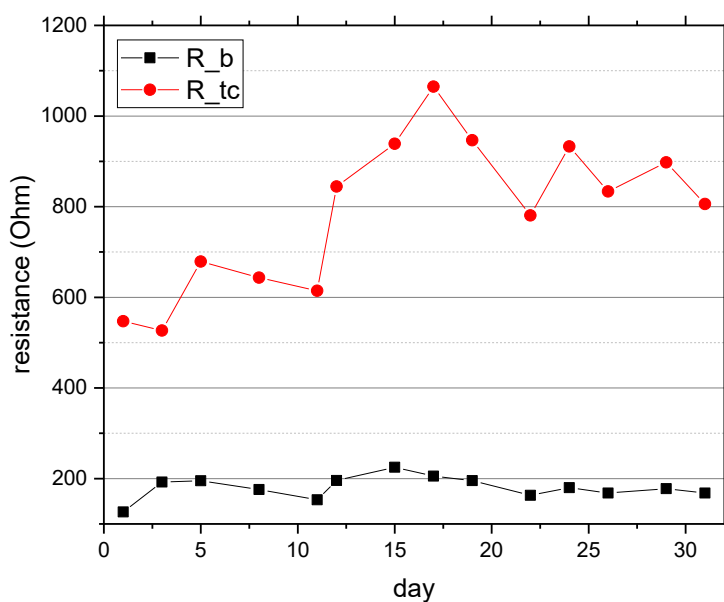


Figura 35 - Resistenza di bulk ( $R_b$ ) e resistenza al trasferimento di carica ( $R_{tc}$ ) nel tempo ricavate dall'interpolazione dei dati relativi alla misurazione dell'impedenza della cella Li|GPE|Li nell'intervallo di frequenze 100 kHz-10 mHz.

I grafici di Nyquist, ricavati per un GPE mediante la misurazione dell'impedenza secondo quanto descritto in 2.4.2 e in 2.4.4, sono mostrati nella figura 34. In figura 35 invece sono mostrati i dati relativi a  $R_b$  e  $R_{tc}$  ricavati, a partire dai grafici di Nyquist, mediante la loro interpolazione effettuata sul circuito equivalente in figura 36, utilizzando il software Zview®. Ciò che si può notare è una resistenza di bulk piuttosto regolare nel tempo, dal valore di circa 180

$\Omega$ , con un minimo di 126  $\Omega$  il giorno 1 e un massimo di 225  $\Omega$  il giorno 15. La resistenza al trasferimento di carica non si dimostra altrettanto regolare: dopo i primi giorni, in cui questa era circa 550  $\Omega$ , si è potuto riscontrare un primo aumento a circa 650  $\Omega$  dei giorni 5, 8 e 11, per poi tornare ad aumentare fino a raggiungere il valore di 1065  $\Omega$  il giorno 17. La  $R_{tc}$  è poi diminuita nei giorni successivi, presentando valori che oscillano tra circa 800  $\Omega$  e 900  $\Omega$ .

Parallelamente, la stessa prova è stata svolta per l'elettrolita liquido LiTFSI in EMIMFSI 1:1; i risultati sono mostrati nelle figure 37 e 38. La resistenza di bulk media registrata è di 63  $\Omega$ , con

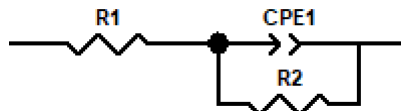


Figura 37 - Circuito equivalente. R1=resistenza di bulk; R2=resistenza al trasferimento di carica; CPE1=capacitore imperfetto.

un massimo assoluto di 149  $\Omega$  il giorno 1 e due massimi relativi a poco più di 80  $\Omega$  nei giorni 15 e 19. La resistenza al trasferimento di carica tende ad aumentare nel tempo: si parte da circa 80  $\Omega$  il giorno 1, fino ad arrivare a un massimo di circa 180  $\Omega$  il giorno 17. Tra i giorni 19 e 29  $R_{tc}$  oscilla tra circa 140  $\Omega$  e 160  $\Omega$ , per poi tornare a circa 180  $\Omega$  il giorno 31.

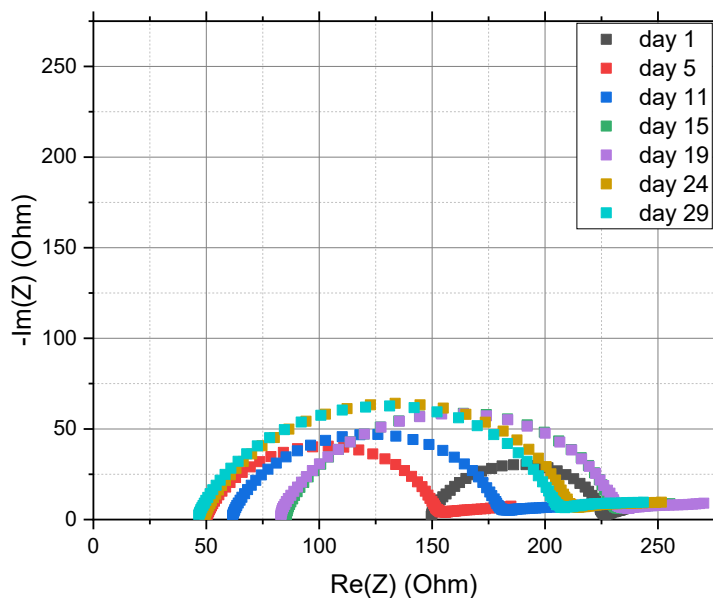


Figura 36 - Grafico di Nyquist per cella simmetrica Li|LiTFSI in EMIMFSI 1:1|Li.

È a questo punto possibile affermare che le resistenze caratteristiche che si sviluppano all'interno del GPE hanno valori che rimangono più elevati di quelli dell'elettrolita liquido preso come riferimento per tutta la durata della prova (30 giorni). Le resistenze di bulk e di trasferimento di carica caratteristiche vengono riassunte nella tabella 9. Si può innanzitutto notare come, per il primo giorno, i valori relativi a  $R_b$  siano molto differenti rispetto a quelli rilevati per i giorni successivi: la resistenza di bulk del GPE è molto più bassa, mentre quella dell'elettrolita liquido è molto più elevata. Ciò può essere spiegato dal fatto che, nel momento



in cui la prova è stata svolta, nessuna delle due membrane si fosse ancora stabilizzata a sufficienza.

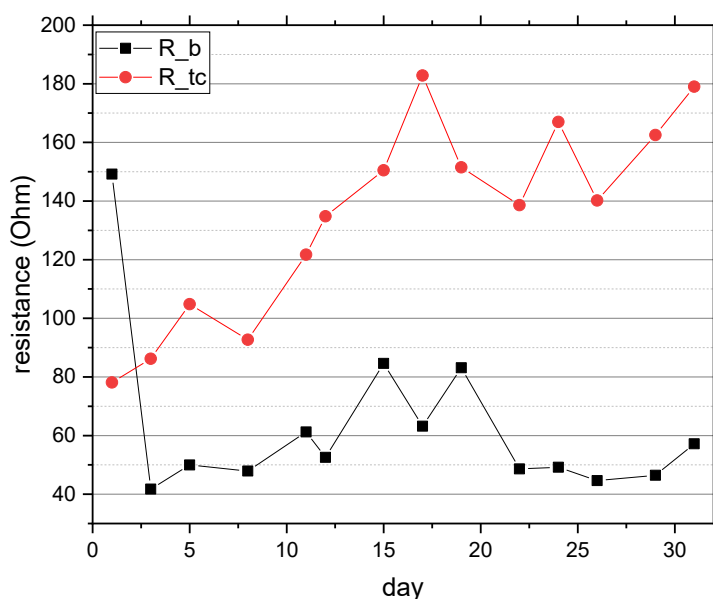


Figura 38 - Resistenza di bulk ( $R_b$ ) e resistenza al trasferimento di carica ( $R_{tc}$ ) nel tempo ricavate dall'interpolazione dei dati relativi alla misurazione dell'impedenza della cella Li|LiTFSI in EMIMFSI 1:1|Li nell'intervallo di frequenze 100 kHz-10 mHz.

Tabella 9 – valori di resistenza di bulk ( $R_b$ ) e resistenza al trasferimento di carica ( $R_{tc}$ ) rilevati per GPE ed elettrolita liquido (EL).

Giorno	$R_b$ (GPE) $\Omega$	$R_{tc}$ (GPE) $\Omega$	$R_b$ (EL) $\Omega$	$R_{tc}$ (EL) $\Omega$
1	126,4	547,3	149,2	78,12
3	192,5	526,8	41,76	86,2
5	195,4	678,8	49,95	104,8
8	176,1	643,4	47,89	92,68
11	153,2	614,5	61,23	121,7
12	195,9	844,5	52,56	134,8
15	225	939	84,59	150,5
17	205,4	1065	63,19	182,8
19	195,5	946,7	83,12	151,5
22	163,2	780,6	48,63	138,6
24	180,1	932,9	49,18	167
26	168,2	833,8	44,63	140,2
29	177,7	897,8	46,47	162,5
31	168,1	806	57,18	179

In modo generale si può osservare come la resistenza di bulk del GPE rimanga nel tempo superiore a quella dell'elettrolita liquido. Confermando il dato osservato precedentemente, cioè che la conducibilità ionica dell'elettrolita liquido è maggiore di quella dell'elettrolita solido.

Per quanto riguarda la resistenza al trasferimento di carica, questa, per quanto riguarda il GPE, tende ad aumentare nel tempo fino al giorno 17. Questo aumento è probabilmente dovuto alla progressiva formazione del SEI, per poi ridiscendere e attestarsi su un valore compreso tra gli 800  $\Omega$  e i 900  $\Omega$  una volta le interfacce stabilizzate. Per l'elettrolita liquido, invece, questa resistenza, dopo essere diminuita dopo il giorno 17, torna ad aumentare il giorno 24, per poi raggiungere, il trentunesimo giorno, un valore molto vicino a quello del diciassettesimo, dimostrando una certa instabilità del SEI. Nel complesso, poiché  $R_{tc}$  è la resistenza relativa all'interfaccia che si crea al contatto con il litio, si può affermare che il GPE forma un SEI più stabile di quello del relativo elettrolita liquido. Mentre il valore più alto di  $R_{tc}$  nel caso del GPE rispetto all'elettrolita liquido potrebbe essere spiegato da una minore bagnabilità delle porosità del catodo da parte del GPE rispetto all'elettrolita liquido.

### 3.2.4 Plating and stripping

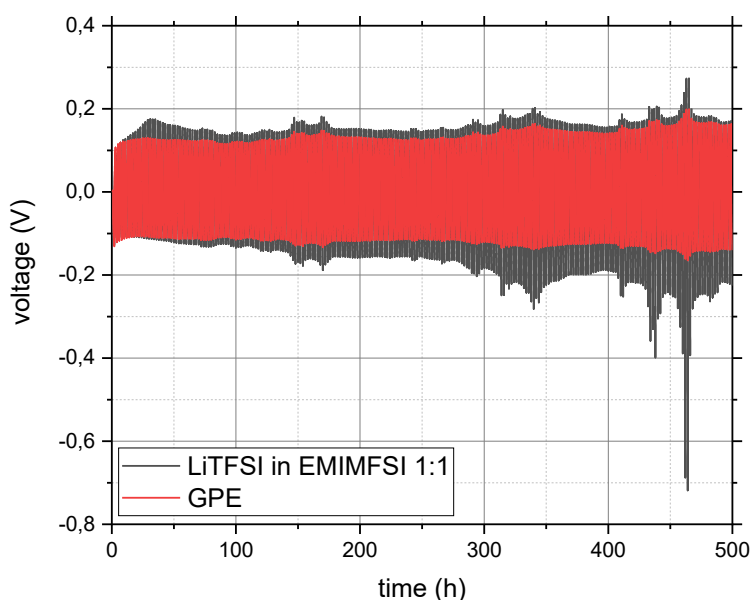


Figura 39 - confronto tra plating and stripping per l'elettrolita liquido e per il GPE.

La caratterizzazione “plating and stripping”, descritta in 2.4.3, è stata svolta secondo quanto descritto in 2.4.4. È stata eseguita sia per il GPE, sia per l'elettrolita liquido supportato dal separatore commerciale, in modo da potere avere un riferimento per comprendere al meglio i risultati.

