

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Sintesi e caratterizzazione di elettroliti gel
polimerici per batterie di nuova generazione

Litio – Aria.



**Politecnico
di Torino**

Luglio 2025

Relatrice:

Prof.ssa Julia Ginette Nicole Amici

Candidata:

Cristina Baradel

Introduzione

1. Batterie al Litio
 - 1.1 Anodi per batterie al litio
 - 1.1.1 Grafite
 - 1.1.2 Altri materiali a base carbonio
 - 1.1.3 Titanato di litio
 - 1.1.4 Silicio
 - 1.2 Catodi per batterie al litio
 - 1.2.1 Ossidi ad intercalazione
 - 1.2.2 Spinelli
 - 1.2.3 Ossidi di polianioni
 - 1.3 Elettroliti per batterie al litio
 - 1.3.1 Elettroliti liquidi
 - 1.3.2 Elettroliti polimerici
 - 1.3.3 Elettroliti solidi
2. Batterie Litio – aria
 - 2.1 Anodi per batterie litio-aria
 - 2.2 Catodi per batterie litio-aria
 - 2.3 Elettroliti per batterie litio-aria
 - 2.3.1 Elettroliti aprotici
 - 2.3.2 Elettroliti Acquosi
 - 2.3.3 Elettroliti a base di liquidi ionici
 - 2.3.4 Elettroliti allo stato solido
 - 2.3.4.1 Elettroliti solidi inorganici
 - 2.3.4.2 Elettroliti solidi organici
3. Materiali e metodi
 - 3.1 Materiali
 - 3.1.1 Reagenti
 - 3.1.2 Altri materiali
 - 3.1.3 Preparazione dell'elettrolita gel polimerico
 - 3.2 Strumentazione
 - 3.2.1 Glovebox
 - 3.2.2 Essiccatore sotto vuoto
 - 3.2.3 Camera climatica
 - 3.2.4 Ciclatori e potenziostati
 - 3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)
 - 3.2.6 ATR-FTIR
 - 3.2.7 Fotoreometro
 - 3.2.8 Dinamometro
 - 3.2.9 Microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FESEM)
 - 3.3 Caratterizzazioni chimico-fisiche
 - 3.3.1 Analisi termogravimetrica (TGA)
 - 3.3.2 ATR-FTIR
 - 3.3.3 Fotoreologia

- 3.3.4 Prove meccaniche
 - 3.3.5 Diffrazione a raggi X (XRD)
 - 3.3.6 Microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FESEM)
- 3.4 Caratterizzazioni elettrochimiche
 - 3.4.1 Assemblaggio celle
 - 3.4.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS): conducibilità ionica e stabilità interfacciale
 - 3.4.3 Linear sweep voltammetry (LSV)
 - 3.4.4 Lithium plating and stripping
 - 3.4.5 Full discharge
 - 3.4.6 Full discharge-charge
 - 3.4.7 Ciclazioni galvanostatiche
- 4. Risultati
 - 4.1 Caratterizzazioni preliminari
 - 4.2 Caratterizzazioni chimico – fisiche
 - 4.2.1 Analisi termogravimetrica (TGA)
 - 4.2.2 ATR-FTIR
 - 4.2.3 Prove meccaniche
 - 4.2.4 Fotoreologia
 - 4.3 Caratterizzazioni elettrochimiche
 - 4.3.1 Conducibilità ionica
 - 4.3.2 Stabilità interfacciale
 - 4.3.3 Linear sweep voltammetry (LSV)
 - 4.3.4 Li plating e stripping
 - 4.3.5 Full discharge
 - 4.3.6 Full discharge – charge
 - 4.3.7 Caratterizzazione dei catodi: XRD e FESEM
 - 4.3.8 Ciclazioni galvanostatiche
- 5. Conclusioni
- 6. Liste
 - 6.1 Lista figure
 - 6.2 Lista tabelle
- 7. Bibliografia
- 8. Ringraziamenti

Introduzione

A partire dalla prima rivoluzione industriale, avvenuta alla fine del XVIII secolo, lo sviluppo tecnologico umano ha subito un'accelerazione senza precedenti e, se da un lato questo ha portato ad un rapidissimo progresso scientifico che ha permesso di migliorare numerosi aspetti della vita umana, dall'altro ha avuto un impatto catastrofico, diretto e crescente sull'ambiente, portando all'attuale emergenza del riscaldamento globale. Infatti, la produzione industriale su larga scala, il consumo intensivo di combustibili fossili e l'aumento esponenziale della domanda energetica hanno causato un aumento elevatissimo delle emissioni di gas serra come anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4) e protossido di azoto (N_2O), composti gassosi in grado di trattenere il calore e aumentare la temperatura media terrestre. [1] Secondo i dati riportati dal programma europeo Copernicus e dall'Organizzazione Meteorologica Mondiale (WMO), il 2024 è stato l'anno più caldo mai registrato, con una temperatura media globale che ha superato di circa $+1.47^\circ\text{C}$ i livelli preindustriali (1850–1900). In alcuni mesi, l'aumento medio delle temperature ha raggiunto picchi di $+1.60^\circ\text{C}$, superando per la prima volta la soglia critica stabilita dall'Accordo di Parigi, che mira a contenere l'aumento sotto 1.5°C . [2] Gli effetti di questo fenomeno sono già evidenti e comprendono l'innalzamento del livello dei mari, lo scioglimento dei ghiacci polari, l'intensificarsi di eventi climatici estremi come uragani, alluvioni e siccità, la perdita di biodiversità e l'alterazione degli ecosistemi terrestri e marini. [3] Per affrontare questi fenomeni, le soluzioni proposte includono la transizione verso fonti energetiche rinnovabili (solare, eolica, idroelettrica, geotermica) che però presentano problemi dovuti alla difficoltà di stoccaggio e alla loro intermittenza. Per questo motivo, oggi la ricerca di sistemi di stoccaggio energetico più efficienti come le batterie è molto intensa. La grande maggioranza delle batterie odierne si basa sulla tecnologia Litio-ione che, però, mostra alcune limitazioni come la bassa densità energetica teorica (pari a $350\text{--}400\text{ Wh kg}^{-1}$ contro quella dei combustibili fossili che è pari a circa $13000\text{--}14000\text{ Wh kg}^{-1}$). Per superare questo limite, nuovi sistemi elettrochimici sono sotto investigazione tra cui i sistemi Li-aria o Li- O_2 . Questi sistemi sono caratterizzati da alti valori di capacità, pari a 1700 mAh g^{-1} , e dall'elevatissima densità energetica teorica, pari a 11148 Wh kg^{-1} . [4] Tipicamente, una cella Li-aria è composta da un anodo in litio metallico, un elettrolita e un catodo poroso che permette il flussaggio dei gas. Nonostante le ottime proprietà energetiche, queste batterie soffrono di numerose criticità che non permettono la loro applicazione a livello commerciale e, pertanto, lo studio di nuovi materiali è quindi necessario. In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di elettroliti gel polimerici (GPE) a base di liquidi ionici, materiali estremamente interessanti grazie alla loro elevata stabilità termica, con il fine di valutarne l'applicabilità in batterie Li- O_2 .

1. Batterie al litio

Le batterie hanno affrontato un lungo percorso di sviluppo tecnologico. Il punto di partenza fu l'invenzione del primo generatore statico di energia elettrica, noto come pila voltaica, da parte del chimico e fisico Alessandro Volta avvenuta nel dicembre del 1799. Nonostante il suo principio di funzionamento è alla base delle celle elettrochimiche odierne questo dispositivo era caratterizzato da alcune limitazioni, tra cui l'impossibilità di essere ricaricato. Questo rendeva necessario il ripristino continuo degli elementi costitutivi per il mantenimento della produzione di energia. L'innovazione di Volta fornì le basi per lo sviluppo delle batterie ricaricabili, con un avanzamento tecnologico che ha successivamente permesso la transizione dalle batterie al piombo alle attuali batterie agli ioni di litio. Il primo passo significativo nella direzione delle batterie ricaricabili avvenne nel 1859 con l'invenzione della batteria al piombo da parte del fisico francese Gaston Planté che fu successivamente migliorata da Camille Alphonse Faure. La batteria al piombo oltre alla possibilità di essere ricaricata più volte era in grado di offrire un maggior tempo di vita. Tali batterie riscontravano però una bassa densità energetica, cicli di vita ridotti, tempi di ricarica prolungati e una manutenzione costante. Per queste ragioni, negli ultimi decenni esse sono state progressivamente sostituite da tecnologie più avanzate tra cui le batterie agli ioni di litio. [5] La prima batteria al litio fu sviluppata da Michael Stanley Whittingham nel 1970 e utilizzava litio metallico come anodo e solfuro di titanio come catodo. Sebbene questa configurazione non abbia trovato applicazione commerciale rappresentò un punto d'inizio per la successiva evoluzione della tecnologia. Tra la fine degli anni '70 e l'inizio degli anni '80, Samar Basu e Rachid Yazami dimostrarono rispettivamente il processo di intercalazione del litio nella grafite e la reversibilità di tale fenomeno. [6] Questi studi aprirono la strada allo sviluppo di nuovi materiali elettrodi, culminando nel 1991 con la commercializzazione della prima batteria agli ioni di litio. [7] Le batterie agli ioni di litio rappresentano oggi la tecnologia di accumulo energetico maggiormente utilizzata nei dispositivi elettronici portatili. In aggiunta, il loro impiego svolge un ruolo chiave nella transizione energetica globale. Infatti, grazie alla loro capacità di immagazzinare e rilasciare energia in modo efficiente, le batterie agli ioni di litio consentono l'integrazione ottimale di fonti rinnovabili, come il solare, l'idroelettrico o l'eolico, contribuendo alla riduzione delle emissioni di gas serra e quindi al contenimento del riscaldamento globale. L'accumulo elettrochimico dell'energia, in sinergia con la produzione da fonti rinnovabili e nucleari, costituisce un elemento essenziale per la decarbonizzazione del settore energetico. Inoltre, le batterie agli ioni di litio permettono anche la riduzione dell'inquinamento atmosferico nei centri urbani, in quanto rappresentano la tecnologia di riferimento per l'alimentazione dei veicoli elettrici. In questo modo promuovono un'alternativa sostenibile ai combustibili fossili che ad oggi rimangono le principali fonti di energia nell'industria automobilistica. Le diverse applicazioni delle batterie agli ioni di litio sono rese possibili da un'ampia gamma di configurazioni chimiche, che ne influenzano le proprietà e le prestazioni. [8]

Una batteria agli ioni di litio è un dispositivo elettrochimico di accumulo energetico che sfrutta il movimento reversibile degli ioni di litio tra due elettrodi, un anodo e un catodo, separati da un elettrolita e da un separatore. Il litio, grazie alle sue proprietà elettrochimiche e fisiche, viene scelto come elemento principale nelle batterie agli ioni di litio. Questo è infatti il metallo più leggero della tavola periodica, con una densità di soli 0.534 g cm^{-3} , il che consente di realizzare

batterie leggere, un fattore essenziale per le applicazioni mobili o per i veicoli elettrici. Il litio mostra una capacità gravimetrica molto alta, pari a 3860 mAh g^{-1} , il che significa che può immagazzinare una quantità significativa di carica per unità di massa. Questa capacità supera quella di altri elementi utilizzabili nelle batterie, come il sodio o il magnesio, rendendo il litio la scelta ottimale per ottenere batterie ad alte prestazioni. [9] Oltre a ciò, il litio possiede anche un potenziale di riduzione molto basso (-3.04 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno), permettendo di ottenere una tensione di cella più elevata rispetto ad altre batterie ricaricabili, come quelle al piombo-acido (circa 2 V) o al nichel-cadmio (1.2 V). Questa caratteristica determina un'elevata densità energetica, ovvero il rapporto tra l'energia immagazzinata e la massa della batteria. Inoltre, la sua piccola dimensione atomica (numero atomico 3) e la sua bassa massa molare (6.94 g mol^{-1}) conferiscono al litio un'elevata mobilità ionica negli elettroliti, facilitando il rapido trasporto degli ioni all'interno della cella durante i cicli di carica e scarica. [10] I materiali che costituiscono l'anodo e il catodo sono applicati rispettivamente su collettori di corrente in rame e alluminio. L'elettrolita consente il movimento degli ioni Li^+ tra gli elettrodi mentre il separatore, posizionato tra anodo e catodo, impedisce che si verifichi un cortocircuito lasciando intatta la possibilità di trasferimento ionico (Fig. 1.1). Durante la fase di scarica gli ioni Li^+ fuoriescono dall'anodo per poi inserirsi negli spazi tra gli strati cristallini del catodo in un processo noto come intercalazione. In fase di carica, invece, gli ioni si spostano dal catodo verso l'anodo accumulandosi al suo interno. Al primo ciclo di carica gli ioni Li^+ intercalati reagiscono immediatamente con il solvente dell'elettrolita formando uno strato di passivazione sull'anodo chiamato interfase solido-elettrolita (SEI). Questo strato permette il passaggio degli ioni di litio ma blocca quello dell'elettrolita. La stabilità di questo strato SEI è fondamentale per garantire la sicurezza e la durata delle batterie agli ioni di litio. [11]

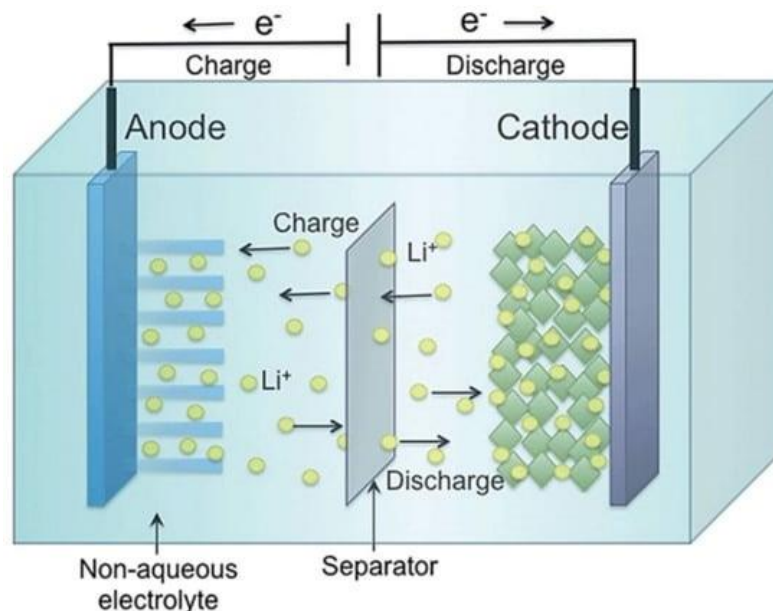


Figura 1.1. Struttura della batteria agli ioni di litio. [12]

Le proprietà più importanti di una batteria al litio sono l'energia specifica, la potenza specifica, la durata e la sicurezza.

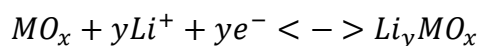
L'*energia specifica* di una batteria agli ioni di litio equivale al il prodotto tra capacità specifica e potenziale di cella e dipende dai materiali che costituiscono l'anodo e il catodo, e quindi dalle loro nano e microstrutture. È uno dei parametri fondamentali sul quale si sviluppano le batterie litio-ione ed esprime la quantità di energia immagazzinata per unità di massa (Wh kg^{-1}). Oggi le batterie agli ioni di litio commerciali sono caratterizzate da energie specifiche comprese tra 90 e 250 Wh kg^{-1} , in funzione della chimica degli elettrodi e della progettazione della cella. Questa proprietà dipende da molteplici fattori. In primo luogo, dipende dalla combinazione di materiali utilizzati per l'anodo e il catodo: i catodi ad alte prestazioni, per esempio il litio-nichel-cobalto-alluminio ossido (NCA), possono raggiungere densità energetiche elevate ($200\text{--}250 \text{ Wh kg}^{-1}$) grazie al loro alto potenziale elettrochimico e alla loro capacità specifica. Al contrario, i catodi più sicuri ma meno performanti, come il litio-ferro-fosfato (LFP), presentano valori di energia specifica più bassi ($90\text{--}140 \text{ Wh kg}^{-1}$) compensati però da una maggiore stabilità termica e sicurezza. Un altro fattore determinante è la tensione operativa media della cella; infatti, maggiore è la differenza di potenziale tra anodo e catodo, maggiore sarà l'energia immagazzinabile. Le celle Litio-ione standard operano tra 3.2 e 4.2 V, a seconda dei materiali utilizzati. Anche la capacità degli elettrodi è un parametro importante. L'anodo più comune, la grafite, ha una capacità teorica di circa 372 mAh g^{-1} . [13] Tuttavia, materiali alternativi come il silicio o i composti a base di litio metallico possono offrire capacità molto più elevate, arrivando fino a 3.860 mAh g^{-1} per il litio metallico, aumentando così l'energia specifica complessiva della batteria.

La *potenza specifica* delle batterie agli ioni di litio è un parametro che misura la velocità con cui una batteria può erogare energia per unità di massa ed è espressa, come nel caso dell'energia specifica, in W kg^{-1} . Questa dipende da diversi fattori, tra cui la cinetica di trasporto degli ioni di litio attraverso l'elettrolita e gli elettrodi, la conducibilità elettronica dei materiali e la progettazione della cella. Un elettrolita con alta conduttività ionica permette un rapido movimento degli ioni di litio tra anodo e catodo durante le fasi di carica e scarica, mentre materiali catodici e anodici con elevate proprietà di diffusione consentono di mantenere alte correnti senza compromettere l'integrità della batteria. La conducibilità elettronica degli elettrodi è un altro aspetto importante. Infatti, materiali conduttivi come il grafene e l'uso di additivi conduttivi migliorano il trasporto di elettroni, aumentando così la potenza specifica. Anche la struttura e la morfologia degli elettrodi sono elementi che influenzano questo parametro. Elettrodi nanostrutturati o porosi offrono superfici di reazione maggiori e percorsi di diffusione più brevi per gli ioni di litio, migliorando le prestazioni in termini di potenza. [13] Le batterie agli ioni di litio commerciali mostrano valori di potenza specifica variabili. Le batterie progettate per alta energia hanno potenze specifiche tipiche comprese tra 200 e 400 W kg^{-1} , mentre quelle per alta potenza possono superare i 1000 W kg^{-1} . Tuttavia, l'aumento sproporzionato della potenza specifica può portare a effetti indesiderati. Correnti elevate possono generare calore eccessivo all'interno della cella, provocando degrado dei materiali elettrodici e dell'elettrolita e la formazione di dendriti di litio sull'anodo che possono causare cortocircuiti e compromettere la sicurezza della batteria oltre che diminuirne la vita utile. [11]

Il terzo fattore che caratterizza le batterie litio-ione è la *stabilità nel tempo*. Questo determina la durata operativa e la capacità di mantenere prestazioni ottimali durante il ciclo vita della batteria. La degradazione degli elettrodi e dell'elettrolita nel corso del tempo è uno dei principali fattori che limita la vita utile della batteria. Questo fenomeno è influenzato da diversi meccanismi chimico-fisici che avvengono durante i cicli di carica e scarica tra cui la formazione e l'evoluzione del SEI che, nonostante sia essenziale per prevenire ulteriori decomposizioni dell'elettrolita, può causare un consumo irreversibile di litio e un aumento della resistenza interna della cella, riducendo progressivamente la capacità disponibile. Inoltre, considerando come esempio l'anodo in grafite, questo subisce cicli ripetuti di espansione e contrazione volumetrica durante l'utilizzo della batteria che possono causare microfratture e il distacco di materiale attivo, portando a una riduzione della capacità ciclica. [13] Anche i materiali catodici, come il litio-cobalto-ossido (LCO) e il litio-nichel-manganese-cobalto-ossido (NCM), possono subire degradazioni strutturali e dissoluzioni parziali del metallo di transizione nell'elettrolita, che compromettono la capacità e la stabilità a lungo termine. La temperatura operativa influisce sulla stabilità, infatti temperature elevate accelerano le reazioni secondarie all'interno della cella, favorendo la crescita del SEI e aumentando il rischio di fenomeni come il *thermal runaway* ovvero un fenomeno di instabilità termica incontrollata che si verifica quando la temperatura interna della cella supera un limite critico, provocando una serie di reazioni esotermiche. Queste possono portare alla decomposizione dei materiali elettrodici, al rilascio di gas e a incendi o esplosioni compromettendo l'ultimo parametro essenziale che caratterizza le batterie agli ioni di litio ovvero la *sicurezza*. [11] Quest'ultima rappresenta una delle sfide più critiche nello sviluppo di questa tecnologia, soprattutto a causa della combinazione di materiali altamente reattivi presenti all'interno delle celle come il litio metallico ed elettroliti infiammabili che creano un ambiente suscettibile a fenomeni di instabilità termica e rischi di incendio come il *thermal runaway* descritto in precedenza. [8]

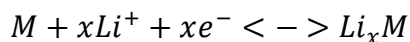
1.1 Anodi per batterie al litio

Nel corso del tempo sono state studiate diverse tipologie di anodi che si possono distinguere in *intercalation-type*, *alloying-type* e *conversion-type*. Gli anodi *intercalation-type* immagazzinano il litio tramite meccanismi di intercalazione/deintercalazione, che comportano l'inserimento ed estrazione reversibile degli ioni litio dalla struttura ospite senza significative trasformazioni strutturali. Il processo segue la reazione generale:



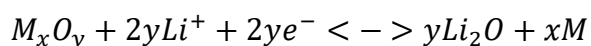
In questa come nelle successive due relazioni M rappresenta un metallo. Tra i principali anodi a intercalazione basati su metalli si hanno i materiali a base di titanio, come il titanato di Litio ($Li_4Ti_5O_{12}$) e il biossido di titanio (TiO_2). Anche i materiali non metallici a base di carbonio, come grafite, grafene, nanotubi di carbonio (CNT) e nanofibre di carbonio (CNF) fanno parte della categoria dei materiali a intercalazione.

Gli anodi *alloying-type* costituiti da materiali come silicio, stagno, germanio e zinco immagazzinano litio attraverso la formazione di leghe, secondo la reazione:



Questi materiali offrono capacità specifiche molto elevate (ad esempio $\sim 3800 \text{ mAh g}^{-1}$ per il silicio), ma soffrono di significativi cambiamenti volumetrici durante i cicli di litiazione/delitiazione. Tali espansioni provocano stress meccanici, formazione di crepe e fratture, portando alla frammentazione del materiale e riduzione della stabilità ciclica.

Gli anodi *conversion-type* sono invece costituiti da ossidi di metalli di transizione, come CoO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, e accumulano litio attraverso reazioni di conversione:



Durante la litiazione, l'ossido metallico viene convertito in nanoparticelle metalliche disperse in una matrice di Li_2O . Questi materiali offrono capacità specifiche superiori rispetto alla grafite e maggiore sicurezza grazie a un potenziale operativo più alto rispetto a Li^+/Li . Tuttavia, presentano problematiche legate alla bassa conduttività elettronica e ionica e a significative espansioni volumetriche. Alcuni composti, come ossidi o nitruri a base di Sn, Sb o Zn, possono combinare meccanismi di conversione e di lega, migliorando le prestazioni elettrochimiche. [14]

In Fig. 1.2 è mostrato uno schema raffigurante le diverse tipologie di materiale anodico.

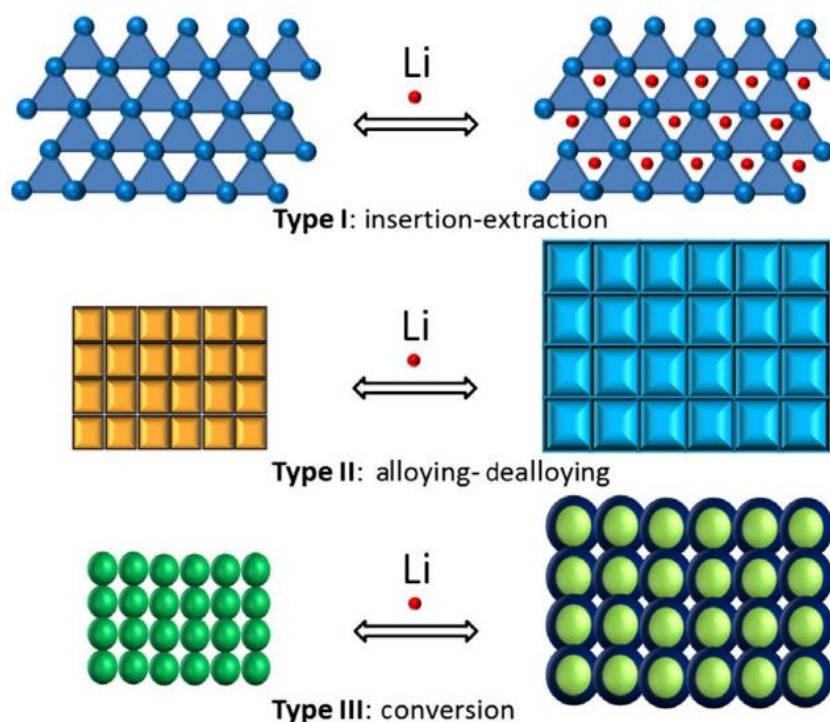


Figura 1.2. Schema riassuntivo delle diverse tipologie di anodo. [15]

1.1.1 Grafite

La grafite è il materiale anodico maggiormente utilizzato a livello commerciale per le batterie litio-ione ed è composta da strati di grafene ibridati sp^2 , legati tra loro da forze di Van Der Waals e interazioni π - π . Questi strati possono impilarsi secondo due principali sequenze cristalline: una esagonale (ABAB), termodinamicamente più stabile e presente in circa il 70% delle particelle di grafite, e una romboedrica (ABCABC) meno stabile ma comunque rilevabile in piccole quantità. La conseguenza di questa struttura a strati è la tipica morfologia a scaglie delle particelle di grafite, caratterizzate da due superfici distinte: i piani basali e i piani laterali o prismatici. I piani laterali mostrano una maggiore reattività chimica dovuta alla loro elevata energia superficiale. La grafite presenta una marcata anisotropia nelle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche. La conducibilità elettronica lungo i piani basali è elevata ($\sim 2.26 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), così come la conducibilità termica ($140 - 500 \text{ W mK}^{-1}$), grazie alla natura dei legami carbonio-carbonio. Al contrario, le misure effettuate perpendicolarmente ai piani mostrano valori molto più bassi ($\sim 5.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $3 - 10 \text{ W mK}^{-1}$ rispettivamente) a causa delle deboli forze di Van Der Waals che legano gli strati di grafene. Questi deboli legami risultano vantaggiosi durante il processo di intercalazione degli ioni Li^+ . Durante la fase di carica, i piani di grafene possono allontanarsi l'uno dall'altro per accogliere gli ioni litio, formando composti di intercalazione come LiC_6 . [16] Inoltre, la struttura stratificata della grafite aiuta a prevenire la formazione di dendriti di litio migliorando la sicurezza della batteria [17] Tuttavia, la grafite presenta anche possibili limitazioni: infatti durante il processo di intercalazione, i piani laterali subiscono tensioni meccaniche che possono compromettere la stabilità del SEI, riducendo la durata del ciclo della batteria. Per mitigare questi effetti, sono stati sviluppati rivestimenti superficiali in carbonio amorfo che proteggono le superfici più reattive e migliorano l'efficienza coulombica. [18]

L'intercalazione degli ioni litio nella grafite durante la fase di carica avviene attraverso una serie di stadi, detti "staging". Ognuno di essi è caratterizzato dal numero di piani di grafene vuoti che separano i piani contenenti ioni litio (Fig. 1.3). Con l'aumentare della concentrazione di Li^+ nella grafite, il numero dello stadio di riferimento (n) diminuisce, indicando un incremento nella quantità di ioni intercalati. Il processo di intercalazione segue uno schema specifico di transizioni di fase che avvengono in sequenza: 1L, 4, 3, 2L, 2 e infine 1. La designazione "L" indica una disposizione disordinata degli ioni litio, simile al comportamento di un liquido all'interno degli spazi interstiziali della grafite. Lo stage 1L rappresenta quindi una fase iniziale di intercalazione in cui gli ioni sono distribuiti casualmente. Il passaggio dallo stage 1L allo stage 4 avviene tramite una transizione di fase del primo ordine, seguita da ulteriori transizioni verso stadi inferiori, fino a raggiungere la formazione di LiC_6 nello stage 1 che rappresenta lo stadio finale di intercalazione. Questo stadio rappresenta la massima capacità teorica raggiungibile dalla grafite, pari a 372 mAh g^{-1} per la capacità gravimetrica e 850 mAh cm^{-3} per quella volumetrica. Per ospitare un contenuto così elevato di ioni litio, i piani di grafene subiscono uno slittamento reciproco e la distanza interstrato aumenta del 10%, passando da $3.35 \text{ \AA}$ a $3.70 \text{ \AA}$. Ogni transizione di fase è accompagnata da variazioni nel potenziale elettrochimico, visibili come plateau nei grafici di potenziale contro la capacità specifica durante i cicli di carica e scarica. Tecniche analitiche avanzate come la diffrazione a raggi X in situ, la diffrazione neutronica e la spettroscopia Raman sono state utilizzate per monitorare

queste transizioni e studiare la distribuzione degli ioni litio all'interno della struttura grafitea. Il meccanismo di intercalazione del litio nella grafite presenta peculiarità rispetto ad altri metalli alcalini. Ad esempio, mentre il litio può formare un composto stabile LiC_6 nello stage 1 altri metalli, come il potassio o il rubidio, tendono a formare intercalati meno densi a causa delle loro maggiori dimensioni ioniche e della minore affinità elettronica. Questo conferisce al litio un vantaggio unico come elemento di intercalazione nelle batterie ricaricabili. [13]

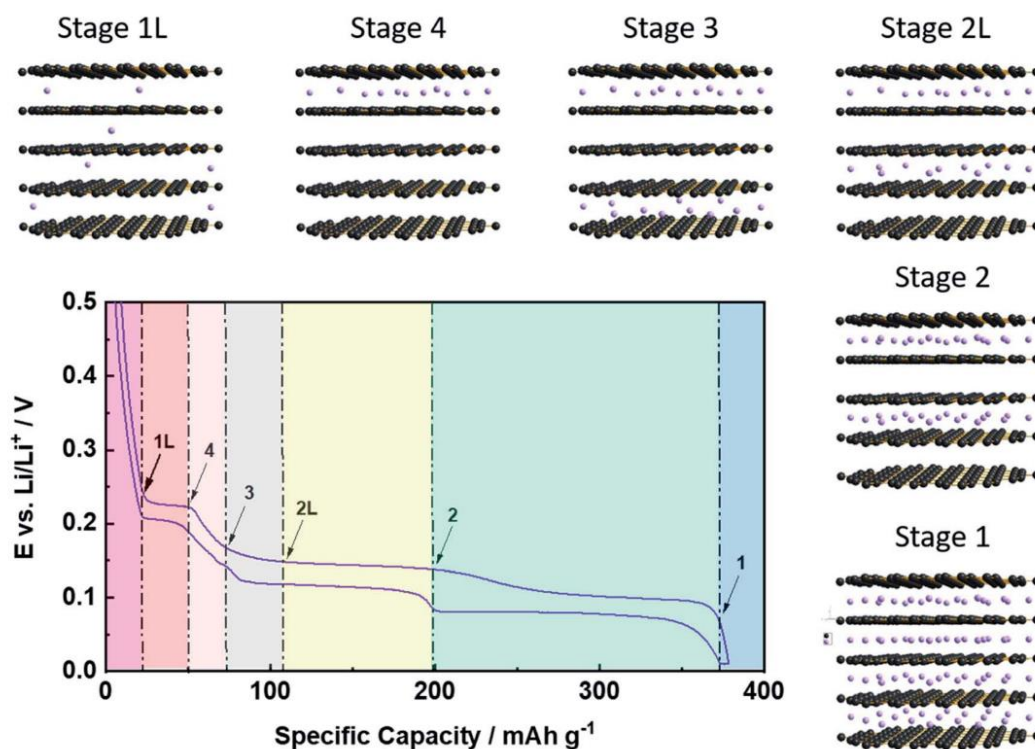


Figura 1.3. Meccanismo a stage per la de-intercalazione elettrochimica dei cationi di litio nella grafite. Il profilo di potenziale raffigurato nel grafico si riferisce al 2° ciclo di scarica/carica in configurazione di semicella, ovvero con litio metallico come controelettrodo. [13]

Il successo della grafite come anodo nelle batterie agli ioni di litio non è dovuto esclusivamente alla sua capacità di intercalare in modo reversibile un'elevata quantità di ioni litio, ma è strettamente legato alla formazione di uno strato protettivo noto come SEI. Questo strato è essenziale per prevenire la continua decomposizione dell'elettrolita e impedire fenomeni distruttivi come l'esfoliazione della grafite dovuta alla co-intercalazione di ioni litio solvatati. Uno dei principali ostacoli iniziali era l'instabilità di molti solventi organici utilizzati come elettroliti. La maggior parte dei solventi carbonatici, come il propilene carbonato (PC), tendeva a decomporsi a circa 0.8 V vs Li^+/Li , mentre l'intercalazione del litio nella grafite avviene tra 0.25 e 0.01 V vs Li^+/Li . [9] Questa discrepanza di potenziale favoriva la riduzione dei solventi organici, causando decomposizione elettrochimica e perdita di capacità. Inoltre, l'utilizzo di PC comportava la co-intercalazione dei solventi nei piani di grafene, con conseguente esfoliazione della grafite e degrado dell'anodo. La svolta significativa è avvenuta con l'introduzione dell'etilene carbonato (EC) come co-solvente. Si dimostrò che l'uso dell'EC permetteva

l'intercalazione reversibile degli ioni litio nella grafite, evitando la co-intercalazione dei solventi e promuovendo la formazione di uno strato SEI stabile sulla superficie dell'anodo. L'EC si decompone durante i primi cicli di carica, formando uno strato protettivo che previene ulteriori decomposizioni e protegge la grafite dall'esfoliazione. [19] Il SEI presenta una struttura a mosaico composta da grani di materiali inorganici e organici. Lo strato più vicino alla grafite è denso e formato da composti inorganici stabili come Li_2O , LiF e Li_2CO_3 , mentre lo strato esterno è costituito da prodotti organici di decomposizione. [20] Questa configurazione garantisce sia la protezione dell'anodo che la conduzione selettiva degli ioni litio. Il trasporto degli ioni attraverso il SEI è eterogeneo: la diffusione è rapida nello strato organico esterno, mentre nello strato interno inorganico avviene tramite un meccanismo più lento, noto come "knock-off". Studi condotti su grafite altamente orientata hanno evidenziato differenze significative tra le superfici basali e i piani di bordo: il SEI formato sui piani basali è più sottile (~7 nm) rispetto a quello sui bordi (~35 nm), e la sua composizione varia, con una maggiore concentrazione di composti organici sui piani basali e inorganici sui bordi. Un'altra funzione chiave del SEI è la desolvatazione degli ioni litio, che consente il passaggio degli ioni "nudi" attraverso la barriera protettiva, impedendo la co-intercalazione di ioni solvatati e preservando l'integrità strutturale della grafite. Tuttavia, la stabilità del SEI non è assoluta: cicli ripetuti di carica e scarica, così come l'esposizione a temperature elevate, possono alterare la sua composizione e morfologia, causando un aumento della resistenza interna e una progressiva perdita di capacità. [9]

1.1.2 Altri materiali a base carbonio

I principali materiali a base carbonio utilizzati come anodi nelle batterie litio ione sono il grafene, i nanotubi di carbonio e le nanofibre di carbonio. [21]

Il grafene, grazie alla sua struttura bidimensionale composta da un singolo strato di atomi di carbonio ibridati sp^2 disposti in un reticolo esagonale, presenta un'elevata superficie specifica teorica (fino a $\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) grazie ad un alto rapporto di forma e un'eccellente conducibilità elettronica. Tuttavia, nonostante il potenziale teorico di capacità raggiungibile (fino a 744 mAh g^{-1} per un'unità LiC_6), l'accumulo di litio sul grafene tende ad avvenire prevalentemente per adsorbimento superficiale piuttosto che per intercalazione, rendendo difficile sfruttarne appieno la capacità teorica in configurazioni reali [22.]. Inoltre, la tendenza dei fogli di grafene ad aggregarsi tramite interazioni π - π durante il processo di fabbricazione riduce significativamente l'area superficiale disponibile per lo stoccaggio del litio, limitando le prestazioni elettrochimiche. Per ovviare a questo problema, sono stati sviluppati metodi di esfoliazione controllata o strutture porose tridimensionali che impediscono l'impilamento dei layer grafenici. [21]

I nanotubi di carbonio (CNTs), in particolare i multi-walled (MWCNTs), offrono una struttura cilindrica cava e presentano elevata stabilità meccanica, buona conducibilità elettronica e la possibilità di immagazzinare litio sia sulle superfici esterne che interne delle loro cavità. La capacità specifica ottenibile dipende dal diametro, dalla lunghezza e dal grado di disordine della parete tubolare. I CNTs puri tendono a mostrare capacità intorno a $300\text{--}400 \text{ mAh g}^{-1}$, ma possono essere migliorati tramite processi di funzionalizzazione chimica o formazione di compositi con altri materiali attivi, come il silicio o ossidi metallici, che sfruttano la matrice

conduttiva e flessibile dei nanotubi per migliorarne la stabilità ciclica e la dispersione di volume. [22]

Le nanofibre di carbonio (CNFs), ottenute generalmente tramite *electrospinning* e successiva carbonizzazione, rappresentano un'altra classe promettente di anodi carboniosi. La loro morfologia continua e fibrosa consente un trasporto elettronico efficiente lungo l'asse della fibra e facilita la formazione di network conduttivi all'interno dell'elettrodo. Rispetto ai CNTs, le CNFs possono offrire una lavorabilità migliore e una compatibilità più elevata con i processi industriali su larga scala. La struttura porosa e disordinata, inoltre, favorisce l'adsorbimento e l'intercalazione del litio, permettendo di raggiungere capacità superiori a 400 mAh g^{-1} in condizioni ottimizzate. Anche in questo caso, l'approccio più efficace risulta la combinazione con materiali ad alta capacità teorica, come nanoparticelle di silicio, per sfruttare l'elasticità e la conducibilità delle CNFs come supporto attivo. [22]

1.1.3 Titanato di litio

Il titanato di litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o LTO) è un materiale anodico che presenta una struttura cubica a spinello (Fig. 1.4) in grado di conferire un'elevata stabilità dimensionale durante i cicli di carica e scarica, caratteristica che lo ha reso noto come "zero strain material", poiché subisce variazioni volumetriche trascurabili (circa 0.2%) durante l'intercalazione e la de-intercalazione degli ioni litio. [23] Questa proprietà permette al materiale di mantenere l'integrità strutturale anche dopo un elevato numero di cicli, prolungando la vita utile delle batterie.

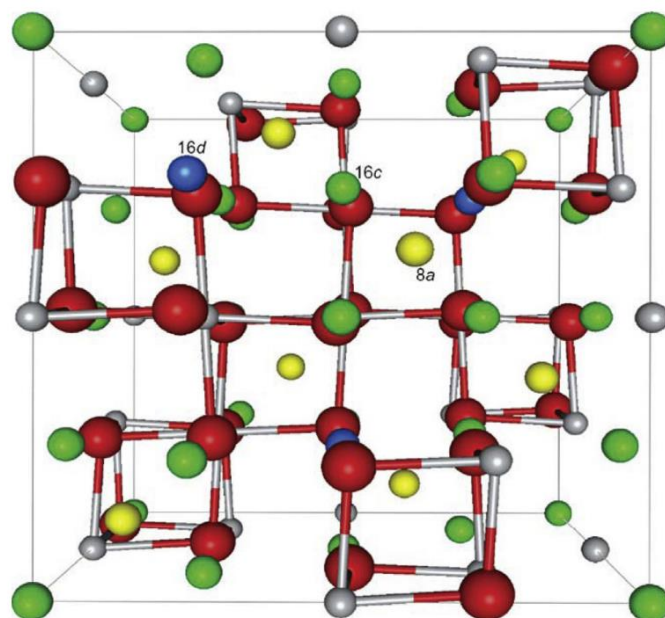


Figura 1.4. Struttura atomica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [24]

Il potenziale operativo del titanato di litio è di 1.55 V, un valore relativamente alto che impedisce la formazione di dendriti di litio durante la carica rapida e quindi riduce i rischi di cortocircuiti

rendendo la batteria più sicura. Inoltre, questo potenziale riduce lo spessore del SEI formatosi, che negli anodi di grafite causa perdite irreversibili di litio e diminuzione dell'efficienza coulombica. Dal punto di vista della capacità, LTO presenta un valore teorico di 175 mAh g^{-1} , inferiore rispetto ai 372 mAh g^{-1} della grafite. [21] Tuttavia, la sua maggiore stabilità ciclica e la sicurezza operativa compensano questa limitazione, rendendolo ideale per applicazioni che richiedono cicli rapidi e ripetuti, come i veicoli elettrici e i sistemi di accumulo energetico stazionario. LTO è inoltre noto per le sue eccellenti prestazioni a basse temperature, mantenendo capacità e stabilità anche sotto 0°C . [14] La bassa conducibilità elettronica intrinseca di LTO ($\sim 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) limita le sue prestazioni ad alte correnti, rendendo necessarie strategie di miglioramento. Tra queste vi è la riduzione delle dimensioni delle particelle fino a scala nanometrica, che facilita la diffusione degli ioni litio e migliora la capacità alle alte correnti. Altre tecniche includono la formazione di compositi con materiali conduttivi, come il carbonio, o il rivestimento delle particelle di LTO con strati conduttivi per aumentare la conducibilità elettronica e migliorare la capacità specifica. [25] Inoltre, il drogaggio superficiale con fluoro [26] è stato impiegato per incrementare la diffusività degli ioni litio e stabilizzare la struttura cristallina, migliorando le prestazioni a basse temperature. Nonostante i numerosi vantaggi, l'uso di LTO presenta alcune limitazioni, tra cui la bassa densità energetica rispetto agli anodi a base di carbonio. [14]

1.1.4 Silicio

I materiali anodici a base di silicio rappresentano un'evoluzione nello sviluppo delle batterie agli ioni di litio di nuova generazione. Questo grazie all'elevata capacità teorica del silicio, pari a circa 3800 mAh g^{-1} , un valore quasi dieci volte superiore rispetto a quello della grafite (372 mAh g^{-1}), alla sostenibilità ambientale, non tossico, con un basso valore di potenziale ($< 0.2 \text{ V}$) e all'enorme abbondanza in natura. [21] Tuttavia, l'utilizzo diretto del silicio presenta sfide tecniche notevoli, legate principalmente alla sua instabilità meccanica e chimica durante il ciclo di funzionamento. Infatti, durante i processi di litiazione e delitiazione, il silicio subisce un'espansione volumetrica fino al 300%, causando fratture nelle particelle attive, perdita di contatto elettrico e delaminazione dell'elettrodo (Fig. 1.5). Questi fenomeni generano la formazione continua e instabile del SEI, con conseguente consumo irreversibile di litio e deterioramento della capacità ciclica della batteria. [27]

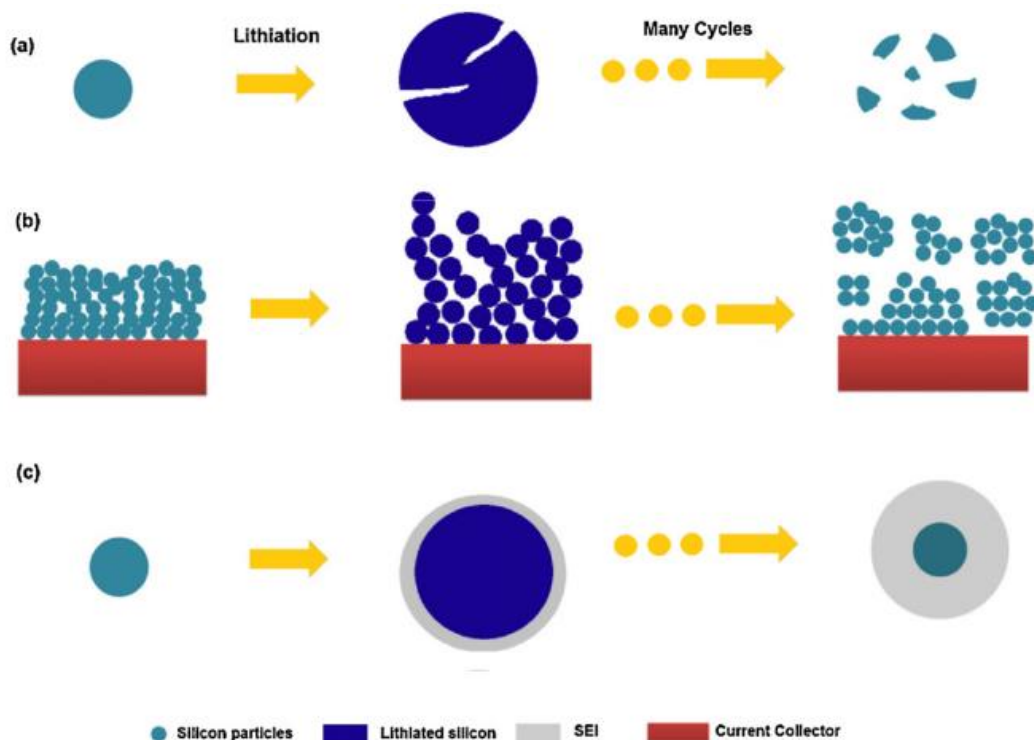


Figura 1.5. Problematiche degli anodi in silicio. a) Frantumazione del materiale. (b) Espansione volumetrica dell'elettrodo in silicio (c) Crescita incontrollata del SEI. [28]

Per migliorare tali problematiche, la ricerca ha seguito diversi approcci come, ad esempio, l'utilizzo di materiali compositi a base di silicio e carbonio nel quale il silicio è inglobato in una matrice conduttiva che fornisce una struttura di supporto elastica in grado di assorbire le sollecitazioni meccaniche generate dal cambiamento volumetrico. Inoltre, il carbonio migliora la conducibilità elettronica e favorisce una distribuzione più uniforme della corrente. [18] Alcuni lavori riportano l'utilizzo di nanosfere cave, nanofili o strutture core-shell in Si/C per mantenere l'integrità meccanica e controllare l'espansione volumetrica. Un ulteriore approccio riguarda l'uso di ossidi di silicio (SiO_x), che offrono un compromesso tra capacità e stabilità strutturale. Sebbene la capacità teorica di questi composti sia inferiore rispetto al silicio puro, la loro struttura amorfa consente una maggiore resilienza agli stress meccanici e una formazione di SEI più stabile e uniforme. Tuttavia, l'efficienza coulombica iniziale di questi materiali è generalmente bassa, richiedendo spesso un pre-trattamento o pre-litazione. [13] Dal punto di vista industriale, i compositi Si/C sono già stati introdotti in applicazioni commerciali, soprattutto nei settori dell'elettronica e delle batterie per veicoli elettrici.

1.2 Catodi per batterie al litio

I catodi nelle batterie agli ioni di litio sono elementi estremamente importanti per la determinazione della densità energetica della cella. Questa è proporzionale alla tensione operativa della cella che è a sua volta determinata dalla differenza dei potenziali di riduzione tra il catodo e l'anodo. Ciò significa che per ottenere una cella in grado di immagazzinare molta

energia si dovranno utilizzare anodi a bassi potenziali e catodi ad alti potenziali. [29] I materiali catodici possono pertanto essere classificati in base al potenziale vs Li^+/Li :

- Materiali per catodi a 2 Volt: TiS_2 e MoS_2 , che presentano una struttura bidimensionale a strati.
- Materiali per catodi a 3 Volt: MnO_2 e V_2O_5 ;
- Materiali per catodi a 4 Volt: LiCoO_2 e LiNiO_2 , caratterizzati da una struttura bidimensionale a strati, LiMn_2O_4 , uno spinello tridimensionale, e LiFePO_4 , un'olivina;
- Materiali per catodi a 5 Volt: LiMnPO_4 , un'olivina, LiCoPO_4 e $\text{Li}_2\text{MxMn}_{4-x}\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) che sono spinelli tridimensionali.

Nonostante alte energie di cella siano desiderate, nella scelta del catodo va presa in considerazione la stabilità del sistema. [10]

Le principali categorie di materiali utilizzati come catodo sono quindi gli ossidi metallici a base litio con struttura bidimensionale a strati, ovvero i catodi a intercalazione, gli spinelli e gli ossidi di polianioni, categoria alla quale appartengono le olivine come LiFePO_4 (Fig. 1.6).

