



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi della membrana polimerica termoreticolata con filler ceramici

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici

SINTESI DELLA MEMBRANA POLIMERICA TERMORETICOLATA CON FILLER CERAMICI

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici (Politecnico di Torino)

DICEMBRE 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti*

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA51 - Sintesi di membrane polimeriche per batterie post litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-POLITO per una attività di ricerca dal titolo: *"Protezione anodica e membrane polimeriche per batterie litio-aria"*

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Margherita Moreno

Responsabile scientifico UNICAM: Prof.ssa Silvia Bodoardo

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	4
2 RISULTATI SPERIMENTALI.....	5
2.2 PROCEDURA DI CARATTERIZZAZIONE DELLA MEMBRANA- CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA.	6
2.3 PROCEDURA DI CARATTERIZZAZIONE DELLA MEMBRANA- CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.	8
3 CONCLUSIONI.	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24

Sommario

Una delle strategie che si può intraprendere per aumentare la densità di energia delle batterie al litio consiste nell'utilizzazione del litio metallico all'anodo e dell'ossigeno al catodo, tuttavia, le problematiche associate all'uso di tali reagenti sono molte e ben note. Per l'anodo, una soluzione consiste nel proteggere il litio con un elettrolita solido o, in alternativa, con una membrana polimerica che sia comunque in grado di garantire una buona conducibilità ionica. Qui vengono proposte due diverse strategie che riguardano la sintesi di membrane composite per la protezione del litio metallico nelle celle litio-ossigeno. La prima riguarda la sintesi di un elettrolita polimerico composito con filler ceramico, attraverso un processo di termo polimerizzazione, che porta alla reticolazione di un monomero a base di metacrilato. La presenza delle particelle di ossido di tipo ceramico consente un miglioramento della conducibilità ionica e delle proprietà meccaniche e, all'interno della cella, riducono fortemente la formazione di dendriti del litio. La seconda tipologia di membrana proposta in questo lavoro è una membrana polimerica in cui al filler inorganico è stato sostituito un filler di tipo organico: le nanopugne di ciclodestrine, che sono biopolimeri a struttura tridimensionale. Anche in questo caso l'incorporazione delle nanopugne all'interno della matrice polimerica ha mostrato un'efficiente azione verso la soppressione del crossover di ossigeno e formazione di dendriti nelle celle litio-aria.

1 Introduzione

Per soddisfare la sempre crescente esigenza dell'accumulo di energia, come l'alimentazione di dispositivi elettronici portatili e veicoli puramente elettrici, nell'ambito della ricerca si stanno esplorando nuovi tipi di batterie (Li - S, Li - O₂, Na - S, Na - O₂, ecc.), con l'intento di realizzare dispositivi che presentino una capacità di accumulo più elevata e a costi inferiori rispetto alle attuali batterie agli ioni di litio. Questi nuovi dispositivi sono basati sull'utilizzo del litio metallico come anodo. Il Li metallico mostra gravi problemi di sicurezza derivanti dalla formazione di dendriti durante i cicli di scarica e di carica della batteria. Pertanto, la sostituzione di elettroliti liquidi con elettroliti allo stato solido rappresenta una via per affrontare efficacemente tale problema. Gli elettroliti allo stato solido devono possedere alcuni requisiti fondamentali quali: alta conducibilità ionica per ridurre la polarizzazione di concentrazione derivante velocità di diffusione degli ioni litio, compatibilità con il litio metallico per ridurre la polarizzazione di tipo ohmico, una adeguata resistenza meccanica per inibire la penetrazione delle dendriti. Inoltre, i processi di sintesi devono essere di semplici a basso costo e altamente scalabili. Numerosi studi sugli elettroliti polimerici [1] hanno portato alla preparazione di materiali conduttori polimerici tramite metodi di: miscelazione, copolimerizzazione, reticolazione. Spesso filler ceramici vengono aggiunti per modificare la struttura del polimero e aumentarne la conducibilità ionica [2]. Poli (etilene-ossido) (PEO), poli (vinilidene-fluoruro) (PVDF), poli (vinilidene-fluoruro)-esafluoropropilene (PVDF-HFP) e poli (metilmetacrilato) (PMMA) sono stati ampiamente utilizzati come matrici polimeriche nella preparazione di elettroliti di tipo gel polymer con o senza l'aggiunta di riempitivi inorganici [3]. Si riscontra, tuttavia un ampio utilizzo di solventi nella preparazione dei polimeri. Un altro metodo consiste nella polimerizzazione di uno o più monomeri / polimeri su un separatore commerciale per risolvere problemi legati alle proprietà meccaniche che permettono il raggiungimento di strutture polimeriche a sandwich [4]. Il problema principale di queste strategie, a parte la loro complessità, deve essere individuato nella massa del sistema elettrolitico ottenuto, che riduce la densità di energia totale delle celle. Sono stati anche proposti elettroliti polimerici interconnessi, in cui si combinano le buone proprietà di due matrici polimeriche diverse con riduzione della cristallinità in entrambe [5]. Questo approccio, pur essendo molto interessante, non consente di ottenere elevate conducibilità a temperatura ambiente. È stata anche studiata la polimerizzazione diretta di liquidi ionici, tuttavia le condizioni di preparazione sono molto restrittive e complicate, i processi richiede tempo e le conduttività ottenute i polimeri non sono superiori a $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 30 ° C [6]. Basandoci su queste considerazioni, abbiamo preparato un elettrolita composito polimerico (PCE) mediante polimerizzazione termica, senza solventi, attraverso la produzione di specie intermedie radicaliche. Tale processo incorpora un liquido ionico a temperatura ambiente e un additivo ceramico. I PCE sono stati sintetizzati mediante

polimerizzazione termica di una miscela butil metacrilato (monomero), un termoiniziatore (perossido di benzoile), un crosslinker (polietilene glicole diacrilato) e un additivo ceramico (ZrO_2).

2 Risultati sperimentali

2.1 Preparazione dell'elettrolita polimerico IBRIDO POLIMERO/CERAMICO

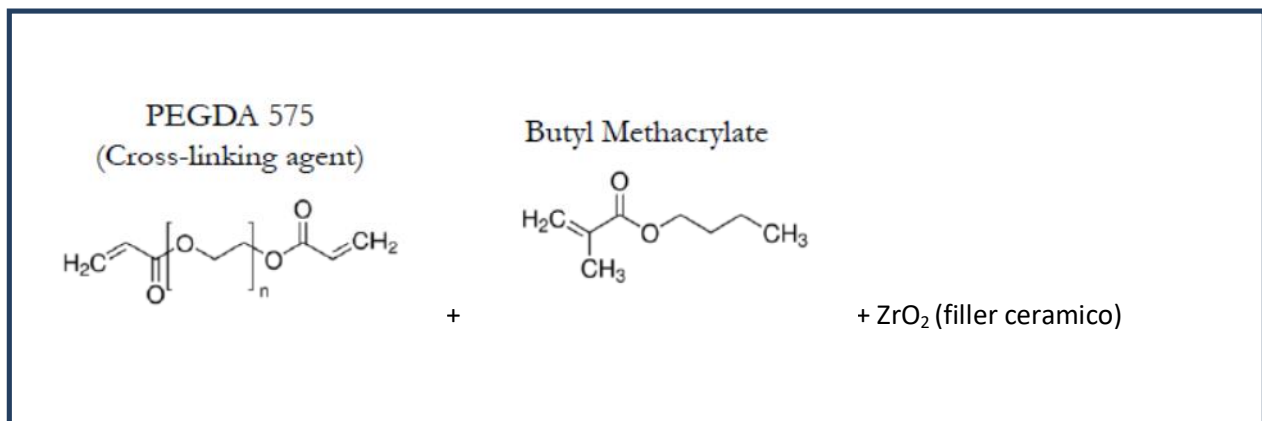


Figura 1. Reagenti utilizzati per la preparazione dell'elettrolita polimerico composito.

I componenti principali della membrana sono schematizzati in **Figura 1**. Il vantaggio di usare il PEGDA come agente di cross-linking deriva dalla presenza di gruppi eterei che assicura l'efficiente trasporto degli ioni di litio lungo la catena polimerica. La sintesi della membrana si basa sulla polimerizzazione radicalica per via termica. Questo metodo evita l'utilizzo di solventi e permette di incorporare grandi quantità di ossido ceramico all'interno della membrana.

Una volta miscelati i tre componenti si sottopone la miscela a tre diversi trattamenti termici a $80^\circ C$, $45^\circ C$ e $100^\circ C$ per tempi variabili. Il processo avviene in atmosfera controllata perché l'ossigeno inibisce la reazione di termo-polimerizzazione. La miscela poi viene stesa su vetro.

2.2 Procedura di caratterizzazione della membrana- caratterizzazione morfologica.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata condotta per valutare la stabilità del PCE e per valutare la percentuale di ZrO₂ all'interno della membrana. L'analisi termogravimetrica è stata condotta tra 25°C e 800°C a una velocità di 10°Cmin⁻¹ (TGA/SDTA-851 METTLER, Svizzera). L'analisi è mostrata in **Figura 2** e mostra che la membrana è stabile fino a 250°C. È stato possibile determinare il contenuto di zirconia delle tre membrane pari a 38%, 63% e 80% in peso.

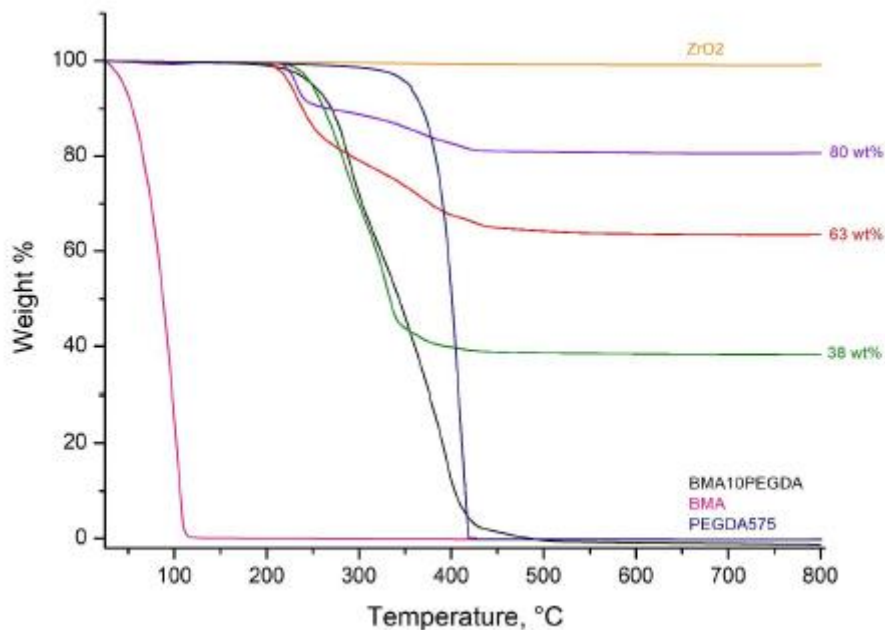


Figura 2. Analisi TGA dell'elettrolita polimerico composito.