Il tratto rosso della figura 39 mostra la variazione di potenziale nel tempo durante la prova di plating and stripping del GPE. All'aumentare del numero di cicli, il potenziale registrato rimane generalmente costante, con un valore massimo compreso tra 0,10 V e 0,15 V che si dimostra sempre minore di quello registrato per l'elettrolita liquido (tratto grigio scuro della figura 39). Quest'ultimo, inoltre, tende ad aumentare nel tempo e ha anche un andamento più irregolare rispetto al potenziale del GPE. Durante i primi cicli, il potenziale registrato per l'elettrolita

liquido è molto simile a quello relativo al gel; ma, aumentando nel tempo, già attorno al decimo ciclo lo supera. Inoltre, durante questa prova, si possono osservare in diverse occasioni picchi di potenziale; tra di essi sono notevoli quelli presenti tra il duecentesimo e il duecentocinquantesimo ciclo. Secondo quanto descritto in 2.4.3, si può concludere che il GPE tende ad avere una resistenza delle interfacce molto più stabile all'aumentare del numero di cicli di litiazione e delitiazione. In più, dal momento che la registrazione di picchi anomali di potenziale è dovuta alla formazione di dendriti, è possibile affermare che per la membrana costituita da gel le dendriti formatesi sono trascurabili. L'elettrolita liquido, al contrario, ha una formazione di dendriti molto evidente, inizialmente esse tendono a crescere per poi rompersi ed essere rapidamente completamente passivate dal SEI formando il così detto dead lithium che deponendosi all'interfaccia tra anodo ed elettrolita ne aumenta la resistività. Invece, altre dendriti continuano a crescere nel tempo, fino a creare dei micro corto-circuiti visibili sul grafico con la presenza di picchi di potenziale.

### 3.2.5 SEM

Infine, una membrana è stata prodotta in modo analogo a quelle utilizzate durante le caratterizzazioni elettrochimiche (2.2.2). La sua superficie e la sua sezione trasversale sono

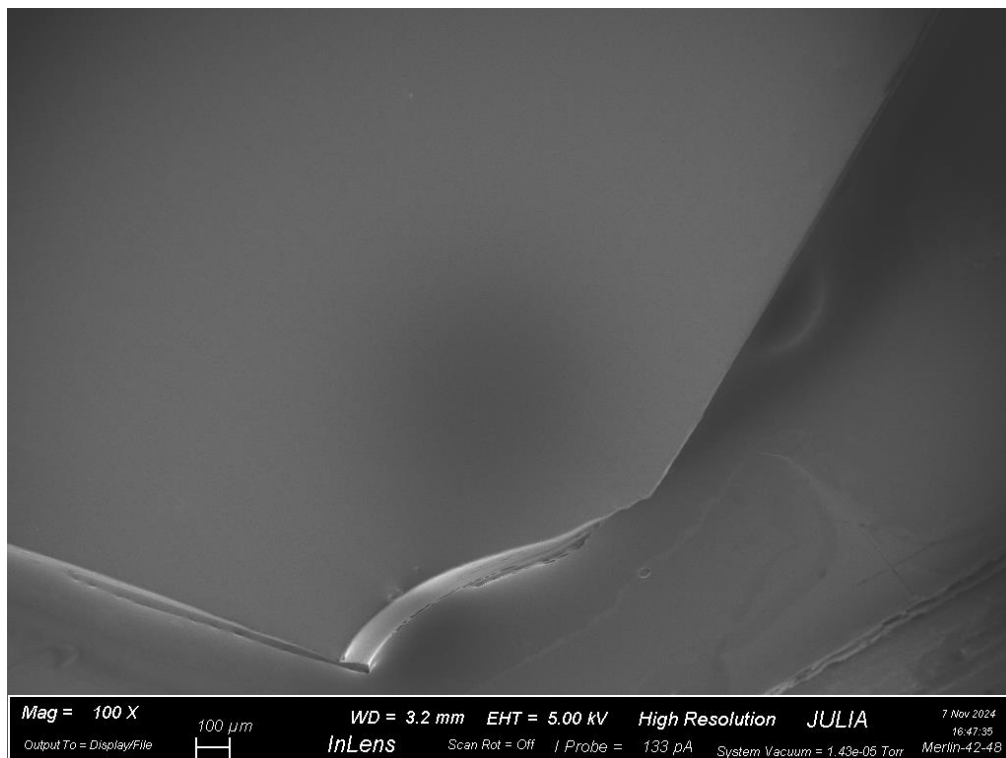


Figura 40 - Immagine FE-SEM della superficie del GPE

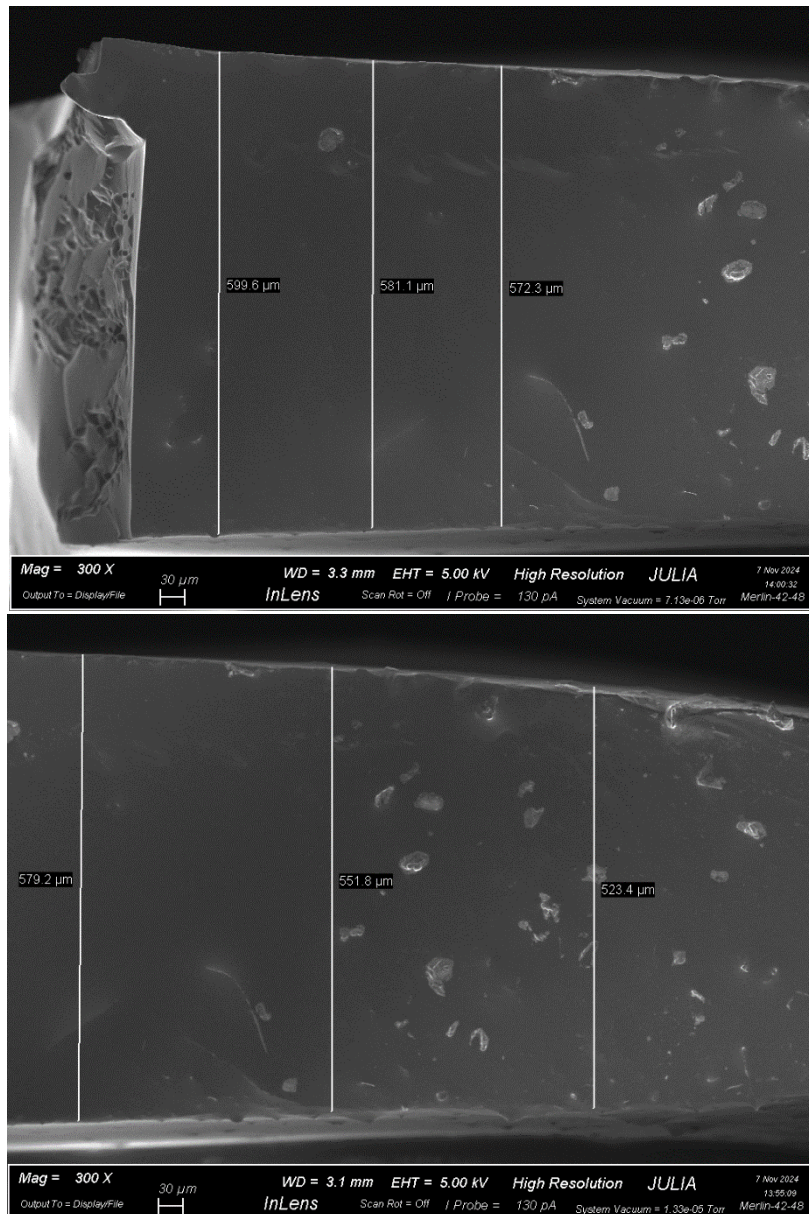


Figura 41 - Immagine FE-SEM della sezione trasversale del GPE.

state analizzate al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (elettroni secondari).

Nell'immagine 40 si osserva una superficie senza porosità o imperfezioni di alcun tipo. Questo suggerisce l'assenza di cluster di una delle due fasi presenti (matrice polimerica ed elettrolita liquido), dunque si può affermare che esse sono ben amalgamate.

La sezione trasversale della membrana (figura 41) si presenta anch'essa piuttosto regolare e i difetti presenti sono imputabili al procedimento impiegato per effettuarne il taglio. Presenta uno spessore di circa 600 μm nella parte centrale, che diminuisce a mano a mano che ci si avvicina ai lati. La differenza di spessore che c'è tra i vari punti della membrana, pari a circa 80 μm, è coerente con il metodo utilizzato per sua produzione, ovvero la deposizione sulla Petri,

mediante una micropipetta, di alcune centinaia di microlitri del composto liquido, per poi fare avvenire la reticolazione.

### 3.3 Caratterizzazione delle celle

#### 3.3.1 Ciclazione galvanostatica con LFP al catodo

Secondo quanto descritto in 2.3.3, un GPE, composto da una fase polimerica di BMA e PEGDA fotoreticolati e una fase liquida di LiTFSI in EMIMFSI 1:1, è stato utilizzato come elettrolita in una cella con LFP come materia attiva (2,87 mg) al catodo. Lo scopo, già anticipato in 2.3.3, è di verificarne il funzionamento effettivo come elettrolita.

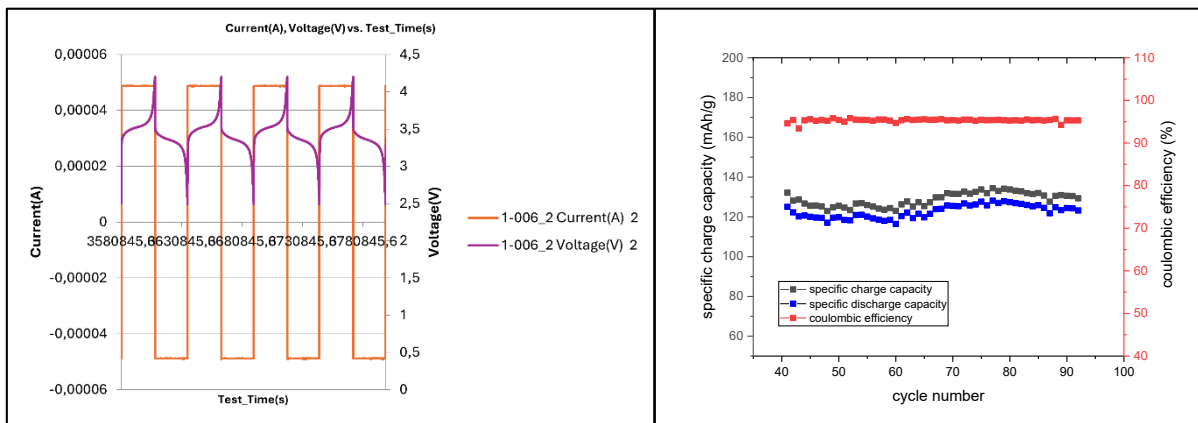


Figura 42 - lato sinistro: grafico corrente-potenziale vs tempo, quattro cicli; lato destro: capacità specifica di carica (scarica)-efficienza coulombica vs numero di cicli, dal quarantesimo al novantunesimo ciclo.

La figura 42 mostra i risultati ottenuti dalla ciclazione galvanostatica, ovvero l'andamento del profilo di potenziale nel tempo per una corrente  $C/10$  (figura 42.lato sinistro) e le capacità specifiche teoriche e l'efficienza coulombica al variare del numero di cicli (figura 42.lato destro). Nella figura 42.lato sinistro si osserva come, appena una fase di carica, in cui una corrente  $C/10$  viene imposta ai capi della cella, incomincia, il potenziale di cella passa da 2,5 V a 3,5 V; esso poi continua ad aumentare durante tutta la fase di carica, sino a raggiungere il valore di 4,2 V, a cui la carica è completata. A questo punto inizia una fase di scarica, dove la cella eroga una corrente  $C/10$ , e il potenziale passa da 4,2 V a 3,5 V. Questo poi decresce sino a 2,5 V, valore al quale un nuovo ciclo inizia. Considerando che nella fase di carica avviene l'ossidazione della materia attiva, mentre in quella di scarica essa si riduce, si può notare che i valori di potenziali rilevati in questa occasione sono compatibili con quelli di una CV caratteristica di una cella con LFP al catodo, un esempio di questa si può osservare in 1.1.2.

La ciclazione galvanica, inoltre, fornisce informazioni riguardanti le capacità in carica e in scarica della cella, ovvero la quantità di carica che la materia attiva riesce ad accumulare (durante la fase di carica) e quella che riesce a cedere (durante la fase di scarica). Questi valori sono stati normalizzati sulla massa attiva, ottenendo così delle capacità specifiche. La capacità specifica di carica assume valori che oscillano tra 135 mAh/g e 125 mAh/g, abbastanza vicino al valore teorico di 170 mAh/g (vedi 1.1.2), mentre quella di scarica ha un valore che è sempre circa il 95% (valore di efficienza coulombica) di quella di carica.

È quindi possibile affermare che la cella analizzata ha un funzionamento in linea con quanto atteso. I valori di potenziale sono stabili nel tempo e sono compatibili con quelli caratteristici della materia attiva selezionata, segno che non vi è un fenomeno di polarizzazione particolarmente accentuato. Inoltre, l'efficienza coulombica è estremamente stabile nel tempo e si attesta attorno al 95% per tutti i cicli presi in analisi.

