

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo e caratterizzazione di elettroliti polimerici solidi a base di polietilenossido e policarbonato per batterie al litio



**Politecnico
di Torino**

Relatore:

Prof. Claudio Gerbaldi

Correlatore:

Dott. Matteo Gastaldi

Candidato:

Ottavio Soldera

Dicembre 2024

Sommario

Negli ultimi decenni, il crescente interesse delle grandi istituzioni nel controllo delle emissioni di gas serra, volto a contenere il surriscaldamento globale, sta generando una domanda sempre più elevata di energia elettrica da fonti rinnovabili. Le fonti rinnovabili, vedasi solare ed eolico, sono per definizione intermittenti, e necessitano quindi di dispositivi in grado di immagazzinare l'energia prodotta in modo efficiente. Come conseguenza, si sta assistendo ad un'accelerazione nello sviluppo di materiali, tecnologie e processi innovativi nel settore delle batterie ricaricabili. Tra le soluzioni attuali, le batterie agli ioni di litio sono le più diffuse, grazie alla loro elevata efficienza e densità energetica, tuttavia l'uso di solventi organici nell'elettrolita le rende particolarmente infiammabili e rischiose per l'ambiente. La comunità scientifica si sta orientando verso lo sviluppo di elettroliti solidi, considerati significativamente più sicuri e sostenibili. Tuttavia, le soluzioni attuali non raggiungono prestazioni comparabili a quelle dei sistemi liquidi, rendendo necessari ulteriori sforzi per raggiungere questo ambizioso traguardo. In tale scenario, questo lavoro di tesi sperimentale si pone l'obiettivo di sviluppare, caratterizzare e testare alcune miscele polimeriche innovative per la realizzazione di elettroliti solidi destinati all'impiego in batterie al litio allo stato solido. A tal riguardo, si è deciso di studiare una nuova formulazione preparata partendo da una miscela polimerica di polietilene ossido (PEO) e polibutilene carbonato (PBC), con l'aggiunta di un sale di litio (LiTFSI). Inoltre, si è valutato l'effetto della reticolazione della matrice polimerica attraverso l'aggiunta di un fotoiniziatore e relativo trattamento sotto radiazione ultravioletta (UV). Per ottenere miscele omogenee è stato utilizzato un processo di estrusione privo di solventi, facilmente scalabile a livello industriale e a basso impatto ambientale. Le formulazioni prodotte sono state caratterizzate sia dal punto di vista termico che elettrochimico, con il fine ultimo di testare l'elettrolita simulando il funzionamento in celle elettrochimiche su scala da laboratorio mediante cicli di carica/scarica a corrente costante (ciclazione galvanostatica). Il comportamento termico è stato studiato attraverso termogravimetria (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC), mentre le proprietà elettrochimiche sono state analizzate mediante tecniche di voltammetria, sia lineare che ciclica, misurazione della conducibilità ionica e test di plating e stripping del litio. Le analisi termiche hanno evidenziato che l'aggiunta di PBC ha diminuito sensibilmente il grado di cristallinità della miscela polimerica, mentre il processo di reticolazione lo ha ridotto ulteriormente. Tuttavia, la

presenza di due temperature di transizione vetrosa suggerisce una non completa miscibilità dei due polimeri. La conducibilità ionica del campione a temperatura ambiente si è rilevata essere circa un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella ottenuta per un elettrolita polimerico a base di solo PEO e sale di litio. Per questo motivo, si è optato per effettuare la successiva caratterizzazione elettrochimica a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ per massimizzare le prestazioni in cella elettrochimica. Dai test è emersa un'ampia finestra di stabilità elettrochimica della miscela polimerica ($4.4\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), supportata anche da buone capacità di trasporto e deposizione del litio nel tempo, che sono inoltre migliorate sensibilmente con la reticolazione UV. Infine, le formulazioni hanno mostrato ottime prestazioni per un gran numero di cicli durante i test galvanostatici: in particolare, la formulazione reticolata ha fornito una buona capacità specifica (117 mAh g^{-1}) a regimi di corrente di 0.2C , prestazione decisamente superiore alla formulazione tal quale (86 mAh g^{-1}). Ulteriori test condotti con un catodo commerciale a più alto contenuto di materia attiva, hanno portato ad un ulteriore miglioramento della capacità specifica (140 mAh g^{-1}) con cicli di carica/scarica stabili a 0.05C . Nel complesso, dalla caratterizzazione di queste formulazioni è emerso che le miscele di PEO e PBC, in particolare quelle ottenute tramite l'impiego della fotoreticolazione, rappresentano una nuova classe di elettroliti polimerici solidi molto promettenti per lo sviluppo di batterie al litio allo stato solido più sicure ed efficienti. Resta tuttavia necessario effettuare un lavoro di ottimizzazione che permetta di ottenere sistemi più performanti in grado di uguagliare (o per lo meno avvicinare) le prestazioni dei sistemi liquidi a temperatura ambiente, così da permetterne l'applicazione ed utilizzo in sistemi commerciali.

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Caratteristiche generali delle batterie	6
1.1.1	Grandezze caratteristiche	7
1.2	Batterie al litio	10
1.2.1	Anodo	12
1.2.2	Catodo	16
1.2.3	Elettroliti	19
1.3	Polietilene ossido (PEO)	24
1.3.1	Strategie per il miglioramento delle prestazioni	26
2	Scopo della tesi	31
3	Metodi sperimentali	32
3.1	Materiali	32
3.2	Procedure sperimentali	34
3.2.1	Essiccamento e ambiente di lavoro	34
3.2.2	Preparazione della formulazione	35
3.2.3	Preparazione delle membrane	36
3.2.4	Assemblaggio delle celle	37
3.3	Caratterizzazioni	38
3.3.1	Analisi termogravimetrica (TGA)	38
3.3.2	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	39
3.3.3	Gel content	39
3.3.4	Finestra di stabilità elettrochimica	40

3.3.5	Conducibilità ionica	42
3.3.6	Misura di plating e stripping del litio	43
3.3.7	Ciclazione galvanostatica	44
4	Risultati e discussione	46
4.1	Caratterizzazione termica delle formulazioni	46
4.1.1	Analisi termogravimetrica (TGA)	46
4.1.2	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	49
4.2	Valutazione del gel content	51
4.3	Caratterizzazione elettrica ed elettrochimica	51
4.3.1	Conducibilità ionica	52
4.3.2	Voltammetria a scansione lineare (LSV)	54
4.3.3	Voltammetria ciclica (CV)	55
4.3.4	Plating e stripping del litio	57
4.3.5	Misure di ciclazione galvanostatica in celle al litio	60
	Conclusioni e prospettive	68
	Ringraziamenti	70
	Bibliografia	78

Elenco delle figure

1.1	Emissioni annuali globali di gas serra a partire dal 1850 fino ad oggi [3].	1
1.2	Dati storici (fino al 2023) e la proiezione (fino al 2030) della produzione di energia da fonti rinnovabili nel mondo, suddivisa nelle diverse tipologie disponibili [10].	3
1.3	Emissioni globali di gas serra nel 2016 suddivise per settore [15].	5
1.4	Schema di funzionamento di una batteria in fase di scarica (in rosso sono rappresentati gli ioni di litio, mentre in blu gli elettroni) [19].	7
1.5	Schema di funzionamento di una batteria agli ioni di litio (rocking chair battery) [21].	12
1.6	A sinistra la struttura cristallografica della grafite, mentre a destra quella del LiC_6 , composto grafítico intercalato, a maggior contenuto di litio (in nero sono rappresentati gli atomi di carbonio, mentre in oro gli ioni di litio) [32].	13
1.7	Struttura cristallina di alcuni materiali anodici [37, 38]: a sinistra il titanato di litio (in rosso gli atomi di ossigeno, in verde i tetraedri di ossido di litio e in blu gli ottaedri di ossido di titanio) e, a destra, l'intermetallico del silicio a maggior contenuto di litio (in giallo gli atomi di Si e in violetto gli atomi di Li).	15
1.8	Strutture cristalline di alcuni materiali catodici [43]: a sinistra l'ossido di litio cobalto (in blu gli ottaedri di ossido di cobalto e in verde gli ioni di litio) e a destra l'ossido di litio manganese (in viola gli ottaedri di ossido di manganese e un verde gli ioni di litio).	17
1.9	Strutture cristalline di alcuni materiali catodici [43, 49]: a sinistra l'LFP (in arancione i gli ottaedri di ossido di ferro, in viola i tetraedri di ione fosfato e in verde gli ioni di litio) e a destra l'ossido di litio manganese (in grigio gli ottaedri di ossido di nichel, in viola l'ossido di manganese, in blu l'ossido di manganese e un verde gli ioni di litio).	18
1.10	Meccanismo di trasporto ionico nel PEO [68].	25

1.11	Alcune strategie per ridurre la cristallinità del polietilene ossido (PEO) [78].	28
1.12	Struttura chimica generica di un policarbonato [80].	29
3.1	Formule di struttura dei composti usati nelle formulazioni elettrolitiche polimeriche solide [86, 88, 89].	33
3.2	Glovebox all'interno del laboratorio.	34
3.3	Fornetto Buchi glass drying oven B-585.	34
3.4	Immagini dell'estrusore utilizzato: a sinistra (a), estrazione della formulazione dopo il processo di omogeneizzazione [85] e a destra (b) l'interno dell'estrusore MHaake MiniLab II [90].	35
3.5	Formulazione prima della pressatura a caldo, posizionata tra due fogli di PP.	37
3.6	Membrana ottenuta al termine della pressatura a caldo [85].	37
3.7	EL-Cell precedentemente assemblata.	38
3.8	PAT-Cell precedentemente assemblata.	38
3.9	Campione preparato per il gel content.	40
3.10	Schema di un diagramma di Nyquist su un'ampia gamma di frequenze [94].	43
4.1	Termogramma della formulazione PEO/PBC tal quale, condotta in flusso costante di Ar.	47
4.2	Confronto tra le curve TGA (in alto) e le curve DTG (in basso) delle formulazioni di PEO/PBC tal quale e reticolato. Entrambe le misure sono state condotte sotto un flusso di Ar.	48
4.3	Confronto tra le curve DSC al secondo riscaldamento della formulazione PEO/PBC tal quale e reticolata. Le misure sono state condotte sotto un flusso di N ₂ da un intervallo di -60 a 70 °C.	49
4.4	Curve di conducibilità ionica in funzione della temperatura per i campioni di PEO/PBC tal quale e reticolato, ottenute attraverso misurazioni PEIS in un intervallo di temperatura compreso tra 0 e 80 °C.	53
4.5	Profili di voltammetria a scansione lineare (LSV) delle formulazioni di PEO/PBC tal quale e reticolato a 70 °C. Il valore soglia di 5 μA cm ⁻² è rappresentato graficamente dalla linea tratteggiata sull'asse delle ordinate.	54
4.6	Voltammetrie cicliche del campione PEO/PBC tal quale a 70 °C: a sinistra (a) è mostrato il grafico relativo ai potenziali catodici, tra 0.01 e 2 V, mentre a destra (b) è mostrato il grafico relativo ai potenziali anodici, tra 2.5 e 4 V.	55

4.7	Voltammetrie cicliche del campione PEO/PBC reticolato a 70 °C: a sinistra (a) è mostrato il grafico relativo ai potenziali catodici, tra 0.01 e 2 V, mentre a destra (b) è mostrato il grafico relativo ai potenziali anodici, tra 2.5 e 4 V.	56
4.8	Misura di plating e stripping del litio a 70 °C della formulazione PEO/PBC tal quale. Tutte le densità di corrente impiegate sono evidenziate in figura.	57
4.9	Misura di plating e stripping del litio a 70 °C della formulazione PEO/PBC reticolata. Tutte le densità di corrente impiegate sono evidenziate in figura.	59
4.10	Diagramma di Nyquist della membrana tal quale, mantenuta a 70 °C e analizzata ogni 24 h.	61
4.11	Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato a un elettrodo di LFP dopo aver atteso la stabilizzazione dell'interfaccia. L'analisi è stata condotta a 70 °C, a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/5).	62
4.12	Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato a un elettrodo di LFP dopo aver atteso la stabilizzazione dell'interfaccia. L'analisi è stata condotta a 70 °C, a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/5).	63
4.13	Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC reticolato accoppiato a un elettrodo di LFP, analizzati a 70 °C e sottoposti a diversi regimi di corrente (da C/50 a C/5).	64
4.14	Profili di potenziale in funzione della capacità specifica dell'elettrolita PEO/PBC reticolato accoppiato a un elettrodo di LFP; analisi condotta a 70 °C a diversi regimi di corrente (da C/50 a C/5).	65
4.15	Confronto delle prestazioni delle formulazioni con il catodo di riferimento in LFP a 70 °C.	65
4.16	Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato con l'elettrodo commerciale di LFP; analisi svolta a 70 °C e a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/10).	66
4.17	Profili del potenziale in funzione della capacità specifica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato con l'elettrodo commerciale di LFP, analizzati a 70 °C e sottoposti a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/10).	67

Capitolo 1

Introduzione

Negli ultimi decenni, il surriscaldamento globale è una delle tematiche di maggiore interesse a livello mondiale. Il costante aumento della temperatura media del pianeta, dovuto dall'accumulo di gas serra nell'atmosfera, sta favorendo il manifestarsi di molti eventi ambientali estremi che rischiano di causare enormi problemi agli ecosistemi, all'economia e perfino alla salute umana [1]. Tra le principali cause di questo fenomeno vi è l'uso eccessivo dei combustibili fossili, un processo che ha avuto inizio con la seconda rivoluzione industriale, oltre 150 anni fa, com'è evidenziato nel grafico in Fig. 1.1 [2]. Al giorno d'oggi, queste risorse non rinnovabili ormai sono insostituibili per alimentare il fabbisogno energetico e per sostenere la produzione industriale, fornendo energia a basso costo e materie prime essenziali, specialmente nell'industria chimica e delle plastiche. Nel tentativo di affrontare questa problematica, sono stati formalizzati numerosi trattati internazionali, inizialmente mirati alla regolamentazione delle emissioni di gas serra e successivamente estesi alla gestione dell'aumento della temperatura media globale.

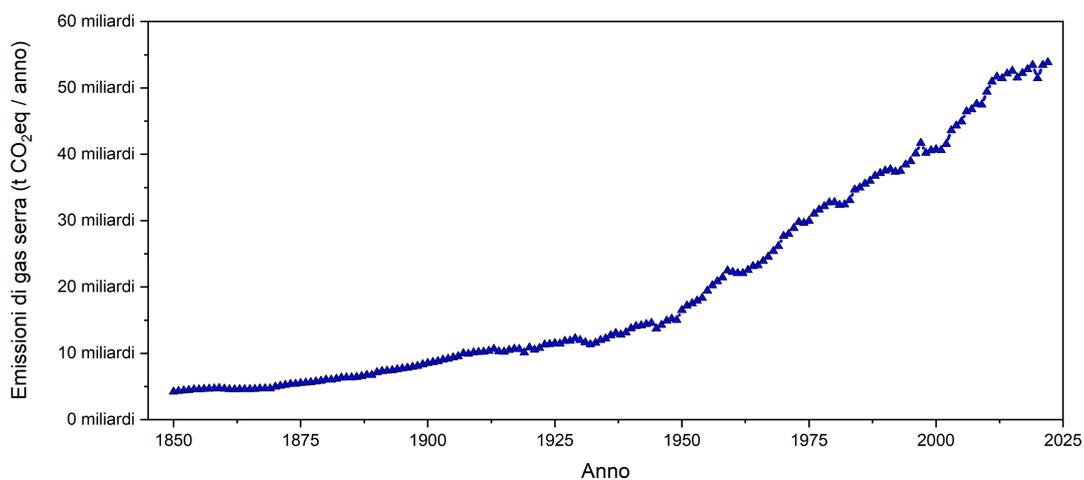


Figura 1.1: Emissioni annuali globali di gas serra a partire dal 1850 fino ad oggi [3].

Il tutto è iniziato nel giugno del 1972 con la conferenza di Stoccolma, ufficialmente conosciuta come *conferenza delle nazioni unite sull'ambiente umano*. Durante questo congresso vennero emanati dei principi, non vincolanti dal punto di vista giuridico, volti a tutelare l'ambiente in cui ogni essere umano vive, con un'attenzione particolare anche alle generazioni future che lo abiteranno [4]. Nel 1988 venne fondato l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), il principale organo per lo studio e la valutazione del cambiamento climatico, necessario per valutare l'impatto del surriscaldamento globale sull'ambiente e sulla società negli anni a venire [5]. Alcuni anni dopo, nel 1992, a Rio De Janeiro si tenne la prima conferenza mondiale sull'ambiente, con l'obiettivo di tracciare un percorso concreto volto a promuovere uno sviluppo più sostenibile per la comunità globale. All'interno di questo convegno vennero proposti interventi sui settori a maggior impatto ambientale, come ad esempio la produzione di energia o i trasporti, con lo scopo di ridurre le emissioni di gas serra. Questo congresso ebbe anche un enorme impatto mediatico, dato che vi parteciparono 172 stati di tutto il mondo [6].

Fino a questo punto, le conferenze menzionate si ponevano l'obiettivo di promuovere politiche fondamentali per affrontare le sfide poste dai cambiamenti climatici; tuttavia, i risultati ottenuti sono stati ritenuti modesti dalla comunità internazionale. Si rese necessario, nel 1997, andare a imporre un limite alle emissioni di gas serra ai paesi industrializzati con il protocollo di Kyoto. L'obiettivo delle nazioni partecipanti era ridurre le emissioni di gas serra di almeno il 5 % rispetto ai livelli del 1990, entro il periodo 2008 - 2012. Un elemento centrale del Protocollo di Kyoto è stato l'introduzione dei "meccanismi di mercato flessibili", un sistema di crediti scambiabili tra paesi sviluppati ed emergenti, che rappresentavano simbolicamente la riduzione delle emissioni grazie a specifici investimenti [7]. Questo approccio incentivava la cooperazione internazionale, riducendo i costi per l'aggiornamento degli impianti e facilitando la transizione dei paesi industrializzati verso un futuro più sostenibile.

Nel 2015, sono stati stipulati gli accordi di Parigi, in un trattato che ha posto alla comunità internazionale l'obiettivo di contenere l'aumento della temperatura media globale al di sotto dei 2 °C [8]. L'accordo si è distinto per la sua inclusività, dato che ha garantito dei finanziamenti per i paesi in difficoltà, che non hanno la possibilità o l'interesse ad investire per rendere più sostenibili ed efficienti le infrastrutture sul loro territorio. Allo stesso tempo si è discusso molto sulla trasparenza, per facilitare i controlli e il monitoraggio dei risultati nel lungo periodo. Infine, nel 2021, gli impegni dell'accordo di Parigi sono stati aggiornati durante la conferenza COP26 a Glasgow. Dove si è abbassato il limite dell'aumento della temperatura globale a 1.5 °C , esplicitando la necessità di eliminare l'uso del carbone [9]. Questa scelta è stata portata avanti non soltanto con l'obiettivo di ridurre le emissioni di CO₂, ma anche eliminare tutte quelle sostanze tossiche come ossidi di zolfo o mercurio che sono normalmente presenti al suo interno.

Tutti questi congressi, e le relative regolamentazioni, denotano un evidente impegno della comunità internazionale per la tutela dell'ambiente. Di conseguenza, è imprescindibile avviare una transizione dai combustibili fossili verso fonti di energia rinnovabile, come il solare e l'eolico. Nel 2023, si è riscontrato un aumento della produzione delle energie rinnovabili di circa 563 GW rispetto al 2022, che confrontati con la produzione totale ha portato a un incremento del 13%, com'è possibile vedere in Fig. 1.2 [10]. Questi dati sono molto promettenti, tuttavia non bisogna dimenticare che la produzione di energia rinnovabile, rispetto al fabbisogno globale, conta solo il 27%, quindi sono ancora necessari molti investimenti prima di raggiungere gli obiettivi prefissati [11].

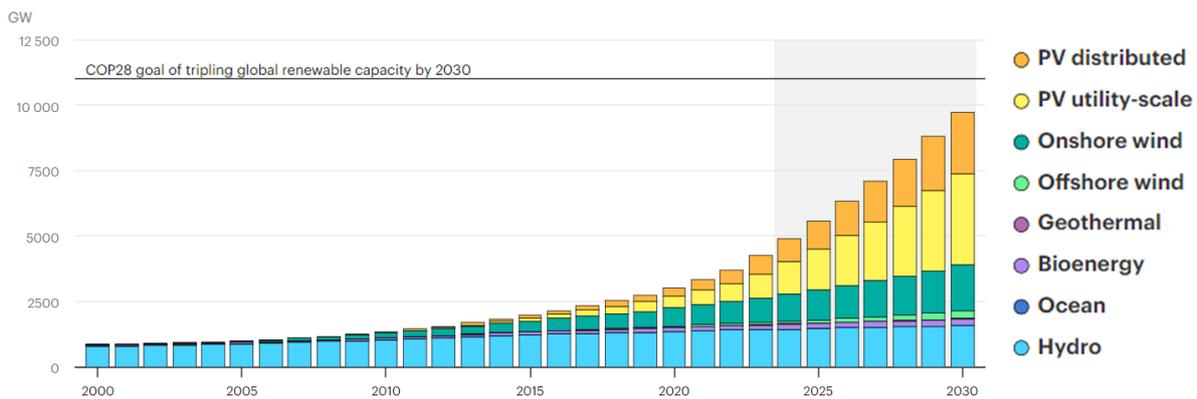


Figura 1.2: Dati storici (fino al 2023) e la proiezione (fino al 2030) della produzione di energia da fonti rinnovabili nel mondo, suddivisa nelle diverse tipologie disponibili [10].

Una delle principali cause che sta rallentando la diffusione su larga scala di impianti di produzione di energie rinnovabili, oltre ai maggiori costi iniziali dell'investimento, è la variabilità delle condizioni meteorologiche. Il solare, come molte altre tecnologie, è soggetto a fluttuazioni significative di produzione a seconda delle condizioni ambientali, con picchi nelle giornate serene e cali drastici in presenza di nuvole o durante le ore notturne. Tale limitazione può essere compensata attraverso un mix energetico ottimizzato, che integri fonti rinnovabili con fonti convenzionali da attivare solo in caso di necessità, oppure mediante l'adozione di sistemi di accumulo energetico su larga scala, in grado di immagazzinare l'energia elettrica prodotta in eccesso durante le ore diurne per far fronte ad eventuali picchi di domanda. La tecnologia più usata per l'accumulo energetico su larga scala sono gli impianti per la produzione di energia idroelettrica, che sfruttano la corrente in eccesso per pompare l'acqua a monte di una diga. Gli impianti di questo tipo, tuttavia, presentano un impatto ambientale significativo, dovuto alle vaste aree necessarie per la creazione dei bacini e agli elevati costi iniziali per la progettazione e la costruzione delle infrastrutture. Per questi, e per molti altri motivi, le batterie al litio stanno attirando una crescente attenzione grazie alla loro densità di potenza, alto rendimento e una maggiore scalabilità nelle applicazioni industriali. Inoltre, la loro rapidità di risposta è fondamentale durante i picchi di domanda energetica, rendendole

particolarmente adatte per l'integrazione nella rete elettrica nazionale. Al 2022, la capacità di accumulo attraverso batterie era di circa 28 *GW*, ma dalla comunità internazionale stanno ricevendo grandi investimenti e si punta a raggiungere 970 *GW* entro la fine del 2030 [12].

Nonostante i molteplici vantaggi, l'uso di sistemi di accumulo dell'energia basati su tecnologie elettrochimiche presenta alcune criticità. La produzione di batterie richiede l'estrazione di minerali critici, come litio o cobalto, il cui approvvigionamento per l'industria risulta spesso difficile e costoso. Inoltre, il riciclo delle batterie è attualmente inadeguato, principalmente a causa della complessità dei materiali utilizzati e dei costi elevati associati ai processi di recupero.

Malgrado queste sfide legate alla produzione e al riciclo, l'analisi del ciclo di vita (LCA) dimostra che l'uso di batterie al litio resta vantaggioso sia dal punto di vista economico che ambientale. I benefici derivanti dall'adozione di tecnologie di accumulo dell'energia per via elettrochimica, specialmente nel contesto della transizione verso fonti rinnovabili, superano ampiamente gli aspetti critici associati alla produzione o allo smaltimento nel loro ciclo di vita [13].

Non solo nel settore energetico, ma anche in quello dei trasporti si registra un imponente contributo alle emissioni globali di CO₂. Secondo l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), quest'ultime rappresentano circa il 23% del totale [14].

L'Unione Europea ha attribuito grande rilevanza a questi obiettivi, nel contesto della transizione ecologica, e con il Green Deal del 2019, ha stabilito il divieto di vendita di veicoli a benzina e diesel a partire dal 2035. In questo modo, si punta a promuovere una mobilità sostenibile per conseguire la neutralità climatica entro il 2050 [16].

Una politica di questo genere apre le porte a diverse tecnologie innovative, come i veicoli elettrici, ad idrogeno e ai combustibili alternativi, quali GPL e biocarburanti. Ogni soluzione offre pregi e difetti, però è evidente come gran parte delle grandi case automobilistiche stiano investendo in veicoli ibridi o elettrici, a causa del maggiore equilibrio tra prestazioni e costi, seguito da una rete di colonnine di ricarica in continua, anche se per ora lenta, espansione.

La crescente domanda di prestazioni superiori da parte del mercato, in particolare per quanto riguarda la densità energetica e la riduzione dei costi, ha incentivato un'intensa ricerca non solo sulle batterie agli ioni di litio, ma anche sulle tecnologie post-litio. Tra queste, troviamo le batterie a stato solido con anodo al litio metallico, le batterie litio-zolfo e litio-aria, oltre a soluzioni che utilizzano elementi alternativi, come i metalli alcalini (sodio o potassio) e ioni multi valenti (alluminio o magnesio), per il funzionamento delle celle [17]. La questione della sicurezza e della sostenibilità è di pari importanza, poiché l'implementazione di nuove tecnologie deve procedere di pari passo con l'impegno per la protezione degli utenti e dell'ambiente.

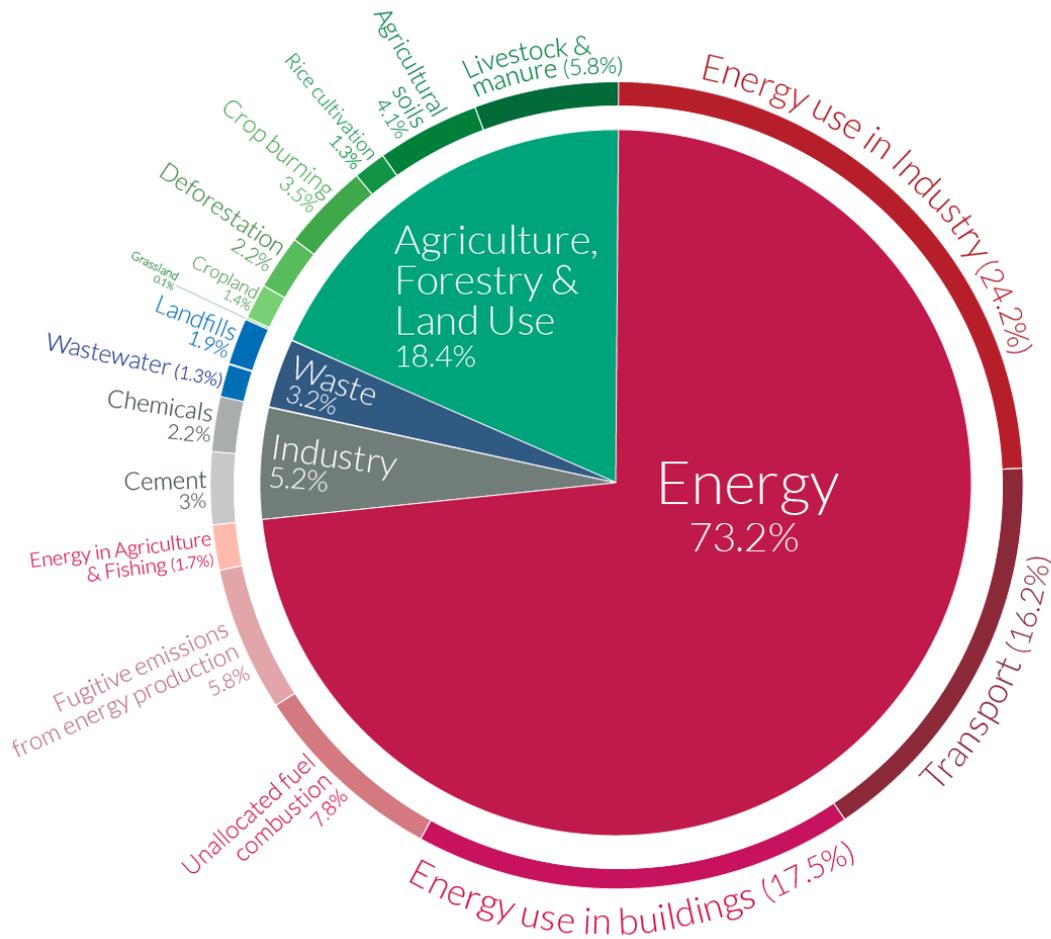


Figura 1.3: Emissioni globali di gas serra nel 2016 suddivise per settore [15].

Sebbene le batterie rappresentino una componente essenziale per il futuro dell'accumulo energetico e della mobilità sostenibile, il loro sviluppo è ancora in piena evoluzione. Per sfruttarne appieno il potenziale, è essenziale investire nell'innovazione, puntando a migliorare la sicurezza, la densità energetica e la durata. Solo un impegno continuo nella ricerca permetterà di superare le attuali sfide, garantendo così un impatto positivo sull'ambiente e sulla società odierna.

1.1 Caratteristiche generali delle batterie

Per definizione una batteria è un dispositivo in grado di convertire energia chimica in energia elettrica e viceversa, attraverso reazioni di ossido-riduzione [18]. Le componenti principali che ne permettono il funzionamento sono le seguenti:

- l'elettrodo positivo (catodo)
- l'elettrodo negativo (anodo)
- l'elettrolita

I due elettrodi contengono la materia attiva, responsabile delle reazioni redox che avvengono tramite il trasferimento di elettroni, mentre l'elettrolita permette il passaggio di ioni tra i due elettrodi, garantendo l'elettroneutralità. Affinché il sistema operi correttamente, l'elettrolita deve svolgere una doppia funzione: isolare elettricamente gli elettrodi, bloccando il flusso diretto di elettroni tra di essi, e condurre gli ioni in modo efficiente, per assicurare un trasporto ottimale delle cariche all'interno della cella. Solitamente è composto da un solvente organico, nel quale sono disciolti sali di litio per aumentare il valore della conducibilità ionica complessiva.