In **Figura 3**, si riporta la micrografia FESEM delle particelle di ZrO₂ commerciale. Come si osserva dall'immagine le particelle di zirconia monoclina hanno una dimensione media di 50 nm.

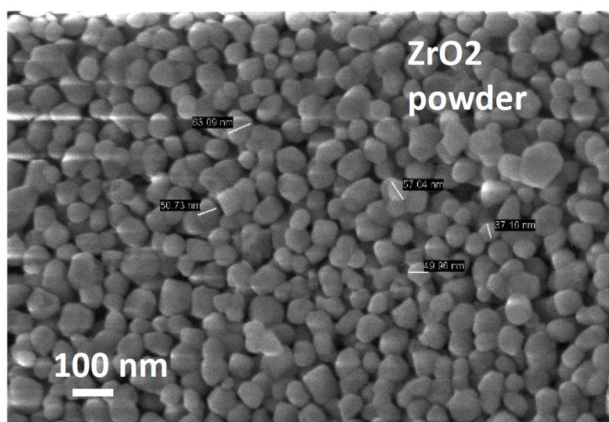


Figura 3. Micrografia FESEM delle particelle di zirconia monoclina.

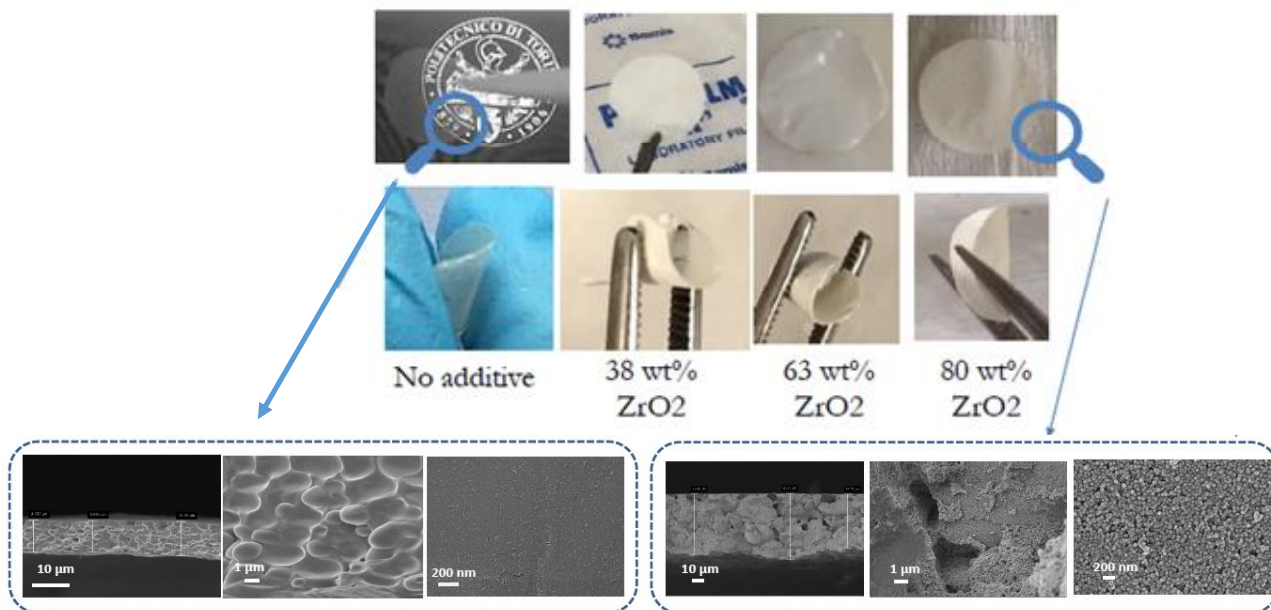


Figura 4. Immagini della membrana con diversi contenuti di zirconia all'interno della matrice polimerica. Micrografie FESEM delle membrane polimeriche composite delle membrane contenenti 0% di zirconia (a sinistra) e 80 % di zirconia (a destra).

In **Figura 4** si riportano le immagini della membrana contenenti diversi contenuti di zirconia, in particolare a sinistra si riportano le micrografie FESEM della membrana che non contiene il filler ceramico e a destra quelle della membrana con un contenuto di zirconia pari all'80%. Le micrografie al FESEM della membrana senza filler ceramico mettono in evidenza una struttura regolare e liscia della superficie, la membrana presenta uno spessore intorno ai 10 μm la cui sezione evidenzia una struttura globulare. La membrana con 80% di zirconia presenta uno spessore di 100 μm , si osserva uno strato molto sottile di polimero che ingloba le particelle di zirconia.

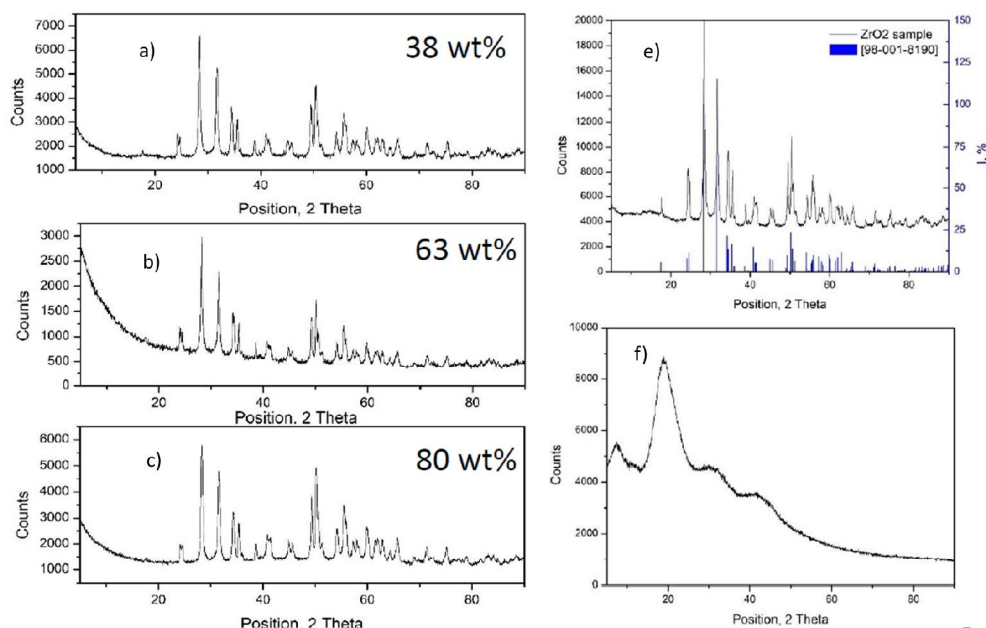


Figura 5. Risultati delle analisi XRD sulle membrane (a,c) e dei componenti puri: e) particelle di zirconia; f) membrana polimerica senza filler ceramico.

Dall'analisi XRD delle membrane, si osserva che l'aggiunta del filler ceramico da 38% all'80% in peso (a,c) riduce la cristallinità del polimero che si può osservare nella figura f) dai picchi evidenziati nella regione tra 10°-40° 2θ. Nelle membrane i picchi caratteristici della zirconia risultano gli stessi che nel campione di ceramico originale e non subiscono scostamenti dei picchi.

2.3 Procedura di caratterizzazione della membrana- caratterizzazione elettrochimica.

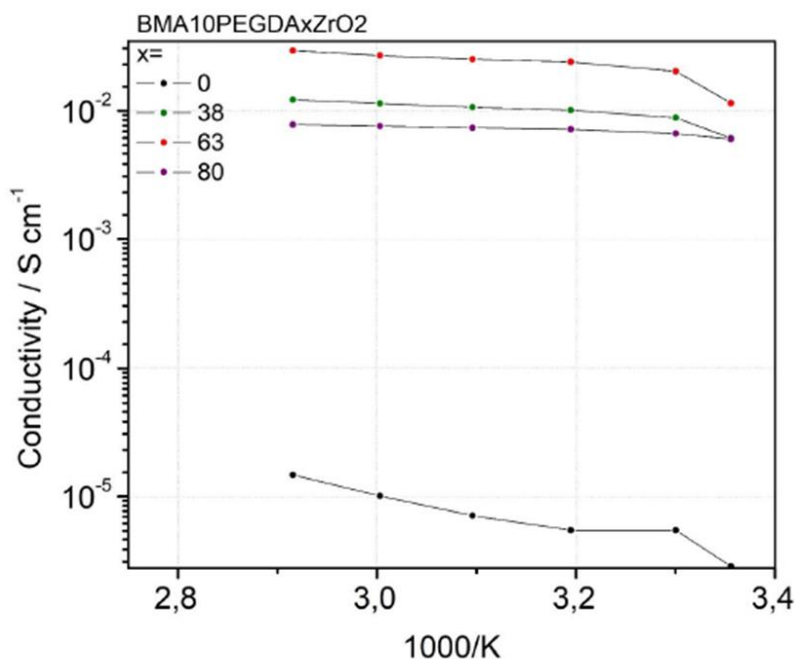


Figura 6. Risultati della conducibilità delle membrane (Arrhenius plots) al variare del contenuto di zirconia.

La conduttività ionica delle membrane è stata determinata per via elettrochimica attraverso misure di spettroscopia di impedenza (EIS) nell'intervallo di ricerca tra 100 kHz e 1Hz al potenziale di circuito aperto con un potenziostato CH. Per effettuare la misura si sono tagliati dei dischi di 1,767 cm² che sono stati posti tra due elettrodi di litio metallico all'interno di una cella EL-CELL (ECC-Std test cells, EL-CELL GmbH). Le celle così assemblate sono state inserite in stufa e progressivamente sottoposte a riscaldamento da 25°C a 70°C. La resistenza dell'elettrolita è determinata prendendo il valore dell'intercetta alle alte frequenze nello spettro di Nyquist per ciascuna temperatura usando l'equazione: $\sigma = (l/A)(1/R)$ dove l rappresenta lo spessore della membrana, A è l'area superficiale delle membrane e R è il valore di resistenza preso all'intercetta alle alte frequenze. La miglior conduttività ionica per tutte le temperature è stata riscontrata per la membrana contenente un quantitativo di zirconia pari a 63% in peso che risulta dell'ordine di 10⁻² Scm⁻¹.