### 3.3.2 Celle con LMNO al catodo

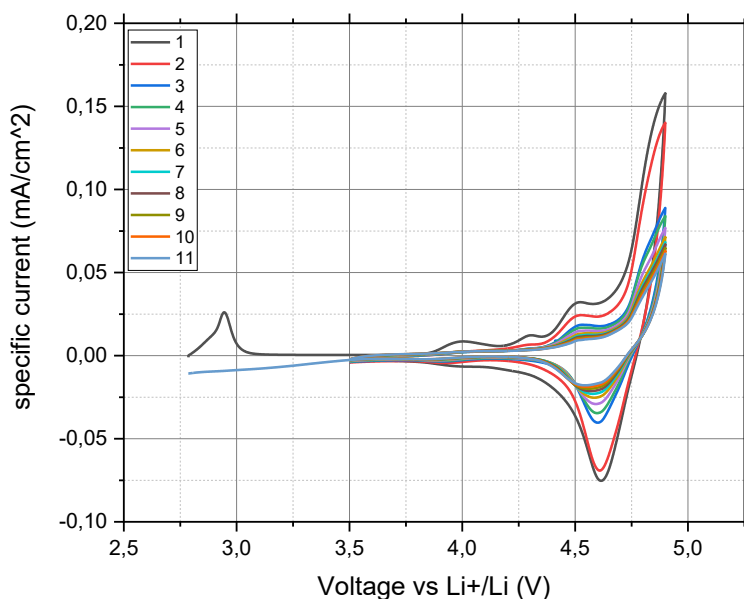


Figura 43 - CV per cella Li|GPE|LMNO.

In figura 43 è mostrato il grafico che rappresenta la CV di una cella con LMNO al catodo e un GPE come elettrolita. La prova è stata effettuata secondo quanto descritto in 2.5. Analizzando il ramo anodico del primo ciclo, partendo da 3,5 V, si osserva il primo picco, caratteristico del manganese, con un massimo a 4 V. Proseguendo, è poi presente un picco che inizia a 4,3 V e ha il suo massimo a 4,5 V. Infine vi è il picco relativo all'ossidazione del nichel, che inizia a 4,7 V e arriva sino a 4,9 V, tensione massima impostata per la prova. Nel ramo catodico si possono poi osservare i picchi relativi alla riduzione del nichel (tra 4,75 V e 4,25 V) e del manganese (circa 4 V). Nei cicli successivi, il picco associato al manganese scompare del tutto, mentre gli altri tendono ad appiattirsi. Il risultato è una diminuzione generale, che procede per ogni ciclo, dell'area sottesa dalle curve relative ai rami anodico e catodico, e quindi della capacità della cella.

Nella figura 44.a il primo ciclo della cella la cui CV è mostrata in figura 43 è messo a paragone con il primo ciclo di una cella con il solo elettrolita liquido LiTFSI in EMIMFSI 1:1, la cui CV era stata illustrata in 3.1.1, dalla figura 2.b. Già dal primo ciclo è evidente che la cella con il GPE, oltre ad avere reazioni di ossidazione e di riduzione del manganese meno intense rispetto a quelle della cella con l'elettrolita liquido, presenta anche un picco aggiuntivo nel ramo

anodico, la cui corrente massima è circa  $0,03 \text{ mA/cm}^2$  a  $4,5 \text{ V}$ . La reazione associata a questo passaggio di corrente non riguarda la materia attiva, si tratta cioè di una reazione parassita che sembra, peraltro, irreversibile, dal momento che la CV non segnala una reazione di riduzione corrispondente. Osservando la figura 44.b, in cui è messo a paragone il terzo ciclo della cella con GPE e quello della cella con elettrolita liquido, è evidente come il picco aggiuntivo nella CV del GPE sia diminuito in intensità, come anche quello relativo all'ossidazione del nichel. Quest'ultimo è anche leggermente spostato verso un potenziale più elevato e la sua curva ha

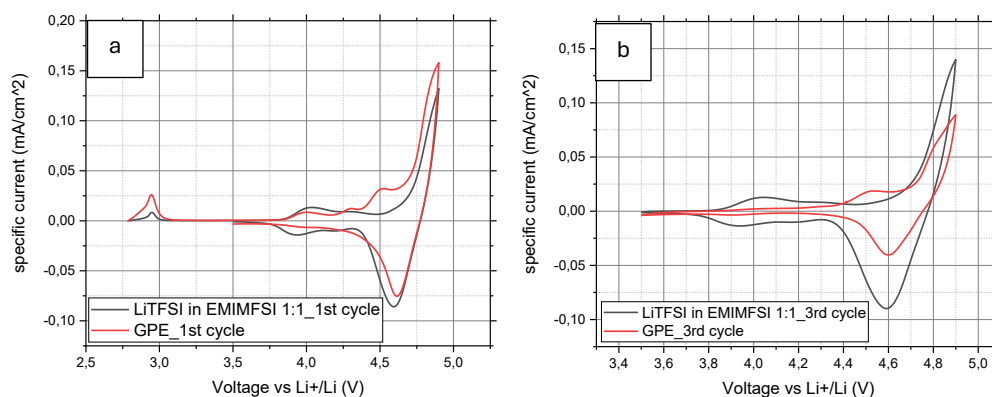


Figura 44 - a ) confronto tra il ciclo n. 1 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE; b ) confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE

una pendenza minore rispetto a quella della cella con elettrolita liquido; è pertanto possibile affermare che la cella con elettrolita gel subisce una polarizzazione ulteriore rispetto a quella che già subisce il solo elettrolita liquido (descritto in 3.1.1), possibilmente dovuta a una degradazione progressiva (di tipo ossidativo) della matrice polimerica.



Con il GPE è stata effettuata un'ulteriore CV contro il collettore di corrente catodico (Al-coated) tra 3 V e 5 V, il cui risultato è presentato in figura 45.

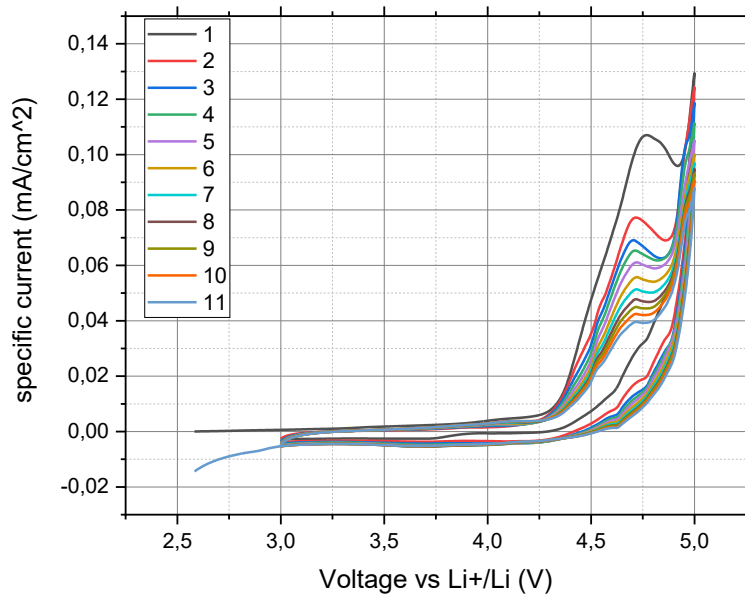


Figura 46 - CV contro collettore di corrente catodico in Al-coated con GPE

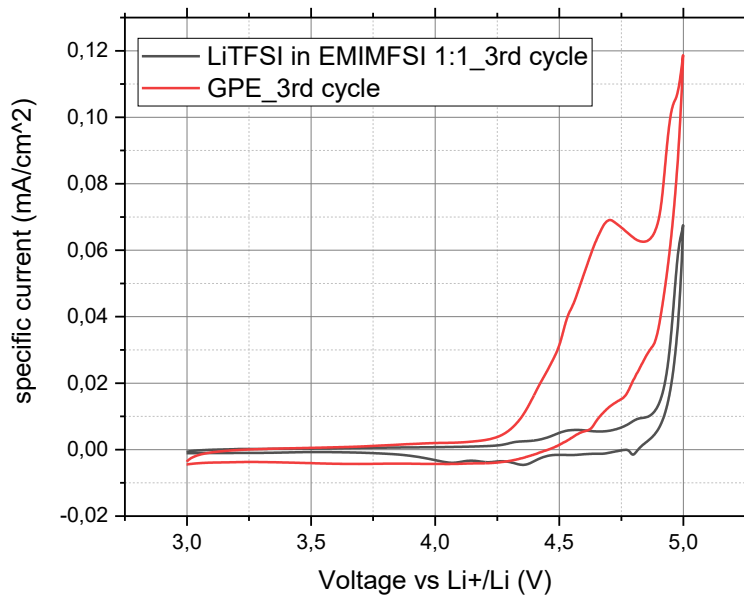


Figura 46 - confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE

Ciò che si nota è, nel ramo anodico, l'inizio del passaggio di corrente a circa 4,3 V. Per il primo ciclo, vi è un primo massimo di corrente, dal valore di 0,11 mA/cm<sup>2</sup> a 4,75 V e un secondo a 5 V di 0,13 V. Aumentando il numero di cicli, le correnti massime registrate diminuiscono, così come anche la pendenza della curva. Nel ramo anodico invece non è visibile un passaggio di



corrente. Alla luce di queste considerazioni, si può affermare che la reazione di ossidazione che avviene non è reversibile e che la quantità di materia che reagisce diminuisce nel tempo.

Nel grafico in figura 46 il terzo ciclo della CV contro collettore di corrente (Al-coated) per l'elettrolita liquido di riferimento e quello per il GPE sono messi a confronto. Occorre evidenziare che il GPE, oltre a mostrare una maggiore densità di corrente sviluppata a 5 V (0,12 mA/cm<sup>2</sup> contro 0,07 mA/cm<sup>2</sup> dell'elettrolita liquido), manifesta anche un passaggio di corrente non trascurabile, che inizia a circa 4,3 V e ha il suo massimo a circa 4,6 V (0,07 mA/cm<sup>2</sup>), assente nel caso dell'elettrolita liquido. Questo conferma che il fenomeno non è dovuto all'interazione del sale e del liquido ionico con il collettore di corrente, quanto piuttosto a quella della matrice polimerica del gel. Esso è presente sia per celle con materia attiva sia con il solo collettore di corrente, ma non nella prova di LSV, durante la quale, anche per il GPE, il picco non è apparso. Per cui, oltre che all'alto potenziale, questa reazione è probabilmente anche dovuta al contatto con il materiale attivo.

### 3.3.3 Voltammetrie cicliche con catodo LMFP

Considerando le criticità relative al comportamento del GPE se sottoposto a un potenziale superiore a 4,3 V, si è deciso di usare il GPE preparato secondo quanto descritto in 2.2.2 con la materia attiva LMFP, il cui elemento che lavora a potenziale più elevato, ovvero il manganese, ha un potenziale di ossidazione inferiore a 4,3 V (come mostrato in 1.1.2). La CV ricavata, effettuata in una finestra di potenziale compresa tra 2,5 V e 4,3 V, è riportata in figura 47.

Per questa cella la perdita di densità di corrente all'aumento del numero di cicli è trascurabile, così come anche la variazione dei potenziali caratteristici delle reazioni di ossidazione e di riduzione. Considerando il ramo anodico, a circa 3,4 V inizia l'ossidazione del ferro, che

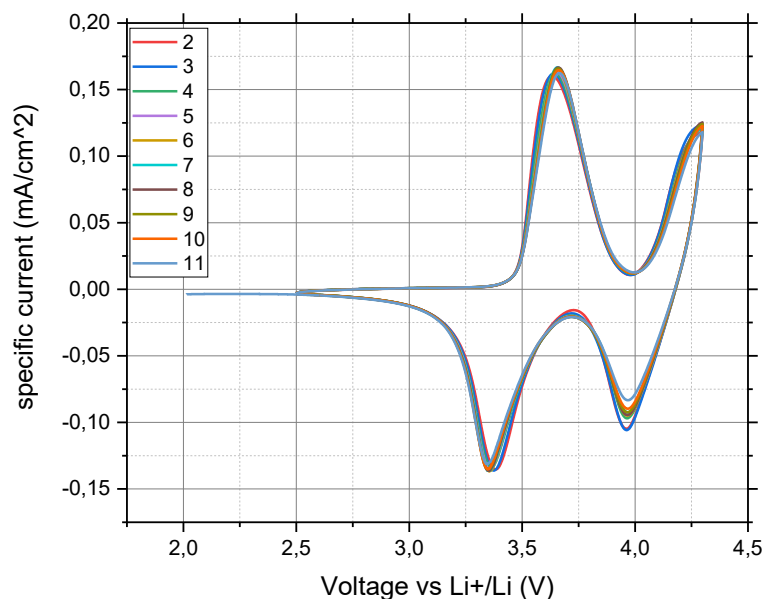


Figura 47 - CV per cella Li|GPE|LMFP.

raggiunge una corrente massima di  $0,16 \text{ mA/cm}^2$  a  $3,7 \text{ V}$ , mentre a  $4 \text{ V}$  avviene l'ossidazione del manganese, che in questa prova raggiunge il massimo di corrente ( $0,12 \text{ mA/cm}^2$ ) a  $4,3 \text{ V}$ , potenziale massimo impostato. Nel ramo catodico, a  $4,2 \text{ V}$  inizia la riduzione del manganese e a  $3,7 \text{ V}$  quella del ferro, raggiungendo rispettivamente le correnti massime di  $0,09 \text{ mA/cm}^2$  ( $3,9 \text{ V}$ ) e  $0,14 \text{ mA/cm}^2$  ( $3,35 \text{ V}$ ).