In Fig. 1.4 è mostrato lo schema di funzionamento di una batteria durante la fase di scarica. Durante questo processo, all'anodo il materiale attivo subisce l'ossidazione e, cedendo elettroni al circuito, alimenta i dispositivi elettronici collegati. Allo stesso tempo, al catodo il materiale attivo accetta gli elettroni provenienti dall'anodo (reazione di riduzione). Il contributo dell'elettrolita è fondamentale per la chiusura del circuito, poiché permette il passaggio degli ioni, bilanciando così la carica scambiata all'interno della cella. Un altro aspetto molto importante di questo componente è che dev'essere un ottimo isolante elettrico per forzare gli elettroni attraverso il circuito esterno, evitando il cortocircuito del dispositivo.

Durante la fase di carica il processo si inverte, grazie all'energia fornita da un generatore esterno si induce la reazione di riduzione all'anodo e di ossidazione al catodo, immagazzinando nuova energia.

Le batterie possono essere classificate in primarie o secondarie, a seconda della possibilità di essere ricaricate. In particolare, le batterie primarie sono in grado di convertire l'energia chimica contenuta al proprio interno in energia elettrica per un solo ciclo, al termine del quale devono essere smaltite in appositi impianti. Attualmente trovano ampio impiego in dispositivi elettronici a basso consumo, come orologi e telecomandi, grazie alla loro capacità di mantenere la carica per lunghi periodi, anche quando non utilizzate. Inoltre, la loro eccezionale durata e affidabilità le rendono particolarmente adatte per applicazioni in dispositivi medici e apparecchiature di sicurezza. Le batterie secondarie, a differenza di quelle primarie, sono in grado di accumulare energia quando collegate a un generatore di

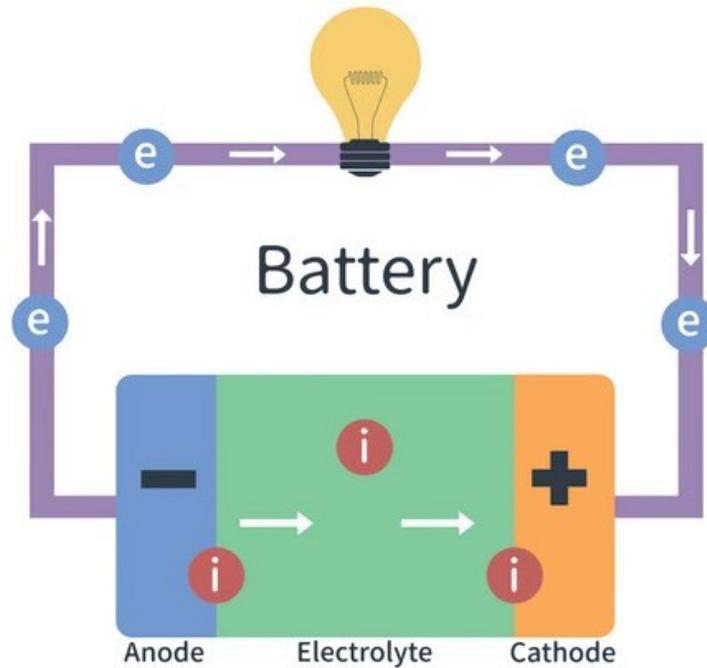


Figura 1.4: Schema di funzionamento di una batteria in fase di scarica (in rosso sono rappresentati gli ioni di litio, mentre in blu gli elettroni) [19].

corrente. Sebbene il loro costo iniziale sia maggiore, sia in termini economici che ambientali, la capacità di essere ricaricate e utilizzate per numerosi cicli le rende più vantaggiose sul lungo periodo. Questa caratteristica le rende particolarmente adatte a dispositivi ad elevato consumo energetico e di uso comune, come i veicoli elettrici e i dispositivi elettronici portatili.

1.1.1 Grandezze caratteristiche

Per consentire il confronto di celle diverse e determinarne il migliore campo di applicazione, è necessario andare a definire alcuni parametri specifici, descritti di seguito [20].

Potenziale a circuito aperto (V_{OC})

Questa grandezza è la differenza di potenziale che si sviluppa tra i due elettrodi quando non passa corrente all'interno della cella. È possibile calcolarla con l'Eq. 1.1.

$$V_{OC} = \frac{\mu_A - \mu_C}{e} \quad (1.1)$$

con μ_A e μ_C che sono i potenziali elettrochimici del catodo e dell'anodo, mentre e è la carica dell'elettrone.

Sovrapotenziale

Questo parametro (η) rappresenta la deviazione del potenziale a circuito aperto rispetto al valore teorico. Solitamente è dovuto a reazioni all'interfaccia tra un elettrodo e l'elettrolita, portando a un fenomeno detto passivazione. Può essere calcolato con l'Eq. 1.2.

$$\eta(I) = E(I) - E_0 \quad (1.2)$$

con $E(I)$ il potenziale di lavoro della cella a una certa corrente ed E_0 il potenziale teorico della cella misurato in condizioni di equilibrio.

Capacità (Q)

È la quantità di carica che gli elettrodi possono erogare. Può essere espressa in Coulomb (C) oppure con i sottomultipli degli Ampere-Ora (Ah). È possibile calcolarla con l'Eq. 1.3.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (1.3)$$

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

Capacità specifica (Q_{spec})

È la carica che il materiale attivo agli elettrodi è in grado di accumulare, in relazione alla propria massa. Questa caratteristica è molto importante, soprattutto in quelle applicazioni in cui il peso è un fattore fondamentale. Questa grandezza si esprime solitamente in $mAh\ g^{-1}$ e si calcola con l'Eq. 1.4.

$$Q_{\text{spec}} = \frac{Q}{m_{\text{attiva}}} \quad (1.4)$$

dove Q è la capacità e m_{attiva} è la massa attiva del campione.

Il valore della capacità specifica (Q_{spec}) è spesso confrontato con il corrispettivo valore teorico (Q_t), che indica la massima quantità di carica che un materiale attivo potrebbe accumulare in condizioni ideali. Questo valore dipende dalle proprietà chimiche e strutturali del materiale e può essere calcolato tramite l'Eq. 1.5.

$$Q_t = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot m_{\text{mol}}} \quad (1.5)$$

dove n è il numero di elettroni scambiati durante la semi-reazione, m_{mol} è la massa molecolare del materiale attivo e F è la costante di Faraday.

Efficienza coulombica (Y)

Si calcola con la percentuale del rapporto tra la carica erogata durante la scarica (Q_d) con la carica fornita in fase di carica (Q_C).

Energia

Rappresenta la quantità di energia che una batteria è in grado di fornire a un dispositivo esterno durante il suo ciclo di scarica, fino a quando non si raggiunge il valore di cut-off, ossia la tensione soglia al di sotto della quale la batteria si considera completamente scarica. L'energia erogata può essere calcolata tramite l'Eq. 1.6.

$$E = \int_{t_0}^{t_{\text{cut-off}}} IV(t) dt \quad (1.6)$$

dove I è la corrente erogata dalla cella elettrochimica e $V(t)$ è la tensione prodotta dalla batteria in funzione del tempo t .

Potenza

È la quantità di energia che può essere erogata in un determinato periodo di tempo, può essere calcolata con l'Eq. 1.7.

$$P(t) = I \cdot V(t) \quad (1.7)$$

dove I è la corrente erogata dalla cella elettrochimica e $V(t)$ è la tensione prodotta dalla batteria in funzione del tempo t .

C-Rate

Questa grandezza si riferisce alla corrente elettrica che deve essere fornita o prelevata dalla cella affinché compia un ciclo in un periodo di tempo stabilito, calcolandola a partire dalla capacità teorica. Ad esempio se si volesse sottoporre la cella ad un C-rate pari a $\frac{C}{5}$, vorrebbe dire applicare una corrente che farebbe caricare o scaricare la cella in 5 ore. Solitamente in bibliografia i C-Rate più utilizzati per gli elettroliti polimerici sono: $\frac{C}{20}$, $\frac{C}{10}$, $\frac{C}{5}$, $\frac{C}{2}$ e $1C$.

Tempo di vita

È il numero di cicli di carica e scarica che essa può completare prima che la sua capacità scenda al di sotto di una soglia prestabilita, al punto da non garantire più prestazioni adeguate per il corretto funzionamento del dispositivo. In genere, si considera come limite

inferiore l'80% della capacità iniziale, sebbene questo valore possa variare a seconda delle specifiche esigenze dell'applicazione.

Shelf life

È il periodo di tempo in cui una batteria può essere conservata senza che avvenga alcun tipo di deterioramento. Solitamente questa perdita di capacità si osserva a seguito di reazioni chimiche secondarie che vanno a ridurre la capacità utile della materia attiva disponibile nella cella.

1.2 Batterie al litio

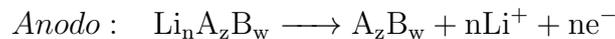
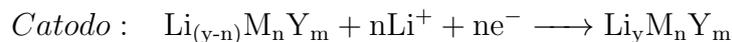
Oggigiorno il litio è un elemento fondamentale per la realizzazione di sistemi di accumulo energetico di tipo elettrochimico, come ad esempio le batterie agli ioni di litio. Grazie alla crescente domanda di soluzioni energetiche portatili e sostenibili, questa tecnologia è diventata la più efficiente e versatile in numerosi settori, primi tra tutti l'elettronica di consumo e l'automotive.

I primi studi condotti in questo ambito risalgono ai primi anni '70, con l'obiettivo di sviluppare celle primarie. Questa scelta fu motivata dalle straordinarie proprietà del litio, contraddistinto dal potenziale di riduzione più basso tra tutti gli elementi noti e da una densità particolarmente contenuta [21]. In particolare, un potenziale di riduzione pari a $-3.04 V$ rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE) e una densità di $0.53 g cm^{-3}$ lo rendono perfetto per applicazioni che necessitano di un'elevata densità di energia. Tuttavia, l'elevata tendenza di questo elemento a reagire, in particolare con l'elettrodo negativo, lo porta inevitabilmente a formare all'interfaccia uno strato passivante, che viene definito SEI (Solid electrolyte interface). Sebbene queste reazioni riducano la quantità di litio disponibile per il funzionamento della cella, con una conseguente diminuzione della capacità complessiva, porta alla formazione di una barriera fisica che impedisce il contatto diretto tra l'elettrolita e l'anodo, migliorando la stabilità del sistema e prevenendo ulteriori degradazioni. Questo strato è di norma molto sottile, solitamente tra i 10 e i 30 nm, ed è sia un isolante elettrico che un ottimo conduttore ionico, caratteristiche fondamentali per un corretto funzionamento di una batteria [22]. Un SEI instabile, durante il funzionamento della batteria, tende a consumare parte dell'elettrolita e del litio, causando una progressiva riduzione della capacità complessiva della cella. Parallelamente, l'ispessimento del layer comporta un aumento della resistenza interna, con una conseguente riduzione dell'efficienza energetica e un maggiore surriscaldamento del dispositivo. Inoltre, le variazioni di volume associate all'accumulo del SEI possono dar luogo a danni strutturali, compromettendo l'affidabilità e la durata della batteria nel lungo periodo.

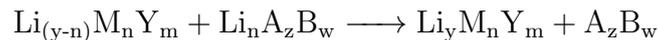
Un altro problema dell'utilizzo del litio metallico all'interno delle batterie è la sua tendenza a sviluppare dendriti, ovvero strutture aghiformi di litio che si sviluppano sulla superficie dell'anodo durante i processi di carica e scarica della batteria. Durante il processo di deposizione del litio, le irregolarità del substrato e del SEI favoriscono una distribuzione non omogenea del materiale, con aree di maggiore accumulo rispetto ad altre [23]. Questo fenomeno può portare, con il passare del tempo, alla crescita di dendriti sufficientemente lunghe da penetrare l'elettrolita e mettere in contatto diretto i due elettrodi, provocando un cortocircuito nella cella [24]. Inoltre, si potrebbe verificare la formazione di "death lithium" o litio isolato, ovvero dendriti di varia grandezza che hanno perso il contatto con l'elettrodo. Ciò comporta non solo una minore disponibilità di litio per le reazioni redox, e alla conseguente riduzione della capacità della cella, ma anche un aumento della resistenza interna e il potenziale innesco di reazioni collaterali con l'elettrolita [25].

Per superare queste limitazioni, si è pensato di sostituire l'anodo di litio metallico con materiali in grado di intercalare il litio. Le prime evidenze scientifiche risalgono al 1974, quando M. S. Whittingham *et al.* [26] furono in grado di intercalare del litio all'interno di vari composti della famiglia dei calcogenuri. Questa classe di materiali ha la formula chimica ME, dove M è un metallo di transizione mentre E è un elemento del gruppo dei calcogeni (S, Se o Te), ed è caratterizzata da una struttura a strati nella quale il litio può essere inserito facilmente. Questa scoperta fu fondamentale per lo sviluppo di batterie agli ioni di litio, che grazie a questo meccanismo erano molto meno inclini allo sviluppo di dendriti, e quindi più sicure ed affidabili. Non passarono molti anni prima che Lazzari *et al.* [27], nel 1980, riuscirono ad assemblare la prima cella con due elettrodi a intercalazione, separati da un elettrolita liquido, aprendo la strada a questa nuova tecnologia.

Queste batterie sono dette *rocking chair batteries*, dato che gli ioni di litio si muovono tra i due elettrodi senza che si abbia la formazione di litio metallico [28]. Il loro principio di funzionamento è schematizzato in Fig. 1.5. Considerando un anodo A_zB_w e un catodo $Li_yM_nY_m$ generici, durante la scarica avvengono le seguenti semi-reazioni:



Portando alla reazione complessiva:



Un aspetto fondamentale delle batterie agli ioni di litio è rappresentato dalle loro prestazioni. Tra i loro pregi spiccano l'elevata densità energetica e la lunga vita utile, che le rendono particolarmente adatte in contesti dove il peso e lo spazio sono limitati. Tutte queste proprietà garantirono che dalla preliminare fase di ricerca si arrivasse alla commercializzazione, avvenuta appena dieci anni dopo da parte di Sony. L'azienda

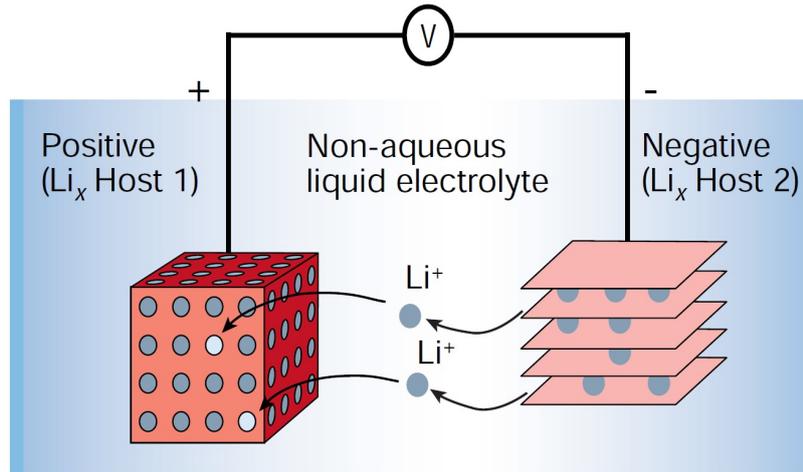


Figura 1.5: Schema di funzionamento di una batteria agli ioni di litio (rocking chair battery) [21].

introdusse il primo dispositivo ricaricabile con un voltaggio operativo superiore ai 3.6 V e elevata densità energetica, tratti distintivi di questa innovativa tipologia di batterie, avviandone così la diffusione su larga scala [21].

Tuttavia, queste batterie presentano forti limitazioni in termini di sicurezza: il rischio di surriscaldamento e l'infiammabilità degli elettroliti liquidi le rendono potenzialmente pericolose se non impiegate con cautela o a seguito di malfunzionamenti. Inoltre, come già accennato, la loro durata può essere compromessa dalla formazione di dendriti e dalla crescita anomala del SEI, fattori che influiscono negativamente sulla loro affidabilità.

Le batterie allo stato solido rappresentano un'alternativa promettente. Grazie all'impiego di un elettrolita solido, offrono infatti una maggiore sicurezza intrinseca, eliminando il rischio di infiammabilità e le perdite potenziali associate agli elettroliti liquidi. Inoltre, risolvendo le problematiche della crescita dendritica, queste batterie possono permettere l'uso del litio come anodo, garantendo una densità energetica decisamente superiore rispetto alle soluzioni convenzionali.

Nei paragrafi seguenti saranno presentati i materiali più diffusi e promettenti, citati in letteratura, per la realizzazione di batterie al litio.

1.2.1 Anodo

Per garantire elevate prestazioni e longevità di una batteria al litio, un anodo deve possedere una serie di caratteristiche fondamentali. Per massimizzare la densità energetica del dispositivo, una delle richieste più comuni del mercato odierno, sono necessarie un'elevata capacità specifica e una bassa densità. In secondo luogo, un potenziale elettrochimico molto negativo è fondamentale per ottenere una tensione di lavoro più alta del dispositivo, aumentando così l'energia che la batteria può immagazzinare e anche la potenza massima

erogata. Infine, per mantenere il dispositivo in funzione nel tempo, anche dopo numerosi cicli di carica e scarica, la stabilità (elettro)chimica deve essere il più alta possibile.

Come descritto nel dettaglio nel paragrafo 1.2, il litio metallico sarebbe un ottimo materiale per questo scopo, grazie alla sua elevata capacità specifica e al suo basso potenziale di riduzione. Tuttavia, a causa delle problematiche legate alla reattività e alla formazione di dendriti, il suo utilizzo non è così semplice e sicuro. Attualmente, sono in fase di ricerca e sviluppo batterie allo stato solido che permettano di superare queste problematiche mediante l'utilizzo di elettroliti solidi che, grazie alle loro peculiari caratteristiche, bloccano o rallentano questi fenomeni [29, 30], come sarà approfondito nei paragrafi seguenti.

Per la produzione di batterie agli ioni di litio, il materiale maggiormente utilizzato per realizzare l'anodo è la grafite, caratterizzata da un basso potenziale operativo ($\approx 0.1 V$ vs Li^+/Li) e da un'elevata efficienza coulombica. La sua struttura cristallina è composta da diversi piani di grafene sovrapposti, disposti secondo un reticolo esagonale compatto (HCP). È stato dimostrato che il litio, durante il processo di intercalazione, porta a un leggero distanziamento e alla variazione dell'allineamento dei piani grafenici, da ABAB a AAAA (Dove A e B sono i vari piani della grafite all'interno dei quali vengono "intercalati" i cationi di litio). T. Ohzuku *et al.* [31] scoprirono che la grafite è in grado di intercalare reversibilmente con un rapporto massimo tra il carbonio e il litio pari a 6:1, formando la specie chimica LiC_6 , che possiede una capacità specifica teorica di 372 mAh g^{-1} .

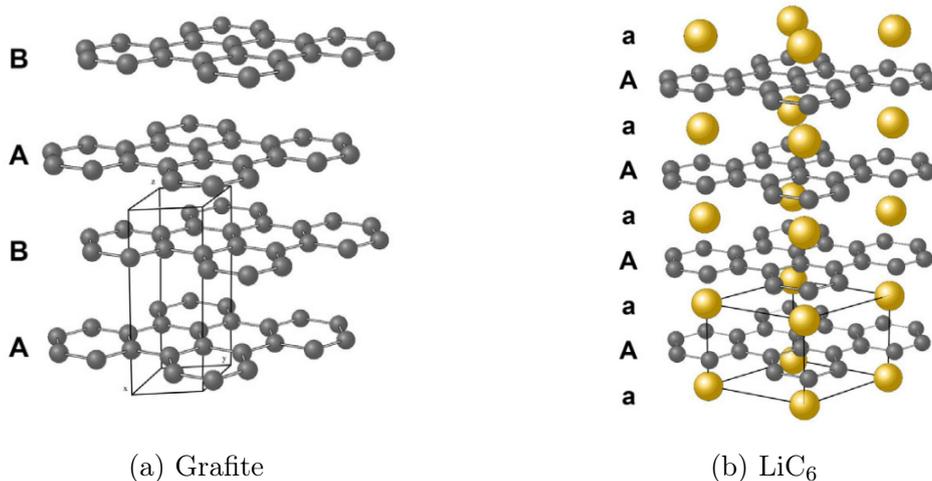


Figura 1.6: A sinistra la struttura cristallografica della grafite, mentre a destra quella del LiC_6 , composto grafite intercalato, a maggior contenuto di litio (in nero sono rappresentati gli atomi di carbonio, mentre in oro gli ioni di litio) [32].

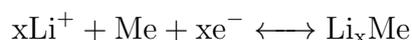
In alternativa alla grafite, si stanno attualmente studiando vari composti carboniosi. In funzione della loro composizione chimica, cristallinità e morfologia, questi materiali hanno proprietà differenti e solitamente vengono divisi in grafiteici, detti anche soft carbon, e non

grafitici, o hard carbon. I primi sono caratterizzati da una struttura formata da piccoli domini cristallini di grafite più o meno allineati tra loro, pertanto con un trattamento termico a oltre $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono in grado di grafitizzare, che portano a un aumento della cristallinità complessiva. Invece, gli hard carbon sono caratterizzati da una struttura molto più disordinata, pertanto non possiedono questa proprietà. Se esposti a quello stesso range di temperatura portano alla formazione di carbonio vitreo [33]. I materiali non grafitici, con il diminuire della cristallinità, mostrano un aumento della capacità specifica, in molti casi anche maggiore dei 400 mAh g^{-1} , tuttavia la loro elevata irreversibilità tra il processo di carica e di scarica limita l'efficienza coulombica del dispositivo. Queste proprietà sono dovute all'aumento del numero dei difetti nella struttura grafitica. All'aumentare dei difetti corrisponde un aumento dei siti di interazione tra il litio e il carbonio; tuttavia, la grande variabilità delle energie di interazione associate a questi siti può portare alcuni di essi a presentare energie troppo elevate, rendendo più difficoltoso il rilascio degli ioni di litio durante la scarica [34].

Recentemente si stanno anche studiando materiali carboniosi nanostrutturati, come fullereni o nanotubi di carbonio, per migliorare ulteriormente le prestazioni degli elettrodi. Daniel T. Welna *et al.* [35], utilizzando dei nanotubi di carbonio allineati verticalmente (VACNTs), sono stati in grado di ottenere una capacità specifica di circa 782 mAh g^{-1} , mantenuta per 36 cicli sotto l'azione di 50 mA g^{-1} . Questo risultato è molto promettente e dimostra il potenziale dei VACNTs nel migliorare le prestazioni delle batterie. Tuttavia, è ancora lontano dall'essere implementato su larga scala e saranno necessari ulteriori studi per ottimizzare la produzione e le proprietà finali delle componenti.

Un altro materiale tuttora usato per realizzare delle batterie è il titanato di litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), un ossido misto classificato come spinello caratterizzato da una struttura cristallina cubica a facce centrate (FCC). Questo materiale è caratterizzato da una capacità specifica teorica pari a 175 mAh g^{-1} , di gran lunga inferiore a quella della grafite. Tuttavia, grazie ad un potenziale operativo di $1.55\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, e alla sua eccellente stabilità chimica e meccanica è considerato un'ottima alternativa alla grafite. Studi hanno dimostrato che, durante il processo di intercalazione, i cationi di litio inducono la formazione della struttura cristallina $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, che ha dei parametri reticolari molto simili allo spinello originario. Di conseguenza, la litiazione porta a una variazione minima del volume dell'anodo, favorendo la stabilità durante i cicli operativi della batteria [36]. Le batterie basate su questa tecnologia offrono vantaggi in termini di velocità di ricarica, stabilità e sicurezza, ma comportano un compromesso nella capacità di accumulo energetico a causa dell'elevato potenziale operativo e della bassa capacità teorica che possiede il materiale attivo.

In alternativa ai materiali appena citati, la ricerca si sta muovendo verso i metalli reattivi del IV e del V gruppo. Questi elementi sono in grado di reagire in modo reversibile con il litio, formando composti intermetallici secondo la seguente reazione:



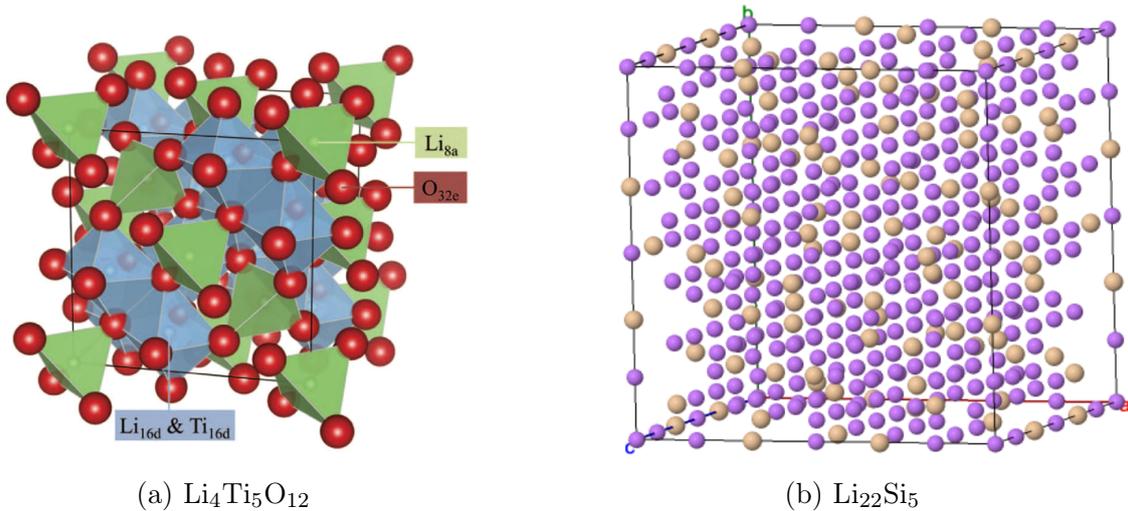


Figura 1.7: Struttura cristallina di alcuni materiali anodici [37, 38]: a sinistra il titanato di litio (in rosso gli atomi di ossigeno, in verde i tetraedri di ossido di litio e in blu gli ottaedri di ossido di titanio) e, a destra, l'intermetallico del silicio a maggior contenuto di litio (in giallo gli atomi di Si e in violetto gli atomi di Li).

dove Me è un metallo reattivo con il litio, come ad esempio il silicio (Si) o il germanio (Ge). Questi elementi hanno un'elevatissima capacità teorica però, a causa della grande quantità di litio che sono in grado di accumulare, tendono a subire enormi aumenti di volume, in media superiori al 300%, che con il procedere delle ciclazioni porta inevitabilmente alla comparsa di cricche sulla superficie dell'anodo. Questo processo, ripetuto per un elevato numero di cicli, risulta dannoso per le prestazioni, poiché causa la rapida e completa polverizzazione della materia attiva.

Gli elementi più promettenti, che utilizzano questo meccanismo, sono il silicio e il germanio. Il primo ha una capacità specifica teorica di 4200 mAh g^{-1} quando forma il composto $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, valore di gran lunga superiore ai 372 mAh g^{-1} caratteristici della grafite, però durante il processo di litiazione la frazione che reagisce subisce una variazione di volume del 400%, presentando problemi simili a quelli descritti precedentemente. Il germanio, invece, ha una capacità teorica pari a 1623 mAh g^{-1} con la formazione del $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$, e subisce un aumento di volume del 370% [39]. Negli anni sono stati fatti alcuni tentativi per aumentare la stabilità di questi materiali, ad esempio X. Wang *et al.* [40] realizzarono un materiale composito utilizzando ossido di litio e di stagno. Al termine delle ciclazione ottennero un valore di 571 mAh g^{-1} dopo più di 200 cicli, significativamente inferiore alla capacità teorica di questi materiali. Tuttavia, tale valore è rimasto stabile per un numero elevato di cicli grazie all'azione della matrice, che ha assorbito le deformazioni dell'intermetallico, preservando l'integrità strutturale dell'elettrodo.

1.2.2 Catodo

Molte delle caratteristiche descritte nel paragrafo precedente sono condivise tra i due elettrodi di una batteria. Parametri come capacità specifica, stabilità chimica e altri fattori sono infatti alla base delle prestazioni di una batteria. Tuttavia, per massimizzare l'output di energia del dispositivo, il catodo richiede un potenziale di funzionamento il più elevato possibile, oltre a un'elevata conduzione elettronica e diffusività ionica, indispensabile per agevolare il moto degli elettroni e la diffusione degli ioni litio all'interno del materiale.

Uno dei materiali più comunemente utilizzati è l'ossido di litio e cobalto (LCO), avente formula chimica LiCoO_2 . Questo composto chimico può presentarsi in più forme allotropiche, una esagonale e una cubica. Tuttavia, la struttura esagonale è quella più utilizzata nelle batterie, poiché la variante cubica non risulta stabile durante il processo di litiazione. La struttura cristallina della forma esagonale, illustrata in Fig. 1.8a, mostra una struttura lamellare composta da cristalli ottaedrici di ossido di cobalto, separati da diversi strati di ioni litio. Tale struttura facilita la diffusione degli ioni litio nei processi di carica e scarica, mentre i legami forti tra gli atomi conferiscono grande stabilità chimica alla struttura [41]. Se testato all'interno di una cella ha mostrato una capacità teorica nell'ordine dei $130\text{-}140 \text{ mAh g}^{-1}$, con picchi fino a 156 mAh g^{-1} , mantenendo un potenziale di lavoro compreso tra 3 e $4.5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Nonostante le buone proprietà, la ricerca negli anni sta cercando alternative a più basso costo e maggior sicurezza. Infatti, la presenza di cobalto all'interno del materiale lo rende molto costoso e soprattutto tossico, provocando potenziali problematiche sia nella fase di produzione che nello smaltimento del dispositivo al termine del suo ciclo di vita. Inoltre, è stato scoperto che LCO è poco stabile e, soprattutto a potenziali elevati, libera ossigeno potenzialmente infiammabile in presenza di fonti di calore [42]. Nel corso degli anni è stata sperimentata anche la variante a base nichel (LiNiO_2), che ha dimostrato una capacità specifica leggermente superiore, di circa il 20%, a fronte però di una minore stabilità e cristallinità del materiale.