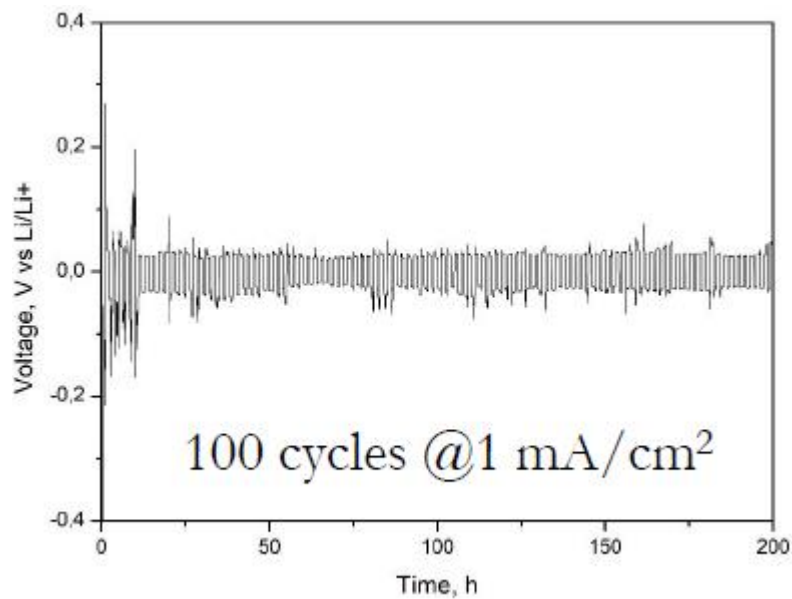


Figura 7. Test di stabilità interfacciale della membrana contenete il 63% di zirconia in cella simmetrica.

Successivamente la membrana con il 63% di zirconia è stata sottoposta a un'analisi di stabilità interfacciale rispetto all'anodo di litio (plating e stripping del litio) in una cella simmetrica contenente due dischi di litio metallico entro cui è stata interposta la membrana stessa. Applicando una corrente costante di ± 1.0 mA/cm² tra i due elettrodi di litio metallico si osserva un andamento stabile del potenziale nel tempo fino a 100 cicli di stripping e plating.

Dai risultati ottenuti si può dedurre che con la tecnica di polimerizzazione iniziata per via termica si possono ottenere elettroliti solidi contenenti un alto contenuto di filler ceramico fino all'80% in peso. L'introduzione del filler ceramico sopprime parzialmente il carattere cristallino del polimero favorendo una elevata conducibilità ionica ottenendo delle membrane che presentano un'ottima stabilità all'interfaccia con il litio metallico.

3.1 Preparazione dell'elettrolita polimerico IBRIDO POLIMERO/NANOSPUGNE.

Gli elettroliti in forma gel sono costituiti da un elettrolita liquido in una matrice polimerica di vario genere. Hanno proprietà interessanti a causa della loro bassa volatilità, elevata stabilità termica e sicurezza. Per quanto riguarda gli additivi liquidi, essi in genere hanno funzione plasticizzante, ovvero riducono la frazione cristallina incrementando la conducibilità ionica e trasformando lo stato fisico da solido a gel. I più comuni sono il carbonato di propilene (PC) e il carbonato di etilene (EC). In genere l'elettrolita liquido è costituito da un liquido ionico (IL, Ionic Liquid) contenente due sali: uno contenente cationi organici, l'altro contenente gli ioni di litio. Dall'utilizzo di questi elettroliti polimerici gel si rileva un aumento di conducibilità ionica, un miglioramento della compatibilità con il litio metallico e una riduzione della crescita dei dendriti. Anche l'aggiunta di plasticizzanti solidi, al fine di formare una struttura nanocomposita, consente di migliorare le prestazioni dei gel polymer electrolyte GPEs. In genere si impiegano particelle solide inorganiche (ceramici) o organiche (nanospugne di destrine e ciclodestrine). Le nanospugne (NS), costituite da destrine e ciclodestrine, sono polimeri ad elevato grado di reticolazione in grado di contenere una grande varietà di sostanze in fase liquida grazie alla loro struttura reticolata tridimensionale. In particolare, il nostro gruppo di ricerca aveva già mostrato che dall'impiego di destrine e β -ciclodestrine all'interno di una matrice polimerica di PEEK-WC (polyetheretherketone) si possano ottenere delle membrane che hanno caratteristiche promettenti per le applicazioni Li-O₂.

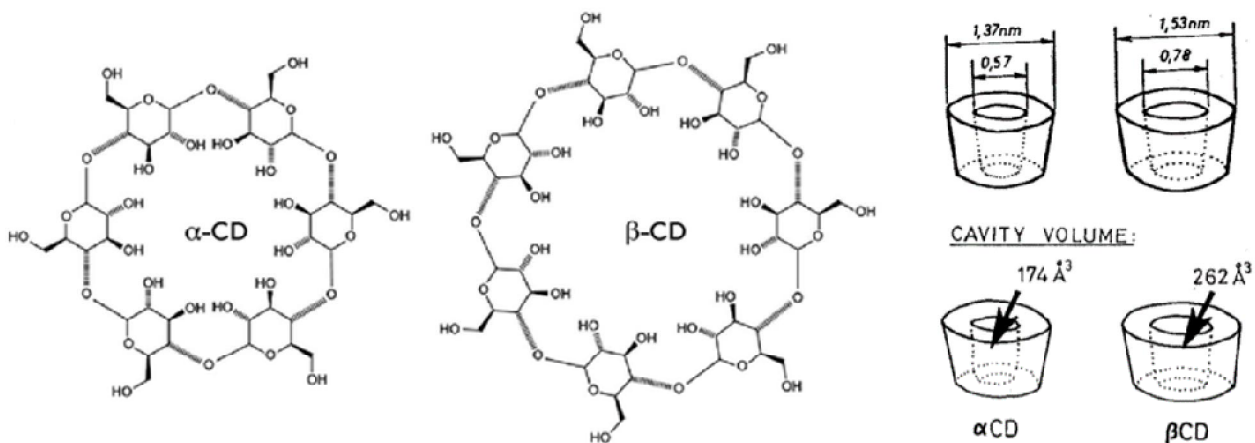


Figura 8. Raffigurazione della struttura tridimensionale delle α -ciclodestrine (a sinistra) e delle β -ciclodestrine (a destra) con dimensioni caratteristiche delle cavità. Le β -ciclodestrine hanno cavità di dimensioni maggiori che sono in grado di permettere il passaggio selettivo degli ioni Li^+ , impedendo il passaggio degli anioni dello stesso sale.

In questo lavoro si è sviluppato un elettrolita in gel polimerico impiegabile in batterie Li-O_2 . Tale elettrolita è costituito da una membrana polimerica imbibita di elettrolita liquido. Il polimero impiegato è il $\text{P(BMA-co-PEGDA)} \times \text{NS}$ (poly(butyl methacrylate)/poly(ethylene glycol)diacrylate) con l'aggiunta di nanopugne a base di destrine e ciclodestrine in quantità variabile. La membrana è stata ottenuta tramite polimerizzazione radicalica in bulk iniziata termicamente. L'idea è quella di sfruttare la capacità dell'ossigeno del gruppo etere di complessare gli ioni di litio e la mobilità delle catene polimeriche per garantire la conducibilità ionica. Si vuole osservare il ruolo delle NS nella riduzione della permeabilità all'ossigeno e della cristallinità della matrice polimerica, oltre che nel miglioramento delle proprietà meccaniche. Per quanto riguarda l'elettrolita liquido, sono stati testati i più comuni sali di litio in solventi organici normalmente impiegati in celle litio-aria.

Per la sintesi della membrana i reagenti sono stati impiegati:

BMA (butylmethacrylate) Monomero
 PEGDA (polyethyleneglycol)diacrylate) Mn 575 Agente reticolante
 BPO (dibenzoylperoxide) 75% Iniziatore radicalico
 0,5M LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) in DMSO (dimethylsulfoxide) Elettrolita liquido
 NS (cyclodextrine nanosponges) Additivo

Nella preparazione delle celle si è scelto di utilizzare materiali commerciali ampiamente testati le cui proprietà sono note. Tale scelta consente di rendere i risultati ottenuti dai test indipendenti dai componenti commerciali, evidenziando il contributo del solo elettrolita solido (unico elemento sperimentale). I componenti impiegati sono descritti brevemente in seguito.

Il catodo a diffusione è stato ottenuto flussando ossigeno in un substrato poroso a base di carbonio. In particolare, è stato impiegato un GDL (Gas Diffusion Layer) 24BC SIGRACET® di forma circolare (diametro 18mm, spessore 235 μm). Tale materiale presenta le seguenti proprietà:

- peso per unità di superficie 100g/m²;
- porosità 76%;
- permeabilità dall'aria 0,6cm³/(cm²*s).

Il GDL è comunemente impiegato all'interno di PEFC (Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells). Il substrato è costituito da una struttura a doppio strato. Il primo strato è un materiale fibroso e macroporoso

che fornisce le proprietà meccaniche (carbon fiber paper support), mentre il secondo è microporoso (MPL, Micro-porous Layer) e serve a garantire una maggiore area superficiale.

Il litio impiegato del tipo Chemetall® ha spessore di circa 200µm.

Per quanto riguarda il separatore commerciale, esso viene imbevuto di elettrolita liquido (identico a quello di cui viene imbibita la membrana). Viene impiegato come standard di riferimento, ovvero viene utilizzato in alternativa all'elettrolita solido e assoggetto a test identici al fine di compararne le prestazioni.

All'interno di questo lavoro si impiega un separatore commerciale di superficie circolare (diametro 18mm, spessore 650µm) in fibra di vetro (vetro borosilicato) del tipo ECC1-01-0012-A/L EL-CELL.