È stata anche assemblata una cella con il medesimo materiale attivo al catodo e come elettrolita la soluzione LiTFSI in EMIMFSI 1:1. Il grafico relativo alla sua CV è riportato in figura 48. In questo caso, al variare del numero di cicli, i potenziali caratteristici rimangono pressoché invariati, mentre le correnti, soprattutto durante le reazioni di riduzione, diminuiscono. Le reazioni di ossidazione iniziano a  $3,5 \text{ V}$  per il ferro e a  $4 \text{ V}$  per il manganese, mentre hanno il loro massimo a  $3,65 \text{ V}$  e circa  $4,2 \text{ V}$ . Per quanto riguarda la riduzione, questa inizia a  $4,1 \text{ V}$  per il manganese e a  $3,6 \text{ V}$  per il ferro, mentre le correnti massime registrate sono rispettivamente a  $3,9 \text{ V}$  e  $3,4 \text{ V}$ . Il ferro esprime una corrente di ossidazione massima compresa tra  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  e  $0,25 \text{ mA/cm}^2$ , mentre quella relativa alla riduzione è compresa tra  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  e  $0,15 \text{ mA/cm}^2$ . Inoltre, i cicli tendono ad appiattirsi.

Le curve ottenute per il GPE e per l'elettrolita liquido sono state messe a confronto mediante un grafico che rappresenta il terzo ciclo di ciascuna delle prove descritte (figura 49). Si riscontra che per il GPE le correnti massime sono sempre inferiori rispetto alla cella che contiene

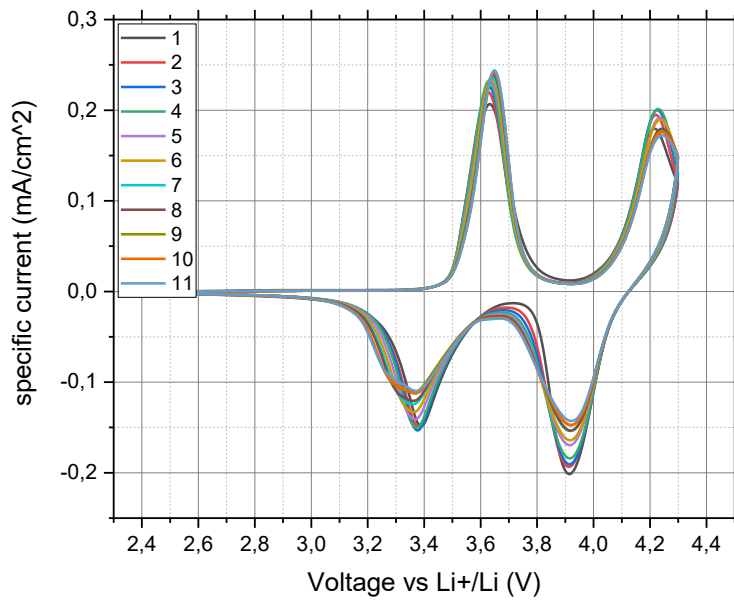


Figura 48 - CV per cella Li|LiTFSI in EMIMFSI 1:1|LMFP.

l'elettrolita liquido. Un altro fenomeno, osservabile anche sul nichel nel caso di celle con LMNO al catodo, è il più elevato potenziale a cui inizia la reazione di ossidazione del manganese nel

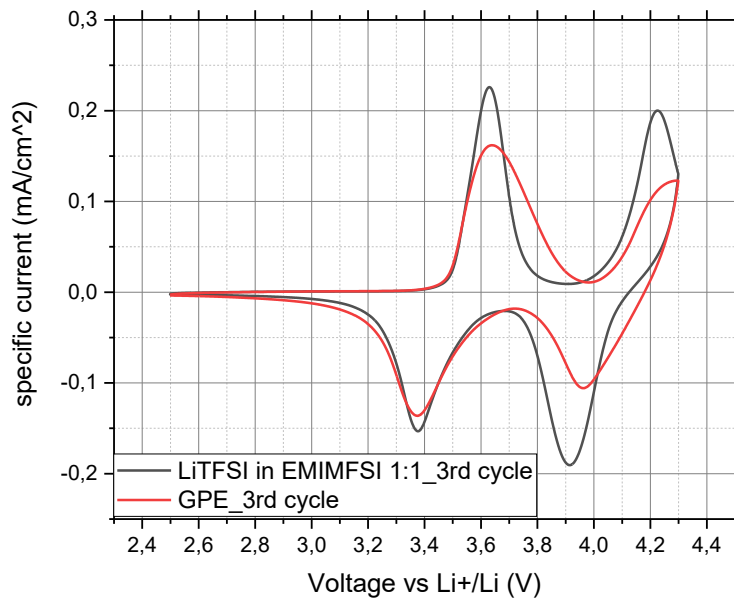


Figura 49 - confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE.

ramo anodico, unito ad un altrettanto più elevato potenziale per quanto riguarda la corrente massima. Questo suggerisce una più elevata polarizzazione per quanto riguarda la cella con GPE rispetto a quella con l'elettrolita liquido, riconducibile alla minore conducibilità ionica del GPE.

### 3.3.4 Ciclazioni galvanostatiche con catodo LMFP

Una cella con LMFP al catodo, con materia attiva pari a 2,32 mg, è stata fatta ciclare con una corrente  $C/10^8$  per 50 cicli. Le capacità specifiche di carica e scarica, insieme all'efficienza coulombica, sono riassunte nel grafico in figura 50.

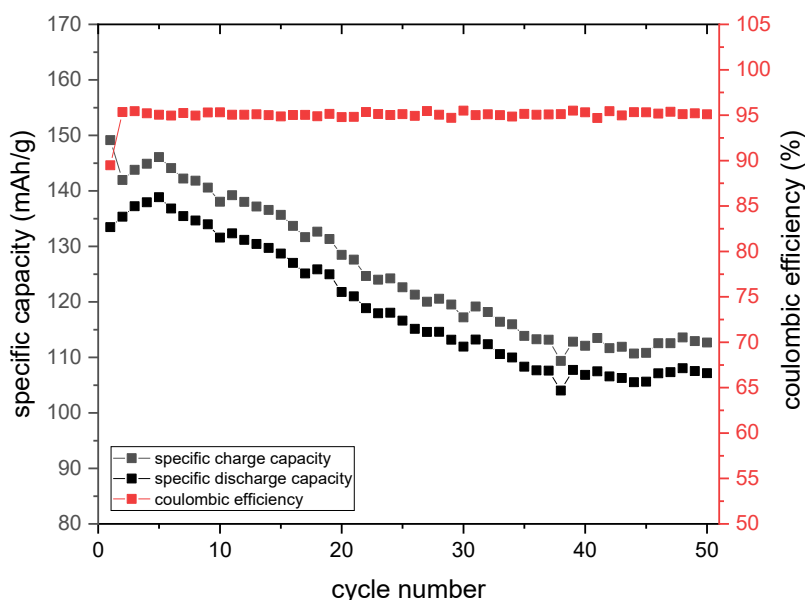


Figura 50 - capacità specifica di carica(e scarica)-efficienza coulombica vs numero di cicli

Nei primi cicli (fino al numero 5), le capacità specifiche di carica sono comprese tra circa 141 mAh/cm<sup>2</sup> e 146 mAh/cm<sup>2</sup>, mentre quelle di scarica si attestano tra 135 mAh/cm<sup>2</sup> e 138 mAh/cm<sup>2</sup>. Si tratta di valori molto vicini alla capacità specifica teorica della materia attiva. A partire dal ciclo numero 6, che mostra delle capacità specifiche di 144 mAh/cm<sup>2</sup> per la carica e 136 mAh/cm<sup>2</sup> per la scarica, questi valori iniziano a diminuire (secondo una tendenza lineare) ad ogni ciclo, sino ad arrivare a 113 mAh/g (carica) e 108 mAh/g (scarica) al trentacinquesimo. Da questo ciclo in poi, fino al termine della prova, le capacità specifiche misurate mantengono un valore costante attorno a 112 mAh/g per la carica e 107 mAh/g per la scarica. Per quanto riguarda l'efficienza coulombica, questa subisce variazioni trascurabili per tutta la durata della prova; è dunque possibile affermare che essa ha un valore di circa 95%.

Una prova analoga è stata effettuata su una cella con una membrana commerciale in fibra di vetro imbevuta dell'elettrolita liquido LiTFSI in EMIMFSI 1:1, la cui materia attiva al catodo aveva il peso di 3,7 mg. I risultati ad essa relativi sono mostrati in figura 51. Confrontando questi risultati con quelli riassunti in figura 50, si può osservare come, oltre ad un'efficienza coulombica più elevata (circa 97,5% contro il 95% espresso dalla cella con GPE), i valori di capacità specifica di carica e scarica seguono un andamento molto più costante all'aumentare del numero di cicli. È tuttavia importante riconoscere che i risultati ottenuti in questo caso

<sup>8</sup> La corrente è stata calcolata a partire dalla capacità specifica teorica dell'LMFP 160 mAh/cm<sup>2</sup>.

(figura 51), anche per quanto riguarda i primi cicli, hanno valori molto più bassi rispetto a quelli ottenuti nel caso di una cella con GPE: nei primi cicli la capacità specifica di carica è di circa 110 mAh/g e quella in scarica di 107 mAh/g, mentre i valori più bassi registrati sono rispettivamente 100 mAh/g (carica) e 98 mAh/g (scarica). È quindi evidente come gli ultimi cicli

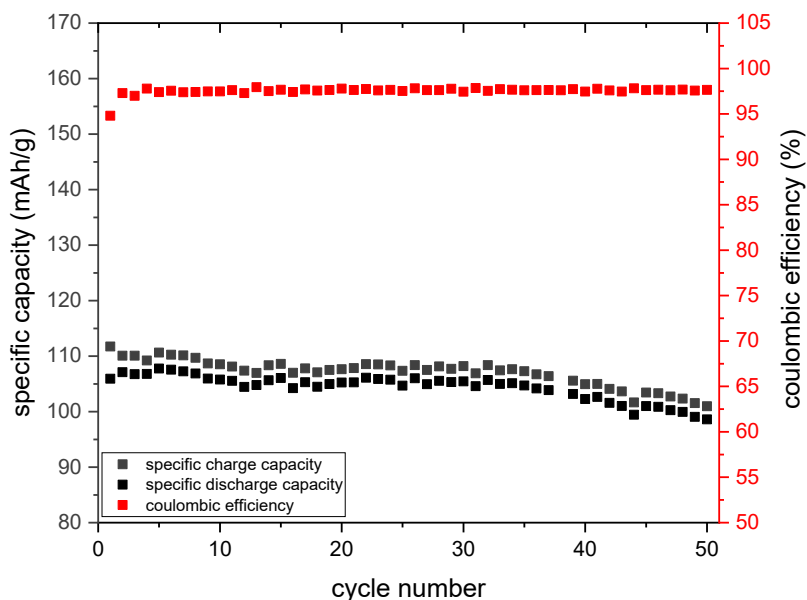


Figura 51 - capacità specifica di carica(e scarica)-efficienza coulombica vs numero di cicli.

della cella con elettrolita liquido abbiano valori di capacità specifiche inferiori a quelli rilevati per la cella con GPE.

Con lo scopo di comprendere al meglio i fenomeni che causano la perdita di capacità della cella con GPE, nel grafico in figura 52 è stato mostrato l'andamento del potenziale in funzione del tempo per i cicli 5, 20 e 45. Ciò che si nota, all'aumentare dei cicli, è un innalzamento del plateau di potenziale relativo all'ossidazione del manganese che avviene in fase di carica, dunque un fenomeno di polarizzazione. Questo evento si ripercuote sul tempo necessario al raggiungimento del potenziale di 4,3 V (diminuisce all'aumentare del numero di cicli). Ciò si traduce in una minore quantità di manganese ossidato e, di conseguenza, anche di manganese ridotto. La diretta conseguenza è la graduale scomparsa del plateau di riduzione del manganese in scarica, osservabile sul grafico in figura 52, e quindi, infine, della capacità associata a questo particolare processo redox.