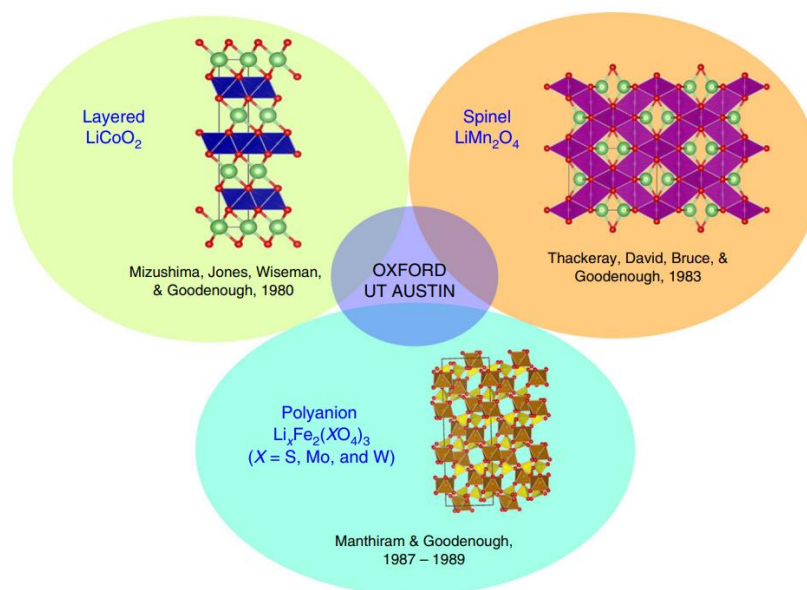


Figura 1.6. Strutture delle principali classi di materiali catodici per batterie litio-ione. [29]

1.2.1 Ossidi ad intercalazione

Gli ossidi ad intercalazione sono tra i materiali catodici più studiati, in particolare quelli contenenti nichel e cobalto. Come nel caso degli anodi a intercalazione, questi ossidi sono in grado di ospitare reversibilmente ioni litio nelle loro strutture cristalline stabili. Il primo catodo studiato è il LiCoO_2 (LCO) ed è composto da ioni Li^+ e Co^{3+} disposti sui piani (111) di una struttura cubica compatta detta O3. Questi due ioni, presentando grosse differenze di carica e dimensione, permettono di ottenere un ottimo ordinamento dei cationi che garantisce la rapida

diffusione bidimensionale degli ioni di litio e la conduzione nel piano del litio che avviene tramite salti tra piani ottaedrici, attraverso un vuoto tetraedrico come mostrato in Fig. 1.7.

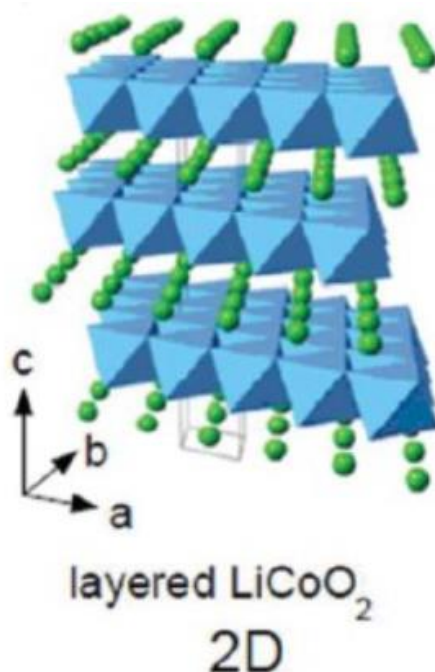


Figura 1.7. Percorso di diffusione 2D del Li^+ nei catodi ad intercalazione con struttura cubica compatta O3. [30]

Inoltre, grazie al buon ordinamento cationico, l'interazione diretta tra gli atomi di cobalto attraverso i bordi ottaedrici condivisi nel piano del Co, permette anche una buona conducibilità elettronica. Grazie alle sue caratteristiche questo materiale può sostenere rapidi cicli di carica e scarica con una buona reversibilità, e ciò rende LCO uno dei migliori catodi con un'elevata tensione di esercizio di circa 4 V. Nonostante ciò questo materiale presenta alcune problematiche quali la scarsa reperibilità del cobalto, e di conseguenza il costo elevato, e problemi di sicurezza in quanto in caso di carica maggiore del 50% si possono verificare fenomeni di instabilità che portano alla formazione di ossigeno gassoso. Quest'ultima problematica riduce drasticamente la capacità del materiale che passa da una teorica di 274 mAh g^{-1} a una reale di 140 mAh g^{-1} rendendo necessario lo studio di ulteriori materiali. Altri ossidi del tipo LiMO_2 , dove M è un metallo di transizione, sono stati studiati. Tra questi, gli ossidi contenenti vanadio, manganese e ferro subiscono una trasformazione durante i processi di carica e scarica che li porta da una struttura stratificata ad una a spinello, rendendoli poco adatti ad essere utilizzati all'interno di una cella. Il LiNiO_2 , presentando una capacità teorica di 275 mAh g^{-1} , è stato studiato al fine di sostituire LiCoO_2 . Inoltre, LiNiO_2 presenta ulteriori vantaggi come minor tossicità, maggiore capacità reversibile e minori costi. Nonostante ciò, la sua difficile produzione e la sua bassa stabilità termica ne hanno limitato l'utilizzo. Si è allora sviluppato un ossido, detto NMC, composto, oltre che da Co, anche da nichel e manganese con formula $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. In questo materiale gli ioni agiscono in maniera sinergica: Mn^{3+} tende a ossidarsi durante la sintesi in Mn^{4+} riducendo Ni^{3+} a Ni^{2+} . Pertanto, Mn^{4+} favorisce l'incorporazione del Ni come Ni^{2+} stabile nell'NMC e funge da stabilizzatore strutturale senza

partecipare al processo di carica-scarica. Inoltre, la presenza di molteplici ioni permette di colmare le problematiche di ciascun elemento. Ad esempio, il Mn non soffre di alcuna instabilità chimica che comporti il rilascio di ossigeno dal reticolo, a differenza del Co, però soffre di instabilità strutturale in quanto può transitare dai siti ottaedrici nel piano del metallo di transizione ai siti ottaedrici nel piano del litio attraverso un sito tetraedrico vicino, comportando la transizione da stratificato a spinello e conseguente decadimento del potenziale durante il funzionamento della batteria. Il Ni, presentando caratteristiche intermedie ai due, è un compromesso tra stabilità chimica e strutturale e permette una riduzione dei costi e un aumento della capacità. [29]

1.2.2 Spinelli

L'ossido di tipo spinello maggiormente studiato è il LiMn_2O_4 (LMO). Nella sua struttura gli $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ occupano siti ottaedrici 16d, mentre gli ioni Li^+ risiedono nelle posizioni tetraedriche 8a. Questa configurazione consente la diffusione tridimensionale degli ioni di litio attraverso percorsi che coinvolgono siti ottaedrici 16c vuoti adiacenti, che presentano la barriera energetica più bassa per il trasporto degli ioni (Fig. 1.8).

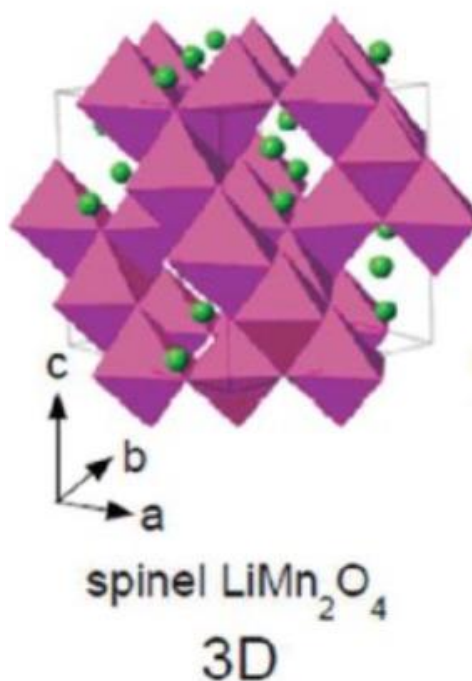


Figura 1.8. Percorso di diffusione tridimensionale del Li^+ nel LiMn_2O_4 con struttura a spinello. [30]

Mentre la struttura consente una rapida conduzione ionica e una moderata conduzione elettronica attraverso il salto $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, il materiale rimane semiconduttore durante il ciclo. LMO offre un'elevata tensione operativa di circa 4 V e capacità di circa 130 mAh g^{-1} . La capacità non molto elevata è data dal fatto che solo uno ione di litio ogni due atomi di manganese può essere estratto reversibilmente dai siti tetraedrici. Un ulteriore ione di litio può essere intercalato nei siti 16c vuoti a circa 3 V, con conseguente transizione strutturale e spostamento

dell'occupazione parziale dai siti tetraedrici a quelli ottaedrici. Tuttavia, questo processo innesca una distorsione del reticolo che causa una trasformazione di fase da cubica a tetragonale in aggiunta a una significativa variazione di volume, limitando l'uso pratico della capacità aggiuntiva. Rispetto al LiCoO_2 , il LiMn_2O_4 offre notevoli vantaggi in termini di costi, poiché il manganese è più abbondante in natura e quindi meno costoso. Tuttavia, un problema critico deriva dalla dissoluzione del Mn in ambienti acidi a causa della disproporzione del Mn^{3+} in Mn^{2+} e Mn^{4+} solubili. Ciò non solo deteriora il catodo, ma contamina anche l'anodo di grafite, con conseguente riduzione del numero di cicli. [31] È stato dimostrato che la sostituzione parziale del Mn con il litio interrompe le interazioni a lungo raggio Mn-Mn, sopprime la disproporzione di Mn^{3+} e migliora la stabilità. Nonostante i vantaggi, i composti LiM_2O_4 sono strutturalmente stabili solo con alcuni metalli di transizione (Ti, V, Mn), a causa delle difficoltà nello stabilizzare le coppie redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ad alta valenza alle alte temperature di sintesi. Un promettente derivato, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, incorpora l'attività redox di $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ e funziona a circa 4,7 V con una capacità specifica vicina a 135 mAh g⁻¹. Tuttavia, la sua applicazione è limitata dall'instabilità degli elettroliti standard a tensioni così elevate, che porta a una significativa perdita di capacità nel tempo.

1.2.3 Ossidi di polianioni

Gli ossidi di polianioni si basano su strutture in cui gli ioni metallici, ad esempio il Fe^{3+} , sono coordinati da anioni polivalenti come MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} o SO_4^{2-} , formando reticoli tridimensionali con collegamenti estesi. Questi composti derivano da studi di Manthiram sulla riduzione a idrogeno dei molibdati di terre rare e sono in grado di inserire reversibilmente due ioni litio per unità di formula. [32] Questi materiali, nonostante siano basati sulla coppia redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, presentano potenziali di scarica stabili attorno ai 3 V, molto superiori a quelle degli ossidi di ferro semplici, come il Fe_2O_3 , che sono inferiori a 2.5 V. Questo effetto è dovuto all'effetto induttivo delle unità polianioniche: infatti i legami Mo-O e W-O, più covalenti, riducono la covalenza del legame Fe-O, abbassando l'energia redox della transizione $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e aumentando così la tensione operativa. L'effetto è ancora più forte nel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a causa del legame S-O altamente elettronegativo, con conseguente ulteriore aumento della tensione a 3.6 V. Materiali come $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{SbTi}(\text{PO}_4)_3$ hanno dimostrato tensioni tra 2,0 e 3,0 V. Il gruppo fosfato, grazie al suo forte effetto induttivo, ha permesso di ottenere potenziali redox più elevati per coppie a basso contenuto di metalli come $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. È stato inoltre dimostrato che è possibile ottenere tensioni operative elevate anche con coppie redox a bassa energia, grazie all'effetto induttivo degli anioni fosfato. Questa scoperta ha aperto le porte allo studio di fosfati come il LiFePO_4 (LFP) di tipo olivina, che presenta una tensione operativa di 3.45 V, il LiCoPO_4 e LiNiPO_4 . In particolare, LFP permette di garantire una maggiore sicurezza e stabilità termica rispetto agli ossidi di polianioni precedentemente citati utilizzando elementi abbondanti ed economici. Tuttavia, gli ossidi di polianioni presentano una conducibilità ionica unidirezionale (Fig. 1.9) che risulta inferiore rispetto ai catodi stratificati e agli spinelli. Nonostante ciò, la ricerca sugli ossidi di polianioni si è notevolmente ampliata, comprendendo, oltre ai fosfati, anche solfati e silicati. Questi materiali risultano molto promettenti non solo nelle batterie agli ioni di litio ma anche in quelle agli ioni di sodio, offrendo composizioni diverse e robuste prestazioni elettrochimiche. Tra gli esempi vi sono $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, che

evidenziano l'adattabilità della struttura polianionica nell'accumulo di energia di prossima generazione. [29]

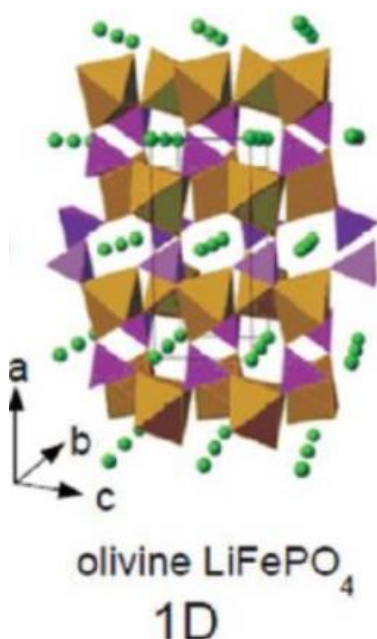


Figura 1.9. Percorso di diffusione unidirezionale del Li^+ nel LiFePO_4 . [30]

1.3 Elettroliti per batterie al litio

Nelle batterie agli ioni di litio l'elettrolita svolge un ruolo essenziale in quanto deve garantire il trasporto degli ioni Li^+ tra i due elettrodi durante i cicli di carica e scarica. Gli elettroliti impiegati nelle batterie litio-ione possono essere di diversi tipi, tra cui liquidi, polimerici (solidi o gel) e solidi (ceramici o vetri).

1.3.1 Elettroliti liquidi

La maggior parte delle batterie litio-ione commerciali impiega elettroliti liquidi costituiti da un sale di litio disciolto in una miscela di solventi organici aprotici e polari. Un elettrolita ideale dovrebbe avere un'elevata costante dielettrica ed essere in grado di formare complessi con gli ioni derivanti dalla dissociazione del sale, e ciò riduce notevolmente il numero di solventi utilizzabili. Tra i solventi maggiormente utilizzati si hanno i carbonati ciclici come EC, BC e PC, carbonati lineari come DMC, EMC e DEC ed eteri come DME e DMM. I carbonati ciclici nonostante siano caratterizzati da elevate costanti dielettriche, utili per la solvatazione degli ioni, sono però penalizzati dalla loro alta viscosità. Per questo motivo possono essere aggiunti in soluzione i carbonati lineari che contribuiscono a ridurre la viscosità, migliorando la conducibilità ionica della soluzione. Alcune proprietà dei solventi comunemente utilizzati nelle batterie litio-ione sono riportate in Tab. 1.1.

Tabella 1.1. Proprietà fisiche dei solventi comunemente utilizzati come elettroliti liquidi. [33]

Solvent	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Flash point (°C)	Viscosity (mPa s)	Density (g cm ⁻³)	Dielectric constant
Ethylene carbonate (EC)	35–38	248	160	1.9	1.32	90.1
Propylene carbonate (PC)	–49	242	132	2.53	1.20	65
γ -Butyrolactone (GBL)	–32	204	97	1.73	1.20	39
Dimethyl carbonate (DMC)	2–4	90	18	0.63	1.06	3.1
Diethyl carbonate (DEC)	–74	126	31	0.75	0.97	2.8
Methyl ethyl carbonate (EMC)	–53	110	/	0.65	1.01	3.0
Ethyl acetate (EA)	–84	77	–3	0.45	0.90	6.0
Methyl butyrate (MB)	–84	102	11	0.60	0.90	/
Ethyl butanoate (EB)	–93	120	19	0.71	0.88	/
Dimethoxyethane (DME)	–58	83	–9	0.45	0.87	/
1,3-Dioxolane (DOL)	–95	78	/	/	1.07	/
Tetrahydrofuran (THF)	–136	70–80	/	/	0.86	/

Le proprietà e la struttura del SEI dipendono anche dalla tipologia di sale di litio. Essendo il catione fisso (Li^+), la scelta dell'elettrolita dipende dall'anione che compone il sale. In generale si preferisce un sale con alta costante di dissociazione, così da massimizzare la concentrazione di cationi Li^+ disponibili per la conduzione, e stabile in un ampio range di potenziali. [34] Il sale più utilizzato è il LiPF_6 grazie alla bassa energia di dissociazione, all'elevata solubilità nei solventi organici e alla buona stabilità ossidativa del controione PF_6^- , anche oltre i 4 V vs Li^+/Li . Tuttavia, la stabilità termica del sale è limitata. Infatti, la sua decomposizione può avvenire già intorno ai 100 °C, e la presenza di umidità accelera la formazione di sottoprodotti corrosivi come HF. Inoltre, i sistemi a base di solventi organici soffrono di elevata infiammabilità e rischio di thermal runaway in condizioni estreme di potenziale. Per decelerare la decomposizione dell'elettrolita e preservare l'integrità dell'anodo sono impiegati additivi come il vinilene carbonato (VC), che promuovono la formazione di un SEI stabile e protettivo. Un altro metodo per migliorare la stabilità termica e l'affidabilità del SEI è l'introduzione di solventi fluorinati. [33]

Una particolare tipologia di elettroliti liquidi sono quelli a base di liquidi ionici (ILs) e sali di litio. Questi sono caratterizzati da bassa volatilità, elevata stabilità termica, resistenza all'ossidazione e bassissima infiammabilità. Quest'ultima caratteristica li rende estremamente interessanti in quanto permetterebbe di migliorare significativamente la sicurezza delle batterie. I liquidi ionici sono sali che, avendo bassa temperatura di fusione, sono allo stato liquido a temperatura ambiente. Sono costituiti da cationi organici voluminosi (come imidazolio, piridinio, piperidinio, ammonio quaternario) e anioni delocalizzati (come FSI^- o TFSI^-), che consentono di ottenere un'ampia finestra elettrochimica (fino a 5 V), conducibilità ionica fino a 20 mS cm⁻¹ e stabilità oltre 300 °C. La ricerca su questi materiali inizia con lo studio sui cloroalluminati (AlCl_4^- , Al_2Cl_7^-) con il catione imidazolio, caduti però in disuso in quanto, a causa del debole legame Al-Cl, potevano portare alla produzione di HCl in caso di ambiente riducente. Gli ILs più recenti offrono maggiore compatibilità con i materiali costituenti gli elettrodi grazie alla sostituzione con anioni "soft" contenenti C o N. I liquidi ionici più promettenti sono quelli a base di fluoro ossia FSI^- o TFSI^- . In particolare, FSI^- mostra un basso aumento di viscosità dopo l'aggiunta del sale di litio e permette di ottenere un SEI stabile in seguito ai cicli di carica e scarica. Gli anioni non fluorinati, come ad esempio $\text{P}(\text{CN})_6^-$, hanno maggiore riciclabilità rispetto ai precedenti e sono compatibili con LTO ma presentano una stabilità fino a 4V. [34]

1.3.2 Elettroliti polimerici

Gli elettroliti polimerici sono un'alternativa promettente ai sistemi liquidi, grazie all'assenza di solventi infiammabili e alla loro flessibilità e resistenza meccanica. In generale questo tipo di elettroliti deve soddisfare alcuni requisiti, tra cui una natura elettronicamente isolante, in modo da non utilizzare alcun separatore, stabilità termica, chimica ed elettrochimica, compatibilità con morfologie disomogenee degli elettrodi e formazione di SEI, e facilità di lavorazione. Possono essere suddivisi in due categorie: elettroliti solidi polimerici (SPE) ed elettroliti gel polimerici (GPE). Nei primi il sale di litio è incorporato in una matrice polimerica solida, tipicamente basata su polietilene ossido (PEO), e la conduzione avviene mediante *ion hopping* ovvero il movimento degli ioni litio lungo la catena del polimero tramite interazioni Li^+-O , e *segmental motion*, ossia il movimento cooperativo delle catene sopra la temperatura di transizione vetrosa del polimero. Infatti, in questi sistemi la conducibilità ionica a temperatura ambiente è limitata ($\sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$), ma può aumentare significativamente a temperature superiori a 80°C ($\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). I GPE invece sono ottenuti rigonfiando una matrice polimerica, per esempio a base di PMMA, PAN, PPO o chitosano, con solventi liquidi o liquidi ionici contenenti sali di litio. In questo caso, la conduzione ionica è di tipo prevalentemente diffusivo grazie alla presenza della fase liquida, con valori di conducibilità comparabili agli elettroliti liquidi ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente). L'interazione tra gruppi polari (come N-H, O-H) e gli ioni Li^+ favorisce la dissociazione del sale e migliora il trasporto ionico. Tuttavia, un'elevata frazione liquida può comprometterne la resistenza meccanica e aumentare il rischio di formazione di dendriti. [35]

1.3.3 Elettroliti solidi

Gli elettroliti ceramici e vetrosi, grazie alla loro stabilità termica, non infiammabilità e capacità di supportare anodi in litio metallico, sono oggi importante oggetto di ricerca. Questi possono trovare applicazione in ambienti ad alta temperatura, ad esempio in altri dispositivi medici alimentati a batteria che devono essere sterilizzati in autoclave in condizioni di alta temperatura e alta pressione. Infatti, la conducibilità ionica degli elettroliti ceramici aumenta con l'aumentare della temperatura in quanto questa avviene attraverso il movimento di difetti ionici, la cui creazione e movimento richiedono energia. Tuttavia, la conduzione ionica in alcuni composti è ragionevolmente alta anche a temperature relativamente basse. I composti maggiormente studiati come elettroliti solidi sono solfuri, ossidi e fosfati. [10] Un esempio sono i materiali con struttura NASICON (Na Super Ionic Conductor), come il $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP). Questi mostrano conducibilità ioniche elevate (fino a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente) e stabilità all'aria e all'umidità. [36] Tra i vetri e le vetroceramiche i materiali a base di solfuri, come $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, presentano elevata conducibilità ionica (fino a $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) e buona compatibilità elettrochimica con il litio metallico. [37]

1. Batterie Litio – aria

Oltre alle classiche batterie litio-ione, sono stati sviluppati nuovi tipi di batterie come le Al-ione, Mg-ione, Na-ione, Li-zolfo o Li-aria. Quest'ultime, presentando un'elevata densità energetica teorica, sono ottime alternative alle batterie agli ioni di litio che presentano un limite teorico di densità di energia di circa 250 Wh kg^{-1} . Tra le nuove tecnologie sviluppate la batteria Li-aria ha infatti la più alta densità energetica teorica (Fig. 2.1), che corrisponde a circa 11000 Wh kg^{-1} . [4] Tale valore offrirebbe un'energia specifica reale simile a quella dei combustibili fossili di circa 1700 Wh kg^{-1} .

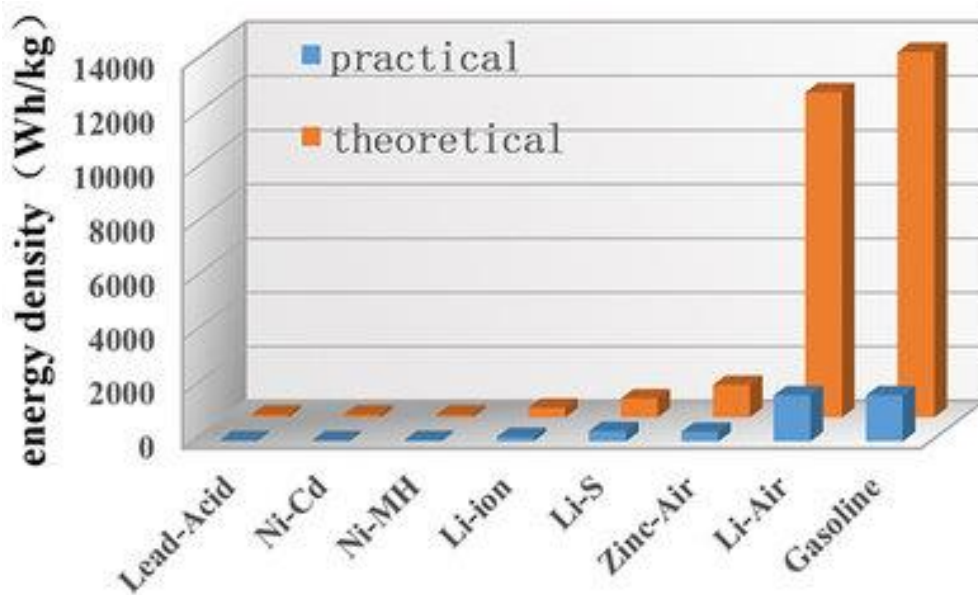


Figura 2.1. Densità energetica specifica per diversi tipi di batterie. [4]

I primi studi sulle batterie Li-aria risalgono al 1976 da parte di A. Galbraith che presentò una “batteria Li-acqua-aria” per la propulsione automobilistica. [38] Successivamente, nel corso degli anni '90 la ricerca sulle batterie Li-aria non acquose è stata proseguita dal gruppo di K. Abraham che nel 1996 pubblicò un articolo che analizzava una cella comprendente un anodo in litio metallico, una membrana elettrolitica polimerica composta da PAN, EC, PC e LiPF_6 e un elettrodo carbonioso. Questo sistema presentava una capacità pari a 1410 mAh g^{-1} valutata ad una densità di corrente di 0.1 mA cm^{-2} e un potenziale di circuito aperto (OCV) di circa 3 V. [39] Negli ultimi anni la ricerca in questo ambito è aumentata notevolmente in quanto la necessità di sostituire i combustibili fossili continua ad aumentare. Nonostante non si sia ancora arrivati alla commercializzazione numerose aziende automobilistiche hanno richiesto dei brevetti. Tra queste c'è Hyundai che ha realizzato una cella nella quale vengono utilizzati sia elettroliti liquidi che solidi [40] e Toyota che ha sviluppato una cella a due compartimenti che utilizza una membrana conduttiva agli ioni di litio [41] e un nuovo tipo di elettroliti. [42] Sebbene a questa tecnologia viene attribuito il nome di batteria Li-aria, la maggior parte del loro lavoro si concentra in realtà sulla batteria Li-O_2 , in quanto l'ossigeno è il reale materiale attivo del catodo. Infatti, alcuni componenti presenti nell'aria possono interferire con il comportamento

elettrochimico della batteria peggiorandone le performance. In particolare, l'H₂O presente nell'aria può reagire con il litio metallico e produrre idrogeno gassoso H₂ e idrossido di litio LiOH, mentre la CO₂, sempre reagendo con il Li, può portare alla formazione di Li₂CO₃.

Le batterie Li-O₂ possono essere suddivise in quattro categorie a seconda del tipo di elettrolita utilizzato: aprotico (non acquoso), acquoso, ibrido (miscela di aprotico e acquoso), e allo stato solido. [43] In Tab. 2.1 sono mostrate le reazioni che avvengono tra litio e ossigeno durante la scarica, i vantaggi e gli svantaggi di tutti i tipi di elettroliti per batterie Li-O₂.

Tabella 2.1. Tipi di batterie Li-O₂ con le loro reazioni, vantaggi e svantaggi. [44]

Types	Cell reactions	Advantages	Disadvantages
Non-aqueous (aprotic)	$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$ (2.96 V)	High theoretical energy density, rechargeability	Insoluble discharge products, material challenges
Aqueous	$4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$ (2.90 V) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{LiOH}$ (alkaline electrolyte) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ (acidic electrolyte)	No pore clogging, no moisture effects as discharge products are soluble in aqueous system	Lack of Li-ion conducting membrane, undetermined charging behaviour
Hybrid	$4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{LiOH}$ (alkaline electrolyte) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ (acidic electrolyte)	No pore clogging, no moisture effects, natural SEI formation on Li anode in aprotic electrolyte	Lack of solid Li-ion conducting membrane, undetermined charging behaviour
Solid state	$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$ (3.10 V)	Good stability, may use air, rechargeability, avoids dendrite formation	Low conductivity, capacity and energy density

Al fine di poter reagire con l'ossigeno le batterie Li-O₂ sono aperte. Considerando un elettrolita aprotico, durante la scarica l'ossigeno penetra nel catodo e si riduce attraverso una reazione detta reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) e va a creare legami ionici con il Li formando il LiO₂ che, essendo un composto instabile, reagisce con O₂ formando perossido di litio Li₂O₂. Al contrario durante la carica Li₂O₂ si ossida rilasciando ossigeno secondo la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) mentre il litio si rideposita per riduzione di Li⁺ a Li metallico. La ORR e la OER corrispondono rispettivamente alle reazioni: $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ e $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$. In Fig. 2.2 è mostrata uno schema del meccanismo di funzionamento di una batteria Li-O₂. [45]

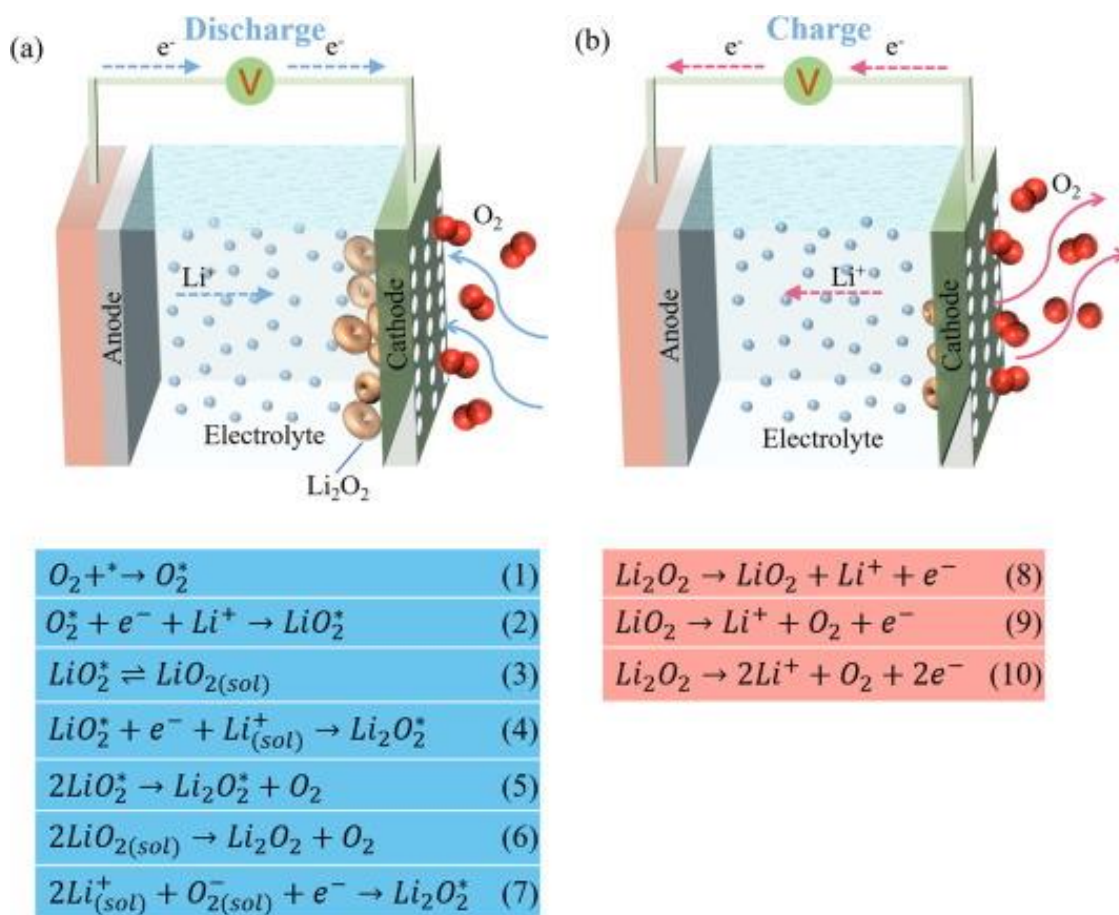


Figura 2.2. Rappresentazione schematica della cella elettrolitica in una batteria Li-O₂ con elettrolita aprotico durante la scarica (a) e durante la carica (b) e relative reazioni in gioco. [45]

2.1 Anodi per batterie litio – aria

L'anodo per eccellenza nelle batterie Li-O₂ è il litio metallico in quanto è l'unico materiale che permette il raggiungimento dell'elevata densità caratteristica di questa tipologia di batterie. Il Li metallico, infatti, presenta la più alta densità di energia teorica pari a 3860 mAh g⁻¹ e il più basso potenziale elettrochimico rispetto al riferimento ad idrogeno equivalente a -3.05 V. Nonostante ciò, questo materiale anodico presenta alcuni svantaggi, tra cui la formazione di dendriti a causa della deposizione irregolare del litio durante il processo di carica. [46] Queste possono generare numerosi problemi all'interno della cella. In primo luogo, in caso di crescita eccessiva può accadere che la dendrite vada a contatto con il materiale catodico, causando un cortocircuito e conseguenti problemi di sicurezza. Infatti, essendo le dendriti molto sottili, si potrebbero generare correnti dall'altissima densità aumentando bruscamente la temperatura della cella. In secondo luogo, le dendriti potrebbero causare la perdita di litio attivo. Infatti, se nel processo di stripping il litio che si ossida a Li⁺ appartiene alla zona della base della dendrite, questa si stacca dall'anodo generando *dead lithium*, ovvero depositi di litio metallico elettricamente isolati che non partecipano più attivamente alle reazioni elettrochimiche (Fig. 2.3).

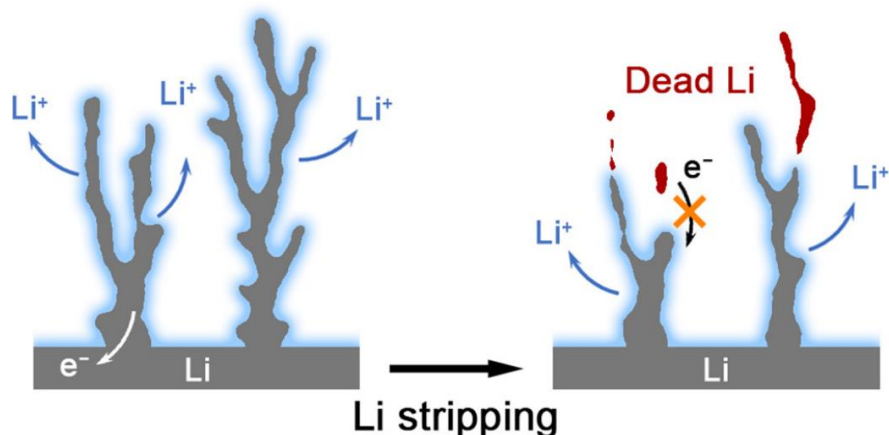


Figura 2.3. Formazione di *dead lithium* durante il processo di stripping. [47]

Ulteriori criticità dell'anodo in litio metallico sono date dalla sua reattività a contatto con l'elettrolita, e dalla decomposizione dell'elettrolita alla superficie dell'anodo, causata dal possibile crossover dell'ossigeno dal catodo all'anodo. Questo fenomeno può portare alla formazione di LiOH , un idrossido poroso che riduce la quantità di Li attivo della cella. Al fine di risolvere tali criticità sono stati studiati altri materiali come anodi per le batterie Li-O_2 . Alcuni sono materiali anodici utilizzati nelle batterie litio-ione come gli anodi in grafite intercalati con il litio che formano LiC_6 . Tuttavia, questo composto, impiegato nelle batterie Li-O_2 , presenta una capacità specifica ridotta rispetto a quella ottenuta nelle batterie agli ioni di litio che equivale a 372 mAh g^{-1} . Anche materiali a base Si, Sn e Al sono stati studiati in quanto possono combinarsi con il Li per creare leghe utilizzabili come anodi contenenti litio. Una batteria Li-O_2 ad alte prestazioni è stata progettata da Zhou et al. impiegando particelle di silicio. Ciò ha portato alla formazione di un SEI in grado di migliorare la durata dell'elettrodo e proteggerlo da possibili reazioni indesiderate date dalla diffusione di O_2 . [48] Anche l'utilizzo di elettroliti solidi come membrane polimeriche impermeabili all' O_2 potrebbe diminuire la possibilità di crossover e crescita dendritica a discapito dell'aumento della resistenza interna della batteria. [49]

2.2 Catodi per batterie litio – aria

La particolarità delle batterie Li-O_2 risiede nel fatto che queste sono aperte, in quanto il materiale attivo è l' O_2 che proviene dall'esterno. Questo è uno dei motivi dell'altissima densità energetica che caratterizza questa tecnologia, unito alla composizione del catodo, tipicamente formato da elementi a basso peso molecolare quali carbonio, un catalizzatore e un binder. Di conseguenza il materiale costituente l'elettrodo catodico dovrebbe soddisfare alcuni requisiti:

1. Elevata porosità. Questa caratteristica facilita il moto dell'ossigeno nel catodo e consente di avere maggiore spazio libero destinato all'accumulo dei prodotti di reazione reversibili come Li_2O_2 , la cui quantità influenza la capacità e la densità energetica del sistema.
2. Elevata conducibilità elettronica.

3. Elevata bagnabilità nei confronti dell'elettrolita.
4. Elevata stabilità e attività catalitica.

I primi tre requisiti sono necessari al fine di garantire l'efficace contatto tra le tre fasi necessarie all'ottenimento di Li_2O_2 . Infatti, la formazione di questo prodotto di reazione avviene quando l'ossigeno gassoso proveniente dall'esterno, gli ioni Li^+ contenuti nell'elettrolita e gli elettroni nel solido catodico sono a contatto (Fig. 2.4). [50]

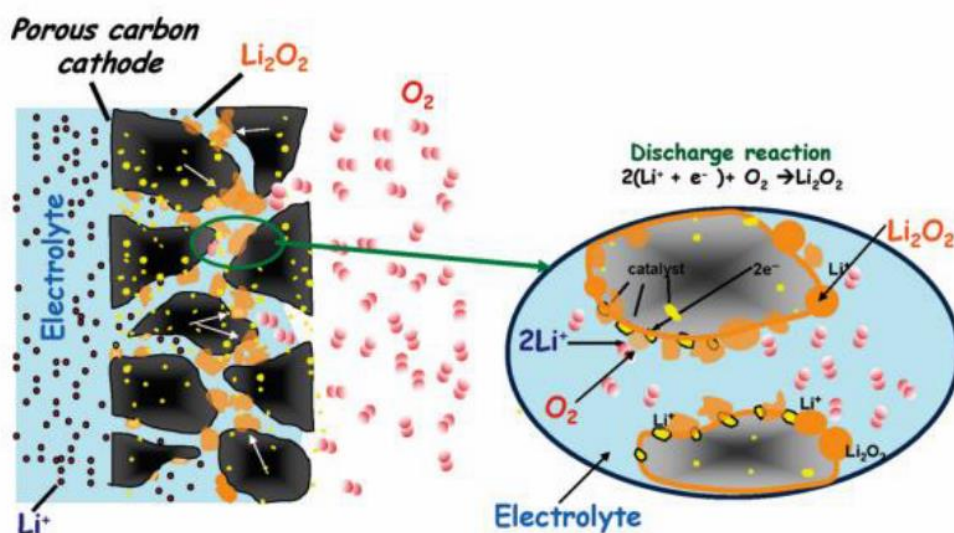


Figura 2.4. Struttura porosa del materiale catodico e visualizzazione del contatto trifase per la formazione di perossido di litio. [51]

Nonostante l'accumulo di perossido di litio sia desiderato per ottenere alte capacità, va considerato il fatto che ciò potrebbe causare una progressiva ostruzione delle porosità del materiale catodico e quindi perdita della capacità durante la scarica. [52] È quindi necessario tenere in considerazione la taglia dei pori. Le strutture che permettono di ottenere i risultati migliori sono quelle che presentano macropori circondati da canali mesoporosi ordinati, mostrate in Fig. 2.5. Infatti, queste architetture garantiscono un adeguato spazio nel quale le reazioni di formazione e di decomposizione del Li_2O_2 e l'efficace diffusione dell' O_2 possono avvenire. Architetture catodiche microporose e mesoporose causano occlusioni dei pori che diminuiscono le performance della cella. Tuttavia, all'aumentare della dimensione dei pori la fragilità del catodo aumenta ed è quindi necessaria la ricerca di un compromesso tra la taglia delle porosità e la fragilità del materiale. [49]

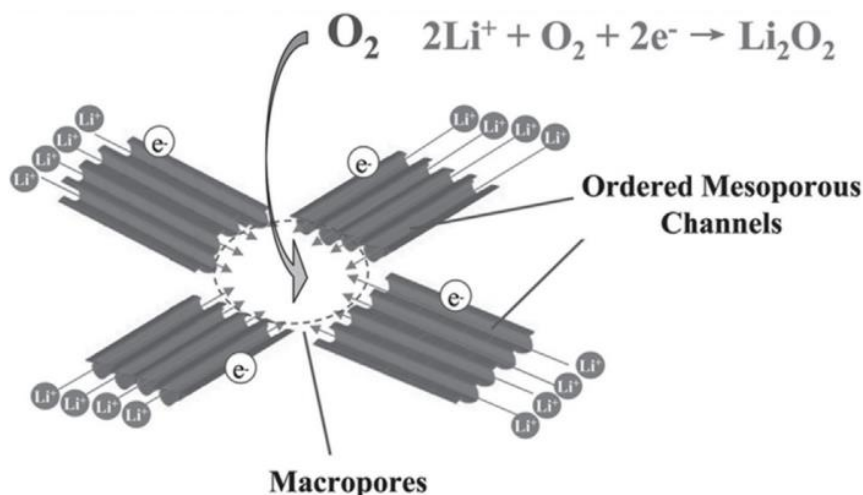


Figura 2.5. Architettura macroporosa con canali mesoporosi ordinati. [52]

Grazie alle loro caratteristiche positive come l'elevata conducibilità elettronica, il basso peso, le elevate porosità e area superficiale, e la facilità di produzione, i materiali a base carbonio sono tra quelli maggiormente studiati come catodi per batterie Li-O₂. A questa classe appartengono grafene, nanotubi e nanofibre. Nonostante ciò, questa categoria di catodi presenta un'evidente criticità: la presenza di carbonio nel sistema può portare alla formazione di Li₂CO₃, un composto indesiderato che diminuisce la capacità della cella, riduce la densità di corrente e porta a instabilità strutturale. In aggiunta, a potenziali maggiori di 3.5 V i materiali carboniosi presentano problemi di instabilità elettrochimica. Un ulteriore problema è dato dalla sovratensione che si genera durante la reazione di carica (OER), dovuta dalla cinetica lenta di conversione di Li₂O₂. Questa risulta maggiore della sovratensione sviluppatasi nella ORR e si traduce in una bassa efficienza energetica. Per questo motivo la ricerca su catalizzatori ha suscitato interesse portando allo studio di sistemi costituiti da ossidi di metalli, come l'ossido di rame e l'ossido di manganese e in tempi più recenti anche ossidi di rutenio e di iridio, e da metalli come il platino e il palladio. [49]

2.3 Elettroliti per batterie Litio-aria

L'elettrolita è l'elemento della batteria che consente il trasferimento di ioni tra l'anodo e il catodo. La sua ottimizzazione costituisce un punto chiave della ricerca odierna poiché l'elettrolita deve soddisfare requisiti stringenti al fine di essere impiegato nelle batterie Li-O₂. Un elettrolita ideale dovrebbe soddisfare le seguenti caratteristiche: stabilità chimica durante i processi di riduzione dell'ossigeno e nei confronti dei prodotti reattivi generati da tali reazioni (come superossidi e perossidi); elevata solubilità degli ioni superossido per garantire un'elevata capacità specifica; bassa volatilità per limitare la perdita di solvente; ridotta bagnabilità nei confronti dell'elettrodo positivo per evitare l'ostruzione dei pori e infine una buona compatibilità elettrochimica con il litio metallico. [53]

Gli elettroliti nelle batterie litio-aria possono essere suddivisi in varie tipologie, tra cui aprotici, acquosi, a base di liquidi ionici e allo stato solido.

2.3.1 Elettroliti aprotici

Gli elettroliti aprotici sono la categoria di elettrolita maggiormente studiata e impiegata nelle batterie Li-O₂. Questi sono costituiti da un sale di litio disciolto in un solvente aprotico organico. Le proprietà di un elettrolita aprotico ideale sono:

- Bassa volatilità al fine di evitare l'evaporazione del solvente;
- Bassa viscosità per garantire un efficace trasporto di massa e un'elevata conducibilità ionica;
- Compatibilità con l'anodo;
- Coordinazione con gli intermedi di reazione per promuovere la formazione di Li₂O₂.
- Alto potere solvatante nei confronti di Li₂O₂ in modo da promuovere la sua decomposizione.
- Ampia finestra di stabilità elettrochimica in ambienti ricchi di O₂. [54]

La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) avviene negli elettroliti aprotici secondo il meccanismo descritto in Fig. 2.6.