3.1.1 Sintesi BMA10PEGDA.

La polimerizzazione, essendo inibita dall'ossigeno, viene effettuata interamente in argon all'interno della GloveBox. Il BMA-co-PEGDA viene sintetizzato tramite polimerizzazione radicalica in bulk, dissolvendo 0,1%wt di iniziatore termico (dibenzoylperoxide, BPO) in 1g di monomero (butylmethacrylate, BMA). Si mantiene l'agitazione facendo avvenire la pre-polimerizzazione fino a quando visivamente non si rileva un aumento di viscosità. Durante questa prima fase la temperatura è mantenuta a 70°C, un valore intermedio tra 50°C (temperatura minima necessaria per attivare la polimerizzazione) e 100°C (temperatura a cui la polimerizzazione avviene quasi istantaneamente). Si rileva quindi che una temperatura compresa tra 70°C e 85°C rappresenta il valore adatto per ottenere una pre-polimerizzazione controllata in un tempo compreso tra 20 e 30 minuti. In questa fase si utilizza un agitatore magnetico al fine di garantire la miscelazione dei reagenti. Lo stesso strumento consente di mantenere la temperatura ad un valore prefissato tramite un sistema di regolazione di temperatura. Il sistema (temporizzato) si basa su una resistenza elettrica e consente la regolazione tramite un display digitale. Una manopola consente di regolare l'intensità del campo magnetico e quindi la velocità di rotazione e il grado di rotazione.

Quando si rileva l'aumento di viscosità del polimero, si aggiunge l'agente reticolante (polyethyleneglycole diacrylate, PEGDA Mn 575) in quantità pari a 10%wt mantenendo l'agitazione. Tale concentrazione risulta essere quella ottimale al fine di garantire le migliori prestazioni, dunque d'ora in poi ci si riferirà al polimero utilizzando la dicitura BMA10PEGDA.

La miscela viene stesa su un film di alluminio in una piastra di Petri e mantenuta a 40°C per 20 ore. Infine, la temperatura viene portata a 100°C per 2 ore. La presenza dell'alluminio risulta necessaria per permettere il distacco della membrana in una fase successiva senza danneggiare la stessa.

La membrana viene poi distaccata dal film di alluminio tramite immersione di acqua demineralizzata in un bagno ad ultrasuoni. Il sonificatore impiegato impone un'energia che causa cavitazione nel liquido. La cavitazione favorisce il distacco della membrana dalla superficie di alluminio. Il sonificatore è impiegato per 20 min a 30 Hz.

La membrana polimerica ottenuta è poi suddivisa in forme e dimensioni opportune in modo da poter essere utilizzata all'interno delle celle. La dimensione tipica è costituita da tondini di diametro di 18mm.

I tondini sono infine sottoposti ad essiccazione sottovuoto per 12h a 90°C. Tale trattamento è indispensabile a rimuovere residui di O₂ e H₂O prima del reinserimento in GloveBox per i successivi test.

3.1.2 Sintesi BMA10PEGDAxNS

Per quanto riguarda il procedimento di sintesi della membrana BMA10PEGDAxNS, questo è simile al precedente. Il processo prevede la dispersione delle nanopugne (NS) nel monomero (BMA) in presenza dell'iniziatore (BPO) nella fase iniziale. Data la difficoltà di dispersione dell'additivo nella miscela, si rilevano alcune criticità nella dimensione delle nanopugne. Per quanto riguarda le nanopugne, queste sono state macinate prima manualmente e in seguito sfruttando il vibromulino.

Le fasi successive (agitazione per favorire la pre-polimerizzazione, aggiunta dell'agente reticolante, stesa, polimerizzazione a temperatura controllata, distacco) sono analoghe a quelle già descritte per il polimero BMA10PEGDA.

La concentrazione di NS è stata variata testando concentrazioni pari a 5%wt e 10%wt. Concentrazioni superiori al 10%wt rendono la membrana troppo fragile, in quanto la presenza delle NS ostacola la polimerizzazione privando la membrana delle proprietà meccaniche necessarie.

3.1.3 Preparazione del gel polimerico

La membrana viene quindi immersa in una soluzione elettrolitica. I due elettroliti testati sono:

- 0,5M LiTFSI in DMSO;
- 5% LiClO₄ in TEGME (tetraethylene glycol dimethymether).

Il tempo di immersione reperito in letteratura è nell'ordine delle decine di minuti, al fine di garantire che la membrana sia sufficientemente imbibita (ovvero raggiunga la quantità asintotica di assorbimento). Anche sperimentalmente si osserva che dopo pochi minuti la membrana raggiunge la quantità di saturazione. Tuttavia, i dati di electrolyte uptake EUR ottenuti non sono sufficientemente precisi, dato il peso ridotto della membrana, per poter determinare la dipendenza dal tempo dell'EUR e quindi definire un tempo minimo. L'elettrolita polimerico sarà ottenuto quindi garantendo un tempo superiore a 30 minuti di immersione.

Il primo stadio di pre-polimerizzazione, in cui si miscelano l'iniziatore e il monomero, richiede tempi diversi in presenza e in assenza delle NS. Si rileva infatti che l'additivo organico rallenta la pre-polimerizzazione. Tale fenomeno può essere dovuto a diversi fattori. Una possibile causa può essere la bassa conducibilità termica delle NS. L'impiego delle ciclodestrine e di composti a base di ciclodestrine in materiali polimerici ha mostrato proprietà di isolamento termico. Il valore di conducibilità termica delle NS non è noto, per cui non è possibile confrontare quest'ultimo con il valore del BMA (22,53 W/(mK) a 20°C). Una causa alternativa può essere la presenza residua di ossigeno all'interno delle cavità delle ciclodestrine, che inibisce la polimerizzazione. Non è possibile determinare la causa della variazione di tempo di pre-polimerizzazione.

L'impiego di BMA richiede tempi di polimerizzazione relativamente lunghi in quanto gli esteri con gruppi laterali metacrilati generalmente polimerizzano più lentamente rispetto ai corrispondenti acrilati.

Le dimensioni degli agglomerati di NS risultano fondamentali nell'omogeneità di dispersione all'interno della matrice polimerica. La membrana BMA10PEGDA risulta trasparente, flessibile e sottile. Le membrane BMA10PEGDAxNS sono invece di colore bianco a causa della presenza delle nanospugne.

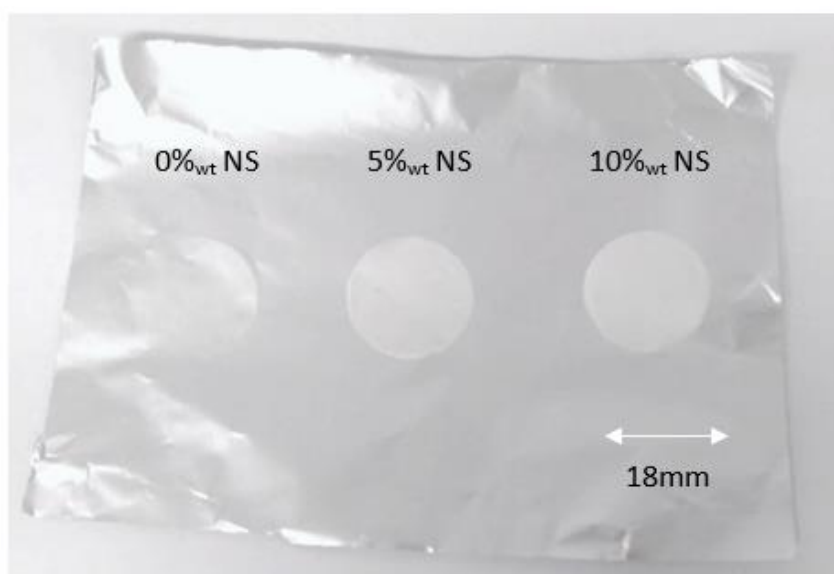


Figura 9. Aspetto delle membrane sintetizzate.

Lo spessore risulta variabile con il contenuto di nanopugne impiegato. Infatti, la membrana BMA10PEGDA ha uno spessore medio di circa 25 μm , la membrana BMA10PEGDA5NS di circa 40 μm e la membrana BMA10PEGDA10NS di circa 85 μm . Gli spessori delle membrane non risultano uniformi, si rileva infatti una variabilità di circa 5 μm nelle membrane BMA10PEGDA e BMA10PEGDA5NS e di circa 10 μm nelle membrane BMA10PEGDA10NS.

Gli spessori sono stati misurati tramite l'utilizzo di un calibro a precisione micrometrica.

Si può ipotizzare anche un'influenza delle dimensioni degli agglomerati di NS sullo spessore della membrana. Tale effetto verrà appurato tramite le immagini FESEM riportate in seguito.

3.1.3. Electrolyte Uptake Ratio (EUR)

La membrana polimerica è immersa in due elettroliti diversi (0,5M LiTFSI in DMSO e 5%wt LiClO₄ in TEGME). L'obiettivo del test è individuare quale elettrolita liquido viene maggiormente ritenuto dalla membrana polimerica, offrendo il valore maggiore di EUR. Il valore di EUR è direttamente correlato alla conducibilità ionica. Infatti, il quantitativo di elettrolita ritenuto dalla membrana determina la quantità degli ioni litio presenti. La prova è stata eseguita inizialmente sulla membrana senza NS (BMA10PEGDA) e sulla membrana inizialmente sintetizzata in presenza delle NS (BMA10PEGDA10NS).

Si può osservare come la presenza delle NS permetta alla membrana polimerica di non degradarsi se immersa nell'elettrolita 5%wt LiClO₄ in TEGME. Infatti, la membrana, se immersa in elettrolita in assenza di additivo organico, si degrada perdendo resistenza meccanica. Tale risultato è in accordo con altri studi presenti in letteratura in cui si evidenzia la riduzione di solubilità di polimeri in altri elettroliti liquidi in presenza di NS.

Tabella 1. Electrolyte uptake per le membrane sintetizzate.

Elettrolita	Membrana	
	BMA10PEGDA	BMA10PEGDA10NS
0,5M LiTFSI in DMSO	40%	100%
5% _{wt} LiClO ₄ in TEGME	*	160%

Nonostante l'elettrolita polimerico BMA10PEGDA10NS imbibito di 5%wt LiClO₄ in TEGME mostri un valore di EUR maggiore (160%) rispetto all'altro elettrolita (100%), l'elettrolita liquido scelto è il 0,5M LiTFSI in DMSO in modo da poter evidenziare il ruolo delle NS nella caratterizzazione dell'elettrolita solido.

Si analizza quindi l'EUR al variare della concentrazione di NS. I risultati sono mostrati in Tabella 2.

Si evidenzia un risultato maggiore per la concentrazione di NS pari al 5%wt.

Tabella 2. Valori EUR ottenuti per membrane a diversa concentrazione in peso di NS imbibite di 0,5M LiTFSI in DMSO.