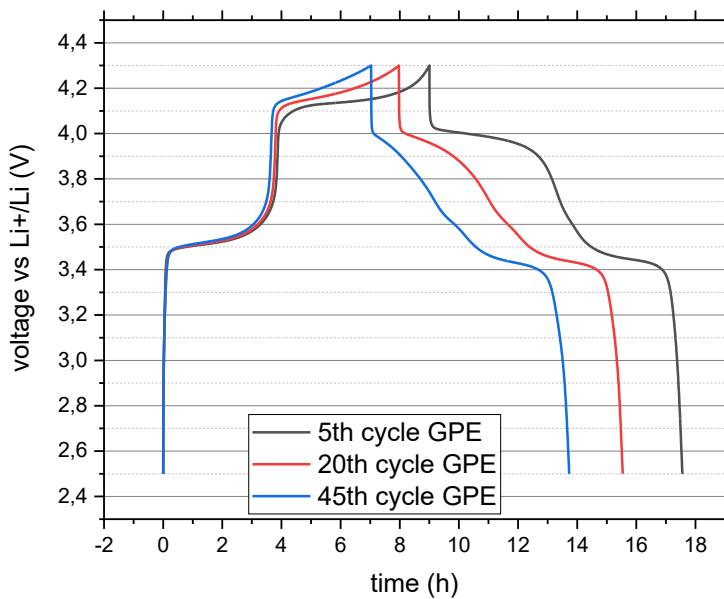


Figura 53 - grafico potenziale vs tempo per i cicli 5, 20 e 45 della cella con GPE.

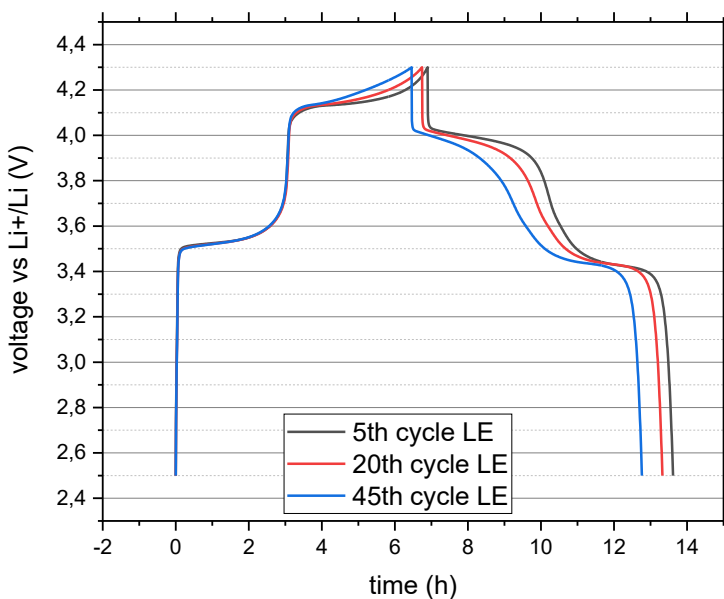


Figura 53 - grafico potenziale vs tempo per i cicli 5, 20 e 45 della cella con elettrolita liquido (LE).

In figura 53 è presente un grafico analogo a quello in figura 52, ma relativo alla cella con elettrolita liquido. In questo caso il fenomeno di polarizzazione è più contenuto: lo spostamento del plateau di potenziale relativo all'ossidazione del manganese è meno accentuato, così come anche l'accorciamento dei tempi necessari per carica e scarica e la diminuzione del plateau di riduzione del manganese in scarica. Osservando i tempi necessari a completare un ciclo, si nota come la cella con elettrolita liquido impieghi meno tempo rispetto a quella col GPE sia per caricarsi fino a 4,3 V, sia per scaricarsi fino a 2,5 V. In

particolare, il quinto ciclo di carica e scarica della cella con elettrolita liquido ha la medesima durata del quarantacinquesimo ciclo della cella con GPE (circa 14 ore). Questo particolare è

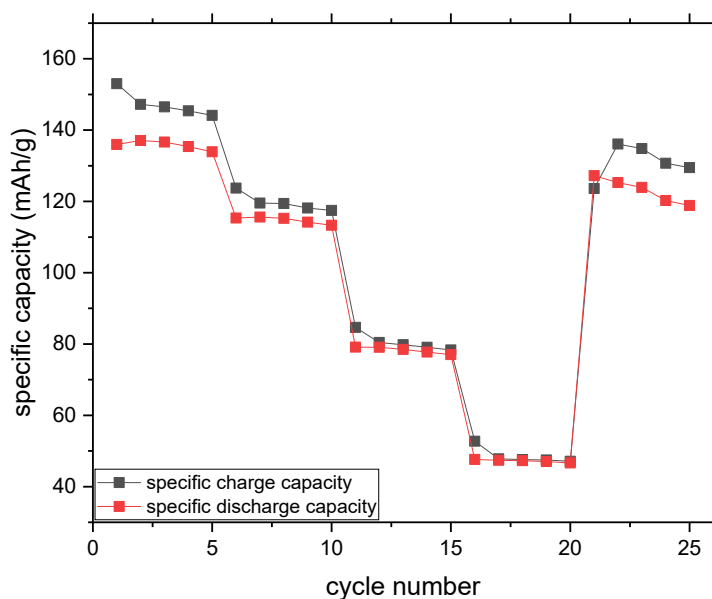


Figura 54 - Grafico relativo alla prova di rate capability per cella con GPE. Correnti utilizzate: C/10, C/5, C/2, 1C, C/10.

coerente con l'andamento delle capacità specifiche<sup>9</sup>, sia in carica che in scarica, delle due celle analizzate.

Sulla cella con GPE è stata infine eseguita una prova di rate capability, il cui scopo è quello di determinare come varia la capacità in funzione della corrente utilizzata (figura 54). Il catodo utilizzato aveva una massa attiva pari a 2,88 mg. Alla corrente C/10, si ha una capacità specifica in carica di circa 146 mAh/g e una di scarica di 136 mAh/g. Aumentando la corrente, le capacità specifiche misurate diminuiscono: a C/5 si hanno i valori di 119 mAh/g (carica) e 115 mAh/g (scarica), a C/2 di 80 mAh/g e 79 mAh/g e a 1C di 47 mAh/g (sia per la carica che per la scarica). Sono poi stati effettuati altri cinque cicli a C/10, che hanno dato come risultato una capacità specifica in carica di 130 mAh/g e di 120 mAh/g in scarica.

A tal proposito, i cicli numero tre per C/10, C/5, C/2 e 1C sono stati rappresentati nel grafico in figura 55.a, con lo scopo di analizzarne i cambiamenti in termini di tempo impiegato per compiere un ciclo e di potenziali caratteristici delle reazioni di ossidazione e di riduzione. Per incominciare, all'aumentare dell'intensità di corrente applicata, il tempo necessario per svolgere un ciclo si discosta sempre di più da quello che sarebbe necessario per ottenere il valore di capacità specifica teorica (sia in carica che in scarica). A C/10 il ciclo viene completato in circa 18 ore, ovvero il 90% rispetto alle 20 ore necessarie se la capacità specifica della cella coincidesse con quella teorica dell'LMFP, a C/5 in circa 7 ore (70% rispetto a quanto

<sup>9</sup> La capacità specifica è il prodotto della corrente specifica (in questo caso 16 mA/g) per le ore impiegate per la carica (o la scarica, nel caso della capacità specifica in scarica)

teorizzato), a C/2 in circa 2 ore (50% rispetto a quanto teorizzato) e a 1C il ciclo di carica e scarica viene completato in 36 minuti, il 30% delle 2 ore necessarie nella teoria. Il comportamento appena descritto è in accordo con le capacità specifiche illustrate nella figura 54 e può dipendere proprio dalla variazione dei potenziali caratteristici in funzione dell'intensità di corrente impostata sulla cella. In particolare, all'aumento di corrente applicata, aumenta il potenziale a cui l'ossidazione del manganese ha inizio; ciò fa sì che, quando si raggiunge il potenziale di 4,3 V, non tutto il manganese presente sia stato ossidato. È possibile, a questo punto, affermare che per una cella con GPE, all'aumentare dell'intensità di corrente applicata, aumenta anche la sua polarizzazione. Essa è evidente in particolare modo per le ciclazioni a 1C (figura 55.b): in questo caso, l'ossidazione del manganese inizia proprio a

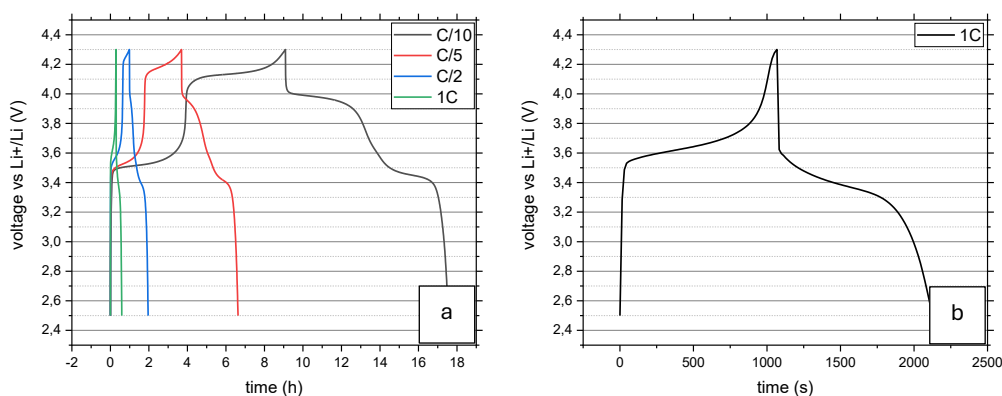


Figura 55 - a) grafico potenziale vs tempo per il ciclo 3 con correnti C/10, C/5, C/2 e 1C; b) grafico potenziale vs tempo per il ciclo 3 con corrente 1C.

4,3 V, potenziale a cui si cessa di fornire corrente alla cella e si inizia a fargliela erogare. Il risultato è che, essendo la quantità di manganese ossidato pressoché nulla, l'unico elemento della materia attiva che subisce ossidazioni e riduzioni è il ferro, quindi il comportamento che essa ha è analogo a quello dell'LFP.

La cella è comunque in grado di recuperare, almeno parzialmente, dalla polarizzazione imposta dall'aumento di intensità di corrente, dimostrando che tale polarizzazione non è causata da un fenomeno irreversibile di tipo degradativo.

In figura 56 sono stati posti a confronto i grafici relativi al terzo ciclo a corrente C/10, sia quello relativo alla prima volta in cui si è applicata tale corrente, sia quello relativo all'applicazione di C/10 dopo avere effettuato il test del rate capability. Una polarizzazione residua è ancora presente, infatti l'ossidazione del manganese avviene a un potenziale lievemente più elevato rispetto a quello riscontrato prima delle ciclazioni a corrente crescente, ma è comunque più ridotto rispetto a quello ottenuto per C/5.



Occorre infine aggiungere che il fenomeno della polarizzazione della cella, che ha un grande impatto sul potenziale di ossidazione del manganese e, di conseguenza, sulla quantità di manganese che reagisce, non sembra coinvolgere in alcun modo il ferro. Esso infatti, in tutti i cicli considerati (figura 52, figura 53, figura 55 e figura 56), inizia ad ossidarsi a 3,5 V, e la termina tra i 3,6 V e i 3,8 V.

### 3.3.5 Criticità del GPE

Analizzando il comportamento della membrana gel come elettrolita per celle con al catodo diversi materiali (LMNO, LMFP), è divenuto evidente che questa ha due principali criticità: la polarizzazione della cella e le reazioni che avvengono al di sopra dei 4,3 V.