Oltre agli ossidi con struttura lamellare, un'altra classe di materiali innovativi per la realizzazione di catodi per batterie è rappresentata dagli ossidi della famiglia degli spinelli. L'ossido di litio manganese (LiMn_2O_4), come mostrato in Fig. 1.8b è caratterizzato da una struttura cubica facce centrate (FCC), formata da ottaedri di manganese collegati in un framework tridimensionale, all'interno del quale sono posizionati gli ioni di litio nei siti tetraedrici. Questa particolare struttura cristallina dovrebbe offrire un numero maggiore di percorsi per l'intercalazione del litio, promuovendo così, almeno in teoria, un coefficiente di diffusione più elevato [44]. Tale caratteristica risulta particolarmente vantaggiosa per applicazioni nel settore automotive o in dispositivi ad alta potenza. Questo catodo ha una capacità specifica di circa 120 mAh g^{-1} , ottenuto ad un potenziale di $4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, mostrando una più bassa capacità specifica ma un potenziale simile rispetto agli altri materiali proposti [45]. Inoltre, grazie alla presenza esclusiva del manganese, il materiale risulta molto conveniente dal punto di vista economico e meno nocivo per

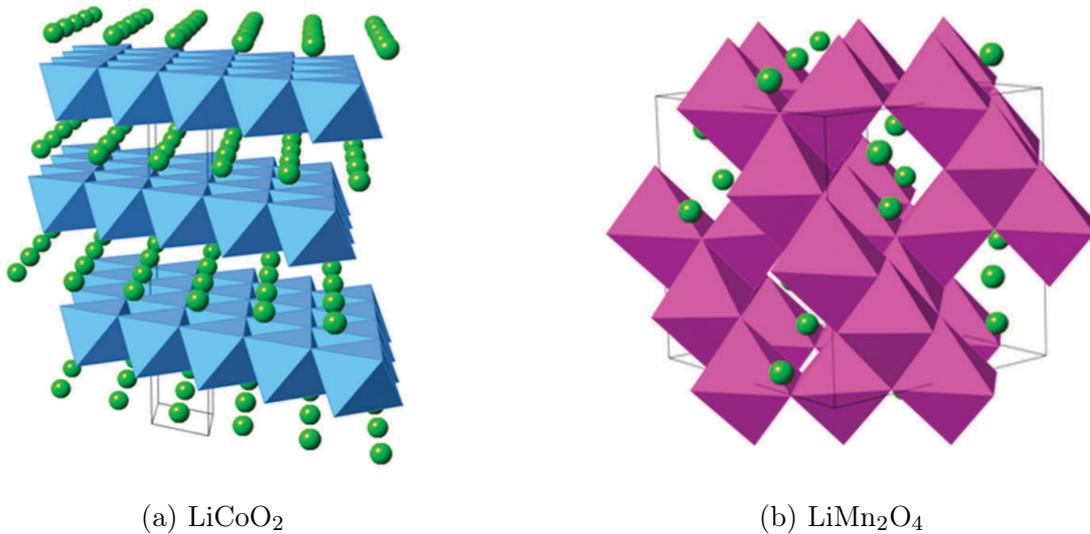


Figura 1.8: Strutture cristalline di alcuni materiali catodici [43]: a sinistra l'ossido di litio cobalto (in blu gli ottaedri di ossido di cobalto e in verde gli ioni di litio) e a destra l'ossido di litio manganese (in viola gli ottaedri di ossido di manganese e un verde gli ioni di litio).

l'ambiente rispetto a LCO. La principale problematica dell'ossido di litio e manganese è la sua stabilità, dato che è stata osservata in molti casi una perdita di capacità all'aumentare dei cicli di carica e scarica se sottoposto a un potenziale di lavoro superiore a $4\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Una delle cause principali riscontrate è la dissoluzione degli ioni manganese nell'elettrolita. Lo studio condotto da D. Jang [46] ha mostrato una concentrazione di ioni Mn^{2+} all'interno dell'elettrolita crescente all'aumentare dei cicli di funzionamento, causata dalla reazione di disproporzionazione: $2\text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$.

Altri studi hanno mostrato che questo materiale è soggetto all'instabilità di Jahn – Teller, una particolare fenomeno che fa avvenire una transizione in quelle zone del materiale a maggiore contenuto di ioni Li^+ , portando a variazioni di volume deleterie per la stabilità del materiale nel lungo periodo [47].

Un catodo di grande interesse industriale è il litio-ferro-fosfato (LiFePO_4), comunemente definito con l'acronimo LFP. Questo materiale fa parte delle olivine, una classe mineralogica caratterizzata da tetraedri isolati collegati da diversi cationi in posizione ottaedrica. Com'è possibile vedere in Fig. 1.9a, la struttura dell'LFP è formata dai tetraedri di PO_4 collegati tra loro da un framework di FeO_6 , mentre gli ioni di litio si dispongono nei lunghi canali monodimensionali all'interno della struttura cristallografica. Questo materiale presenta una capacità specifica teorica di circa 170 mAh g^{-1} a un potenziale operativo medio di $3.45\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, e si distingue per la sua elevata resistenza alle alte temperature, grazie ai forti legami P-O nella sua struttura chimica. Inoltre, la sua composizione lo rende sicuro per la salute e altamente economico, caratteristiche che hanno attirato notevole interesse, soprattutto nel settore automobilistico. Tuttavia, presenta anche delle limitazioni, come una conducibilità elettrica estremamente bassa (dell'ordine di 10^{-9} S cm^{-1}), che ne riduce

l'efficacia nelle applicazioni ad alta corrente. Un'altra limitazione di questo materiale è legata alla permanente perdita di capacità durante i primi cicli di funzionamento del materiale [42]. Secondo A. S. Anderson *et al.* [48], questo fenomeno è attribuibile a un particolare meccanismo che si verifica durante la litiazione. Si assiste alla formazione di piccoli domini di FePO_4 , elettrochimicamente inattivi, che ostacolano la diffusione degli ioni litio nelle zone più interne, rendendo critici i primi cicli di attivazione del catodo.

Per ottimizzare le prestazioni di questo materiale, sono state testate miscele di diverse olivine, ognuna costituita da ioni fosfato e metalli di transizione. È emerso che le combinazioni più promettenti includono il manganese (LiMnPO_4), in grado di aumentare il potenziale operativo, sebbene a scapito della capacità specifica, e il vanadio ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), che incrementa significativamente la capacità specifica, soprattutto a elevate correnti, pur comportando un costo più elevato [42].

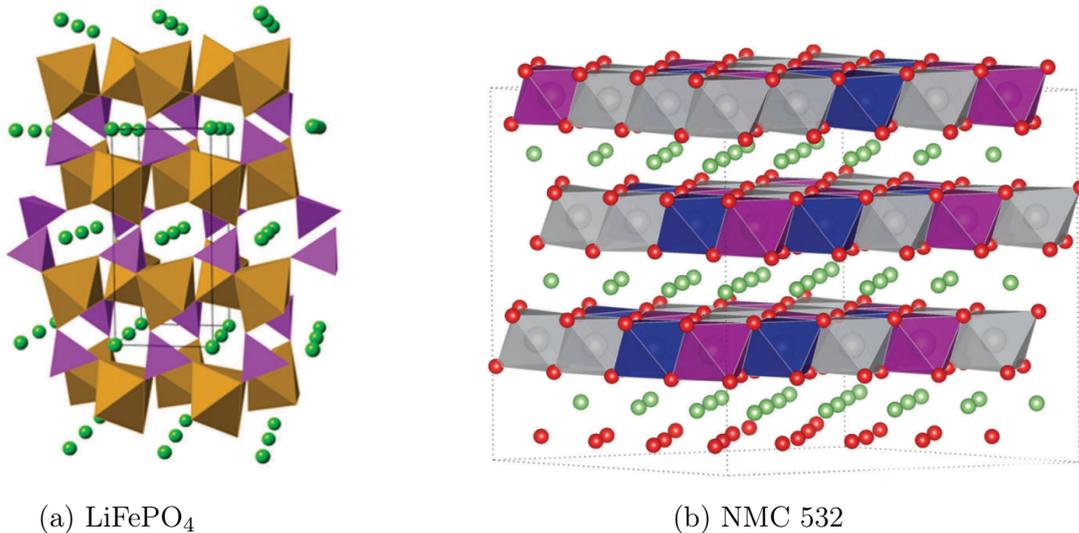


Figura 1.9: Strutture cristalline di alcuni materiali catodici [43, 49]: a sinistra l'LFP (in arancione i gli ottaedri di ossido di ferro, in viola i tetraedri di ione fosfato e in verde gli ioni di litio) e a destra l'ossido di litio manganese (in grigio gli ottaedri di ossido di nichel, in viola l'ossido di manganese, in blu l'ossido di manganese e un verde gli ioni di litio).

Nel contesto attuale, si sta prestando particolare attenzione alle potenzialità degli ossidi ternari ad alto contenuto di nichel per la realizzazione di catodi ad elevata capacità specifica e costi moderati. Tra tutte le composizioni esaminate il $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) è emerso come migliore alternativa, data la sua più alta capacità specifica e stabilità elettrochimica. Questo materiale ha una struttura chimica molto simile a quella dell'LCO, caratterizzata da una serie di lamelle, dove sono disposti i metalli di transizione in configurazione ottaedrica, all'interno della quale sono presenti gli ioni di litio. Nell'arco degli anni sono state testate diverse composizioni, evidenziando che alte percentuali di nichel favoriscono un'elevata capacità specifica, a discapito della stabilità termica ed elettrochimica, che contribuiscono alla progressiva riduzione di capacità nel tempo. Tra tutti gli ossidi NMC,

il $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) ha suscitato particolare interesse a causa della sua alta capacità specifica teorica, che si aggira intorno ai 275 mAh g^{-1} . In letteratura, si è raggiunta una capacità specifica pratica di 200 mAh g^{-1} con un potenziale operativo di $4.3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, mantenendo una capacità specifica dell'80% anche dopo cento cicli di carica e scarica [50]. Queste caratteristiche lo rendono ideale per applicazioni ad alta potenza, come quelle nel settore automobilistico. Tuttavia, l'alto contenuto di nichel, sebbene migliori la capacità teorica del materiale, favorisce la dissoluzione di alcuni ioni nell'elettrolita e induce una transizione di fase durante i processi di carica e scarica. Questa transizione comporta distorsioni anisotrope che, nel tempo, possono dar luogo alla formazione di microcricche nelle particelle del catodo. L'infiltrazione dell'elettrolita all'interno delle micro-cricche porta a un eccessivo inspessimento dell'interfaccia tra l'elettrolita e il catodo, ostacolando la diffusione degli ioni Li^+ all'interno del dispositivo [51].

L'impiego di coating speciali, mirati a minimizzare il contatto tra il materiale attivo e l'elettrolita, si è rivelato un'eccellente soluzione per ovviare ad alcune delle sue carenze. J. Zhu *et al.* [52] sono riusciti a sintetizzare un coating di Li_3PO_4 su particelle di NMC811, migliorandone le proprietà elettrochimiche durante le ciclazioni, riducendo allo stesso tempo la reattività con l'elettrolita liquido.

1.2.3 Elettroliti

Come già anticipato nelle sezioni precedenti, l'elettrolita è quel componente di una cella elettrochimica che consente il trasferimento degli ioni di litio tra gli elettrodi durante il funzionamento della batteria. I materiali utilizzati in questa applicazione sono estremamente specifici, poichè devono possedere un'elevata conducibilità ionica ed eccellenti proprietà di isolamento elettrico, al fine di prevenire il contatto diretto tra gli elettrodi e il relativo cortocircuito della cella. Solitamente è realizzato a partire da uno o più solventi, all'interno di cui viene disciolto un sale di litio per permettere la conduzione degli ioni.

Secondo quanto riportato in letteratura il valore della conducibilità ionica deve essere superiore ai $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ alla temperatura di utilizzo, affinché siano ridotte al minimo le dispersioni ohmiche e la polarizzazione all'interfaccia [53].

Per massimizzare queste proprietà, la costante dielettrica è un parametro fondamentale, poichè un valore elevato assicura un'efficace dissoluzione del sale di litio all'interno del materiale, facilitando la separazione delle cariche. Lo stesso vale per la mobilità ionica, che esprime la capacità degli ioni di muoversi all'interno dell'elettrolita. Queste due grandezze sono strettamente correlate alla conducibilità ionica, poiché un numero maggiore di cariche in movimento, insieme a un rapido spostamento delle stesse, promuove il trasporto di corrente nel materiale [54].

Altro parametro importante è la finestra di stabilità elettrochimica (ESW), che deve essere molto elevata, in modo da aumentare la tensione operativa lavorando con elettrodi

positivi ad alto voltaggio e, di conseguenza, la densità di energia che la batteria è in grado di fornire senza rischiare di decomporre il materiale. Allo stesso modo, l'elettrolita deve essere in grado di formare uno strato di SEI all'interfaccia con l'elettrodo negativo che sia il più stabile e conduttivo possibile. Come già spiegato nei capitoli precedenti, questo strato passivante una volta formato deve risultare sottile e ionicamente conduttivo per non ostacolare la diffusione degli ioni, ma allo stesso tempo omogeneo, per ridurre al minimo la tendenza a sviluppare dendriti [22]. Infine, gli aspetti di sicurezza, costo e impatto ambientale acquisiscono un'importanza fondamentale quando si passa all'applicazione su scala industriale.

Di seguito verranno esaminate nel dettaglio le due principali categorie di elettroliti attualmente disponibili sul mercato e/o in fase di ricerca e sviluppo: gli elettroliti liquidi e quelli solidi.

Elettroliti liquidi

Questa tipologia di elettroliti, grazie alla loro elevata conducibilità ionica a temperatura ambiente, rappresenta una delle soluzioni tecniche più diffuse nel panorama odierno.

Nelle batterie al litio, l'elevata differenza di potenziale che si sviluppa tra gli elettrodi impone l'impiego di solventi organici aprotici, all'interno dei quali il sale di litio viene disciolto. Gli elettroliti acquosi, infatti, sarebbero soggetti a inevitabile degradazione a causa di una finestra di stabilità elettrochimica limitata a soli 1.23 V, nonché pericolosi a causa dell'elevata reattività dei metalli alcalini con l'acqua.

La caratteristica distintiva di questi elettroliti è la loro conducibilità, strettamente legata all'elevata costante dielettrica dei solventi impiegati e alla loro bassa viscosità, che favorisce un'elevata mobilità delle cariche disciolte. Al contempo, essi presentano un'ampia finestra di stabilità elettrochimica e la capacità di formare un'interfaccia solido-elettrolita molto stabile. Tuttavia, i liquidi presentano intrinsecamente scarse proprietà meccaniche, rendendo necessario l'utilizzo di un separatore per evitare il contatto tra gli elettrodi e, quindi, il cortocircuito della cella. Inoltre, per lo stesso motivo, le relative celle sono anche soggette alla formazione di dendriti, in particolare quando lo strato passivante non si forma in modo omogeneo. Presentano poi grandi problematiche legate alla sicurezza, poichè i solventi utilizzati sono molto spesso infiammabili e nell'eventualità di errori di produzione o danneggiamenti dello strato protettivo della batteria, si avrebbe la dispersione nell'ambiente. Per questo motivo gli elettroliti vanno scelti con temperature di flash elevate in modo da ridurre al minimo il rischio di incendio.

Possiamo dividere i solventi impiegati per la produzione di elettroliti liquidi in due grandi categorie: i solventi ad alta costante dielettrica, in grado di disciogliere più efficacemente il sale, e quelli a bassa viscosità, dotati di una maggiore mobilità degli ioni al loro interno. I primi sono caratterizzati da strutture chimiche appartenenti ai carbonati ciclici, come

l'etilene carbonato (EC) o il propilene carbonato (PC), nitrili, ammidi e pirrolidoni. Mentre carbonati lineari, come il dimetil carbonato (DMC) e il dietil carbonato (DEC), eteri ciclici, come il tetraidrofurano (THF), e gli esteri sono caratterizzati da una minore viscosità a temperatura ambiente [55].

L'utilizzo di questi solventi dipende molto dai materiali elettrodi di cui è composta la batteria, in modo da garantire una eccellente conducibilità, stabilità chimica e che sia in grado di formare un SEI stabile nel tempo.

Considerate le diverse proprietà di questi composti organici, è spesso preferibile sviluppare formulazioni su misura, in modo da soddisfare pienamente i requisiti richiesti dal dispositivo finale. Come dimostrato anche da I. Cekic-Laskovic *et al.* [56], una composizione intermedia tra le due classi di solventi, citate precedentemente, porta a un miglioramento generale delle prestazioni. Infatti, un solvente che ottimizza una singola proprietà alla volta si trova limitato da un lato, dalla scarsità di specie cariche e, dall'altro, da una velocità di diffusione insufficiente. Pertanto, una formulazione mista si presenta come la soluzione più vantaggiosa.

Anche la scelta del sale di litio è altrettanto importante alla composizione del solvente dell'elettrolita. Tra le caratteristiche chiave che un sale deve possedere vi è un'elevata solubilità nei solventi, accompagnata dalla stabilità degli anioni coinvolti sia nei processi di ossido-riduzione sia alle temperature operative della cella. Inoltre, è essenziale garantire la compatibilità in particolare con il foglio di alluminio su cui è depositato il catodo della batteria. Nelle condizioni di lavoro, l'alluminio è particolarmente vulnerabile alla corrosione, rendendo necessario un sale di litio che non risulti eccessivamente corrosivo nei confronti di questo materiale e che, al contempo, possa favorire la formazione di uno strato passivante protettivo.

Nelle batterie al litio di prima generazione, nonché in quelle attualmente in commercio, il sale più comunemente usato è l'esaffluorofosfato di litio (LiPF_6), data la sua ottima conducibilità, resistenza all'ossidazione e passivazione dell'alluminio. Tuttavia, negli anni si stanno studiando elettroliti più avanzati, come il LiTFSI (sale di litio della bis(trifluorometan)sulfonamide) o il LiBOB (bisossalato di litio e boro) che presentano migliori prestazioni e stabilità elettrochimica, in particolare quando impiegati nello sviluppo di elettroliti solidi o in combinazione con liquidi ionici [57].

Per migliorare ulteriormente le prestazioni, la ricerca si sta orientando verso lo sviluppo di additivi innovativi, volti a ridurre il rischio di infiammabilità e aumentare la sicurezza, nonché a promuovere la formazione di un SEI sempre più stabile, prolungando così la vita operativa delle batterie.

Elettroliti solidi

Questi elettroliti rappresentano una delle soluzioni più promettenti per lo sviluppo di batterie di nuova generazione. Rispetto agli elettroliti liquidi, grazie alla loro struttura solida, non necessitano di un separatore ed eliminano completamente ogni rischio legato a possibili perdite di materiale durante la produzione o l'utilizzo. Inoltre, contribuiscono in modo significativo a ridurre il problema delle dendriti e, non essendo infiammabili, offrono una maggiore sicurezza rispetto alla controparte liquida. Tuttavia, è importante sottolineare che ad oggi elettroliti di questo tipo non possiedono una sufficiente conducibilità ionica a temperatura ambiente, rendendo così necessario l'impiego di un sistema di riscaldamento esterno per agevolare la conduzione.

In bibliografia, gli elettroliti che hanno suscitato maggiore interesse possono essere suddivisi in 3 grandi categorie:

- materiali ossidici
- composti a base di solfuri
- materiali polimerici

I materiali ossidici sono caratterizzati da una struttura cristallina ceramica, che li rende molto stabili alle alte temperature, e possiedono un'elevata finestra di stabilità elettrochimica. Tuttavia, il loro impiego è limitato da un gran numero di problematiche. In primo luogo, a causa della loro natura ceramica, questi materiali risultano generalmente molto rigidi, complicando la creazione di un'interfaccia continua e limitando i punti di contatto all'interfaccia. Inoltre, la loro elevata fragilità li rende suscettibili a delaminazioni quando sono accoppiati ad altri materiali e sottoposti a sollecitazioni meccaniche oppure a gradienti termici. Come dimostrato da M. Sakakura *et al.* [58], un trattamento termico di sinterizzazione potrebbe migliorare l'interfaccia tra l'elettrolita e il materiale attivo. Tuttavia, l'elevato costo di questa tecnologia potrebbe non essere economicamente conveniente, rendendo necessari ulteriori ricerche in questo ambito. Tra tutti i materiali studiati, i granati sono la categoria più promettente. Come tutti i materiali ossidici presentano ottima resistenza meccanica ed elettrochimica; tra questi, il $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ è stato in grado di raggiungere una conducibilità pari a 0.224 mS cm^{-1} a temperatura ambiente [59].

I solfuri costituiscono la classe di elettroliti solidi con la più alta conducibilità ionica. Grazie al maggiore raggio atomico e alla minore elettronegatività dello zolfo rispetto all'ossigeno, l'interazione con gli ioni litio risulta meno intensa, facilitando la diffusione del litio all'interno della struttura del materiale. Inoltre, la loro inferiore rigidità rispetto ai materiali ossidici consente di ottenere un'interfaccia migliore con gli elettrodi, permettendo al contempo di gestire eventuali variazioni di volume che possono verificarsi durante il

processo di litiazione. Tuttavia, a causa dei legami più deboli presenti del materiale, i solfuri possiedono una finestra di stabilità elettrochimica inferiore rispetto alla controparte ossidica, limitando così la densità di energia del dispositivo finale [60, 61].

Uno dei solfuri più studiati ha formula chimica $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ e fa parte della classe degli argiroditi. Questo materiale raggiunge una conducibilità di 2.4 mS cm^{-1} ; tuttavia, i test condotti a contatto con LCO e NMC hanno rivelato una scarsa stabilità, mostrando una forte tendenza all'ossidazione all'interfaccia [62, 63].

Infine, l'ultima categoria è formata dagli elettroliti polimerici (SPE), generalmente formati da una matrice polimerica nella quale è disciolto un sale di litio, al fine di permettere la conduzione degli ioni della membrana. Questa classe di materiali è solitamente molto elastica e flessibile, offrendo un'ottima adesione con gli elettrodi e la possibilità di accomodare possibili variazioni di volume che potrebbero avvenire durante l'intercalazione del litio nel catodo. Essi risultano inoltre molto economici e semplici da sintetizzare e processare, il che li rende particolarmente adatti per una futura produzione su scala industriale. Tuttavia, un limite di questa tipologia di elettroliti è rappresentato dalla conducibilità ionica, che a temperatura ambiente rimane inferiore ai $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ per gran parte dei polimeri analizzati. Tale valore risulta insufficiente per garantire il funzionamento ottimale di una batteria, tuttavia all'aumentare della temperatura cresce anche la conducibilità ionica dell'elettrolita, permettendo di raggiungere valori accettabili già intorno ai $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$. Come sarà approfondito nelle sezioni successive, tale miglioramento è dovuto al fatto che il meccanismo di trasporto degli ioni di litio nella matrice polimerica è fortemente influenzato dalla flessibilità delle catene polimeriche. Pertanto, elevare la temperatura oltre il punto di transizione vetrosa o di fusione dei domini cristallini si rivela particolarmente vantaggioso per facilitare questo processo [60]. Oltre all'aumento della conducibilità, la ricerca si sta concentrando sullo sviluppo di elettroliti con un'ampia finestra di stabilità elettrochimica, essenziale per operare a potenziali elevati senza rischio di decomposizione. Questo permette l'impiego di materiali attivi catodici ad alta tensione operativa, aumentando sia la densità energetica sia la potenza massima erogabile della batteria. Inoltre, un elettrolita stabile assicura una maggiore affidabilità e durata del dispositivo, migliorando la resistenza operativa nel tempo.

Come per gli elettroliti liquidi, anche in questo caso la matrice polimerica deve possedere un'elevata costante dielettrica per promuovere un'efficace separazione delle cariche, facilitando la mobilità degli ioni e aumentando la solubilità di sale all'interno del polimero. Pertanto, i polimeri che sono maggiormente studiati in questo contesto sono polari, come ad esempio il polietilene ossido (PEO), il poliacrilonitrile (PAN), il polivinil alcol (PVA) e i policarbonati (PC) [61]. La polarità della catena polimerica è una caratteristica molto importante, poichè la presenza di gruppi molto elettronegativi all'interno dell'unità monomerica favorisce una separazione di carica all'intero del polimero, aumentando la costante dielettrica del materiale, e quindi la sua capacità di interagire con gli ioni.

In letteratura sono presenti anche alcune varianti degli elettroliti polimerici, sviluppate per ottimizzare le proprietà della matrice. Gli elettroliti gel polimerici, ad esempio, sono formati da un elettrolita polimerico al quale vengono aggiunti degli additivi plasticizzanti, solitamente degli elettroliti liquidi. Questa combinazione genera una struttura ibrida che offre una conducibilità ionica comparabile a quella degli elettroliti liquidi, sebbene con delle proprietà meccaniche leggermente inferiori al polimero originale. Un'altra opzione sono gli elettroliti compositi, che sono formati da una matrice di elettrolita polimerico arricchita con filler inerti o con elettroliti solidi inorganici. In questo caso, la percentuale di materiale solido aggiunto consente di controllare il comportamento reologico della miscela e le sue proprietà meccaniche [64].

1.3 Polietilene ossido (PEO)

La realizzazione di sistemi allo stato solido rappresenta una delle vie più promettenti per lo sviluppo di batterie al litio innovative. Grazie all'impiego di un elettrolita solido, queste batterie sono in grado di risolvere gran parte delle problematiche associate all'utilizzo di solventi organici, soprattutto in termini di sicurezza e stabilità nel tempo. Tuttavia, allo stato attuale non raggiungono ancora un'efficienza ottimale, rendendo necessari ulteriori studi per produrre celle performanti ed economiche, in modo da favorirne il largo impiego nel mercato.

Tra tutti i materiali presentati nel paragrafo precedente, il polietilene ossido (PEO) emerge come uno dei migliori materiali, e infatti sarà utilizzato come base anche per le formulazioni elettrolitiche solide in questo progetto di tesi. La scelta di questo materiale è principalmente dovuta alla sua eccellente capacità di coordinare gli ioni Li^+ , facilitando così la dissociazione dei sali, e alla flessibilità delle sue catene, che favorisce una conducibilità ionica ottimale, soprattutto a temperature elevate.

Il PEO è un polimero termoplastico, un polietere avente formula chimica $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$. Viene definito polietilene ossido (PEO) quando il suo peso molecolare è superiore ai $30.000 \text{ g mol}^{-1}$, mentre si usa polietilene glicole (PEG) se è inferiore ai $30.000 \text{ g mol}^{-1}$.

Uno dei metodi più diffusi per la sintesi di questo polimero è la polimerizzazione ossianionica dell'etilene ossido, al quale vengono aggiunte specie chimiche altamente nucleofile come iniziatori. Tuttavia, a causa della natura complessa del meccanismo di reazione, non si riesce a superare un peso molecolare di $50.000 \text{ g mol}^{-1}$.

Per superare questo limite, è stata studiata una polimerizzazione di coordinazione che ha permesso di sintetizzare catene molecolari molto più lunghe. In questo caso si utilizza un catalizzatore organometallico, che stabilizzando la rottura dell'eossido, permette di ottenere catene polimeriche a maggior peso molecolare [65].

Il PEO è caratterizzato da una struttura semicristallina, con un grado di cristallinità tra il 60 e l'80% a temperatura ambiente, ed ha una temperatura di transizione vetrosa (T_g) intorno a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ [66]. Grazie ai doppietti elettronici presenti sull'ossigeno, possiede una costante di elettrica relativa (ϵ_r) di circa 8, valore non troppo elevato ma che gli permette di solubilizzare i sali di litio agevolmente. Il PEO infatti, se miscelato con un sale di litio è in grado di coordinarne i cationi e formare una membrana flessibile e omogenea. L'interazione che si sviluppa tra i cationi di litio e gli ossigeni eterei del polimero limita la mobilità delle catene polimeriche, con conseguente aumento della T_g e riduzione del grado di cristallinità del materiale finale [67].

Il meccanismo di trasporto degli ioni litio è illustrato in Fig. 1.10. I doppietti elettronici presenti sugli atomi di ossigeno nella catena polimerica coordinano gli ioni in loro prossimità, formando legami Li-O. La continua formazione e rottura di questi legami di coordinazione, insieme all'elevata flessibilità della catena, consente agli ioni di diffondere lungo la struttura polimerica, permettendo il movimento del litio tra gli elettrodi di una batteria. Data la complessità di questo processo, il trasporto ionico può avvenire lungo la stessa catena polimerica (intrachain hopping) o tra catene adiacenti (interchain hopping). Nel caso in cui la dissociazione dei sali nell'elettrolita sia solo parziale, la diffusione può essere mediata dalla presenza di controioni, che formano aggregati di dimensioni maggiori all'interno della matrice. Questo fenomeno comporta un inevitabile peggioramento della conducibilità del sistema, poiché gli aggregati presentano una mobilità ridotta all'interno della matrice [68].

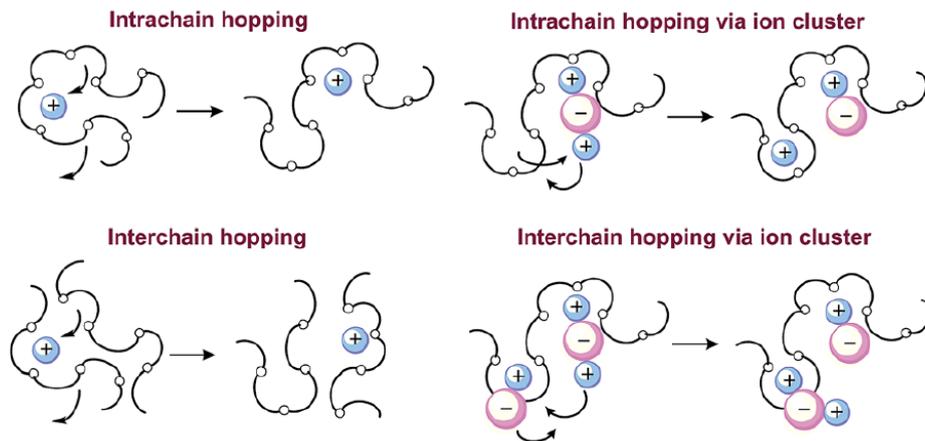


Figura 1.10: Meccanismo di trasporto ionico nel PEO [68].

Come già accennato precedentemente, il meccanismo di trasporto del litio è fortemente influenzato dalla temperatura, in quanto dipende direttamente dalla mobilità e dalla flessibilità delle catene polimeriche del materiale. A temperatura ambiente, il processo è piuttosto lento, ma diventa molto più efficace già a $85\text{ }^\circ\text{C}$, con una conducibilità ionica di circa 1.5 mS cm^{-1} [60]. Un altro aspetto cruciale di questo meccanismo è la cristallinità del PEO, poiché le aree fortemente impaccate e rigide, tipiche dei domini cristallini, tendono

ad ostacolare il moto degli ioni [60]. Secondo quanto riportato in bibliografia, i domini cristallini hanno una temperatura di fusione (T_{fus}) di circa $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, il che rende questo fattore particolarmente importante a temperatura ambiente [69].

Il PEO è caratterizzato da una finestra di stabilità relativamente bassa, poiché inizia a ossidarsi gradualmente a potenziali superiori ai 3.9 V vs Li^+/Li . Questa limitazione restringe la gamma di materiali catodici compatibili, limitando sia la potenza massima erogabile sia la densità energetica della cella finale. Inoltre, soprattutto alle alte temperature, il PEO presenta scarse proprietà meccaniche, risultando inefficace nel prevenire la formazione di dendriti all'anodo [70].