BMA10PEGDA	BMA10PEGDA5NS	BMA10PEGDA10NS
40%	110%	100%

3.1.4. Elettroliti polimerici: caratterizzazione strutturale, morfologica

Le micrografie FESEM seguenti mostrano la superficie delle membrane a pari ingrandimento. In Figura 10 si mostrano le immagini a ingrandimento 5KX. La membrana BMA10PEGDA (a) presenta una struttura alveolata a scala micrometrica, non presente nella superficie di BMA10PEGDA10NS (b) e di BMA10PEGDA5NS (c).

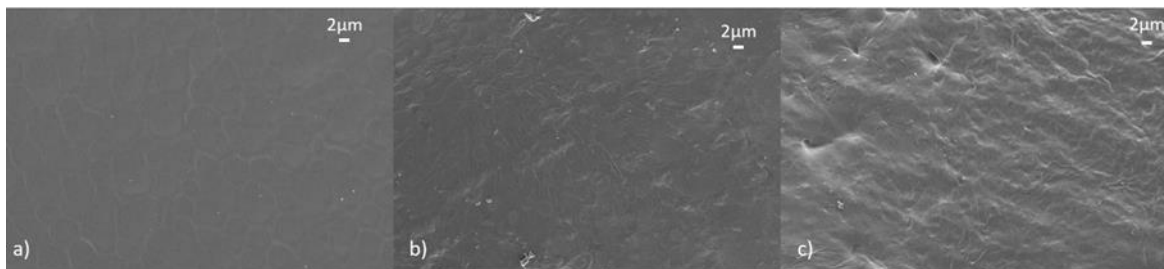


Figura 10. Micrografie FESEM della superficie della membrana a) BMA10PEGDA, b) BMA10PEGDA5NS, c) BMA10PEGDA10NS ad ingrandimento 5000X.

Il campione di membrana BMA10PEGDA10NS analizzato presenta una distribuzione non uniforme di NS, infatti osservando un'altra porzione della superficie a concentrazione maggiore, si rileva una morfologia diversa. Le immagini in Figura 11 mostrano ad ingrandimenti crescenti (da 1KX a 50KX) una cavità individuata nelle porosità della superficie mostrata. È possibile in primo luogo notare la differenza con la superficie di BMA10PEGDA in cui non è presente un accumulo di NS (a). È poi possibile osservare la morfologia interna del polimero grazie agli ingrandimenti progressivi che lasciano intravedere gli agglomerati di NS ricoperti dal polimero. In particolare, in (c) è possibile osservare il dettaglio di un agglomerato di NS di dimensioni micrometriche.

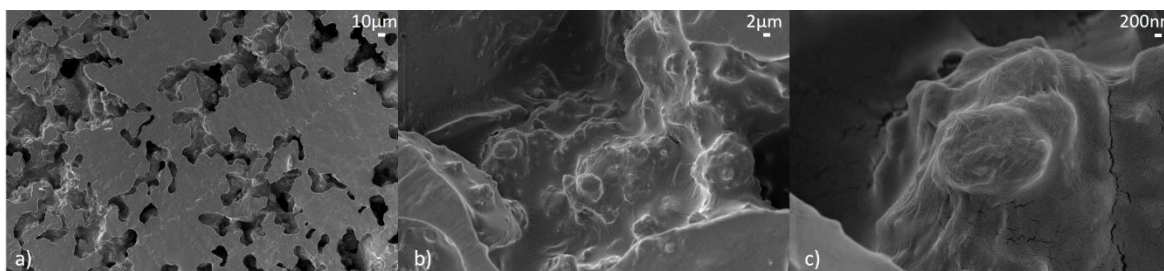


Figura 11. Micrografie FESEM della superficie della membrana BMA10PEGDA10NS ad ingrandimenti progressivi: a) 1000X (superficie), b) 10000X (particolare di una cavità), c) 50000X (particolare di una cavità che evidenzia le dimensioni di un agglomerato di NS).

La membrana BMA10PEGDA (Figura 12) presenta uno spessore di circa 10 μm molto uniforme (variabilità nell'ordine di 100 nm). Dalla cross-section è possibile anche osservare la struttura globulare già discussa. La membrana senza NS presenta una struttura con cavità a differenza delle membrane con NS. Le dimensioni delle cavità sono compatibili con la struttura alveolata della superficie, lasciando supporre che possano essere le bolle stesse a creare l'aspetto visibile in superficie. La differenza ottenuta nelle misurazioni di spessore tra le diverse tecniche potrebbe essere imputata al collasso della struttura globulare nelle condizioni di vuoto spinto del microscopio.

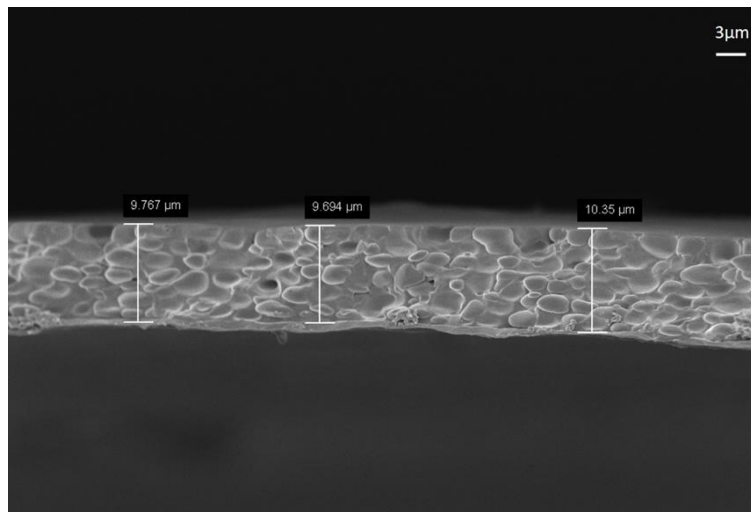


Figura 12. Micrografia FESEM della cross-section della membrana BMA10PEGDA con misurazione spessore. Ingrandimento 5000X.

La membrana BMA10PEGDA5NS (Figura 13) ha uno spessore maggiore, di circa 50 μm . La variabilità in questo caso è maggiore a causa degli agglomerati di NS di dimensioni non trascurabili rispetto allo spessore della sezione.

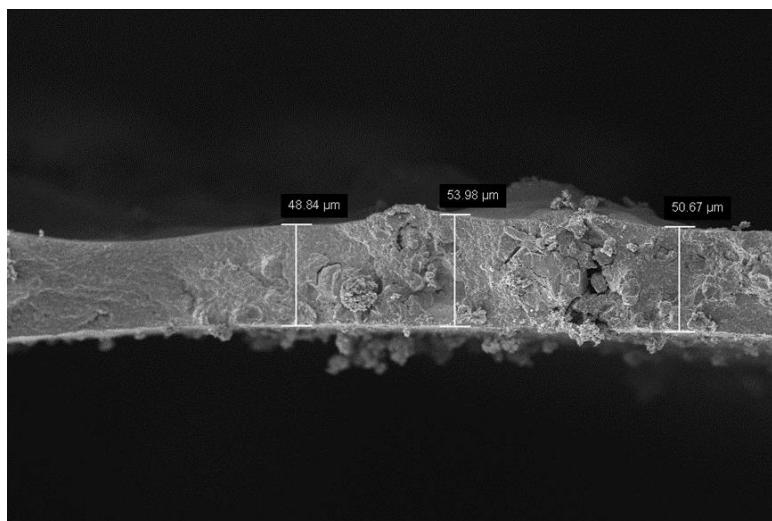


Figura 13. Micrografia FESEM della cross-section della membrana BMA10PEGDA5NS con misurazione spessore.

La membrana BMA10PEGDA10NS (Figura 14) presenta uno spessore superiore alle precedenti, con un valore medio di circa 130 μm . L'aumento di spessore e la sua variabilità possono, anche in questo caso, essere imputati alle dimensioni degli agglomerati di NS.

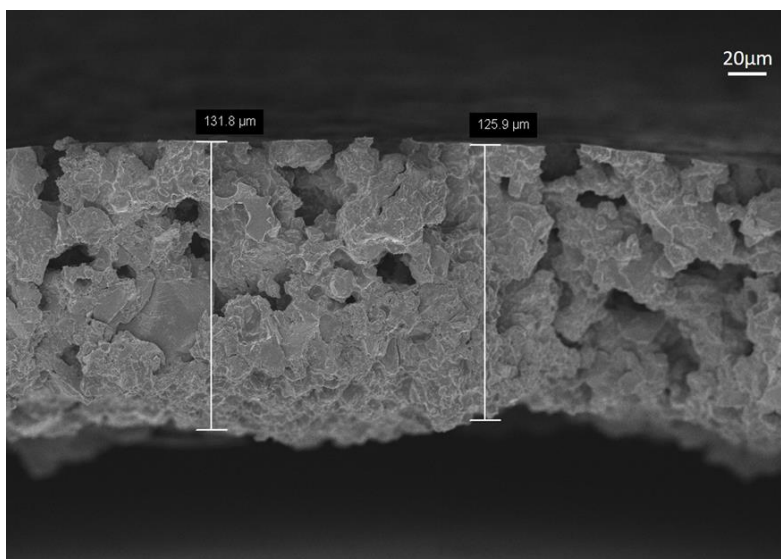


Figura 14. FESEM della cross-section della membrana BMA10PEGDA10NS con misurazione spessore.

La tecnica ATR/FT-IR evidenzia picchi in corrispondenza di specifici numeri d’onda, a cui sono correlate energie di legame. La regione di interesse è compresa tra 1300 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . In particolare, si vuole analizzare la presenza del picco in corrispondenza di 1630 cm^{-1} , relativo al doppio legame C=C. Tale picco è atteso per quanto riguarda il monomero e l’agente reticolante ma nel polimero BMA10PEGDA10NS (Figura 15), tale picco non è presente, indice dell’avvenuta polimerizzazione con conseguente conversione dei monomeri. Si può inoltre evidenziare come la presenza delle NS non ostacola la polimerizzazione.

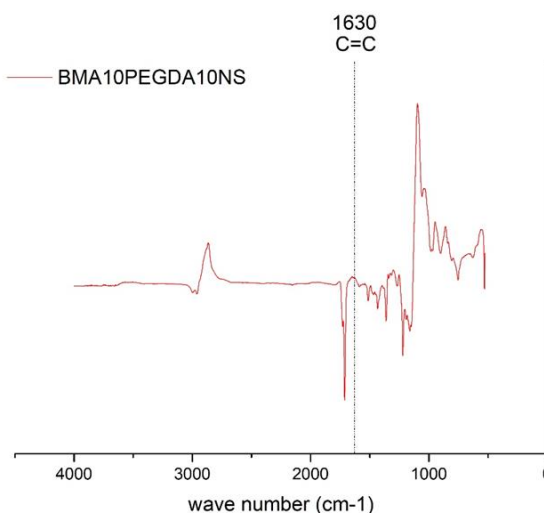


Figura 15. Spettro ATR/FT-IR del BMA10PEGDA10NS, con evidenza sul numero d’onda 1630 cm^{-1} conferma dell’assenza del legame C=C.