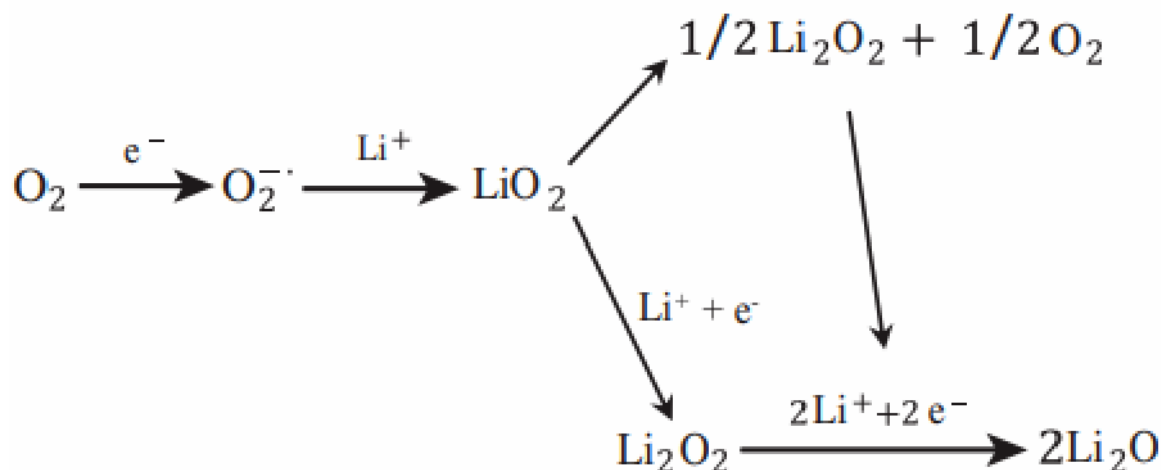


Figura 2.6. Meccanismo della ORR per batterie Li-O₂ con elettroliti aprotici. [49]

Le categorie di solventi maggiormente utilizzate nella fabbricazione di batterie Li-O₂ sono carbonati, eteri e altri solventi organici come solfonati e ammidi

I carbonati sono stati inizialmente utilizzati in quanto presentano elevata stabilità ossidativa e bassa volatilità, caratteristiche che li rendevano compatibili con la chimica delle batterie agli ioni di litio. In particolare, solventi come il propilene carbonato (PC), l'etilene carbonato (EC) e il dimetil carbonato (DMC) mostrano un'elevata conducibilità ionica e una buona compatibilità con il litio metallico. [55] Infatti, nel prototipo di batteria Li-O₂ progettato da Abraham et al. nel 1996 venne utilizzato un elettrolita solido contenente EC e PC e tale studio mise alla luce che il prodotto principale di scarica era Li₂O₂. Successivamente ulteriori studi però dimostrarono che gli elettroliti a base di carbonati presentavano una decomposizione precoce in quanto una

gran parte dei prodotti di scarica erano costituiti da carbonato di litio (Li_2CO_3) e carbonati alchilici di litio. Questa instabilità è attribuita all'attacco nucleofilo da parte del radicale superossido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), formato durante la riduzione dell'ossigeno al catodo. Tale specie reagisce facilmente con il carbonio elettrofilo del gruppo carbonile ($\text{C}=\text{O}$) nei solventi carbonatici, portando alla formazione di CO_2 , H_2O e Li_2CO_3 . Queste reazioni secondarie comportano non solo la perdita di capacità, ma anche l'accumulo di prodotti insolubili sulla superficie del catodo, compromettendo la ciclabilità della cella. [56]

Gli elettroliti composti da eteri sono meno sensibili all'attacco del radicale superossido $\text{O}_2^{\cdot-}$ e inoltre presentano buona stabilità elettrochimica chimica (stabili fino a potenziali di circa 4.5 V), e bassa volatilità. Il 1,2-dimetossietano (DME) e il tetraetilenglicole dimetil etere (TEGDME) sono i solventi eterici più utilizzati in quanto formano per la maggior parte Li_2O_2 durante la scarica che viene decomposto in maniera efficace durante la scarica rigenerando le molecole originali. Inoltre, le proprietà fisico-chimiche degli eteri, come la bassa viscosità e l'elevata costante dielettrica, promuovono il trasporto dell'ossigeno e la solubilizzazione dei sali di litio. Ciò agevola la formazione e la diffusione degli intermedi di reazione come anche il deposito di Li_2O_2 in fase solida e disciolta, a seconda della natura del solvente e del suo donor number (DN) che è un indice della basicità di Lewis di un solvente, ovvero della sua capacità di donare una coppia di elettroni a uno ione o a una specie elettron-deficiente. [57] Tuttavia, è stato osservato che questi elettroliti degradano sin dal primo ciclo di scarica portando alla formazione di prodotti indesiderati come acetati, formiati e carbonati come mostrato in Fig. 2.7. [58]

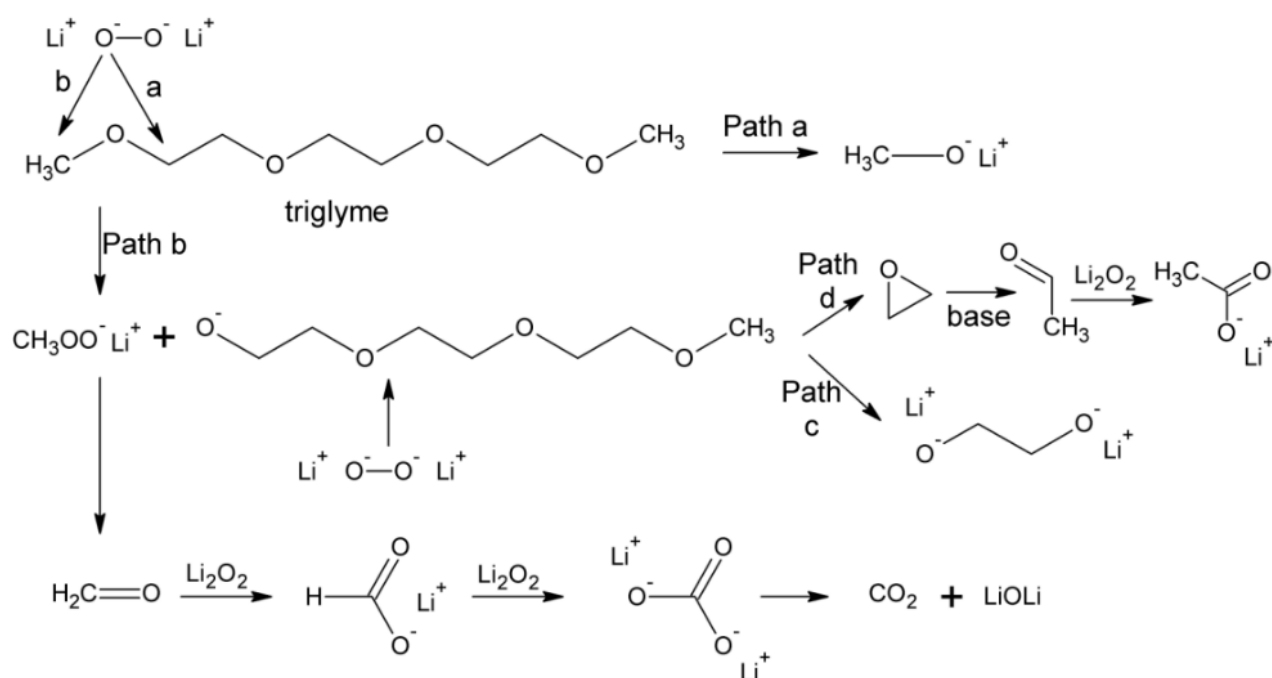


Figura 2.7. Meccanismo di degradazione ossidativa del TEGDME. [58]

Nonostante l'uso diffuso, l'instabilità a lungo termine degli eteri rimane un ostacolo per cicli prolungati. Per mitigare questi effetti, sono state proposte modifiche molecolari, come la funzionalizzazione in posizione β , oppure l'introduzione di additivi catalitici in grado di abbassare i potenziali di ricarica. [59] Infine, la combinazione di solventi eterei con liquidi ionici ha mostrato effetti sinergici, migliorando la cinetica delle reazioni redox e riducendo il sovrapotenziale nella fase di carica. Tali miscele offrono prospettive interessanti per migliorare la reversibilità e la stabilità dei sistemi Li-O₂. [60]

Una criticità tipica degli elettroliti per batterie Li-O₂ è rappresentata dalla scarsa solubilità del Li₂O₂ al loro interno. Infatti, secondo la teoria HSAB (Hard Soft Acid Base), questa è funzione del rapporto tra il donor number (DN) e l'acceptor number (AN) del solvente utilizzato. Lo ione litio (Li⁺), essendo un acido di Lewis forte, tende a interagire preferenzialmente con basi di Lewis altrettanto forti, ossia solventi caratterizzati da un elevato DN. Questi, infatti, possono stabilizzare lo ione Li⁺ formando forti interazioni di coordinazione. Così, in ambienti con alto DN, l'acidità effettiva del Li⁺ viene attenuata, favorendo la stabilizzazione dello ione O₂⁻, che è una base di Lewis debole, e la produzione di Li₂O₂ con migliori caratteristiche elettrochimiche. Questi effetti consentono agli elettroliti con alto DN di ottenere elevate capacità specifiche in fase di scarica, accompagnate da bassi potenziali di carica e da una buona capacità di risposta a differenti regimi di corrente (rate capability). Il solvente aprotico che presenta il maggior valore di DN è il dimetilsolfossido (DMSO) e corrisponde a 29.8. [61] Questo, inoltre, è caratterizzato da favorevoli proprietà fisico-chimiche, come bassa viscosità, bassa volatilità e buona diffusività dell'ossigeno, ma soprattutto da elevata stabilità dell'ORR e conducibilità ionica, caratteristica essenziale per migliorare le prestazioni delle batterie Li-O₂. [66S] Diversi studi hanno dimostrato che il DMSO in combinazione con catodi in oro permette di ottenere portare a cicli di carica-scarica stabili e reversibili. In particolare, si è osservato che con elettrodi in oro e l'elettrolita LiClO₄ in DMSO, è possibile ottenere oltre 100 cicli con bassa formazione di sottoprodotti, dimostrando la stabilità del DMSO in queste condizioni. [62] Anche l'utilizzo di DMSO e catodi in TiC ha mostrato ottime performance arrivando a 100 cicli di carica e scarica. [63] Nonostante ciò, questo elettrolita ha mostrato di avere diverse criticità. Infatti, il dimetilsolfossido se utilizzato in combinazione di catodi in carbonio porta alla formazione di sottoprodotti come LiOH e DMSO₂, un composto dato dalla riduzione del DMSO, già dai primi cicli, indicando una degradazione del solvente in presenza di specie superossido reattive secondo un meccanismo mostrato in Fig. 2.8. [61] La bassa stabilità del dimetilsolfossido a specie perossidiche e superossidi rende necessaria la ricerca di possibili alternative. Per questo motivo sono state esplorate la possibilità di combinare il DMSO con co-solventi come altri elettroliti aprotici o liquidi ionici per diminuire la formazione di sottoprodotti indesiderati e migliorare la stabilità complessiva del sistema.

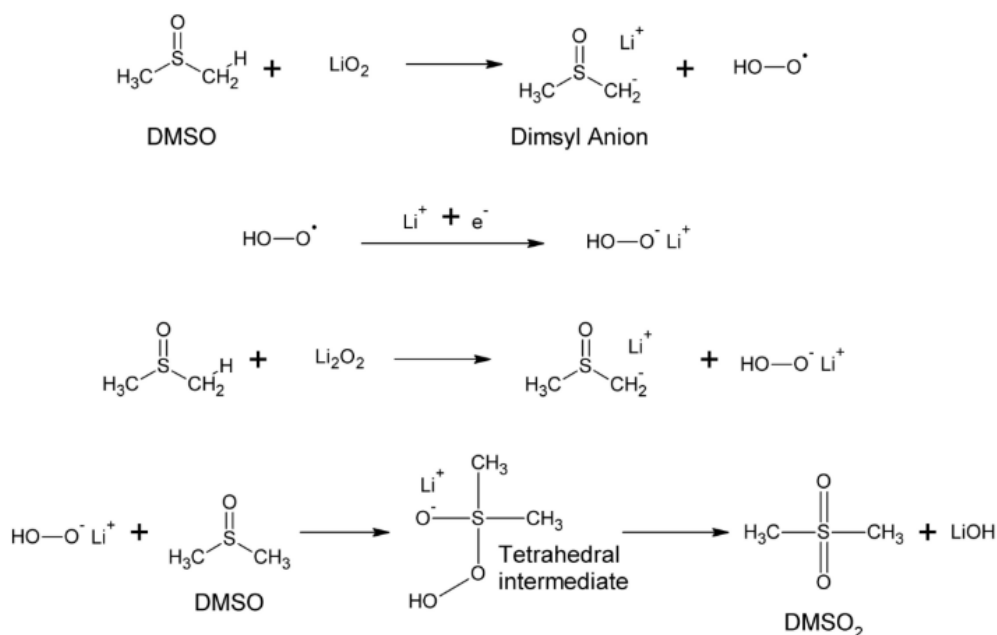
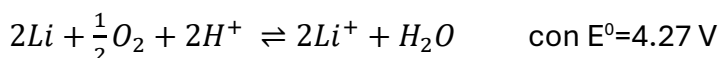


Figura 2.8. Meccanismo di degradazione del DMSO durante la ORR in presenza di Li^+ . [61]

L'impiego di sali di litio negli elettroliti aprotici per batterie litio-ossigeno ($\text{Li}-\text{O}_2$) è determinante nel regolare proprietà chiave come la stabilità chimica, la conducibilità ionica, e l'interazione con gli intermedi della reazione redox. Tra i sali più studiati figura il LiTFSI (bis(trifluorometansolfonil)immide di litio), noto per la sua elevata stabilità termica ed elettrochimica, solubilità nei solventi organici e capacità di supportare cicli prolungati di carica-scarica senza generare sottoprodotti instabili. L'elevata dissociazione ionica di LiTFSI nei solventi a basso donor number, come DME, migliora la mobilità degli ioni Li^+ e promuove la formazione di Li_2O_2 toroidale, specie desiderata per la sua elevata densità energetica. [64] Tuttavia, l'utilizzo di sali fortemente associati come il LiNO_3 o il LiBOB introduce legami ionici più forti tra Li^+ e il contro-ione, che pur riducendo la conducibilità, possono favorire la stabilizzazione degli intermedi superossido (LiO_2) e perossido (Li_2O_2) durante la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR). Questa stabilizzazione si traduce in una maggiore capacità della cella, specialmente in solventi a basso DN. Diversi studi comparativi hanno messo in luce le differenze di comportamento tra i principali sali: LiClO_4 si distingue per la sua maggiore stabilità chimica a ciclo singolo, ma mostra rapido decadimento della capacità a lungo termine. Al contrario, sali come LiPF_6 e LiTFSI, pur subendo decomposizione parziale con formazione di LiF , dimostrano migliori prestazioni cicliche complessive. [65] La concentrazione del sale è un parametro altrettanto critico: concentrazioni elevate (es. LiTFSI 3 M in DME) contribuiscono alla formazione di una SEI compatta e stabile, riducendo la crescita dendritica del litio e migliorando la stabilità in ciclo, sebbene si osservi una ridotta solubilità dell'ossigeno e quindi un calo della capacità di scarica. [66] Inoltre, il comportamento dei sali è fortemente influenzato dalla natura del solvente e dall'interfaccia con l'elettrodo. In particolare, la scelta di combinazioni sale/solvente compatibili con l'anodo in litio metallico rappresenta una delle principali sfide progettuali. È stato osservato che alcune formulazioni elettrolitiche, se in condizioni standard, possono subire decomposizione accelerata in presenza di catalizzatori o materiali carboniosi altamente reattivi. [67]

2.3.2 Elettroliti Acquosi

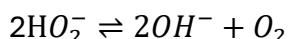
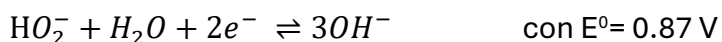
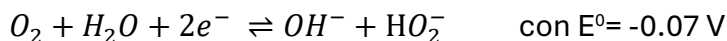
Nelle batterie litio-aria con elettroliti acquosi l'acqua non è utilizzata solo come solvente ma partecipa alle reazioni all'interno della cella. Questi elettroliti consistono essenzialmente in una soluzione acquosa, acida o basica, nel quale è disciolto un sale di litio. L'utilizzo di separatori organici o inorganici è inoltre essenziale in quanto proteggono l'elettrodo anodico in litio metallico dall'elettrolita. Un'altra criticità di queste celle è rappresentata dalla limitata finestra di potenziale di lavoro, vincolata alla stabilità termodinamica dell'acqua nei confronti delle reazioni di evoluzione dell'idrogeno (HER) e dell'ossigeno (OER), influenzate dalla natura dei materiali catodici. Pertanto, il potenziale al quale avvengono le reazioni elettrochimiche sarà determinato dal pH della soluzione. In caso di soluzione acida la reazione che avviene al catodo risulta essere:



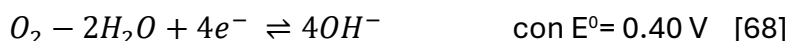
Tuttavia, le configurazioni acide non vengono utilizzate in applicazioni pratiche in quanto causano grave corrosione dell'anodo in litio attraverso reazioni esotermiche che complicano la gestione termica complessiva. Di conseguenza soluzioni basiche sono preferite in quanto presentano una ORR più efficiente grazie a valori più bassi di sovra-potenziale. [68] In questo caso all'anodo avvengono le seguenti reazioni:



L'ORR al catodo avviene tramite un processo multistep descritto dalle reazioni:



A seconda della natura del catodo è possibile anche un'ulteriore reazione:



In Fig. 2.9 è mostrata la configurazione di una batteria contenente un elettrolita acquoso.

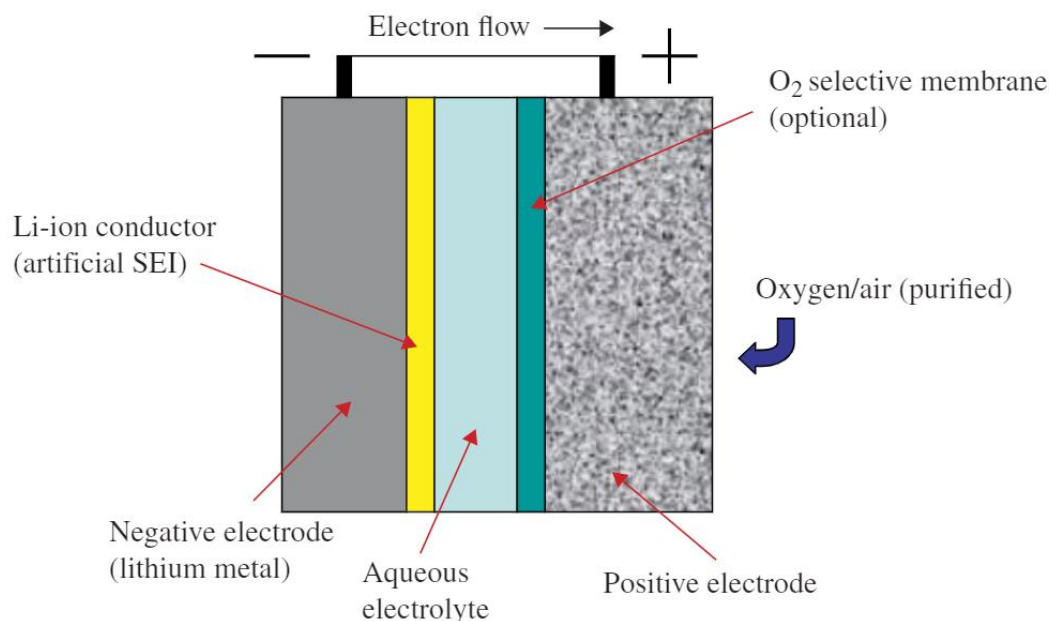


Figura 2.9. Struttura di una cella con elettrolita acquoso. [68]

Come anticipato in tabella 2.1 questo tipo di elettroliti presenta sia vantaggi che svantaggi. Tra i vantaggi si ha che in questi sistemi non vengono formati prodotti di reazione solidi e pertanto i pori del catodo non vengono occlusi facendo sì che non si abbia un decadimento della capacità. Inoltre, il potenziale durante la scarica della cella è elevato, come anche l'efficienza durante le ciclazioni rispetto agli elettroliti aprotici.

I materiali utilizzati come separatori al fine di proteggere il litio sono detti *lithium conducting membranes* (LICMs). Le LICMs devono soddisfare alcuni criteri quali l'elevata conducibilità ionica, resistenze chimica e termica adeguate, e stabilità meccanica sufficiente. Tra i materiali più diffusi per la realizzazione delle LICMs vi sono gli ossidi con struttura NASICON, come $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) e $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Altri materiali comunemente utilizzati includono i garnet di tipo LLZO, le perovskiti LLTO, i conduttori vetrosi come Li_3N e LiPON, e i wafer di silicio monocristallino. Tuttavia, queste soluzioni presentano diverse criticità: molte LICMs a base ossidica tendono a disgregarsi in ambienti fortemente acidi o basici, oppure manifestano instabilità in acqua (come nel caso dei garnet) o perdita di adesione all'elettrodo a causa di variazioni dimensionali. Inoltre, materiali come NASICON e silicio monocristallino sono chimicamente incompatibili con il litio metallico, rendendo necessario l'inserimento di una membrana aggiuntiva tra l'anodo e la LICM, con conseguente aumento di complessità, resistenza interna e costi della cella. L'uso di acidi forti è generalmente controindicato, poiché accelera la degradazione delle membrane protettive. [69] Per questo motivo si preferiscono acidi deboli come l'acido acetico (CH_3COOH) o l'acido fosforico (H_3PO_4). Tuttavia, anche questi ultimi possono compromettere la conducibilità ionica della LICM. Per ridurre tale effetto, l'aggiunta delle rispettive basi coniugate litiate (CH_3COOLi e LiH_2PO_4) permette la formazione di soluzioni tampone, limitando la dissociazione acida e la conseguente interazione deleteria con la membrana. Una strategia ulteriore prevede la deposizione di un film polimerico conduttivo di ioni Li^+ , solitamente a base di PEO, sulla superficie della LICM esposta

all'elettrolita. Questo strato migliora la stabilità interfacciale, riduce le perdite di contatto dovute a espansioni volumetriche, e fornisce una barriera chimica contro il litio. Tuttavia, l'inclusione di ulteriori interfacce incrementa la complessità della fabbricazione della cella e contribuisce a un aumento della resistenza ionica complessiva. In presenza di questo film protettivo è anche possibile utilizzare elettroliti fortemente acidi, a condizione che vi sia il catione imidazolo in soluzione, il quale agisce da serbatoio protonico, stabilizzando il pH e mitigando gli effetti della dissociazione acida. Nonostante ciò, il catione imidazolo è suscettibile a ossidazione sotto potenziale elevato durante la fase di carica. [70] I sali di litio impiegati più comunemente nei sistemi acquosi sono sali semplici e a basso costo come LiCl, LiClO₄ e LiNO₃. Tra questi, il LiOH è preferito non solo per l'apporto di ioni Li⁺ ma anche per la creazione di un ambiente basico che favorisce l'ossidazione dell'ossigeno (ORR) su catalizzatori a base di metalli non nobili. Tuttavia, un'eccessiva alcalinità dovuta al solo LiOH può compromettere la stabilità della LICM, per cui è necessario integrare sali di supporto che riducano il pH mantenendo elevata la concentrazione di ioni Li⁺.

2.3.3 Elettroliti a base di liquidi ionici

I liquidi ionici (ILs) sono sali che si presentano in forma liquida a temperature inferiori ai 100 °C, spesso anche a temperatura ambiente. A differenza dei sali comuni, che fondono solo ad alte temperature, i liquidi ionici sono composti da ioni organici di grandi dimensioni e spesso asimmetrici, che impediscono la formazione di un reticolo cristallino stabile, favorendo così lo stato liquido anche a basse temperature. Infatti, questi composti, introdotti nel paragrafo 1.3.1, presentano una volatilità trascurabile, elevata stabilità chimica e un'ampia finestra elettrochimica. Inoltre, la possibilità di operare in condizioni estreme, come alte temperature o ambienti ricchi di ossigeno, li distingue da molti solventi organici, spesso soggetti a decomposizione o combustione. In Fig. 2.10 sono raffigurate le strutture anioniche e cationiche dei principali liquidi ionici utilizzati nelle batterie Li-O₂.

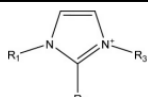
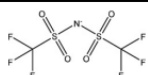
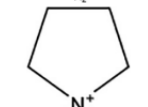
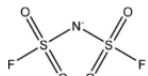
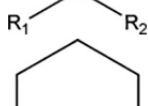
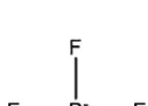
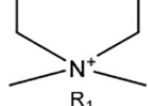
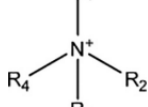
Cations	Structure	Anions	Structure
Imidazolium		Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide (TFSI ⁻)	
Pyrrolidinium		Bis(fluorosulfonyl)imide (FSI ⁻)	
Piperidinium		Tetrafluoroborate	
Tetraalkylammonium		Hexafluorophosphate	
Tetraalkylphosphonium			

Figura 2.10. Strutture di alcuni cationi e anioni comunemente utilizzati negli elettroliti liquidi ionici. [71]

In particolare, la funzionalizzazione dei liquidi ionici con gruppi laterali eterici o esterei migliora significativamente la mobilità ionica e la stabilità verso i radicali ossigeno, oltre a ridurre la viscosità, parametro critico per l'efficienza del trasporto di massa nel catodo poroso. È stato osservato che liquidi ionici come MEEsPyr-TFSI, basati su cationi pirrolidinio esterificati, offrono una maggiore conducibilità ionica e stabilità elettrochimica rispetto a sistemi analoghi, oltre a una minore tendenza alla formazione di sottoprodotti reattivi durante i cicli di carica e scarica. [72] Un'ulteriore evoluzione nell'uso dei liquidi ionici in celle Li-O₂ è l'inclusione di specie redox-attive direttamente nella struttura del liquido. Alcuni composti, come i liquidi ionici contenenti il gruppo TEMPO, sono in grado di agire simultaneamente come solventi, mediatori redox, portatori di ossigeno e stabilizzatori dell'anodo in litio metallico. Questa multifunzionalità permette di ottenere una significativa riduzione dell'overpotential, oltre che un'estensione della durata di vita (in termini di numero di cicli) della cella grazie alla formazione controllata di Li₂O₂ in forma amorfa, più facilmente reversibile rispetto alla controparte cristallina. [73] Nonostante le proprietà vantaggiose, i liquidi ionici soffrono di alcune limitazioni strutturali che ne riducono l'efficacia in contesti pratici. In particolare, la bassa solubilità dello ione litio compromette la cinetica di reazione alle interfacce elettrodiche. Studi di dinamica molecolare indicano che la diffusività dell'ossigeno nei liquidi ionici, come il mppy⁺TFSI⁻, è generalmente inferiore rispetto a quella nei solventi organici, ma aumenta in modo rilevante con la temperatura, rendendoli adatti a operazioni in ambienti termici controllati. [74] Un promettente sviluppo per compensare l'elevata viscosità e bassa permeazione nei catodi porosi è l'adozione di elettroliti ibridi, combinando liquidi ionici con polimeri ospitanti o solventi organici a bassa viscosità. L'introduzione di gel polimerici contenenti liquidi ionici, come nel caso del PYR14TFSI disperso in una matrice PVDF-HFP, ha

portato a un significativo incremento del numero di cicli e della stabilità della cella, mantenendo allo stesso tempo le proprietà di sicurezza dei liquidi ionici. [75] Le miscele di liquidi ionici con solventi organici come il DMSO o il TEGDME sono risultate efficaci nell'equilibrare viscosità e conducibilità, migliorando al contempo la reversibilità delle reazioni di riduzione e ossidazione dell'ossigeno (ORR e OER). Tali sistemi elettrolitici mostrano una densità di corrente aumentata, un'efficienza coulombica superiore e una minore formazione di specie degradative in presenza di contaminanti gassosi come H_2O e CO_2 . L'uso della miscela EMIBF₄/DMSO ha ad esempio permesso di raggiungere capacità stabili intorno a 500 mAh g⁻¹. [72] Infine, la natura chimica del catione nei liquidi ionici influenza fortemente i meccanismi di formazione di LiOx e la cinetica del trasporto ionico. Liquidi ionici a base di cationi DEME e PP13, funzionalizzati con gruppi eterei, mostrano una maggiore stabilità verso i radicali superossido e una produzione efficiente di LiO_x. Questi sistemi migliorano l'output energetico e l'efficienza coulombica in batterie Li-O₂ non acquose, grazie alla capacità di facilitare il trasporto del litio all'interno della cella. [76]

2.3.4 Elettroliti allo stato solido

Gli elettroliti solidi sono la tipologia di elettrolita per batterie Li-O₂ che garantisce le migliori prestazioni in termini di sicurezza. Questi, infatti, fanno sì che nella cella non si verifichino situazioni, come la volatilizzazione di un solvente infiammabile, che possono causare rischi in caso di repentini aumenti di temperatura. Oltre che a un ruolo funzionale, questi compiono anche un ruolo strutturale in quanto separano fisicamente l'anodo dal catodo. Gli elettroliti solidi possono essere di due tipi: inorganici (ceramici) caratterizzati da strutture cristalline stabili e conduttività elevata e organici (polimerici) che offrono flessibilità e processabilità, spesso combinati in materiali compositi per ottimizzare le proprietà complessive. Per assicurare un buon funzionamento della cella gli elettroliti solidi devono soddisfare alcuni criteri quali: una conduttività ionica a temperatura ambiente superiore a 10⁻⁴ S cm⁻¹; una conduttività elettronica trascurabile al fine di evitare cortocircuiti interni e un'elevata stabilità elettrochimica per garantire l'integrità del materiale durante i cicli di carica e scarica. [77]

2.3.4.1 Elettroliti solidi inorganici

Nell'ambito delle batterie Li-O₂, l'utilizzo di elettroliti solidi inorganici, come NASICON, materiali tipo granato, perovskite, anti-perovskite e zeolite, è considerato preferibile per via delle loro proprietà favorevoli nelle condizioni operative richieste. Le loro strutture sono mostrate in Fig. 2.11.

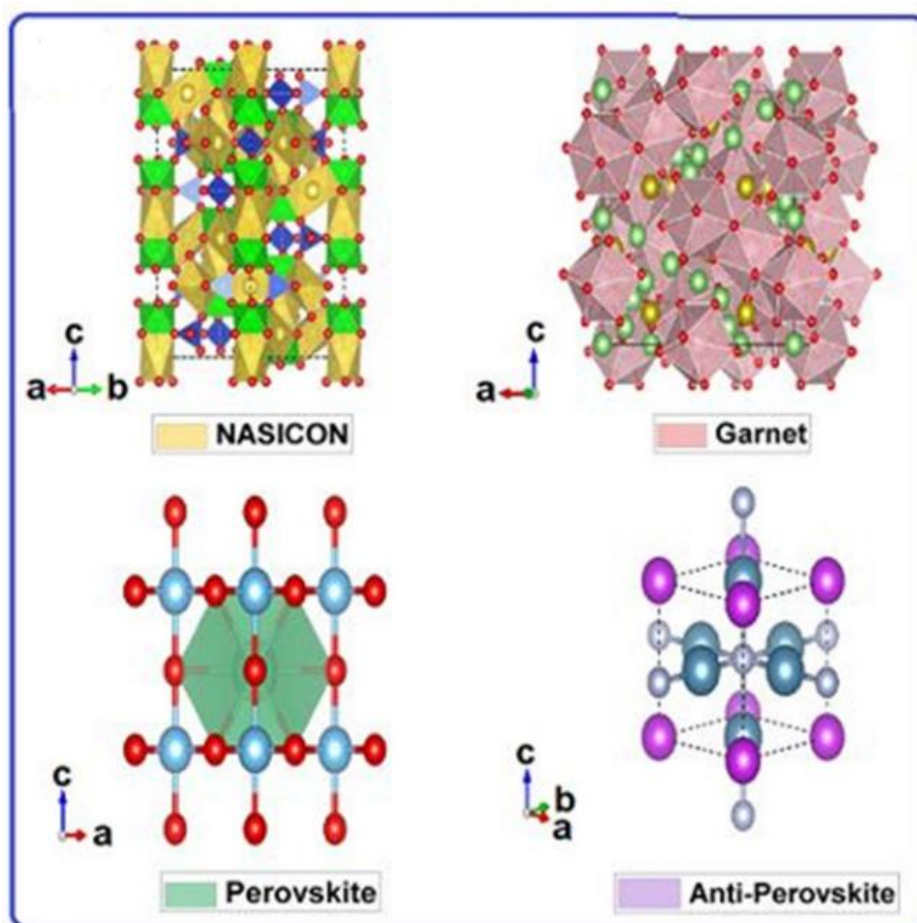


Figura 2.11. Strutture chimiche dei principali elettroliti solidi inorganici. [77]

I conduttori superionici di sodio (NASICON), con formula generale $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, sono tra i sistemi maggiormente esplorati. In genere, tali composti assumono la formula $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$, dove A può essere un metallo alcalino (Li, Na, K) e M elementi come Ge, Zr o Ti. Una particolare attenzione è stata riservata alla serie $\text{Li}_{1+x}\text{MxTi}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, grazie alla sua promettente conduttività ionica. La ceramica LATP (fosfato di alluminio e titanio di litio), largamente impiegata in queste batterie, mostra buona conduttività a temperatura ambiente (superiore a $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Allo stesso modo, il composto $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ si è rivelato stabile elettrochimicamente e molto conduttivo. Tuttavia, il contatto diretto tra LATP o LAGP e un anodo in litio può generare reazioni indesiderate, portando alla formazione di leghe Li-Al o Li-Ge. Per ovviare a questi problemi, la ricerca si è orientata verso tecniche come la modifica superficiale con elettroliti polimerici o lo scambio ionico, al fine di rendere più stabile l'interfaccia tra elettrolita e anodo. [78] Gli elettroliti NASICON, quindi, mostrano potenzialità concrete nelle batterie Li- O_2 , con progressi registrati in termini di stabilità nei cicli, conservazione della capacità e prestazioni a diverse velocità di carica. Tuttavia, restano aperte delle questioni legate alla riduzione della resistenza interfacciale, al miglioramento della robustezza meccanica e alla compatibilità con i materiali catodici. Per quanto riguarda i materiali tipo granato, essi seguono la formula $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$ e si distinguono per l'ampio intervallo termico operativo e una vasta finestra di stabilità elettrochimica. Quando gli ioni di litio occupano i siti X, si forma un conduttore ionico del tipo $\text{Li}_3\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{12}$. Diversi studi hanno

evidenziato un'eccellente conduttività in granati modificati come LLZO, con successivi miglioramenti ottenuti tramite drogaggio con elementi come Ga o Ta. Tuttavia, la sensibilità all'umidità e alla CO₂, oltre all'instabilità interfacciale, possono causare formazione di dendriti. Per mitigare tali effetti, si stanno esplorando strategie basate sul drogaggio con metalli e rivestimenti protettivi. I materiali con struttura perovskitica (ABX₃) permettono un'ampia personalizzazione grazie alla possibilità di sostituire vari cationi e anioni. Alcuni esempi promettenti includono LSTZ e LLTO, anche se quest'ultimo mostra instabilità al contatto con l'anodo di litio. Per affrontare questo limite, studi recenti suggeriscono l'uso combinato con polimeri conduttivi come il PEO, migliorando la stabilità e riducendo la crescita di dendriti. Test sperimentali mostrano che tale combinazione può garantire un funzionamento stabile fino a oltre 700 ore. Gli elettroliti anti-perovskitici, come Li₂OHCl o Li₂OHBr, offrono una buona conduttività ionica a temperatura ambiente, stabilità elettrochimica e resistenza all'umidità. Sono compatibili con anodi metallici al litio e possono essere ottimizzati ulteriormente migliorando l'interfaccia tramite tecniche come la "saldatura" in situ con elettroliti liquidi. Questi approcci hanno dimostrato di creare interfacce stabili ed efficienti. Anche le zeoliti, materiali porosi con struttura cristallina e canali interconnessi, si stanno affermando come valide alternative per elettroliti solidi grazie alla loro conduttività, stabilità termica e chimica. Un recente sviluppo ha visto l'impiego di membrane a base di zeolite scambiate con ioni litio (LiXZM), integrate con litio e nanotubi di carbonio, mostrando capacità molto elevate e cicli di lunga durata. Tuttavia, vi sono ancora ostacoli relativi alla produzione su larga scala e alla compatibilità interfaccia-elettrodo. [77]

2.3.4.2 Elettroliti solidi organici

Gli elettroliti polimerici sono oggi molto studiati come componenti per le batterie Li-O₂ grazie alle loro caratteristiche distintive. Composti da una matrice polimerica e sali di litio, offrono vantaggi notevoli rispetto agli elettroliti inorganici, come una migliore adesione agli elettrodi e una notevole flessibilità meccanica che permette loro di accomodare le variazioni dimensionali della cella durante l'esercizio. Tuttavia, presentano anche alcune criticità come le limitate proprietà meccaniche, la scarsa conducibilità ionica e la ristretta finestra di stabilità elettrochimica. Gli elettroliti polimerici solidi possono essere suddivisi in tre tipologie: elettroliti polimerici solidi, gelificati (GPEs) e compositi (CPEs). Gli elettroliti solidi sono formati da un polimero e un sale di litio e non contengono fase liquida. Per questo motivo, la loro conduttività ionica a temperatura ambiente è spesso limitata. Per superare questa criticità, i CPEs rappresentano una soluzione promettente, grazie all'integrazione di materiali ceramici nella matrice polimerica, che ne abbassa la temperatura di transizione vetrosa e ne migliora la conduttività. La produzione degli elettroliti polimerici avviene solitamente sciogliendo sali di litio, come LiFSI, LiTFSI o LiCF₃SO₃, all'interno di polimeri come PAN, PEO, PVDF, PVDF-HFP, PMMA, PVC, PVP e PTFE. Il PAN, uno dei primi polimeri impiegati, è apprezzato per la sua stabilità chimica, resistenza al calore e basso costo. Tuttavia, la sua fragilità lo rende poco adatto come materiale unico, motivo per cui viene spesso combinato con altri polimeri per migliorarne le proprietà meccaniche. La presenza di gruppi ciano (-CN) nel PAN favorisce l'interazione tra gli ioni litio e i solventi carbonatici, rendendolo un materiale versatile. Ad esempio, sistemi compositi contenenti PVA, PAN, LiTFSI, LATP e SN hanno dimostrato buone

prestazioni sia in termini di conduttività che di stabilità meccanica. Inoltre, il PAN può essere usato come rivestimento per particelle ceramiche (es. LLZTO), contribuendo a migliorare il numero di trasporto ionico e la continuità strutturale dell'elettrolita. Il PEO ha ricevuto ampio interesse grazie alla sua capacità di complessare i sali di litio, conducibilità nella fase amorfa e resistenza chimica. Tuttavia, la sua natura altamente cristallina a temperatura ambiente ne limita la conduttività. Sopra il punto di fusione, la fase diventa amorfa e la conduzione migliora, ma la perdita di struttura solida compromette la stabilità meccanica. Per ottimizzare le prestazioni del PEO, si utilizzano plastificanti e filler inorganici (come TiO_2 , Al_2O_3 , silice) per ridurre la cristallinità. Anche l'aggiunta di composti come SN e ciclodestrine contribuisce ad aumentare la mobilità degli ioni. Strategie più avanzate prevedono interazioni tra carbonato di etilene e ceramiche dopate (LLZTO), creando canali alternativi per il trasporto ionico. La combinazione del PEO con altri polimeri, come il PMMA, può migliorare ulteriormente la conduttività. Tecniche come la reticolazione chimica del PEO con HPMA aiutano a migliorare la fase amorfa e quindi la conduttività. Il PVDF è un altro materiale molto studiato, grazie alla sua stabilità elettrochimica e alla forte affinità con le soluzioni elettrolitiche. Tuttavia, la sua rigidità e la tendenza a reagire con il litio limitano l'efficacia nelle applicazioni a lungo termine. L'uso del copolimero PVDF-HFP, che combina le proprietà di due monomeri (VdF e HFP), permette di ottenere una struttura in grado di migliorare la mobilità ionica e la resistenza meccanica. Anche il PMMA è considerato interessante per la sua ampia finestra di stabilità elettrochimica e compatibilità con gli elettrodi, ma soffre di fragilità strutturale. Per risolvere questo problema, viene spesso combinato con altri materiali, come PVC o sali di litio, per ottenere un miglior bilanciamento tra prestazioni e stabilità. Il PVA, infine, si distingue per la sua elasticità, sostenibilità ambientale, basso costo e idrofilicità. Queste caratteristiche, unite a una buona resistenza termica e meccanica, ne fanno un candidato valido per ospitare ioni litio in sistemi elettrochimici. Nonostante i progressi, rimangono sfide tecniche significative, come la bassa conduzione ionica dei polimeri cristallini, la stabilità nei confronti del litio e dell'ossigeno e la gestione delle interfacce con gli elettrodi. [77]

L'ultima categoria di elettroliti solidi organici è rappresentata dagli elettroliti gel polimerici (GPEs) che sono costituiti da un elettrolita liquido integrato in un reticolo polimerico, come mostrato in Fig. 2.12.

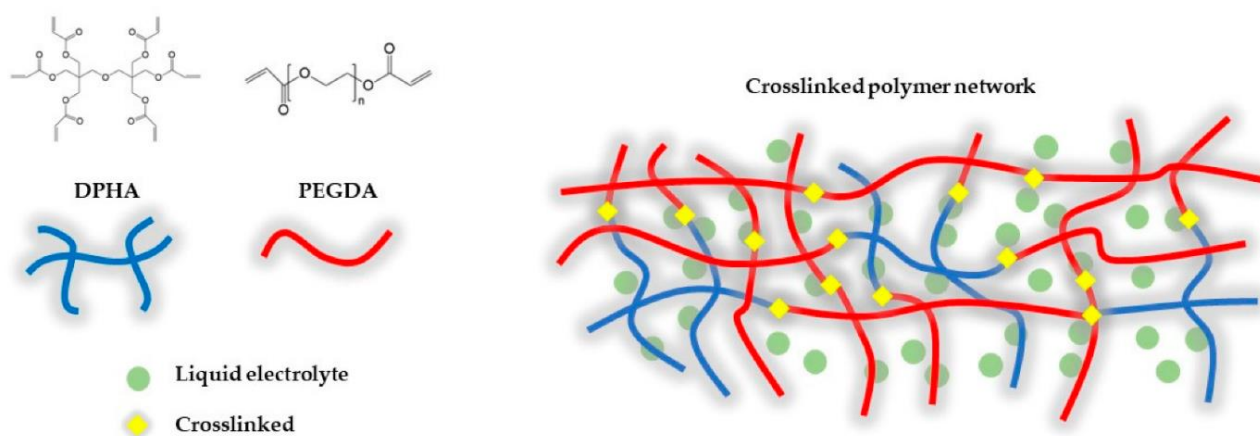


Figura 2.12. Rappresentazione schematica della struttura di un elettrolita gel polimerico. [79]

Questi presentano notevoli vantaggi sia rispetto agli elettroliti polimerici che agli elettroliti organici liquidi, permettendo di migliorare i seguenti aspetti: l'evaporazione del solvente, la formazione di dendriti di litio e la decomposizione elettrolitica. Inoltre, l'utilizzo di GPE permette di ottenere una maggiore stabilità a lungo termine, proteggendo efficacemente l'anodo di litio e mantenendo alta conduttività ionica con basse energie di attivazione. [80] L'uso di matrici polimeriche come PVDF-HFP plasticizzato con TEGDME permette la realizzazione di membrane elettrolitiche *self standing* con buone proprietà elettrochimiche e durabilità fino a 50 cicli in condizioni di capacità fissa. [81] Tra le opzioni sostenibili, i GPE a base di gelatina metacrilata, hanno dimostrato buone performance cicliche e proprietà termomeccaniche adeguate ad applicazioni in ambienti ossidanti. [82] L'introduzione di microfiller vetrosi nei GPE compositi (cGPE) incrementa il numero di trasporto ionico e riduce la formazione di carbonati di litio, estendendo significativamente la vita ciclica del dispositivo. [83] L'inclusione di liquidi ionici all'interno delle matrici polimeriche porta a un miglioramento della stabilità elettrochimica delle batterie Li-O₂, soprattutto nella gestione delle specie reattive generate durante i processi redox. Infatti, l'utilizzo di GPE contenenti liquidi ionici detti ionogel, ha dimostrato di migliorare la compatibilità con gli elettrodi, limitare la crescita di dendriti di litio e contenere la degradazione elettrolitica indotta dai radicali superossido (O₂^{-•}), prodotti durante la ORR. Un gel a base di PVDF-HFP in una soluzione di PYR₁₄TFSI e SiO₂ ha mostrato elevati valori di conducibilità ionica ($1.83 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) uniti a buona durabilità. [84] Woo et al. studiando un sistema a base PMMA, EMIm-TFSI e uno zwitterione N-metil-N-(propano solfonato) pirrolidinio (MPSP) hanno dimostrato che a livello strutturale, la matrice tridimensionale formata da polimetilmetacrilato (PMMA) reticolato consente l'inclusione efficiente del liquido ionico, mantenendo al contempo un buon equilibrio tra conduttività ionica e robustezza meccanica. Lo zwitterione introdotto nella formulazione permette di aumentare la mobilità degli ioni litio (Li⁺), facilitando la formazione di canali conduttivi e contribuendo a una deposizione più omogenea del litio sulla superficie anodica. Le celle Li-O₂ realizzate con questo tipo di gel polimerico hanno mostrato performance stabili in condizioni di corrente costante pari a 0,25 mA cm⁻², evidenziando un'elevata reversibilità dei processi elettrochimici e una buona resistenza alla degradazione del mezzo elettrolitico. [85]

3. Materiali e metodi

3.1 Materiali

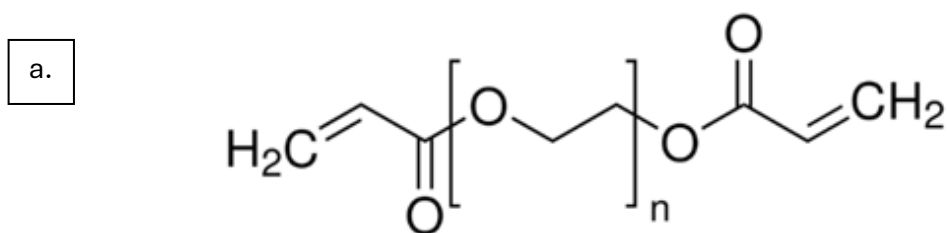
3.1.1 Reagenti

In questo lavoro di tesi sono state prodotte membrane di gel polimerico attraverso fotopolimerizzazione radicalica con luce UV, di una soluzione di poli(etilenglicole) diacrilato ($M_n = 575 \text{ g mol}^{-1}$) e butilmetacrilato (BMA), in bis(trifluorometilsulfonil)immide di N-butil-N-metilpirrolidinio (PYR₁₄TFSI) / bis(trifluorometilsulfonil)immide di litio (LiTFSI) 1.2 mol kg^{-1} e dimetilsolfossido (DMSO). Come iniziatore fotoradicalico è stato usato l'IRGACURE® 651. I reagenti utilizzati nella produzione della membrana elettrolitica sono evidenziati in Tab. 3.1.

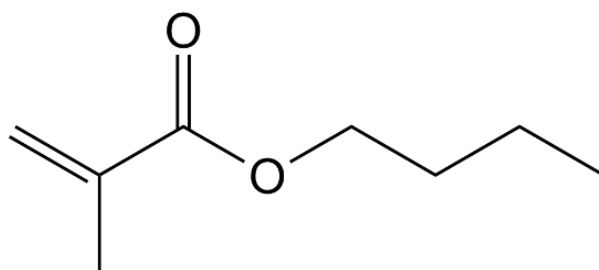
Tabella 3.1. Materiali utilizzati per la produzione dell'elettrolita gel polimerico.

Reagenti	Ruolo	CAS
PEGDA 575 (<i>Polietilenglicole diacrilato</i>)	Crosslinker e matrice polimerica	26570-48-9
BMA (<i>Butilmetacrilato</i>)	Monomero idrofobo secondario	97-88-1
PYR ₁₄ TFSI (<i>Bis(trifluorometilsulfonil)immide di N-butil-N-metilpirrolidinio</i>)	Liquido ionico	223437-11-4
LiTFSI (<i>Bis(trifluorometilsulfonil)immide di litio</i>)	Sale	90076-65-6
DMSO (<i>Dimetilsolfossido</i>)	Solvente polare aprotico	67-68-5
Irgacure® 651 o DPMA (<i>2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone</i>)	Iniziatore fotoradicalico	24650-42-8

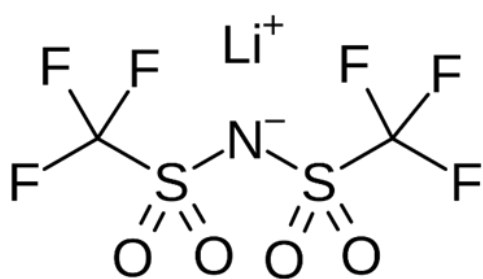
Le formule di struttura dei reagenti utilizzati durante il lavoro di tesi sono illustrate in Fig. 3.1.



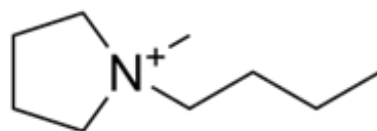
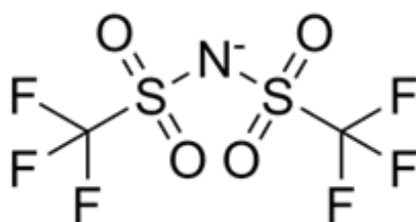
b.



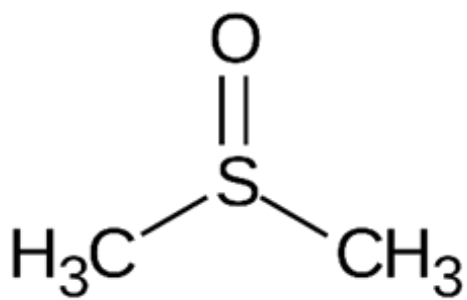
c.



d.



e.



f.

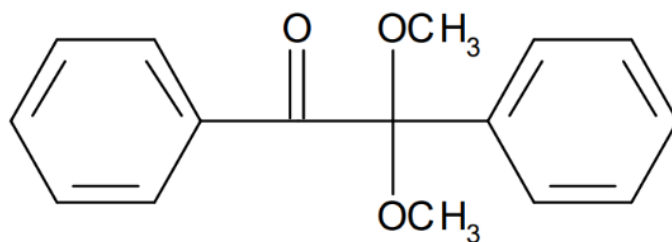


Figura 3.1. Formule chimiche dei reagenti utilizzati nella sintesi dell'elettrolita gel polimerico. a) PEGDA 575; b) BMA; c) LiTFSI; d) $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$; e) DMSO; f) IRGACURE® 651.

3.1.2 Altri materiali

I materiali impiegati nella realizzazione delle celle destinate alle successive caratterizzazioni comprendono componenti commerciali con proprietà note, selezionati per valutare al meglio le performance dell'elettrolita preso in esame. Tali componenti sono:

- Gas Diffusion Layer in carbonio (GDL24BC) fornito da Sigracet e utilizzato come catodo. Questo materiale è caratterizzato da uno spessore medio di 235 μm , una porosità complessiva pari al 76 %, un'area superficiale specifica di 100 g m^{-2} , una permeabilità all'aria di 0.6 $\text{cm}^3/(\text{cm}^2\text{s})$ e una resistenza elettrica misurata perpendicolarmente al piano inferiore a 12 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$. [86] Tagliato in dischi di 18 mm di diametro, questo è formato da due strati: uno macroporoso con struttura fibrosa, che conferisce buone proprietà meccaniche sia in compressione che a taglio, e un Microporous Layer (MPL), con una struttura microporosa progettata per favorire il contatto diretto tra il catodo e l'elettrolita (Fig. 3.2).
- Litio metallico della Chemetall: utilizzato come elettrodo negativo, è stato invece fornito in forma di chips di 14 mm di diametro e con uno spessore medio di 620 μm .