1.3.1 Strategie per il miglioramento delle prestazioni

Per poter sfruttare appieno le caratteristiche del polietilene ossido nella realizzazione di batterie al litio, è necessario affrontare alcune limitazioni intrinseche del materiale. L'obiettivo principale è quello di ridurre il grado di cristallinità, per aumentare la conducibilità ionica a temperatura ambiente, ampliare la finestra di stabilità elettrochimica e migliorare le proprietà meccaniche, consentendo così di ottimizzare le prestazioni e l'affidabilità delle celle di nuova generazione.

Le strategie più studiate per migliorare questo materiale possono essere divise in due grandi categorie: gli approcci chimici e quelli fisici. I primi si concentrano sull'ottimizzazione delle proprietà attraverso la modifica della struttura molecolare, alcuni esempi possono essere la reticolazione oppure la copolimerizzazione. Mentre gli approcci fisici puntano a controllare la microstruttura del materiale, aggiungendo plasticizzanti, filler inorganici o formando miscele polimeriche.

La reticolazione è un processo chimico in cui le catene di un polimero vengono legate tra loro attraverso legami chimici covalenti, formando una struttura tridimensionale a rete. Per la realizzazione di elettroliti per batterie solitamente viene aggiunto un iniziatore chimico nella formulazione, che attraverso l'esposizione alle alte temperature o alle radiazioni UV si degrada e innesca la formazione di legami covalenti intercatena. Un fotoiniziatore frequentemente impiegato in letteratura è il benzofenone, un composto organico appartenente alla famiglia dei chetoni aromatici. Il suo meccanismo di reticolazione si basa sull'estrazione di idrogeno del legame C–H da parte del benzofenone eccitato. In questo modo, i radicali carbonio appena prodotti possono formare legami C–C tra diverse catene polimeriche, determinando così la reticolazione della matrice polimerica [71]. M. Falco *et al.* [72], con i loro studi hanno dimostrato che elettroliti polimerici realizzati con questo trattamento mostrano una evidente diminuzione della cristallinità, e quindi un aumento della conducibilità ionica a temperatura ambiente. Allo stesso tempo, è stata dimostrata un'ottima stabilità elettrochimica e un aumento delle proprietà meccaniche del polimero finale.

I copolimeri invece, sono macromolecole che si ottengono a seguito della polimerizzazione di due o più monomeri diversi. In questo modo, al variare della composizione, è possibile ottenere materiali con le proprietà desiderate. In letteratura i copolimeri più studiati sono quelli lineari, dove le unità monomeriche si susseguono lungo la catena principale, oppure ramificati, quando la catena primaria è formata da un'unica unità monomerica, mentre le ramificazioni sono formate da un altro componente chimico. Diverse ricerche hanno dimostrato che i copolimeri lineari, in base alla diversa unità monomerica, sono in grado di migliorare le proprietà meccaniche, la stabilità elettrochimica o la conducibilità ionica. Invece, i copolimeri ramificati grazie all'incremento del volume libero derivante dall'ingombro sterico delle ramificazioni, riescono ad annullare completamente la cristallinità del PEO, migliorando così la conducibilità ionica dell'elettrolita [69, 73, 74].

Un altro metodo per migliorare le prestazioni di un elettrolita consiste nell'impiego di plasticizzanti, additivi chimici che aumentano la flessibilità dei materiali polimerici attraverso l'incremento del volume libero tra le macromolecole. Solitamente, all'interno di elettroliti polimerici, sono impiegati solventi organici aprotici, gli stessi usati per la realizzazione di elettroliti liquidi, oppure catene di PEO a basso peso molecolare. Ad esempio, viene utilizzato il tetraetilenglicole dimetil etere, comunemente noto come tetraglyme, di formula chimica $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_3$ [75]. Da quanto emerso in letteratura, si osserva che l'aumento del volume libero tra le catene polimeriche comporta una diminuzione della cristallinità del PEO. Questo, unito all'elevata flessibilità e mobilità della componente a basso peso molecolare, consente di incrementare significativamente la conducibilità ionica dell'elettrolita. Tuttavia, è importante considerare che l'aumento della frazione di plasticizzante nella formulazione comporta un'inevitabile diminuzione delle proprietà meccaniche del materiale, aumentando il rischio di sviluppare dendriti. Ad esempio, Chintapalli *et al.* [76] sono riusciti ad incrementare la conducibilità ionica di un elettrolita a base di PEO fino a $7.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a una temperatura di 30°C , con l'aggiunta di circa il 70 %mol di tetraglyme.

La realizzazione di elettroliti compositi, attraverso la combinazione di una matrice polimerica con un filler inorganico, rappresenta una soluzione promettente per incrementare la conducibilità ionica del materiale, migliorandone al contempo le proprietà meccaniche. Tra i materiali più studiati per queste applicazioni figurano gli ossidi inorganici, quali allumina (Al_2O_3) o biossido di titanio (TiO_2). Questi filler, se aggiunti a una miscela polimerica, permettono di compensare il deterioramento delle proprietà meccaniche dovuto alla fusione dei domini cristallini, oltre a formare dei percorsi preferenziali per la diffusione dei cationi di litio. Come evidenziato da P.A.R.D Jayathilaka *et al.* [77], l'aggiunta di allumina nanoporosa ha permesso di raggiungere una conducibilità pari a $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a una temperatura di 90°C , senza avere una perdita considerevole delle proprietà meccaniche dell'elettrolita. In alcuni casi, queste particelle possono essere funzionalizzate per migliorare la compatibilità con la matrice polimerica, ottimizzando così ulteriormente le prestazioni del materiale.

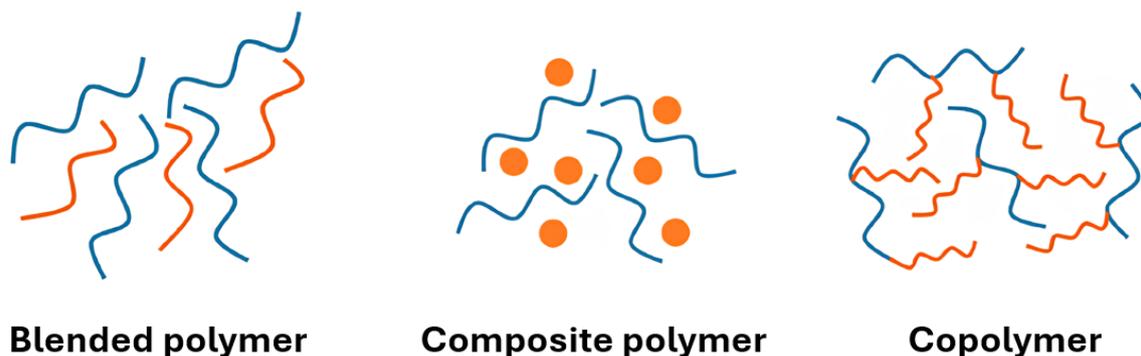


Figura 1.11: Alcune strategie per ridurre la cristallinità del polietilene ossido (PEO) [78].

Infine, i blend polimerici sono sistemi costituiti dalla miscela di due o più polimeri all'interno del medesimo materiale. Questa combinazione consente di unire le caratteristiche vantaggiose dei singoli polimeri, riducendo al contempo la cristallinità del materiale finale. In questo modo, è possibile ottimizzare le proprietà della miscela in relazione all'applicazione specifica, sfruttando anche eventuali comportamenti sinergici che potrebbero emergere tra i polimeri selezionati. Questa metodologia sta ricevendo molto interesse in letteratura negli ultimi anni, grazie alla particolare semplicità nella preparazione delle formulazioni, ai costi contenuti e all'impatto ambientale ridotto associato a tali processi. Una delle prime miscele polimeriche studiate per applicazioni elettrochimiche è stata sviluppata da M.M.E. Jacob *et al.* [79], i quali hanno introdotto il polivinilidenefluoruro (PVDF) nella miscela di PEO con l'obiettivo di migliorare sia la conducibilità che la stabilità meccanica dell'elettrolita. Nell'articolo si sono analizzate diverse composizioni, variando ogni volta il quantitativo di PEO, e quella che ha mostrato le migliori prestazioni è risultata essere quella con un rapporto di 80-20 tra il PVDF e il PEO, raggiungendo una conducibilità pari a $2.62 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ a $30\text{ }^{\circ}C$.

In ambito sviluppo di miscele polimeriche innovative, tra i materiali più promettenti spiccano i policarbonati, noti per le loro caratteristiche di amorficità e stabilità elettrochimica, i metacrilati, apprezzati per la capacità di migliorare la conducibilità ionica e la resistenza meccanica, i poliesteri e i polialcoli [30, 69]. Questi sono solo alcuni tra i molti polimeri testati finora, e resta aperta la possibilità di scoprire nuove combinazioni, materiali o meccanismi sinergici che potrebbero ulteriormente ottimizzare le prestazioni degli elettroliti polimerici.

Applicazioni dei policarbonati nelle miscele polimeriche

Per la realizzazione di miscele polimeriche innovative, tra tutti i materiali proposti in letteratura, i policarbonati stanno suscitando grande interesse grazie alla loro struttura polimerica completamente amorfa e per le loro eccellenti proprietà di stabilità elettrochimica. Tuttavia, a causa della loro limitata conducibilità ionica, non possono essere utilizzati da

soli e richiedono la miscelazione con altri polimeri per permettere di ottenere elettroliti sufficientemente performanti.

La struttura chimica di questa categoria di polimeri, rappresentata in Fig. 1.12, è caratterizzata dalla presenza del gruppo funzionale carbonato ($-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$) e da una catena alchilica, rappresentata dalla lettera R. Nelle applicazioni elettrochimiche, si privilegiano catene alifatiche all'interno della macromolecola, poiché le strutture aromatiche tenderebbero a costituire segmenti di catena troppo rigidi, che ostacolerebbero i moti segmentali delle catene polimeriche e, di conseguenza, la conduzione degli ioni litio.

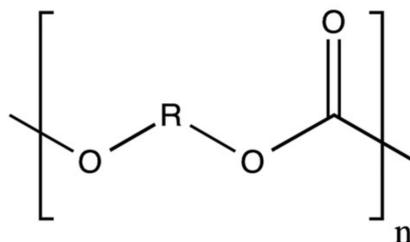


Figura 1.12: Struttura chimica generica di un policarbonato [80].

Tra i vari policarbonati, i primi a essere oggetto di studio sono stati il polietilene carbonato (PEC) e il polipropilene carbonato (PPC), grazie alla loro struttura chimica particolarmente semplice. La loro sintesi avviene attraverso reazioni di apertura di catena dei carbonati ciclici, comunemente usati come elettroliti liquidi. Tuttavia, essendo i carbonati ciclici particolarmente stabili, reazioni di questo tipo hanno bisogno di condizioni di reazione particolarmente severe e non permettono la formazione di macromolecole con un peso molecolare elevato. Per questi motivi, dopo alcuni anni di sviluppo si è riusciti a sfruttare la copolimerizzazione dell'anidride carbonica (CO_2) con epossidi per formare una catena a maggior peso molecolare e maggiore regolarità. Un ulteriore vantaggio di questa sintesi è l'utilizzo della CO_2 come reagente, che contribuisce a ridurre l'impatto ambientale della sua produzione [81].

I policarbonati generalmente sono polimeri termoplastici e amorfi, caratterizzati da una T_g e proprietà meccaniche maggiori rispetto al PEO. In termini di ESW, il PPC a temperatura ambiente è stabile fino a 5 V vs Li^+/Li , il che lo renderebbe adatto per l'uso con catodi ad elevato voltaggio, come l'LMFP oppure l'NMC [82]. Questi materiali sono anche caratterizzati da un'elevata costante dielettrica, dovuta al gruppo carbonato, che garantisce un'ottima solubilità del sale e una bassa energia di interazione dell'ossigeno con il litio. Un ulteriore vantaggio di questi materiali è la loro biodegradabilità, che li rende particolarmente adatti per applicazioni in cui si desidera ridurre l'impatto ambientale delle batterie, soprattutto durante la fase di smaltimento.

Il meccanismo di diffusione del litio all'interno della membrana è pressoché identico a quello del polietilene ossido, con l'unica differenza che a interagire con il catione è

l'ossigeno del carbonato e non un ossigeno etereo, modificando in questo modo l'energia di interazione [78]. Come detto precedentemente, una maggiore costante dielettrica e una minore interazione dovrebbero facilitare la conduzione ionica del materiale, tuttavia una T_g così elevata rende le catene troppo rigide per condurre il litio a temperatura ambiente, ottenendo un valore pari a $5 \times 10^{-6} S cm^{-1}$ a $30^\circ C$ per delle membrane di PEC [83].

Poiché un elettrolita è costituito sia dal materiale polimerico sia dal sale di litio, l'interazione tra queste due componenti è cruciale per massimizzare le prestazioni dell'elettrolita solido. Nel caso del polietilene carbonato, è stato dimostrato che la concentrazione del sale di litio disciolto influisce significativamente sia sulla conducibilità che sulla T_g del polimero. Come avviene per il PEO, grazie alla loro elevata costante dielettrica, questi materiali sono in grado di sciogliere facilmente grandi quantità di sale, aumentando il numero di specie cariche libere e, di conseguenza, la conducibilità ionica dell'elettrolita. Tuttavia, a elevate concentrazioni, gli anioni esercitano un effetto plasticizzante, aumentando il volume libero tra le catene polimeriche e abbassando la T_g . Tale effetto varia significativamente in base al tipo di sale impiegato: anioni di dimensioni maggiori tendono infatti a distanziare maggiormente le catene, conferendo al materiale finale una maggiore flessibilità e una minore T_g [84].

Considerando quanto detto finora, emerge chiaramente come la realizzazione di miscele polimeriche tra PEO e policarbonati rappresenti una promettente via per lo sviluppo di elettroliti solidi innovativi per batterie al litio. Un'analisi approfondita delle proprietà dei materiali ha evidenziato caratteristiche molto diverse tra loro, i quali potrebbero dar luogo ad effetti sinergici rilevanti. La maggior parte delle ricerche in questo campo si concentra su PPC e PEC, a causa della struttura più semplice delle loro macromolecole; tuttavia l'esplorazione di nuovi materiali potrebbe aprire la strada a soluzioni più efficienti e sostenibili.

A tal proposito, in questo progetto di tesi è stata testata una miscela polimerica di polietilene ossido (PEO) e polibutilene carbonato (PBC), caratterizzato da una T_g inferiore rispetto a PPC e PEC e da un'eccellente stabilità elettrochimica. La struttura completamente amorfa del PBC può risultare ideale per favorire la conducibilità ionica a temperatura ambiente, mentre la flessibilità della catena polimerica e la ridotta T_g potrebbero assicurare una buona diffusione del litio anche a temperature più elevate, garantendo così una conduzione ionica elevata su un ampio intervallo termico. Inoltre, l'elevata stabilità di questo polimero consentirebbe l'impiego di catodi ad alto voltaggio, migliorando complessivamente le prestazioni del dispositivo finale.

Per ottimizzare ulteriormente le proprietà dell'elettrolita, è stato applicato un trattamento di fotoreticolazione UV, una tecnica consolidata in ambito industriale, per incrementare la stabilità elettrochimica e ridurre il grado di cristallinità della membrana finale.

Capitolo 2

Scopo della tesi

Visti i promettenti risultati riportati in letteratura riguardanti l'applicazione di miscele polimeriche a base di polietilene ossido (PEO) e policarbonati, si è deciso di esplorare l'utilizzo del polibutilene carbonato (PBC) per lo sviluppo di elettroliti solidi destinati alle batterie al litio. Questo polimero, grazie alla sua ridotta temperatura di transizione vetrosa e alla sua natura completamente amorfa, potrebbe fornire interessanti risultati elettrochimici, soprattutto in termini di capacità di trasporto degli ioni Li^+ . In particolare, la sua struttura chimica favorisce una maggiore mobilità delle catene e un'interazione ottimale con gli ioni di litio, migliorandone la solubilità e facilitando il loro movimento all'interno della matrice polimerica. Grazie alla presenza di ingombro sterico lungo la catena, i meccanismi di degradazione tipici dei policarbonati potrebbero essere ridotti o addirittura eliminati in questo polimero, contribuendo così a prolungare la vita utile della batteria. In questo lavoro di tesi, ci si è focalizzati in particolare sull'ottenimento di formulazioni in maniera sostenibile, in tempi rapidi e facilmente scalabili a livello industriale, utilizzando un processo di estrusione senza solventi. Nella prima fase del lavoro, è stato necessario ottimizzare il processo di estrusione, variando parametri quali temperatura, velocità di rotazione delle viti e modalità di introduzione del materiale nell'estrusore, al fine di ottenere formulazioni omogenee senza comprometterne l'integrità. Successivamente, le formulazioni ottenute sono state analizzate sotto il profilo termico ed elettrochimico, con l'obiettivo di impiegarle come elettroliti polimerici solidi per batterie al litio. Nella seconda parte, si è cercato di identificare il miglior compromesso tra la temperatura di lavoro più bassa possibile e le prestazioni del dispositivo. Gli elettroliti ottenuti sono stati accoppiati con litio metallico e LFP, sia come catodo sintetizzato in laboratorio che come catolita ad alto contenuto di materiale attivo, per simularne l'applicazione pratica in batterie commerciali. In questo modo, è stato possibile studiare il comportamento del materiale polimerico in diverse condizioni di temperatura, corrente e voltaggio, valutandone le prestazioni. Per migliorare ulteriormente le proprietà di stabilità termica ed elettrochimica, è stato esplorato l'uso di un processo di fotoreticolazione, in grado di ridurre i fenomeni degradativi e migliorare le caratteristiche meccaniche dell'elettrolita polimerico.

Capitolo 3

Metodi sperimentali

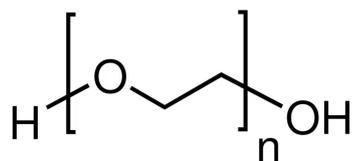
In questo capitolo vengono descritti tutti i materiali, le procedure impiegate per la preparazione delle membrane elettrolitiche solide e l'assemblaggio delle celle, oltre alle varie tecniche di caratterizzazione che sono state necessarie per definirne le proprietà.

3.1 Materiali

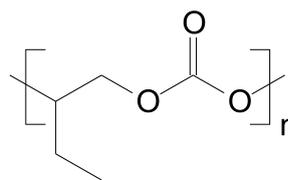
I composti chimici che sono stati usati per la realizzazione di questo progetto di tesi comprendono: polietilene ossido (PEO) con un peso molecolare di $400.000 \text{ g mol}^{-1}$ acquistato da Merck (CAS: 25322-68-3), polibutilene carbonato (PBC) fornito dall'azienda francese Specific Polymers (CAS: 96361-30-7), litio bis(trifluorometan)sulfonamide (LiTFSI) acquistato da Merck (CAS: 90076-65-6) e 4,4'-difluorobenzofenone (DFBF) acquistato da Merck (CAS: 345-92-6). Le formule di struttura dei vari composti sono raffigurate in Fig. 3.1.

Per tutte le caratterizzazioni, il litio metallico è stato prodotto da BlueSolutions (Francia) ed utilizzato senza ulteriori trattamenti. Analogamente, il catodo commerciale di LiFePO_4 (LFP), utilizzato sotto forma di catolita, è stato prodotto da BlueSolutions con una tecnologia e composizione brevettate e utilizzato anch'esso senza alcun trattamento aggiuntivo.

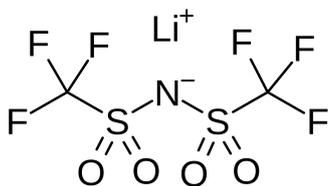
Le formulazioni testate in questo progetto sono caratterizzate da una massa iniziale di polimero pari a 5 g, da dividere equamente tra il PEO e il PBC. Questa composizione è stata scelta in base ai risultati ottenuti nell'articolo di F. Gambino *et al.* [85], che hanno ottenuto con un rapporto 1:1 tra PEO e un policarbonato il miglior compromesso tra la conducibilità ionica e stabilità elettrochimica della formulazione. Al polimero viene poi aggiunto il sale di litio (LiTFSI), in modo da avere un rapporto di 1:20 tra le moli di LiTFSI e le moli di unità ripetitiva di ogni polimero utilizzato. Infine, per valutare l'effetto della reticolazione sulla miscela polimerica, è stato aggiunto il fotoiniziatore DFBF, in quantità pari al 5% rispetto alla massa di PEO.



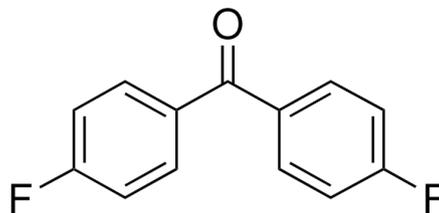
(a) Polietilene ossido (PEO)



(b) Polibutilene carbonato (PBC)



(c) Litio bis(trifluorometan) sulfonamide (LiTFSI)



(d) 4,4'-difluorobenzofenone (DFBF)

Figura 3.1: Formule di struttura dei composti usati nelle formulazioni elettrolitiche polimeriche solide [86, 88, 89].

A partire dalla massa di polimero utilizzato, tenendo conto delle masse molari e del rapporto di sale e polimero appena descritto si ottengono i seguenti rapporti:

- $g_{\text{PEO}} : g_{\text{LiTFSI}} = 3.067 : 1$
- $g_{\text{PBC}} : g_{\text{LiTFSI}} = 8.085 : 1$

Le composizioni dei due campioni sono quindi rappresentate in Tab. 3.1.

Tabella 3.1: Composizione delle formulazioni %wt.

Nome del campione	PEO (%)	PBC (%)	LiTFSI (%)	DFBF (%)
PEO/PBC	40.82	40.82	18.36	-
PEO/PBC reticolata	40	40	18	2

3.2 Procedure sperimentali

3.2.1 Essiccamento e ambiente di lavoro

A causa della sua elevata reattività con il litio e la sua ristretta finestra di stabilità elettrochimica, l'acqua è un componente deleterio per il funzionamento di una batteria agli ioni di litio. Pertanto, è molto importante manipolare i materiali in un ambiente il più controllato possibile. In questo progetto di tesi, gran parte delle procedure sono state condotte all'interno di una glovebox, una speciale camera isolata dall'ambiente esterno e riempita con gas inerte (argon). Una sua foto è mostrata in Fig. 3.2. L'ambiente al suo interno è costantemente monitorato con alcuni sensori, in modo da mantenere una quantità di O_2 e di H_2O minore di 1 ppm. Per ridurre al minimo l'esposizione dell'interno della glovebox a contaminanti esterni bisogna essiccare tutta la strumentazione e i materiali prima che vengano portati all'interno.



Figura 3.2: Glovebox all'interno del laboratorio.



Figura 3.3: Fornetto Buchi glass drying oven B-585.

Più precisamente tutta la strumentazione utilizzata, quali spatole, pinzette o fustelle, è stata accuratamente essiccata in stufa per alcune ore prima di essere trasferita all'interno della glovebox. Invece, per l'essiccazione dei materiali attivi è stato utilizzato uno speciale fornello, il Buchi glass drying oven B-585, collegato a una pompa da vuoto. Questa configurazione sfrutta l'azione combinata di temperatura e vuoto per promuovere l'evaporazione e il desorbimento dell'acqua presente normalmente sulla superficie nei materiali. La pompa da vuoto è in grado di raggiungere pressioni dell'ordine di 10^{-3} bar.

Tutti i composti chimici usati nelle formulazioni sono molto idrofili, per questo si sono usati i seguenti protocolli per eliminare completamente l'acqua in esso contenuta:

- **PEO**: l'essiccamento è stato condotto mantenendo il materiale a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ per due giorni, così da eliminare ogni traccia di umidità senza incorrere in fenomeni di degradazione termica del polimero.
- **PBC**: il processo di essiccamento è stato eseguito a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ per due giorni, anche in questo caso per evitare la degradazione del materiale.
- **LiTFSI**: la prima fase dell'essiccamento viene condotta a temperatura ambiente, per rimuovere l'ossigeno presente all'interno del porta campione. Successivamente, la temperatura viene innalzata a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ per due giorni per eliminare l'umidità adsorbita sulla superficie del sale. Infine, per rimuovere eventuali tracce di umidità residua, la temperatura viene portata a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ per due ore.

3.2.2 Preparazione della formulazione

Per prima cosa, mediante l'utilizzo di una bilancia analitica, sono stati pesati i composti chimici rispettando le composizioni presenti in Tab. 3.1. Successivamente sono stati messi in pipette Falcon e Heppendorf e sigillate in buste di plastica, per non esporli all'aria esterna.

Per miscelare e omogeneizzare i componenti della formulazione è stato usato l'estrusore da laboratorio Haake MiniLab II, della Thermo Fischer Scientific, senza l'utilizzo di alcun solvente. Questo strumento è dotato di una configurazione bi-vite corotante e, come mostrato in Fig. 3.4b, ha una camera per il ricircolo del materiale al suo interno.



Figura 3.4: Immagini dell'estrusore utilizzato: a sinistra (a), estrazione della formulazione dopo il processo di omogeneizzazione [85] e a destra (b) l'interno dell'estrusore MHaake MiniLab II [90].

Per omogeneizzare la formulazione è stata usata una temperatura di $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e una velocità di rotazione delle viti di $20\text{-}40\text{ rpm}$, durante la fase di caricamento dell'estrusore,

che è stata portata a 130 *rpm* per la fase di miscelazione. Inoltre per ridurre al minimo la possibilità di contaminazioni di umidità, all'interno dell'estrusore è stato flussato azoto (N_2) per tutto il processo, ad eccezione per la fase di caricamento. Per facilitare la miscelazione delle diverse componenti, la fase di caricamento è stata eseguita secondo il seguente ordine:

- poco meno della metà della quantità di polietilene ossido, a cui era stata precedentemente aggiunta la dose di sale di litio all'interno della glovebox.
- circa metà della quantità di polibutilene carbonato.
- tutto il sale di litio corrispondente al polibutilene carbonato.
- la restante quantità di polibutilene carbonato.
- la quantità rimanente di polietilene ossido.

Nel caso della formulazione con tenente il fotoiniziatore, il DFBF è stato caricato subito dopo la prima aggiunta di PEO.

Per favorire una corretta omogeneizzazione, senza correre il rischio di degradare termomeccanicamente il materiale è stato scelto un tempo di miscelazione di cinque minuti, al termine del quale il polimero è stato prelevato dall'estrusore e sigillato in vuoto all'interno di una busta di plastica e portato nuovamente in glovebox.

3.2.3 Preparazione delle membrane

Per la preparazione delle membrane sono stati prelevati circa 250-300 *mg* di materiale con una bilancia analitica, che successivamente sono stati inseriti tra due fogli di polipropilene (PP). Infine, il tutto viene sigillato all'interno di una busta di plastica trasparente, come mostrato in Fig. 3.5. Su uno dei due fogli di PP è stato messo uno spessore, nel nostro caso del nastro Kapton, per evitare che le membrane risultassero troppo sottili e poco maneggiabili. Questo speciale nastro ha uno spessore di circa 50 μm ed è in grado di sopportare temperature fino a 260 $^{\circ}C$, di gran lunga superiori a quelle usate in questo tipo di preparazione. Una volta che la busta è stata sigillata viene portata fuori dalla glovebox e pressata a caldo con la seguente procedura:

- primo riscaldamento a 70 $^{\circ}C$ senza l'applicazione di alcuna pressione, per 10 minuti.
- pressatura a caldo, sempre a 70 $^{\circ}C$, applicando una pressione di circa 15-16 *bar* per 5 minuti.

Successivamente, solo per i campioni contenenti il fotoiniziatore, la membrana è stata immediatamente trasferita alla lampada UV per far avvenire la reticolazione. Per rendere



Figura 3.5: Formulazione prima della pressatura a caldo, posizionata tra due fogli di PP.



Figura 3.6: Membrana ottenuta al termine della pressatura a caldo [85].

questo processo il più omogeneo possibile, ogni lato è stato irradiato tramite luce UV per 3 minuti, con un irradianza di circa 40 mWcm^{-2} . Le membrane così ottenute presentano uno spessore di circa $150 \mu\text{m}$ e un diametro che si attesta intorno ai $3\text{-}5 \text{ cm}$. Per minimizzare le contaminazioni esterne, le membrane vengono successivamente trasferite in glovebox per essere separate dal supporto in PP. Successivamente, le membrane vengono poi avvolte in fogli di carta da forno e stoccate in appositi raccoglitori fino all'assemblaggio delle celle.

3.2.4 Assemblaggio delle celle

Tutti i test elettrochimici condotti in questo progetto di tesi sono stati effettuati con due diverse tipologie di celle su scala da laboratorio: EL-Cell e PAT-Cell, entrambe acquistate dall'azienda tedesca EL-Cell e mostrate in Fig. 3.7 e 3.8. Come si può notare dalle immagini, le celle sono composte da un corpo principale, che contiene l'elettrolita e gli elettrodi, e da un sistema di serraggio, dotato di speciali guarnizioni che permettono di ottenere una chiusura ermetica della cella.

Per assemblare una cella è necessario procedere al taglio di tutte le componenti: catodo, anodo ed elettrolita. In particolare, per il catodo e l'elettrolita sono state usate delle fustelle da 18 , 16 e 14 mm di diametro, in funzione alla disponibilità di materiale e dell'analisi da effettuare. Invece per il sottile foglio di litio è stato usato un punzone da 16 mm di diametro. Dopodichè si procede a disporre i materiali appena tagliati uno sull'altro, avendo cura di non avere zone in cui catodo e anodo si toccano direttamente. Questa precauzione è molto importante per prevenire cortocircuiti o malfunzionamenti della cella. La struttura multistrato così ottenuta viene poi messa nel corpo principale della cella e infine si procede al serraggio.



Figura 3.7: EL-Cell precedentemente assemblata.



Figura 3.8: PAT-Cell precedentemente assemblata.

3.3 Caratterizzazioni

La caratterizzazione rappresenta una fase cruciale nella comprensione e ottimizzazione delle proprietà dei materiali innovativi. All'interno di questo progetto di tesi si è partiti analizzando le proprietà della miscela polimerica, tramite analisi termiche (TGA e DSC) e valutazione del gel content, passando poi a studiarne le proprietà elettrochimiche. Inizialmente si è valutata la conducibilità ionica, attraverso la tecnica PEIS (spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica), poi la stabilità elettrochimica, usando la voltammetria a scansione lineare e ciclica, e il plating/stripping del litio. Infine è stata testato il comportamento dell'elettrolita tramite cicli di carica e scarica a corrente costante (ciclazione galvanostatica) in celle al litio su scala da laboratorio con catodo a base LFP.