L’analisi termogravimetrica è stata effettuata per valutare la copolimerizzazione osservando l’andamento della curva massa residua nel tempo/temperatura. Si è effettuata una termo-ossidazione (ovvero

impiegando aria come gas di spurgo) per valutare anche la presenza di eventuali residui. Si può infine osservare il ruolo delle nanocariche nella stabilità termo-ossidativa sulla base delle temperature caratteristiche.

I risultati della prova condotta in aria con rampa di temperatura 10°C/min tra 25°C e 800°C sono osservabili in Figura 16.

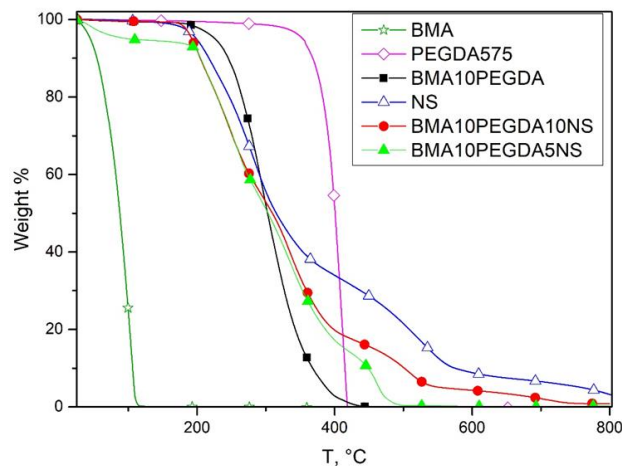


Figura 16. Analisi termogravimetrica eseguita sui campioni in atmosfera inerte tra 25°C e 800°C con una velocità di incremento della temperatura pari a 10°C/min.

Come riferimento è stata eseguita la prova sui reagenti componenti la membrana: il monomero (BMA), l'agente reticolante (PEGDA) e il filler organico (NS). Si rileva una variazione di massa per il BMA in corrispondenza di circa 100°C, per il PEGDA a circa 400°C e per NS più variazioni in corrispondenza di circa 200°C, tra i 400°C e i 600°C e per valori superiori a 600°C. Il copolimero BMA10PEGDA presenta un comportamento intermedio a quello dei due reagenti che lo compongono, con una variazione di massa a temperature comprese tra 200°C e 400°C. Il copolimero BMA10PEGDA10NS rivela un andamento influenzato dalla presenza delle NS presenti al suo interno, rilevabile dalle tre variazioni di peso registrate corrispondenti agli stessi intervalli di peso. Si osserva quindi che la presenza di NS influisce sulla stabilità termica della membrana in aria. Il copolimero BMA10PEGDA5NS ha un comportamento analogo alle stesse temperature caratteristiche, con variazioni in peso più consistenti che possono essere causate dalla minore concentrazione delle NS e quindi un comportamento maggiormente influenzato dal solo polimero. L'analisi TGA mette in luce che le membrane senza filler organico (BMA10PEGDA) e con il filler organico (BMA10PEGDA5NS e BMA10PEGDA10NS) sono state copolimerizzate correttamente.

3.1.5. Prove di permeabilità dell'ossigeno.

La prova di permeabilità è eseguita a temperatura pari a 25°C, pressione atmosferica e umidità relativa 0%. Il modello monodimensionale della diffusione rappresenta un'approssimazione accettabile in quanto lo spessore delle membrane risulta nell'ordine dei µm, mentre il diametro è 18 mm. Il flusso misurato (J) è riportato per i due campioni in Tabella 3.

Tabella3. Riepilogo flusso (J) e coefficiente di permeabilità (KP) ottenuti per i due elettroliti a 25°C, 1bar e 0% umidità relativa.

Tipologia membrana	J [cm ³ /(m ² *24h)]	KP [Barrer]	KP [g/(m ² *24h)]
BMA10PEGDA+DMSO	4720,115	0,030	5,99
BMA10PEGDA5NS+DMSO	799,711	0,006	1,02

La presenza delle NS contribuisce a ridurre la permeabilità a circa il 20% del valore registrato per BMA10PEGDA+DMSO. Una possibile spiegazione di questo fenomeno è legata all'abbassamento del coefficiente di permeabilità dovuto all'azione delle nanocariche sulla tortuosità del percorso compiuto dal permeante. Per le nanocariche è necessario considerare la quantità di additivo, la sua geometria e la dispersione all'interno della matrice polimerica.

3.1.6. Conducibilità ionica.

La conducibilità ionica è stata derivata dalla spettroscopia di impedenza a differenti temperature come precedentemente descritto. I valori ottenuti sono per tutti gli elettroliti solidi nel range 10^{-7} - 10^{-5} S/cm, inferiori ai valori normalmente richiesti per gli elettroliti ($\approx 10^{-3}$ S/cm). Si rilevano quindi valori simili a quelli degli elettroliti polimerici più comunemente studiati a base PEO ($\approx 10^{-5}$ S/cm). Tali elettroliti, in genere non sono adatti ad impiego a temperatura ambiente. Vengono invece utilizzati a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa in corrispondenza del passaggio da cristallini ad amorfi, sfruttando la maggiore conducibilità delle catene.

3.1.7. Finestra di stabilità.

Si riportano i risultati di LSV sui vari elettroliti al fine di osservare l'estensione del plateau e verificare che il range coincida almeno con l'intervallo di potenziale caratteristico degli elettrodi.

In seguito, si possono osservare i grafici ottenuti da Figura 18 a Figura 20 per le membrane senza NS e con una concentrazione pari al 5%wt e 10%wt, rispettivamente BMA10PEGDA, BMA10PEGDA10NS, BMA10PEGDA5NS. Tutte le membrane sono state precedentemente immerse in elettrolita. Per confronto si riporta l'analogo test per un separatore commerciale in fibre di vetro (STD) a cui è stato aggiunto lo stesso elettrolita, in Figura 17.

Il separatore commerciale (STD, Figura 17) e l'elettrolita senza NS (BMA10PEGDA, Figura 18) presentano una finestra di stabilità da 0 V a 5 V circa. Gli elettroliti con NS 5%wt (BMA10PEGDA5NS, Figura 19) e 10%wt (BMA10PEGDA10NS, Figura 20) hanno una finestra di stabilità compresa tra 0 V e 4,5 V circa. L'estremo superiore è vicino al limite (4,4 V), ma comunque superiore. Pertanto, tutti gli elettroliti soddisfano il requisito di stabilità.

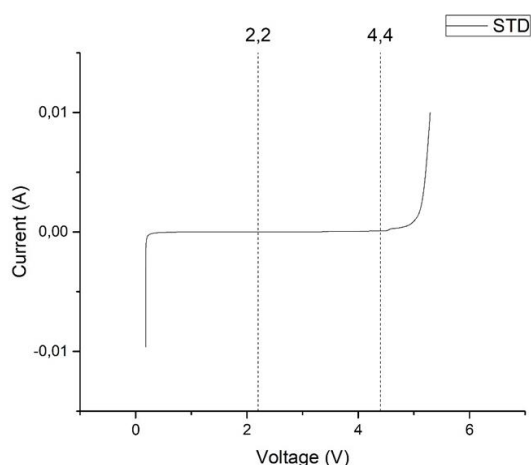


Figura 17. Grafico di scansione lineare del potenziale per il separatore commerciale standard di riferimento (STD) in fibre di vetro impregnato di elettrolita 0.5M LiTFSI in DMSO.

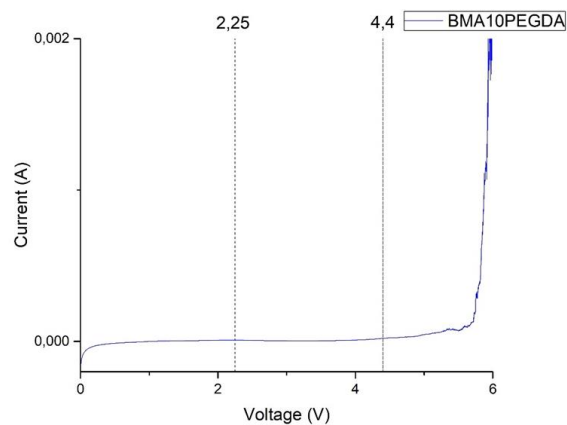


Figura 18. Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA.

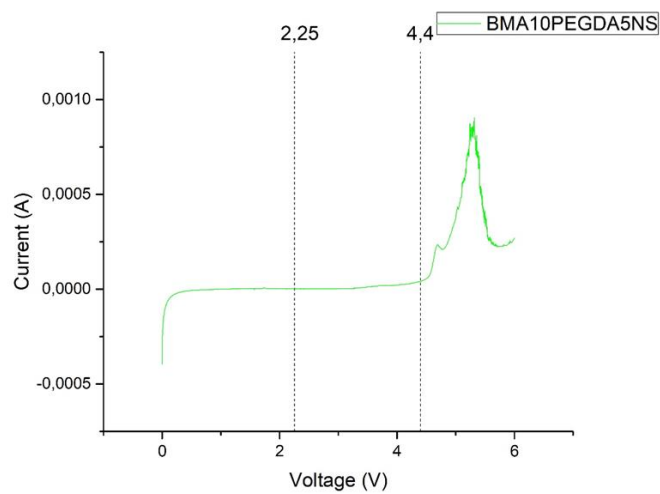


Figura 19. Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA5NS.

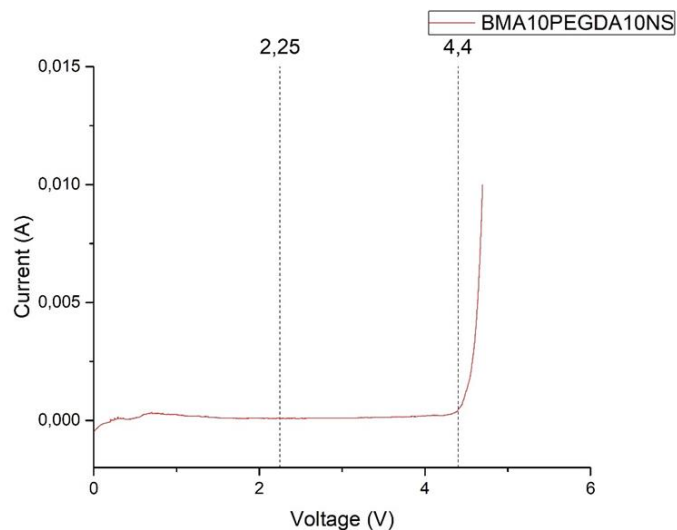


Figura 20. Grafico di scansione lineare del potenziale per la membrana BMA10PEGDA10NS.