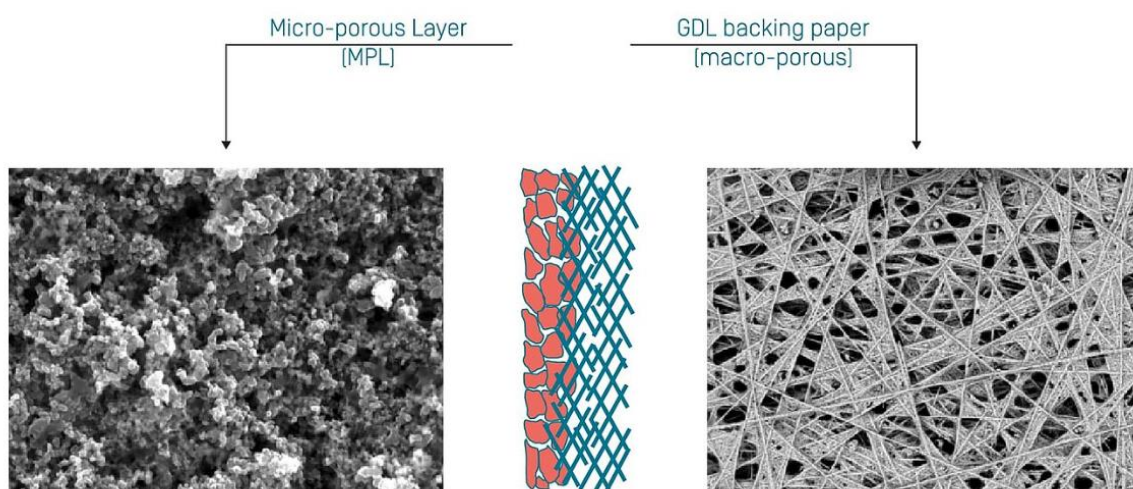


Figura 3.2. Struttura a doppio strato del GDL24BC. [87]

3.1.3 Preparazione dell'elettrolita gel polimerico

Gli elettroliti gel studiati sono costituiti da una componente polimerica e una componente liquida. La componente polimerica costituisce il 10% in peso del gel ed è formata da PEGDA e BMA in proporzione molare di PEGDA/BMA uguale a 90/10. Il 90% in peso è invece composto da una soluzione 1.2 mol kg^{-1} di LiTFSI in $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ e DMSO, quest'ultimo in tre diverse concentrazioni: 0%, 25% e 50% in peso rispetto alla quantità totale di liquido. Il processo di preparazione della membrana gel polimerica avviene interamente in Glovebox in quanto la polimerizzazione radicali a è inibita dall'ossigeno. In primo luogo, è necessario preparare la soluzione a 1.2 mol kg^{-1} di LiTFSI in $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ e lasciare la soluzione a miscelare su un agitatore magnetico per un minimo di 6 ore, ovvero il tempo che porta alla completa solubilizzazione del LiTFSI. Successivamente all'interno di un *vial* si vanno a unire tutti i componenti che andranno a comporre il gel. La miscela ottenuta viene posizionata sull'agitatore magnetico al fine di ottenere un composto omogeneo per poi aggiungere l'irgacure 651 in una quantità corrispondente al 2% in peso rispetto all'intera massa della miscela. In seguito ad un'ulteriore breve miscelazione la formulazione ottenuta viene prelevata con una pipetta, stesa su un vetrino e sottoposta a irraggiamento UV per un tempo che permetta la completa reticolazione del PEGDA e che varia in base alla formulazione da reticolare: questo equivale a 6 minuti per la miscela senza DMSO e 11 minuti per le miscele contenenti il 25% e il 50% di DMSO. Il vetrino utilizzato è stato preparato mettendo sui bordi un sottile strato di *parafilm* dallo spessore di circa $400 \mu\text{m}$. Questo permetterà al gel di non colare dal vetrino fornendo uno stampo per la creazione del gel polimerico che avrà quindi uno spessore inferiore a quello del bordo ottenuto con il *parafilm*. Una volta reticolata la membrana verrà tagliata, estratta dallo stampo ed inserita nelle celle che verranno, in seguito, utilizzate nelle successive caratterizzazioni. I gel ottenuti verranno chiamati GPE0, GPE25 e GPE50 rispettivamente per i gel contenenti lo 0% di DMSO, il 25% di DMSO e il 50% di DMSO al fine di rendere la trattazione più scorrevole.

L'irgacure 651, o DPMA, è un fotoiniziatore di tipo I, che subisce scissione omolitica direttamente dopo l'assorbimento della radiazione UV, che avviene tipicamente a 365 nm. Questo porta alla formazione di due radicali altamente reattivi ovvero il radicale benzilico e il radicale acetossilico. [88] Il processo è mostrato in Fig. 3.3.

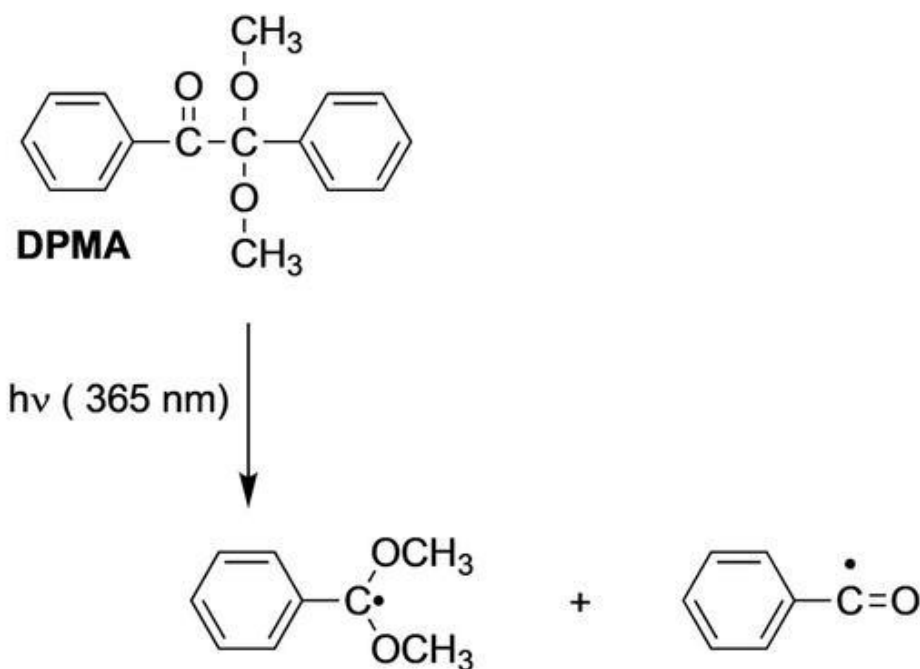


Figura 3.3. Scissione omolitica del DPMA in seguito a irraggiamento UV. [88]

In seguito, i radicali formati si attaccano ai doppi legami acrilici terminali del PEGDA e avviano una reazione a catena di polimerizzazione radicalica che porta alla formazione di un reticolo tridimensionale la cui densità di reticolazione dipende dalla concentrazione di fotoiniziatore, dalla dose UV applicata, dalla viscosità del sistema e dal peso molecolare del PEGDA. [89]

Il modo in cui si dispone il BMA nel gel dipende dalla sua concentrazione relativa e dalla composizione complessiva del sistema. Questa molecola, essendo monofunzionale grazie alla presenza di un unico gruppo metacrilico, può legarsi covalentemente alla rete polimerica come unità terminale o pendente, senza stabilire legami tra catene diverse di PEGDA ma modificandone localmente la flessibilità e la polarità.

3.2 Strumentazione

Di seguito sono elencate le apparecchiature e i macchinari disponibili nei laboratori di Elettrochimica e Fotopolimerizzazione del DISAT, impiegati per la sintesi e la caratterizzazione dell'elettrolita polimerico.

3.2.1 Glovebox

La Glovebox è una camera sigillata ermeticamente, nella quale è possibile la lavorazione sicura di materiali sensibili in un ambiente isolato dall'esterno. Al suo interno è mantenuta un'atmosfera inerte e controllata di Argon (Ar), che garantisce concentrazioni di ossigeno (O_2) e acqua (H_2O) molto basse, inferiori rispettivamente a 0,5 ppm e 1 ppm e che sono fondamentali per utilizzare sostanze altamente reattive all'aria o all'umidità, come i metalli alcalini. La Glovebox utilizzata nel laboratorio di Elettrochimica è il modello UNILab Plus della MBraun (Fig. 3.4). Gli operatori possono manipolare i materiali all'interno grazie a guanti in

nitrile fissati su una finestra trasparente in plexiglass che garantisce visibilità e sicurezza. Per l'introduzione di materiali dall'esterno, la Glovebox è dotata di due precamere di dimensioni diverse. Il protocollo prevede un ciclo di tre passaggi alternati di vuoto e flussaggio di Argon. Durante la fase di vuoto, i gas presenti nella precamera vengono aspirati e rilasciati nell'ambiente esterno tramite una pompa, mentre nella fase di riempimento l'Argon viene prelevato dall'atmosfera interna della Glovebox e immesso nella precamera. Questo processo può causare una temporanea diminuzione della pressione interna della Glovebox, che viene compensata attraverso un flusso aggiuntivo di Argon dalla bombola. Il controllo della pressione interna è gestito tramite pedali situati sul pavimento, mentre le operazioni di vuoto e flussaggio sono regolate da una valvola e monitorate tramite un manometro. Un sistema di sensori rileva costantemente i livelli di ossigeno e umidità all'interno della camera, con i dati visualizzati in tempo reale su un monitor. Questo stesso monitor consente anche di controllare la pompa e l'illuminazione interna. Se i livelli di O_2 o H_2O superano i limiti prestabiliti, è possibile rigenerare l'atmosfera interna per ripristinare le condizioni ottimali di lavoro.



Figura 3.4. Glovebox UNilab Plus della Mbraun.

3.2.2 Essiccatore sotto vuoto

L'essiccatore sotto vuoto è il modello Glass Oven B-585 della Buchi (Fig. 3.5), un'apparecchiatura progettata per rimuovere le tracce di acqua e gas adsorbiti dai campioni attraverso un processo di degasaggio condotto in condizioni di vuoto controllato e riscaldamento. Il sistema è costituito da due elementi principali. Il primo è una pompa in grado di generare un vuoto stabile fino a circa 5 mbar mentre il secondo è una struttura riscaldante basata su resistenze elettriche. Il corpo principale dell'essiccatore è formato da due tubi concentrici. Quello esterno è ricoperto da resistenze elettriche disposte lungo la superficie che permettono il riscaldamento del campione. Questo viene inserito nel secondo tubo, interno ed

estraibile, che, per garantire una chiusura ermetica, è dotato di un tappo a vite con guarnizioni in gomma e di un rubinetto che consente di isolare l'ambiente interno o di collegarlo alla pompa a vuoto tramite un tubo di gomma. Il monitoraggio delle condizioni operative è garantito da delle termocoppie posizionate esternamente in grado di rilevare la temperatura del tubo esterno riscaldante. infine, un sistema elettronico permette di controllare le condizioni operative ovvero temperatura e durata del trattamento che possono essere inserite manualmente o tramite programmi predefiniti. Dopo aver inserito il campione nel tubo interno e sigillato il sistema, questo viene collocato nel secondo tubo riscaldante e sigillato. Durante il lavoro di tesi è stato eseguito un trattamento di essiccazione sui dischi di GDL; questi sono stati infatti riposti in una busta di alluminio e fatti essiccare all'interno dell'apparecchio per 12 ore a 120 °C. Successivamente sono stati immediatamente inseriti all'interno della glovebox in modo da non perdere gli effetti del trattamento.

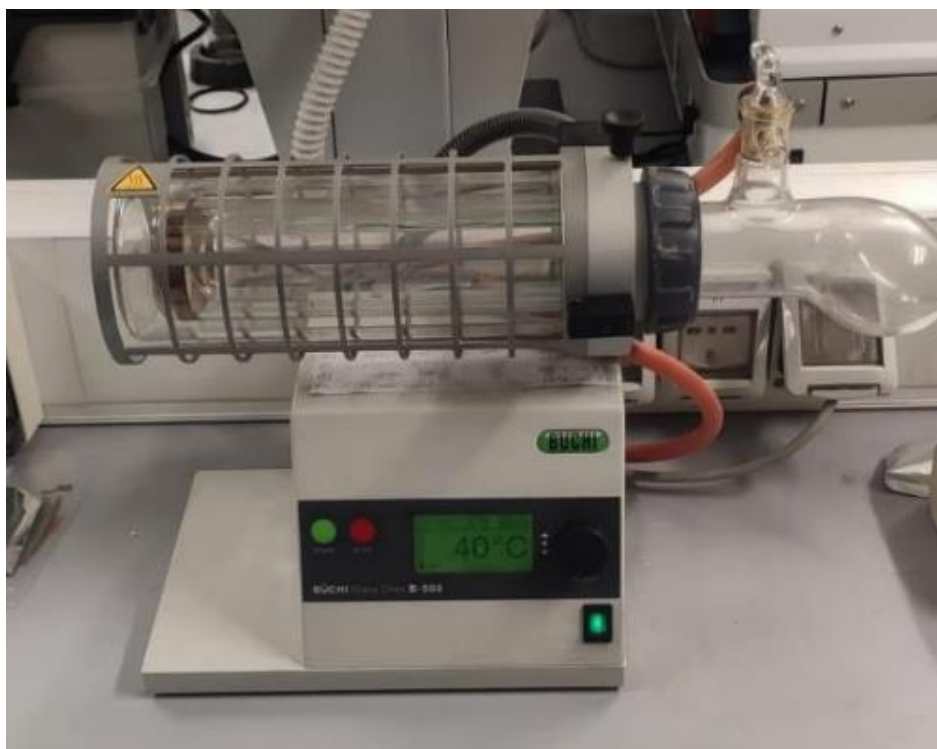


Figura 3.5. Essiccatore sotto vuoto Glass Oven B-585 della Buchi.

3.2.3. Camera climatica

La camera climatica è un sistema nel quale è possibile creare un ambiente ermeticamente chiuso e con temperatura variabile e controllata. Nel lavoro di tesi è stata utilizzata la camera climatica modello MKF56 della Binder (Fig. 3.6), in grado di operare da -40°C fino a 180°C, per eseguire test di impedenza sugli elettroliti gel polimerici che, operando in un intervallo di temperatura compreso tra 20°C e 60°C, hanno consentito di calcolare la conducibilità ionica del materiale. Il sistema è composto da riscaldatori e di un circuito refrigerante. Insieme consentono di regolare con precisione la temperatura interna. Il display situato sulla porta frontale permette di programmare cicli termici, come rampe di riscaldamento o di

raffreddamento e fasi di mantenimento della temperatura per un tempo prestabilito. La camera presenta inoltre dei fori posizionati sul lato e chiusi ermeticamente con tappi in silicone che permettono l'inserimento di apparecchiature necessarie per le analisi.



Figura 3.6. Camera climatica MKF56 della Binder.

3.2.4 Ciclatori e potenziostati

Il ciclatore è uno strumento fondamentale per lo studio delle prestazioni elettrochimiche delle celle, in quanto consente di applicare parametri controllati, come il potenziale o la densità di corrente, e di misurare simultaneamente la risposta della cella nel tempo. Il ciclatore utilizzato durante il lavoro di tesi è in grado di gestire fino a 16 celle elettrochimiche contemporaneamente ed è controllato tramite il software Arbin's MIT Pro. Questo software permette di definire accuratamente i programmi di ciclazione, impostando valori di potenziale e densità di corrente durante le fasi di carica, scarica e riposo. Inoltre, consente di configurare limiti di sicurezza per potenziale e tempo, che, se superati, provocano l'arresto automatico del test. I dati acquisiti durante i cicli vengono successivamente elaborati e visualizzati con software come Microsoft Excel per un'analisi dettagliata (Fig. 3.7.a).

Oltre al ciclatore, nel lavoro di tesi è stato impiegato anche il potenziostato. Questo strumento permette di analizzare la risposta elettrochimica delle celle sottoponendole a un potenziale o a una densità di corrente controllata. Il potenziostato è stato principalmente utilizzato per effettuare misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e di linear sweep voltammetry (LSV). Il modello di potenziostato utilizzato è il Biologic VSP3-e. L'uso combinato di ciclatore e potenziostato ha permesso di ottenere una caratterizzazione completa delle celle

elettrochimiche, fornendo dati essenziali sulle loro prestazioni durante cicli di carica-scarica e sulle loro proprietà elettrochimiche tramite tecniche avanzate di misura (Fig. 3.7.b).

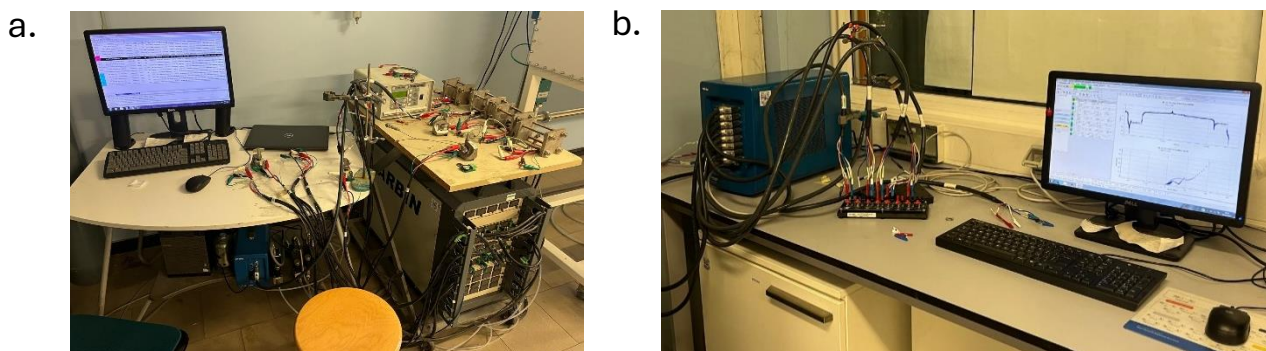


Figura 3.7. a. Ciclatore con software Arbin's MIT Pro. **b.** Potenziostato Biologic VSP3-e.

3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una prova sperimentale in grado di verificare la stabilità termica di un materiale. Il suo principio di funzionamento è basato sulla variazione di peso di un campione durante il riscaldamento. Lo strumento si compone di molteplici elementi: una bilancia ad alta sensibilità che permette di rilevare variazioni di peso fino a 10^{-7} g con una capacità massima di circa 100 mg, un forno refrattario dotato di termocouple che può raggiungere temperature fino a 1500°C con velocità di riscaldamento variabili da pochi gradi a $200^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e un sistema di gas di spurgo. L'atmosfera, in funzione della modalità con la quale si vuole svolgere l'analisi, può essere inerte o ossidante. Il gas di spurgo è inerte e ha la funzione di proteggere le apparecchiature elettroniche dai composti volatili generati dalla decomposizione del materiale in analisi. Infine, i dati vengono acquisiti e visualizzati tramite un software integrato. Questo test si svolge posizionando il campione sopra la bilancia in un crogiolo, tipicamente in allumina, acciaio o platino, all'interno nella fornace. Tramite il software di controllo si imposta una rampa di temperatura e le temperature di inizio e fine prova. Tipicamente per i gel polimerici questi valori sono rispettivamente $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ o $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 20°C e 800°C . Il sistema monitora la perdita di peso del campione generando le relative curve in funzione della temperatura. Viene inoltre calcolata la curva derivata (DTG), utile per identificare con precisione la temperatura di massima velocità di degradazione e il numero di step distinti nel processo. Inoltre, questa tecnica può essere utilizzata per valutare la stabilità termica e all'ossidazione, la presenza di umidità o composti volatili, la vita utile di un materiale in condizioni termiche specifiche e la cinetica di decomposizione. Nel lavoro di tesi, la TGA è stata condotta utilizzando un Netzsch TG 209 F3 Tarsus (Fig.3.8), impiegando crogioli in Al_2O_3 da 85 μl e atmosfera controllata di azoto (N_2).

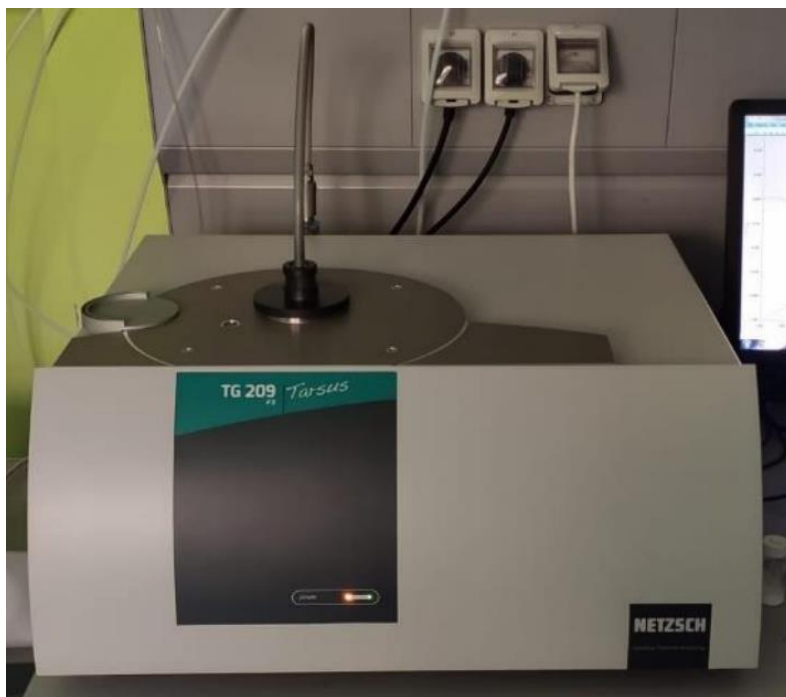


Figura 3.8. TGA Netzsch TG 209 F3.

3.2.6 ATR-FTIR

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica analitica che, essendo in grado di ottenere lo spettro infrarosso di assorbimento o riflessione di campioni solidi, liquidi o gassosi, permette di fare un'analisi della struttura chimica di un materiale. Questo avviene poiché lo strumento genera un fascio di fotoni nella regione del medio infrarosso che vengono assorbiti selettivamente dal campione. In particolare, verranno assorbite le radiazioni con energie corrispondenti ai modi vibrazionali delle molecole e quindi dei loro gruppi funzionali. In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la tecnica ATR (Attenuated Total Reflection) integrata alla FTIR (Fig. 3.9). L'ATR-FTIR è una variante della spettroscopia infrarossa che offre maggiore versatilità in quanto è in grado di analizzare in maniera diretta campioni solidi, liquidi o semisolidi, senza richiedere preparazioni complesse ed è basata sull'attenuazione che subisce la radiazione incidente quando si riflette sul campione.



Figura 3.9. Spettrometro FTIR Nicolet iS5 FT-IR della Thermo Fischer.

3.2.7 Fotoreometro

Il fotoreometro è uno strumento che consente di studiare il comportamento reologico dei campioni in condizioni controllate e fornire dati precisi sui cambiamenti strutturali indotti dalla luce. Questo è possibile grazie all'applicazione di un momento torcente, che permette allo strumento di analizzare la viscosità di una soluzione e le sue variazioni durante l'irraggiamento con luce visibile o radiazioni UV. Nel lavoro di tesi è stato utilizzato un reometro Modular Compact della Anton PAAR, (Fig. 3.10) associato a una lampada UV equipaggiata con un sistema di fibre ottiche in quarzo per dirigere la radiazione verso il campione. Il campione, costituito da poche gocce di soluzione (nell'ordine di qualche microlitro), viene depositato su un piatto inferiore in quarzo. Il piatto superiore, in acciaio e collegato al rotore, viene poi abbassato fino a raggiungere lo spessore desiderato tra i due piatti, definito dall'operatore (pari a 0.3 mm nelle analisi di tesi). La fibra ottica, inserita dal basso, permette di irradiare il campione attraverso il disco di quarzo, mentre il momento torcente viene applicato al campione tramite il piatto superiore. La risposta del campione al momento torcente viene registrata dal fotoreometro, consentendo di calcolare il modulo e altri parametri reologici. Il sistema permette di eseguire diverse tipologie di analisi, a seconda delle sollecitazioni applicate e dei parametri che si intendono misurare, offrendo così una valutazione completa delle proprietà viscoelastiche del campione sotto irraggiamento.



Figura 3.10. Fotoreometro della Anton PAAR.

3.2.8 Dinamometro

Il dinamometro è uno strumento che consente la valutazione delle proprietà meccaniche dei campioni di gel reticolato. Durante il lavoro di tesi il modello utilizzato è stato il MTS QTest™/10 Elite fornito da MTS Systems Corporation, gestito attraverso la piattaforma software TestWorks 4. Lo strumento è costituito da una struttura di supporto su cui sono montate due traverse: una fissa nella parte inferiore e una mobile in quella superiore, il cui spostamento è controllato elettronicamente. La cella di carico integrata registra in tempo reale la forza esercitata dal campione in risposta alla compressione applicata dalla traversa mobile. (Fig. 3.11) Il software consente di personalizzare le condizioni di test, impostando parametri come la velocità di avanzamento e la frequenza di acquisizione dei dati. Prima di ogni prova, il sistema richiede l'inserimento delle dimensioni e della geometria del campione, permettendo così di seguire in diretta l'evoluzione della risposta meccanica nel corso della compressione. Dai dati forniti dallo strumento è successivamente possibile valutare il modulo a compressione dei gel in esame.



Figura 3.11. Dinamometro MTS QTestTM/10 Elite MTS Systems Corporation.

3.2.9 Microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FESEM)

Il microscopio elettronico a scansione a emissione di campo è uno strumento che permette l'osservazione della morfologia superficiale di materiali solidi tramite l'acquisizione di immagini in alta risoluzione.

Nel lavoro di tesi è stato utilizzato un FESEM modello MERLIN della ZEISS riportato in Fig. 3.12. Il suo principio di funzionamento si basa sull'emissione elettronica che un materiale produce se colpito da un fascio focalizzato di elettroni incidente prodotto tramite una sorgente a emissione di campo (FEG, *Field Emission Gun*). Oltre alla sorgente lo strumento è dotato di: un sistema di lenti e deflettori che controllano e focalizzano il fascio mediante lenti elettromagnetiche ad alta precisione e stigmatizzatori per la correzione delle aberrazioni, un sistema di vuoto ultra-alto (UHV) essenziale per la stabilità del fascio, una camera di interazione che ospita il campione sotto analisi e un detector per l'intercettazione degli elettroni emessi dal campione.

Le analisi sono state effettuate sui dischi di GDL in diverse condizioni, ovvero prima e dopo la prova di full discharge e in seguito alla scarica e ricarica completa, al fine di valutare lo stato superficiale del materiale che può essere alterato dalla formazione di prodotti come il perossido di litio.



Figura 3.12. Microscopio elettronico a scansione a emissione di campo modello MERLIN della ZEISS.

3.3 Caratterizzazioni chimico-fisiche

3.3.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica che monitora la variazione del peso di un campione soggetto a riscaldamento in un ambiente controllato e serve a valutare la stabilità termica e le modalità di degradazione del materiale analizzato. È possibile effettuare la prova utilizzando una rampa di temperatura o mantenendola fissa nel tempo. Anche l'ambiente nel quale il test viene svolto è molto importante in quanto potrebbe alterare il modo in cui il campione degrada, e questo può essere inerte o reattivo. Nel caso si voglia un'atmosfera inerte si usano tipicamente gas quali azoto (N_2) o argon (Ar) mentre nel caso si scelga un'atmosfera reattiva questa può essere riducente o ossidante: nel primo caso si utilizza solitamente idrogeno molecolare (H_2) mentre nel secondo ossigeno (O_2).

Dopo aver tarato lo strumento il campione si inserisce al suo interno e tramite un software si imposta la rampa termica. Si può così passare all'avviamento della prova che avrà un tempo determinato dalla rampa di termica utilizzata. L'analisi fornisce oltre alla curva relativa alla variazione percentuale di peso nel tempo anche la sua derivata detta DTGA che permettere di mettere in evidenza attraverso dei picchi le temperature alla quale la velocità della diminuzione del peso è massima. Poiché non è possibile valutare la chimica dei prodotti volatili formati durante la prova questa può essere accoppiata ad altre tecniche come la gascromatografia (GC), la spettroscopia FTIR o la spettroscopia di massa (MS). Dall'analisi termogravimetrica si è quindi in grado di conoscere importanti parametri che riguardano la stabilità termica del

materiale analizzato come la temperatura alla quale ha inizio la degradazione, scelta come la temperatura alla quale si ha una diminuzione di peso del 2 % rispetto a quello iniziale, la temperatura di massima velocità di degradazione, il numero e la temperatura relativa agli step di degradazione e la quantità di residuo a fine prova. Questo test è essenziale nello studio di materiali per batterie Li-O₂ in quanto nel caso avvengano aumenti di temperatura non controllati nella cella, dati ad esempio da cortocircuiti, si potrebbe incorrere a eventi pericolosi e sviluppo di fiamme.

Nel lavoro di tesi la TGA è stata effettuata oltre che sui tre GPE reticolati oggetto di studio, anche sul DMSO e sul liquido ionico composto da 1.2mol kg⁻¹ LiTFSI in PYR₁₄TFSI. Si è utilizzato un crogiolo in Al₂O₃ da 85 µl e i test sono stati condotti in atmosfera controllata di azoto (N₂).

3.3.2 ATR-FTIR

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica impiegata per identificare sostanze chimiche e determinare la struttura molecolare, sfruttando l'interazione tra luce infrarossa (4000–400 cm⁻¹) e legami covalenti. Come anticipato nel paragrafo 3.2.6, solo le energie corrispondenti ai modi vibrazionali di una certa molecola verranno assorbite; di conseguenza l'analisi riuscirà a mettere in evidenza i gruppi funzionali che caratterizzano la sostanza in esame.

Le vibrazioni molecolari si distinguono in due categorie principali: *stretching*, relativo alla dilatazione e compressione dei legami, e *bending*, relativo alla variazione dell'angolo tra i legami. Una molecola con n atomi possiede un numero finito di modi vibrazionali, calcolato come 3N–5 per quelle lineari e 3N–6 per molecole non lineari. Ogni modo vibrazionale rappresenta un possibile schema di movimento collettivo degli atomi, ma solo una frazione di essi è attiva nel dominio IR, e quindi capace di produrre un segnale misurabile. [90] La frequenza alla quale un legame vibra dipende da due parametri: la rigidità del legame (costante di forza, *k*) e la massa ridotta dei due atomi coinvolti, *μ*, definita come:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Sostituendo questo valore nell'equazione dell'oscillatore armonico, è possibile stimare la posizione della banda IR corrispondente:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{\lambda}$$

dove $\tilde{\nu}$ è il numero d'onda espresso in cm⁻¹, *c* è la velocità della luce nel vuoto e λ è la lunghezza d'onda. Da questa relazione si comprende perché legami leggeri mostrano assorbimenti ad alta frequenza, mentre legami pesanti assorbono a frequenze più basse. [91]

Uno spettrometro IR è composto da una sorgente di raggi IR, un monocromatore (strumento in grado di dividere le diverse componenti della radiazione), rilevatori e un'unità di elaborazione. La sorgente emette raggi di intensità *I*₀ ma dopo l'assorbimento da parte del campione questa diminuisce fino a un valore *I*. Lo strumento misura un valore di trasmittanza *T* equivalente a:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La grandezza riportata sugli spettri è detta assorbanza A e si misura come:

$$A = -\log(T)$$

Questo parametro è lineare con la concentrazione secondo la legge di Beer-Lambert per campioni omogenei. [92]

La spettroscopia FTIR (Fourier transform infrared) differisce dalla classica IR in quanto non presenta un monocromatore ma un interferometro di Michelson, strumento che permette la separazione della radiazione sorgente in due componenti di cui una è diretta verso uno specchio fisso mentre l'altra verso uno mobile. La loro ricongiunzione, successiva alla riflessione sui due specchi, produce un segnale di interferenza che può essere rappresentato uno spettro interpretabile grazie all'utilizzo della trasformata di Fourier. Questo strumento matematico permette infatti di passare dal dominio del tempo a quello del numero d'onda ed è definito come:

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-2\pi i \tilde{\nu} x} dx$$

dove $S(\tilde{\nu})$ è lo spettro nel dominio del numero d'onda, $I(x)$ è l'intensità del segnale in funzione dello spostamento x e $e^{-2\pi i \tilde{\nu} x}$ è il kernel della trasformata di Fourier. [90]

In questo lavoro di tesi, è stata impiegata la tecnica ATR (Attenuated Total Reflection) integrata alla FTIR. In questa modalità il campione viene posto al di sopra di un cristallo ad alto indice di rifrazione, come diamante, seleniuro di zinco o germanio. Ciò è necessario in quanto l'angolo di incidenza deve essere superiore all'angolo critico per garantire che fascio di luce venga riflesso. Lo strumento invia il fascio infrarosso al campione: questo attraversa il cristallo e si riflette sulla superficie a contatto con il materiale in analisi generando una radiazione detta onda evanescente che penetra pochi micron nel campione (Fig. 3.13). Di conseguenza il detector capterà una radiazione attenuata a causa della formazione dell'onda evanescente la cui profondità di penetrazione è data dalla seguente relazione:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

nel quale λ è la lunghezza d'onda della radiazione, n_1 è l'indice di rifrazione del cristallo ATR, n_2 è l'indice di rifrazione del campione e θ è l'angolo di incidenza. Da tale formula si evince che maggiore è l'angolo di incidenza e minore sarà la profondità di penetrazione, che tipicamente varia tra 0.5 e 5 μm . [92]

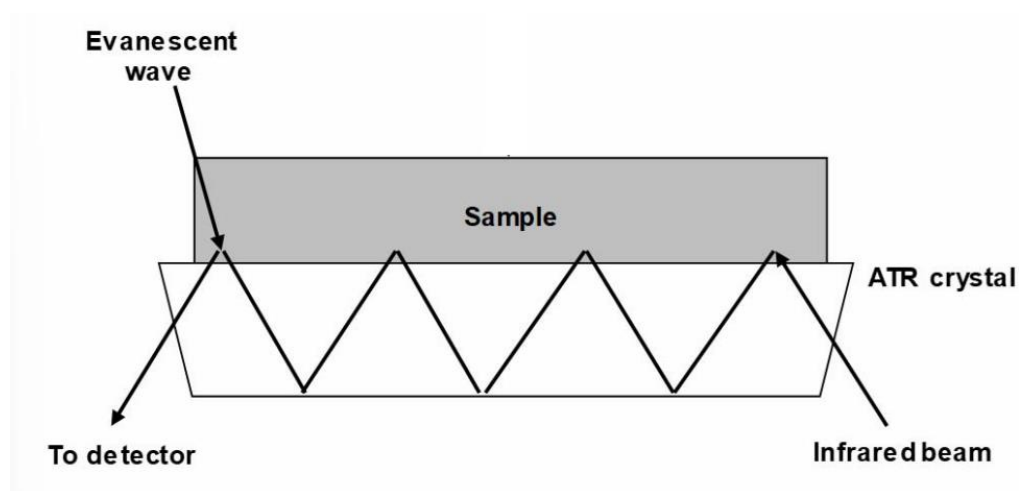


Figura 3.13. Schema del funzionamento di uno spettrometro ATR-FTIR. [93]

Il test è stato effettuato sui campioni liquidi dei tre GPE con diverse concentrazioni di DMSO (0%, 25% e 50%) sottoposti a irraggiamento UV al fine di valutare la variazione dell'intensità dei picchi relativi ai doppi legami C=C del PEGDA durante la reticolazione. Questi, infatti, tenderanno infatti a diminuire indicando che la reticolazione sta avvenendo.

3.3.3 Fotoreologia

Le prove fotoreologiche sono state effettuate con un reometro rotazionale con una configurazione a piatti paralleli con il piatto basale in quarzo. Questa tipologia di reometro è tra le più usate in quanto permette di utilizzare un ampio range di shear rate (10^{-6} - 10^3 Hz). La distanza tra i due piatti è di 0.3 mm. Le misure sono state svolte nella regione viscoelastica lineare del materiale (LVR) ovvero quella nel quale le caratteristiche reologiche sono indipendenti dall'entità della deformazione. Questa è valutata tramite uno strain sweep test che è una prova nella quale il materiale viene sottoposto ad un aumento dell'ampiezza della deformazione mentre la sua frequenza è costante. Si sono quindi svolti i frequency sweep test con un'ampiezza di deformazione dell'1% e ad una frequenza di shear costante pari a 10 Hz. Questa prova prevede l'applicazione di oscillazioni di piccola ampiezza e ciò che viene registrato è il momento torcente dal quale si possono valutare due grandezze che descrivono le proprietà reologiche del campione ovvero lo storage modulus (G') e il loss modulus (G''). Queste sono le due componenti del modulo complesso G^* che rappresenta la costante di proporzionalità tra la deformazione (γ) e lo sforzo applicato (σ) come riportato nella seguente formula:

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma}$$

In particolare, G' costituisce la sua parte reale e fornisce indicazioni sulla componente elastica del modulo e quindi dell'energia che il materiale immagazzina durante la deformazione. G''

invece rappresenta la parte viscosa del modulo complesso e misura l'energia dissipata dal materiale per attrito viscoso. Tali grandezze sono legate dall'equazione:

$$G^* = G' + iG''$$

È possibile ricavare questi moduli applicando al sistema una deformazione γ sinusoidale con una frequenza ω e ampiezza γ_0 descritta dalla formula:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

La risposta del sistema a tale deformazione è uno sforzo sinusoidale σ di ampiezza σ_0 sfasato rispetto alla precedente di un angolo δ .

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

Il valore della tangente dello sfasamento è un'indicazione del comportamento predominante nel materiale e quindi se il maggior contributo sia dato dal modulo conservativo o dal modulo dissipativo. [94]

La prova è stata condotta in fase di reticolazione: una lampada UV è stata accesa dopo 30 s dall'inizio della prova permettendo l'irraggiamento del campione. La progressiva reticolazione del gel si traduce nella prova in un aumento del modulo conservativo che, a reticolazione completata, si stabilizza raggiungendo un plateau.

3.3.4 Prove meccaniche

Le prove meccaniche sono state svolte per mezzo di un dinamometro, che, sottoponendo le membrane analizzate a uno sforzo di compressione, ha permesso di valutarne il modulo a compressione.

Nel lavoro di tesi è stata utilizzata una cella di carico da 10 N, una velocità di movimento della traversa mobile di 1 mm min^{-1} e una frequenza di acquisizione dei dati di 20 Hz. I campioni sono stati prodotti all'interno di uno stampo in silicone e avevano forma cilindrica con diametro medio pari a 10 mm e altezza media pari a 6.5 mm. Un software esterno acquisisce i dati monitorando in tempo reale la forza registrata rispetto all'estensione del provino. Le curve sono caratterizzate da un aumento iniziale della forza e un successivo crollo repentino che corrisponde alla rottura del campione e quindi alla fine della prova. È possibile estrapolare il modulo a compressione valutando la pendenza del tratto lineare elastico della curva sforzo deformazione ottenuta.

3.3.5 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica analitica non distruttiva che si basa sulla capacità dei cristalli di diffrangere i raggi X in un modo caratteristico che permette di studiare con precisione la struttura delle fasi cristalline e quindi individuare il tipo di fase cristallina, il grado di cristallinità, i parametri reticolari e la taglia media dei grani cristallini.

I raggi X sono onde elettromagnetiche ad alta energia con una lunghezza d'onda compresa tra 10^{-3} e 10^1 nm, quindi paragonabile alle distanze interatomiche dei reticoli cristallini. Queste vengono tipicamente generate mediante l'uso di tubi catodici sigillati contenenti un catodo metallico e un filamento in tungsteno in vuoto che produce elettroni in seguito a un riscaldamento. Applicando una differenza di potenziale (10-60 kV), questi sono accelerati e diretti verso il materiale in analisi, sul quale impattano producendo principalmente due effetti: il primo è la decelerazione degli elettroni, data dalla loro interazione con i nuclei atomici del campione, che provoca l'emissione di fotoni di energia variabile, che costituiscono la radiazione di frenamento detta anche Bremsstrahlung. Il secondo invece è la ionizzazione degli atomi colpiti che causa l'espulsione degli elettroni dai loro gusci più interni e la creazione di una lacuna. In questo modo viene a crearsi una situazione di instabilità che porta un elettrone esterno a compiere un salto energetico colmando tali lacune. La differenza tra le energie dell'elettrone scalzato dal guscio interno e quello in arrivo viene emessa sotto forma di fotoni, che avranno un'energia dipendente dalla posizione iniziale e finale del guscio elettronico e dal materiale analizzato. [95] Successivamente i raggi riemessi sono raccolti da un detector e lo spettro che ne risulta è caratterizzato dalla sovrapposizione dei due effetti e sarà pertanto composto da uno spettro continuo e radiazioni caratteristiche come mostrato in Fig. 3.14.

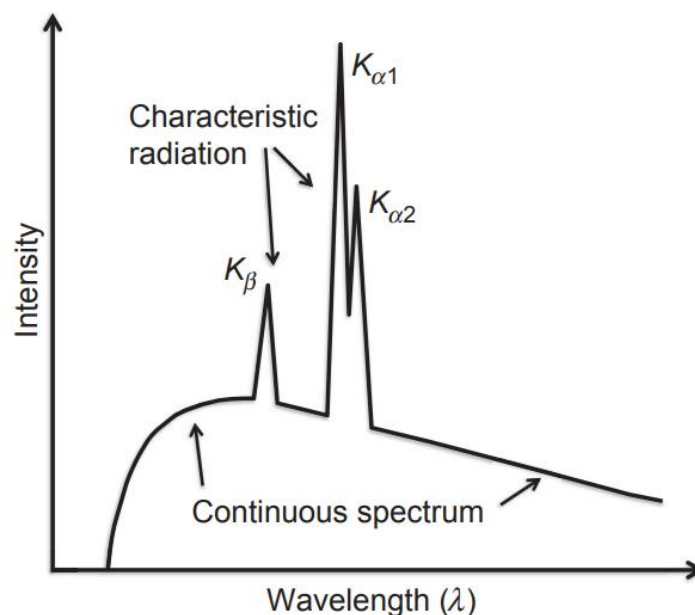


Figura 3.14. Grafico semplificato che rappresenta la sovrapposizione di uno spettro caratteristico e uno continuo tipico della risposta dei materiali in seguito a un'interazione con i raggi X. [95]

Grazie ad appositi filtri o monocromatori viene mantenuta solo radiazione caratteristica di maggiore intensità, rimuovendo la radiazione di frenamento continua, in modo da rendere lo spettro maggiormente leggibile.

In particolare, quando i raggi X impattano il materiale in analisi possono andare in contro a vari effetti quali fenomeni di riflessione, assorbimento, trasmissione, e scattering. Quest'ultimo è

un fenomeno di diffusione elastica, detta anche diffusione di Rayleigh, che avviene tra i fotoni e gli elettroni che circondano i nuclei atomici e genera una radiazione che mantiene la fase di quella incidente. Idealmente i fotoni incidenti possono colpire tutti gli atomi del volume irradiato e venire dispersi in tutte le direzioni. Tuttavia, poiché le strutture cristalline sono di natura periodica, la radiazione diffusa fa sì che si ottenga un'interferenza costruttiva o distruttiva. Quest'ultima non viene rilevata dal detector mentre la prima sì in quanto soddisfa la legge di Bragg, riportata in seguito:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

Dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda del fascio incidente in nm, d_{hkl} è la spaziatura reticolare e θ è l'angolo generato tra il piano cristallino e la radiazione incidente. [95] Questa configurazione è visibile in Fig. 3.15.

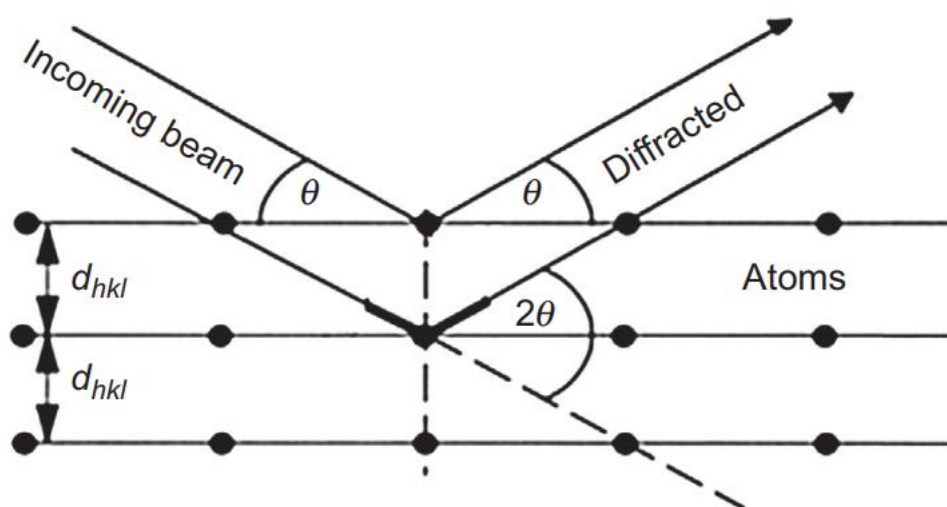


Figura 3.15. Condizione geometrica necessaria per ottenere interferenza costruttiva. [96]

Nel contesto del presente lavoro di tesi, l'analisi XRD è stata utilizzata per studiare la formazione di fasi cristalline a base di litio sulla superficie del catodo di celle elettrochimiche sottoposte a processi di scarica completa e di scarica/carica completa. In tal modo è possibile valutare eventuali modifiche strutturali indotte dalle prove effettuate sulla cella e caratterizzare le fasi responsabili delle variazioni del comportamento elettrochimico osservate.

3.3.6 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM)

La microscopia elettronica a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) è una tecnica analitica che, attraverso l'interazione di un fascio di elettroni focalizzato con la superficie del campione, permette la visualizzazione della topografia e morfologia di materiali solidi.

Il provino è posto in una camera nel quale si ha il vuoto in modo che gli elettroni non urtino le molecole di gas ionizzandolo. Questi sono generati da una sorgente mediante un campo elettrico e accelerati tramite l'applicazione di una tensione compresa tipicamente tra 0.1-30

kV. Il percorso degli elettroni è controllato da lenti e avvolgimenti magnetici, che cercano di collimarlo e indirizzarlo verso un punto preciso del campione. ottimizzati. Il fascio elettronico che arriva sul materiale ha un diametro di pochi nm ma poi, penetrando al suo interno, si allarga di qualche μm a causa di interazioni energetiche tra gli elettroni del fascio incidente e quelli contenuti negli atomi costituenti il campione che possono appartenere a orbitali esterni o interni. Il volume nel quale queste si svolgono è detto *pera d'interazione* e la sua estensione dipende dal materiale analizzato come mostrato in Fig. 3.16.

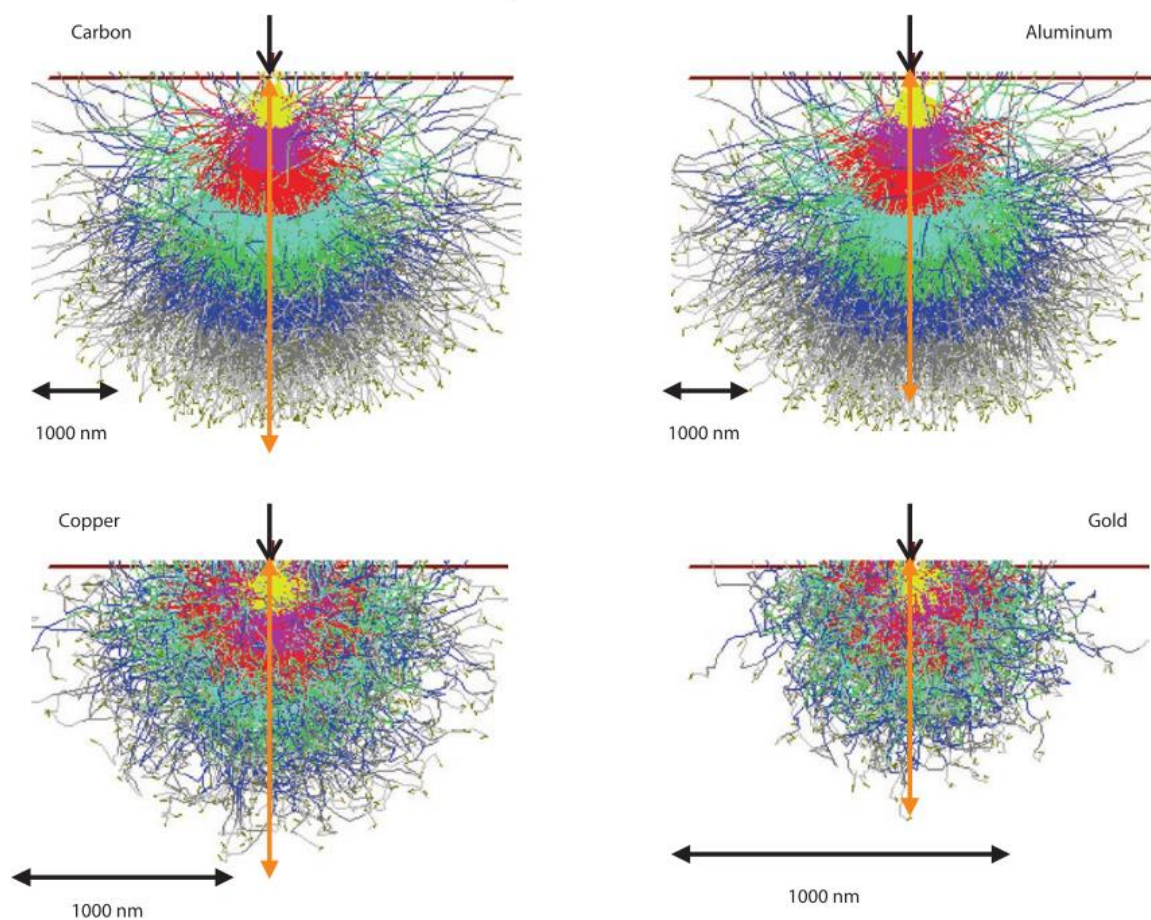


Figura 3.16. Rappresentazione tramite simulazione di montecarlo della pera d'interazione per diversi elementi. [97]

Quindi dopo l'arrivo della radiazione incidente, da questa zona possono fuoriuscire prodotti diversi:

- *Elettroni secondari (SE).* Questi sono elettroni a bassa energia che fuoriescono dagli strati più superficiali del materiale (qualche nm) e sono il risultato di un numero molto elevato di urti e cessioni di energia. Pertanto, hanno bassa energia (<50 eV) e hanno perso qualsiasi tipo di informazione relativa all'atomo da cui provengono. Sono intercettati da un rivelatore Everhart-Thorley che può essere movimentato per analizzare diverse aree del campione. Gli elettroni secondari permettono di analizzare la morfologia della superficie del materiale in analisi.