Sia dalle prove di voltammetria ciclica (LMNO o LMFP al catodo), sia dalle ciclazioni galvanostatiche (LMFP al catodo) si è potuto osservare come le celle con il GPE tendano a polarizzarsi molto di più rispetto a quanto osservato per l'elettrolita liquido LiTFSI in EMIMFSI 1:1. Questo fenomeno, già parzialmente descritto in 3.3.2 come dovuto al gradiente di

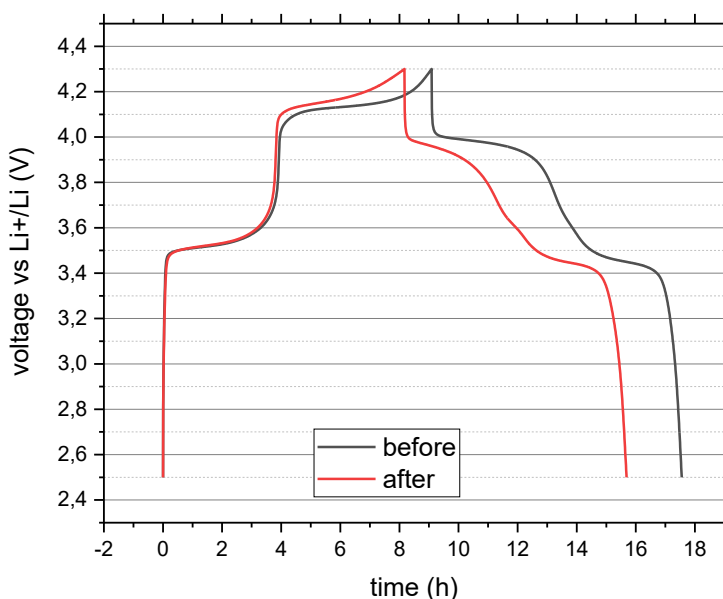


Figura 56 - grafico potenziale vs tempo per il ciclo 3 con corrente C/10 prima (nero) e dopo (rosso) la prova di rate capability.

concentrazione di ioni  $\text{Li}^+$  che si forma all'interno dell'elettrolita, può anche essere dovuto alla resistenza al trasporto di ioni all'interno della membrana, che aumenta con l'aumento di corrente (polarizzazione ohmica), o alle cinetiche di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo-elettrolita, che sono tanto più rallentate quanto più la resistenza dell'interfaccia al trasferimento di carica è elevato (polarizzazione elettrochimica) [74]. La polarizzazione della cella dipende dunque da caratteristiche quali la conducibilità della membrana, così come dalla sua resistenza al trasferimento di carica. In 3.2 è emerso come il GPE abbia una conducibilità inferiore, nonché resistenze caratteristiche superiori, rispetto all'elettrolita liquido usato come riferimento. È dunque possibile affermare che la polarizzazione osservata

per le celle con il GPE è un fenomeno in linea con i risultati ottenuti durante la caratterizzazione dello stesso.

Un'altra criticità riscontrata durante l'analisi del GPE come elettrolita all'interno di una cella è la reazione che si verifica tra 4,3 V e 4,7 V, osservabile in particolar modo nella figura 43, relativa alla CV di una cella con LMNO al catodo, e nella figura 45 (CV contro collettore di corrente in Al-coated). Come già anticipato in 3.3.2, la degradazione del polimero può essere dovuta alla sua interazione con la materia presente sul collettore di corrente. In particolare, il semplice collettore di corrente in alluminio è ricoperto da uno strato carbonioso; il carbonio, sottoforma di carbon black, è anche presente nella miscela di polveri (contenente anche la materia attiva) che sono state depositate sul collettore di corrente. È quindi plausibile che il carbonio, che in ogni caso è a contatto con il GPE, catalizzi una reazione di degradazione del polimero che altrimenti non avviene (come mostrato dalla prova di LSV, i cui risultati sono illustrati in 3.2.1).

Nel caso si faccia lavorare questo GPE con materia attiva, se questa contiene manganese, anche quest'elemento potrebbe prendere parte alla reazione del polimero. In figura 57 viene

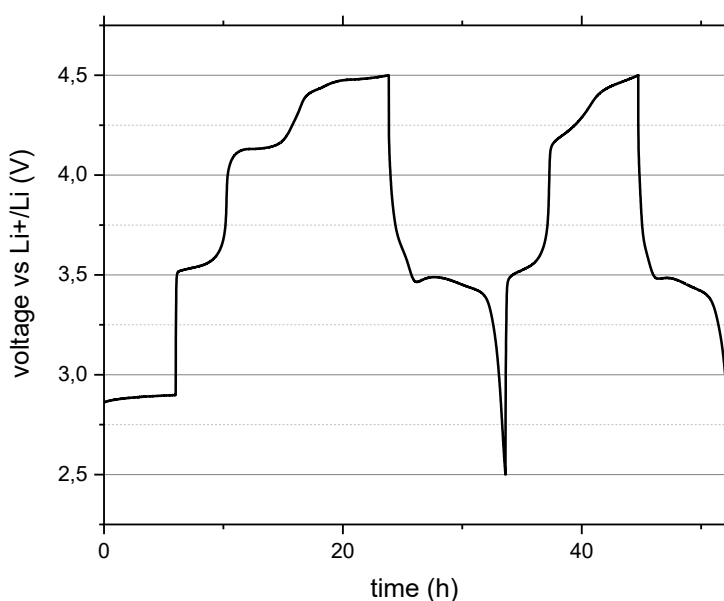


Figura 57 - grafico potenziale vs tempo per i primi due cicli di una cella Li|GPE|LMFP. Ciclazione tra 2,5 V e 4,5 V.

mostrato il grafico relativo ai primi due cicli di una ciclazione galvanostatica di una cella con LMFP al catodo e con GPE come elettrodo. Essa è stata effettuata a C/10 (con una quantità di materia attiva pari a 2,72 mg), ma il potenziale massimo impostato era pari a 4,5 V, non 4,3 V, come invece è avvenuto per le prove presentate in 3.3.3 e 3.3.4.

Accade che, dopo un periodo di rest di 6 ore, la prova inizia: il potenziale della cella passa da 2,8 V a 3,5 V, a cui avviene l'ossidazione del ferro. A circa 4,1 V compare il plateau associato all'ossidazione del manganese. A 4,4 V compare un altro plateau, che però non può essere associato all'ossidazione di nessuno degli elementi presenti nella materia attiva. Durante la

fase di scarica non viene rilevato nessun plateau relativo alla riduzione del manganese, ma solo quello del ferro, a 3,5 V. Durante il secondo ciclo avvengono reazioni analoghe a quelle descritte nel primo ciclo, ma nella fase di carica hanno una durata inferiore. Si può quindi supporre che durante il primo ciclo si ossidi buona parte del manganese e che questo reagisca con il polimero quando questo inizia la degradazione ad opera del carbonio; la conseguenza è l'assenza di manganese che possa ridursi durante la fase di scarica. Il manganese residuo (non ossidato nel primo ciclo) viene consumato nei cicli successivi. Questa ipotesi spiegherebbe inoltre la scomparsa dei picchi associati al manganese nella CV della cella Li|GPE|LMNO (figura 43).



## Conclusione

Con l'obiettivo di ottenere una cella che avesse il litio metallico all'anodo e un materiale in grado di lavorare ad elevati potenziali al catodo, è stato prodotto un elettrolita gel polimerico (GPE). La fase polimerica è composta all'80% (%wt) da butilmetacrilato (BMA) e al 20% (%wt) da polietilenglicole diacrilato (PEGDA), fotoreticolati assieme; la fase liquida invece da un elettrolita liquido composto da sale disciolto in liquido ionico. Per la scelta di questo componente sono state fatte delle prove preliminari, consistenti in voltammetrie cicliche (CV) contro LMNO di soluzioni con diversa composizione, sia in termini di tipologia di soluto e solvente, sia in termini di loro quantità. La scelta è ricaduta su LiTFSI disciolto nel liquido ionico EMIMFSI in rapporto 1:1 (molare). Il GPE è costituito dal 20% (%wt) di fase polimerica e dall'80% (%wt) di fase liquida. La membrana così ottenuta è stata poi caratterizzata elettrochimicamente in modo da ottenerne la finestra di stabilità interfacciale (ESW), la conducibilità, la stabilità interfacciale e valutarne la capacità di soppressione delle dendriti di litio.

Il GPE è poi stato utilizzato all'interno di celle che al catodo avevano o LMNO o LMFP. Per l'LMFP sono state effettuate sia voltammetrie cicliche (CV) sia ciclazioni galvanostatiche, mentre per l'LMNO le ciclazioni galvanostatiche non sono state svolte per via degli scarsi risultati dati dalla CV. Da queste prove è emerso che le celle con il GPE preso in analisi hanno una tendenza a polarizzarsi maggiore rispetto a quella di celle con separatore commerciale in fibra di vetro imbevuto di elettrolita liquido LiTFSI in EMIMFSI 1:1. Essa inoltre si fa più evidente all'aumento del numero di cicli e all'aumento della corrente applicata alla cella. Nonostante questo, la cella contenente GPE con LMFP al catodo è riuscita ad affrontare 50 cicli avendo, negli ultimi, una capacità specifica di carica di circa 110 mAh/g (quella teorica è 160 mAh/g) e mantenendo, per tutti i cicli, un'efficienza coulombica del 95%.

La principale criticità di questo elettrolita è però legata alla degradazione a cui va incontro al di sopra di un potenziale di 4,3 V, nonostante secondo la prova di linear sweep voltammetry (LSV) la sua ESW fosse di 4,9 V. In base alle prove sostenute, si è ipotizzato che il carbonio, presente sia nel rivestimento del collettore di corrente sia nella miscela di polveri contenente la materia attiva depositata su di esso, a 4,3 V favorisse la degradazione del polimero. In più, quando presente, anche il manganese nel suo stato ossidato sembra partecipare a questa reazione.

In conclusione, utilizzare GPE a base di liquidi ionici contro catodi che lavorano ad elevato potenziale presenta vantaggi, in primo luogo in termini di sicurezza, in secondo luogo in quanto permette di ottenere capacità iniziali superiori rispetto allo stesso liquido ionico su separatore commerciale. Tuttavia, tali GPE vanno ulteriormente ottimizzati in modo da inibire la reazione di degradazione del polimero a contatto con il catodo. Vanno inoltre condotti studi più approfonditi per migliorare la loro conducibilità, e valutare il coefficiente di trasferimento del litio, con lo scopo di ridurre l'effetto della polarizzazione e della conseguente perdita di capacità.



## Indice delle figure

Figura 1 - struttura cristallina di $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> ; sito A=Li, sito M=Co, Ni, sito N=O [9].	8
Figura 3 - Struttura cristallina del LiFePO <sub>4</sub> . Siti verdi=Li, siti rossi=O, siti blu=P, siti beige=Fe. [17].	10
Figura 2 - voltammetria ciclica caratteristica di una cella con catodo di LFP. Viene illustrata la variazione di corrente in funzione del potenziale applicato. [15]	10
Figura 4 - voltammetria ciclica caratteristica di LMFP. Ciascuna misurazione è stata effettuata ad un diverso rate di potenziale. [22]	11
Figura 5 - struttura cristallina di LiMn <sub>1,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> [26].	12
Figura 6 - CV caratteristica di una cella con elettrodo in LMNO. [27]	13
Figura 7 - reazione di degradazione del carbonato di etile ad opera di PF <sub>5</sub> . [29]	13
Figura 8 – diagramma energetico della cella, E <sub>g</sub> =energy gap, $\mu$ =potenziale elettrochimico. [39]	16
Figura 9 – diversi possibili sali di litio utilizzabili per batterie Li-ione. [7].	17
Figura 11 - struttura molecolare del catione [C <sub>6</sub> Py] <sup>+</sup> [47].	18
Figura 10 – alcuni esempi di struttura molecolare dei liquidi ionici: ammine quaternarie e imidazolio [43].	18
Figura 12 - LSV degli elettroliti elencati [47].	18
Figura 14 - stabilità ciclica per diverse quantità di LiTFSI disciolto in EC:DEC contenente diverse percentuali di PMP-TFSI [45].	19
Figura 13 - (a) LSV tra LiTFSI in PMP-TFSI e 1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DEC a confronto; (b) TGA a confronto [45].	19
Figura 15 - stabilità ciclica per diverse quantità di LiPF <sub>6</sub> disciolto in EC:DEC contenente diverse percentuali di PMP-TFSI [46].	21
Figura 16 - struttura chimica del PEG [56].	22
Figura 17 – struttura molecolare del PVDF [60].	23
Figura 18 - vibromulino [39]	29
Figura 19 - applicatore di film.	29
Figura 20 - doctor blade.	30
Figura 21 - pompa a vuoto ed essiccatore.	30
Figura 22- glovebox.	32
Figura 23– lampada UV	33
Figura 24 - El-cell® ECC-std. [68].	35
Figura 25 - componenti di una coin cell.	35
Figura 26 - esempio di CV per una cella con catodo in LMNO. [27].	37
Figura 27 - circuito equivalente per una cella simmetrica.	41
Figura 28 - a) CV di elettrolita con composizione LiPF <sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2; b) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:2; c) confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiPF <sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2 e quella con LiTFSI in EMIMFSI 1:2	47