3.1.8. Plating/Stripping del litio.

La prova di plating/stripping è stata eseguita inizialmente a densità di corrente costante pari a $0,1 \text{ mA/cm}^2$ per 10 cicli di due ore ciascuno (1h di scarica e 1h di carica), successivamente la densità di corrente o il numero di cicli sono incrementati per testare la cella in condizioni più drastiche.

Il primo test riguarda il separatore commerciale STD imbevuto di elettrolita, testato come descritto in precedenza. I risultati sono rappresentati in Figura 21 ($0,1 \text{ mA/cm}^2$). Da Figura 21 è possibile osservare l'andamento regolare e simmetrico indice di non formazione dei dendriti e di identico comportamento dei SEI layer ai due lati del separatore. L'andamento ad arco viene solitamente rilevato dopo un numero di cicli elevato ed è correlato all'accumulo del dead lithium sull'elettrodo, che ostacola la deposizione del litio generando tortuosità e rendendo il trasporto degli ioni controllante. In questa prova il profilo viene rilevato fin dai primi cicli per cui è possibile che la tortuosità, che rende il mass transfer controllante, possa essere dovuta all'interfaccia tra il separatore e il litio metallico.

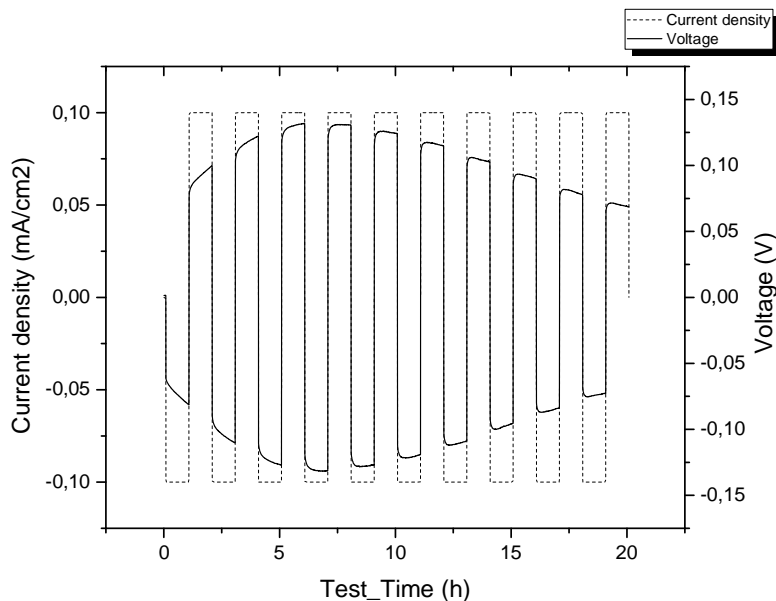


Figura 21. Plating/Stripping del litio a densità di corrente $0,1 \text{ mA/cm}^2$ su separatore STD+DMSO, 10 cicli.

La cella quindi mostra un comportamento in linea con quanto atteso pertanto si impone un processo di plating/stripping per un numero di cicli più elevato a densità di corrente pari $0,5 \text{ mA/cm}^2$. I risultati sono riportati in Figura 3.31, in cui è possibile osservare che il valore di tensione aumenta progressivamente fino a raggiungere il limite di 5 V in corrispondenza di ciclo 25. La cella quindi si polarizza progressivamente ostacolando il trasporto degli ioni litio (Figura 22).

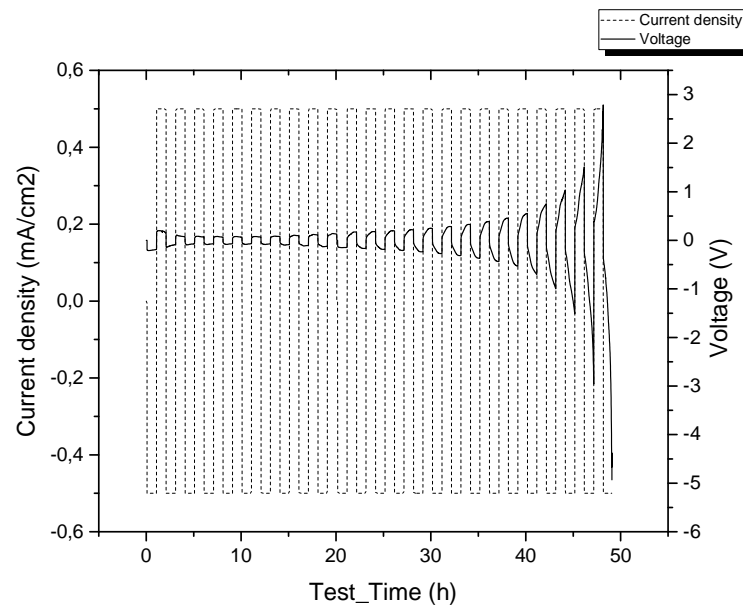


Figura 22. Plating/Stripping del litio a densità di corrente $0,5 \text{ mA/cm}^2$ su separatore STD+DMSO, 45 cicli.

La prova di plating/stripping del litio è poi stata eseguita sulle membrane con NS. La prova sull'elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO mostra una tensione più stabile, simmetrica e la presenza di picchi di tensione più contenuti ($<0,15 \text{ V}$ di picco) a densità di corrente di $0,1 \text{ mA/cm}^2$ per 10 cicli (Figura 23).

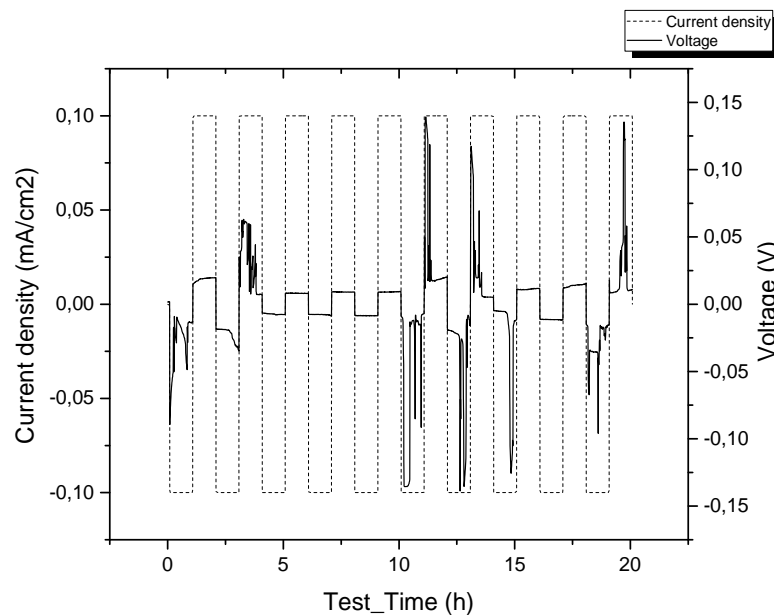


Figura 23. Plating/Stripping del litio a densità di corrente $0,1 \text{ mA/cm}^2$ su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 10 cicli.

E' stata proseguita la prova a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ per 200 cicli (Figura 24).

La prova fornisce un profilo regolare per un tempo superiore alle 300h (che corrispondono a 150 cicli). Va sottolineato che, escluso il periodo iniziale necessario al raggiungimento di una condizione di stabilità, i picchi rilevati sono rilevati a 160h, 230h, 330h, che corrispondono a periodi di interruzione della prova per effettuare dei test periodici di impedenza. Potrebbero quindi essere correlati alla formazione di uno strato di passivazione durante le fasi di non operatività della cella.

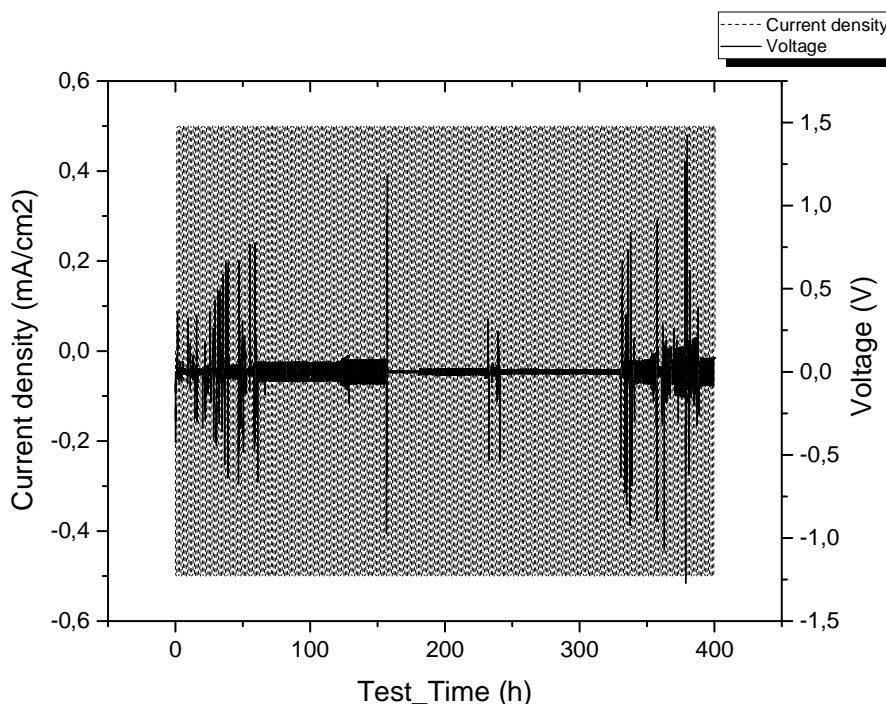


Figura 24. Plating/Stripping del litio a densità di corrente 0,5 mA/cm² su elettrolita BMA10PEGDA5NS+DMSO, 200 cicli.

3.1.9. Ciclazioni galvanostatiche.

La prova di ciclazione galvanostatica viene eseguita imponendo una densità di corrente pari a 0,025mA/cm². Ogni step di carica/scarica ha durata di 40 h.

La prova viene eseguita sull'elettrolita solido BMA10PEGDA5NS+DMSO (che ha mostrato le migliori prestazioni nell'analisi di plating/stripping) e per confronto sul separatore commerciale imbevuto dello stesso elettrolita liquido, indicato con la sigla STD.

