



Ricerca di Sistema elettrico

## Caratterizzazione elettrochimica di batterie con membrana polimerica a base di caprolattone

M. Di Carli, G. Guillot, A. Rinaldi, A. Aurora, L. Della Seta,  
P.P. Prosinì

## CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI BATTERIE CON MEMBRANA POLIMERICA A BASE DI CAPROLATTONO

M. Di Carli, G. Guillot, A. Rinaldi, A. Aurora, L. Della Seta, P.P. Prosini  
Laboratorio Sviluppo Processi Chimici e Termofluidodinamici per l'Energia. Centro Ricerche ENEA-Casaccia,  
via Anguillarese 301, Roma.

G. Guillot

Nanofaber srl, Via Giovanni Andrea Badoero 82 - 00154, Roma, P.IVA: IT-13012751007, C.F.: 13012751007,  
REA n° RM – 1418246

Dicembre 2020

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: WP1 LA19 - *Preparazione di separatori per batterie litio-ione 2*

Linea di attività: Membrane elettrofilate da utilizzarsi come separatori per batterie al litio ed anodi per batterie al sodio

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone-ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini-ENEA

## Indice

SOMMARIO .....	4
1. INTRODUZIONE .....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PRODUZIONE DI MEMBRANE ELETTROFILATE A BASE DI PAN-PCL .....	5
2.1.1 PROTOCOLLO DI FABBRICAZIONE DELLE MEMBRANE .....	7
2.1.2 CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE SEM DELLE MEMBRANE ELETTROFILATE .....	10
2.1.3 CARATTERIZZAZIONE FISICA TERMOGRAVIMETRICA (TGA) E TERMICA DIFFERENZIALE (DTA) .....	16
2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	18
2.3 MODELLI STATISTICI E CORRELAZIONI FUNZIONE-STRUTTURA-PROCESSO.....	23
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	28
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	29

## Sommario

Negli ultimi anni sono stati compiuti notevoli sforzi per migliorare le prestazioni delle batterie per future applicazioni energetiche come veicoli elettrici e sistemi di accumulo di energia. Anche il separatore, come componente cruciale nella batteria agli ioni di litio, ha ottenuto rapidi sviluppi per ottenere proprietà avanzate. La membrana a base di nanofibre elettrofilate è un candidato promettente per il separatore nelle batterie agli ioni di litio (LIB) per migliorare l'efficienza di trasporto degli ioni di litio grazie alle sue caratteristiche ideali come le strutture porose interconnesse, l'elevata porosità e l'ampio rapporto superficie-volume. In questo rapporto tecnico sono stati prodotti ed analizzati separatori a base di nanofibre elettrofilate per batterie agli ioni di litio (LIB). In particolare, mediante procedura di elettrofilatura ('elettrospinning') sono state sintetizzate 6 membrane polimeriche a base di poliacrilonitrile (PAN) e policaprolattone (PCL). Le 6 membrane differiscono tra di loro per i tempi di electrospinning (15 e 30 minuti) e per i diversi rapporti di concentrazione dei polimeri PAN/PCL (50%-50%; 70%-30%; 90%-10%). Tutti i campioni costituiti dalle nanofibre PAN/PCL sono stati testati come separatori per le batterie al litio metallico al fine di valutare le proprietà di trasporto ionico di questi materiali elettrofilati per poi selezionare la migliore membrana polimerica, stabile sia dal punto di vista meccanico che dal punto di vista elettrochimico. Le membrane sono state imbevute di una soluzione elettrolitica (LP30) e caratterizzate da misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica. Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate assemblando batterie su scala di laboratorio (coin cell) in cui sono state inserite le diverse membrane polimeriche imbevute di elettrolita tra un anodo al litio ed un catodo a base di  $\text{LiFePO}_4$ . I risultati hanno mostrato che alcune batteria in particolare possono essere scaricata ad alta potenza con una buona conservazione della capacità, dopo una ciclazione di più di cento cicli.