Figura 29 - a) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:4; b) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1; c) confronto tra il ciclo n. 3 delle CV di LiTFSI in EMIMFSI 1:4, LiTFSI in EMIMFSI 1:2 e LiTFSI in EMIMFSI 1:1 .....	48
Figura 30 - confronto tra il ciclo n. 3 delle CV di LiTFSI in EMIMFSI 1:4, LiTFSI in EMIMFSI 1:2, LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e LiPF <sub>6</sub> in PYR13FSI 1:2.....	49
Figura 31 - a) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:4; b) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:2; c) CV di elettrolita con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1.....	50
Figura 32 - LSV per LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e per il GPE con la composizione selezionata .....	52
Figura 33 - grafico conducibilità vs 1000/T, confronto tra elettrolita liquido con composizione LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e GPE .....	53
Figura 35 - Grafico di Nyquist per cella simmetrica Li GPE Li.....	55
Figura 34 - Resistenza di bulk ( $R_b$ ) e resistenza al trasferimento di carica ( $R_{tc}$ ) nel tempo ricavate dall'interpolazione dei dati relativi alla misurazione dell'impedenza della cella Li GPE Li nell'intervallo di frequenze 100 kHz-10 mHz. ....	55
Figura 37 - Grafico di Nyquist per cella simmetrica Li LiTFSI in EMIMFSI 1:1 Li.....	56
Figura 36 - Circuito equivalente. R1=resistenza di bulk; R2=resistenza al trasferimento di carica; CPE1=capacitore imperfetto. ....	56
Figura 38 - Resistenza di bulk ( $R_b$ ) e resistenza al trasferimento di carica ( $R_{tc}$ ) nel tempo ricavate dall'interpolazione dei dati relativi alla misurazione dell'impedenza della cella Li LiTFSI in EMIMFSI 1:1 Li nell'intervallo di frequenze 100 kHz-10 mHz. ....	57
Figura 39 - confronto tra plating and stripping per l'elettrolita liquido e per il GPE. ....	58
Figura 40 - Immagine FE-SEM della superficie del GPE .....	59
Figura 41 - Immagine FE-SEM della sezione trasversale del GPE.....	60
Figura 42 - lato sinistro: grafico corrente-potenziale vs tempo, quattro cicli; lato destro: capacità specifica di carica(e scarica)-efficienza coulombica vs numero di cicli, dal quarantesimo al novantunesimo ciclo. ....	61
Figura 43 - CV per cella Li GPE LMNO.....	62
Figura 44 - a ) confronto tra il ciclo n. 1 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE; b ) confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE .....	63
Figura 45 - CV contro collettore di corrente catodico in Al-coated con GPE.....	64
Figura 46 - confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE..	64
Figura 47 - CV per cella Li GPE LMFP. ....	65
Figura 49 - confronto tra il ciclo n. 3 della CV con LiTFSI in EMIMFSI 1:1 e quella con il GPE..	67
Figura 48 - CV per cella Li  LiTFSI in EMIMFSI 1:1 LMFP. ....	67
Figura 50 - capacità specifica di carica(e scarica)-efficienza coulombica vs numero di cicli.	68
Figura 51 - capacità specifica di carica(e scarica)-efficienza coulombica vs numero di cicli.	69
Figura 52 - grafico potenziale vs tempo per i cicli 5, 20 e 45 della cella con GPE. ....	70
Figura 53 - grafico potenziale vs tempo per i cicli 5, 20 e 45 della cella con elettrolita liquido (LE).....	70



Figura 54 - Grafico relativo alla prova di rate capability per cella con GPE. Correnti utilizzate: C/10, C/5, C/2, 1C, C/10. ....	71
Figura 55 - a) grafico potenziale vs tempo per il ciclo 3 con correnti C/10, C/5, C/2 e 1C; b) grafico potenziale vs tempo per il ciclo 3 con corrente 1C.....	72
Figura 56 - grafico potenziale vs tempo per il ciclo 3 con corrente C/10 prima (nero) e dopo (rosso) la prova di rate capability.....	73
Figura 57 - grafico potenziale vs tempo per i primi due cicli di una cella Li GPE LMFP. Ciclazione tra 2,5 V e 4,5 V.....	74



## Indice delle tabelle

Tabella 1 - esempi di possibili GPE e rispettive caratteristiche elettrochimiche .....	23
Tabella 2 - materiali utilizzati .....	28
Tabella 3 - possibili composizioni utilizzate per lo slurry. La composizione 1 è stata utilizzata per i catodi utilizzati nelle prove preliminari, mentre la composizione 2 per tutte le altre .....	28
Tabella 4 - materiali utilizzati. ....	31
Tabella 5- composizioni sperimentate per elettroliti liquidi “sale in liquido ionico”. I valori percentuali espressi sono percentuali atomiche.....	31
Tabella 6 - materiali utilizzati .....	33
Tabella 7 - tipologie di celle assemblate .....	34
Tabella 8 – tabella riassuntiva delle principali caratteristiche osservate per ciascuna composizione .....	51
Tabella 9 – valori di resistenza di bulk ( $R_b$ ) e resistenza al trasferimento di carica ( $R_{tc}$ ) rilevati per GPE ed elettrolita liquido (EL). ....	57



## Sigle

Al-coated	foglio in alluminio rivestito da uno strato carbonioso
BMA	Butilmetacrilato
C	Capacità
C/x	Corrente necessaria a caricare la cella in x ore
CEI	Cathode electrolyte interphase
CV	Cyclic voltammetry
DEC	Carbonato di dietile
DMC	Carbonato di dimetile
EC	Carbonato di etile
EMIMFSI	1-etil-3-metil-imidazolioFSI
ESW	Electrochemical stability window
f	Frequenza
FEC	Fluoroetilen carbonato
$\phi$	Fase
FSI	Bis fluorosulfonil imide
GPE	Gel polymer electrolyte
HOMO	Highest occupied molecular orbital
i	Intensità di corrente
L	Induttanza
LCO	$\text{LiCoO}_2$
LFP	Litio ferro fosfato
LLZO	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
LMFP	Litio manganese ferro fosfato
LMNO	Litio manganese nichel ossido
LSV	Linear sweep voltammetry

LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
LUMO	Lower unoccupied molecular orbital
NMP	N-metil-2-pirrolidone
OCV	Open circuit voltage
PAN	Poliacrilonitrile
PE	Polietilene
PEEK	Polietero-etero chetone
PEGDA	Polietilenglicole diacrilato
PEGMEM	polietilen glicole metil eter metacrilato
PEO	Polietilenossido
PMMA	Polimetilmetacrilato
PMP	N metil-N-propilpiperidio
PVDF	Poliviniliden fluoruro
PYR13	1-metil-1-propil pirrolidinio
R	Resistenza
$R_b$	Resistenza di bulk
$R_{tc}$	Resistenza al trasferimento di carica
SEI	Solid electrolyte interphase
SEM	Microscopio elettronico a scansione
$\sigma$	Conducibilità
SPE	Solid polymer electrolyte
t	Tempo
TFSI	Bis trifluorosulfonilimmide
THF	Tetraidrofurano
TPFPB	tris(pentafluorofenil)borano
UpyMa	2-(3-(6-metil-4-osso-1,4-diidropirimidin-2-ile)ureido)etil methacrilato
UV	Ultra violetto

V Potenziale  
Z Impedenza





## Bibliografia

- [1] [https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/downloads/report/IPCC\\_AR6\\_SYR\\_SPM.pdf](https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/downloads/report/IPCC_AR6_SYR_SPM.pdf) visitato il 21/11/2024.
- [2] Pistoia, G. ; Lithium-Ion Batteries : Advances and Applications; Elsevier (2014), San Diego.
- [3] Monconduit, L.; Croguennec, L.; Dedryvère, R.; Electrodes for Li-Ion Batteries : Materials, Mechanisms and Performance; John Wiley & Sons (2015), Incorporated, Newark.
- [4] Bloch, D.; Priem, T.; Martinet, S.; Ngô, C.; Li-Ion Batteries : Development and Perspectives; EDP Sciences (2022), Les Ulis.
- [5] Maiyalagan, T.; Elumalai, P.; Rechargeable Lithium-Ion Batteries: Trends and Progress in Electric Vehicles (1st ed.); CRC Press (2020).
- [6] Bouguern, M. D.; Anil Kumar M R, Zaghib, K. The critical role of interfaces in advanced Li-ion battery technology: A comprehensive review. *Journal of Power Sources* (2024), 623, 235457, 0378-7753
- [7] Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edström, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novák, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources* (2020), 479, 228708, 0378-7753
- [8] Julien, C.M.; Mauger, A.; Zaghib, K.; Groult, H.; Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* 2014, 2, 132-154.
- [9] Ohkubo, I.; Mori, T.; Anisotropic thermoelectric properties in layered complex nitrides with  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-type structure. *APL Materials* 2016, 4, 104808.
- [10] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo; An Overview on the Advances of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2021, 11, 2000982.
- [11] Mukai, K.; Takeshi, U.; Takamasa, N.; Revisiting LiCoO<sub>2</sub> Using a State-of-the-Art In Operando Technique. *Inorganic chemistry* 2020, 59, 15, 11113–11121. Web.
- [12] Manthiram, A.; Knight, J. C.; Myung, S. T.; Oh, S. M.; Sun, Y. K. Nickel-rich and Lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives. *Advanced Energy Materials* 2016, 6, 1501010.
- [13] Jeon, Y. J.; Lee, J.; Han, Y. K.; Yim, T. 1,2-Propyleneglycol sulfite as a surface stabilizing agent for Ni-rich layered oxide cathodes of lithium-ion batteries. *International journal of energy research* (2022). 46, 14, 19402–19413.
- [14] De la Torre-Gamarra, C.; Sotomayor, M. E.; Sanchez, J. Y.; Levenfeld, B.; Várez, A.; Laïk, B.; Pereira-Ramos, J. P. High mass loading additive-free LiFePO<sub>4</sub> cathodes with 500  $\mu$ m thickness

for high areal capacity Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2020), 458, 228033, 0378-7753.

[15] Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, T.; Sakurai, Y. Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* (2000), 148, 3–4, 283-289, 0167-2738

[16] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L; Thomas, J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO<sub>4</sub>: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics* (2000), 130, 1–2, 41-52, 0167-2738

[17] Julien, C. M.; Mauger, A.; Ait-Salah, A.; Massot, M.; Gendron, F.; Zaghib, K. Nanoscopic Scale Studies of LiFePO<sub>4</sub> as Cathode Material in Lithium-Ion Batteries for HEV Application. *Ionics* (2007). 13, 6, 395–411.

[18] Lazarevic, Z.; Krizan, G.; Krizan, J.; Milutinovic, A.; Gilic, M.; Kuryliszyn-Kudelska, I.; Romcevic, N. Spectroscopic Characterization of LiFePO<sub>4</sub> as Cathode Material for Li-Ion Battery Prepared in the Pulse Thermo-Acoustic Reactor. *Science of sintering* (2019). 51, 3, 309–318.

[19] Omenya F., Wen B., Fang J., Zhang R., Wang Q., Chernova N. A., Schneider-Haefner J., Cosandey F., Whittingham M. S. Mg Substitution Clarifies the Reaction Mechanism of Olivine LiFePO<sub>4</sub>. *Adv. Energy Mater.* (2015), 5: 1401204

[20] Bai, P.; Cogswell, D. A.; Bazant, M. Z. Suppression of Phase Separation in LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles During Battery Discharge. *Nano Letters* (2011), 11, 11, 4890-4896

[21] Chiang, C. Y.; Su, H. C.; Wu, P. J.; Liu, H. J.; Hu, C. W.; Sharma, N.; Peterson, V. K.; Hsieh, H. W.; Lin, Y. F.; Chou, w. C.; Lee, C. H.; Lee, J. F.; Shew, B. Y. Vanadium Substitution of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials To Enhance the Capacity of LiFePO<sub>4</sub>-Based Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry* (2012), 116, 46, 24424-24429

[22] Wi, S.; Park, J.; Lee, S.; Kang, J.; Hwang, T.; Lee, K. S.; Lee, H. K.; Nam, S.; Kim, C.; Sung, Y. E.; Park, B. Synchrotron-based x-ray absorption spectroscopy for the electronic structure of Li<sub>x</sub>Mn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> mesocrystal in Li<sup>+</sup> batteries. *Nano Energy* (2017), 31, 495-503, 2211-2855

[23] Jeong, B. J.; Sung, J. Y.; Jiang, F.; Jung, S. P.; Lee, C. W. Providing high stability to suppress metal dissolution in LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> cathode materials by Zn doping. *Journal of Energy Storage* (2024), 96, 112552, 2352-152

[24] Leslie, K.; Harlow, J.; Rathore, D.; Tuul, K.; Metzger, M. Correlating Mn Dissolution and Capacity Fade in LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>/Graphite Cells During Cycling and Storage at Elevated Temperature. *Journal of the electrochemical society* (2024), 171, 040520