Si riporta a titolo di esempio in Figura 25 l'andamento della curva di tensione nel tempo per il secondo ciclo di scarica e ricarica. Durante la scarica il profilo di tensione è simile tra i due campioni. Si rileva in entrambi i casi un profilo sostanzialmente piatto per tutta la durata della scarica. Il separatore standard presenta un valore di tensione lievemente superiore all'elettrolita solido (2,82 V vs 2,80 V). Il profilo di carica differisce invece in modo più consistente. Il separatore STD ha un profilo crescente e regolare raggiungendo un valore prossimo al limite massimo (4,40 V) in prossimità delle 40h fissate. L'elettrolita solido invece ha una polarizzazione fino a 3,81 V all'inizio della ricarica, tale valore però si assesta per circa 20h. Nella fase successiva la cella si polarizza ulteriormente raggiungendo valori simili a quelli dell'altro campione a fine ciclo. Il plateau di carica è indice l'energia fornita alla cella è effettivamente impiegata per dissociare i prodotti di reazione favorendo la reazione inversa a quella di scarica. Un profilo di carica a tensione crescente indica una decomposizione dei prodotti della scarica sempre più complessa e dispendiosa da un punto di vista energetico.

Le sovratensioni di carica sono, in accordo con quanto reperito in letteratura, più elevate rispetto alle sovratensioni di scarica e possono essere imputate all'energia richiesta per dissociare i prodotti di reazione. Il fenomeno è abbondantemente descritto in letteratura e la strategia comunemente utilizzata è l'impiego di un catalizzatore al catodo che favorisca la reazione di carica, qui non utilizzato.

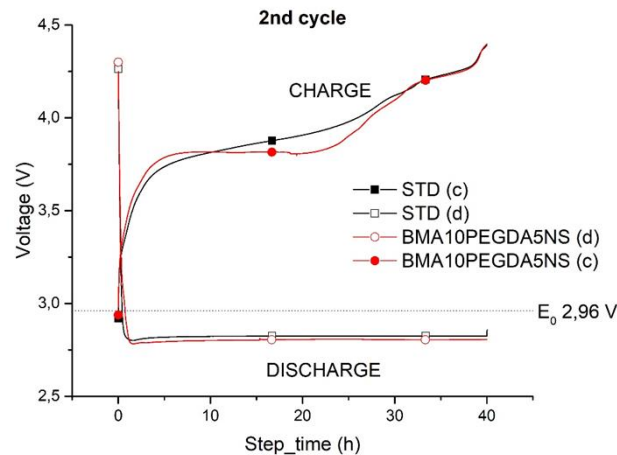


Figura 25. Andamento tensione di scarica e ricarica durante il secondo ciclo per BMA10PEGDA5NS+DMSO e STD. Densità di corrente applicata $0,025\text{mA}/\text{cm}^2$. Ogni step di scarica o carica ha durata massima di 40h.

A partire dalle curve di carica/scarica è possibile ottenere, al variare del numero di cicli, i valori di capacità specifica di carica e scarica e il valore di efficienza Coulombica. Tali risultati sono mostrati in Figura 26 che mostra sull'asse delle ordinate a sinistra le capacità specifiche e a destra l'efficienza Coulombica. In Figura 26 a) è possibile osservare l'andamento per quanto riguarda la cella con STD. Come si può notare la capacità di scarica si mantiene costante mentre la capacità di carica diminuisce progressivamente nel tempo. Ciò è dovuto al fatto che la cella, con il progredire dei cicli, si polarizza raggiungendo il limite massimo dei 4,40 V prima che siano effettivamente trascorse 40h probabilmente a causa dei prodotti di scarica difficilmente dissociabili durante la ricarica.

In Figura 26 b) è possibile notare l'andamento per quanto riguarda la cella con l'elettrolita solido. La cella non è stata in grado di effettuare la prima scarica in quanto il suo OCV era inferiore al limite minimo di tensione.

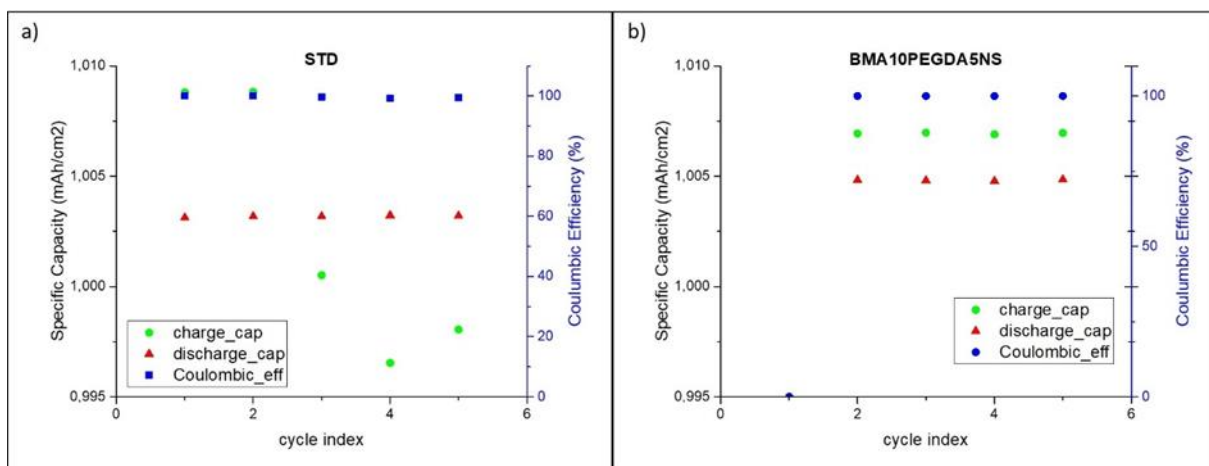


Figura 26. Capacità specifica (per unità di superficie del catodo) di carica e scarica e efficienza Coulombica (a) BMA10PEGDA5NS+DMSO e (b) STD.

A partire dal secondo ciclo la capacità di carica e di scarica si sono assestate e l'efficienza Coulombica è prossima al 100%. Tutti gli step dei cicli successivi sono durati 40 h in quanto la polarizzazione durante la carica non è stata tale da raggiungere 4,40 V dimostrando un'eccellente reversibilità.

Le proprietà di barriera nei confronti dell'O₂ consentono di ridurre l'oxygen crossover e conseguentemente permettono di avere un SEI layer più stabile e una ricarica a tensione inferiore, in accordo con il profilo ottenuto in Figura 25.

3 Conclusioni.

Nel progetto si sono sviluppate degli elettroliti polimerici con possibili impieghi in celle Li-O₂ in assenza di un ulteriore separatore. Sono state ottenuti gel polymer electrolytes attraverso polimerizzazione iniziata termicamente di butil metacrilato e polietilene glicole diacrilato. Questo tipo di polimero permette l'incorporazione di filler ceramico fino all'80% in peso, mantenendo ottime proprietà meccaniche. L'aggiunta dell'additivo inorganico sopprime parzialmente la struttura cristallina del polimero favorendo la conducibilità ionica. Inoltre è stata eseguita la sintesi polimerica di elettroliti polimerici P(BMA-co-PEGDA)xNS (poly(butyl methacrylate)/poly(ethylene glycol)diacrylate) a concentrazione in peso di NS variabile (5%wt e 10%wt).

La polimerizzazione delle membrane BMA10PEGDxNS risulta essere completa (in quanto dalla spettroscopia ATR/FT-IR non risultano legami C=C residui) e il risultato ottenuto è un copolimero reticolato (osservabile dall'andamento delle curve dell'analisi termogravimetrica). Si è osservato che le NS non ostacolano la polimerizzazione nelle composizioni analizzate (5%wt e 10%wt). Le immagini FESEM confermano la distribuzione non omogenea dell'additivo in presenza del 10%wt di NS. Nelle porzioni di membrana con accumulo di additivo si rileva una struttura porosa.

Le NS consentono di ridurre la permeabilità all'ossigeno dell'80% circa, conferendo una proprietà di barriera efficace nel ridurre l'oxygen crossover. Non è invece afferabile con certezza la riduzione del grado di cristallinità del polimero, necessaria a consentire la mobilità delle catene polimeriche per garantire la conducibilità ionica.

L'elettrolita liquido scelto per ottenere il gel polimerico è il 0,5M LiTFSI in DMSO, che risulta compatibile anche con il solo polimero. la presenza di NS comporta un aumento dell'EUR del 50%, superiore nel campione al 5%wt, indice di una maggiore compatibilità dell'elettrolita liquido con il polimero in presenza di NS.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrochimica dell'elettrolita in gel polimerico si rileva che la conducibilità ionica rappresenta la maggiore criticità, richiedendo l'impiego della cella in temperatura. Il valore di conducibilità più alto si rileva per il campione con il 5%wt di NS (10⁻⁵ S/cm), fornendo conferma alla correlazione con l'EUR. Il basso valore di conducibilità può essere imputato a un grado di cristallinità elevato che non garantisce la mobilità o a un basso contenuto di sale di litio dovuto all'EUR.

Le altre proprietà elettrochimiche sono in linea con i requisiti richiesti. In particolare, la finestra di stabilità indica che l'elettrolita è stabile nel range di tensione richiesto per tutti i campioni e la stabilità interfacciale a contatto con il litio in condizioni di rest indica la formazione di un SEI stabile per più di 200 ore operative.

Le caratterizzazioni morfologiche ed elettrochimiche sono concordi nell'individuare la concentrazione di NS ottimale pari al 5%wt.

La capacità specifica totale risulta pari a 5,08 mAh/cm² superiore allo STD e in linea con altri valori da letteratura.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, *Polymer* 14, 1973, 589
- [2] J. Shi, Y. Yang, H. Shao, *J. Membr. Sci.* 547 (2018) 1–10.
- [3] X. Wang, Y. Zhang, X. Zhang, T. Liu, Y.H. Lin, L. Li, Y. Shen, C.W. Nan, *ACS Appl.*
- [4] Y. Xia, Y.F. Liang, D. Xie, X.L. Wang, S.Z. Zhang, X.H. Xia, C.D. Gu, J.P. Tu, *Chem.*
- [5] D. Han, S. Liu, Y. Liu, Z. Zhang, G. Li, X. Gao, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018)
- [6] T. Chen, W. Kong, Z. Zhang, L. Wang, Y. Hu, G. Zhu, R. Chen, L. Ma, W. Yan, Y. Wang, J. Liu, Z. Jin, *Nano Energy* 54 (2018) 17–25.