3.3.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica in grado di misurare la variazione di massa del campione in funzione della temperatura alla quale è sottoposto in atmosfera controllata (solitamente aria o gas inerte). Per questo progetto è stato utilizzato lo strumento Netzsch TG 209 F3 e le analisi sono state condotte utilizzando un intervallo di temperatura compreso tra i 25 e gli 800 °C, e una rampa termica di 10 °C min⁻¹ sotto un flusso di argon di 100 ml min⁻¹. Dato che le batterie sono progettate per operare in un'atmosfera protetta, non sono state effettuate analisi in condizioni ossidanti. Le formulazioni sono state analizzate utilizzando 7-10 mg di materiale all'interno di un crogiolo di allumina (Al₂O₃). Per determinare le temperature di degradazione si è usato il valore raggiunto dopo una perdita in peso del 5% (T_{5%}). Invece, per determinare la percentuale di residuo è stato usato il valore ottenuto in corrispondenza degli 800 °C.

3.3.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una tecnica che permette di misurare le variazioni delle proprietà fisiche di un campione in funzione della temperatura. In particolare, lo strumento sottopone sia il campione sia un riferimento a una rampa termica uniforme, registrando la differenza nel flusso di calore necessario per mantenere ciascun componente in accordo con il programma di temperatura impostato. Questa analisi sui polimeri è in grado di determinare la T_g , il grado di cristallinità e la temperatura di cristallizzazione o di fusione, nel caso in cui il campione sia (semi)cristallino. Per questo progetto è stato utilizzato lo strumento Netzsch 214 Polyma Equipment e le analisi sono state condotte utilizzando un intervallo di temperatura compreso tra -60 e 70 °C. La rampa termica impostata è stata di 10 °C min^{-1} e la misura è stata condotta sotto un flusso di azoto (N_2) di 40 ml min^{-1} . Prima della misurazione, ogni campione è stato sottoposto a un ciclo di riscaldamento e raffreddamento in condizioni controllate, identiche a quelle della misura, al fine di eliminare la storia termica e ottenere risultati più precisi. Anche in questo caso le formulazioni sono state analizzate utilizzando $8-10$ mg di materiale all'interno di un crogiolo di acciaio. Per il calcolo della T_g è stato adottato il metodo delle tangenti [91]. Per garantire una maggiore riproducibilità, è stato considerato il valore medio tra l'inizio (onset) e la fine della transizione. Il calcolo della cristallinità è stata usata l'Eq. 3.1.

$$\text{Cristallinità (\%)} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

dove ΔH_m^0 è l'entalpia standard di fusione del PEO [92], pari a 205 J g^{-1} e ΔH_m è l'entalpia di fusione misurata con la DSC, calcolata integrando l'area sottesa alla curva dello strumento rispetto alla linea di base.

3.3.3 Gel content

L'analisi del gel content è in grado di determinare il grado di reticolazione di un polimero reticolato. È stata utilizzata la seguente procedura [93]:

- si preleva una quantità di materiale di circa $500-600$ mg.
- si posiziona il campione all'interno di un filtro a rete da 400 mesh e lo si avvolge con filo di ferro per chiuderlo saldamente, come mostrato in Fig. 3.9.
- si pesano campione, filtro a rete e filo di ferro con una bilancia analitica.
- si trasferisce il tutto in un becher contenente circa 50 ml di acetonitrile (CH_3CN), ottimo solvente sia per il PEO e per il PBC, e lo si mantiene in agitazione il campione usando un'ancoretta magnetica. Per ridurre al minimo l'evaporazione del solvente, si chiude il becher con del parafilm.

- si effettua il cambio del solvente tre volte in totale: dopo un'ora, successivamente dopo 24 ore e infine dopo 3 ore rispetto a ciascun cambio.
- si lascia essiccare il campione fino a ottenere una massa costante. Se necessario, è possibile eseguire un'essiccazione in vuoto per accelerare il processo di stabilizzazione.

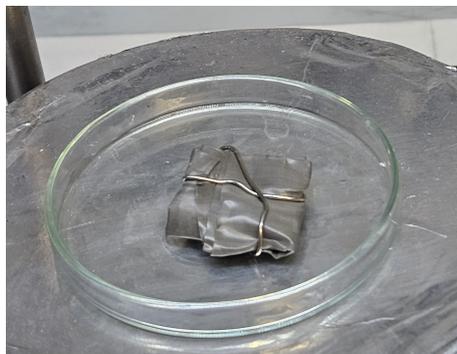


Figura 3.9: Campione preparato per il gel content.

Il valore del gel content si ottiene con l'Eq. 3.2.

$$GelContent (\%) = \frac{W_1}{W_0} \cdot 100 \quad (3.2)$$

dove W_1 indica la massa del campione dopo l'estrazione, mentre W_0 è la massa del campione prima dell'estrazione.

3.3.4 Finestra di stabilità elettrochimica

La finestra di stabilità elettrochimica (ESW) è l'intervallo di potenziale entro il quale i materiali della cella possono operare senza che avvengano degradazioni di alcun genere. Le principali tecniche che vengono impiegate per ottenere queste informazioni sono la voltammetria a scansione lineare e la voltammetria ciclica, che verranno trattate di seguito.

Voltammetria a scansione lineare (LSV)

È una tecnica di analisi che sottopone il materiale a un potenziale crescente, misurando i valori di corrente che passano attraverso la membrana polimerica. Queste analisi sono condotte a una temperatura specifica, poiché alcuni processi degradativi potrebbero avvenire in modalità diverse in funzione della temperatura. In questo progetto di tesi è stato usato lo strumento Biologic VMP-300 e la camera climatica BINDER MK 53E2, per mantenere i campioni a temperatura costante. Le misurazioni sono state condotte in un intervallo di voltaggio compreso tra il potenziale a circuito aperto (V_{OC}) e 6 V, con uno scan rate di 1 mV s^{-1} e mantenendo una temperatura costante di $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Per queste

analisi sono state usate solo celle del tipo EL-Cell e la configurazione usata per questo tipo di analisi è stata la seguente:

- alluminio ricoperto di carbone (carbon coated), tagliato nella forma di un disco da 16 mm di diametro. Il coating di carbonio è realizzato usando carbonio conduttivo C65 (80% wt.) e PVDF (20% wt.). La presenza del coating è molto importante per andare a simulare l'ambiente di lavoro dell'elettrolita all'interno di una cella, dato che il carbonio può promuovere effetti degradativi nell'elettrolita.
- membrana polimerica, tagliata con una particolare taglierina da 18 mm di diametro.
- sottile disco di litio metallico, tagliato con un punzone con un diametro di 16 mm.

Come stato riportato da F. Gambino *et al* [85], è stato considerato $5 \mu A cm^{-2}$ come valore soglia per la finestra di stabilità del materiale.

Voltammetria ciclica (CV)

È una tecnica di analisi molto simile alla LSV, poichè applica un potenziale variabile alla cella e misura poi la corrente che si sviluppa. La principale differenza consiste nel fatto che il potenziale di lavoro viene fatto variare all'interno di un intervallo definito, in maniera ciclica e senza spingersi a valori troppo elevati. In questo modo è possibile ottenere informazioni sulla degradazione dell'elettrolita, discriminando fenomeni reversibili da quelli irreversibili, come la formazione del SEI.

Anche in questo caso si sono usati lo strumento Biologic VMP-300 e la camera climatica BINDER MK 53E2. Le misurazioni di voltammetria ciclica sono state svolte sia per potenziali catodici, tra 0.01 e 2 V, che per potenziali anodici, tra 2.5 e i 4 V, a una temperatura di 70 °C. La velocità di scansione (scan rate) è stato impostato a $1 mV s^{-1}$ e sono stati impostati almeno quattro cicli.

Le celle usate per eseguire la CV con potenziali anodici sono state assemblate usando alluminio rivestito con del carbonio (C65), invece per le celle che sono state usate per le analisi con potenziali catodici hanno reso necessario l'utilizzo di un foglio di rame rivestito con del carbonio (C65). Questa scelta è data dal fatto che il litio, a potenziali di circa 0.1-0.3 V vs Li^+/Li , tende ad alligare con l'alluminio, causando possibili interferenze con la misura. Di conseguenza, è preferibile l'uso del rame, che garantisce una maggiore stabilità in queste condizioni.

3.3.5 Conducibilità ionica

La conducibilità ionica è un parametro fondamentale per il corretto funzionamento di un elettrolita per batterie al litio, dato che è in grado di misurare la capacità del campione di condurre corrente elettrica attraverso il movimento degli ioni di litio al suo interno.

Il valore della conducibilità ionica si ottiene attraverso delle analisi PEIS, una tecnica che applica un potenziale sinusoidale al campione e misura la risposta in corrente, permettendo di calcolare l'impedenza del sistema.

Per definizione, l'impedenza è una grandezza fisica che esprime quanto il circuito si opponga al passaggio della corrente elettrica alternata. Durante l'analisi, al circuito viene applicata una tensione alternata in un ampio intervallo di frequenze, misurando poi la corrente generata. Se le oscillazioni sono piccole, la corrente misurata avrà la stessa frequenza del potenziale applicato, ma presenterà una differenza di fase rispetto a quest'ultimo. Poichè le grandezze considerate possiedono una specifica frequenza e, in alcuni casi, anche sfasamenti, l'impedenza viene solitamente espressa come un numero complesso. Nell'Eq. 3.3 è mostrata la forma più semplice per esprimere l'impedenza con un numero complesso.

$$Z(\omega) = |Z| \cdot e^{i\varphi} = |Z| (\cos\varphi + i \sin\varphi) \quad (3.3)$$

dove $Z(\omega)$ è l'impedenza del circuito al variare della frequenza applicata, $|Z|$ è il modulo dell'impedenza e φ è lo sfasamento misurato dallo strumento.

Grazie alla teoria dei numeri complessi è possibile andare ad esprimere i dati così ottenuti all'interno del diagramma di Nyquist, dove sull'ascissa è riportato il valore reale dell'impedenza (Z') e sull'ordinata il valore immaginario (Z''). Questi valori sono calcolati grazie alle Eq. 3.4 e 3.5.

$$Z' = |Z| \cdot \cos\varphi \quad (3.4)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin\varphi \quad (3.5)$$

All'interno di questa rappresentazione grafica, evidenziata in Fig. 3.10, possiamo notare che ogni punto analizzato può essere espresso come un vettore che collega l'origine con un valore misurato, e l'angolo del vettore con l'asse x esprime lo sfasamento φ . In sistemi elettrochimici reali, il diagramma di Nyquist di uno spettro di impedenza è caratterizzato generalmente da uno o più semicerchi, controllato dai fenomeni di trasferimento di carica della cella, seguito poi da una regione lineare, che è definita dai fenomeni di trasferimento di massa [94].

Anche per questa analisi si sono usati lo strumento Biologic VMP-300 e la camera climatica BINDER MK 53E2. Le misurazioni sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra 0 e 80 °C, impiegando una rampa termica a gradini. Tale

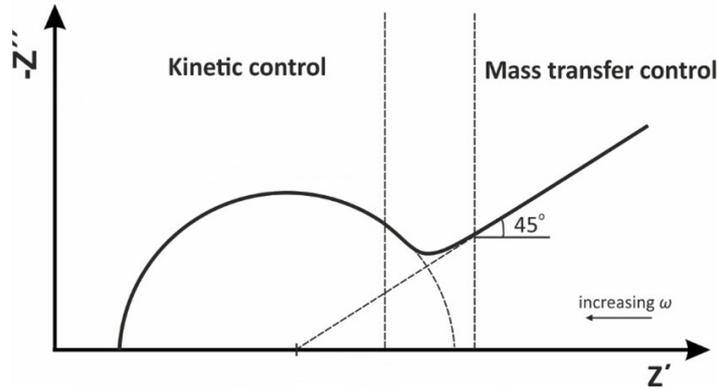


Figura 3.10: Schema di un diagramma di Nyquist su un'ampia gamma di frequenze [94].

protocollo prevedeva periodi di 30 *min* in cui la temperatura era mantenuta costante, seguiti poi da una rampa termica di 100 *min* per un incremento di 10 °C. Questa procedura è risultata necessaria per consentire alle celle di stabilizzarsi termicamente all'interno della camera climatica, garantendo una misurazione più accurata. Per ogni PEIS è stato usato un potenziale sinusoidale con una frequenza da 1 *Hz* a 300 *kHz*, in modo da ottenere l'andamento di ogni impedenza in funzione della frequenza. I dati così ottenuti sono rappresentati graficamente all'interno del diagramma di Nyquist, grazie al quale è possibile calcolare il contributo della resistenza dell'elettrolita polimerico. Per ottenere questo valore, è stata interpolata la sezione lineare del diagramma, relativa ai fenomeni di trasporto di massa. Da questa retta, è stato quindi determinato il valore dell'ascissa all'origine, che corrisponde al punto di intersezione con l'asse x, che è stato adottato come resistenza della membrana. Dalla resistenza (R) ottenuta si può ricavare la conducibilità (σ) con l'Eq. 3.6.

$$\sigma = \frac{t}{R \cdot S} \quad (3.6)$$

dove S è la superficie della membrana e t è il suo spessore, misurato al termine della prova usando un micrometro digitale (Mitutoyo). Per ridurre al minimo l'incertezza sullo spessore della membrana, questo valore è stato misurato più volte e per i calcoli è stata utilizzata la media complessiva.

3.3.6 Misura di plating e stripping del litio

L'analisi del plating e stripping del litio è una metodologia utilizzata per monitorare e comprendere i processi elettrochimici che avvengono durante la deposizione (plating) e dissoluzione (stripping) del litio metallico su un elettrodo. Con una tecnica di questo tipo si possono ottenere molte informazioni riguardo il trasporto del litio all'interno della membrana polimerica e il suo meccanismo di deposizione dato che, com'è stato ampiamente descritto nei paragrafi precedenti, la formazione di dendriti è una grande problematica nelle batterie al litio.

Durante questo progetto le analisi sono state svolte usando lo strumento Arbin BT2000 Battery Tester, collegato a una stufa a 70 °C. Per questa tipologia di analisi sono state usate celle di tipo EL-Cell che PAT-Cell, e la configurazione usata è la seguente:

- disco di litio (16 mm di diametro).
- membrana polimerica (18 mm di diametro).
- disco di litio (16 mm di diametro).

Prima della misura, ogni cella realizzata è stata tenuta in un forno a 70 °C per almeno 24 ore e poi serrata, per migliorare l'adesione tra il polimero e gli elettrodi. Per ottenere informazioni più dettagliate sulle proprietà di deposizione e diffusione del litio all'interno dell'elettrolita, si è scelto di eseguire l'analisi variando la densità di corrente nel tempo. Al fine di garantire il trasferimento della stessa quantità di litio tra gli elettrodi, e di rendere comparabili i dati relativi alle diverse correnti analizzate, si è deciso di mantenere costante la densità di carica applicata alla cella durante ogni ciclo, fissandola al valore di 0.2 mAh cm⁻². In particolare, sono stati impiegati i seguenti valori: 25 μA cm⁻² per 8 h, 50 μA cm⁻² per 4 h, 100 μA cm⁻² per 2 h e 200 μA cm⁻² per 1 h.

3.3.7 Ciclazione galvanostatica

La ciclazione galvanostatica è la misura più importante quando si lavora con batterie, dato che simula il funzionamento della cella, alternando fasi di carica e scarica, in condizioni controllate a corrente costante. Durante la misura, lo strumento applica una corrente costante e si misura il potenziale che si sviluppa all'interno della cella. In questo modo è possibile ottenere informazioni sul funzionamento della batteria, ad esempio la capacità specifica, oppure osservando i profili del potenziale (sull'asse y) in funzione del tempo (sull'asse x) è possibile ottenere informazioni riguardo i processi elettrochimici che avvengono durante il funzionamento della cella, come ad esempio la formazione del SEI o eventuali reazioni parassite.

Come per il plating e stripping è stato usato lo strumento Arbin BT2000 Battery Tester, collegato a una stufa a 70 °C. Anche in questo caso sono state usate celle di tipo EL-Cell che PAT-Cell, e la configurazione usata è la seguente:

- catodo di LFP, depositato su un foglio di alluminio e poi ritagliato a formare un disco con il diametro di 14 mm.
- membrana polimerica (18 mm di diametro).
- anodo realizzato con un sottile lamina di litio (da 16 mm di diametro).

Anche in questo caso, prima della misura ogni cella è stata posta in un forno a 70 °C per almeno 24 ore e poi serrata, per migliorare l'adesione tra il polimero e gli elettrodi. Per tutte le misure è stato impostato un potenziale di lavoro compreso tra i 2.5 e i 4 V, in modo da non rischiare la degradazione del polimero. La corrente applicata è stata calcolata in base alla materia attiva¹, in modo da rispettare i C-rate. In questo progetto sono stati usati alcuni cicli a $\frac{C}{50}$ come attivazione, per favorire una migliore formazione del SEI, e i cicli $\frac{C}{20}$, $\frac{C}{10}$ e $\frac{C}{5}$ per testare le prestazioni della membrane.

Da queste analisi si ricava la capacità specifica, sia per la carica che per la scarica, utilizzando l'Eq. 3.7, e l'efficienza coulombica all'aumentare dei cicli di funzionamento.

$$Q_{\text{Spec}} = \frac{I \cdot t}{m_{\text{attiva}}} \quad (3.7)$$

dove I è la corrente che la cella è stata in grado di erogare durante il ciclo di funzionamento, t è il tempo di funzionamento e m_{attiva} è la massa di materia attiva presente sul catodo.

¹La massa della materia attiva è stata calcolata partendo dalla massa totale del catodo, sottraendo il peso dell'alluminio e moltiplicando successivamente per la percentuale di materia attiva presente, al fine di escludere il contributo del carbonio conduttivo e, ove presente, del polimero protettivo.

Capitolo 4

Risultati e discussione

In questo capitolo vengono presentati i risultati sperimentati ottenuti dallo sviluppo e relativa caratterizzazione delle diverse formulazioni di PEO e PBC proposte nel capitolo precedente. Ogni risultato sarà discusso in relazione agli obiettivi di questo progetto di tesi e confrontato con i dati riportati in letteratura, al fine di valutarne il possibile impiego come elettrolita in batterie al litio allo stato solido.

Il capitolo è strutturato secondo le diverse analisi condotte: inizialmente vengono presentate le caratterizzazioni termiche ed elettriche, tra cui la conducibilità ionica, seguite dalla caratterizzazione della finestra di stabilità elettrochimica. Infine, si esaminano le misure di plating/stripping del litio e la ciclazione galvanostatica per valutare il comportamento dell'elettrolita all'interno di una batteria su scala da laboratorio.

4.1 Caratterizzazione termica delle formulazioni

Nello sviluppo dei materiali polimerici, la caratterizzazione termica riveste un ruolo fondamentale, poichè fornisce importanti informazioni per migliorare i parametri di processo e determinare le temperature limite entro le quali il materiale può operare senza subire degradazioni o perdite di prestazioni.

4.1.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

In Fig. 4.1 è mostrata la curva ottenuta dall'analisi TGA del campione PEO/PBC tal quale. Dal grafico è possibile notare la presenza di due principali step di degradazione. Il primo presenta una perdita in peso molto marcata che inizia a circa $218\text{ }^{\circ}\text{C}$, mentre il secondo step, che si verifica a circa $376\text{ }^{\circ}\text{C}$, presenta un profilo molto irregolare. Analizzando la curva DTG (derivata) di questo campione, sempre in Fig. 4.1, nel secondo step si possono distinguere 3 diversi picchi di degradazione: il primo a $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, il secondo a $448\text{ }^{\circ}\text{C}$ e il

terzo, meno intenso, a $565\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al termine dell'analisi si ottiene un residuo solido pari al 2.20%, rispetto alla massa iniziale del campione.

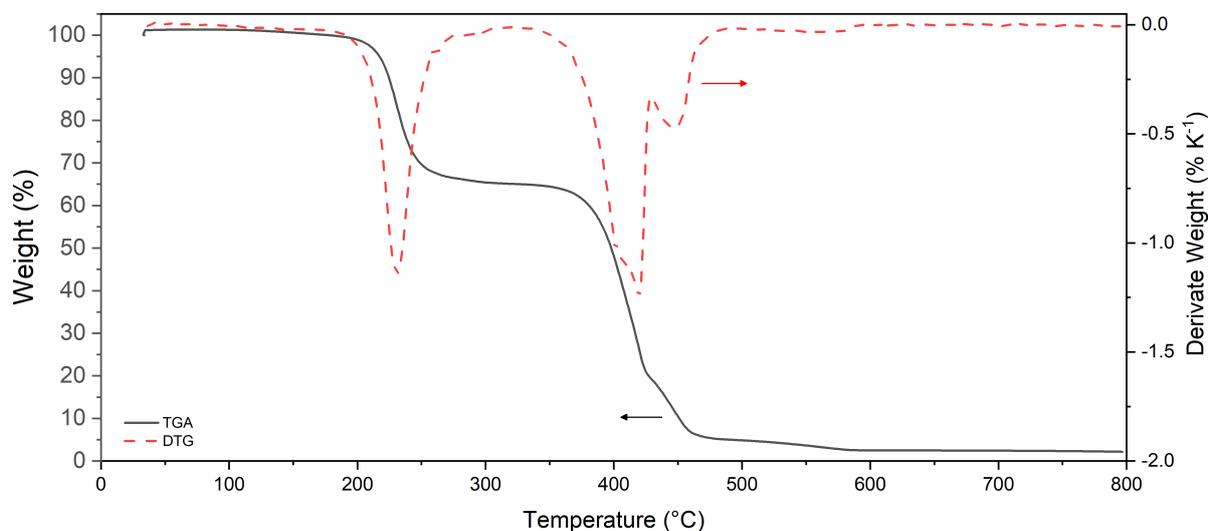


Figura 4.1: Termogramma della formulazione PEO/PBC tal quale, condotta in flusso costante di Ar.

Confrontando i dati ottenuti con quanto riportato in letteratura si può affermare con certezza che il primo polimero a degradare termicamente è il PBC, poichè ha una $T_{5\%}$ pari a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [95]. Il secondo step è relativo al PEO, che inizia a degradare a circa $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ [96]. L'irregolarità riscontrata in questo secondo step è attribuibile alla degradazione termica del LiTFSI, disciolto nel campione, che avviene in un intervallo di temperatura molto simile a quello del PEO, intorno ai $375\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al termine dell'analisi è possibile osservare un residuo del 2.5%, costituito dai sottoprodotti della degradazione del sale di litio [97].

Lo scostamento tra i valori riportati in letteratura rispetto quelli misurati in queste analisi è dato dall'interazione del sale con le catene polimeriche. Nel caso del PEO si evidenzia un aumento della $T_{5\%}$, causata dalla forte interazione tra gli ioni di Li^+ e gli ossigeni eteri [83], mentre il PBC subisce una diminuzione della $T_{5\%}$ a causa dell'attività catalitica del LiTFSI nella depolimerizzazione del policarbonato. Come evidenziato da B. Commarieu *et al.* [98], gli ioni Li^+ facilitano reazioni di unzipping o di scissione delle catene sia nel PEC che nel PPC. Nel primo caso, il gruppo idrossido ($-\text{OH}$) terminale interagisce con la catena polimerica, rigenerando la specie carbonato di partenza. Nel secondo caso, l'effetto della temperatura destabilizza i legami $\text{C}-\text{O}$ del carbonato, determinando la scissione della catena in due segmenti e la conseguente liberazione di CO_2 . Poichè il meccanismo di degradazione del PPC e del PBC, a causa dell'affinità chimica tra i due composti, risulta praticamente identico fatta eccezione per i sottoprodotti e la velocità di reazione [95, 99]. È possibile assumere che l'effetto catalitico del LiTFSI porti al medesimo risultato su entrambi i polimeri.

Inoltre non è presente alcuna perdita in peso nell'intorno dei 100 °C, segnale che indica la totale assenza di acqua all'interno della formulazione.

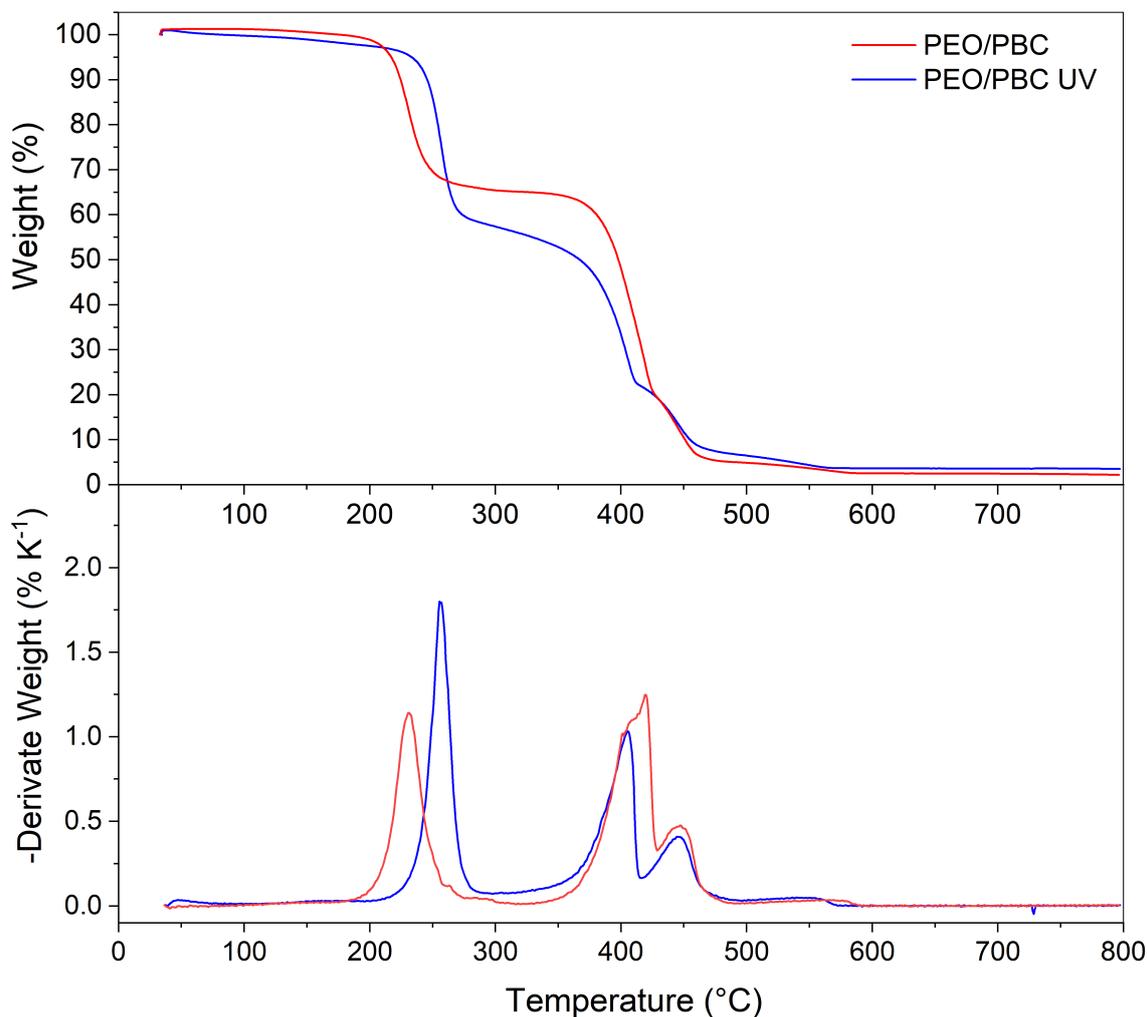


Figura 4.2: Confronto tra le curve TGA (in alto) e le curve DTG (in basso) delle formulazioni di PEO/PBC tal quale e reticolato. Entrambe le misure sono state condotte sotto un flusso di Ar.

Successivamente, si è proceduto ad analizzare l'effetto della reticolazione sulla formulazione. In Fig. 4.2 è mostrato il confronto tra il materiale reticolato e non reticolato attraverso l'analisi TGA e DTG. Come si può vedere, il meccanismo di degradazione rimane invariato, poichè sono sempre presenti due principali step di degradazione, con il secondo che mantiene un profilo irregolare a causa della sovrapposizione dei processi di degradazione del PEO e del LiTFSI. L'effetto della reticolazione è evidente soprattutto nella $T_{5\%}$ del primo step di degradazione, che passa da 218 a 234 °C, segnando un incremento di circa 16 °C.

Le informazioni appena ottenute sono molto importanti sia per processi di produzione di queste formulazioni, sia per il successivo impiego nella realizzazione di batterie. Nonostante

la temperatura di prima degradazione di questo blend polimerico sia più bassa rispetto al valore del PEO, si rimane in un intervallo di temperature perfettamente compatibile con molti dei processi utilizzati nella lavorazione dei materiali polimerici e per l'uso all'interno di celle commerciali.

4.1.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Fig. 4.3 raffigura il confronto delle analisi DSC di entrambe le formulazioni. Per il campione tal quale si possono distinguere chiaramente due T_g : la prima a $-49\text{ }^\circ\text{C}$ e la seconda a circa $5\text{ }^\circ\text{C}$. Questa caratteristica della miscela polimerica fa emergere una parziale miscibilità dei polimeri costituenti, poichè una miscela omogenea presenterebbe un'unica T_g con un valore intermedio a quella dei polimeri puri. Dal punto di vista microstrutturale, tale comportamento indica la probabile formazione di un materiale non omogeneo, caratterizzato da una separazione più o meno netta delle fasi presenti. In letteratura, le morfologie più comuni per miscele non omogenee sono quelle cocontinua, in cui entrambe le fasi sono distribuite in modo continuo e interconnesse, o con particelle disperse in una matrice. La DSC, tuttavia, non fornisce informazioni dettagliate sulla microstruttura del materiale; pertanto, sarebbe opportuno eseguire analisi mediante microscopia elettronica per ottenere un'immagine su scala micrometrica [100].