- *Elettroni di backscattering (BSE)*. Queste particelle, subendo poche interazioni, sono emesse dal materiale con energia medio-alta (>50 eV). Solo alcuni riescono a fuoriuscire dal materiale, gli altri vengono riassorbiti. Sono visibili fino a $1\text{ }\mu\text{m}$ di profondità, e vengono rilevati da un detector apposito. Poiché la loro emissione dipende dal numero atomico dell'elemento in esame, i BSE sono in grado di determinare gli elementi chimici del materiale.
- *Elettroni Auger (AE)*. Questi sono elettroni che, grazie alla cessione di energia da un altro elettrone, riescono a fuoriuscire dal materiale. Tale energia caratteristica, tuttavia, viene persa nel momento in cui effettuano un altro urto nel tentativo di uscire dal materiale, diventando SE o BSE. Sono quindi rilevabili solo quelli che fuoriescono senza altre interazioni
- *Raggi X*. Quando un elettrone di core viene scalzato dalla sua posizione lascia una lacuna che viene riempita immediatamente dall'elettrone di un orbitale più esterno, che nel processo libera una quantità di energia pari al salto tra i due livelli energetici ed emette un fotone X.

Nella microscopia elettronica a scansione il fascio elettronico destinato a colpire il campione è prodotto dal riscaldamento di un filamento in tungsteno o di una punta in esaboruro di lantanio (LaB_6) in forma di cristallo.

Nel lavoro di tesi è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope), ovvero una variante del SEM in grado di offrire risoluzioni molto elevate e immagini di alta qualità poiché è in grado di generare un fascio elettronico più focalizzato e stabile. In questo caso si possono avere due diversi tipi di sorgente. La prima è quella a emissione di campo a freddo che per emettere elettroni sfrutta l'effetto tunnel quantistico. A una punta metallica, tipicamente in tungsteno, viene applicato un intenso campo elettrico (dell'ordine dei 10^9 V m^{-1}) permette agli elettroni della punta di oltrepassare la barriera di potenziale e raggiungere il campione. La seconda prevede l'emissione di campo tramite l'aiuto di un modesto riscaldamento (effetto Schottky).

Il FESEM è stato utilizzato per caratterizzare catodi in carbonio poroso (GDL) in diverse fasi operative: le analisi sono state condotte sul GDL puro, immediatamente dopo la completa scarica e infine dopo il ciclo completo di scarica e ricarica.

3.4 Caratterizzazioni elettrochimiche

3.4.1 Assemblaggio celle

Durante il lavoro di tesi sono stati utilizzati due modelli di celle da test EL-CELL, specificamente i modelli ECC-Std e ECC-Air, progettati per diverse applicazioni elettrochimiche e caratterizzazioni. La cella EL-CELL ECC-Std è stata impiegata principalmente per la caratterizzazione di celle con due elettrodi, come litio metallico, acciaio inox e diversi tipi di catodi. Questo modello è composto da una base in acciaio inossidabile, un inserto cilindrico in polietereeterechetone (PEEK) per ottenere un allineamento corretto e quindi la concentricità

dei componenti, un pistone in acciaio inox e una copertura anch'essa in acciaio inox. I materiali che costituiscono questi elementi fanno sì che non si verifichino fenomeni corrosivi o di instabilità elettrochimica. Il sistema presenta inoltre una guarnizione in polietilene (PE) che migliora la chiusura della cella e riduce il rischio di cortocircuiti, e una molla in oro che permette il passaggio di corrente elettrica e garantisce una pressione omogenea e costante sul campione durante i test. La cella EL-CELL ECC-Std è stata utilizzata per una serie di prove elettrochimiche, tra cui:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) per la misura della conducibilità ionica e della stabilità interfacciale.
- Linear Sweep Voltammetry (LSV).
- Lithium Plating and Stripping.

La cella EL-CELL ECC-Air è stata progettata specificamente per applicazioni che richiedono la presenza di un flusso di gas, come l'ossigeno. Pur mantenendo una struttura simile alla ECC-Std, presenta alcune modifiche necessarie a facilitare la diffusione di gas attraverso la cella. Una prima differenza dalla cella precedente riguarda il pistone in acciaio inox poiché in questo caso è cavo e dotato di una griglia sul fondo che consente il passaggio dei gas. La seconda differenza è la presenza di un sifone che regola il flusso di ossigeno dall'esterno all'interno della cella situato all'interno della molla in oro. Oltre all'inserito in PEEK si ha una seconda guarnizione che limita la dispersione di ossigeno e migliora la chiusura della cella. La parte superiore della ECC-Air presenta due fori dedicati al passaggio dei gas, permettendo di connettere facilmente il sistema a un tubo flussante ossigeno. Entrambi i modelli sono dotati di fori sulla base e sulla copertura per il collegamento degli elettrodi agli strumenti di misura tramite pin e consentono l'inserimento di componenti di un diametro massimo pari a 18 mm. L'assemblaggio delle celle avviene all'interno della glovebox, garantendo un ambiente privo di contaminanti come acqua e ossigeno. Per quanto riguarda le applicazioni specifiche, la ECC-Air è stata utilizzata in test che richiedono l'esposizione dei campioni a gas, come:

- *Full discharge.*
- *Full discharge-recharge.*
- Ciclazioni galvanostatiche.

Questa configurazione ha permesso un'analisi approfondita delle prestazioni elettrochimiche in condizioni controllate, fornendo dati essenziali per la caratterizzazione dei materiali testati. I componenti dei due tipi di EL-CELL e la loro disposizione sono illustrati in Fig. 3.17.

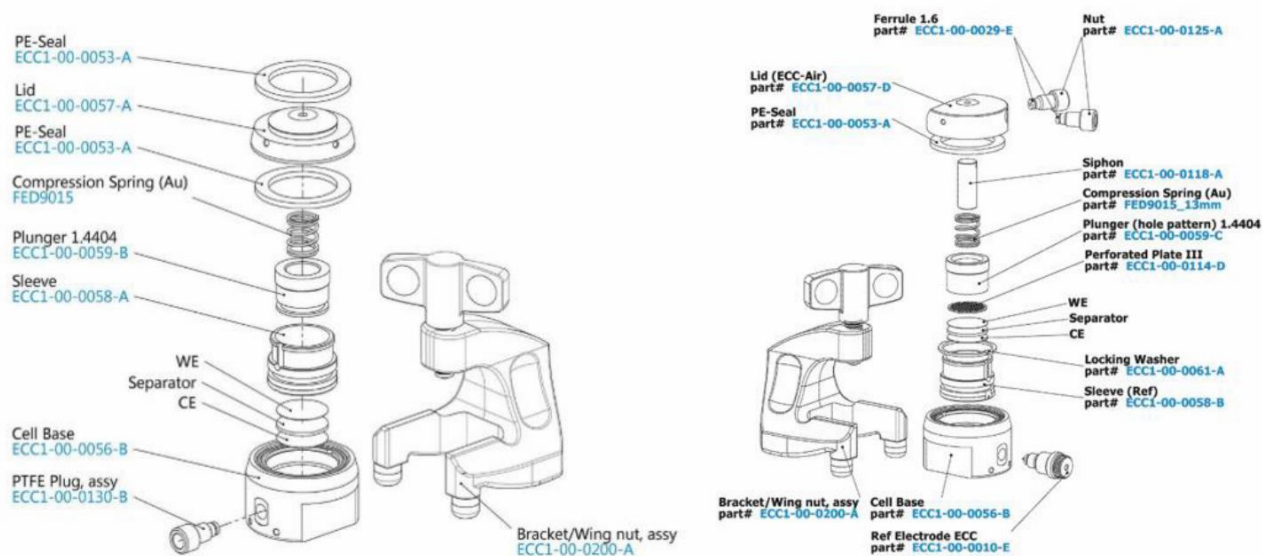


Figura 3.17. Schema rappresentativo dei componenti e del loro assemblaggio di una EL CELL-Std, a sinistra e di una EL CELL-Air a destra. [98]

3.4.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS): conducibilità ionica e stabilità interfacciale

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica analitica non distruttiva ampiamente utilizzata per studiare le proprietà elettrochimiche di materiali e dispositivi. Questa si basa sulla perturbazione di un sistema elettrochimico in stato stazionario o in equilibrio attraverso l'applicazione di un segnale sinusoidale di tensione o corrente a una certa frequenza che generalmente si mantiene bassa (attorno a 10 mV in caso dell'applicazione di una tensione sinusoidale). La risposta è sempre sinusoidale di corrente o tensione in base al sistema perturbativo applicato. In questo modo è possibile effettuare diversi studi come quelli di conducibilità, resistenza, capacità e la stabilità dei materiali. [99] Nel Lavoro di tesi la perturbazione applicata era una tensione sinusoidale (Fig. 3.18) e può essere descritta dall'equazione:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

dove:

- E_t è il potenziale applicato al tempo t ;
- E_0 è l'ampiezza del segnale;
- ω è la frequenza radiale del segnale applicato che si calcola come:

$$\omega = 2\pi f$$

- f è la frequenza del segnale.

La risposta del sistema è una corrente sinusoidale I_t (Fig. 3.18) di ampiezza I_0 sfasata di un angolo Φ rispetto al potenziale applicato:

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

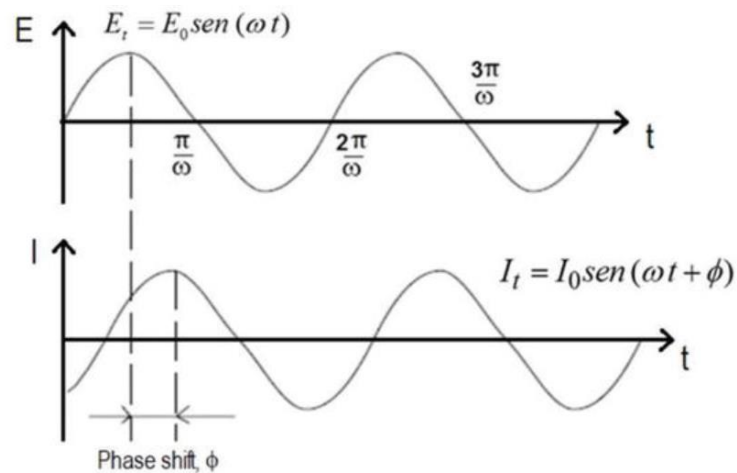


Figura 3.18. Tensione sinusoidale di input e corrente di output. [100]

L'impedenza complessa Z è definita come il rapporto tra potenziale e corrente:

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

L'impedenza è quindi caratterizzata da una componente reale $\text{Re}(Z)$ corrispondente a $Z_0(\cos\Phi)$ e una immaginaria $\text{Im}(Z)$ corrispondente a $Z_0(i\sin\Phi)$, nel quale Z_0 è il modulo dell'impedenza complessa e Φ è il ritardo di fase. (Fig. 3.19)

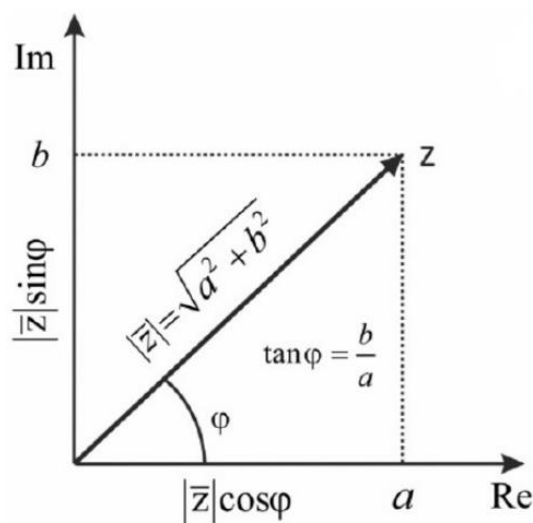


Figura 3.19. Rappresentazione dell'impedenza complessa. [99]

I risultati delle analisi EIS possono essere visualizzati attraverso diversi tipi di grafici rappresentati in Fig. 3.20:

1. *Plot di Bode*: rappresenta il modulo dell'impedenza $|Z|$ e l'angolo di fase Φ in funzione della frequenza. Questo tipo di grafico è utile per identificare le frequenze caratteristiche dei processi elettrochimici.
2. *Plot di Nyquist*: grafica la parte reale dell'impedenza sull'asse delle ascisse e la parte immaginaria sull'asse delle ordinate (con segno invertito). Ciò che si ottiene visivamente è un semicerchio nel quale ogni punto identifica un'impedenza specifica in funzione della frequenza che aumenta da destra verso sinistra.
3. *Plot di Lissajous*: evidenzia lo sfasamento tra segnale in entrata e in uscita mostrando sull'asse x il potenziale sinusoidale e sull'asse delle y la corrente di risposta.

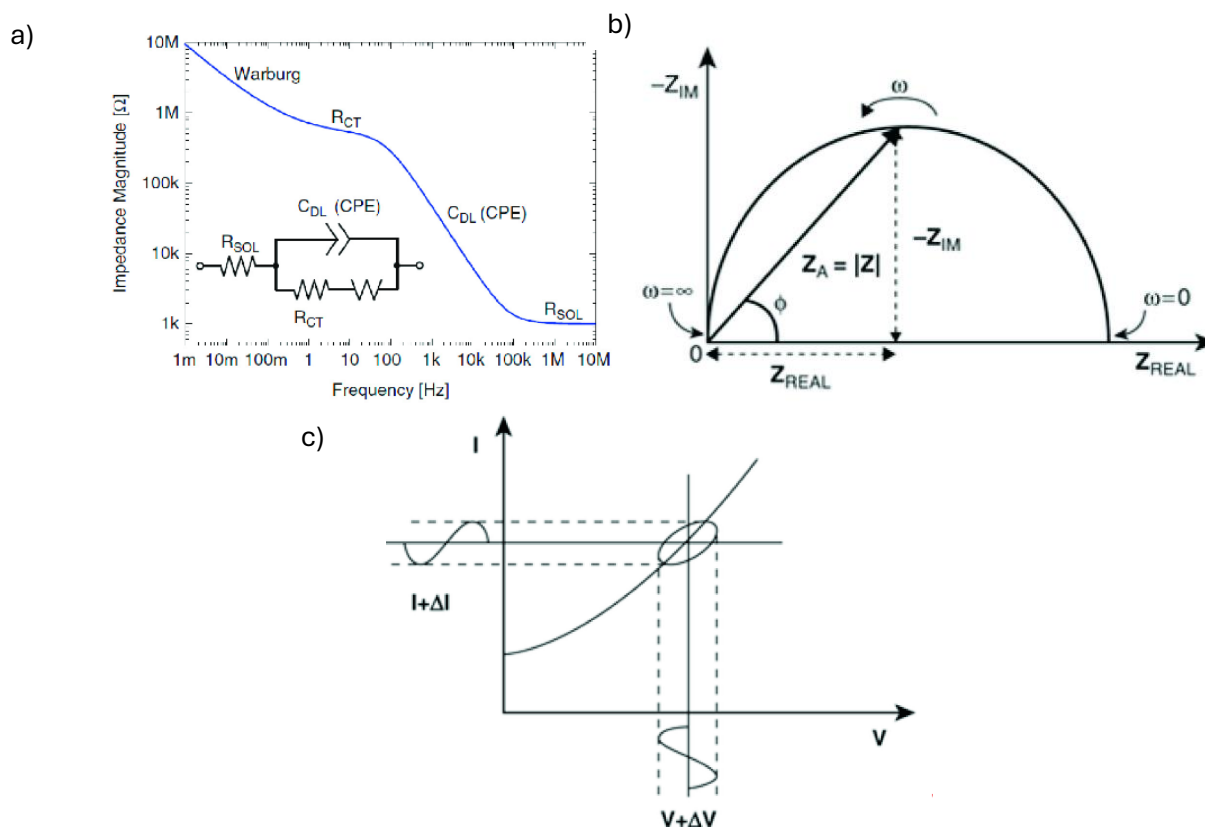


Figura 3.20. a) plot di Bode; b) plot di Nyquist; c) plot di Lissajous. [101]

Per interpretare i dati ottenuti dalla spettroscopia di impedenza elettrochimica, si utilizzano modelli di circuito equivalente. Questi sono tipicamente composti da resistenze (R), capacitori (C) e induttori (L), disposti in serie o in parallelo. Tra i più semplici e utilizzati vi è la cella di Randles (Fig. 3.21), che comprende:

- R_B : resistenza dell'elettrolita;

- C_{dl} : capacità del doppio strato che si forma all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Poiché l'elettrodo non è elettricamente neutro le cariche di segno opposto rispetto a quest'ultimo si posizionano all'interfaccia; in questo modo si genera un sistema in grado di simulare le caratteristiche di un condensatore;
- R_{ct} : resistenza al trasferimento di carica, generata dalla formazione del SEI.

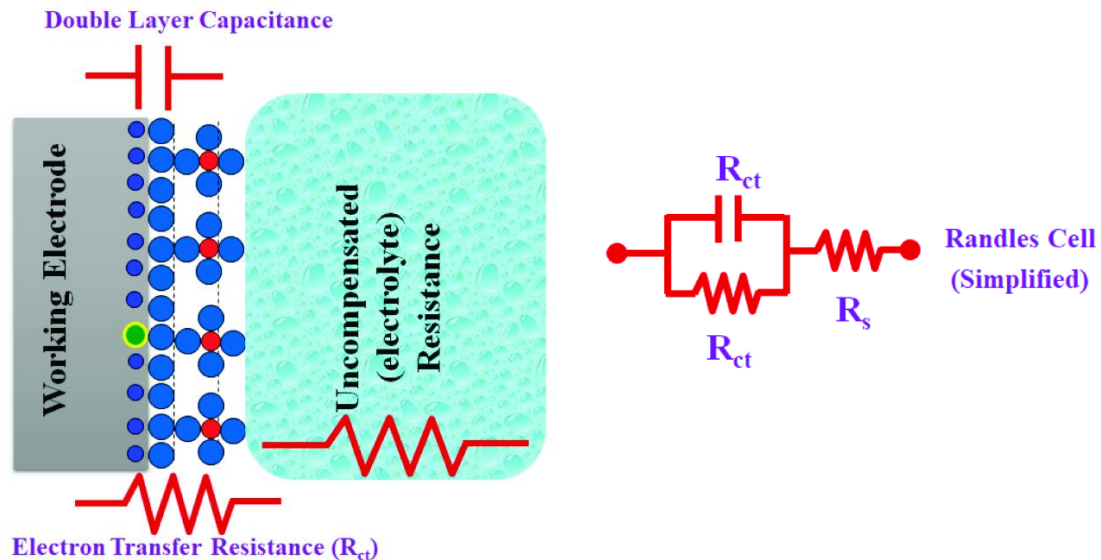


Figura 3.21. Visualizzazione grafica del modello di Randles. [101]

A causa dell'utilizzo di basse frequenze nel modello va preso in considerazione un contributo aggiuntivo ovvero la resistenza di Warburg. Questa permette di tenere conto dell'effetto diffusivo presente nel sistema ed è raffigurata nel diagramma di Nyquist con una retta posta successivamente al semicerchio che presenta una pendenza di 45° .

In questo lavoro di tesi la EIS è stata utilizzata per effettuare due caratterizzazioni: la conducibilità ionica e la stabilità interfacciale.

La prima consiste nell'esecuzione di una misura di impedenza a diverse temperature. Dopo aver posto la cella nella camera climatica, collegata al potenziostato e chiusa ermeticamente tramite i tappi in silicone si è impostata la rampa di temperatura. La prima misurazione è stata impostata a 20°C ; successivamente si passava a 60°C per poi scendere a step di 10°C , mantenuti per un'ora prima di effettuare la misurazione al fine da consentire un riscaldamento uniforme e completo del campione, nuovamente sino a 20°C . Le sei analisi EIS sono state condotte in un range di frequenza di compreso tra 1 Hz e 10^5 Hz con un'ampiezza di 0.01 V. Si è utilizzata per le prove una cella EL-CELL ECC-Std simmetrica con gli elettrodi in acciaio inox. Poiché questi sono inerti dal punto di vista elettrochimico si può assumere che i valori di conducibilità misurati dipendano esclusivamente da processi diffusivi. Al fine di calcolare la conducibilità σ è stato necessario estrapolare la resistenza di bulk R_B , ossia la resistenza dell'elettrolita rispetto alla diffusione ionica, dalle analisi EIS condotte a una temperatura

prestabilita. Le curve risultanti sono delle rette raffigurate in un plot di Nyquist (Fig. 3.22) e la R_B equivale al punto di intersezione tra tale retta e l'asse delle ascisse.

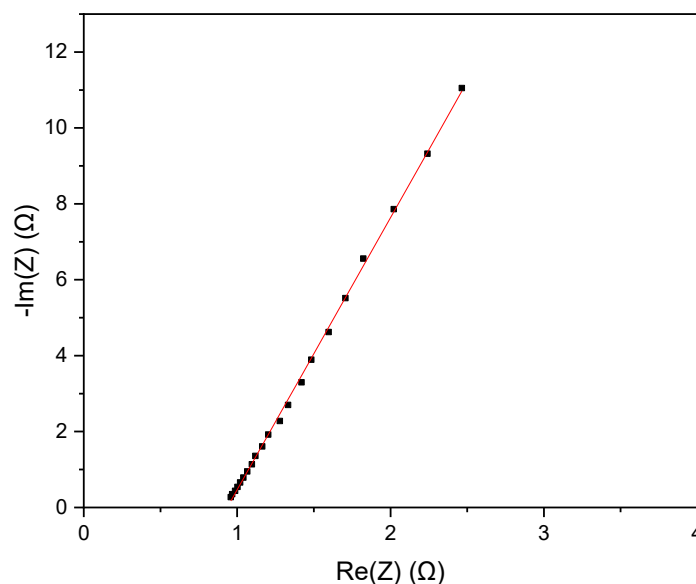


Figura 3.22. Plot di Nyquist ricavato dalle analisi di conducibilità per il GPE50 a 20°C.

Successivamente, conoscendo l'area A del gel data dal diametro dello strumento utilizzato per tagliare la membrana in forma discoidale e misurando con uno spessimetro di sensibilità pari 0.1 μm lo spessore s dei gel alla fine della prova, si è potuta calcolare la conducibilità dei gel tramite la formula:

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

I valori di conducibilità ottenuti per le diverse composizione sono le medie statistiche di tre differenti test con relativi errori standard al fine di assicurare la replicabilità delle misure eseguite.

Per quanto riguarda la valutazione della stabilità interfacciale è stata utilizzata una cella EL-CELL ECC-Std simmetrica con entrambi gli elettrodi in litio metallico. Si tratta di una misura EIS effettuata nuovamente tramite il potenziostato e ripetuta giornalmente per un mese al fine di osservare come varia la stabilità delle membrane nel tempo e di conseguenza i parametri di resistenza di bulk R_B e di resistenza al trasferimento di carica R_{ct} . Queste alterazioni sono conseguenze delle reazioni che avvengono nella cella tra cui la formazione del SEI. Dopo aver acquisito tutte le misurazioni si è proceduto al fitting dei dati sperimentali attraverso il software ZView che, utilizzando un modello equivalente simile a quello precedentemente descritto, ha permesso di ricavare i valori di R_B e R_{ct} in modo accurato.

3.4.3 Linear sweep voltammetry (LSV)

La voltammetria a scansione lineare (LSV) è una prova in grado di determinare la finestra di potenziale che garantisce la stabilità dell'elettrolita analizzato. Viene utilizzata in questo caso una cella CELL ECC-Std costituita da un primo elettrodo in litio metallico e un secondo in acciaio inox. Questo test si esegue applicando con un potenziostato un potenziale che aumenta in maniera lineare nel tempo e registrando la corrente di risposta a tale stimolo prodotta dalla cella. Se l'elettrolita è stabile all'interno del range di potenziale testato tale corrente rimane prossima allo zero. Al contrario questa aumenta in modo notevole nel caso avvengano reazioni di ossidazione o riduzione che coinvolgono gli elementi presenti nella cella, ovvero gli elettrodi o l'elettrolita. Per le analisi si è utilizzato un potenziale compreso tra 2V e 5V, ossia l'intervallo tipico in cui operano batterie litio-aria, che è stato incrementato con una velocità di scansione pari a 0.005 V s^{-1} . La sensibilità della misura corrisponde invece a 0.001 A V^{-1} . L'elettrolita è considerato stabile finché la densità di corrente registrata rimane inferiore di un valore prestabilito che tipicamente vale $10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

3.4.4 Lithium plating and stripping

La prova di plating e stripping del litio è una tecnica in grado di valutare la stabilità di una membrana elettrolitica a contatto con litio metallico e studiare il comportamento di trasporto degli ioni Li^+ attraverso la membrana stessa. Attraverso questa prova è possibile analizzare diversi aspetti delle prestazioni della membrana, tra cui la facilità di trasporto ionico, la modalità di deposizione e rimozione degli ioni litio e l'eventuale formazione di dendriti di litio. Quest'ultimo è un fenomeno critico che può compromettere la sicurezza e l'efficienza delle celle elettrochimiche. Gli elettroliti solidi e i gel polimerici sono spesso preferiti rispetto agli elettroliti liquidi tradizionali grazie alla loro maggiore resistenza alla formazione di dendriti. L'efficienza di tali membrane dipende però dalla loro composizione, dalla cristallinità, dalla presenza di eventuali difetti strutturali e dalla qualità del contatto elettrolita/elettrodo. [102]

La cella utilizzata è del tipo simmetrica EL CELL-Std, configurata con due elettrodi di litio metallico, separati dalla membrana elettrolitica in esame. Questa configurazione simmetrica Li/Li garantisce condizioni ottimali per valutare esclusivamente le prestazioni della membrana e le sue interazioni con gli elettrodi in litio. Il test prevede l'alternanza di due fasi:

- *Plating*: fase di carica nel quale viene applicata alla cella una corrente alternata tra due valori positivi. In questo step gli ioni Li^+ vengono ridotti e depositati sulla superficie catodica.
- *Stripping*: fase di scarica nel quale la corrente applicata alla cella oscilla tra due valori negativi. Qui il litio metallico depositato viene ossidato nuovamente in ioni Li^+ e rilasciato in soluzione.

La ripetizione di queste due fasi permette quindi di valutare la durabilità e l'efficienza della membrana. La risposta elettrochimica della cella viene monitorata registrando il profilo di potenziale in funzione del tempo e della corrente applicata. Un comportamento ideale mostra un potenziale basso e stabile (dell'ordine di poche decine di mV) durante i cicli di plating e

stripping, indicando una buona facilità di trasporto degli ioni Li^+ attraverso la membrana e un'elevata stabilità dell'interfaccia litio/membrana. Diversi fenomeni come la formazione di dendriti o di pori all'interfaccia possono verificarsi nel corso della prova e alterare il comportamento ideale. Nel primo caso si potrebbe avere un cortocircuito e si osserverebbero picchi di potenziale mentre nel secondo si andrebbe in contro a un aumento della resistenza interfacciale e della polarizzazione della cella. [103] Potrebbe anche accadere che le successive deposizioni e rimozioni di Li^+ portino alla formazione di uno strato di SEI non omogeneo e contenente difetti che non consentono la distribuzione uniforme della corrente sulla superficie dell'elettrodo con conseguente formazione di dendriti. [102]

Durante la prova è stata utilizzata una densità di corrente pari a 0.1 mA cm^{-2} , equivalente a una corrente totale di 0.154 mA per elettrodi in litio metallico con diametro di 14 mm . Si è impostato un numero di cicli consecutivi di plating e stripping pari a 60 dalla durata di un'ora ciascuno e limiti di potenziale di $\pm 5 \text{ V}$ usati al fine di evitare reazioni parassite e per controllare eventuali fenomeni indesiderati come la formazione di dendriti o strati passivi non conduttivi.

3.4.5 Full discharge

La prova di scarica completa permette di valutare il tempo di scarica, ovvero quello necessario alla cella per arrivare a un valore fissato di potenziale, e di ottenere una stima della capacità della cella. In questo caso, quindi, è stata utilizzata una cella elettrochimica completa del tipo EL-CELL ECC-Air composta da un anodo in litio metallico con diametro di 14 mm , una membrana polimerica di 18 mm e un catodo in carbonio a doppio strato (GDL) anch'esso di 18 mm di diametro. La cella è collegata a una bombola di ossigeno puro che fornisce un flusso costante di 8 mL/min regolato tramite un Mass Flow Controller. L'utilizzo di O_2 è necessario al fine di evitare contaminazioni da H_2O e CO_2 presenti nell'aria, che potrebbero reagire con il litio metallico e compromettere l'affidabilità dei risultati. Durante il test, l'ossigeno insufflato diffonde attraverso il layer macroporoso e quello microporoso del GDL, raggiungendo l'interfaccia catodo/elettrolita dove reagisce con gli ioni Li^+ .

Il test prevede un rest di sei ore prima dell'inizio della scarica nel quale la cella viene mantenuta a circuito aperto per permettere una completa saturazione del catodo con l' O_2 e raggiungere condizioni di equilibrio. Il potenziale iniziale a circuito aperto della cella si stabilizza intorno ai 3 V . Successivamente, viene applicata una corrente costante negativa di 0.154 mA , corrispondente a una densità di corrente di 0.1 mA cm^{-2} . La scarica prosegue fino al raggiungimento di un potenziale limite di 2 V , valore stabilito in base alle specifiche del materiale elettrodico e ai limiti di stabilità dell'elettrolita, che indica la completa scarica della cella.

Il profilo di potenziale che si ottiene è caratterizzato da un crollo iniziale dato dall'applicazione della corrente negativa, successivamente un plateau relativo alla reazione di riduzione all'ossigeno (ORR) con formazione di Li_2O_2 e infine un secondo crollo che porta al raggiungimento del potenziale limite di 2 V indice alla fine della prova. Durante la scarica il potenziale diminuisce a causa dell'accumulo di prodotti di reazione insolubili, come Li_2O_2 , che

si depositano sulla superficie e nei pori del catodo. In tal modo viene ostacolato il passaggio dell'ossigeno e degli ioni Li^+ e ciò conduce ad un aumento della resistenza interna. [104]

3.4.6 Full discharge-charge

La prova di scarica e carica completa si effettua, come la precedente, su una cella completa del tipo EL-CELL ECC-Air composta da un anodo in litio metallico, l'elettrolita gel polimerico e un catodo in GDL e collegata a una bombola di O_2 che fornisce un flusso costante di 8 ml/min.

Come nel caso di scarica completa il test prevede per la cella un tempo di riposo di 6 h a circuito aperto al fine di ottenere le condizioni di equilibrio date da una completa saturazione dell'ossigeno e una fase di scarica nel quale viene applicata una corrente negativa di 0.154 mA, corrispondente a una densità di corrente di 0.1 mA cm^{-2} . Raggiunti i 2 V, completata quindi la scarica, in questa prova si ha anche una fase di carica, nel quale si applica una corrente positiva con modulo uguale a quella di scarica, che termina al raggiungimento della tensione di cut-off superiore di 4.5 V, valore oltre il quale si potrebbe andare in contro alla decomposizione irreversibile dell'elettrolita o la formazione di specie reattive. Durante la scarica il litio metallico viene ossidato all'anodo, liberando ioni Li^+ , mentre al catodo l'ossigeno molecolare si riduce in presenza di elettrolita a formare prevalentemente perossido di litio (Li_2O_2), il principale prodotto di scarica in ambienti non acquosi. [105] Nella fase di carica invece tali prodotti vengono ossidati per rigenerare i reagenti originali. Tuttavia, la completa reversibilità della reazione di decomposizione del Li_2O_2 è fortemente influenzata dalla conducibilità dell'elettrolita, dalla struttura del catodo e dalla presenza di catalizzatori o mediatori redox. [106]

L'analisi dei dati di tensione e capacità ottenuti fornisce dunque indicazioni utili sulla reattività del sistema e sul comportamento elettrochimico nel primo utilizzo. Tramite questa prova si è in grado quindi di valutare oltre la capacità di scarica anche la reversibilità del sistema.

3.4.7 Ciclazioni galvanostatiche

Le ciclazioni galvanostatiche rappresentano la fase conclusiva delle prove sperimentali elettrochimiche e consentono di valutare la stabilità e la reversibilità delle celle durante i cicli di carica e scarica. Come per le prove di full discharge e full discharge/charge è stata utilizzata una cella tipo EL-CELL ECC-Air dotata di un anodo in litio metallico, un catodo in carbonio poroso e l'elettrolita gel polimerico, anche in questo caso collegata a una bombola di ossigeno puro che emette un flusso costante di 8 ml/min.

Prima di avviare le prove, le celle sono state lasciate a riposo per sei ore a circuito aperto: in questo modo si è dato tempo affinché l'ossigeno saturasse completamente il catodo poroso e permettesse a eventuali reazioni secondarie, come la formazione dell'interfase dell'elettrolita solido (SEI), di stabilizzarsi senza compromettere la qualità delle misurazioni. In particolare, la prova consiste nell'alternanza di cicli di scarica e carica utilizzando una densità di corrente pari a 0.1 mA cm^{-2} , corrispondente a un'intensità corrente di 0.154 mA. La fase di scarica è stata

effettuata fino al raggiungimento di uno tra i seguenti parametri: un potenziale minimo di 2 V o un tempo massimo di 5 h. In seguito a un rest di 5 minuti si ha la fase di carica che anche in questo può terminare in base a due limiti imposti: il raggiungimento di un potenziale massimo di 4.5 V o di un tempo limite di 5 h. Questo ciclo di scarica-carica è stato ripetuto più volte per valutare la stabilità della cella nel lungo periodo.

Da questo test si possono ottenere numerose informazioni sul comportamento della cella. L'andamento del potenziale durante i due step permette di valutare la reversibilità dei processi elettrochimici e l'efficienza della cella. Un comportamento ideale prevede profili di potenziale simmetrici tra carica e scarica, con plateau ben definiti e una ridotta polarizzazione. Tuttavia, durante i cicli, possono emergere fenomeni di degradazione, come l'accumulo di prodotti di reazione insolubili sul catodo o l'aumento della resistenza interna, che si manifestano come aumenti dell'overpotential o riduzioni della capacità. Per ogni ciclo è possibile calcolare l'efficienza coulombica (η_c) utilizzando la relazione:

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

nel quale C_c e C_d rappresentano rispettivamente la capacità di carica e quella di scarica. L'efficienza coulombica è un parametro che permette di quantificare la percentuale di carica effettivamente recuperata durante la scarica rispetto a quella immagazzinata nella fase di carica e quindi di valutare la reversibilità dei processi elettrochimici. Un'efficienza coulombica prossima al 100% indica cicli altamente reversibili con perdite di capacità minime, mentre valori più bassi possono suggerire fenomeni di degradazione, reazioni parassite o formazione di prodotti indesiderati come dendriti di litio.

4. Risultati

4.1 Caratterizzazioni preliminari

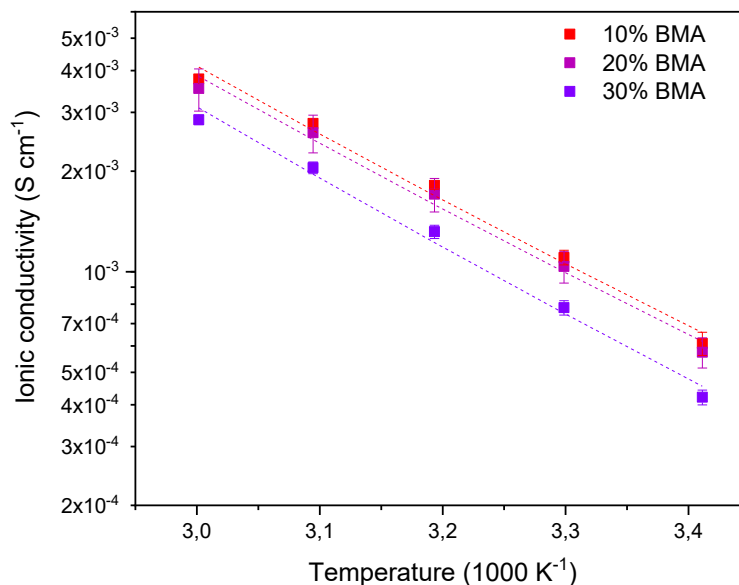


Figura 4.1. Misure preliminari di conducibilità ionica effettuate su elettroliti gel polimerici contenenti percentuali di BMA del 10%, 20% e 30%.

Uno studio di conducibilità ionica preliminare è stato effettuato per valutare l'influenza della quantità di crosslinker sulle performances dei GPE. Gli elettroliti studiati contenevano il 90% in peso di liquido ionico come fase liquida. In particolare, si sono valutati GPE con 10% BMA, 20% BMA e 30% BMA in peso rispetto al peso della matrice polimerica (10% in peso del totale). I risultati ottenuti sono visibili in Fig. 4.1 e mostrano valori simili di conducibilità ionica che, a 20°C, equivalgono a 0.61 mS cm⁻¹, 0.57 mS cm⁻¹ e 0.42 mS cm⁻¹ rispettivamente per i GPE con 10% BMA, 20% BMA e 30% BMA. Da questa prova è stato possibile identificare la composizione più promettente, ovvero quella con il 10% di BMA, e ottimizzarla valutando l'effetto dell'aggiunta di DMSO per migliorare le proprietà elettrochimiche e le performances in cella.

4.2 Caratterizzazioni chimico – fisiche

4.2.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata al fine di osservare il comportamento in temperatura dei campioni considerati. Tre diverse composizioni di GPE (0% DMSO, 25% DMSO e 50% DMSO) sono state testate per valutare la differenza di comportamento in temperatura rispetto ai riferimenti liquidi di DMSO e liquido ionico. In tal modo è stato possibile valutare la stabilità termica dei materiali studiati, individuare eventuali processi degradativi e valutare l'eventuale presenza di residui carboniosi (*char*). La prova è stata condotta in atmosfera inerte

di azoto gassoso (N_2) tra i 25°C e gli 800°C e con una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Le Fig. 4.2 e 4.3 mostrano rispettivamente le curve TGA e DTGA dei campioni analizzati.

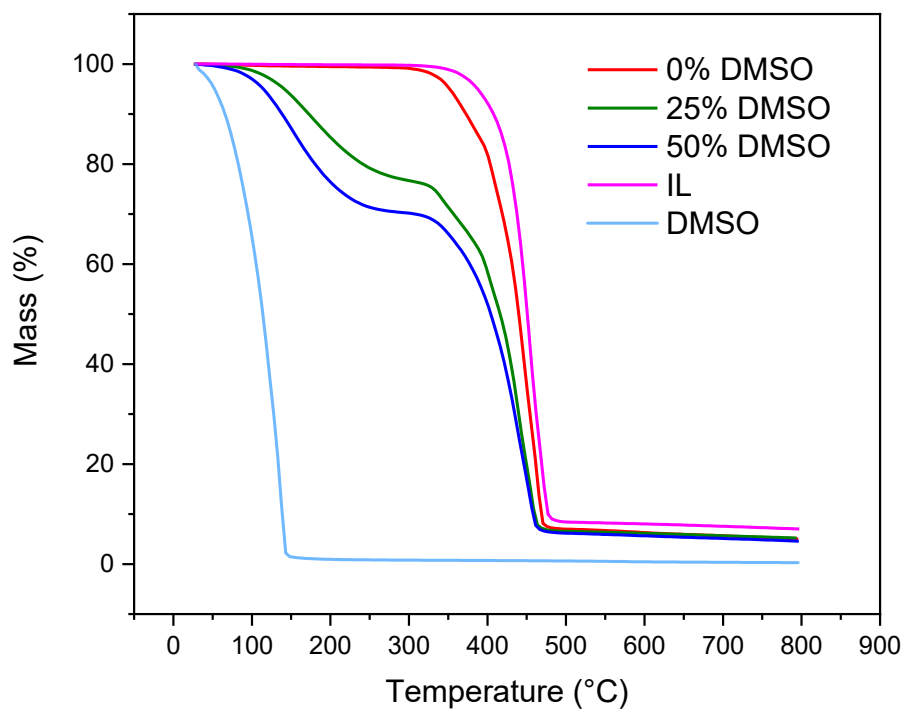


Figura 4.2. Andamento della TGA in funzione della temperatura dei GPE.

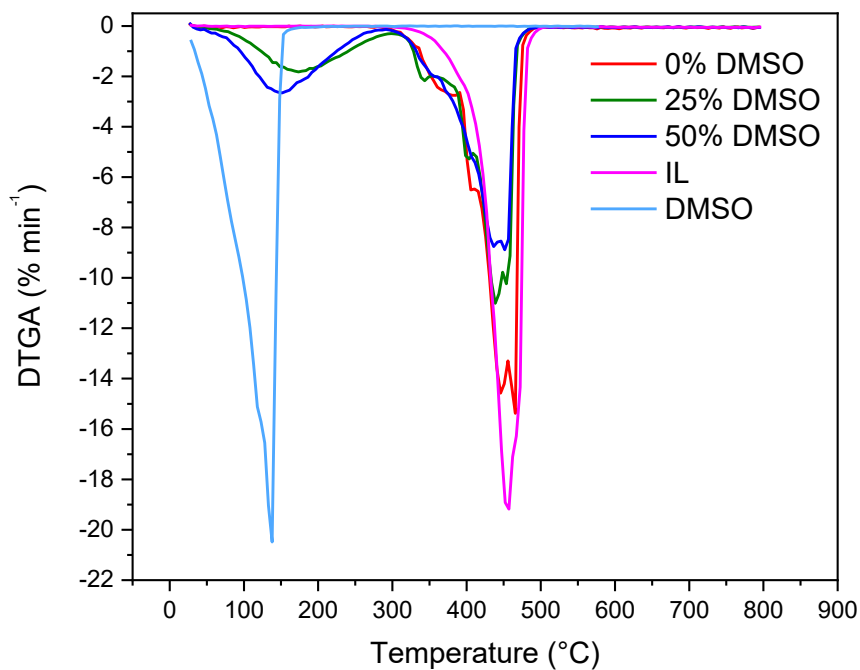


Figura 4.3. Andamento della DTGA in funzione della temperatura dei GPE.

Dalle curve riportate in Fig.4.2 appare evidente che la stabilità termica dei GPE diminuisca all'aumentare della quantità di DMSO nella formulazione. Considerando la curva termogravimetrica del DMSO è possibile, infatti, valutare l'onset della perdita di peso a 38°C, con la massima velocità di perdita di peso misurata a 135 °C, come riportato in Fig.4.3, e un residuo a 800 °C nullo a causa della totale evaporazione del campione. Al contrario, il liquido ionico con composizione 1.2mol kg⁻¹ LiTFSI in PYR₁₄TFSI presenta un'elevata stabilità termica in accordo con i valori tipicamente riscontrati in letteratura per i liquidi ionici. [107] [108] Questo comportamento è coerente con la bassa pressione di vapore dei liquidi ionici, che ne inibisce l'evaporazione anche a temperature elevate. Valutando il profilo termogravimetrico del liquido ionico è possibile definire la temperatura di onest della degradazione termica intorno ai 365 °C con la maggiore velocità di degradazione misurata a 460 °C. In questo caso, al termine della prova è presente una massa residua corrispondente al 7% in peso. In particolare, il meccanismo degradativo del PYR₁₄TFSI è riportato in letteratura. La degradazione termica inizia con la scissione dell'anione TFSI⁻, con la produzione di composti volatili quali SO₂, CF₃[•], HF e altri radicali fluorurati. Successivamente, a maggiori temperature, avviene la degradazione del catione PYR₁₄⁺ che porta alla formazione di piccoli frammenti alifatici come C₄H₈ e CH₃NH₂, e idrogeno molecolare. [109] [110]

La curva TGA del campione che non contiene DMSO (GPE0) presenta una degradazione anticipata rispetto a quella del solo liquido ionico con un solo step di perdita di peso. Questo indica che il reticolo polimerico composto da PEGDA e BMA inizia a degradare a 330 °C, ovvero a temperature leggermente inferiori rispetto al solo liquido ionico. Dalla curva DTGA del GPE0 si osserva che il picco principale è suddiviso in più picchi di diversa intensità che indicano che la decomposizione del GPE è più complessa di quella del solo liquido ionico. Si può inoltre supporre che questo andamento sia il risultato della sovrapposizione delle decomposizioni termiche indipendenti delle componenti polimeriche e liquide, e di interazioni chimiche tra le due fasi. Il PEGDA degrada termicamente tramite scissione omolitica della catena -CH₂CH₂O-, formando radicali liberi che evolvono in composti volatili come aldeidi, alcoli, acidi carbossilici e piccole molecole organiche. [111] Il contributo del BMA è trascurabile in quanto la sua percentuale rispetto alla massa totale del gel è 0,28%. Dalla curva TGA si ottiene una massa residua del 5% a 800 °C. Questo minor contenuto di residuo può essere dovuto, oltre alla minor percentuale di liquido ionico, al fatto che l'anione TFSI⁻, subisce maggiore degradazione se esposto ai prodotti di decomposizione del reticolo polimerico. Infatti, i radicali generati durante il processo possono attaccare l'anione TFSI⁻ sui legami S-N o S=O, frammentandolo in specie volatili come SO₂, CF₃[•], F⁻, NO_x e HF. [109]

Considerando i gel contenenti il 25% di DMSO e il 50% di DMSO, è possibile notare due step di decomposizione: il primo relativo all'evaporazione del DMSO e il secondo alla degradazione della componente polimerica e del liquido ionico. Dalla curva TGA è possibile valutare la tendenza per cui l'evaporazione del DMSO è ritardata al diminuire della quantità di cosolvente. Paragonando gli step di evaporazione del DMSO liquido a quelli valutati per i due GPE contenenti 25% e 50% DMSO, è possibile valutare l'aumento della temperatura di onset dell'evaporazione da 38 °C a 90 °C per il GPE 50% DMSO e 113 °C per il GPE 25% DMSO. La massima velocità di evaporazione si ha invece a 135°C, a 150°C e a 180°C rispettivamente per DMSO puro, GPE 50% DMSO e GPE 25% DMSO. Si può quindi affermare che l'evaporazione del

DMSO avviene a temperature progressivamente più elevate con l'aumento della frazione di liquido ionico e in presenza della matrice polimerica reticolata PEGDA/BMA, e ciò indica che potrebbero esistere interazioni chimico-fisiche che modificano la termodinamica di evaporazione. Il primo fattore è la coordinazione del DMSO con i cationi Li^+ e PYR_{14}^+ : l'ossigeno legato allo zolfo del DMSO crea legami di coordinazione con i due cationi, agendo da donatore elettronico e stabilizzando il sistema. Un secondo fattore è dato dalle interazioni tra il dimetilsolfossido e il reticolo polimerico, tra cui si possono instaurare interazioni dipolo-dipolo e legami deboli creando un effetto di confinamento fisico. [108] A temperature maggiori, in entrambe le curve TGA è presente un plateau seguito dalla seconda fase di degradazione. Per entrambi i GPE contenenti DMSO la temperatura di onset del secondo step di degradazione è paragonabile con quella del GPE0. Nello specifico, il GPE50 presenta una temperatura di onset pari a 320 °C mentre per il GPE25 è 330 °C. Si può notare che per le tre composizioni in analisi, a 800°C, si ottiene una percentuale di residuo simile ed equivalente a 5.00%, 5.20% e 4.57% rispettivamente per il gel con 0% DMSO, 25% DMSO e 50% DMSO.

Una visione complessiva mostra che l'aumento della quantità di DMSO nel sistema porta al peggioramento della stabilità termica dei gel. Poiché all'interno di una cella possono verificarsi eventi che causano repentini aumenti della temperatura, come variazioni nella densità di corrente o cortocircuiti, questo è un aspetto di grande importanza in quanto l'evaporazione del DMSO causerebbe problemi di sicurezza. Questi sono però attenuati dal fatto che le celle litio-ossigeno sono sistemi aperti e i gas prodotti sono in grado di fuoriuscire dal sistema attraverso il GDL.

4.2.2 ATR-FTIR

La spettroscopia ATR-FTIR è stata impiegata per valutare la composizione chimica dei gel in analisi e per monitorare l'avvenuta reazione di fotopolimerizzazione. In primo luogo, sono state studiate le differenze tra le tre formulazioni con lo 0%, il 25% e il 50% di DMSO. In seguito, applicando una radiazione UV a 395 nm con potenza 580 mW cm^{-2} per 60 s, è stato possibile studiare le differenze tra lo spettro acquisito prima e dopo la reticolazione, consentendo la conferma dell'effettiva reticolazione dei gel. Ogni curva è stata normalizzata considerando l'altezza del picco relativo allo stretching del C=O che si trova tra i 1700 e 1730 cm^{-1} . La Fig. 4.4 mostra il confronto tra gli spettri dei tre campioni prima della reticolazione.