- [25] Dahlin, G. R.; Strøm, K. E. *Lithium Batteries: Research, Technology and Applications : Research, Technology and Applications*. Nova Science Publishers, Incorporated (2010), Hauppauge, UNITED STATES
- [26] Choi, S.; Feng, W.; Xia, Y. Recent Progress of High Voltage Spinel  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  Cathode Material for Lithium-Ion Battery: Surface Modification, Doping, Electrolyte, and Oxygen Deficiency. *American Chemical Society* (2024), 9, 17, 18688, 18708
- [27] Liu, Y.; Zhang, M.; Xia, Y.; Qiu, B.; Liu, Z.; Li, X. One-step hydrothermal method synthesis of core-shell  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*(2014), 256, 66-71, 0378-7753
- [28] Kim, J.-H., Pieczonka, N.P.W. and Yang, L. Challenges and Approaches for High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries. *ChemPhysChem* (2014), 15: 1940-1954.
- [29] Sloop, S. E.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge. *Journal of Power Sources* (2003), 119–121, 330-337, 0378-7753
- [30] Vetter, J.; Holzzapfel, M.; Wuersig, A.; Scheifele, W.; Ufheil, J.; Novák, P. In situ study on  $\text{CO}_2$  evolution at lithium-ion battery cathodes. *Journal of Power Sources* (2006), 159, 1, 277-281, 0378-7753
- [31] Glaize, C.; Geniès, S. *The Basic Elements in Lithium-Ion Batteries: Electrodes, Electrolytes and Collectors*. Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems. John Wiley & Sons, Ltd (2013)
- [32] Julien, C.M.; Mauger, A. Fabrication of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) as Anode Material for Li-Ion Batteries. *Micromachines* (2024), 15, 310
- [33] Kumta, P. N.; Hepp, A. F.; Datta, M. K.; Velikokhatnyi, O. I. Silicon Anode Systems for Lithium-Ion Batteries. Elsevier (2022), Pages 3-46
- [34] Jing, Y.; Liang, Z.; Yanfei, H.; Yi, H.; Likun, C.; Yan-Bing, H. Progress and Perspective of Constructing Solid Electrolyte Interphase on Stable Lithium Metal Anode. *Frontiers in Materials* (2020), 7, 2296-8016
- [35] Amici, J.; Calderón, C. A.; Versaci, D.; Luque, G.; Barraco, D.; Leiva, E.; Francia, C.; Bodoardo, S. Composite polymer electrolyte with high inorganic additive contents to enable metallic lithium anode. *Electrochimica Acta* (2022), 404, 139772, 0013-4686
- [36] Fedorov, R. G.; Maletti, S.; Heubner, C.; Michaelis, A.; Ein-Eli, Y. Molecular Engineering Approaches to Fabricate Artificial Solid-Electrolyte Interphases on Anodes for Li-Ion Batteries: A Critical Review. *Adv. Energy Mater.* (2021), 11, 2101173
- [37] Marchiori, C. F. N.; Carvalho, R. P.; Ebadi, M.; Brandell, D.; Araujo, C. M. Understanding the Electrochemical Stability Window of Polymer Electrolytes in Solid-State Batteries from

Atomic-Scale Modeling: The Role of Li-Ion Salts. *Chemistry of Materials* (2020), 32, 17, 0897-4756

[38] Boroujeni, Sanaz Momeni. *Study of Lithium Deposition and Applicability of Solid Polymer Electrolytes in Lithium Cells*. 1st ed. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2022. Print.

[39] Gandolfo, M. *Elettroliti Gel Polimerici per Batterie al Potassio: Sviluppo e Caratterizzazione*. Politecnico di Torino, 2021

[40] Han, H. B.; Zhou, S. S.; Zhang, D. J.; Feng, S. W.; Li, L. F.; Liu, K.; Feng, W. F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X. J.; Armand, M.; Zhou, Z. B. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties. *Journal of Power Sources* (2011), 196, 7, 3623-3632, 0378-7753

[41] Han, Jung-Gu and Kim, Koeun and Lee, Yongwon and Choi, Nam-Soon. Scavenging Materials to Stabilize LiPF<sub>6</sub>-Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* (2019), 31, 20, 1804822

[42] Montinaro, G. "Studio e Ottimizzazione Di Elettrodi Ibridi LNMO/LFP per Batterie Litio-ione Di Nuova Generazione." Politecnico di Torino (2022)

[43] Brutti, S.; Simonetti, E.; De Francesco, M.; Sarra, A.; Paolone, A.; Palumbo, O.; Fantini, S.; Lin, R.; Falgayrat, A.; Choi, H.; Kuenzel, M.; Passerini, S.; Appetecchi G.B. Ionic liquid electrolytes for high-voltage, lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2020), 479, 228791, 0378-7753

[44] Le, M.L.P.; Tran, N.A.; Ngo, H.P.K. *et al.* Liquid Electrolytes Based on Ionic Liquids for Lithium-Ion Batteries. *J Solution Chem* (2015), 44, 2332–2343

[45] Chandra Rath, P.; Wu, C. J.; Patra, J.; Li, J.; Lee, T. C.; Yeh, T. J.; Chang, J. K. Hybrid electrolyte enables safe and practical 5 V LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> batteries. *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 27, 16516-16525

[46] Wu, C. J.; Rath, P. C.; Patra, J.; Bresser, D.; Passerini, S.; Umesh, B.; Dong, Q. F.; Lee, T. C.; Chang, J. Composition Modulation of Ionic Liquid Hybrid Electrolyte for 5 V Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2019), 11, 45, 42049-42056

[47] Qi, H.; Ren, Y.; Guo, S.; Wang, Y.; Li, S.; Hu, Y.; Yan, F. High-Voltage Resistant Ionic Liquids for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2020), 12, 1, 591-600

[48] Zhang, X.; Wang, A.; Liu, X.; Luo, J. Dendrites in Lithium Metal Anodes: Suppression, Regulation, and Elimination. *Accounts of Chemical Research* (2019), 52, 11, 3223-3232

[49] Liu, Q.; Geng, Z.; Han, C.; Fu, Y.; Li, S.; He, Y.; Kang, F.; Li, B. Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources* (2018), 389, 120-134, ISSN 0378-7753

- [50] Li, J.; Cai, Y.; Wu, H.; Yu, Z.; Yan, X.; Zhang, Q.; Gao, T. Z.; Liu, K.; Jia, X.; Bao, Z. Polymers in Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.* (2021), 11, 2003239
- [51] Han, C.; Shui, X.; Chen, G.; Xu, G.; Ma, J.; Dong, S.; Wang, S.; Zhou, X.; Cui, Z.; Qiao, L.; Cui, G. Recent progress in gel polymer electrolyte for lithium metal batteries, *Giant*(2024), 20, 100337, ISSN 2666-5425
- [52] Oh, S.; Kim, D. W.; Lee, C.; Lee, M. H.; Kang, Y. Poly(vinylpyridine-co-styrene) based in situ cross-linked gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries. *Electrochimica Acta* (2011), 57, 46-51, ISSN 0013-4686
- [53] Gu, Y.; Yang, L.; Luo, S.; Zhao, E.; Saito, N. A non-flammable, flexible and UV-cured gel polymer electrolyte with crosslinked polymer network for dendrite-suppressing lithium metal batteries. *Ionics* (2022), 28, 3743–3759
- [54] Kataoka, H.; Saito, Y.; Sakai, T.; Quartarone, E.; Mustarelli, P. Conduction Mechanisms of PVDF-Type Gel Polymer Electrolytes of Lithium Prepared by a Phase Inversion Process. *The Journal of Physical Chemistry B* (2000), 104, 48, 11460-11464
- [55] Siccardi, S.; Amici, J.; Colombi, S.; Carvalho, J. T.; Versaci, D.; Quartarone, E.; Pereira, L.; Bella, F.; Francia, C.; Bodoardo, S. UV-cured self-healing gel polymer electrolyte toward safer room temperature lithium metal batteries. *Electrochimica Acta* (2022), 433, 141265, ISSN 0013-4686
- [56] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/products/materials-science/biomedical-materials/polyethylene-glycol> (visitato il 12/10/2024)
- [57] Kang, S.; Yang, Z.; Yang, C.; Zhao, S.; Wu, N.; Liu, F.; Chen, X.; Shi, B. Co-blending based tribasic PEO-PS-PMMA gel polymer electrolyte for quasi-solid-state lithium metal batteries. *Ionics* (2021), 27, 5, 2037-2043
- [58] [https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/search/polyethylene-glycol-diacrylate-\(pegda\)?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=polyethylene%20glycol%20diacrylate%20%28pegda%29&type=product](https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/search/polyethylene-glycol-diacrylate-(pegda)?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=polyethylene%20glycol%20diacrylate%20%28pegda%29&type=product) (visitato il 12/10/2024)
- [59] Hawley, W. B.; Du, Z.; Kukay, A. J.; Dudney, N. J.; Westover, A. S.; Li J. Deconvoluting sources of failure in lithium metal batteries containing NMC and PEO-based electrolytes. *Electrochimica Acta* (2022), 404, 139579, ISSN 0013-4686
- [60] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/427152?srsId=AfmBOoqrOc92p1OQe7ckdtN7uLwBp2kmgf3RNR4IibW5-32wDxS4K0H1> (visitato il 12/10/2024)
- [61] Shi, J.; Yang, Y.; Shao, H. Co-polymerization and blending based PEO/PMMA/P(VDF-HFP) gel polymer electrolyte for rechargeable lithium metal batteries. *Journal of Membrane Science* (2018), 547, 1-10, ISSN 0376-7388

- [62] Wang, Y.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Yang, X.; Xu, J.; Ye, X.; Jiang, X.; Chen, Y.; Li, C.; Ye, D. In-situ polymerization of a free-standing and tough gel polymer electrolyte for lithium metal batteries. *Journal of Power Sources* (2024), 593, 233881, ISSN 0378-7753
- [63] Brandell, D.; Mindemark, J.; Hernández, G. *Polymer-Based Solid State Batteries*. De Gruyter (2021).
- [64] Usta, S.; Çelik, M.; Çetinkaya, T. Enhancement of the stability window of PEO for high voltage all-solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources* (2023), 580, 233404, ISSN 0378-7753
- [65] Li, Z.; Aboalsaud, A. M.; Liu, X.; Thankamony, R. L.; Chen, I.; Li, Y.; Lai Z. Scalable fabrication of Solvent-Free composite solid electrolyte by a continuous Thermal-Extrusion process. *Journal of Colloid and Interface Science* (2022), 628, Part A, 64-71, ISSN 0021-9797
- [66] Helmers, L.; Froböse, L.; Friedrich, K.; Steffens, M.; Kern, D.; Michalowski, P.; Kwade, A. Sustainable Solvent-Free Production and Resulting Performance of Polymer Electrolyte-Based All-Solid-State Battery Electrodes. *Energy Technol.* (2021), 9: 2000923
- [67] Gandolfo, M.; Versaci, D.; Francia, C.; Bodoardo, S.; Amici, J. Enhancing the safety and stability of lithium metal batteries through the use of composite ionogels. *Electrochimica Acta* (2023), 463, 142857, ISSN 0013-4686
- [68] <https://www.el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std/#1488981736778-c3923301-ef9f> (visitato il 15/10/2024)
- [69] Scavuzzo, S.; Ferraris, A.; Airale, A.G.; Carello, M.; Locorotondo, E.; Pugi, L.; Berzi, L.; Pierini, M. Simplified Modeling and Characterization of the Internal Impedance of Lithium-Ion Batteries for Automotive Applications. 2019 AEIT International Conference of Electrical and Electronic Technologies for Automotive (AEIT AUTOMOTIVE) (2019), 1-6
- [70] Christian von Lüders, Jonas Keil, Markus Webersberger, Andreas Jossen. Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 414, 2019, 41-47, ISSN 0378-7753
- [71] Ju-Hsiang Cheng, Addisu Alemayehu Assegie, Chen-Jui Huang, Ming-Hsien Lin, Alok Mani Tripathi, Chun-Chieh Wang, Mau-Tsu Tang, Yen-Fang Song, Wei-Nien Su, and Bing Joe Hwang. Visualization of Lithium Plating and Stripping via *in Operando* Transmission X-ray Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017** 121 (14), 7761-7766
- [72] Xiaopeng Yu, Xi Jiang, Morgan E. Seidler, Neel J. Shah, Kevin W. Gao, Saheli Chakraborty, Irune Villaluenga, and Nitash P. Balsara. Nanostructured Ionic Separator Formed by Block Copolymer Self-Assembly: A Gateway for Alleviating Concentration Polarization in Batteries. *Macromolecules* (2022), 55 (7), 2787-2796

[73] Wang, Y.; Qiu, J.; Peng, J.; Li, J.; Zhai, M. One-step radiation synthesis of gel polymer electrolytes with high ionic conductivity for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 24, 12393-12399

[74] Jiameng Yu, Yining Zhang, Tianyi Gao, Xinshui Zhang, Yinjie Lv, Yue Zhang, Chang Zhang, Wei Liu, Unlocking the concentration polarization for Solid-State lithium metal batteries, *Chemical Engineering Journal*, Volume 487, 2024, 150646, ISSN 1385-8947