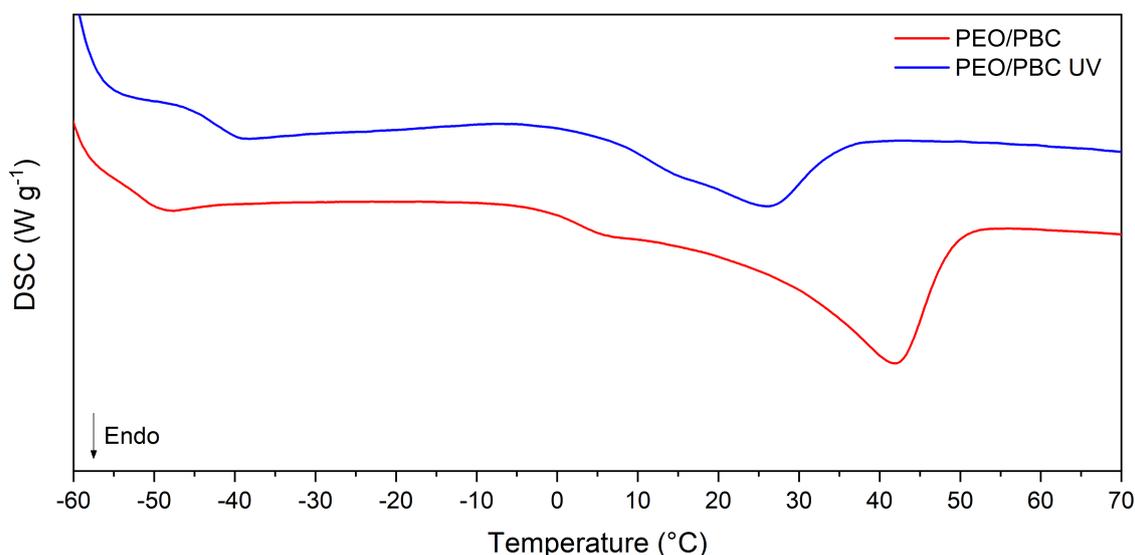


Figura 4.3: Confronto tra le curve DSC al secondo riscaldamento della formulazione PEO/PBC tal quale e reticolata. Le misure sono state condotte sotto un flusso di N_2 da un intervallo di -60 a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

La prima T_g misurata può essere ricondotta alla frazione di PEO presente del materiale. In letteratura questo polimero ha una transizione vetrosa a circa $-60\text{ }^\circ\text{C}$; tuttavia, l'aggiunta del sale di litio al suo interno rende le catene meno flessibili, innalzando questo valore

fino a $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$ [65]. Il secondo flesso può essere associato alla transizione vetrosa del PBC. Come riportato nella scheda tecnica del produttore, questo polimero dovrebbe possedere una T_g di circa $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Anche in questo caso, l'interazione delle catene polimeriche con gli ioni Li^+ provoca un aumento di questo valore, portandolo a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Attraverso l'analisi DSC è anche possibile calcolare il grado di cristallinità dei polimeri semicristallini. Nel grafico si osserva una transizione endotermica, che corrisponde alla fusione dei domini cristallini del PEO. Da questa transizione è possibile determinare una temperatura massima di fusione di $42\text{ }^{\circ}\text{C}$, misurata nel punto di minimo del picco, e una entalpia di fusione pari a -13.6 J g^{-1} . Attraverso l'Eq. 3.1 è possibile calcolare un grado di cristallinità del 6.6%.

Il confronto con i dati riportati in letteratura evidenzia che l'introduzione di PBC e di LiTFSI nella formulazione ha comportato una significativa riduzione del grado di cristallinità, passando dal 70% al 6.6% [66]. Come riportato anche da F. Gambino *et al.* [85], una parte di questo effetto è dovuta all'aggiunta del sale di litio (LiTFSI). In particolare, l'interazione tra gli ioni di litio e le catene polimeriche, insieme all'effetto plasticizzante dell'anione TFSI⁻, porta già a una riduzione del grado di cristallinità fino al 33%, utilizzando la medesima concentrazione di sale di litio adottata in questo studio. Inoltre, l'aggiunta di PBC, essendo un polimero amorfo, contribuisce alla riduzione del grado di cristallinità del blend per effetto di diluizione, sostituendo una porzione del PEO nella composizione finale. Tuttavia, un valore di cristallinità così basso non può essere spiegato unicamente da questo fenomeno, suggerendo la presenza di ulteriori interazioni che ostacolano la formazione e la crescita di domini cristallini all'interno del PEO.

Confrontando questi dati con la formulazione sottoposta a fotoreticolazione, possiamo notare che la T_g di entrambi i polimeri subisce un leggero spostamento verso valori più elevati. Tale variazione può essere attribuita all'incremento del numero di nodi causato dalla reticolazione, che limitano la mobilità delle catene polimeriche, portando così ad un aumento del valore della T_g [101]. Successivamente possiamo notare che il picco relativo alla fusione dei domini di PEO ha subito una variazione sia per quanto riguarda la temperatura del picco di fusione che del calore sviluppato. La massima temperatura di fusione si sposta a circa $26\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando una evidente riduzione della stabilità dei domini cristallini a seguito della reticolazione. Come nel caso precedente è stata poi calcolata un'entalpia di fusione pari a 7.9 J g^{-1} , che corrisponde a un grado di cristallinità del 3.8%. Questo risultato è dovuto al fatto che il trattamento di fotoreticolazione è stato eseguito subito dopo la pressatura a caldo, a una temperatura di $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. In queste condizioni, i domini cristallini del PEO sono completamente fusi e la reticolazione ha permesso di bloccare le macromolecole in uno stato a maggiore disordine, riducendo conseguentemente il grado di cristallinità del materiale.

Attraverso l'analisi DSC delle formulazioni è emerso che l'aggiunta del PBC riduce sensibilmente il grado di cristallinità del materiale, che può essere ulteriormente ridotto

con la reticolazione. Tuttavia, la presenza di due T_g evidenzia una solo parziale miscibilità del PEO e del PBC in entrambe le formulazioni.

4.2 Valutazione del gel content

Il gel content per la caratterizzazione di queste formulazioni è stato condotto in acetonitrile (CH_3CN), un ottimo solvente sia per il polietilene ossido che per il polibutilene carbonato.

Seguendo la procedura riportata nel capitolo 3.3.3, è stato condotto un test preliminare sulla formulazione tal quale. Come previsto, il materiale si è completamente dissolto nel solvente in breve tempo, confermando l'assenza di reticolazione nel materiale iniziale.

In seguito, si è eseguito lo stesso test utilizzando la formulazione fotoreticolata. A differenza del caso precedente, il campione non si è disciolto completamente nel solvente, mantenendo una parziale integrità strutturale. Pesando il campione al termine dell'esposizione al solvente e utilizzando l'eq. 3.2 è stato ottenuto un contenuto di gel pari a circa il 57%, evidenziando una parziale reticolazione della formulazione sottoposta a questo trattamento.

Il valore ottenuto da questa analisi giustifica il grado di cristallinità misurato con l'analisi DSC del campione reticolato. Infatti, poiché solo una parte del PEO e del PBC è coinvolta nel processo di reticolazione, la frazione di PEO non reticolata ha la possibilità di cristallizzare, risultando in un grado di cristallinità residuo del 3.8%.

Come dimostrato da M. Doytcheva *et al.* [102] il PEO evidenzia un'elevata capacità di reticolazione, raggiungendo anche gel content dell'ordine del 90%. Pertanto, il valore osservato in questi test potrebbe riflettere principalmente la dissoluzione del PBC non completamente reticolato, suggerendo una differente reattività tra il PEO e il PBC nei confronti del fotoiniziatore. Inoltre, a causa della buona solubilità del sale di litio e del fotoiniziatore non reagito all'interno del solvente [103], è possibile che una parte di queste componenti si sia dissolta in acetonitrile, contribuendo a ridurre ulteriormente la massa finale misurata del campione.

4.3 Caratterizzazione elettrica ed elettrochimica

Nelle batterie al litio, gli elettroliti polimerici rivestono un ruolo fondamentale, in quanto influenzano direttamente le prestazioni e la longevità del dispositivo. Pertanto, la caratterizzazione delle proprietà elettriche ed elettrochimiche delle formulazioni sviluppate sono di cruciale importanza per valutare la loro idoneità all'utilizzo in sistemi per l'accumulo di energia. I parametri a cui si è data maggior attenzione nell'ambito di questo progetto sono la conducibilità ionica, fondamentale per garantire la migrazione del litio tra gli

elettrodi, la finestra di stabilità elettrochimica e la deposizione del litio all'anodo. Infine, le formulazioni sono state sottoposte a ciclazione galvanostatica per analizzare le loro prestazioni e la stabilità in condizioni operative reali.

Nelle successive sezioni, tutti i voltaggi riportati saranno riferiti alla reazione di riduzione del litio (vs Li^+/Li), al fine di mantenere coerenza nei confronti dei processi elettrochimici coinvolti.

4.3.1 Conducibilità ionica

Una delle caratteristiche più rilevanti per gli elettroliti in batterie al litio, è la conducibilità ionica a temperatura ambiente. In Fig. 4.4 sono riportate le curve di conducibilità delle formulazioni proposte in questo progetto di tesi, misurate in un intervallo di temperatura compreso tra 0 e 80 °C. Il campione non reticolato presenta una conducibilità di $2.7 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ a 20 °C, mentre la reticolazione riduce questo valore a $7.6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Tali valori rendono impraticabile l'uso di questi materiali come elettroliti a temperatura ambiente.

Con l'aumento della temperatura, la maggiore flessibilità delle catene polimeriche e la ridotta interazione con gli ossigeni dei gruppi funzionali migliorano la mobilità degli ioni litio all'interno della membrana, incrementando la conducibilità. In queste condizioni, il campione non reticolato raggiunge una conducibilità di $2.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, mentre quello reticolato $4.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a 70 °C. Come si può osservare in entrambi i campioni, l'incremento della conducibilità oltre i 60-70 °C risulta minimo, rendendo superflua la caratterizzazione a temperature più elevate.

L'andamento della curva di conducibilità ionica di entrambi i campioni è tipica di un materiale semicristallino, poichè oltre una certa temperatura avviene una variazione della pendenza che evidenzia la fusione dei domini cristallini del PEO. In questo modo si incrementa la mobilità e la flessibilità delle catene polimeriche, facilitando il trasporto degli ioni di litio all'interno della membrana. In accordo con i risultati della DSC, la formulazione tal quale presenta la variazione della pendenza a una temperatura compresa tra i 40 e i 50 °C, mentre l'effetto della reticolazione lo anticipa di circa 10 °C.

Confrontando i risultati delle due formulazioni, si osserva che a basse temperature si registra un lieve peggioramento delle prestazioni a seguito della reticolazione. Questo fenomeno è riconducibile all'effetto dei domini cristallini sul processo di conduzione ionica. Infatti, a temperature basse, la riduzione del grado di cristallinità, indotta dalla reticolazione, riesce a compensare la diminuzione della mobilità delle catene polimeriche, risultando in una modesta diminuzione delle prestazioni. Con l'aumentare della temperatura, invece, si evidenzia una significativa differenza in termini di conducibilità ionica tra le due formulazioni. Il campione reticolato presenta un guadagno di prestazioni più contenuto a seguito della amorfizzazione dei domini cristallini del PEO oltre alla temperatura di

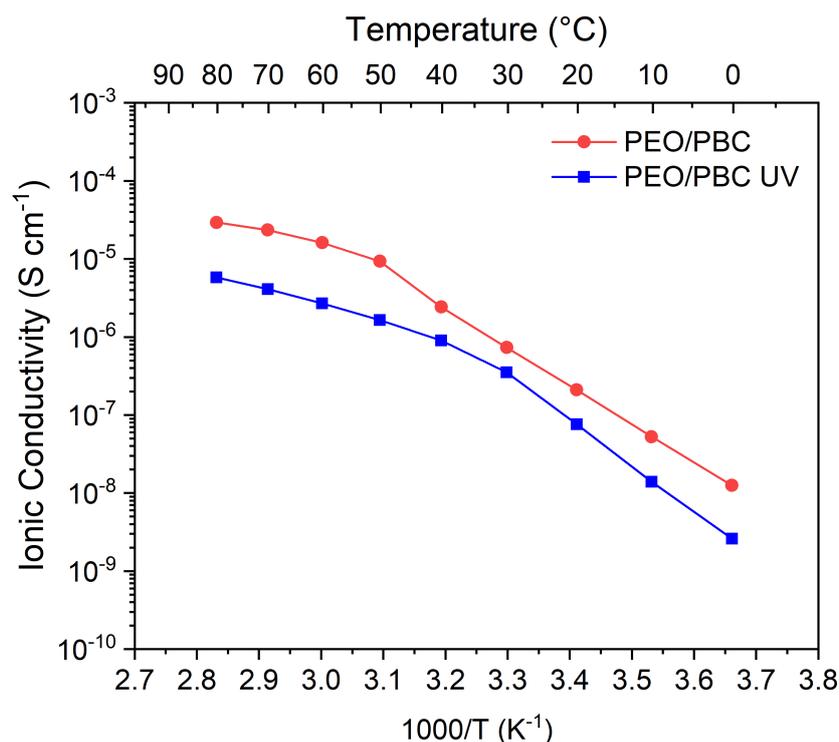


Figura 4.4: Curve di conducibilità ionica in funzione della temperatura per i campioni di PEO/PBC tal quale e reticolato, ottenute attraverso misurazioni PEIS in un intervallo di temperatura compreso tra 0 e 80 °C.

fusione e, poiché le sue catene hanno una minore mobilità, mostra una notevole differenza nella conducibilità ionica rispetto al campione non reticolato.

Dal confronto di questi valori con quanto presente in letteratura [85], questa formulazione mostra una conducibilità di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto a una formulazione di solo polietilene ossido e sale di litio (LiTFSI) su tutto l'intervallo di temperature di analisi. Questo risultato evidenzia un limite nell'utilizzo dei carbonati che tendono ad abbassare la conducibilità del sistema, tuttavia rimangono ancora aperte altre possibilità per ottimizzare la formulazione, esplorando l'utilizzo di additivi che potrebbero migliorare la mobilità ionica e le prestazioni complessive della formulazione.

Sulla base dei risultati della conducibilità ionica, si è deciso di effettuare le successive caratterizzazioni a 70 °C, al fine di garantire il corretto funzionamento dell'elettrolita e massimizzare l'efficienza delle successive celle analizzate.

4.3.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

In Fig. 4.5 sono raffigurati profili risultanti dalle analisi di voltammetria a scansione lineare di entrambe le formulazioni a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un elettrolita è considerato stabile fino a quando non si osservano variazioni repentine di corrente associate a reazioni chimiche, che tipicamente si manifestano con un picco o un incremento esponenziale della corrente misurata dallo strumento. Per questo motivo, come descritto nel capitolo 3.3.4, in assenza di picchi a correnti più basse, è stata scelto un valore di densità di corrente limite pari a $5\ \mu\text{A cm}^{-2}$.

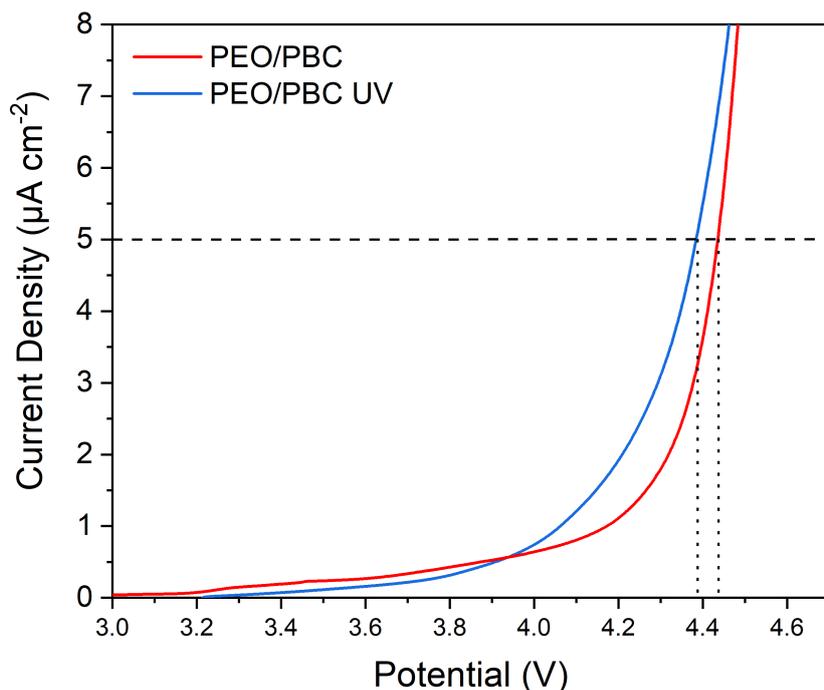


Figura 4.5: Profili di voltammetria a scansione lineare (LSV) delle formulazioni di PEO/PBC tal quale e reticolato a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il valore soglia di $5\ \mu\text{A cm}^{-2}$ è rappresentato graficamente dalla linea tratteggiata sull'asse delle ordinate.

Come illustrato nel grafico, entrambe le formulazioni presentano una finestra di stabilità elettrochimica (ESW) elevata, con un valore di circa 4.4 V . Come atteso, i profili di stabilità elettrochimica delle due formulazioni sono molto simili, senza evidenti differenze che possano essere attribuite a modifiche significative nella struttura o nelle proprietà di stabilità a seguito del processo di reticolazione.

Confrontando questi risultati con i dati presenti in letteratura [104], una formulazione composta esclusivamente da polietilene ossido e LiTFSI, mantenuta a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, ha mostrato una finestra di stabilità elettrochimica pari a 3.9 V . L'introduzione di policarbonati nella microstruttura ha quindi determinato un significativo incremento della stabilità elettrochimica dell'elettrolita polimerico, per entrambe le formulazioni considerate.

Questo risultato è particolarmente promettente, poichè una maggiore stabilità elettrochimica può permettere di utilizzare materiali catodici con un maggiore potenziale operativo, senza il pericolo di degradazione o malfunzionamento prematuro della cella. Ne consegue la possibilità di produrre batterie con maggiore densità di energia, fondamentale soprattutto per l'utilizzo nel settore automotive.

4.3.3 Voltammetria ciclica (CV)

Attraverso la voltammetria a scansione lineare è possibile ottenere informazioni significative sulla finestra di stabilità elettrochimica delle formulazioni. Tuttavia, a causa della modalità di esecuzione della misura, questa tecnica non permette di studiare la reversibilità dei processi e la loro evoluzione con il procedere dei cicli. Per approfondire questi aspetti, sono state eseguite voltammetrie cicliche a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. In Fig. 4.6a e 4.6b sono mostrate le voltammetrie cicliche della formulazione PEO/PBC tal quale.

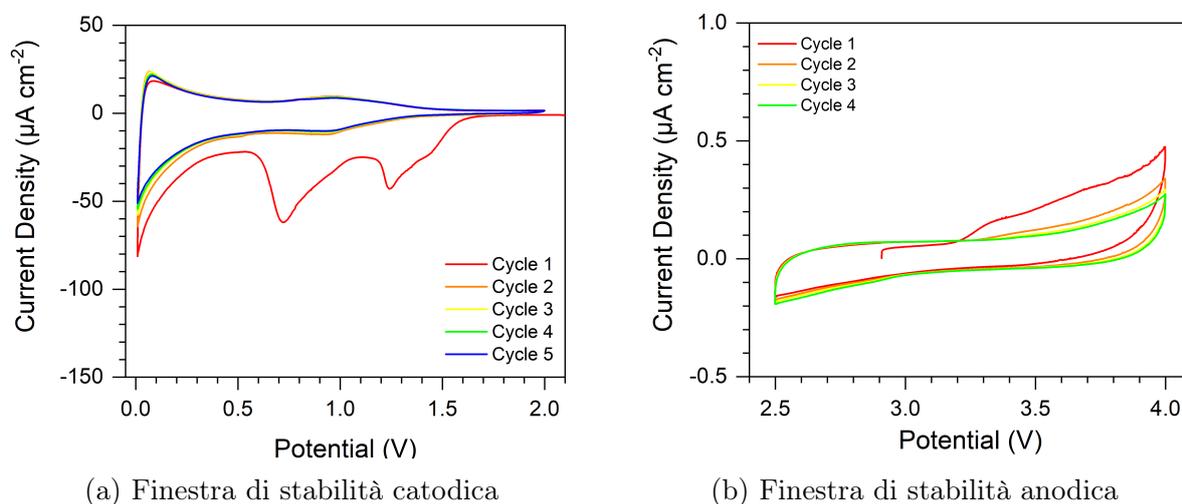


Figura 4.6: Voltammetrie cicliche del campione PEO/PBC tal quale a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$: a sinistra (a) è mostrato il grafico relativo ai potenziali catodici, tra 0.01 e 2 V, mentre a destra (b) è mostrato il grafico relativo ai potenziali anodici, tra 2.5 e 4 V.

A potenziali catodici, durante il primo ciclo si osservano due picchi a 1.24 e 0.71 V, che non sono presenti nei cicli successivi. Questi picchi possono essere attribuiti alla riduzione irreversibile di qualche impurezza e/o componente non reagito ma, soprattutto quello a più bassi potenziali, alla decomposizione dell'elettrolita e alla formazione dello strato passivante di SEI all'interfaccia con gli elettrodi, fondamentale per il buon funzionamento del dispositivo a lungo termine. Successivamente si evidenziano alcuni picchi reversibili a 0.01 V durante la riduzione e a 0.07 V in ossidazione. Questi picchi sono attribuibili alla deposizione/inserzione degli ioni di litio all'interno del coating carbonioso, durante la riduzione, che vengono poi estratti successivamente [105]. Tale transizione si verifica in modo costante nel corso di tutti i cicli, evidenziando una notevole reversibilità del processo.

Infine, a circa 1 V emerge un ulteriore picco reversibile, osservabile già nel primo ciclo di ossidazione, attribuibile all'adsorbimento degli ioni litio sulla superficie del rivestimento carbonioso, spesso utilizzato come collettore di corrente. Anche in questo caso, durante la riduzione avviene l'adsorbimento degli ioni di litio sulla superficie, mentre durante l'ossidazione avviene il desorbimento [106].

Passando all'analisi condotta sui profili a potenziali anodici, le densità di corrente osservate risultano significativamente inferiori rispetto a quelle precedenti. Nel primo ciclo, nell'interno di un potenziale compreso tra i 3.2 e i 3.9 V, si evidenzia un processo irreversibile, che potrebbe essere attribuito alla presenza di impurezze all'interfaccia con gli elettrodi, o a una leggera decomposizione iniziale dell'elettrolita, finalizzata alla formazione dello strato passivante. Tuttavia per tutti i cicli a seguire non sono presenti particolari picchi di ossidazione e/o riduzione, il che conferma l'elevata stabilità dell'elettrolita a potenziali anodici e l'assenza di qualunque processo di degradazione.

In Fig. 4.7a e 4.7b sono mostrate le voltammetrie cicliche della formulazione reticolata. Nella misura condotta a potenziali catodici, nel primo ciclo si osserva un unico picco ampio e intenso, con un massimo a 0.8 V. In quanto presente solo nel primo ciclo, questo picco può essere attribuito alla formazione dello strato passivante di SEI all'interfaccia con gli elettrodi della cella. Successivamente, si manifestano i picchi a 0.01 e a 0.09 V, relativi ai processi di deposizione e di estrazione degli ioni di litio nella matrice carboniosa. Infine, a 1 V è presente un picco reversibile, che, come nel caso precedente, può essere collegato a un processo di adsorbimento e desorbimento del litio sulla superficie del coating di carbonio.

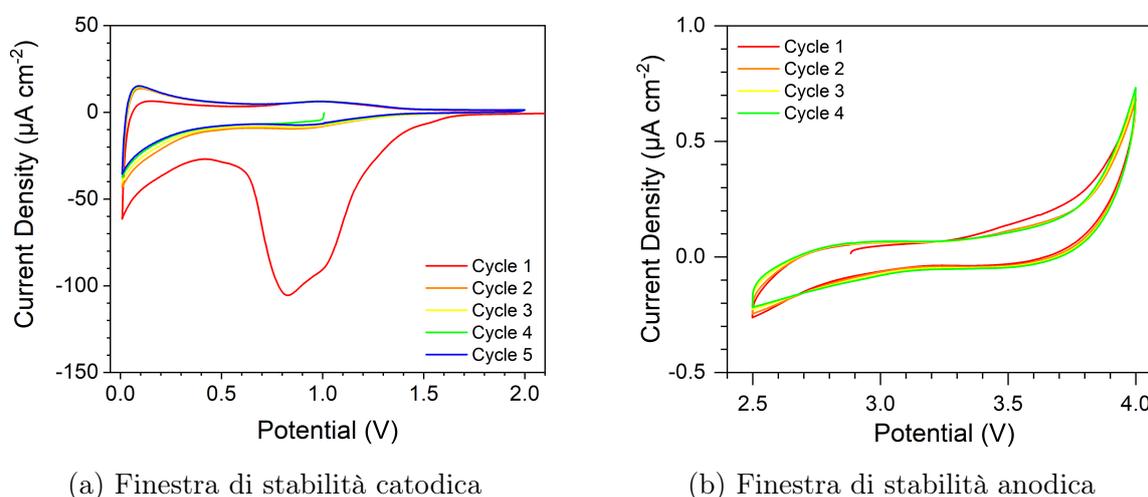


Figura 4.7: Voltammetrie cicliche del campione PEO/PBC reticolato a 70 °C: a sinistra (a) è mostrato il grafico relativo ai potenziali catodici, tra 0.01 e 2 V, mentre a destra (b) è mostrato il grafico relativo ai potenziali anodici, tra 2.5 e 4 V.

La misura condotta a potenziali anodici risulta sostanzialmente identica al campione non reticolato, in quanto non si rilevano evidenti picchi di degradazione e la variazione di corrente è attribuibile esclusivamente alla polarizzazione della cella. L'unica differenza

apprezzabile tra le due misure è una diminuzione dell'intensità della banda che si forma a un potenziale compreso tra i 3.25 e i 3.9 V che, anche in questo caso è stata attribuita alla presenza di impurezze all'interfaccia.

In generale, entrambi i materiali hanno mostrato ottime proprietà elettrochimiche nelle condizioni in cui sono stati testati. Più nel dettaglio, l'effetto della reticolazione non ha mostrato evidenti cambiamenti rispetto all'altra formulazione, come già osservato nelle misure di voltammetria lineare.

4.3.4 Plating e stripping del litio

Per analizzare le proprietà di deposizione e diffusione del litio all'interno dell'elettrolita si sono condotte analisi di plating e stripping a 70 °C. Le formulazioni sono state sottoposte a densità di corrente variabili, per identificare la variazione della resistenza interna in funzione della corrente e studiare la corrente limite che il materiale può sopportare.

In Fig. 4.8 è presente il grafico ottenuto dalla formulazione non reticolata, sottoposta a un regime di densità di corrente variabile. Come si può notare, nei primi cicli a 25 $\mu A cm^{-2}$ il profilo del potenziale è soggetto a una rapida crescita, stabilizzandosi a un valore di circa 0.05 V. Questo comportamento può essere attribuito alla formazione di uno strato passivante a contatto con gli elettrodi, che ne previene la continua degradazione. Il profilo del potenziale evidenzia un plateau che si mantiene stabile per tutta la durata della deposizione, suggerendo una buona capacità di conduzione del litio in queste condizioni. La presenza di picchi anche a basse correnti, tuttavia, rivela una marcata propensione alla formazione di dendriti, evidenziando i limiti di questa formulazione nella deposizione del litio sugli elettrodi.

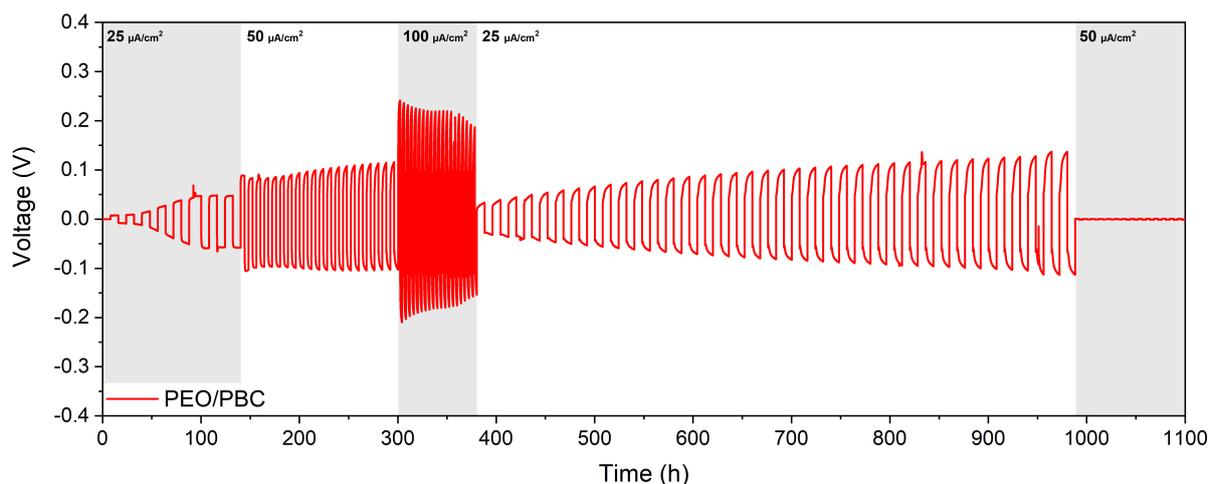


Figura 4.8: Misura di plating e stripping del litio a 70 °C della formulazione PEO/PBC tal quale. Tutte le densità di corrente impiegate sono evidenziate in figura.

All'aumentare della densità di corrente, a $50 \mu A cm^{-2}$, l'elettrolita raggiunge un valore di sovrapotenziale di circa $0.1 V$. In una cella elettrochimica, il valore di sovrapotenziale incide profondamente sulle prestazioni, poichè riduce il voltaggio erogato in fase di scarica, compromettendo l'efficienza complessiva del dispositivo e dissipando una notevole quantità di energia sotto forma di calore. Inoltre, è anche evidente una bassa stabilità dell'elettrolita a contatto con il litio, dato che il valore del sovrapotenziale tende ad aumentare progressivamente, nonostante non siano presenti variazioni nella corrente applicata alla cella. I fenomeni alla base di questo comportamento potrebbero essere attribuiti a un'interfaccia instabile che, a causa dei continui cicli di plating e stripping, tende a inspessire lo strato di SEI consumando una parte dell'elettrolita. A queste correnti, si osserva inoltre un peggioramento delle proprietà di trasporto del litio, segnalato dall'assenza del plateau visibile nel caso precedente, causato probabilmente da una crescente polarizzazione degli elettrodi a seguito di un trasporto del litio non efficiente.

Dopo i cicli condotti ad elevate densità di corrente, il campione è stato riportato a $25 \mu A cm^{-2}$, per valutare le capacità di recupero dell'elettrolita e individuare eventuali segni di degradazione. Questo test riveste particolare importanza in quanto simula un utilizzo intermittente della batteria, caratterizzato dall'alternanza tra periodi di basso carico e momenti di stress operativo. Sebbene inizialmente il sovrapotenziale ritorni a un valore simile a quello precedente, non riesce a raggiungere un valore di equilibrio. Lo stesso vale per il profilo del potenziale, nonostante si sia tornati a valori di corrente più contenuti non è più visibile alcun plateau, segno che l'elettrolita non riesce più a condurre efficacemente il litio. Nonostante l'elevato numero di ore l'elettrolita non riesce a ritornare alle proprietà iniziali, segno di una significativa degradazione o di un'interfaccia compromessa dai cicli precedenti a più alte correnti.

Infine, tornando a $50 \mu A cm^{-2}$, possiamo vedere un crollo del valore del sovrapotenziale, attribuibile alla formazione di dendriti: strutture aghiformi di litio metallico che hanno messo in contatto gli elettrodi all'interno della cella, provocando un cortocircuito. Queste strutture tendono a svilupparsi quando la deposizione del litio avviene in modo non uniforme per lunghi periodi di tempo e la loro crescita è strettamente legata alle caratteristiche dell'elettrolita, come la conducibilità ionica e la rigidità della membrana. La comparsa di questo fenomeno a basse correnti evidenzia non solo le scarse proprietà meccaniche dell'elettrolita, ma anche un processo di deposizione del litio poco efficiente, che non è riuscito a controllare la nucleazione e l'espansione delle dendriti sulla superficie degli elettrodi.