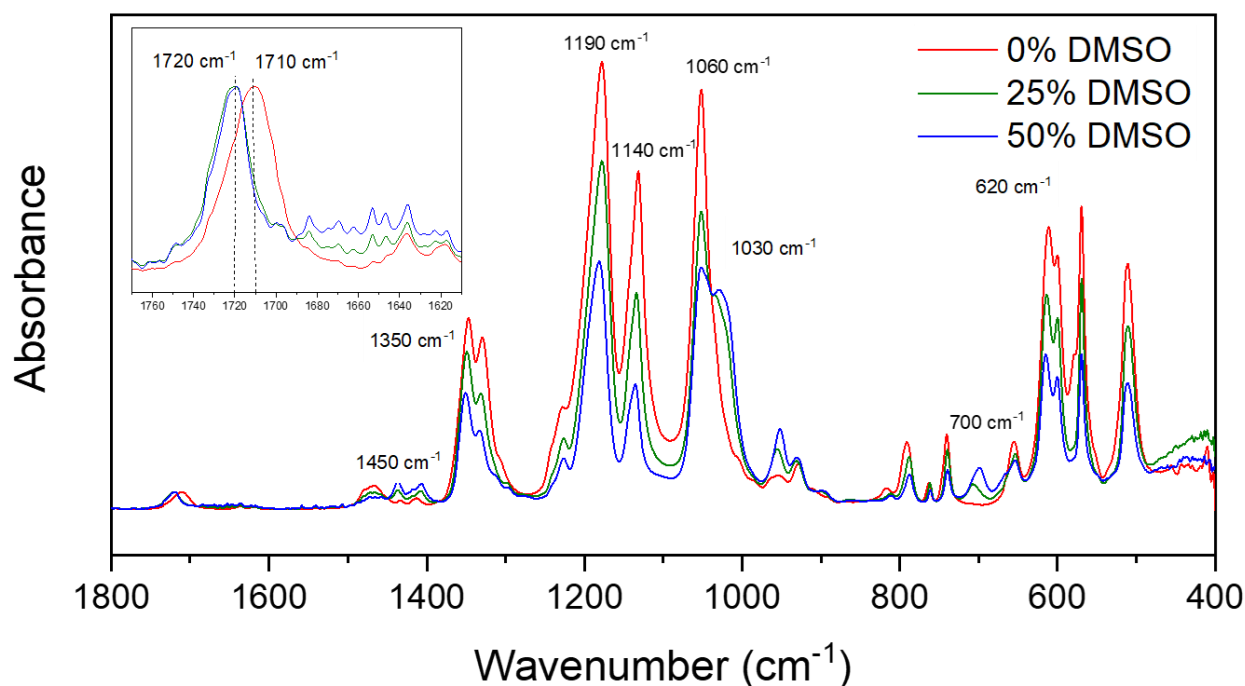


Figura 4.4. Spettri FTIR delle miscele con 0% DMSO, 25% DMSO e 50% DMSO con evidenza sui picchi a 1710 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} .

Dal grafico si possono notare differenze tra gli spettri dei tre campioni dovute alla variazione del contenuto relativo di $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, LiTFSI e DMSO, in quanto la parte polimerica e i relativi picchi rimangono invariati. I segnali la cui intensità cresce all'aumentare della quantità DMSO sono a 1450 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} e 700 cm^{-1} ed indicano rispettivamente lo scissoring dei gruppi CH_3 , lo stretching di S=O e il rocking dei CH_3 . [112] I picchi che caratterizzano il $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ e il LiTFSI sono visibili a 1350 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} che indicano lo stretching, asimmetrico e simmetrico, di S=O nel TFSI, a 1190 cm^{-1} , rappresentante dello stretching di C-F nel TFSI, a 1060 cm^{-1} relativo allo stretching del legame S-N e 620 cm^{-1} , indice del bending S-N-S . [113] [114] [115] Lo spettro mostra inoltre uno shift verso wavenumbers più elevati (blueshift) del segnale relativo allo stretching del C=O , presente sia nel PEGDA che nel BMA, col l'aggiunta del DMSO. Questo si può spiegare considerando la presenza di interazioni intermolecolari tra il gruppo carbonilico degli esteri e il dimetilsolfossido: infatti il campo elettrico locale del DMSO può modulare la frequenza della vibrazione del gruppo C=O , causandone lo spostamento da 1710 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} . [116]

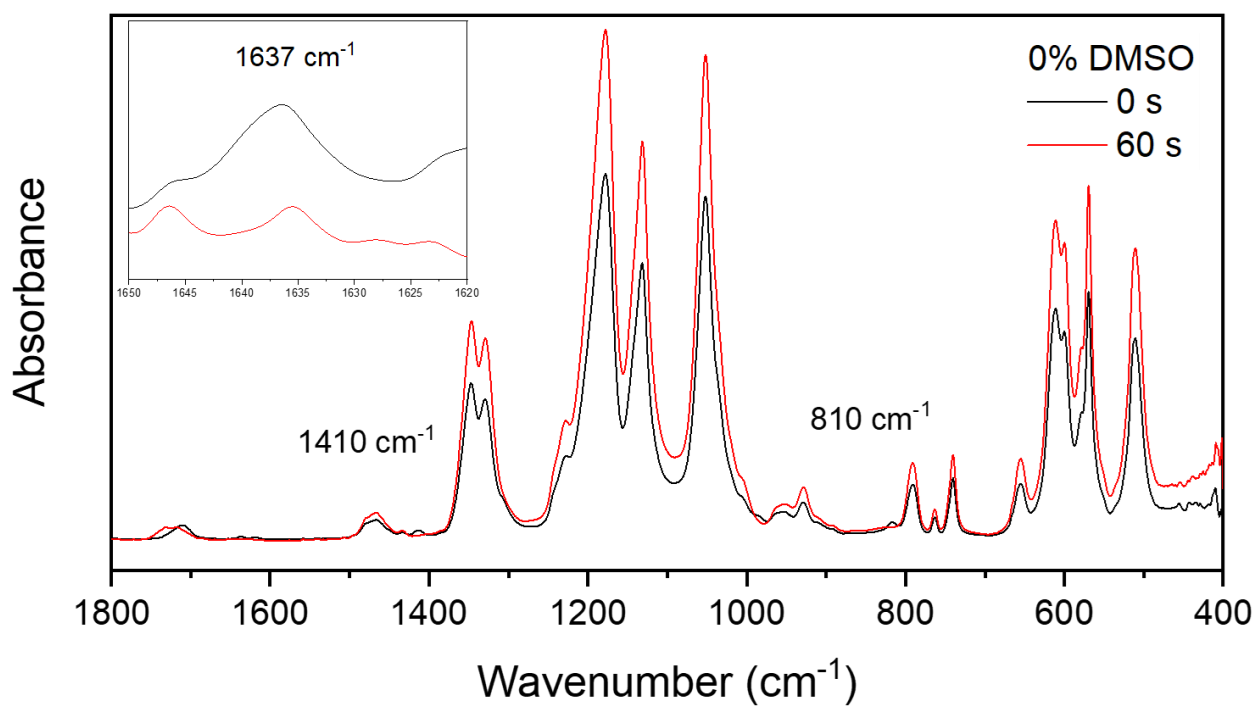


Figura 4.5. Spettro FTIR della miscela e del gel 0% DMSO con evidenza sul picco a 1637 cm^{-1} .

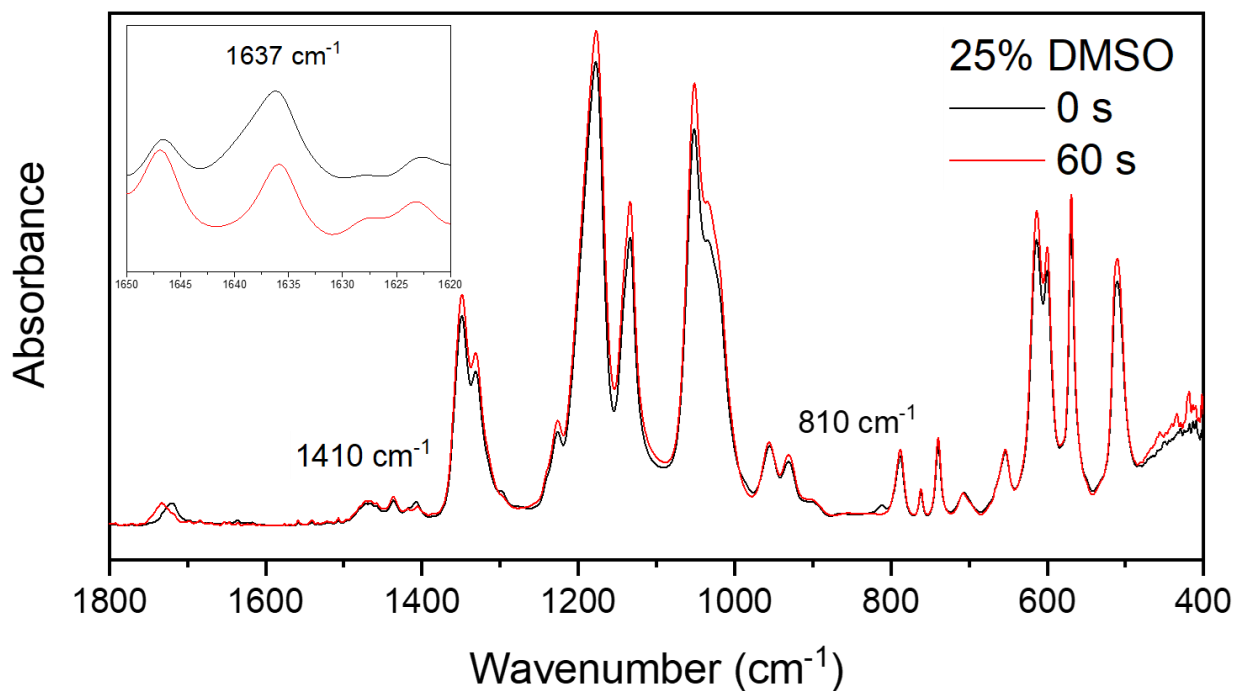


Figura 4.6. Spettro FTIR della miscela e del gel 25% DMSO con evidenza sul picco a 1637 cm^{-1} .

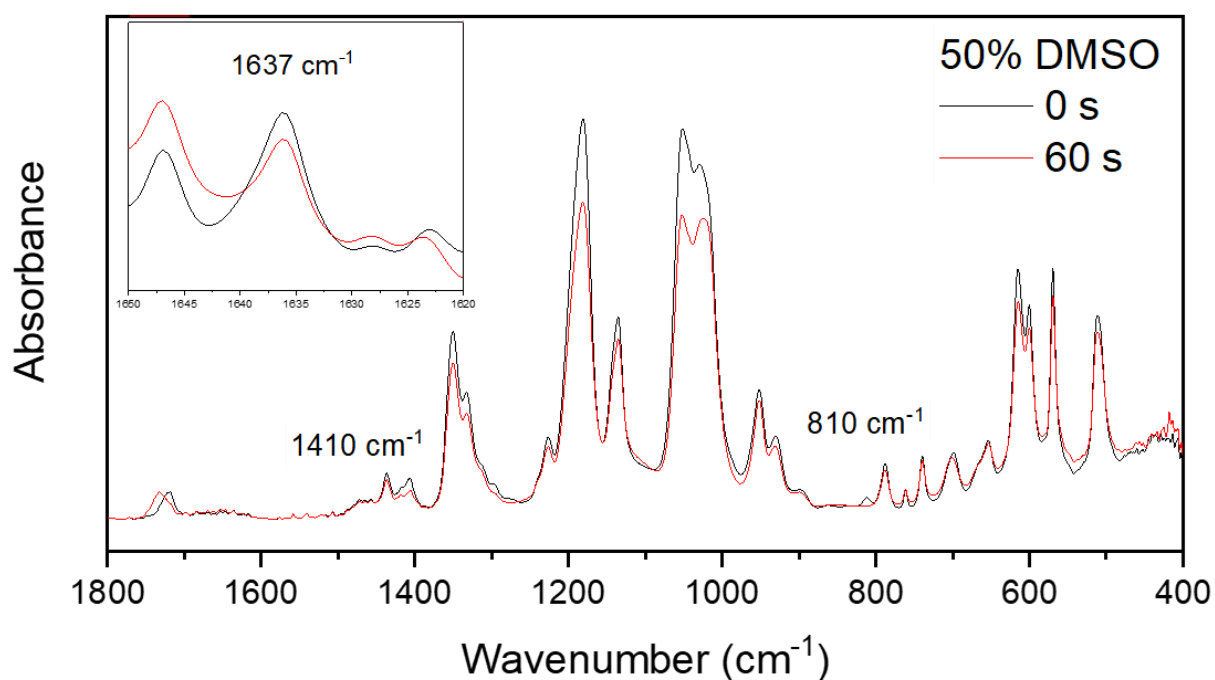


Figura 4.7. Spettro FTIR della miscela e del gel 50% DMSO con evidenza sul picco a 1637 cm^{-1} .

Data la bassa quantità di oligomeri, i picchi relativi al PEGDA e al BMA mostrano una bassa intensità. Nonostante ciò, tutte le analisi FTIR (Fig. 4.5, Fig. 4.6, Fig. 4.7) mostrano che dopo la reticolazione i segnali presenti a 1410 cm^{-1} e 810 cm^{-1} diminuiscono. Queste riduzioni sono coerenti con quanto riportato in letteratura: infatti questi due segnali risultano relativi al doppio legame acrilico $\text{CH}_2=\text{CH}$. [117] Tutti gli spettri registrano anche il picco a 1637 cm^{-1} dato dall'assorbimento del doppio legame $\text{C}=\text{C}$ [118] la quale intensità diminuisce in seguito alla fotoreticolazione, coerentemente con la reazione dei doppi legami. Inoltre, in tutti i casi, in seguito alla reticolazione si verifica uno shift del segnale relativo al $\text{C}=\text{O}$ presente tra 1710 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} coerentemente con quanto riportato in letteratura. [118]

4.2.3 Prove meccaniche

Le prove meccaniche sono state effettuate sottoponendo i campioni a un carico compressivo in modo da valutare il modulo elastico a compressione. I campioni sono stati prodotti in triplice copia in stampi cilindrici in silicone con dimensioni 10 mm di diametro e 7 mm di altezza.

Le Fig. 4.8, 4.9 e 4.10 mostrano le curve sforzo-deformazione dei materiali in analisi dalle quali è stato possibile valutare il modulo elastico a compressione misurando la pendenza del tratto lineare elastico. La Tab. 4.1 riporta i valori ottenuti per i gel con lo 0% di DMSO, il 25% di DMSO e il 50% di DMSO.

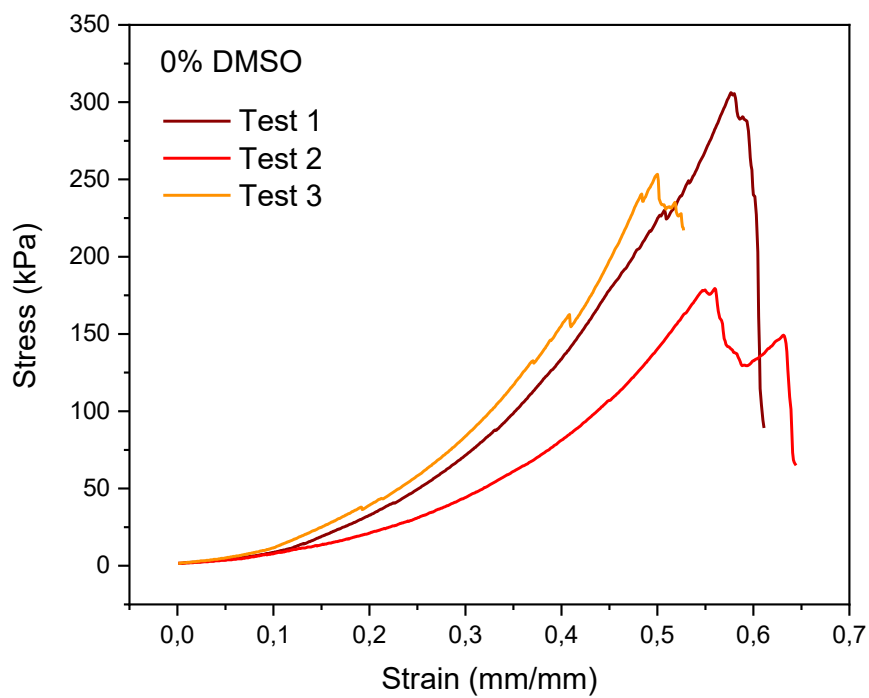


Figura 4.8. Curve sforzo- deformazione dei campioni di GPE0.

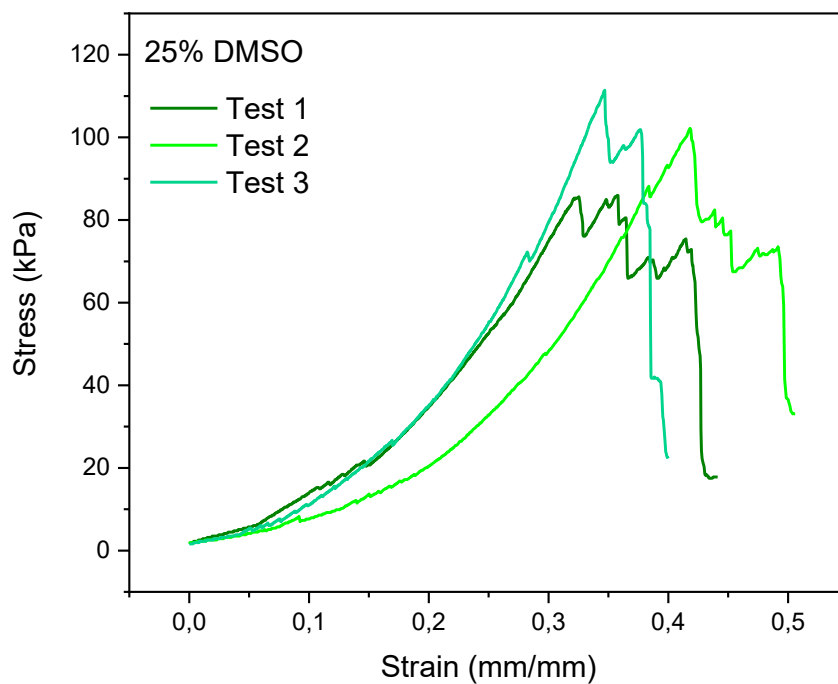


Figura 4.9. Curve sforzo- deformazione dei campioni di GPE25.

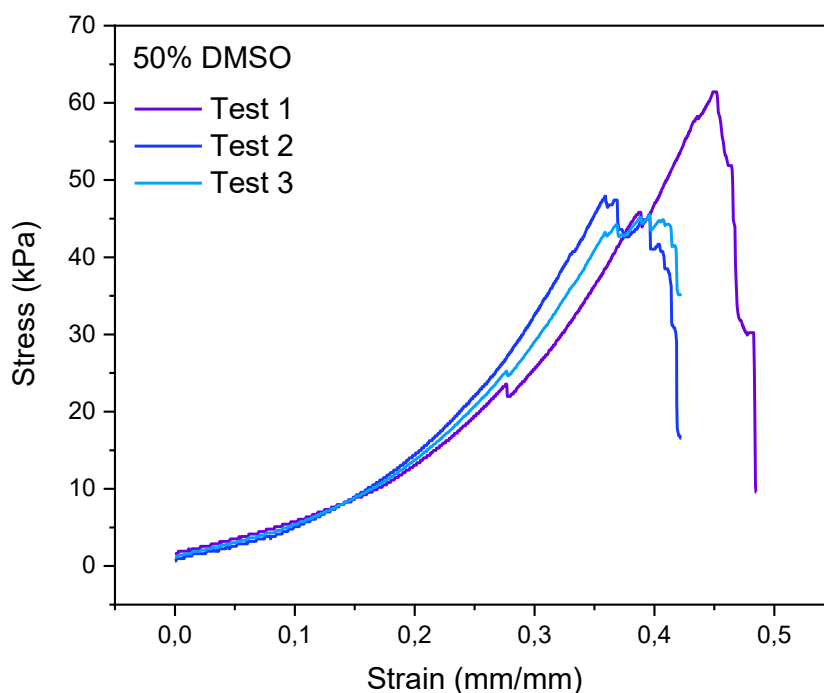


Figura 4.10. Curve sforzo- deformazione dei campioni di GPE50.

Tabella 4.1. Valori di modulo elastico a compressione delle membrane polimeriche in esame.

DMSO percentage (%)	Compressive modulus (kPa)
0	79,211
25	64,118
50	43,234

Dalla Tab. 4.1, si osserva una diminuzione marcata dei moduli a compressione all'aumentare della percentuale di DMSO, ulteriormente riportata in Fig. 4.11. In particolare, il modulo è massimo nella composizione contenente solo liquido ionico, intermedio nel campione con il 25% di DMSO e minimo nel campione con il 50% di DMSO. Questo comportamento suggerisce un effetto plasticizzante del DMSO sulla matrice polimerica causata dall'interazione con i gruppi etere del PEGDA, aumentando la mobilità delle catene polimeriche e riducendo la rigidità del reticolo. [119]

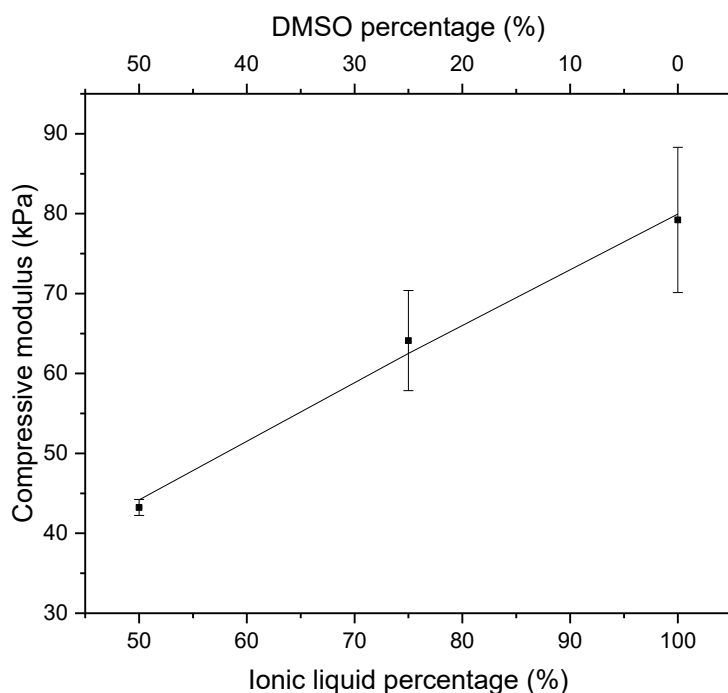


Figura 4.11. Andamento del modulo a compressione rispetto alla percentuale di liquido ionico (o DMSO) contenuta nei gel.

4.2.4 Fotoreologia

Le prove fotoreologiche sono state effettuate al fine di misurare la velocità di reticolazione e monitorare il modulo conservativo G' dei campioni durante l'irraggiamento UV. Le tre formulazioni, preparate in glovebox, sono state coperte e tenute al buio fino all'inizio del test in modo da evitare l'inizio incontrollato della reticolazione.

L'accensione della lampada UV è avvenuta dopo 30 s dall'inizio della prova. Dai risultati riportati in Fig. 4.12 è possibile notare che all'aumentare della percentuale di DMSO aumenta anche il delay time, definito come il tempo necessario a innescare la reticolazione. Per la formulazione priva di DMSO l'aumento di G' avviene in concomitanza con l'accensione della lampada UV mentre per quella con il 25% di DMSO questo accade dopo 5 s e per quella con il 50% di DMSO dopo 15 s. Dalla pendenza delle curve risulta anche evidente che all'aumentare della percentuale di DMSO, la pendenza del tratto lineare della curva $G'-t$ diminuisce. Quest'ultima può essere considerata come un'indicazione della velocità di reticolazione del sistema; pertanto, è possibile assumere la diminuzione della cinetica di reticolazione dei GPE all'aumentare della percentuale di DMSO. Questo comportamento potrebbe essere attribuito alla diminuzione di viscosità dovuta all'aumento della quantità di DMSO: il liquido ionico presenta una viscosità superiore rispetto al DMSO e ciò facilita la localizzazione dei radicali generati e la formazione di una rete compatta. Viceversa, l'aggiunta di DMSO abbassa la viscosità, incrementa la diffusione radicalica e questo potrebbe ridurre l'efficienza della reticolazione.

I test, terminati dopo 300 s, hanno portato i gel a completa reticolazione e i valori del modulo conservativo G' , valutati per i campioni alla fine del processo di reticolazione, equivalgono a 28.9 kPa, 21.8 kPa e 7.74 kPa rispettivamente per i GPE con 0% DMSO, 25% DMSO e 50% DMSO, e sono in linea con valori di organogel e ionogel riportati in letteratura. [120] Si osserva che il valore del modulo conservativo diminuisce con l'aumentare del DMSO. Questa riduzione del comportamento elastico può essere spiegata dalla riduzione della viscosità del sistema che aumenta la mobilità delle catene diminuendone la rigidità.

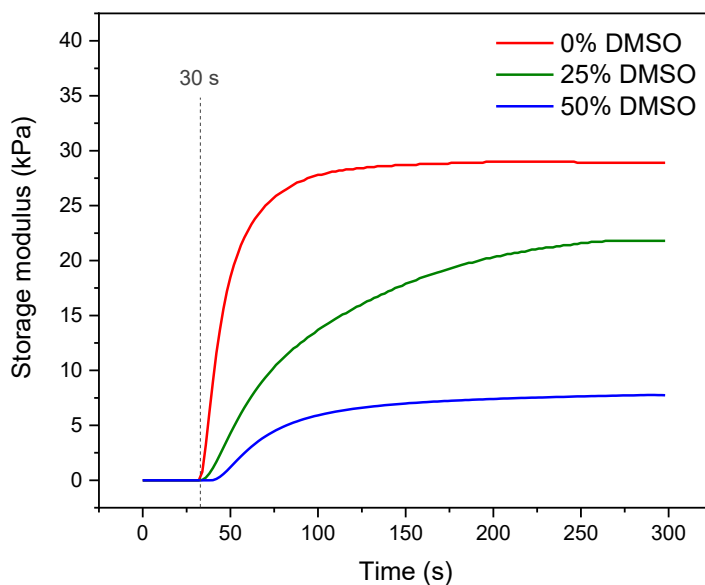


Figura 4.12. Curve fotoreologiche dei GPE0, GPE25 e GPE50.

4.3 Caratterizzazioni elettrochimiche

4.3.1 Conducibilità ionica

La conducibilità ionica è una tra le misure più significative nella caratterizzazione di un elettrolita; è necessario, infatti, che l'elettrolita sia in grado di trasportare gli ioni presenti nell'elettrolita il più efficacemente possibile. Per lo svolgimento delle prove sono state utilizzate EL-CELL ECC-Std nelle quali il gel elettrolitico era posizionato tra due elettrodi bloccanti in acciaio inox. Le misure EIS sono state effettuate imponendo un intervallo di frequenza tra 100 kHz e 1 Hz con ampiezza pari a 0.01 V tramite un potenziostato Biologic VSP3-e e condotte, per ogni composizione, tra 20°C e 60°C a intervalli di 10°C ciascuno. Il moto degli ioni nel gel polimerico può avvenire tramite diversi meccanismi: per diffusione nell'elettrolita liquido presente tra le catene polimeriche, per *segmental motion* ossia spostandosi in modo accoppiato con le catene polimeriche o per *ion hopping* lungo le macromolecole. In Tab. 4.2 sono riportati i valori di conducibilità ionica delle tre composizioni alle diverse temperature. Considerando, invece, il grafico in Fig. 4.13 si evince che tutte le composizioni mostrano un andamento lineare della conducibilità ionica in temperatura. Questo possibilmente indica che il trasferimento degli ioni Li^+ avviene prevalentemente per diffusione nella fase liquida

attraverso la membrana. Ciò ha permesso l'interpolazione dei dati tramite l'equazione di tipo Arrhenius di seguito riportata:

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

dove k è la costante di velocità della reazione di trasporto ionico, k_0 è un fattore pre-esponenziale, R è il valore di costante universale dei gas pari a 8.31446 J/(mol K) e T è la temperatura espressa in K. Dalla pendenza della retta intercetta è stato possibile valutare l'energia di attivazione ΔE del processo di conduzione ionica pari a 105.1 kJ/mol, 53.1 kJ/mol e 38.5 kJ/mol rispettivamente per il GPE0, il GPE25e il GPE50. Le differenze di pendenza e quindi di energia di attivazione sono imputabili a variazioni del tipo di moto degli ioni litio nei GPE in quanto, pur agendo simultaneamente, queste diverse modalità di movimento possono contribuire in percentuali diverse al moto complessivo degli ioni Li^+ . [121] Il DMSO può allontanare il Li^+ dal TFSI^- formando complessi $\text{Li}(\text{DMSO})$ che hanno una maggiore mobilità all'interno del GPE. All'aumentare del DMSO il meccanismo di *segmental motion*, associato a maggiori energie di attivazione, diventa sempre meno rilevante mentre aumenta il contributo del trasporto diffusivo. [122] In Tab. 4.2 sono riportati i valori di conducibilità ionica delle tre composizioni alle diverse temperature.

Tabella 4.2. Valori di conducibilità ionica a diverse temperature delle membrane polimeriche in esame espressi in mS cm^{-1} .

Temperatura (°C)	0% DMSO	25% DMSO	50% DMSO
20	0.61034	8.639537	12.08373
30	1.10378	11.593377	14.978484
40	1.81248	14.750291	17.556021
50	2.78006	17.727513	20.094033
60	3.77502	19.858651	21.817649

Dai risultati ottenuti si evince che l'aggiunta di DMSO aumenta di un ordine di grandezza la conducibilità ionica che a 20°C passa da 0.61 mS cm^{-1} per il GPE0, a 8.64 mS cm^{-1} per il GPE25 mentre l'aumento non è altrettanto significativo per il GPE50 arrivando a 12.08 mS cm^{-1} .

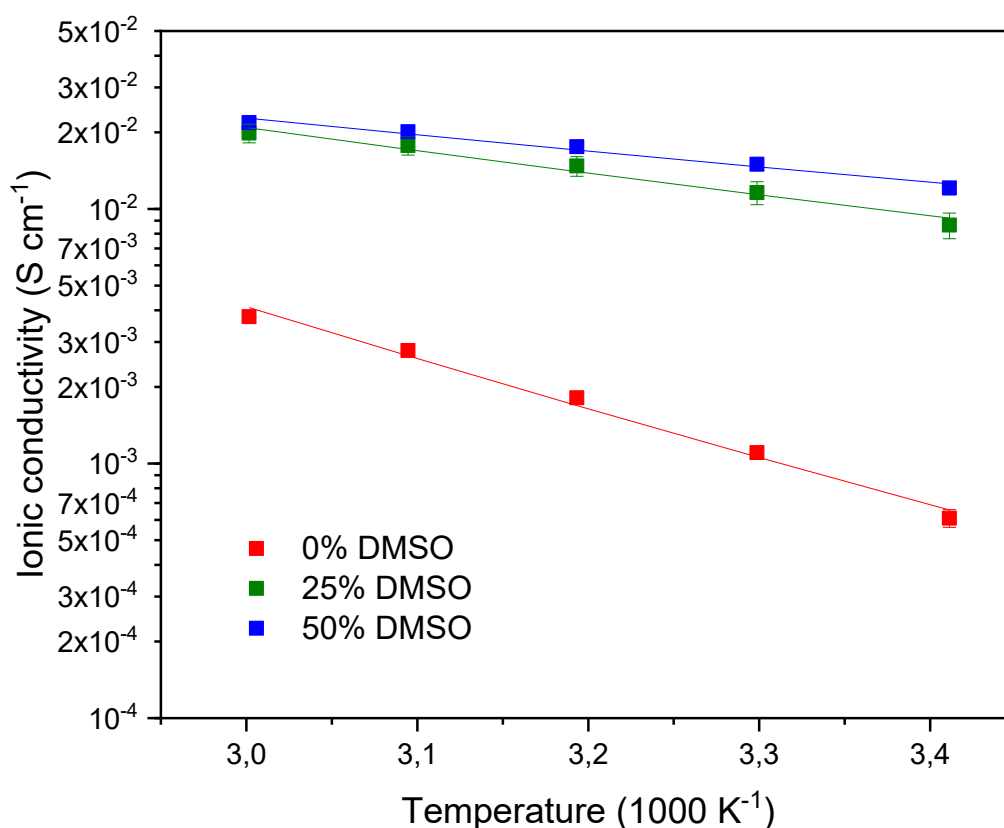


Figura 4.13. Andamento della conducibilità ionica in funzione della temperatura dei GPE.

4.3.2 Stabilità interfacciale

La misura della stabilità interfacciale dei GPE a contatto con il litio metallico permette di valutare come variano la resistenza intrinseca dell'elettrolita e la resistenza che si presenta all'interfaccia tra l'elettrolita e il litio metallico nel tempo. La prova EIS viene quindi effettuata ogni giorno per un mese su celle simmetriche Li/Li del tipo EL-CELL ECC-Std. I risultati delle prove di impedenza (EIS) sono tipicamente rappresentati nel Nyquist plot, dove sono riportate la parte reale dell'impedenza ($\text{Re}(Z)$) sull'asse delle ascisse e la parte immaginaria dell'impedenza ($\text{Im}(Z)$) sull'asse delle ordinate. Per celle simmetriche Li/Li, il tipico risultato di prove EIS è rappresentato da un semicerchio, dal quale è possibile estrapolare diverse informazioni sulla cella. L'intercetta con l'asse delle ascisse del tratto iniziale (ad alta frequenza) è una rappresentazione della resistenza intrinseca dell'elettrolita, o resistenza di bulk R_b . Il diametro del semicerchio, d'altra parte, è una rappresentazione della resistenza al passaggio di carica attraverso le interfacce, o resistenza di charge-transfer R_{ct} . Può inoltre essere presente un ulteriore semicerchio indice della presenza di uno strato interfacciale di reazione che può fornire ulteriori informazioni sulla reattività di elettrodi ed elettrolita. Nelle Fig. 4.14, Fig. 4.15 e Fig. 4.16 sono presenti i risultati delle misure d'impedenza svolte rispettivamente sulle celle contenenti GPE0, GPE25 e GPE50.

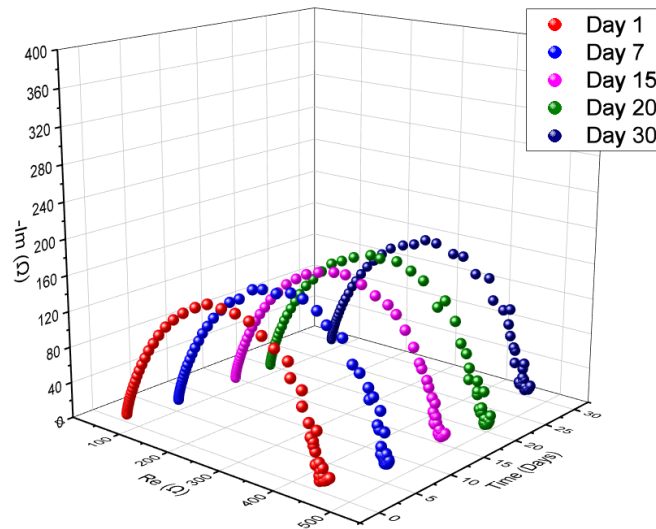


Figura 4.14. Andamento della stabilità interfacciale del GPE0.

L'andamento dell'impedenza misurato per il GPE0 risulta pressoché stabile. Si osserva che i valori di R_b presentano variazioni pari a $\pm 20 \Omega$ e sono compresi tra $55 - 75 \Omega$ mentre i valori di R_{ct} , appartenendo ad un intervallo compreso tra $380-440 \Omega$, subiscono variazioni pari a $\pm 60 \Omega$.

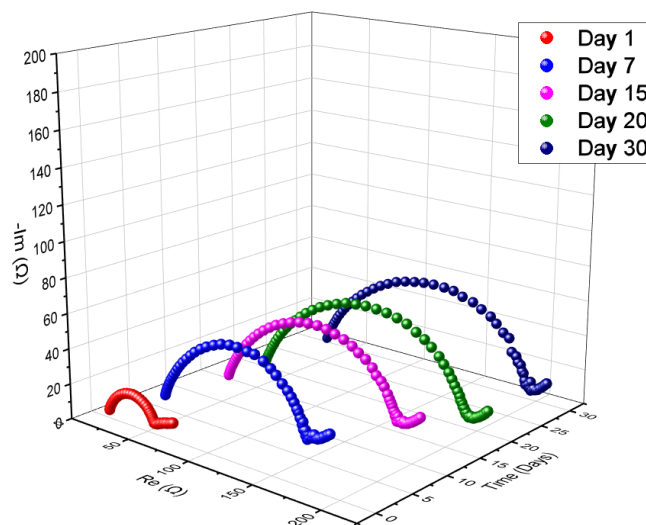


Figura 4.15. Andamento della stabilità interfacciale del GPE25.

Per quanto riguarda il GPE25 si può notare che si verificano notevoli variazioni di R_{ct} . In particolare, si può osservare che la variazione è estremamente significativa tra il giorno 1 e il giorno 7 nel quale R_{ct} aumenta da 40Ω a 120Ω , per poi continuare ad aumentare in maniera meno pronunciata. Nell'intero mese, i valori di R_{ct} del GPE25 presentano una variazione di $\pm 180 \Omega$, con valori compresi nel range tra 40Ω e 220Ω . I valori di R_b sono più contenuti presentando una variazione di $\pm 20 \Omega$ e sono compresi tra 10Ω e 30Ω .

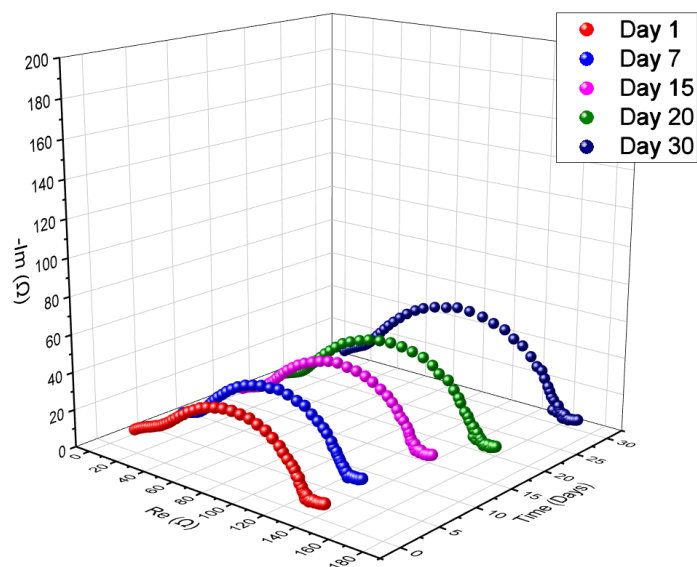


Figura 4.16. Andamento della stabilità interfacciale del GPE50.

Considerando invece l'andamento del GPE50 si osserva che, mentre R_b rimane estremamente stabile e fisso a circa 5Ω , R_{ct} presenta variazioni anche se meno estese rispetto al GPE25 e il GPE0. R_{ct} cambia infatti un range di valori compreso tra 120Ω e 160Ω risultante in una variazione complessiva di $\pm 40 \Omega$. Inoltre, a differenza dei casi precedenti, è visibile nel grafico un secondo semicerchio che indica la presenza di interfacce aggiuntive.

Complessivamente si può osservare che il GPE50 risulta il più stabile e presenta valori minori sia di R_b che di R_{ct} . Nel caso di R_b questo è un comportamento in linea con i risultati ottenuti nelle prove di conducibilità ionica e indicano una minore resistenza al trasporto ionico con l'aumentare del DMSO. Inoltre, dopo circa 7 giorni dall'inizio del test tutti i GPE mostrano una stabilizzazione del valore di R_{ct} che indica che dopo questo tempo il SEI che si forma tra l'elettrodo in litio metallico e l'elettrolita si è stabilizzato.

4.3.3 Linear sweep voltammetry (LSV)

La voltammetria a scansione lineare (linear sweep voltammetry LSV) è una prova in grado di valutare la finestra di stabilità elettrochimica (electrochemical stability window ESW) dell'elettrolita e quindi i valori di potenziale limite entro i quali non si verificano reazioni di ossidazione. Il test LSV è stato eseguito su EL-CELL ECC-Std utilizzando un elettrodo in acciaio inox e uno in litio metallico. I grafici risultanti dalle prove di LSV presentano un andamento caratteristico: il primo tratto è un plateau nel quale la corrente è nulla; il secondo prevede un rapido aumento della corrente all'aumentare del potenziale e indica che reazioni di ossidazione stanno avendo luogo. Pertanto, si considera l'elettrolita stabile prima del verificarsi di tali aumenti di corrente. I GPE in analisi sono stati testati in un intervallo compreso tra $2V$ e $6V$ con una velocità di scansione del potenziale pari a $5 mV s^{-1}$, come mostrato in Fig. 4.17. La Tab. 4.3 mostra i valori che assume il potenziale per le tre diverse composizioni a $10 \mu A cm^{-2}$, considerato come valore soglia.

Tabella 4.3. Limiti superiori delle finestre di stabilità elettrochimica degli elettroliti gel polimerici a $10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

	Potenziale a $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (V)
0% DMSO	5.04
25% DMSO	4.59
50% DMSO	4.43

Dalle misure condotte si può notare come l'aumento della frazione di DMSO determina la diminuzione del potenziale limite di stabilità ossidativa dell'elettrolita. Questo fenomeno è attribuibile alla minore stabilità ossidativa del DMSO rispetto alla stabilità del liquido ionico. Questo, infatti, tende a decomporsi a potenziali superiori a circa 4 V rispetto al Li^+/Li e generare prodotti instabili, come dimetilsolfone o radicali metilici, compromettendo la stabilità generale dell'elettrolita. [123]

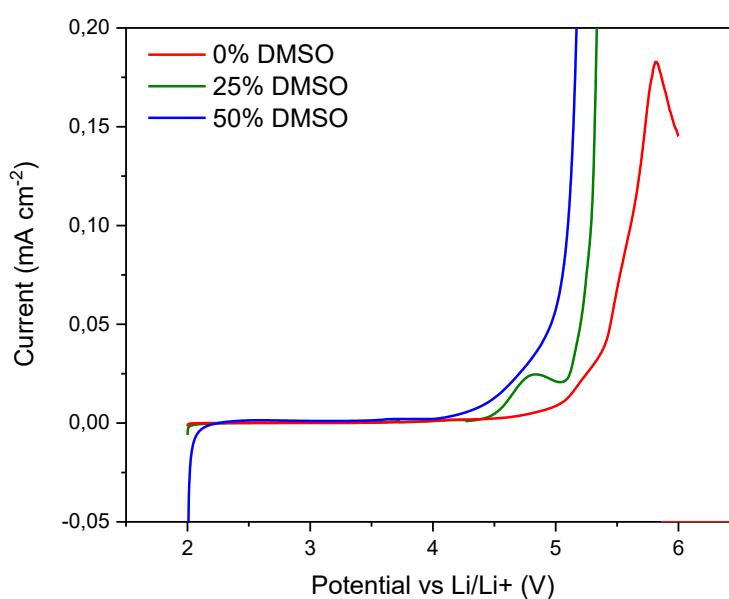


Figura 4.17. Finestre di stabilità per le tre differenti composizioni di elettroliti gel polimerici.

4.3.4 Li plating e stripping

La prova di plating e stripping del litio è stata svolta utilizzando celle simmetriche Li/Li del tipo EL-CELL ECC-Std e ha permesso di valutare l'efficienza della dissoluzione e deposizione degli ioni Li^+ sugli elettrodi in litio metallico e il trasporto degli ioni attraverso le membrane polimeriche. La densità di corrente impostata equivale a $\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ per 300 cicli di carica e scarica dalla durata di un'ora ciascuno. Le Fig. 4.18, 4.19 e 4.20 mostrano gli andamenti del potenziale nel tempo per le tre prove eseguite rispettivamente sui GPE0, GPE25 e GPE50.

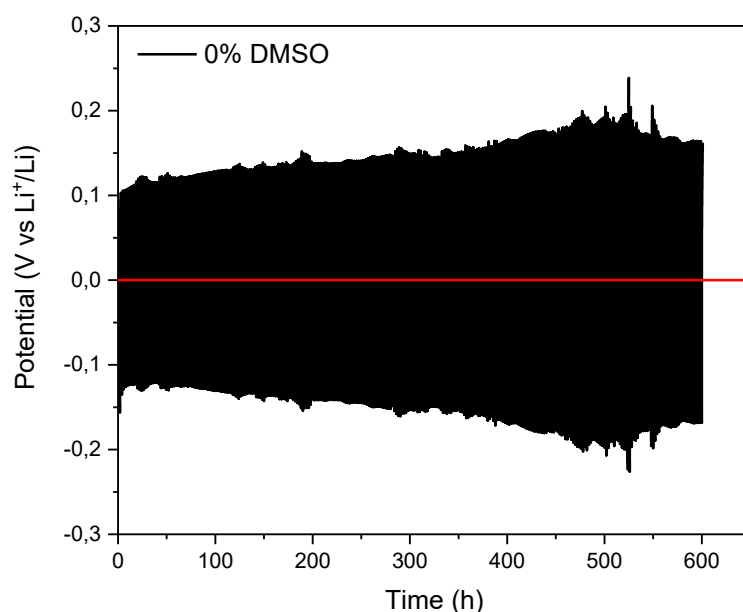


Figura 4.18. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE0.

L'andamento del GPE0 risulta simmetrico fino a circa 260 cicli, ovvero 520 h. Inizialmente la curva presenta valori asimmetrici di potenziale, pari a + 0.10 V e - 0.15 V per i primi 5 cicli, seguiti da un andamento simmetrico e crescente, indice di un'aumento della polarizzazione della cella. Il potenziale interrompe la sua crescita a un valore di ± 0.2 V, raggiunti dopo 520 h, per poi iniziare a diminuire raggiungendo i ± 0.15 V a 300 cicli. L'aumento costante del sovrapotenziale durante la prova culmina con una crescita dendritica significativa, indicata dalla presenza di picchi nella curva di potenziale.

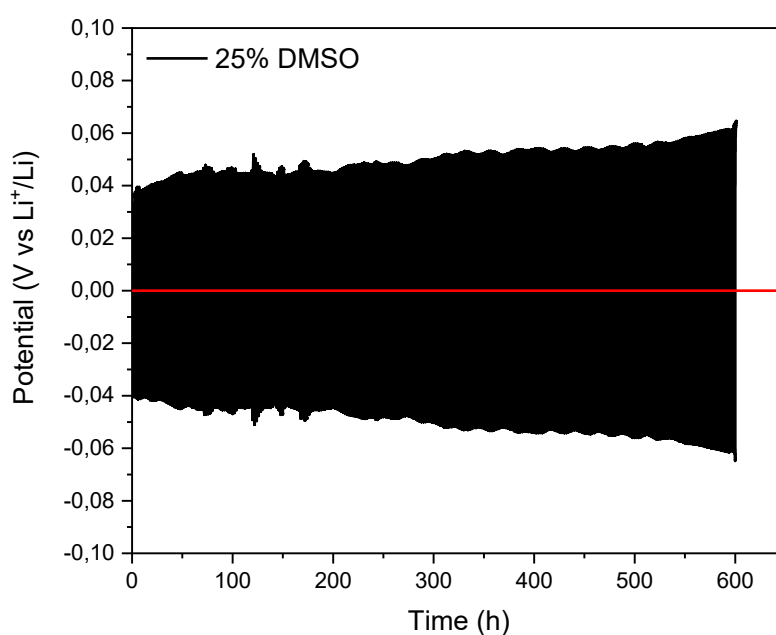


Figura 4.19. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE25.

Il GPE25 presenta un andamento del potenziale simmetrico e simile al GPE0 con polarizzazione della cella ridotta dimostrata dall'aumento limitato dei valori di sovrapotenziale che, partendo da ± 0.04 V, raggiunge un valore equivalente a ± 0.06 V dopo 300 cicli. Nel complesso la polarizzazione della cella risulta limitata e ciò indica una buona stabilità del SEI formato nel processo e una buona efficienza dei fenomeni di trasporto ionico nell'elettrolita.

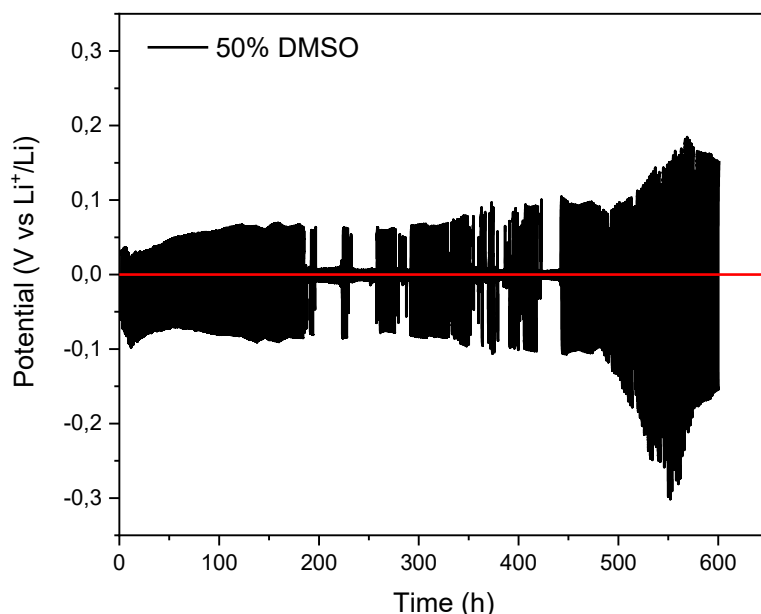


Figura 4.20. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE50.