## 1. Introduzione

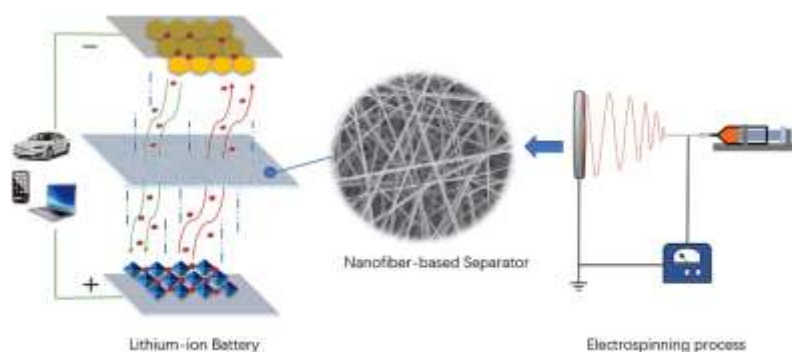
La funzione del separatore, all'interno di una batteria, è quella di evitare contatti e conseguenti cortocircuiti interni tra gli elettrodi e al tempo stesso consentire la rapida migrazione ionica del sale disciolto negli elettroliti liquidi. I separatori commerciali sono comunemente basati su membrane microporose in polietilene, polipropilene o combinando diversi polimeri in film multistrato. Anche se queste membrane sono ottimizzate per elettroliti a base di carbonati organici, non sono sempre efficaci con i nuovi elettroliti. In particolare, problemi comuni per questa classe di materiali sono rappresentati dalla scarsa bagnabilità e dalla bassa stabilità termica. Pertanto, i nuovi separatori rappresentano una ricerca importante per la prossima generazione di batterie [1]. Sebbene i polimeri non siano coinvolti nel meccanismo attivo della batteria agli ioni di litio, in ogni batteria commerciale sono presenti polimeri inattivi come leganti per gli elettrodi o separatori porosi. Ad oggi le sfide sono aperte al fine di sviluppare batterie che migliorano le prestazioni di batterie agli ioni di litio come densità di potenza, ciclabilità, disponibilità di materie prime, basso peso, flessibilità, sicurezza e prezzo. Tutto questo sarà cruciale nel futuro scenario energetico in cui l'andamento dell'uso delle energie rinnovabili e verdi è sempre più preponderante. Una classe emergente di separatori, argomento di ricerca molto attivo, è rappresentata dai separatori di tessuto-non-tessuto (TNT) costituiti da fibre intrecciate, classe di materiali oggetto di indagine di questo lavoro. I polimeri filati con elettrospinning sono sistemi tessuti-non-tessuti che rappresentano un prodotto potenzialmente adatto ad essere utilizzato come separatore in batterie al litio, purché sia possibile garantire caratteristiche di "durability" sufficienti in termini di stabilità chimica, termica e meccanica di resistenza, unitamente ad un basso costo, ad ottime performance elettrochimiche e minor impatto ambientale. L'utilizzo dell'elettrospinning nelle batterie è stato discusso ampiamente nella letteratura e da molti anni [2]. La microstruttura sub-micrometrica dei materiali TNT elettrofilati può essere in realtà molto simile a sistemi a base di fibra di vetro o al Celgard™ comunemente usati come separatori di riferimento. Infatti, tramite il processo di elettrofilatura si ottengono tessuti non tessuti, ovvero un insieme di fibre non legate tra loro, con dimensioni nanometriche [3]. Questa tecnologia nota dai primi anni del '900 permette di ottenere materiali di spiccato interesse tecnologico, soprattutto a partire dagli anni '90 con lo sviluppo delle nanotecnologie. Questi tessuti hanno attirato notevole attenzione a causa delle loro eccezionali caratteristiche, come l'elevata porosità, il diametro ridotto, l'eccellente interconnessione dei pori e l'elevato rapporto superficie-volume [4], inoltre, la possibilità di funzionalizzarli o di subire diversi trattamenti tecnologici, li rende compatibili per moltissimi utilizzi (Fig. 1).

Alcune potenziali applicazioni per le nanofibre includono: scaffold in ingegneria tissutale, dispositivi di filtrazione, sensori, sviluppo di materiali e dispositivi elettronici. Questo processo altro non è che la filatura di un liquido sottoposto ad un forte campo elettrico. Tramite questo processo si possono ottenere nanofibre di: polimero, materiali ceramici, semiconduttori e compositi. L'unico materiale direttamente filabile è il polimero, gli altri vengono ottenuti indirettamente, richiedendo processi di post-trattamento sulle fibre, come ad esempio, tessuti ceramici necessitano una fase di sinterizzazione delle fibre [60]. Un sistema di elettrofilatura necessita di: un generatore di alta tensione DC; di un collettore fisso o rotante, connesso al potenziale 0 V (terra); di una siringa contenente la soluzione da elettrofilare passante attraverso un ago connesso al potenziale elevato. Durante la filatura, l'elevata tensione imposta tra ago e collettore, porta alla nascita di un forte campo elettrico. Il liquido spinto da una pompa a portata costante, sottoposto al campo elettrico forma un cono di Taylor, ed una volta che la forza elettrostatica supera la tensione superficiale, si ottiene un getto di fluido che nel primo tratto segue il campo elettrico, fino ad entrare in una zona di forte instabilità (whipping instability). In tale zona la fibra inizia ad avere un moto vorticoso, ottenendo così un ulteriore assottigliamento e l'evaporazione del solvente [5], per poi depositarsi sul collettore in modo del tutto casuale.

Alcuni aspetti dei materiali elettrofilati ottenuti dal policaprolattone (PCL) sono stati investigati nel precedente rapporto tecnico [6]. I TNT ottenuti hanno dimostrato proprietà microstrutturali interessanti, nonostante le note scarse caratteristiche termochimiche del PCL (relativamente basso-fondente) come una struttura altamente porosa (> 80%) percolante a pori aperti ma delimitata da uno 'stacking' molto compatto di microfibre, oltre ad un'ottima resistenza meccanica a temperatura ambiente, e buone prestazioni elettrochimiche in termini di capacità, di velocità di scarica e di durata [7,8], fornendo quindi un valido modello di valutazione.