In Fig. 4.9 è presente il grafico ottenuto dalla membrana in formulazione reticolata, anche in questo caso sottoposta a un regime di densità di corrente variabile. Rispetto al caso precedente, fino a $50 \mu A cm^{-2}$, il sovrapotenziale misurato è molto basso e costante nel tempo, segno di un'interfaccia molto stabile e ottime proprietà di deposizione del litio. Lo stesso vale per le proprietà di trasporto, poichè dal profilo del potenziale è

possibile osservare la presenza di un plateau che si mantiene stabile per tutta la durata della deposizione. Infine, in questo intervallo di correnti non è presente alcun picco, evidenziando la totale mancanza di formazione di dendriti.

Aumentando la densità di corrente fino a $100 \mu A cm^{-2}$, è possibile notare un aumento del sovrapotenziale, che indica il limite massimo di corrente che l'elettrolita è in grado di sopportare. Con il passare dei cicli, anche questo elettrolita raggiunge il valore di $0.1 V$ per il sovrapotenziale, evidenziando un netto miglioramento delle proprietà a seguito della reticolazione. In questo intervallo di correnti, emerge un profilo ad arco durante la deposizione, correlato all'accumulo di death lithium sulla superficie dell'elettrodo. Questo fenomeno aumenta la tortuosità del percorso che gli ioni di litio devono percorrere per raggiungere l'elettrodo, ostacolando così la loro diffusione e la deposizione sull'elettrodo stesso [107].

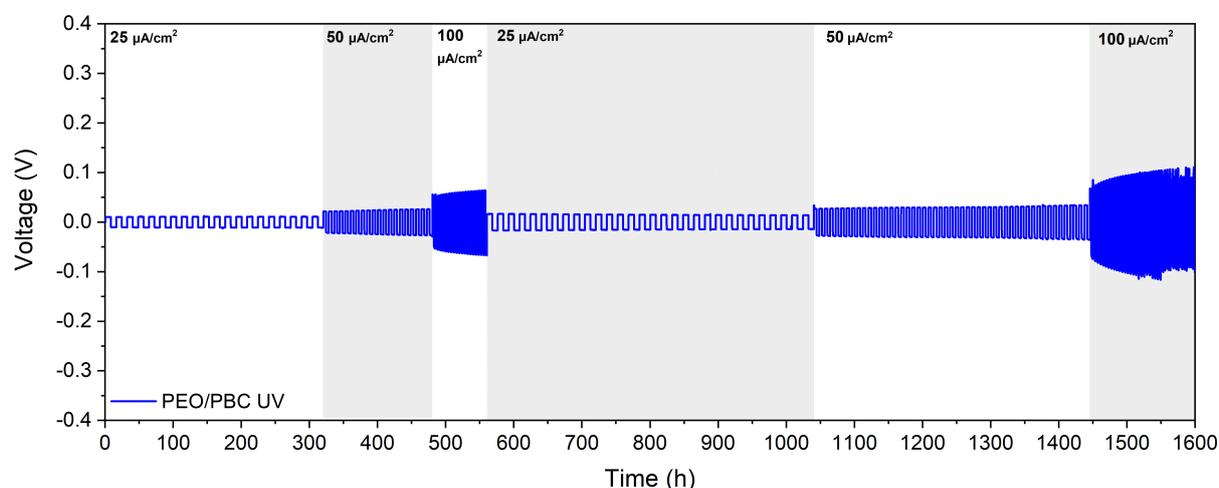


Figura 4.9: Misura di plating e stripping del litio a $70 \text{ }^\circ C$ della formulazione PEO/PBC reticolata. Tutte le densità di corrente impiegate sono evidenziate in figura.

Quando riportato a $25 \mu A cm^{-2}$, l'elettrolita torna a un potenziale di circa $0.02 V$, che rimane stabile nel tempo. Questo valore, leggermente più alto di quello iniziale, suggerisce un inspessimento dello strato passivante avvenuto nel periodo precedente, ma che non innesca un processo di degrado continuo come osservato nella formulazione non reticolata. Al contrario, nella fase successiva, il prolungato periodo a $50 \mu A cm^{-2}$ evidenzia un lieve incremento del potenziale nel tempo, che passa da $0.025 V$ a $0.035 V$ nel corso di 400 ore di funzionamento. In entrambi i casi è possibile vedere nuovamente un plateau nel profilo del potenziale, evidenziando un completo recupero della capacità di depositare il litio sulla superficie degli elettrodi. L'applicazione di una densità di corrente di $100 \mu A cm^{-2}$ per un lungo periodo di tempo mostra, invece, un aumento continuo del potenziale, che assume un profilo fortemente irregolare oltre le 1500 ore di analisi, suggerendo una deposizione non uniforme e la conseguente formazione di dendriti.

Nel complesso, la formulazione tal quale ha dimostrato buone proprietà nella deposizione del litio; tuttavia, la limitata stabilità dell'elettrolita e dell'interfaccia ne restringe il campo di applicazione a basse densità di corrente o per un tempo limitato. Invece, a seguito del processo di reticolazione, il materiale ha evidenziato un significativo miglioramento di tutte le proprietà analizzate. In particolare, si sono riscontrate migliori caratteristiche di trasporto e una deposizione del litio più uniforme, come dimostrato dal ridotto sovrappotenziale misurato e da un profilo del potenziale più piatto, oltre a una maggiore stabilità elettrochimica e a una diminuzione della tendenza alla formazione di dendriti. Questi aspetti hanno contribuito a una durata complessiva della prova nettamente superiore rispetto alla formulazione tal quale.

4.3.5 Misure di ciclazione galvanostatica in celle al litio

La ciclazione galvanostatica rappresenta il test conclusivo per la caratterizzazione di un elettrolita, poiché consente di valutarne la stabilità e le prestazioni durante cicli continui di carica e scarica a correnti variabili quando assemblato in una cella elettrochimica con due materiali elettroattivi agli elettrodi. Anche in questo caso le prove sono state eseguite a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizzando un catodo di riferimento a base di LFP, realizzato in laboratorio con un loading di circa $1\text{-}2\text{ mg cm}^{-2}$ e un anodo in litio metallico. Una volta completata la valutazione su scala di laboratorio, sono stati eseguiti dei test su un catodo commerciale di LFP fornito da BlueSolutions, caratterizzato da un loading più elevato, pari a circa $11\text{-}15\text{ mg cm}^{-2}$ e fabbricato nella forma di un catolite, la cui composizione è coperta da brevetto. La formulazione a catolite prevede che il materiale catodico sia ricoperto da un sottile strato polimerico protettivo che viene applicato direttamente o mescolato con il materiale attivo del catodo, al fine di massimizzare l'interfaccia con l'elettrolita e ridurre il rischio di degradazione durante il funzionamento della cella.

Per facilitare il confronto dei risultati, sono stati impiegati C-rate uniformi, selezionando valori di C/20, C/10 e C/5. In alcuni casi, nella fase iniziale, sono stati impiegati anche cicli a C/50, con l'obiettivo di promuovere una formazione più lenta e omogenea dello strato passivante a contatto con gli elettrodi. Questi valori permettono di valutare le prestazioni dell'elettrolita in differenti condizioni di carico, mettendo in evidenza le proprietà di conduzione del litio e la stabilità della cella.

Le prime prove condotte sulle membrane della formulazione tal quale hanno evidenziato che la cella non riusciva a completare neppure un ciclo di carica, a causa del superamento dei potenziali di cutoff in seguito all'applicazione di corrente. Questo comportamento è stato osservato in modo ripetibile durante le successive prove, escludendo quindi l'impiego dell'elettrolita nelle condizioni operative attuali.

Si è quindi deciso di attendere la stabilizzazione dell'interfaccia elettrolita-elettrodo prima di procedere con le successive ciclazioni galvanostatiche, così da avere la presenza di

uno strato passivante già consolidato che potesse contribuire a migliorare sia la stabilità che le prestazioni complessive della cella [108]. Per monitorare l'evoluzione delle reazioni all'interfaccia, è stata utilizzata la tecnica PEIS, effettuando misurazioni a intervalli di 24 ore.

Come mostrato in Fig. 4.10, mantenendo la cella a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante i primi cicli si verifica una significativa variazione del profilo di impedenza, che successivamente si stabilizza tra il quarto e il quinto giorno. Sulla base di questi risultati, le celle successive sono state analizzate utilizzando un periodo di riposo di almeno cinque giorni per ottimizzare le proprietà all'interfaccia.

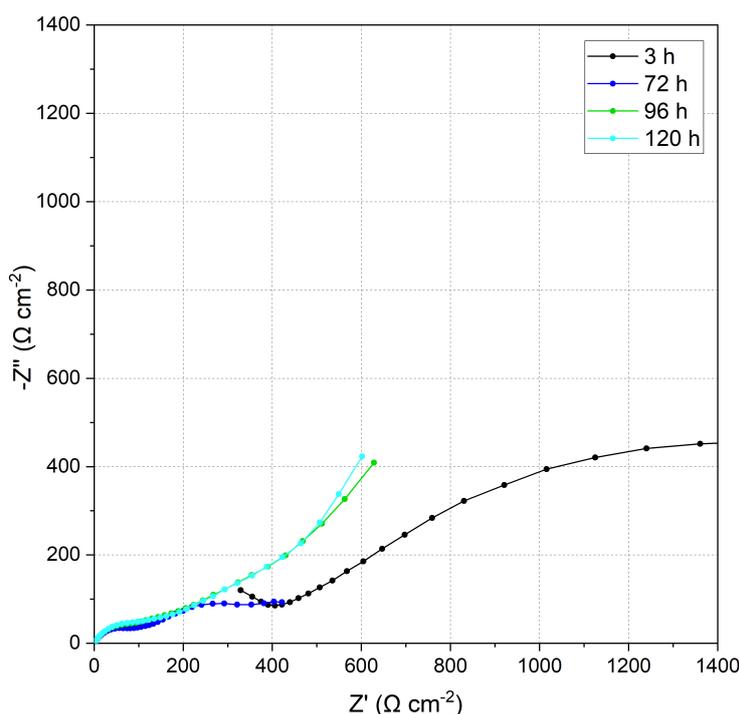


Figura 4.10: Diagramma di Nyquist della membrana tal quale, mantenuta a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e analizzata ogni 24 h .

In Fig. 4.11 sono mostrati i risultati della ciclazione galvanostatica della formulazione tal quale condotta a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, effettuata dopo cinque giorni di riposo (rest) al potenziale a circuito aperto e alla stessa temperatura.

Come si può osservare, l'elettrolita ha dimostrato un funzionamento stabile fino a una corrente di $0.2C$ ($72\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$), mantenendo una capacità specifica di circa 86 mAh g^{-1} . Tuttavia, l'efficienza coulombica della cella si è dimostrata piuttosto bassa e molto variabile da ciclo a ciclo, raggiungendo talvolta valori inferiori al 70%, indice di una scarsa stabilità dell'elettrolita già a basse correnti. Questo comportamento suggerisce l'impossibilità a formare uno strato di SEI stabile, con una tendenza alla crescita nel tempo, nonché una degradazione dell'elettrolita, probabilmente causata da reazioni di depolimerizzazione

[98]. Al variare della corrente applicata, non si osservano variazioni significative nella capacità specifica del materiale, evidenziando al contrario una buona conduzione ionica della membrana a temperature elevate.

In Fig. 4.12, è invece raffigurato l'andamento dei profili di potenziale in funzione della capacità specifica per lo stesso campione precedentemente analizzato. Dal grafico emerge un plateau ben definito a circa 3.4 V, caratteristico della reazione di ossido-riduzione del ferro presente nell'LFP e della relativa inserzione/deinserzione degli ioni di litio in struttura. Le leggere variazioni del valore del potenziale, rispetto a quello teorico, sono imputabili alla resistenza ohmica della membrana e dell'interfaccia al passaggio degli ioni litio, o alla polarizzazione dell'elettrolita con l'aumento della corrente.

Confrontando i due cicli a C/20 mostrati nel grafico, si osservano profili chiaramente distinti. Nella fase iniziale, il potenziale rimane pressoché costante; tuttavia, durante il ciclo di attivazione, il profilo di carica raggiunge capacità significativamente più elevate e mostra una marcata irregolarità, attribuibile alla formazione del SEI e alle reazioni secondarie a essa collegate. All'aumentare della corrente, le irregolarità nel profilo di carica persistono, indicando un'instabilità dell'elettrolita e una probabile tendenza alla formazione di dendriti in queste condizioni operative. Per quanto riguarda la scarica, invece, si osserva solo una riduzione della capacità specifica della cella. Come già notato nei processi di plating e stripping, un incremento della corrente comporta un aumento del sovrapotenziale e una maggiore polarizzazione.

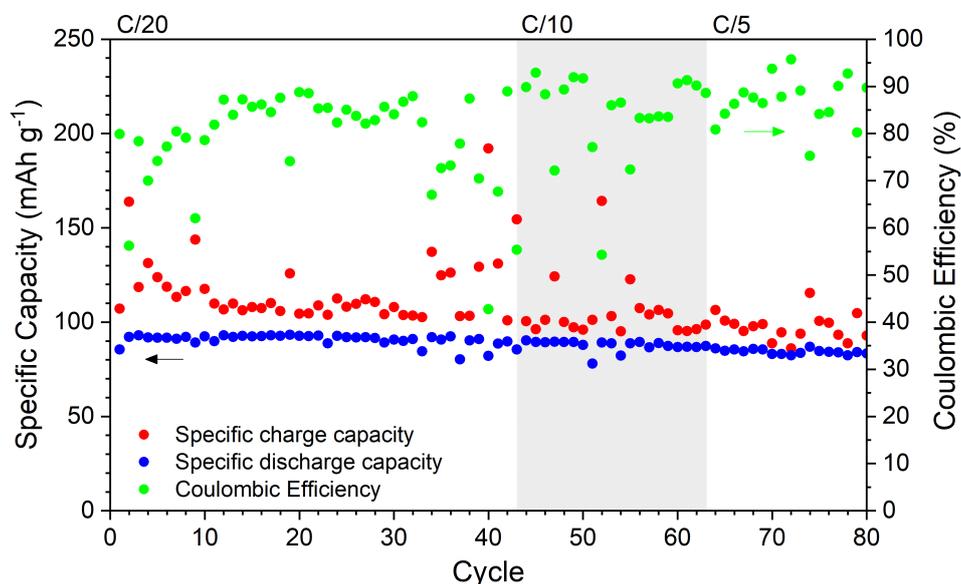


Figura 4.11: Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato a un elettrodo di LFP dopo aver atteso la stabilizzazione dell'interfaccia. L'analisi è stata condotta a 70 °C, a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/5).

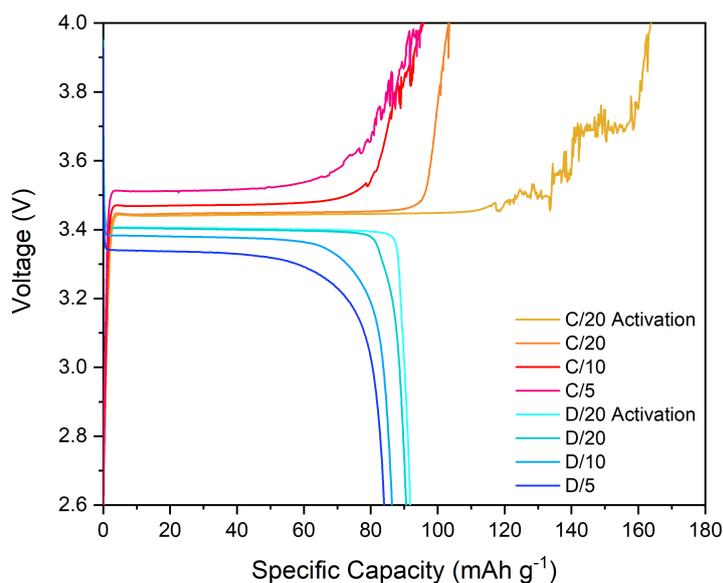


Figura 4.12: Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato a un elettrodo di LFP dopo aver atteso la stabilizzazione dell'interfaccia. L'analisi è stata condotta a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/5).

Inoltre, la bassa efficienza coulombica misurata suggerisce un continuo ispessimento del SEI, che va ad incrementare la resistenza ohmica complessiva del dispositivo. Questo determina la necessità di applicare un potenziale più alto nella fase di carica e risulta in un potenziale minore durante la fase di scarica, con una conseguente riduzione dell'efficienza complessiva del dispositivo.

In Fig. 4.13 sono riportati i risultati della ciclazione galvanostatica della formulazione fotoreticolata, condotta a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizzando lo stesso catodo a base di LFP come riferimento. I primi cicli, condotti a una corrente di C/50, sono stati introdotti per favorire una completa attivazione della materia attiva e dell'elettrolita. L'impiego di una corrente contenuta, applicata per un periodo prolungato, permette la formazione di una SEI più stabile e compatto, migliorando così le prestazioni complessive della cella [109]. Come evidenziato nel grafico, i primi cicli mostrano un'efficienza inferiore rispetto a quelli successivi, indicando che una porzione di ioni litio è stata consumata in reazioni secondarie non reversibili. Si osservano ottimi valori di capacità specifica, intorno a 150 mAh g^{-1} a C/20 ($11\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$), sia in fase di carica che in scarica. L'efficienza coulombica, fatta eccezione per la degradazione iniziale, rimane costantemente superiore a 95%, evidenziando una notevole stabilità e compatibilità tra i materiali utilizzati, anche dopo ciclazione galvanostatica prolungata nel tempo.

La capacità rimane stabile e rilevante anche all'aumentare della corrente applicata, con una leggera diminuzione a circa 120 mAh g^{-1} a C/5 ($45\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$). Questo fenomeno non è riconducibile a una degradazione dell'elettrolita, ma piuttosto a una maggiore difficoltà nella diffusione del litio, a seguito della polarizzazione indotta dall'aumento della corrente

applicata [110]. Considerando che questa variazione di capacità specifica è dell'ordine di alcuni mAh g^{-1} possiamo dedurre che, in queste condizioni, l'elettrolita è stabile e ancora lontano dal raggiungere la sua corrente limite.

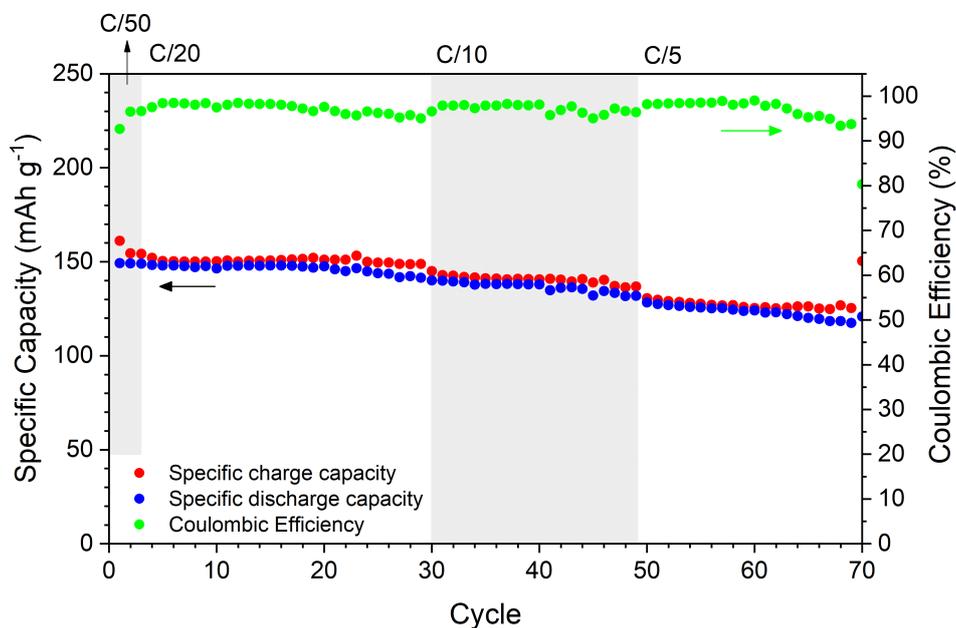


Figura 4.13: Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC reticolato accoppiato a un elettrodo di LFP, analizzati a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sottoposti a diversi regimi di corrente (da C/50 a C/5).

In Fig. 4.14, sono mostrati i profili del potenziale in funzione della capacità specifica dello stesso campione, al variare della corrente applicata e mantenuto alla temperatura di $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Come nel caso precedente, durante le fasi di carica e scarica è possibile osservare un chiaro plateau a circa 3.4 V , caratteristico del catodo a base di LFP; in questo caso però, il plateau è molto più netto e definito e la polarizzazione di cella è decisamente inferiore. Confrontando i due cicli a C/50 si notano alcune differenze nel profilo di carica, attribuibili al processo di attivazione della cella. Al contrario, i rami di scarica risultano perfettamente sovrapponibili.

In accordo con il caso precedente, il cui grafico è riportato in Fig. 4.12, all'aumentare della corrente applicata si nota la riduzione della capacità specifica erogata dalla cella.

Per un confronto diretto delle prestazioni delle due formulazioni, nella Fig. 4.15 sono mostrati gli ultimi 20 cicli a ciascun C-rate. Questa selezione è stata necessaria a causa dei differenti protocolli applicati ai due materiali, al fine di minimizzare l'influenza del processo di attivazione iniziale.

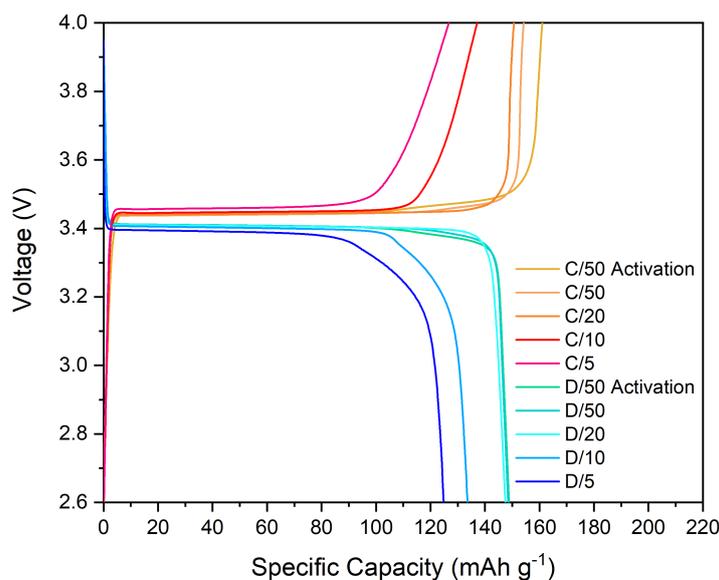


Figura 4.14: Profili di potenziale in funzione della capacità specifica dell'elettrolita PEO/PBC reticolato accoppiato a un elettrodo di LFP; analisi condotta a 70 °C a diversi regimi di corrente (da C/50 a C/5).

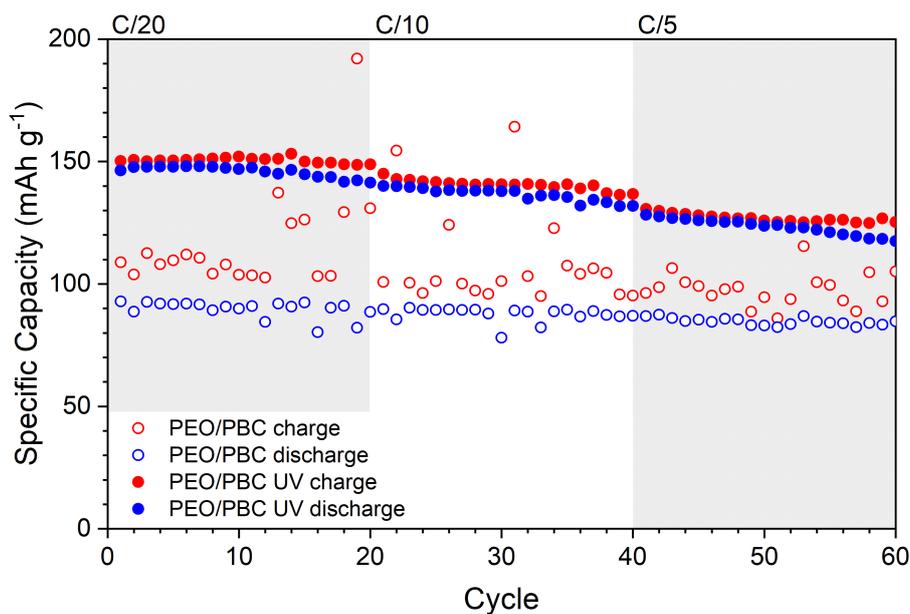


Figura 4.15: Confronto delle prestazioni delle formulazioni con il catodo di riferimento in LFP a 70 °C.

Dal grafico emerge chiaramente come il processo di reticolazione abbia comportato un significativo miglioramento della capacità specifica dell'elettrolita finale a tutti i regimi di corrente analizzati. Oltre al miglioramento della capacità specifica, la reticolazione ha mostrato un netto miglioramento della stabilità elettrochimica dell'elettrolita, in quanto la formulazione standard ha mostrato un'efficienza coulombica bassa e variabile nel tempo, compromettendo così le prestazioni e la stabilità nel lungo periodo.

Dopo aver analizzato le prestazioni degli elettroliti con un catodo a base di LFP preparato su scala di laboratorio, l'analisi è stata estesa all'utilizzo di un catodo commerciale, caratterizzato da un loading molto più elevato e fabbricato sotto forma di catolite, ovvero con le particelle di materia attiva ricoperte da un sottile strato polimerico protettivo.

In Fig. 4.16 sono mostrati i risultati della ciclazione galvanostatica della formulazione standard condotta a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. In accordo con i casi precedenti, nei primi cicli il materiale va in contro al processo di attivazione, caratterizzato da una capacità specifica poco costante e da una bassa efficienza coulombica.

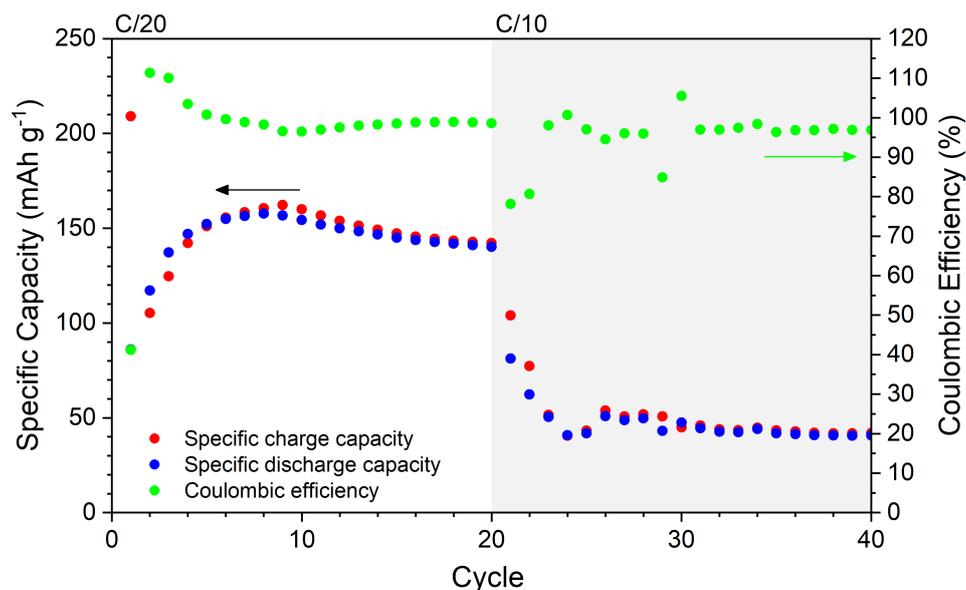


Figura 4.16: Capacità specifica di carica e scarica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato con l'elettrodo commerciale di LFP; analisi svolta a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/10).

Al termine di questo processo, la capacità specifica tende a stabilizzarsi ad un valore di circa 140 mAh g^{-1} a C/20. Considerando l'elevato loading del catodo commerciale, a questo C-rate corrisponde un valore di densità di corrente di circa $81\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, piuttosto elevato per una cella a stato solido; questo dimostra un significativo miglioramento delle prestazioni rispetto al catodo di riferimento ed evidenzia la bontà delle prestazioni dell'elettrolita a stato solido sviluppato nel corso di questo progetto di tesi. Come logico aspettarsi visto l'elevato loading del catodo commerciale, all'aumentare delle correnti, la diminuzione di capacità specifica si fa più marcata, raggiungendo i 40 mAh g^{-1} a C/10 ($162\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$). Un tale calo significativo della capacità specifica indica il superamento della corrente limite che la membrana è in grado di sopportare, con relativa polarizzazione della cella. A conferma di ciò, la cella ha smesso di funzionare poco dopo essere stata portata a correnti superiori a questo valore limite. Oltre ai miglioramenti in termini di capacità specifica, con l'utilizzo del catodo commerciale si rileva anche un significativo incremento dell'efficienza coulombica, che si mantiene sempre superiore al 95%; questo evidenzia un

notevole aumento della stabilità del materiale grazie allo strato polimerico protettivo applicato sul catodo e la conseguente migliore compatibilità all'interfaccia con l'elettrolita polimerico solido.

In Fig. 4.17 vengono riportati i profili di potenziale dello stesso campione. In linea con i casi precedenti, i cicli di attivazione si caratterizzano per un profilo molto irregolare e una bassa efficienza coulombica. È evidente un notevole contributo della polarizzazione per ogni profilo riportato, dovuto all'elevata densità di corrente a cui l'elettrolita è sottoposto. A C/20, il plateau relativo alla reazione di ossido-riduzione del ferro è ancora visibile; tuttavia, già a C/10 la polarizzazione è così marcata da compromettere l'efficace funzionamento del dispositivo.

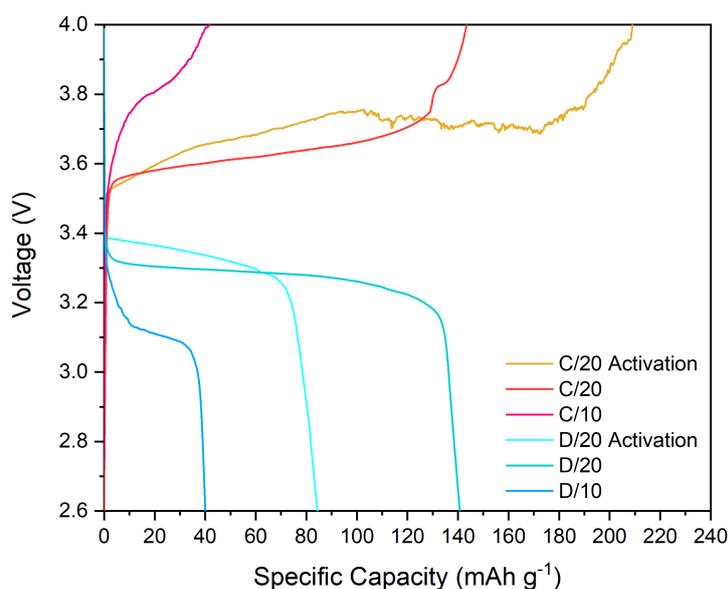


Figura 4.17: Profili del potenziale in funzione della capacità specifica dell'elettrolita PEO/PBC tal quale accoppiato con l'elettrodo commerciale di LFP, analizzati a 70 °C e sottoposti a diversi regimi di corrente (da C/20 a C/10).