Considerando infine il GPE50 si può notare un profilo di potenziale molto instabile. Il profilo di potenziale nei primi cicli è asimmetrico, con valori $+0.30$ V e -0.70 V, ed è indice della presenza di differenze tra le due interfacce elettrodo/elettrolita. Gli aspetti più evidenti sono i crolli temporanei del potenziale che si verificano nell'intervallo compreso tra le 170 h e le 450 h. il valore del potenziale a seguito di questi cali repentini si ripristina al valore che precede il crollo. Questi fenomeni sono detti *soft shorts*. A differenza dei *hard shorts*, che provocano un contatto diretto e permanente tra gli elettrodi e portano al guasto immediato della cella, i *soft shorts* rappresentano un corto circuito parziale e reversibile, nel quale dendriti di litio aumentano progressivamente la loro dimensione creando ponti conduttivi instabili. Questi ponti permettono il passaggio di una parte della corrente elettronica in concomitanza con il normale trasporto ionico nell'elettrolita. In particolare, il *soft short* rappresenta l'ultima fase di un processo che comprende tre stadi: nucleazione del litio, crescita superficiale della microstruttura e, infine, formazione del ponte elettronico nel quale si verifica il crollo del potenziale. Nonostante ciò, a differenza degli *hard shorts*, che causano corto circuito non permettendo più il funzionamento della cella, le dendriti caratteristiche dei *soft shorts* possono rompersi meccanicamente generando *dead lithium* e permettendo un recupero delle performances della cella. Questo fenomeno, pur non interrompendo permanentemente la funzionalità della cella, può portare a degradazione dell'elettrolita e del SEI in quanto, a causa

della resistenza ohmica locale, si sviluppa calore peggiorando le prestazioni della batteria. [124] [125]

In Fig. 4.21 è rappresentato l'andamento della prova di plating e stripping per tutte le membrane in analisi. Il GPE0 presenta l'overpotential più elevato mentre il GPE25 il più basso e il profilo di potenziale più stabile. Il GPE50 risulta quindi l'elettrolita più instabile presentando soft shorts e, in seguito, un'aumento spiccato del potenziale che può essere causato dalla degradazione dell'elettrolita. Si può pensare che la formazione più spiccata delle dendriti di litio avvenga nel GPE50 a causa della minore resistenza meccanica data dall'alta quantità di DMSO. Le scarse caratteristiche meccaniche del gel, pur permettendo una migliore bagnabilità delle interfacce elettrodo/elettrolita, non garantiscono una resistenza meccanica adeguata al fine di limitare la formazione delle dendriti di litio che danneggiano le performance della cella.

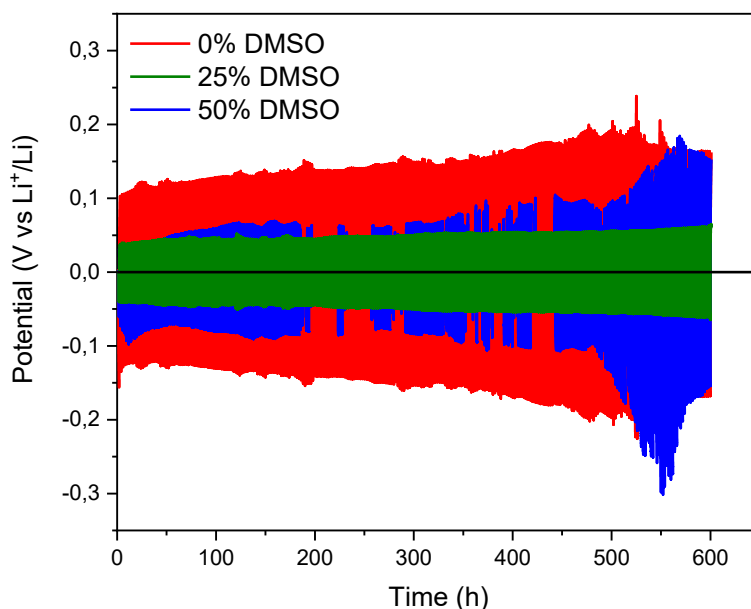


Figura 4.21. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE0, il GPE25 e il GPE50.

4.3.5 Full discharge

Le prove di scarica completa sono state eseguite su celle del tipo EL-CELL ECC-Air, con configurazione Li/GDL. Una densità di corrente negativa e costante pari a 0.1 mA cm^{-2} , corrispondente a una corrente di 0.154 mA , è applicata alla cella in modo tale che si possa scaricare fino al raggiungimento di una tensione limite di 2 V . Questo test consente di ottenere quindi il tempo impiegato dalla cella per scaricarsi completamente e di conseguenza, essendo la densità di corrente costante, la sua capacità. In Fig. 4.22 è riportato l'andamento del potenziale nel tempo per la cella contenente l'elettrolita GPE0. Il valore di potenziale all'inizio della prova (OCV) è pari a circa 2.96 V , ovvero il potenziale di formazione del perossido di litio. All'applicazione della corrente, il potenziale diminuisce raggiungendo circa 2.3 V mantenuti stabili per circa 45 minuti, per poi registrare un crollo dovuto all'aumento della polarizzazione di cella. Dal grafico si può notare che il tempo di scarica è estremamente breve e ciò può essere

imputabile alle limitazioni nella mobilità ionica causata dall'elevata viscosità che caratterizza i liquidi ionici. [126] Il tempo totale di scarica equivale a circa 50 minuti e pertanto, considerando una densità di corrente costante e pari a -0.1 mA cm^{-2} , la capacità di scarica totale equivale a $0.082 \text{ mAh cm}^{-2}$.

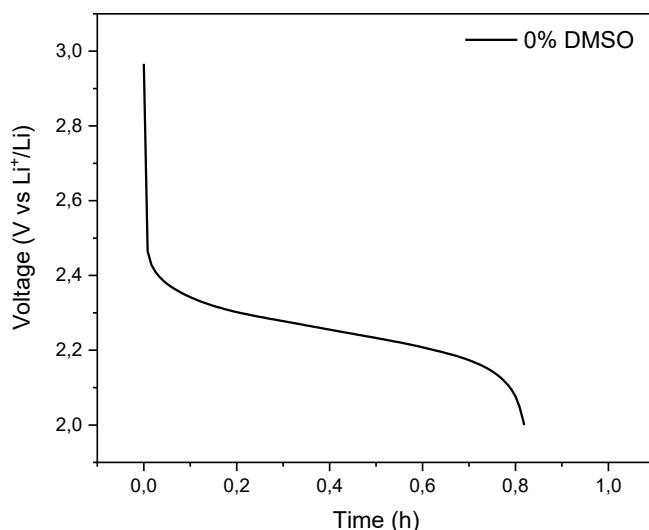


Figura 4.22. Curva di scarica completa per il GPE0.

Il GPE25 dimostra un diverso andamento rispetto al precedente. Il valore di OCV aumenta raggiungendo circa 3.08 V e, in seguito all'applicazione della corrente, il potenziale diminuisce velocemente raggiungendo 2.61 V stabilmente fino al crollo finale che si verifica dopo circa 44 h (Fig. 4.23). L'aggiunta di DMSO pertanto migliora le performance elettrochimiche, in quanto diminuisce la viscosità e aumenta la mobilità ionica, migliorando la diffusività del litio al suo interno. In questo caso il tempo di scarica totale, coincidente con il raggiungimento dei 2 V, è di 44 h e pertanto la capacità di scarica totale è pari a $4.429 \text{ mAh cm}^{-2}$.

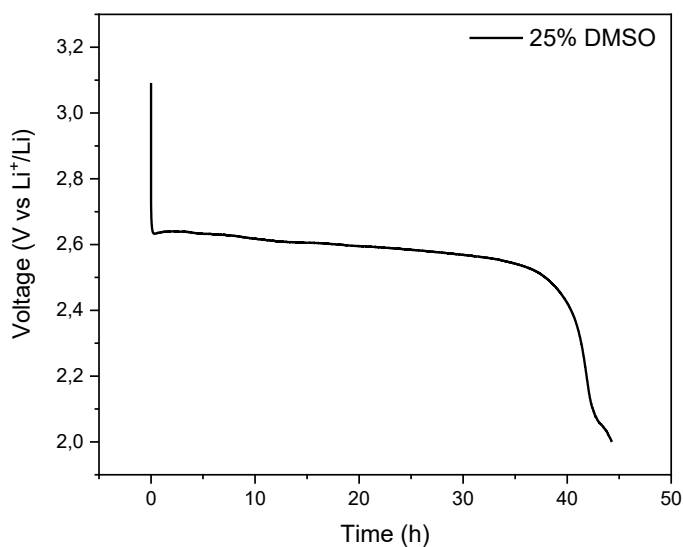


Figura 4.23. Curva di scarica completa per il GPE25.

L'ultima cella testata era quella contenente il GPE50, il cui andamento del potenziale durante la scarica è rappresentato in Fig. 4.24. L'OCV, simile a quello osservato per la cella con lo 0% di DMSO, è pari a 2.86 V. In seguito all'applicazione della corrente il potenziale cala raggiungendo i 2.70 V. in seguito il potenziale rimane stabile per poi crollare dopo circa 85 h di scarica. Il tempo di scarica completa raggiunge le 90 h che corrisponde a una capacità di scarica completa di $9.014 \text{ mAh cm}^{-2}$.

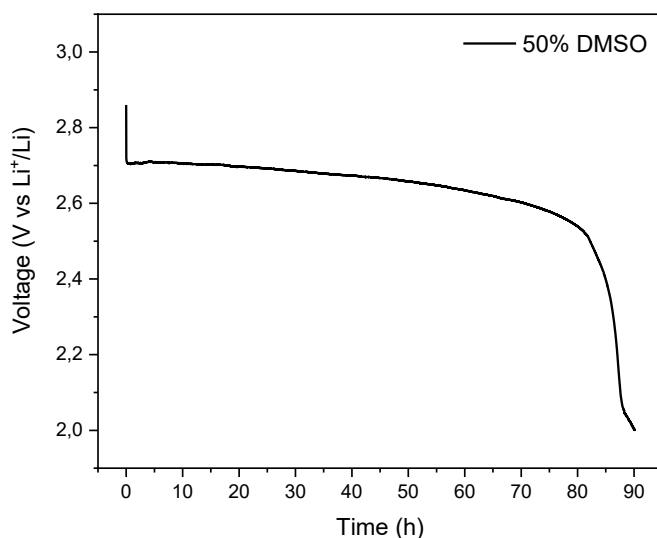


Figura 4.24. Curva di scarica completa per IL GPE50.

In Fig. 4.25 tutti i profili di potenziale sono mostrati in un unico grafico per permettere il paragone. Per tutte le composizioni, il profilo di potenziale non appare perfettamente stabile in quanto è caratterizzato da una diminuzione costante dovuto alla polarizzazione della cella, che risulta essere meno significativa nel GPE50, confermando le migliori performances del GPE a causa della maggiore conducibilità ionica e minore viscosità della fase liquida.

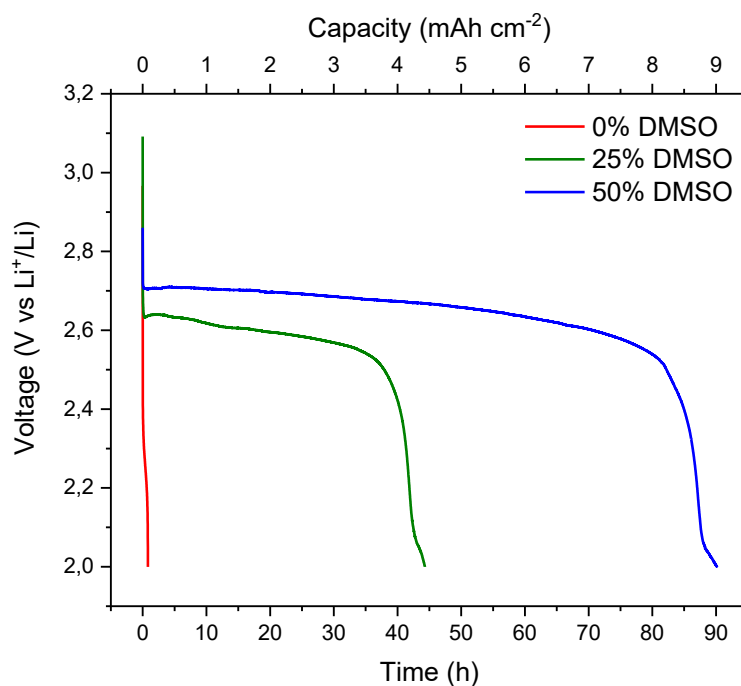


Figura 4.25. Confronto tra le curve di scarica completa.

Un'ulteriore conferma dell'effetto benefico dell'aggiunta di DMSO come cosolvente è data dall'aumento delle capacità di scarica delle celle all'aumento della quantità di DMSO nell'elettrolita. Graficando la capacità ottenuta in funzione della percentuale di DMSO si evince, infatti, che queste sono direttamente proporzionali secondo una relazione lineare (Fig. 4.26).

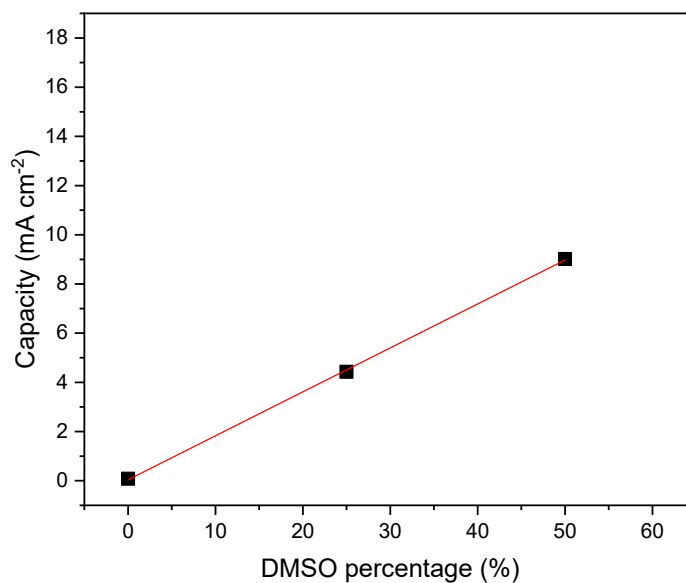


Figura 4.26. Andamento della capacità di scarica in funzione della percentuale di DMSO.

4.3.6 Full discharge – charge

Le prove di scarica e carica completa sono state eseguite sottoponendo celle del tipo EL-CELL ECC-Air, avente come elettrodi litio metallico e GDL. Similmente alla prova di scarica completa, una densità di corrente costante pari a $\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$, corrispondente a una corrente di $\pm 0.154 \text{ mA}$, è applicata alle celle in modo da farle scaricare fino al limite di 2 V e, successivamente, caricare fino al limite di 4.5 V. Questo test consente di ottenere quindi il tempo impiegato dalla cella per scaricarsi e ricaricarsi completamente consentendo di valutare la capacità di scarica, la capacità di carica e l'efficienza coulombica del ciclo di scarica-carica. Dalla curva relativa al GPE0, mostrata in Fig. 4.27, si osserva che la cella ha una scarica e una carica molto rapide. Coerentemente con quanto osservato nella prova di scarica completa, il potenziale cade molto rapidamente a seguito dell'applicazione della corrente, passando da un valore di potenziale (OCV) di circa 2.70 V a uno di 2 V in 12 minuti. Anche il processo di carica risulta molto rapido. Il suo completamento, corrispondente al raggiungimento del potenziale limite di 4.5 V, avviene dopo 38 minuti. Ciò fa sì che il ciclo totale di scarica e carica completa avvenga in circa 50 minuti. Si osserva, quindi, una veloce polarizzazione della cella data dalla bassa conducibilità ionica del GPE0.

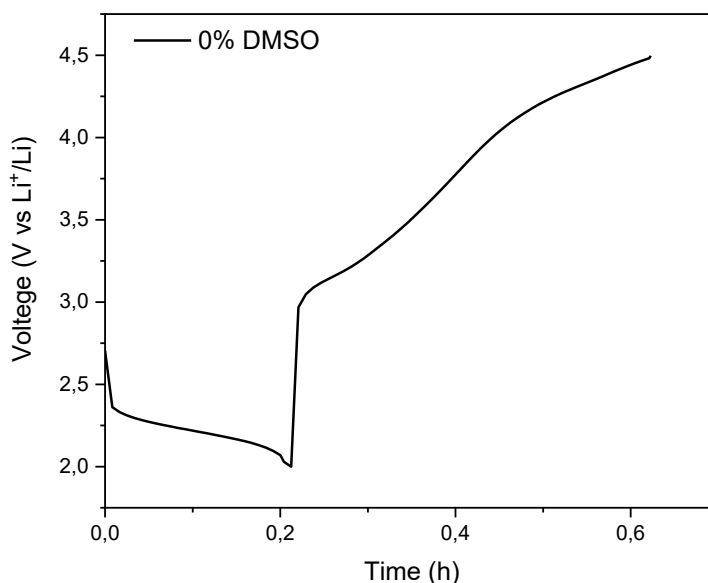


Figura 4.27. Curva di scarica e carica completa per il GPE0.

Nel caso del GPE25 si hanno invece cicli di scarica e carica più lunghi. In particolare, l'OCV corrisponde a 3.04 V, la scarica completa dura circa 52 h mentre la carica completa dura circa 57 h per un ciclo completo di 109 h (Fig. 4.28).

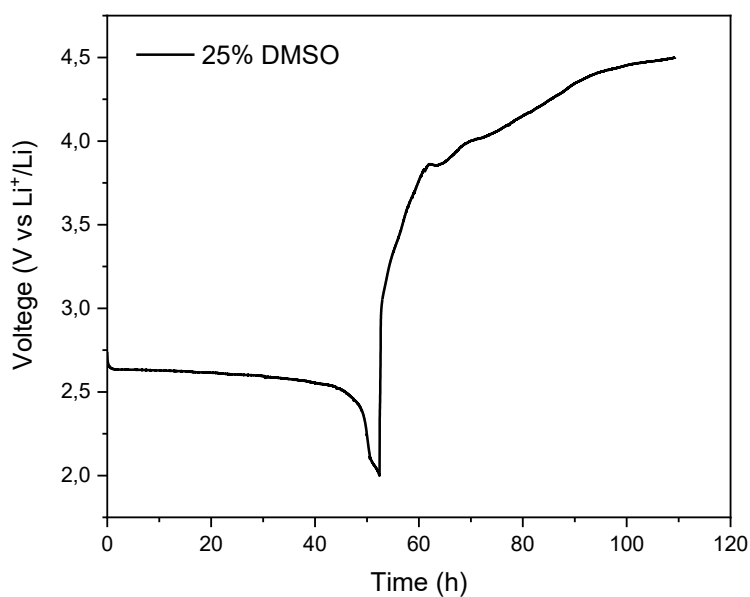


Figura 4.28. Curva di scarica e carica completa per il GPE25.

Analizzando il GPE50, la cui curva di scarica e carica completa è mostrata in Fig. 4.29, si registra un OCV di 2.94 V e una scarica completa della durata di 79 h. In carica è possibile osservare un comportamento singolare, non osservato nel caso delle membrane precedenti. Dopo circa 50 h dall'inizio della carica, il potenziale presenta delle cadute, dimostrando l'instabilità del potenziale di cella. Queste cadute di potenziale sono attribuite alla formazione di dendriti durante il processo di deposizione del litio metallico all'anodo, che si verifica durante la carica, e che causano *soft short*, in accordo con il comportamento del GPE50 nella prova di plating e stripping del litio.

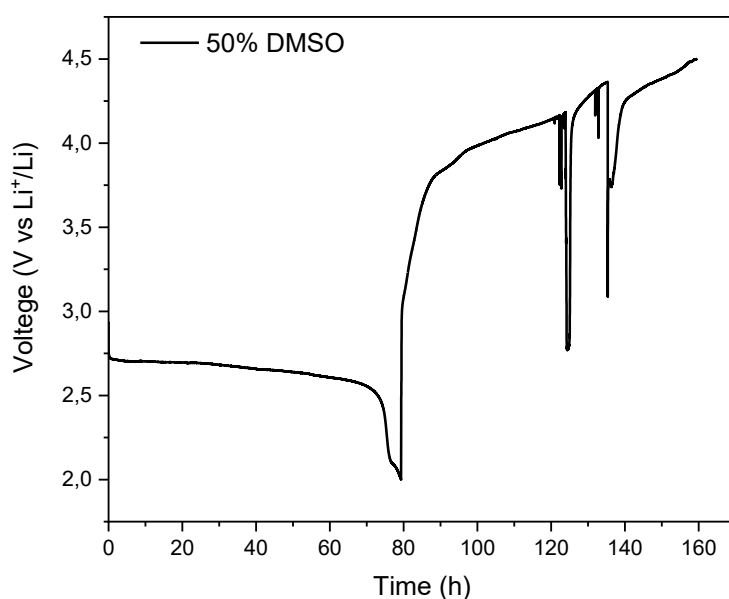


Figura 4.29. Curva di scarica e carica completa per il GPE50.

La Fig. 4.30 raffigura gli andamenti delle curve di scarica e carica delle celle contenenti i tre diversi elettroliti gel polimerici. Coerentemente con le curve di sola scarica, i gel mostrano un aumento del tempo di carica e, di conseguenza, delle relative capacità di carica con l'aumento della percentuale di DMSO nella formulazione. Nonostante ciò, nella cella contenente il GPE50 i fenomeni di *soft short*, dovuti alle minori proprietà meccaniche e, di conseguenza, all'instaurarsi della crescita dendritica, peggiorano le performances complessive.

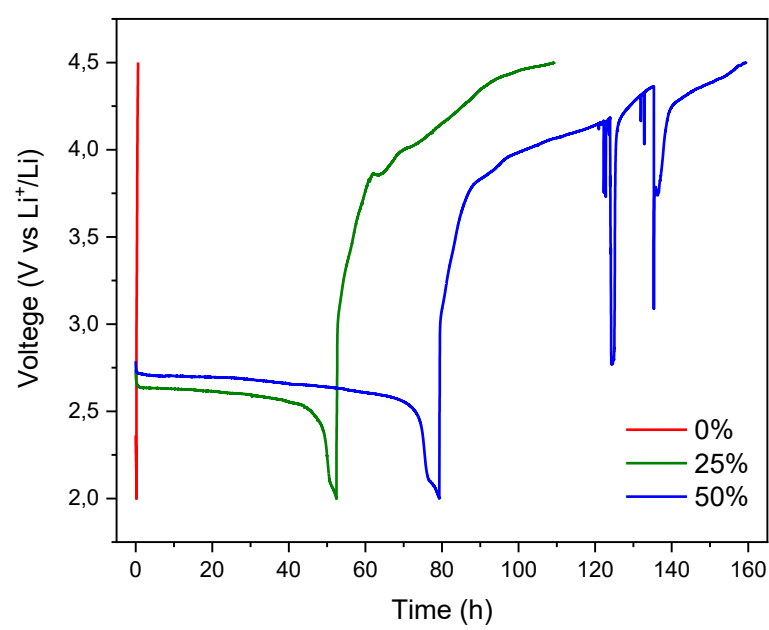


Figura 4.30. Confronto tra le curve di scarica e carica completa.

La Tab. 4.4, fornisce i valori delle capacità di scarica e di carica e della relativa efficienza coulombica delle membrane in analisi. È evidente come tutti i parametri analizzati migliorino all'aumentare del DMSO. Tuttavia, nel caso del GPE50 l'efficienza risultante non considera i fenomeni di *soft shorts* che avvengono nella cella, e pertanto, non è un'indicazione valida dell'efficienza di carica e scarica.

Tabella 4.4. Valori di capacità di scarica, capacità di carica ed efficienza coulombica degli elettroliti gel polimerici in esame.

	Capacità di scarica (mAh cm ⁻²)	Capacità di carica (mAh cm ⁻²)	Efficienza coulombica (%)
GPE0	0.024	0.038	63.2
GPE25	5.243	5.694	92.1
GPE50	7.932	8.011	99.0

4.3.7 Caratterizzazione dei catodi: XRD e FESEM

La diffrazione a raggi X (XRD) è stata effettuata sui GDL a seguito dei processi di scarica e carica completa, al fine di valutare la presenza di eventuali prodotti di reazione in fase cristallina depositati nel corso delle prove di *full discharge* e *full discharge-charge*. L'analisi è stata eseguita per ogni composizione di GPE in analisi confrontando gli spettri ottenuti con lo spettro di un GDL vergine. L'analisi XRD è stata condotta nell'intervallo diffrattometrico (2θ) tra 10° e 90° con velocità di scansione di 140° s^{-1} . La Fig. 4.31 riporta i diffrattogrammi dei GPE0, GPE25, GPE50 e del GDL vergine a seguito del processo di scarica completa.

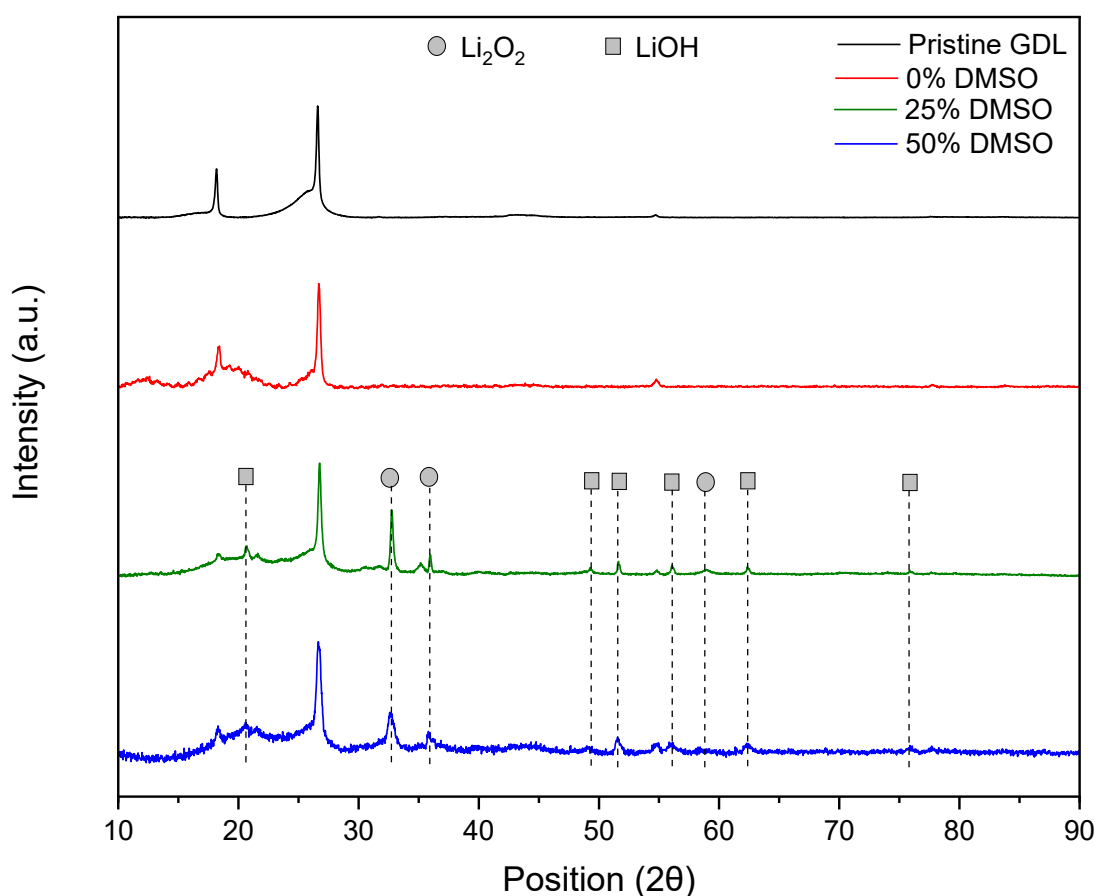


Figura 4.31. Diffrattogrammi dei catodi delle celle con il GPE0, il GPE25 e il GPE50 in seguito al processo di *full discharge* e del catodo vergine.

Dall'analisi XRD del GDL vergine è possibile individuare 3 picchi caratteristici a 18.2° , 26.5° e 54.6° che verranno quindi esclusi nell'analisi dei catodi sottoposti a *full discharge* e, in seguito, a *full discharge-charge*. Inoltre, il GDL vergine è stato sottoposto ad analisi FESEM (Fig. 4.32). Ciò ha permesso di valutare la porosità iniziale del catodo e di paragonare la superficie originale del GDL a quella che si ottiene in seguito alla scarica completa e alla scarica e carica completa per i diversi elettroliti in esame.

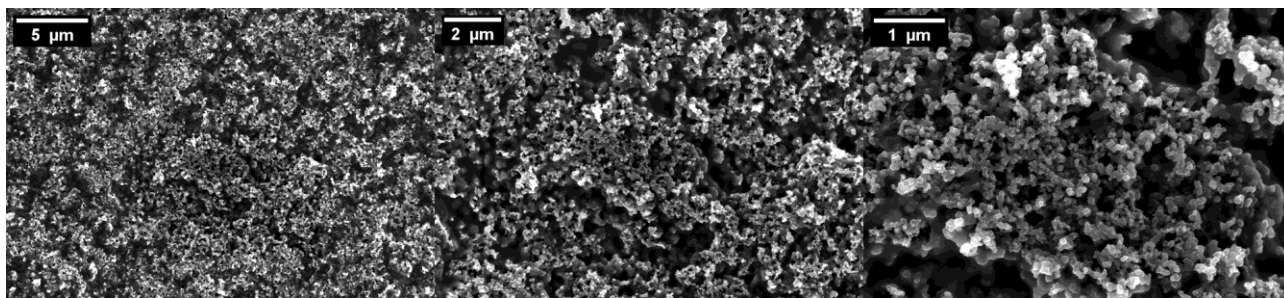


Figura 4.32. Micrografie FESEM del MPL del GDL vergine a ingrandimenti di 10x, 25x e 50x rispettivamente da sinistra verso destra.

Nelle batterie Li-O₂ con solventi aprotici il principale prodotto di reazione a seguito del processo di scarica è il perossido di litio Li₂O₂. Tuttavia, un ulteriore prodotto, nel caso di celle contenenti DMSO, può essere l'idrossido di litio LiOH generato dalla degradazione del DMSO in presenza di Li₂O₂. [127] Nel caso del GPE0, è possibile notare l'assenza di picchi relativi ai prodotti di scarica. Questo è ragionevole dal momento che il processo di scarica avviene molto velocemente a causa della bassa conducibilità ionica della membrana e ciò fa sì che non venga depositato alcun prodotto sulla superficie del catodo. Nel caso invece dei GPE25 e GPE50, i diffrattogrammi presentano numerosi picchi. Si individuano picchi associati alla presenza del perossido di litio in posizione 32.6°, 35.1° e 58.6°, relativi rispettivamente ai piani (1 0 0), (1 0 1) e (1 1 0). [128][129] I picchi associati al LiOH sono individuati invece nelle posizioni 20.4° (0 0 1), 49.2° (1 0 2), 51.3° (2 0 0), 55.9° (1 1 2), 62.1° (2 1 1), 75.8° (1 1 3), assegnati attraverso la banca dati del software X'Pert HighScore. Osservando i diffrattogrammi dei GDL di GPE25 e GPE50, si nota che le intensità dei picchi relativi al LiOH sono paragonabili mentre, nel caso del Li₂O₂, il picco a 32.6° risulta più intenso per il GPE25. È rilevante evidenziare l'assenza di segnali riconducibili alla formazione di Li₂CO₃ che è generalmente legata alla decomposizione di solventi organici in contatto con l'intermedio di reazione LiO₂. Inoltre, i diffrattogrammi mostrano una predominanza di picchi associati al prodotto di degradazione elettrochimicamente irreversibile LiOH rispetto a quelli del Li₂O₂, pur dimostrando alti valori di efficienza coulombica valutati nelle prove di scarica e carica completa. Questo fenomeno può essere giustificato ammettendo la presenza di un'elevata quantità di Li₂O₂ depositato in forma amorfa.

Le micrografie FESEM dei catodi a seguito della prova di scarica completa sono visibili in Fig. 4.33. Come previsto dall'analisi XRD, il catodo della cella contenente il GPE0 risulta privo di prodotti di reazione mentre quelli delle celle contenenti il GPE25 e il GPE50 presentano una porosità ridotta a causa della deposizione di Li₂O₂ e LiOH che appaiono presenti sia in forma amorfa che cristallina. Inoltre, per i catodi delle celle contenenti il GPE25 e il GPE50, sia la quantità assoluta sia le dimensioni dei cristalli risultano essere paragonabili.

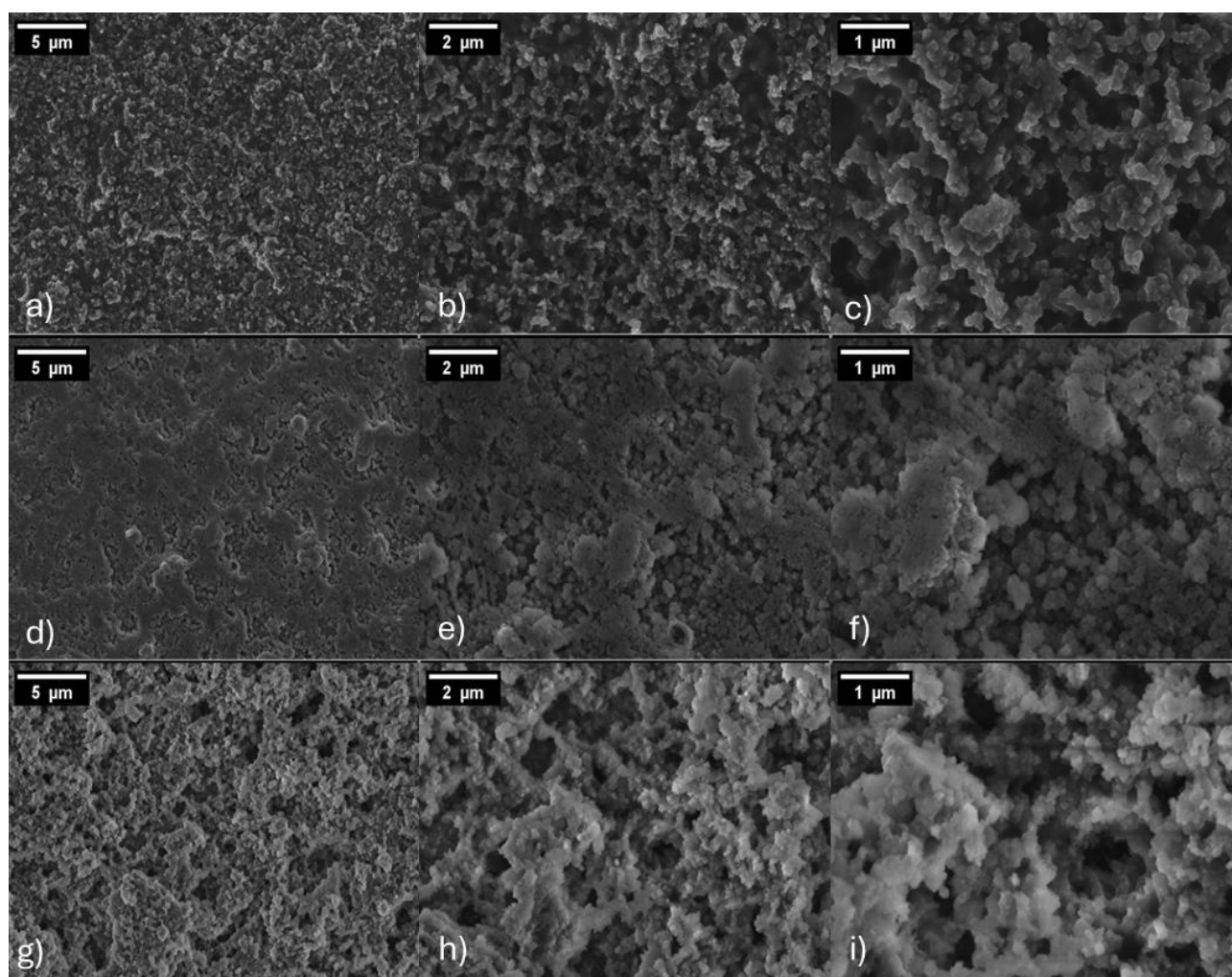


Figura 4.33. Micrografie FESEM dei catodi delle celle contenenti GPE0 (a-c), GPE25 (d-f) e GPE50 (g-i) a ingrandimenti di 10x, 25x e 50x rispettivamente da sinistra verso destra in seguito alla prova di *full discharge*.

I catodi estratti dalle celle a seguito della prova di *full discharge-charge* sono stati similamente investigati via XRD e FESEM. Dagli spettri XRD, mostrati in Fig. 4.34, si nota l'assenza di picchi di intensità significativa negli spettri del GPE0 e GPE25. Un picco in posizione 20.4° associato all'idrossido di litio, è presente nel diffrattogramma del catodo relativo al GPE50, dimostrando l'irreversibilità del LiOH nelle condizioni operative delle celle investigate. Le micrografie del FESEM (Fig. 4.35) mostrano superfici catodiche prive di strutture cristalline nel caso dei catodi relativi a GPE0 e GPE25, dimostrando un'ottima reversibilità del perossido di litio durante il processo di carica. Nel caso del catodo relativo al GPE50, è possibile valutare una maggiore ostruzione dei pori del GDL. Questo può essere dovuto alla presenza di residui cristallini di LiOH non completamente convertiti durante il processo di carica.

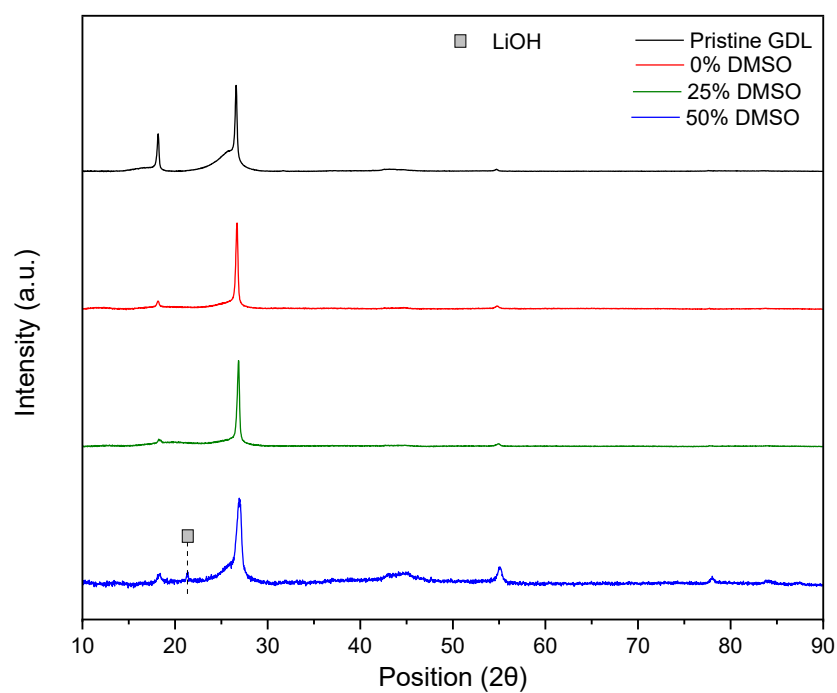


Figura 4.34. Diffrattogrammi dei catodi delle celle con il GPE0, il GPE25 e il GPE50 in seguito al processo di *full discharge-charge* e del catodo vergine.

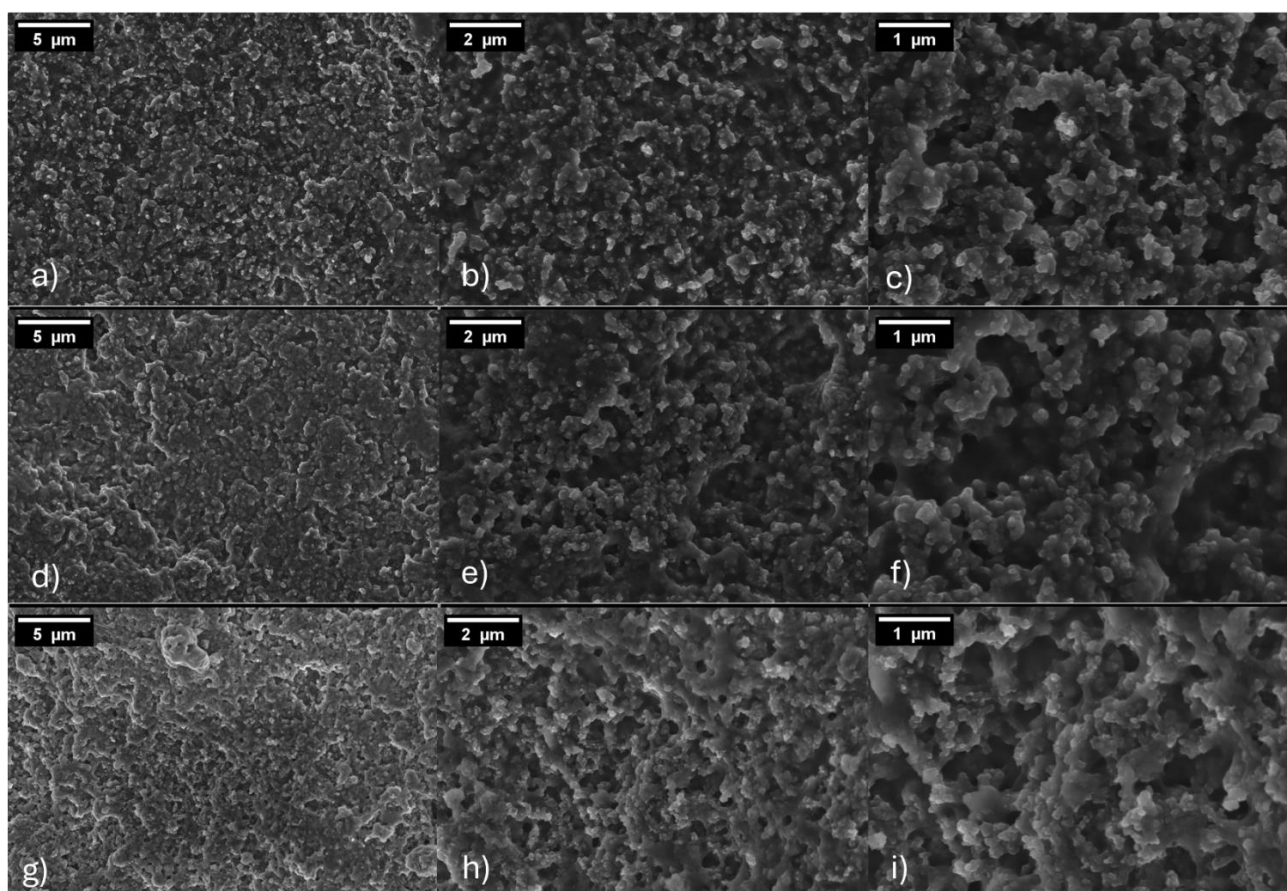


Figura 4.35. Micrografie FESEM dei catodi delle celle contenenti GPE0 (a-c), GPE25 (d-f) e GPE50 (g-i) a ingrandimenti di 10x, 25x e 50x rispettivamente da sinistra verso destra in seguito alla prova di *full discharge-charge*.

4.3.8 Ciclazioni galvanostatiche

Al fine di valutare il funzionamento dei GPE investigati all'interno di celle sottoposte a cicli di carica e scarica, ciclazioni galvanostatiche sono state eseguite. Celle complete del tipo EL-CELL ECC-Air, avente come elettrodi litio metallico e GDL e come elettroliti il GPE0, il GPE25 e il GPE50, sono state sottoposte a cicli di carica e scarica con densità di corrente pari a $\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ e una capacità limitata pari a 0.5 mAh cm^{-2} .

In Fig. 4.36 sono rappresentati i profili di carica e scarica della cella contenente il GPE0. In accordo con le prove di *full discharge* e *full discharge-charge*, i cicli di carica e scarica risultano molto brevi. In particolare, la durata dei cicli passa da 0.61 h al secondo ciclo a 0.24 h al 25°. La cella, raggiungendo i 2 V in scarica e i 4.5 V in carica, risulta polarizzata fin dal primo ciclo con una polarizzazione crescente e una degradazione costante delle performances.

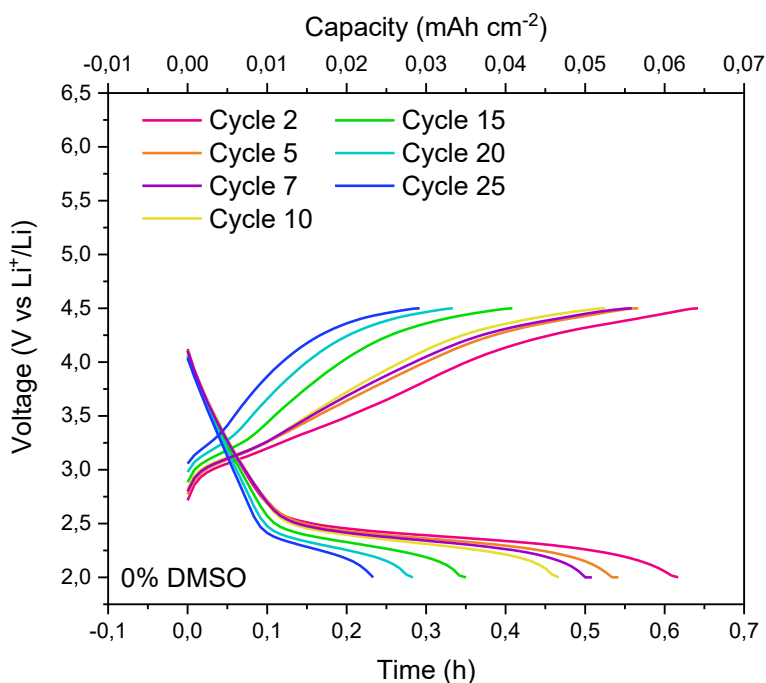


Figura 4.36. Andamento del potenziale di carica e di scarica in funzione del tempo per i cicli 2, 5, 7, 10, 15, 20 e 25 per la cella contenente il GPE0.

Valutando invece gli andamenti del potenziale per la cella contenente il GPE25, mostrati in Fig. 4.37, si osserva che questa è stabile fino a 60 cicli. I profili di scarica presentano lo stesso andamento pur mostrando una diminuzione del potenziale di plateau all'aumentare del numero di cicli, sintomo dell'aumento della polarizzazione della cella. Infatti, durante la seconda scarica si verifica un plateau a circa 2.71 V, valore che diminuisce all'aumentare del numero di cicli fino a raggiungere 2.38 V al sessantesimo ciclo. Le curve ottenute durante la carica invece presentano differenti andamenti. La curva relativa al secondo ciclo è diversa dalle successive che sono caratterizzate da molteplici tratti, ognuno con pendenze differenti. Questo può essere dovuto a una diversa reversibilità delle reazioni elettrochimiche nei primi cicli di carica e alla diversa natura delle specie decomposte durante la carica.

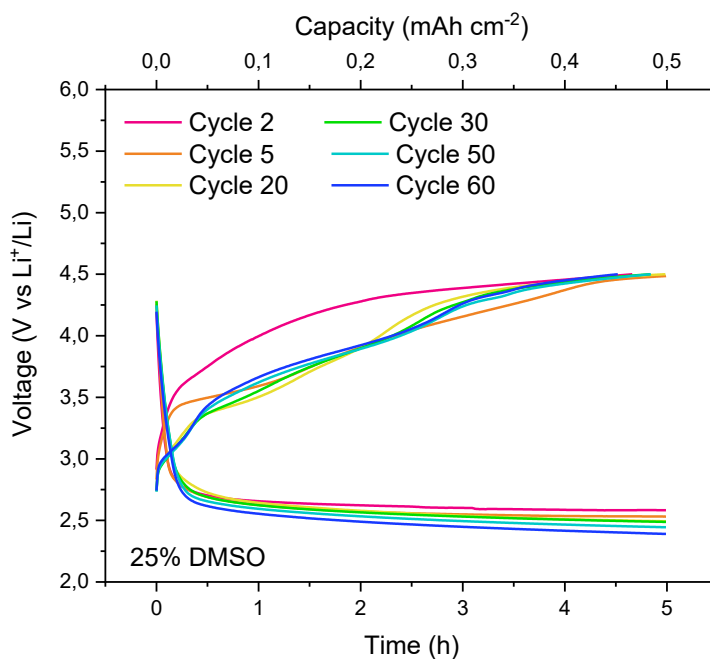


Figura 4.37. Andamento del potenziale di carica e di scarica in funzione del tempo per i cicli 2, 5, 20, 30, 50 e 60 per la cella contenente il GPE25.