Cionondimeno, si dimostra come la cella a stato solido assemblata con catodo commerciale a base LFP ed elettrolita polimerico a base PEO/PBC è in grado di operare reversibilmente fornendo buoni valori di capacità a densità di corrente relativamente elevate per un buon numero di cicli di carica e scarica reversibili.

Conclusioni e prospettive

Questo progetto di tesi ha esplorato le potenzialità delle miscele di polietilene ossido (PEO) e polibutilene carbonato (PBC) come elettroliti solidi polimerici per batterie al litio, studiando anche l'impatto di un processo di fotoreticolazione UV sulle proprietà finali. I materiali sono stati realizzati con successo mediante un processo di estrusione che, essendo privo di solventi, riduce significativamente l'impatto ambientale della produzione delle membrane. Inoltre, questa metodologia, grazie alla sua semplicità ed economicità, è facilmente scalabile a livello industriale, rappresentando una soluzione promettente per la produzione su larga scala di elettroliti sostenibili e ad alte prestazioni.

In primo luogo, si è analizzata la stabilità termica delle formulazioni attraverso l'analisi termogravimetrica in atmosfera inerte. Rispetto a una membrana costituita esclusivamente da PEO e sale di litio, entrambe le formulazioni hanno evidenziato una minore temperatura di degradazione, rimanendo comunque pienamente compatibili con le condizioni operative tipiche delle batterie commerciali. Successivamente si è indagata la miscibilità dei polimeri e il grado di cristallinità delle formulazioni tramite calorimetria a scansione differenziale. Dalle analisi è emersa una parziale miscibilità tra PEO e PBC, confermata dalla presenza di due distinte temperature di transizione vetrosa. L'introduzione di PBC nella formulazione ha comportato un'evidente diminuzione del grado di cristallinità del materiale, portandolo a 6.6%, mentre il processo di fotoreticolazione l'ha ridotto ulteriormente fino a 3.8%. La misurazione del gel content ha rivelato una reticolazione incompleta della formulazione, probabilmente correlata alla miscibilità parziale dei polimeri impiegati o alla ridotta reattività del PBC. La conducibilità ionica delle formulazioni, misurata tramite PEIS, si è dimostrata piuttosto bassa a temperatura ambiente, raggiungendo un valore di $2.7 \times 10^{-7} S cm^{-1}$, e $7.6 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ dopo il processo di fotoreticolazione. Tali valori di conducibilità hanno reso necessaria la successiva caratterizzazione elettrica ed elettrochimica a $70\text{ }^{\circ}C$, al fine di massimizzare le prestazioni. L'analisi della finestra di stabilità elettrochimica, condotta tramite voltammetria lineare e ciclica, ha evidenziato che l'aggiunta di PBC ha permesso di aumentare la stabilità fino a $4.4 V$ vs Li^{+}/Li , segnando un significativo miglioramento rispetto al PEO tal quale. Dalle analisi di plating e stripping sono emerse buone proprietà di trasporto e deposizione del litio da parte della formulazione tal quale fino a una densità di corrente di $25\ \mu A cm^{-2}$. Il processo di reticolazione ha portato a un miglioramento significativo di queste proprietà, con la formulazione reticolata che si è

mantenuta stabile anche a densità di corrente pari a $50 \mu A cm^{-2}$, riducendo notevolmente anche la tendenza a sviluppare dendriti sulla superficie degli elettrodi.

Infine, le misure di ciclazione galvanostatica in cella al litio a stato solido, assemblata con un catodo di $LiFePO_4$ a basso loading prodotto in laboratorio, hanno mostrato che la formulazione non reticolata raggiunge una capacità specifica piuttosto bassa, di circa $86 mAh g^{-1}$ a 0.2C, a cui si aggiunge un'efficienza coulombica ridotta, indice di una bassa stabilità del materiale. Il processo di fotoreticolazione ha portato a migliorare notevolmente le prestazioni, che raggiungono capacità specifica di $117 mAh g^{-1}$ a 0.2C e un'efficienza coulombica superiore al 95%. Ulteriori test in cella condotti utilizzando un catodo di $LiFePO_4$ commerciale a loading molto elevato, utilizzato per simulare le condizioni e correnti realmente in gioco nelle batterie in commercio, e fabbricato sottoforma di catolita con particelle di materia attiva ricoperta da uno strato di polimero conduttivo, hanno evidenziato un notevole miglioramento delle prestazioni anche per la formulazione tal quale, mostrando una capacità specifica di $140 mAh g^{-1}$ a 0.05C, nonostante l'elevata quantità di materia attiva.

In prospettiva, sulla base dell'ampia finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti solidi sviluppati in questo progetto di tesi, risulta promettente l'esplorazione dell'impiego di catodi con potenziale operativo più elevato, come LMFP e NMC. L'adozione di tali materiali potrebbe favorire un significativo incremento della densità energetica e la potenza massima erogabile, contribuendo così a migliorare le prospettive di sviluppo di batterie a stato solido sempre più performanti. In aggiunta, per compensare la bassa conducibilità ionica riscontrata, si potrebbe ampliare questo studio con formulazioni con un diverso rapporto di PEO e PBC, in modo da trovare il miglior compromesso tra le proprietà indagate. Allo stesso tempo, si potrebbe anche valutare l'impiego di plasticizzanti o di additivi per migliorare ulteriormente le proprietà del materiale finale.

In conclusione, questo progetto di tesi ha evidenziato che lo sviluppo e ottimizzazione di miscele polimeriche di polietilene ossido e polibutilene carbonato con sale di litio disciolto hanno promettenti prospettive come elettroliti per batterie al litio metallico a stato solido di nuova generazione. L'impiego di un processo di estrusione per l'omogeneizzazione delle formulazioni, a cui segue la fotoreticolazione dei film polimerici, entrambi operati in assenza di solventi tossici e nocivi, rappresenta un importante passo avanti anche in ottica ottimizzazione dei processi produttivi, con benefici significativi in termini di semplicità, sostenibilità e scalabilità industriale.

Ringraziamenti

Mi sembra doveroso dedicare questo spazio dell'elaborato a tutti coloro che, con il loro supporto, hanno contribuito alla realizzazione di questa tesi.

In primis, un sentito grazie va al Professor Claudio Gerbaldi, relatore di questo progetto, per avermi dato la possibilità di intraprendere questa esperienza nel mondo delle batterie al litio. Il suo supporto e la grande disponibilità dimostrata in questi mesi sono state fondamentali sia per la mia crescita accademica che personale.

Un ringraziamento speciale va anche al Dottor Matteo Gastaldi, correlatore di questa tesi, per il suo supporto costante durante ogni fase del progetto. Ti ringrazio per la tua infinita pazienza e per aver sempre trovato il tempo per chiarimenti e curiosità. Sei stato il mio punto di riferimento in laboratorio durante questi mesi.

Desidero esprimere la mia gratitudine anche al Professor Giuseppe Elia, per l'interesse dimostrato e per i preziosi consigli che mi ha fornito durante lo sviluppo del progetto.

Ringrazio inoltre Marisa, Alessandro, Hamideh, Giuseppina, Matteo e Silvia del Game-Lab per avermi accolto nel vostro gruppo di ricerca e per la vostra costante disponibilità e collaborazione.

Ringrazio inoltre il professor Marco Zanetti, Giovanna Colucci e Marco Sangermano per aver messo a disposizione parte della strumentazione necessaria per lo svolgimento di questa ricerca.

Ultimo, ma non per importanza, il più grande ringraziamento va alla mia famiglia e a tutte le persone che mi sono state vicine in questi anni. Vi ringrazio per il supporto e l'incoraggiamento che mi avete offerto lungo questo percorso. Senza il vostro affetto e il vostro sostegno, raggiungere questo traguardo non avrebbe avuto lo stesso significato.

Bibliografia

- [1] Directorate-General for Climate Action. *Consequences of climate change*. (Accesso 13-09-2024). 2023. URL: https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_en.
- [2] P. Friedlingstein et al. «Global Carbon Budget 2023». In: *Earth System Science Data* 15.12 (2023). (Accesso 13-09-2024), pp. 5301–5369. DOI: 10.5194/essd-15-5301-2023. URL: <https://essd.copernicus.org/articles/15/5301/2023/>.
- [3] Hannah Ritchie. «CO2 emissions dataset: our sources and methods». In: *Our World in Data* (2022). <https://ourworldindata.org/co2-dataset-sources>.
- [4] Chiara Madaro. *La lunga strada verso Rio*. (Accesso 14-09-2024). 2024. URL: <https://unipd-centrodirittiumani.it/it/schede/La-lunga-strada-verso-Rio/207>.
- [5] IPCC. *About the IPCC*. (Accesso il 14-09-2024). 2024. URL: <https://www.ipcc.ch/about/>.
- [6] Ministero dell'ambiente e della sicurezza energetica. *Il Percorso dello Sviluppo Sostenibile 1992*. 2015. URL: <https://www.mase.gov.it/pagina/il-percorso-dello-sviluppo-sostenibile-1992>.
- [7] UNFCCC. *What is the Kyoto Protocol?* (Accesso 17-09-2024). 2024. URL: https://unfccc.int/kyoto_protocol.
- [8] Consiglio dell'Unione europea. *Accordo di Parigi sui cambiamenti climatici*. (Accesso 17-09-2024). 2024. URL: <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/climate-change/paris-agreement/>.
- [9] Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. *I principali risultati della COP26 di Glasgow*. (Accesso 18-09-2024). 2021. URL: <https://www.isprambiente.gov.it/it/archivio/notizie-e-novita-normative/notizie-ispra/2021/11/26a-conferenza-delle-parti-sul-cambiamento-climatico>.
- [10] IEA. *Renewable Energy Progress Tracker*. (Accesso il 18-10-2024). 2024. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/renewable-energy-progress-tracker>.
- [11] IEA. *World Energy Balances: Overview*. (Accesso il 19-09-2024). 2021. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>.
- [12] M. Schoenfisch e A. Dasgupta. *Grid-scale Storage*. (Accesso il 18-09-2024). IEA. 2023. URL: <https://www.iea.org/energy-system/electricity/grid-scale-storage>.
- [13] Xiaoqu Han et al. «Comparative life cycle greenhouse gas emissions assessment of battery energy storage technologies for grid applications». In: *Journal of Cleaner Production* 392 (2023), p. 136251. ISSN: 0959-6526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136251>.

-
- [14] IEA. *Greenhouse Gas Emissions from Energy Data Explorer*. (Accesso 18-09-2024). 2024. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/greenhouse-gas-emissions-from-energy-data-explorer>.
- [15] Hannah Ritchie. «Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?» In: *Our World in Data* (2020). <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>.
- [16] Consiglio dell'Unione europea. *Green Deal europeo*. (Accesso il 18-09-2024). 2024. URL: <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/green-deal/>.
- [17] Heather Au, Maria Crespo-Ribadeneyra e Maria-Magdalena Titirici. «Beyond Li-ion batteries: performance, materials diversification, and sustainability». In: *One Earth* 5.3 (2022), pp. 207–211. ISSN: 2590-3322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2022.02.014>.
- [18] Valer Pop et al. «State-of-the-art of battery state-of-charge determination». In: *Meas. Sci. Technol. Prof. Holstlaan* 16 (dic. 2005). DOI: 10.1088/0957-0233/16/12/R01.
- [19] mlopez. *Battery elements, scheme, graphic - High detailed vector illustration*. 2024. URL: https://stock.adobe.com/ch_it/images/battery-elements-scheme-graphic-high-detailed-vector-illustration/342854213.
- [20] Claudio Gerbaldi et al. «Mesoporous materials and nanostructured LiFePO₄ as cathodes for secondary Li-ion batteries: synthesis and characterisation». In: (2006).
- [21] J-M Tarascon e Michel Armand. «Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries». In: *Nature* 414.6861 (2001), pp. 359–367.
- [22] Junxiong Wu et al. «Understanding solid electrolyte interphases: Advanced characterization techniques and theoretical simulations». In: *Nano Energy* 89 (2021), p. 106489. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106489>.
- [23] Jun-ichi Yamaki et al. «A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte». In: *Journal of Power Sources* 74.2 (1998), pp. 219–227. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00067-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00067-6).
- [24] Michel Rosso et al. «Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells». In: *Electrochimica Acta* 51 (lug. 2006), pp. 5334–5340. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.02.004.
- [25] Masayasu Arakawa et al. «Lithium electrode cycleability and morphology dependence on current density». In: *Journal of power sources* 43.1-3 (1993), pp. 27–35. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80099-B](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80099-B).
- [26] M Stanley Whittingham. «Electrical energy storage and intercalation chemistry». In: *Science* 192.4244 (1976), pp. 1126–1127. DOI: 10.1126/science.192.4244.1126.
- [27] M. Lazzari e B. Scrosati. «A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes». In: *Journal of The Electrochemical Society* 127.3 (1980), p. 773. DOI: 10.1149/1.2129753.
- [28] Bruno Scrosati. «Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?» In: *Journal of The Electrochemical Society* 139.10 (1992), p. 2776. DOI: 10.1149/1.2068978.
- [29] Charles Monroe e John Newman. «The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces». In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.2 (2005), A396. DOI: 10.1149/1.1850854.
- [30] Jonas Mindemark et al. «Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes». In: *Progress in Polymer Science* 81 (2018), pp. 114–143. ISSN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>.

- [31] Tsutomu Ohzuku, Yasunobu Iwakoshi e Keiji Sawai. «Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell». In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.9 (1993), p. 2490. DOI: [10.1149/1.2220849](https://doi.org/10.1149/1.2220849).
- [32] Toshiyuki Matsunaga et al. «Comprehensive elucidation of crystal structures of lithium-intercalated graphite». In: *Carbon* 142 (2019), pp. 513–517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.071>.
- [33] Huimin Zhang, Siwei Zhao e Fuqiang Huang. «A comparative overview of carbon anodes for nonaqueous alkali metal-ion batteries». In: *Journal of Materials Chemistry A* 9.48 (2021), pp. 27140–27169. DOI: [10.1039/d1ta07962j](https://doi.org/10.1039/d1ta07962j).
- [34] T Prem Kumar, T Sri Devi Kumari e Manuel A Stephan. «Carbonaceous anode materials for lithium-ion batteries: the road ahead». In: *Journal of the Indian Institute of Science* 89.4 (2009), pp. 393–424.
- [35] Daniel T Welna et al. «Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries». In: *Journal of Power Sources* 196.3 (2011), pp. 1455–1460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.003>.
- [36] Hui Yan et al. «A review of spinel lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) as electrode material for advanced energy storage devices». In: *Ceramics International* 47.5 (2021), pp. 5870–5895. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.241>.
- [37] Hao Zhang et al. «Li₄Ti₅O₁₂ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries». In: *InfoMat* 4.4 (2022), e12228. DOI: <https://doi.org/10.1002/inf2.12228>.
- [38] V.L. Chevrier, J.W. Zwanziger e J.R. Dahn. «First principles study of Li–Si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations». In: *Journal of Alloys and Compounds* 496.1 (2010), pp. 25–36. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.142>.
- [39] Ali Reza Kamali e Derek J Fray. «Review on carbon and silicon based materials as anode materials for lithium ion batteries». In: *J. New Mater. Electrochem. Syst* 13.2 (2010), pp. 147–160.
- [40] Xiuyan Wang et al. «A novel composite containing nanosized silicon and tin as anode material for lithium ion batteries». In: *Electrochimica Acta* 54.20 (2009), pp. 4662–4667. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.055>.
- [41] Ermete Antolini. «LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties». In: *Solid state ionics* 170.3-4 (2004), pp. 159–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.003>.
- [42] Jeffrey W Fergus. «Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries». In: *Journal of power sources* 195.4 (2010), pp. 939–954. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089>.
- [43] M Saiful Islam e Craig AJ Fisher. «Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties». In: *Chemical Society Reviews* 43.1 (2014), pp. 185–204. DOI: [10.1039/C3CS60199D](https://doi.org/10.1039/C3CS60199D).
- [44] Sid Megahed e Bruno Scrosati. «Lithium-ion rechargeable batteries». In: *Journal of Power Sources* 51.1-2 (1994), pp. 79–104. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)01956-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01956-8).

- [45] Michael M Thackeray. «Manganese oxides for lithium batteries». In: *Progress in Solid State Chemistry* 25.1-2 (1997), pp. 1–71. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5).
- [46] Dong H Jang, Young J Shin e Seung M Oh. «Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V Li/Li x Mn₂ O₄ cells». In: *Journal of the Electrochemical Society* 143.7 (1996), p. 2204. DOI: 10.1149/1.1836981.
- [47] Atsuo Yamada et al. «Jahn-Teller instability in spinel Li–Mn–O». In: *Journal of Power Sources* 81 (1999), pp. 73–78. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00106-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00106-8).
- [48] AS Andersson e John Oswald Thomas. «The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄». In: *Journal of Power Sources* 97 (2001), pp. 498–502. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00633-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00633-4).
- [49] Mudrit Dixit et al. «Thermodynamic and kinetic studies of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ as a positive electrode material for Li-ion batteries using first principles». In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.9 (2016), pp. 6799–6812. DOI: 10.1039/C5CP07128C.
- [50] Christian M. Julien e Alain Mauger. «NCA, NCM811, and the Route to Ni-Richer Lithium-Ion Batteries». In: *Energies* 13.23 (2020). ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en13236363.
- [51] Yong Lu et al. «Recent advances in Ni-rich layered oxide particle materials for lithium-ion batteries». In: *Particuology* 53 (2020), pp. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2020.09.004>.
- [52] Jie Zhu et al. «Enhanced electrochemical performance of Li₃PO₄ modified Li [Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}] O₂ cathode material via lithium-reactive coating». In: *Journal of Alloys and Compounds* 773 (2019), pp. 112–120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.237>.
- [53] Song Li et al. «Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries». In: *Advanced Science* 7.5 (2020), p. 1903088. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201903088>.
- [54] Yanbiao Zhao et al. «Design strategies for polymer electrolytes with ether and carbonate groups for solid-state lithium metal batteries». In: *Chemistry of Materials* 32.16 (2020), pp. 6811–6830. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04521>.
- [55] Jürgen Garche et al. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. 2 voll. Newnes, 2013, pp. 160–165. ISBN: 978-0-444-52093-7.
- [56] Isidora Cekic-Laskovic et al. «Synergistic effect of blended components in nonaqueous electrolytes for lithium ion batteries». In: *Electrochemical Energy Storage: Next Generation Battery Concepts* (2019), pp. 1–64. DOI: 10.1007/s41061-017-0125-8.
- [57] OV Bushkova, TV Yaroslavtseva e Yu A Dobrovolsky. «New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries». In: *Russian Journal of Electrochemistry* 53 (2017), pp. 677–699. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193517070035>.
- [58] Miyuki Sakakura et al. «Fabrication of oxide-based all-solid-state batteries by a sintering process based on function sharing of solid electrolytes». In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.43 (2022), pp. 48547–48557. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmi.2c10853>.
- [59] Saifang Huang e Peng Cao. «Solid-state inorganic electrolytes (oxides, sulfides, and halides)». In: *Advanced Ceramics for Energy Storage, Thermoelectrics and Photonics*. Elsevier, 2023, pp. 77–117. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90761-3.00010-3>.

- [60] Thomas Schmaltz et al. «A Roadmap for Solid-State Batteries». In: *Advanced Energy Materials* 13.43 (2023), p. 2301886. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202301886>.
- [61] Qing Zhao et al. «Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries». In: *Nature Reviews Materials* 5.3 (2020), pp. 229–252. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0165-5>.
- [62] Laidong Zhou et al. «Solvent-engineered design of argyrodite Li₆PS₅X (X= Cl, Br, I) solid electrolytes with high ionic conductivity». In: *ACS Energy Letters* 4.1 (2018), pp. 265–270. DOI: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b01997>.
- [63] Jérémie Auvergniot et al. «Interface stability of argyrodite Li₆PS₅Cl toward LiCoO₂, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and LiMn₂O₄ in bulk all-solid-state batteries». In: *Chemistry of Materials* 29.9 (2017), pp. 3883–3890. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04990>.
- [64] A Manuel Stephan. «Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries». In: *European polymer journal* 42.1 (2006), pp. 21–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017>.
- [65] Jana Herzberger et al. «Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation». In: *Chemical reviews* 116.4 (2016), pp. 2170–2243. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00441>.
- [66] Mark A Ratner e Duward F Shriver. «Ion transport in solvent-free polymers». In: *Chemical reviews* 88.1 (1988), pp. 109–124. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00083a006>.
- [67] Suhaila Idayu Abdul Halim, Chin Han Chan e Hans-Werner Kammer. «About glass transition in polymer-salt mixtures». In: *Polymer Testing* 79 (2019), p. 105994. ISSN: 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105994>.
- [68] Zhigang Xue, Dan He e Xiaolin Xie. «Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries». In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.38 (2015), pp. 19218–19253. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>.
- [69] Zhigang Xue, Dan He e Xiaolin Xie. «Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries». In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.38 (2015), pp. 19218–19253. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>.
- [70] Weidong Zhou et al. «Double-layer polymer electrolyte for high-voltage all-solid-state rechargeable batteries». In: *Advanced Materials* 31.4 (2019), p. 1805574. DOI: [10.1002/adma.201805574](https://doi.org/10.1002/adma.201805574).
- [71] Fereshteh Motahari e Ahmadreza Raisi. «Reducing the crystallinity of high molecular weight poly (ethylene oxide) using ultraviolet cross-linking for preparation of gas separation membranes». In: *Journal of Applied Polymer Science* 138.12 (2021), p. 50059. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50059>.
- [72] Marisa Falco et al. «Understanding the effect of UV-induced cross-linking on the physico-chemical properties of highly performing PEO/LiTFSI-based polymer electrolytes». In: *Langmuir* 35.25 (2019), pp. 8210–8219. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00041>.
- [73] C Polo Fonseca e S Neves. «Characterization of polymer electrolytes based on poly (dimethyl siloxane-co-ethylene oxide)». In: *Journal of power sources* 104.1 (2002), pp. 85–89. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00902-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00902-8).

- [74] Jing Sun et al. «Structure–conductivity relationship for peptoid-based PEO–mimetic polymer electrolytes». In: *Macromolecules* 45.12 (2012), pp. 5151–5156. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma300775b>.
- [75] EH Cha et al. «Ionic conductivity studies of polymeric electrolytes containing lithium salt with plasticizer». In: *Electrochimica acta* 50.2-3 (2004), pp. 335–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.101>.
- [76] Sangamithra Chintapalli e Roger Frech. «Effect of plasticizers on ionic association and conductivity in the (PEO) 9LiCF₃SO₃ system». In: *Macromolecules* 29.10 (1996), pp. 3499–3506. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma9515644>.
- [77] P.A.R.D Jayathilaka et al. «Effect of nano-porous Al₂O₃ on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO)9LiTFSI polymer electrolyte system». In: *Electrochimica Acta* 47.20 (2002), pp. 3257–3268. ISSN: 0013-4686. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00243-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00243-8).
- [78] Yanbiao Zhao et al. «Design strategies for polymer electrolytes with ether and carbonate groups for solid-state lithium metal batteries». In: *Chemistry of Materials* 32.16 (2020), pp. 6811–6830. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04521>.
- [79] M.M.E Jacob, S.R.S Prabaharan e S Radhakrishna. «Effect of PEO addition on the electrolytic and thermal properties of PVDF-LiClO₄ polymer electrolytes». In: *Solid State Ionics* 104.3 (1997), pp. 267–276. ISSN: 0167-2738. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00422-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00422-0).
- [80] Erdal Uzunlar et al. «Decomposable and template polymers: Fundamentals and applications». In: *Journal of Electronic Packaging* 138.2 (2016), p. 020802. DOI: 10.1115/1.4033000.
- [81] Jonas Mindemark et al. «Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes». In: *Progress in Polymer Science* 81 (2018), pp. 114–143. ISSN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>.
- [82] Jianjun Zhang et al. «Safety-reinforced poly (propylene carbonate)-based all-solid-state polymer electrolyte for ambient-temperature solid polymer lithium batteries». In: *Advanced Energy Materials* 5.24 (2015), p. 1501082. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201501082>.
- [83] Yoichi Tominaga, Vannasa Nanthana e Daichi Tohyama. «Ionic conduction in poly (ethylene carbonate)-based rubbery electrolytes including lithium salts». In: *Polymer journal* 44.12 (2012), pp. 1155–1158.
- [84] Yoichi Tominaga e Kenta Yamazaki. «Fast Li-ion conduction in poly (ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO₂ nanoparticles». In: *Chemical communications* 50.34 (2014), pp. 4448–4450. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CC49588D>.
- [85] Francesco Gambino et al. «Formulating PEO-polycarbonate blends as solid polymer electrolytes by solvent-free extrusion». In: *Journal of Power Sources Advances* 30 (2024), p. 100160. ISSN: 2666-2485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powera.2024.100160>.
- [86] Jü. *Polyethylene glycol*. https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol. 2015.
- [87] Jingjiang Sun e Dirk Kuckling. «Synthesis of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates by organo-catalysis». In: *Polymer Chemistry* 7.8 (2016), pp. 1642–1649. DOI: 10.1039/C5PY01843A.

- [88] Ed. *Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_bis\(trifluoromethanesulfonyl\)imide](https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_bis(trifluoromethanesulfonyl)imide). 2017.
- [89] Merch. *4,4'-Difluorobenzophenone*. <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/115495>. 2024.
- [90] Thermo Scientific Product Specification. *Lower barrel with closed bypass valve and pressure transducers*. <https://www.alfatest.it/prodotti/haake-micro-compounder/>. 2016.
- [91] TA Instruments. *Overview of Glass Transition Analysis by Differential Scanning Calorimetry*. 2010.
- [92] Ezio Martuscelli et al. «Phase structure and compatibility studies in poly (ethylene oxide)/poly (methyl methacrylate) blends». In: *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* 187.6 (1986), pp. 1557–1571. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.1986.021870625>.
- [93] Luca Porcarelli et al. «Super soft all-ethylene oxide polymer electrolyte for safe all-solid lithium batteries». In: *Scientific reports* 6.1 (2016), p. 19892. DOI: 10.1038/srep19892.
- [94] Alexandros Ch Lazanas e Mamas I Prodromidis. «Electrochemical impedance spectroscopy a tutorial». In: *ACS Measurement Science Au* 3.3 (2023), pp. 162–193. DOI: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.
- [95] Wenxiang Zhu et al. «Thermal degradation mechanism of poly(butylene carbonate)». In: *Polymer Degradation and Stability* 97.9 (2012), pp. 1589–1595. ISSN: 0141-3910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.029>.
- [96] Nataša Stipanelov Vrandečić et al. «Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) s of different molecular weight». In: *Thermochimica Acta* 498.1-2 (2010), pp. 71–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.10.005>.
- [97] Zhenrong Lu, Li Yang e Yaju Guo. «Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis». In: *Journal of Power Sources* 156.2 (2006), pp. 555–559. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.085>.
- [98] Basile Commariéu et al. «Solid-to-liquid transition of polycarbonate solid electrolytes in Li-metal batteries». In: *Journal of Power Sources* 436 (2019), p. 226852. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226852>.
- [99] Oluwadamilola Phillips, Jared M. Schwartz e Paul A. Kohl. «Thermal decomposition of poly(propylene carbonate): End-capping, additives, and solvent effects». In: *Polymer Degradation and Stability* 125 (2016), pp. 129–139. ISSN: 0141-3910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.004>.
- [100] Xiao-Yuan Yu et al. «Fabrication and characterization of PEO/PPC polymer electrolyte for lithium-ion battery». In: *Journal of applied polymer science* 115.5 (2010), pp. 2718–2722. DOI: <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1002/app.29915>.
- [101] M.A. Mansilla et al. «Evolution of the free volume and glass transition temperature with the degree of cure of polybutadiene rubbers». In: *Polymer Testing* 32.4 (2013), pp. 686–690. ISSN: 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.03.001>.
- [102] M Doytcheva et al. «U.v. irradiation-induced crosslinking of solid poly(ethylene oxide) modified with tetraalkyl ammonium salt». In: *Polymer* 39.26 (1998), pp. 6715–6721. ISSN: 0032-3861. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00133-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00133-5).

-
- [103] Nan Xin et al. «Solubilities of six lithium salts in five non-aqueous solvents and in a few of their binary mixtures». In: *Fluid Phase Equilibria* 461 (2018), pp. 1–7. ISSN: 0378-3812. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.12.034>.
- [104] Itziar Aldalur et al. «Lowering the operational temperature of all-solid-state lithium polymer cell with highly conductive and interfacially robust solid polymer electrolytes». In: *Journal of Power Sources* 383 (2018), pp. 144–149.
- [105] Fu-Dong Han et al. «Template-free synthesis of interconnected hollow carbon nanospheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries». In: *Advanced Energy Materials* 1 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100340>.
- [106] H. Darjazi et al. «From waste to resources: transforming olive leaves to hard carbon as sustainable and versatile electrode material for Li/Na-ion batteries and supercapacitors». In: *Materials Today Sustainability* 21 (2023), p. 100313. ISSN: 2589-2347. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100313>.
- [107] Kuan-Hung Chen et al. «Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes». In: *J. Mater. Chem. A* 5 (23 2017), pp. 11671–11681. DOI: 10.1039/C7TA00371D.
- [108] G. B. Appetecchi, S. Scaccia e S. Passerini. «Investigation on the Stability of the Lithium-Polymer Electrolyte Interface». In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.12 (2000), p. 4448. DOI: 10.1149/1.1394084.
- [109] Giulia Piana et al. «PEO/LAGP hybrid solid polymer electrolytes for ambient temperature lithium batteries by solvent-free, “one pot” preparation». In: *Journal of Energy Storage* 26 (2019), p. 100947. ISSN: 2352-152X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100947>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X19302907>.
- [110] Pooya Gorji, Maral Ghahramani e Mojtaba Haghighi-Yazdi. «The electrochemical performance of LiFePO₄ electrodes based on polyurethane binder and carbon fiber current collector for lithium-ion batteries». In: *Journal of Energy Storage* 99 (2024), p. 113249. ISSN: 2352-152X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113249>.