Considerando invece la cella contenente il GPE50 (Fig. 4.38), si nota che questo risulta stabile fino al ciclo numero 40, a seguito del quale la polarizzazione aumenta anche se in maniera limitata, mentre al 50° la cella è fortemente polarizzata con una notevole diminuzione dei valori di capacità di carica e scarica. Questa polarizzazione della cella indica una scarsa reversibilità delle reazioni di riduzione dei prodotti generati dalla scarica. In questo caso le curve di scarica presentano dei plateaux a circa 2.75 V per la seconda scarica e 2.50 V per la quarantesima. Come nel caso del GPE25, si verifica una variazione del profilo del potenziale in carica passando dal secondo ciclo ai successivi che, come specificato in precedenza, può essere dovuto a una diversa reversibilità delle reazioni elettrochimiche in seguito ai primi cicli di carica.

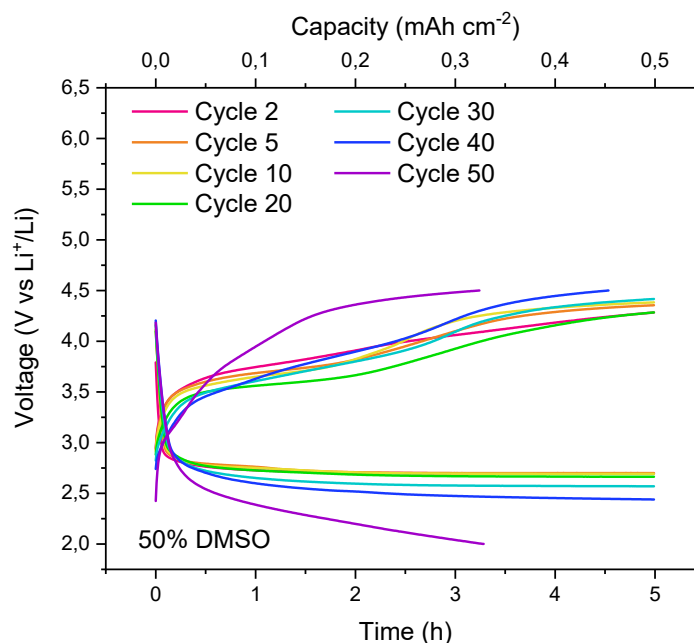


Figura 4.38. Andamento del potenziale di carica e di scarica in funzione del tempo per i cicli 2, 5, 7, 10, 20, 30, 40 e 50 per la cella contenente il GPE50.

Infine, in Fig. 4.39 sono rappresentati i potenziali in uscita sia durante i cicli di carica che quelli di scarica, in funzione del numero di cicli. Da questi, è evidente come la cella contenente il GPE0 risulti completamente polarizzata fin dal primo ciclo di carica mentre il GPE50 raggiunge i limiti di potenziale dopo 49 cicli in scarica e 34 cicli di carica. Nel caso del GPE25 si osserva invece che il potenziale in carica raggiunge fin dai primi cicli i 4.5 V mentre quello in scarica non raggiunge mai i 2 V, dimostrando l'ottima efficienza relativa alla deposizione dei prodotti di scarica.

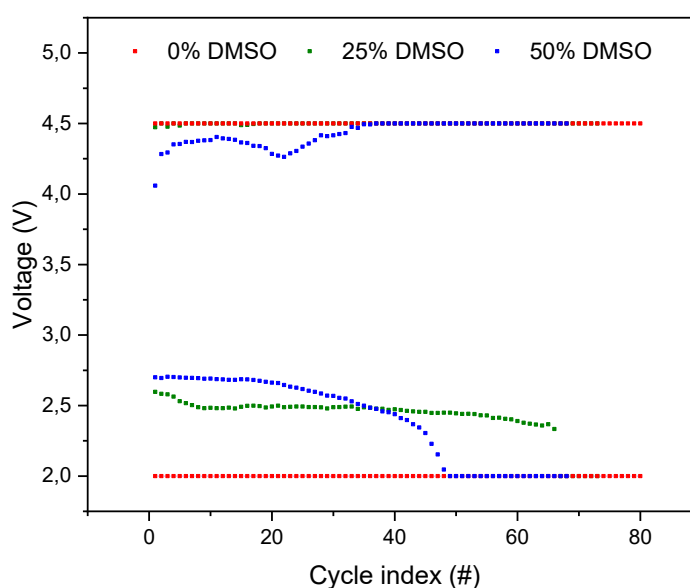


Figura 4.39. Valori del potenziale in uscita dai cicli di carica e scarica per gli elettroliti gel polimerici in analisi.

5. Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è la sintesi e la caratterizzazione di elettroliti gel polimerici (GPE) a base di liquidi ionici destinati all'utilizzo all'interno di batterie Li-O₂. Questa tipologia di elettroliti risulta particolarmente promettente grazie alle buone proprietà meccaniche della matrice polimerica e alle caratteristiche elettrochimiche della soluzione liquida. Inoltre, l'utilizzo di liquidi ionici consente di aumentare la sicurezza della batteria in quanto questi materiali presentano un intervallo di stabilità termica elevato rispetto ai tradizionali solventi organici aprotici.

Il primo passo del lavoro di tesi è stato l'ottimizzazione della composizione dei gel. Le percentuali di matrice polimerica e solvente sono state fissate rispettivamente a 10% e 90% rispetto al peso totale della soluzione non reticolata mentre la percentuale di fotoiniziatore è stata fissata al 2%. L'elettrolita utilizzato come fase liquida è LiTFSI 1.2 m in PYR₁₄TFSI. La conducibilità ionica di GPE contenenti diverse proporzioni molari di PEGDA e BMA (70/30, 80/20 e 90/10) sono state investigate a seguito del processo di reticolazione della durata di 6 minuti sotto luce UV. La composizione che ha ottenuto il miglior risultato è quella contenente il 10% di BMA, con una conducibilità ionica equivalente a 0.61 mS cm⁻¹. Questo valore di conducibilità ionica, pur essendo il maggiore tra le tre composizioni, è troppo basso per garantire un buon funzionamento della cella. Per questo motivo, due ulteriori composizioni di GPE al quale è stato aggiunto DMSO come cosolvente, sono state studiate. Le quantità di DMSO nella fase liquida degli elettroliti corrispondono al 25% e al 50% e, pertanto, i GPE ottenuti sono indicati nel testo come GPE25 e GPE50.

Le proprietà chimico-fisiche e meccaniche dei gel sono state valutate in via preliminare. Le prove di TGA e DTGA hanno confermato l'aumento della stabilità termica all'aumentare della percentuale di liquido ionico nei gel. In particolare, il GPE50 e il GPE25 presentano due step di perdita di peso di cui il primo è relativo all'evaporazione del DMSO e il secondo alla degradazione della matrice polimerica e del liquido ionico, mentre il GPE0 presenta esclusivamente lo step dato dalla degradazione del polimero e del liquido ionico.

La spettroscopia ATR-FTIR è stata impiegata per valutare l'efficienza della reticolazione della matrice polimerica grazie alla diminuzione dell'intensità dei picchi relativi al doppio legame C=C presenti a 1637 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹ e 810 cm⁻¹.

Le prove meccaniche in compressione hanno permesso la definizione dei moduli elastici a compressione. Questi seguono un trend lineare al variare della percentuale di DMSO. Infatti, il modulo a compressione diminuisce all'aumentare del contenuto di DMSO che nel sistema ha un'azione plasticizzante e permette la diminuzione del modulo da circa 79 kPa per il GPE0 a 64 kPa per il GPE25 a 43 kPa per il GPE50.

Infine, le prove fotoreometriche hanno dimostrato una diminuzione dello storage modulus G' e della velocità di reticolazione all'aumentare del contenuto di DMSO. Nel primo caso questo è coerente con la diminuzione della viscosità delle formulazioni mentre la diminuzione della velocità di reticolazione è imputabile a una maggiore diffusione radicalica data dalla bassa viscosità del DMSO che riduce l'efficienza di reticolazione.

Successivamente, si sono studiate le proprietà elettrochimiche dei gel come elettroliti per batterie Li-O₂. Dallo studio della conducibilità ionica è emerso che l'aggiunta di DMSO migliora notevolmente il trasporto ionico. Inoltre, una diminuzione dell'energia di attivazione all'aumentare della percentuale di DMSO è stata valutata dalla pendenza della retta di interpolazione, imputabile alla progressiva diminuzione del contributo di trasporto ionico dovuto al meccanismo di *segmental motion*.

La finestra di stabilità, valutata tramite *linear sweep voltammetry*, aumenta con l'aumento del contenuto di liquido ionico, confermando l'elevata stabilità tipica di questo tipo di solventi.

Le prove di stabilità interfacciale, valutata nell'arco di un mese, evidenziano che le membrane presentano una buona stabilità a contatto con il litio metallico, poiché i valori di resistenza di bulk e di resistenza al trasferimento di carica non presentano variazioni significative. Nello specifico, il GPE25 presenta una crescita del valore di resistenza interfacciale, stabilizzata dopo circa 20 giorni dall'inizio del campionamento.

I test di plating e stripping del litio per le tre membrane sono stati eseguiti per valutare l'efficienza del trasporto ionico e della deposizione e dissoluzione del litio. Nel caso del GPE0 e del GPE25, le curve del potenziale in funzione del tempo hanno andamenti simmetrici e regolari. Il GPE25 presenta inoltre bassi valori di sovrapotenziale che indicano una buona stabilità del SEI. La curva relativa al GPE50 mostra invece un andamento irregolare caratterizzato dalla presenza di cadute di potenziale causate dal fenomeno di *soft short* dovuto a crescite dendritiche che, pur non interrompendo la funzionalità della cella, portano a degradazione dell'elettrolita e del SEI, peggiorando le prestazioni della cella.

Dalle misure di scarica completa è emerso che l'aggiunta del DMSO aumenta la capacità di scarica secondo un andamento lineare. In particolare, il GPE0 mostra una rapida polarizzazione della cella completa Li/GDL all'applicazione della corrente. Questo può essere giustificato dalla bassa conducibilità ionica del gel, che limita il tempo di scarica e permette il raggiungimento di una capacità pari a 0.082 mAh cm⁻². Nel caso del GPE25 e del GPE50 invece questo valore aumenta raggiungendo rispettivamente 4.429 mAh cm⁻² e 9.014 mAh cm⁻².

Le prove di *full discharge-charge* hanno permesso di valutare le capacità di carica e di estrarre i valori di efficienza coulombica delle celle. È possibile valutare l'aumento di capacità e di efficienza all'aumentare del contenuto di DMSO. Il GPE50, pur presentando i valori più elevati di capacità specifica e di efficienza coulombica, presenta però una significativa instabilità durante i processi di scarica che portano alla crescita incontrollata di dendriti.

I catodi estratti dalle celle in seguito della scarica completa e carica completa sono stati sottoposti a diffrattometria a raggi X (XRD) e analisi FESEM. Queste analisi hanno dimostrato che i catodi delle celle contenenti il GPE0 non presentano prodotti di scarica in seguito alle due prove, sintomo di una scarsa efficienza delle reazioni elettrochimiche. I GDL estratti dalle celle contenenti GPE25 e GPE50 presentano sulla loro superficie prodotti cristallini formati in seguito alla scarica. In seguito al processo di carica completa, la superficie del catodo della cella contenenti GPE25 risulta priva di prodotti cristallini, mentre quella contenente il GPE50 ne mostra in quantità minima. Ciò dimostra la reversibilità delle reazioni elettrochimiche.

Infine, le ciclazioni galvanostatiche dimostrano che la cella contenente il GPE0, come precedentemente valutato nelle prove di *full discharge* e *full discharge-charge*, non raggiunge mai le 5 h di scarica e carica imposte dalla prova, polarizzando velocemente all'applicazione della corrente. La cella con il GPE25 presenta il tempo vita maggiore, raggiungendo i 60 cicli contro i 40 cicli svolti da quella contenente GPE50.

L'elettrolita che presenta nel complesso le migliori performances risulta quindi essere il GPE25, in quanto rappresenta un buon compromesso tra proprietà meccaniche ed elettrochimiche. Un ulteriore ottimizzazione della composizione potrebbe rendere questo materiale un possibile candidato quindi per l'applicazione in batterie Li-O₂. La presenza residua di LiOH nel catodo estratto in seguito del processo di carica dimostra la limitata reversibilità delle reazioni elettrochimiche e pertanto, al fine di migliorare le performances della cella, un catalizzatore risulta essere necessario.

6. Liste

6.1 Lista figure

Figura 1.1. Struttura della batteria agli ioni di litio. [12]

Figura 1.2. Schema riassuntivo delle diverse tipologie di anodo. [15]

Figura 1.3. Meccanismo a stage per la de-intercalazione elettrochimica dei cationi di litio nella grafite. Il profilo di potenziale raffigurato nel grafico si riferisce al 2° ciclo di scarica/carica in configurazione di semicella, ovvero con litio metallico come contro elettrodo. [13]

Figura 1.4. Struttura atomica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [24]

Figura 1.5. Problematiche degli anodi in silicio. a) Frantumazione del materiale. (b) Espansione volumetrica dell'elettrodo in silicio (c) Crescita incontrollata del SEI. [28]

Figura 1.6. Strutture delle principali classi di materiali catodici per batterie litio-ione. [29]

Figura 1.7. Percorso di diffusione bidimensionale del Li^+ nei catodi ad intercalazione con struttura cubica compatta O3. [30]

Figura 1.8. Percorso di diffusione tridimensionale del Li^+ nel LiMn_2O_4 con struttura a spinello. [30]

Figura 1.9. Percorso di diffusione unidirezionale del Li^+ nel LiFePO_4 . [30]

Figura 2.1. Densità energetica specifica per diversi tipi di batterie. [4]

Figura 2.2. Rappresentazione schematica della cella elettrolitica in una batteria Li- O_2 con elettrolita aprotico durante la scarica (a) e durante la carica (b) e relative reazioni in gioco. [45]

Figura 2.3. Formazione di *dead lithium* durante il processo di stripping. [47]

Figura 2.4. Struttura porosa del materiale catodico e visualizzazione del contatto trifase per la formazione di perossido di litio. [51]

Figura 2.5. Architettura macroporosa con canali mesoporosi ordinati. [52]

Figura 2.6. Meccanismo della ORR per batterie Li- O_2 con elettroliti aprotici. [49]

Figura 2.7. Meccanismo di degradazione ossidativa del TEGDME. [58]

Figura 2.8. Meccanismo di degradazione del DMSO durante la ORR in presenza di Li^+ . [61]

Figura 2.9. Struttura di una cella con elettrolita acquoso. [68]

Figura 2.10. Strutture di alcuni cationi e anioni comunemente utilizzati negli elettroliti liquidi ionici. [71]

Figura 2.11. Strutture chimiche dei principali elettroliti solidi inorganici. [77]

Figura 2.12. Rappresentazione schematica della struttura di un elettrolita gel polimerico. [79]

Figura 3.1. Formule chimiche dei reagenti utilizzati nella sintesi dell'elettrolita gel polimerico. a) PEGDA 575; b) BMA; c) LiTFSI; d) $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$; e) DMSO; f) IRGACURE® 651.

Figura 3.2. Struttura a doppio strato del GDL24BC. [87]

Figura 3.3. Scissione omolitica del DPMA in seguito a irraggiamento UV. [88]

Figura 3.4. Glovebox UNIlab Plus della Mbraun.

Figura 3.5. Essiccatore sotto vuoto Glass Oven B-585 della Buchi.

Figura 3.6. Camera climatica MKF56 della Binder.

Figura 3.7. a. Ciclatore con software Arbin's MIT Pro. **b.** Potenziostato Biologic VSP3-e.

Figura 3.8. TGA Netzsch TG 209 F3.

Figura 3.9. Spettrometro FTIR Nicolet iS5 FT-IR della Thermo Fischer.

Figura 3.10. Fotoreometro della Anton PAAR.

Figura 3.11. Dinamometro MTS QTestTM/10 Elite MTS Systems Corporation.

Figura 3.12. Microscopio elettronico a scansione a emissione di campo modello MERLIN della ZEISS.

Figura 3.13. Schema del funzionamento di uno spettrometro ATR-FTIR. [93]

Figura 3.14. Grafico semplificato che rappresenta la sovrapposizione di uno spettro caratteristico e uno continuo tipico della risposta dei materiali in seguito a un'interazione con i raggi X. [95]

Figura 3.15. Condizione geometrica necessaria per ottenere interferenza costruttiva. [96]

Figura 3.16. Rappresentazione tramite simulazione di montecarlo della pera d'interazione per diversi elementi. [97]

Figura 3.17. Schema rappresentativo dei componenti e del loro assemblaggio di una EL CELL-Std, a sinistra e di una EL CELL-Air a destra. [98]

Figura 3.18. Tensione sinusoidale di input e corrente di output. [100]

Figura 3.19. Rappresentazione dell'impedenza complessa. [99]

Figura 3.20. a) plot di Bode; b) plot di Nyquist; c) plot di Lissajous. [101]

Figura 3.21. Visualizzazione grafica del modello di Randles. [101]

Figura 3.22. Plot di Nyquist ricavato dalle analisi di conducibilità per il GPE50 a 20°C.

Figura 4.1. Misure preliminari di conducibilità ionica effettuate su elettroliti gel polimerici contenenti percentuali di BMA del 10%, 20% e 30%.

Figura 4.2. Andamento della TGA in funzione della temperatura dei GPE.

Figura 4.3. Andamento della DTGA in funzione della temperatura dei GPE.

Figura 4.4. Spettri FTIR delle miscele con 0% DMSO, 25% DMSO e 50% DMSO con evidenza sui picchi a 1710 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} .

Figura 4.5. Spettro FTIR della miscela e del gel 0% DMSO con evidenza sul picco a 1637 cm^{-1} .

Figura 4.6. Spettro FTIR della miscela e del gel 25% DMSO con evidenza sul picco a 1637 cm^{-1} .

Figura 4.7. Spettro FTIR della miscela e del gel 50% DMSO con evidenza sul picco a 1637 cm^{-1} .

Figura 4.8. Curve sforzo- deformazione dei campioni di GPE0.

Figura 4.9. Curve sforzo- deformazione dei campioni di GPE25.

Figura 4.10. Curve sforzo- deformazione dei campioni di GPE50.

Figura 4.11. Andamento del modulo a compressione rispetto alla percentuale di liquido ionico (o DMSO) contenuta nei gel.

Figura 4.12. Curve fotoreologiche dei GPE0, GPE25 e GPE50.

Figura 4.13. Andamento della conducibilità ionica in funzione della temperatura dei GPE

Figura 4.14. Andamento della stabilità interfacciale del GPE0.

Figura 4.15. Andamento della stabilità interfacciale del GPE25.

Figura 4.16. Andamento della stabilità interfacciale del GPE50.

Figura 4.17. Finestre di stabilità per le tre differenti composizioni di elettroliti gel polimerici.

Figura 4.18. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE0.

Figura 4.19. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE25.

Figura 4.20. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE50.

Figura 4.21. Andamento del potenziale nella prova di plating e stripping per il GPE0, il GPE25 e il GPE50.

Figura 4.22. Curva di scarica completa per il GPE0.

Figura 4.23. Curva di scarica completa per il GPE25.

Figura 4.24. Curva di scarica completa per IL GPE50.

Figura 4.25. Confronto tra le curve di scarica completa.

Figura 4.26. Andamento della capacità di scarica in funzione della percentuale di DMSO.

Figura 4.27. Curva di scarica e carica completa per il GPE0.

Figura 4.28. Curva di scarica e carica completa per il GPE25.

Figura 4.29. Curva di scarica e carica completa per il GPE50.

Figura 4.30. Confronto tra le curve di scarica e carica completa.

Figura 4.31. Diffrattogrammi dei catodi delle celle con il GPE0, il GPE25 e il GPE50 in seguito al processo di *full discharge* e del catodo vergine.

Figura 4.32. Micrografie FESEM del MPL del GDL vergine a ingrandimenti di 10x, 25x e 50x rispettivamente da sinistra verso destra.

Figura 4.33. Micrografie FESEM dei catodi delle celle contenenti GPE0 (a-c), GPE25 (d-f) e GPE50 (g-i) a ingrandimenti di 10x, 25x e 50x rispettivamente da sinistra verso destra in seguito alla prova di *full discharge*.

Figura 4.34. Diffrattogrammi dei catodi delle celle con il GPE0, il GPE25 e il GPE50 in seguito al processo di *full discharge-charge* e del catodo vergine.

Figura 4.35. Micrografie FESEM dei catodi delle celle contenenti GPE0 (a-c), GPE25 (d-f) e GPE50 (g-i) a ingrandimenti di 10x, 25x e 50x rispettivamente da sinistra verso destra in seguito alla prova di *full discharge-charge*.

Figura 4.36. Andamento del potenziale di carica e di scarica in funzione del tempo per i cicli 2, 5, 7, 10, 15, 20 e 25 per la cella contenente il GPE0.

Figura 4.37. Andamento del potenziale di carica e di scarica in funzione del tempo per i cicli 2, 5, 20, 30, 50 e 60 per la cella contenente il GPE25.

Figura 4.38. Andamento del potenziale di carica e di scarica in funzione del tempo per i cicli 2, 5, 7, 10, 20, 30, 40 e 50 per la cella contenente il GPE50.

Figura 4.39. Valori del potenziale in uscita dai cicli di carica e scarica per gli elettroliti gel polimerici in analisi.

6.2 Lista tabelle

Tabella 1.1. Proprietà fisiche dei solventi comunemente utilizzati come elettroliti liquidi. [33]

Tabella 2.1. Tipi di batterie Li-O₂ con le loro reazioni, vantaggi e svantaggi. [44]

Tabella 3.1. Materiali utilizzati per la produzione dell'elettrolita gel polimerico.

Tabella 4.1. Valori di modulo elastico a compressione delle membrane polimeriche in esame.

Tabella 4.2. Valori di conducibilità ionica a diverse temperature delle membrane polimeriche in esame espressi in mS cm⁻¹.

Tabella 4.3. Limiti superiori delle finestre di stabilità elettrochimica degli elettroliti gel polimerici a 10 μA cm⁻².

Tabella 4.4. Valori di capacità di scarica, capacità di carica ed efficienza coulombica degli elettroliti gel polimerici in esame.

7. Bibliografia

- [1] Muttaleb, W., Ali, Z. H., & Kadhim, W. A. (2024). *Global Warming, its Causes, Environmental Effects, and Solution to Avoid this Phenomenon: Review*. Journal of University of Babylon for Pure and Applied Sciences.
- [2] Financial Times. (2024, gennaio 12). World breaches 1.5C global warming target for first time in 2024. Financial Times. <https://www.ft.com/content/fd914266-71bf-4317-9fdc-44b55acb52f6>.
- [3] Arora, G. (2020). *Causes and Effects of Global Warming*.
- [4] Huang, B., Zhang, W., Chen, J., & Yan, S.-B. (2023). Review—Research progress and prospects of Li-Air battery in wearable devices. Journal of The Electrochemical Society.
- [5] <https://www.rcm.it/blog/batteri-al-litio/> consultato il 08/01/2025.
- [6] Basu, S., Zeller, C., Flanders, P. J., Fuerst, C. D., Johnson, W. D., & Fischer, J. E. (n.d.). *Synthesis and Properties of Lithium-Graphite Intercalation Compounds*.
- [7] <https://www.theguardian.com/science/2019/oct/09/nobel-prize-in-chemistry-awarded-for-work-on-lithium-ion-batteries> consultato il 17/05/2025.
- [8] Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 89, pp. 292–308). Elsevier.
- [9] Winter, M., Barnett, B., & Xu, K. (2018). Before Li Ion Batteries. In *Chemical Reviews* (Vol. 118, Issue 23, pp. 11433–11456). American Chemical Society.
- [10] Deng, D. (2015). Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges. In *Energy Science and Engineering* (Vol. 3, Issue 5, pp. 385–418). John Wiley and Sons Ltd.
- [11] Ghiji, M., Novozhilov, V., Moinuddin, K., Joseph, P., Burch, I., Suendermann, B., & Gamble, G. (2020). A review of lithium-ion battery fire suppression. In *Energies* (Vol. 13, Issue 19). MDPI AG.
- [12] Njema, George G., Ouma, Russel Ben O., Kibet, Joshua K., A Review on the Recent Advances in Battery Development and Energy Storage Technologies, *Journal of Renewable Energy*, 2024, 2329261, 35 pages, 2024.
- [13] Asenbauer, J., Eisenmann, T., Kuenzel, M., Kazzazi, A., Chen, Z., & Bresser, D. (2020). The success story of graphite as a lithium-ion anode material-fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. In *Sustainable Energy and Fuels* (Vol. 4, Issue 11, pp. 5387–5416). Royal Society of Chemistry.
- [14] Selinis, P., & Farmakis, F. (2022). Review—A Review on the Anode and Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries with Improved Subzero Temperature Performance. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(1), 010526.

- [15] Liu, F., S. Song, D. Xue, and H. Zhang. (2012). Selective crystallization with preferred lithium-ion storage capability of inorganic materials. *Nanoscale Res. Lett.* 7:149.
- [16] Mekonnen, Y., Sundararajan, A., & Sarwat, A. I. (2016). *A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. SoutheastCon 2016.*
- [17] Xie, J., & Lu, Y. C. (2020). A retrospective on lithium-ion batteries. In *Nature Communications* (Vol. 11, Issue 1). Nature Research.
- [18] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: Present and future. In *Materials Today* (Vol. 18, Issue 5, pp. 252–264). Elsevier B.V.
- [19] Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev* 104, 4303–4417.
- [20] Guo, L., Thornton, D. B., Koronfel, M. A., Stephens, I. E. L., & Ryan, M. P. (2021). Degradation in lithium ion battery current collectors. In *JPhys Energy* (Vol. 3, Issue 3). IOP Publishing Ltd.
- [21] Hossain, M. H., Chowdhury, M. A., Hossain, N., Islam, M. A., & Mobarak, M. H. (2023). *Advances of lithium-ion batteries anode materials—A review. Chemical Engineering Journal Advances*, 16, 100569.
- [22] Lim, H.-D., Yoon, G., & Cho, J. (2020). *The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites.* *Energy & Environmental Science*, 13(3), 768–786.
- [23] Choi, Z., Kramer, D., & Mönig, R. (2013). Correlation of stress and structural evolution in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 240, 245–251.
- [24] Zhao, B., Ran, R., Liu, M., & Shao, Z. (2015). *A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives.* *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 98, 1–71.
- [25] A.S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, S. Mariyappan, J. Tarascon, A. Shukla, Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode, *Chem. Mater.* 22 (9) (2010) 2857–2863.
- [26] A. Mahmoud, J.M. Amarilla, K. Lasri, I. Saadoune, Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel in Li-half and Li-ion full-cells. A systematic comparison, *Electrochim. Acta* 93 (2013) 163–172.
- [27] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznec, J. Tarascon, C.P. Grey, Realtime NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (26) (2009) 9239–9249.
- [28] Wu, H., & Cui, Y. (2012). *Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries.* *Nano Today*, 7(5), 414–429.
- [29] Manthiram, A. (2020). A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 11, 1550.

- [30] Daroux, D., & Feuille, F. (2016). Materials for electrodes of Li-ion batteries: Issues related to stress development [ResearchGate publication].
- [31] Chun Zhan, C. et al. (2013). Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate–carbon systems. *Nat. Commun.* 4, 2437.
- [32] Gopalakrishnan, J. & Manthiram, A. (1981). Topochemically controlled hydrogen reduction of scheelite-related rare-earth metal molybdates. *Dalton Trans.* 3, 668–672.
- [33] Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novák, P., Petráňková, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Zhang, H. (2020). Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, 479, 228708.
- [34] Marcinek, M. Syzdek, J. Marczewski, M. Piszcz, M. Niedzicki, L. Kalita, M. PlewaMarczewska, A. Bitner, A. Wieczorek, P. Trzeciak, T. Kasprzyk, M. Łęzak, P. Zukowska, Z. Zalewska, A. Wieczorek, W. (2015). "Electrolytes for Li-ion transport – Review", *Solid State Ionics*, vol. 276, pages 107-126.
- [35] Kalhoff, J., Gebresilassie Eshetu, G., Bresser, D., & Passerini, S. (2015). Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives. *ChemSusChem*, 8(13), 2154–2175.
- [36] Inda, H., Katoh, K., Tamura, H., Sasaki, M., & Sato, K. (2007). Development of all-solid lithium-ion battery using Li-ion conductive ceramic electrolytes. *Solid State Ionics*, 178(13–14), 837–841.
- [37] Fergus, J. W. (2010). Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(15), 4554–4569.
- [38] Galbraith, A. (1976). The Lithium-Water-Air Battery for Automotive Propulsion. In 4th International Electric Vehicle Symposium, Duesseldorf, West Germany.
- [39] Abraham, K. M.; Jiang, Z. (1996). A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium / Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* 43, 1.
- [40] Kim, D. H.; Son, S. I.; Ryu, K. H.; Rhee, J. K.; Kim, S.; Lee, H. T. (Hyundai Motor Company), (2016). Li-air hybrid battery and method for manufacturing the same.
- [41] Sankarasubramanian, S.; Prakash, J.; Mizuno, F.; Singh, N. (TOYOTA Motor Europe), (2016). Alloys as cathode materials for lithium-air batteries.
- [42] Barde, F.; Jeanne, J.; Bruce, P. G.; Chen, Y.; Freunberger, S. (TOYOTA Motor Europe), (2013). Stable non-aqueous electrolyte promoting ideal reaction process in rechargeable lithium-air batteries.
- [43] Bhatt, M. D., Geaney, H., Nolan, M., & O'Dwyer, C. (2014). Key scientific challenges in current rechargeable non-aqueous Li–O₂ batteries: Experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(24), 12093–12130.

- [44] Nanda, J., Bilheux, H., Voisin, S., Veith, G. M., Archibald, R., Walker, L., Allu, S., Dudney, N. J., & Pannala, S. (2012). Investigating the effects of cathode and anode on lithium ion battery performance using neutron imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(15), 8401–8408.
- [45] Xing, P., Sanglier, P., Zhang, X., Li, J., Li, Y., & Su, B.-L. (2024). Advances in cathode materials for Li–O₂ batteries. *Smart Battery Systems Research*, 3, 100109.
- [46] Hatzell, K. B., Chen, X. C., Cobb, C. L., Dasgupta, N. P., Dixit, M., Marbella, L. E., ... & Viswanathan, V. (2020). Challenges in lithium metal anodes for solid-state batteries. *ACS Energy Letters*, 5(3), 922–934.
- [47] Banerjee, J. (2016). *Materials for electrodes of Li-ion batteries: Issues related to stress development. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. Advance online publication.
- [48] Zhao, Y., & Wang, Y. (2024). Anode Materials in Lithium–Air Batteries: Progress and Challenges. *Batteries*, 10(6), 260.
- [49] Grande, L., Paillard, E., Hassoun, J., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The lithium/air battery: Still an emerging system or a practical reality? *Advanced Materials*, 27(5), 784–800.
- [50] Chen, K., Yang, D. Y., Huang, G., & Zhang, X. B. (2021). Lithium–air batteries: Air electrochemistry and anode stabilization. *Accounts of Chemical Research*, 54(3), 632–641.
- [51] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., & Wilcke, W. (2010). Lithium-air battery: Promise and challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14), 2193–2203.
- [52] Xing, P., Sanglier, P., Zhang, X., Li, J., Li, Y., & Su, B.-L. (2024). Advances in cathode materials for Li–O₂ batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 95, 126–167.
- [53] Li, Y., Wang, X., Dong, S., Chen, X., & Cui, G. (2016). Recent advances in non-aqueous electrolyte for rechargeable Li–O₂ batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(20), 1600751.
- [54] Shao, Y., Ding, F., Xiao, J., Zhang, J., Xu, W., Park, S., Zhang, J. G., Wang, Y., & Liu, J. (2013). Making Li–air batteries rechargeable: Material challenges. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 987–1004.
- [55] Kanamura, K. (2005). Electrolytes for lithium batteries. In *Lithium Batteries – Science and Technology* (pp. 253–266). Elsevier.
- [56] Bryantsev, V. S., Giordani, V., Walker, W., Blanco, M., Zecevic, S., Sasaki, K., Uddin, J., Addison, D., & Chase, G. V. (2011). Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries: Nucleophilic substitution by the superoxide anion radical (O₂•[−]). *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(44), 12399–12409.
- [57] Johnson, L., Li, C., Liu, Z., Chen, Y., Freunberger, S. A., Ashok, P. C., Praveen, B. B., Dholakia, K., Tarascon, J.-M., & Bruce, P. G. (2014). *A unified mechanism of O₂ reduction in aprotic Li⁺ electrolytes and its consequences for Li–O₂ batteries*. *Nature Chemistry*.
- [58] Sharon, D., Hirshberg, D., Afri, M., Garsuch, A., Frimer, A. A., & Aurbach, D. (2015). Lithium-oxygen electrochemistry in non-aqueous solutions. *Israel Journal of Chemistry*, 55(5), 508–527.

- [59] Bryantsev, V., & Faglioni, F. (2012). Predicting autoxidation stability of ether- and amide-based electrolyte solvents for Li-air batteries. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(26), 7128–7138.
- [60] Cecchetto, L., Salomon, M., Scrosati, B., & Croce, F. (2012). Study of a Li-air battery having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid. *Journal of Power Sources*, 213, 233–238.
- [61] Sharon, D., Afri, M., Noked, M., Garsuch, A., Frimer, A., & Aurbach, D. (2013). Oxidation of dimethyl sulfoxide solutions by electrochemical reduction of oxygen. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(19), 3115–3119.
- [62] Yu, Q., & Ye, S. (2015). In situ study of oxygen reduction in dimethyl sulfoxide (DMSO) solution: A fundamental study for development of the lithium–oxygen battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21), 12236–12250.
- [63] Ottakam Thotiyl, M. M., Freunberger, S. A., Peng, Z., Chen, Y., Liu, Z., & Bruce, P. G. (2013). A stable cathode for the aprotic Li–O₂ battery. *Nature Materials*, 12(11), 1050–1056.
- [64] Kottam, P. K. R., Dongmo, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Marinaro, M. (2020). Effect of Salt Concentration, Solvent Donor Number and Coordination Structure on the Variation of the Li/Li⁺ Potential in Aprotic Electrolytes. *Energies*, 13(6), 1470.
- [65] Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J.-M. (2012). Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11(1), 19–29.
- [66] Dhananjay, & Mallik, B. (2023). Cage Dynamics-Mediated High Ionic Transport in Li–O₂ Batteries with a Hybrid Aprotic Electrolyte: LiTFSI, Sulfolane, and N,N-Dimethylacetamide. *The Journal of Physical Chemistry B*.
- [67] Song, H., Deng, H., Li, C., Feng, N., He, P., & Zhou, H. (2017). Advances in Lithium-Containing Anodes of Aprotic Li–O₂ Batteries: Challenges and Strategies for Improvements. *Small Methods*, 1(12), 1700135.
- [68] Capsoni, D., Bini, M., Ferrari, S., & Mustarelli, P. (2015). Lithium–air batteries based on carbon nanomaterials. In W. Lu, J.-B. Baek, & L. Dai (Eds.), *Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems: Advances in Materials Synthesis and Device Applications* (pp. 385–405). John Wiley & Sons.
- [69] Capsoni, D., Bini, M., Ferrari, S., Quartarone, E., & Mustarelli, P. (2012). Recent advances in the development of Li–air batteries. *Journal of Power Sources*, 220, 253–263.
- [70] Zhao, Y., Ding, Y., Li, Y., & Yu, G. (2017). Challenges and opportunities in developing lithium–air batteries. *Applied Energy*, 199, 464–478.
- [71] Zhang, Q., Lu, X., Zhou, X., & Li, Y. (2021). Ionic liquids-based electrolyte for lithium–oxygen batteries: A review. *Journal of Energy Chemistry*, 59, 229–246.
- [72] Kim, J.-H., Woo, H., Jin, S.-J., Lee, J. S., Kim, W., Ryu, K., & Kim, D.-W. (2015). Lithium–oxygen batteries with ester-functionalized ionic liquid-based electrolytes. *RSC Advances*, 5(98), 80014–8002.

- [73] Zhang, J., Sun, B., Zhao, Y., Tkacheva, A., Liu, Z., Yan, K., Guo, X., McDonagh, A., Shanmukaraj, D., Wang, C., Rojo, T., Armand, M., Peng, Z., & Wang, G. (2019). A versatile functionalized ionic liquid to boost the solution-mediated performances of lithium-oxygen batteries. *Nature Communications*, 10, Article 1188.
- [74] Deshpande, A., Dutta, P., & Banerjee, S. (2014). Solubility of oxygen in lithium-air battery electrolytes: A molecular dynamics study. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*.
- [75] Jung, K.-N., Yoon, S., Shin, K.-H., & Lee, J.-W. (2013). Ionic liquid based gel polymer electrolyte for lithium-oxygen battery. *Electrochemical Society Meeting Abstracts*, 2013(02), 488.
- [76] Nakamoto, H., Suzuki, Y., Shiotsuki, T., Mizuno, F., Higashi, S., Takechi, K., Asaoka, T., Nishikoori, H., & Iba, H. (2013). Ether-functionalized ionic liquid electrolytes for lithium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 243, 19–23.
- [77] Pakseresht, S., Celik, M., Guler, A., Al-Ogaili, A. W. M., & Kallio, T. (2023). Recent advances in all-solid-state lithium–oxygen batteries: Challenges, strategies, future. *Batteries*, 9(7), 380.
- [78] Dussart, T., Stevens, P., Toussaint, G., & Laberty-Robert, C. (2022). *Study of solid state lithium batteries with a ceramic electrolyte*. In *Electrochemical Society Meeting Abstracts*, 237(2). The Electrochemical Society, Inc.
- [79] Kim, K., Chae, W., Kim, J., Kim, C., & Earmme, T. (2023). Gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries enabled by photo crosslinked polymer network. *Gels*, 9(12), 975.
- [80] Luo, W.-B., Chou, S., Wang, J., Kang, Y.-M., Zhai, Y., & Liu, H. (2015). A hybrid gel-solid-state polymer electrolyte for long-life lithium oxygen batteries. *Chemical Communications*, 51(39), 8269–8272.
- [81] Zhang, J., Sun, B., Xie, X., Kretschmer, K., & Wang, G. (2015). Enhancement of stability for lithium oxygen batteries by employing electrolytes gelled by poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and tetraethylene glycol dimethyl ether. *Electrochimica Acta*, 183, 56–62.
- [82] Longo, M., Gandolfo, M., Francia, C., Bodoardo, S., Sangermano, M., & Amici, J. (2023). Gelatine based gel polymer electrolyte towards more sustainable Lithium-Oxygen batteries. *Electrochimica Acta*.
- [83] Chamaani, A., Safa, M., Chawla, N., & El-Zahab, B. (2017). Composite Gel Polymer Electrolyte for Improved Cyclability in Lithium-Oxygen Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(39), 33819–33826.
- [84] Zhang, D., Li, D., Huang, R., & Yu, A. (2010). Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries. *Journal of Power Sources*, 195(5), 1202–1206.
- [85] Woo, H., Son, H., Min, J., Rhee, J., Lee, H.-T., & Kim, D.-W. (2020). Ionic liquid-based gel polymer electrolyte containing zwitterion for lithium-oxygen batteries. *Electrochimica Acta*, 345, 136248.

- [86] Fuel cell store, Sigracet' <https://www.fuelcellearth.com/> [visitato il 15/02/2025].
- [87] Sgl carbon, "Sigracet Fuel Cell Components", Available "https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracet-fuel-cell-components/", visitato il giorno 15/02/2025.
- [88] Kütahya, C., Meckbach, N., Strehmel, V., Gutmann, J. S., & Strehmel, B. (2020). NIR light-induced ATRP for synthesis of block copolymers comprising UV-absorbing moieties. *Chemistry – A European Journal*, 26(36), 8028–8039.
- [89] Tomal, W., & Ortyl, J. (2020). Water-soluble photoinitiators in biomedical applications. *Polymers*, 12(5), 1073.
- [90] Turrell, G. (2006). *Theory of Infrared Spectroscopy*. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley.
- [91] Alpert, N., Keiser, W. E., & Szymanski, H. (1970). *Theoretical considerations in infrared spectroscopy*. In H. Szymanski (Ed.), *Infrared Band Handbook* (pp. 77–183). Springer.
- [92] Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd ed.). Wiley-Interscience.
- [93] Sriphong, L., Rojanarata, T., Gasser, C., & Lend, B. (2018). At-line analysis of pharmaceutical nanofiber-products using ATR-FTIR spectroscopy.
- [94] Reboa, P., & Fryan, M. C. (1992). Rheological prediction of the physical stability of concentrated dispersions containing particulates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(1), 71–79.
- [95] Epp, J. (2016). *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*. In *Materials Characterization Using Nondestructive Techniques* (pp. 17–62). Elsevier.
- [96] Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., & Genzel, C. (2009). *Moderne Röntgenbeugung* (2^a ed.). Teubner Verlag.
- [97] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (4th ed.). Springer.
- [98] 'EL-CELL ECC-Std' <https://el-cell.com/products/test-cells>. (visitato il 15/02/2025)
- [99] Lazanas, D., & Prodromidis, M. I. (2023). *Electrochemical impedance spectroscopy: A tutorial*. *ChemTexts*, 9(1), 6.
- [100] Hernández, H. H., Reynoso, A. M. R., & Juan, C. (2020). *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to metallic materials*. In *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Ch. 1). IntechOpen.
- [101] Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., & Mulchandani, A. (2021). *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications*. *Sensors*, 21(19), 6578.

- [102] Yang, M., Liu, Y., Nolan, A. M., & Mo, Y. (2021). Interfacial atomistic mechanisms of lithium metal stripping and plating in solid-state batteries. *Advanced Materials*, 33(11), 2008081.
- [103] Chen, K. H., Wood, K. N., Kazyak, E., LePage, W. S., Davis, A. L., Sanchez, A. J., & Dasgupta, N. P. (2017). Dead lithium: Mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 11671–11681.
- [104] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., & Wilcke, W. (2010). Lithium–air battery: Promise and challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14), 2193–2203.
- [105] Jung, H.-G., Lee, B., Paik, Y., & Sun, Y.-K. (2014). A quasi-solid-state rechargeable lithium–oxygen battery. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 15314–15320.
- [106] Feng, Y., Wang, Q., Wu, S., & Zhou, D. (2023). A high-performance Li-O₂/air battery system with dual redox mediators in the hydrophobic ionic liquid-based gel polymer electrolyte. *Energy Storage Materials*, 59, 1–10.
- [107] Singh, S. K., Dutta, D., & Singh, R. (2020). Enhanced structural and cycling stability of Li₂CuO₂-coated LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ cathode with flexible ionic liquid-based gel polymer electrolyte for lithium polymer batteries. *Electrochimica Acta*.
- [108] Guo, Q., Han, Y., Wang, H., Sun, W., Jiang, H., Zhu, Y., Zheng, C., & Xie, K. (2018). Thermo and electrochemical-stable composite gel polymer electrolytes derived from core-shell silica nanoparticles and ionic liquid for rechargeable lithium metal batteries. *Electrochimica Acta*.
- [109] Wetjen, M., Kim, G.-T., Joost, M., Appetecchi, G. B., Winter, M., & Passerini, S. (2014). *Thermal and electrochemical properties of PEO-LiTFSI-Pyr14TFSI-based composite cathodes*. *Journal of Power Sources*, 246, 846–857.
- [110] Kimura, H., Hassoun, J., Sun, C. N., & Scrosati, B. (2015). Electrochemical properties of a polyethylene carbonate-based polymer electrolyte for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 156, 407–412.
- [111] Voorhees, K. J., Baugh, S. F., & Williams, C. D. (1994). An investigation of the thermal degradation of polyethylene glycol using pyrolysis mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29(1), 123–138.
- [112] Wankhede, V. A., & Haram, S. K. (2003). Synthesis and characterization of Cd–DMSO complex capped CdS nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*.
- [113] Pont, A., Marcilla, R., De Meatza, I., Grande, H., & Mecerreyes, D. (2009). Ionic liquid-based polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 188(2), 558–563.
- [114] Li, S., Zhang, Z., Yang, K., & Yang, L. (2018). Polymeric ionic liquid–poly(ethylene glycol) composite polymer electrolytes for high-temperature lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 5(2), 328–334.

- [115] Chen-Glasser, M., Meyer, H. M., Lau, J., Sanchez, A. J., Gaffney, A. M., Urban, A., & Gallagher, K. G. (2022). *An FTIR study of electrolyte dynamics in lithium–air batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(6), 060517.
- [116] Fang, B., Wang, T., Chen, X., Jin, T., Zhang, R., & Zhuang, W. (2015). Modeling vibrational spectra of ester carbonyl stretch in water and DMSO based on molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(38), 12390–12396.
- [117] Visentin, S., Bouquey, M., Cassagnau, P., & Michel, A. (2014). Synthesis and characterization of novel ionogels based on PEGDA and ionic liquids. *European Polymer Journal*, 51, 72–81.
- [118] Kakkar Thukral, D., Dumoga, S., Arora, S., Chuttani, K., & Mishra, A. K. (2014). Potential carriers of chemotherapeutic drugs: Matrix based nanoparticulate polymeric systems. *Cancer Nanotechnology*, 5(1), Article 3.
- [119] Feng, Y., Liu, S., Zhang, W., & Wang, Y. (2016). Effects of plasticizers on physical properties of cross-linked PEGDA hydrogels. *Polymer Testing*, 52, 1–8.
- [120] Choi, H. J., Lee, J., Park, J., Kim, Y., & Lee, H. (2023). Gel polymer electrolyte with improved adhesion property based on poly(4-hydroxybutyl acrylate) for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 463, 142438.
- [121] Porthault, H., Piana, G., Duffault, J. M., & Franger, S. (2020). *Influence of ionic interactions on lithium diffusion properties in ionic liquid-based gel polymer electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 354, Article 136632.
- [122] Schneider, T., Piana, G., Franger, S., & Duffault, J. M. (2022). *Spectroscopic investigations of solvent-assisted lithium diffusion in a polycarbonate-based gel polymer electrolyte*. *Applied Physics Letters*, 121(22), 223903.
- [123] Wu, J., Sun, Y., Wu, T., Zhu, Y., Zhu, Y., & Lai, C. (2024). Ionic liquid-filled polymer gel electrolyte with self-healing capability at room temperature for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 492, 144361.
- [124] Menkin, S., Fritzke, J. B., Larner, R., de Leeuw, C., Choi, Y., Gunnarsdóttir, A. B., & Grey, C. P. (2023). *Insights into soft short circuit-based degradation of lithium metal batteries*. *Faraday Discussions*, 248, 277–297.
- [125] Zhao, X., Yang, C., Wang, Z., Shao, Y., Li, X., Liu, W., & Zhang, J.-G. (2024). *Operando detection of soft shorting in lithium-metal batteries*. *Joule*, 8(3), 682–699.
- [126] Scovazzo, P., & Koval, C. A. (2016). Effect of cation structure on the oxygen solubility and diffusivity in a range of bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion based ionic liquids for lithium–air battery electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(16), 10835–10847.
- [127] Zeng, J., Francia, C., Amici, J., Bodoardo, S., & Penazzi, N. (2013). A highly reversible Li–O₂ battery utilizing a mixed electrolyte and a cathode incorporating Co₃O₄. *RSC Advances*, 3(1), 1–3.

- [128] Lim, H., Yilmaz, E., & Byon, H. R. (2012). Real-Time XRD Studies of Li–O₂ Electrochemical Reaction in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(22), 3010–3014.
- [129] Dunst, A., Epp, V., Hanzu, I., Freunberger, S. A., & Wilkening, M. (2014). Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide. *Energy & Environmental Science*, 7, 10389–10396.

8. Ringraziamenti

A mia sorella Anna, con la quale sono cresciuta e ho condiviso gioie e dolori di questo percorso. Sei il mio punto di riferimento, grazie per avermi sempre compresa e aiutata.

Ai miei genitori, Franca e Roberto, che mi hanno sempre sostenuta, credendo in me anche quando ero io stessa a non farlo. Senza il vostro amore non sarei mai stata in grado di arrivare fin qui, e per questo non potrò mai ripagarvi abbastanza.

A mia nonna Nuccia, che fin da piccola mi ha spronata a studiare perché lei non ha avuto il privilegio di farlo. Un domani spero di avere almeno la metà della tua forza, sei la mia luce.

A mio cugino Andrea, che con la sua forza e bontà d'animo mi è stato sempre accanto diventando come un fratello maggiore per me.

Ai miei zii e cugini, che mi hanno sempre incoraggiata e supportata non solo durante il percorso universitario ma ad ogni passo della mia vita.

A Margherita, Erica, Beatrice e agli amici che hanno condiviso questo percorso con me permettendomi di viverlo nel migliore dei modi.

A Giorgio, che, per fortuna, è andato oltre la mia testardaggine. Grazie per starmi accanto e credere in me, la tua compagnia rende ogni cosa più semplice e serena.

Al gruppo di elettrochimica, e soprattutto a Tommaso per aver portato allegria anche nelle giornate più noiose.

A Julia e Mattia, che ringrazio profondamente per la costante disponibilità, competenza e guida durante il lavoro di tesi.