L'obiettivo di questo nuovo lavoro è quello di ottenere un separatore caratterizzato da una microstruttura come quella del PCL sostituendolo in tutto o in parte con un altro polimero di sicura applicabilità come il poliacrilonitrile (PAN). I separatori basati da una miscela di PAN/PCL elettrofilati sono stati studiati sulla base della conducibilità e comportamento elettrochimico rispetto al Li metallico. Inoltre, le proprietà di tali separatori sono state valutate mediante analisi morfologiche e misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica. Infine, le batterie che utilizzano un anodo al litio e un catodo a base di  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) sono state assemblate e testate per valutare le prestazioni elettrochimiche delle membrane.

L'obiettivo principale del presente studio è stato dunque dimostrare la fattibilità di una strategia sostitutiva che consenta di tracciare una metodica di sviluppo in separatori LIB fatti di PAN-PCL prodotti per electrospinning, cercando di usare il PAN primariamente per stabilizzare la microstruttura del PCL. Al di là del sistema binario PCL-PAN oggetto dello studio, le applicazioni di una simile metodologia sarebbero enormi dal momento che i sistemi miscelabili e processabili simultaneamente con l'electrospinning possono essere ternari o multinari.

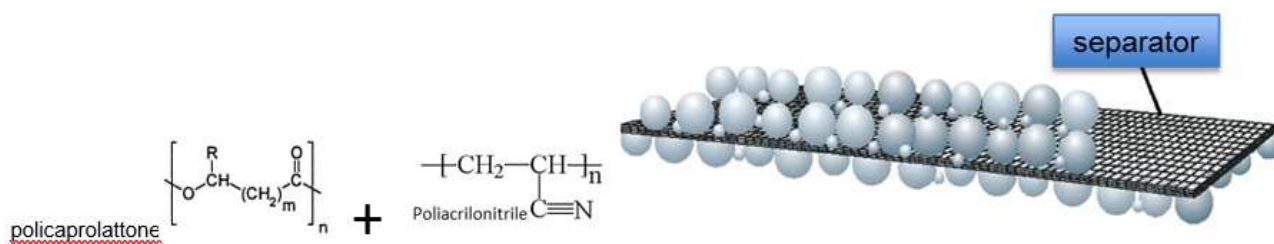


**Figura 1.** Rappresentazione schematica del processo di elettrofilatura per la produzione di separatori per le batterie litio ione da utilizzare nelle diverse applicazioni.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Produzione di membrane elettrofilate a base di PAN-PCL

La presente attività di ricerca si è focalizzata sulla preparazione e valutazione di nuove membrane polimeriche elettrofilate a base della miscela di polimeri policaprolattone (PCL) e poliacrilonitrile (PAN) come mostrato nella Figura 2, con il principale obiettivo di preservare la morfologia della membrana sulla microscala aumentando la stabilità chimica.



**Figura 2.** Rappresentazione schematica del separatore polimerico elettrofilato a base di policaprolattone (PCL) e poliacrilonitrile (PAN).

Le campionature sono state fabbricate dalla Nanofaber srl (Italia) con una stazione di elettrofilatura Fluidnatek LE100 (Bioinicia SI, Spagna) dotata di collettore piano orizzontale (piano xy) fisso da 40 cm x 40 cm, posto sotto un singolo emettitore mobile, pilotabile su entrambi gli assi x ed in y, con range e velocità variabili indipendenti per ciascun asse, per ricoprire l'area di interesse (A6 in questo caso specifico) Figura . La distanza tra collettore e emettitore (z) è regolabile manualmente ad inizio lavorazione. L'emettitore e il collettore sono collegati ciascuno ad un proprio generatore di alta tensione in grado di fornire una differenza di tensione massima di 60KV, ottenibile polarizzando fino a +30KV l'emettitore e a -30KV il collettore. La soluzione di polimero è spinta verso l'emettitore da un circuito a pressione operante ad un flusso (flow-rate) prefissabile. Sotto l'azione del campo elettrico e della pressione di alimentazione, il polimero sito nell'emettitore si polarizza e viene estruso verso il collettore, formando un getto di fibre tra i 50nm e 10 um (in base ai parametri ed alla soluzione polimerica) che formano una "doccia caratteristica" chiamata cono di Taylor (Figura ). Se il processo è stabile e ben calibrato, il solvente contenuto nella soluzione polimerica evapora velocemente durante il tempo di volo, lasciando depositare solo fibre polimeriche asciutte. Chiaramente l'evaporazione del solvente dipende dalla temperatura e dall'umidità relativa del processo, che rappresentano parametri ambientali in grado di condizionare il processo di deposizione e le proprietà del separatore ottenuto. È noto che in base alle proprietà della soluzione ed alla combinazione dei valori scelti per i parametri di processo, il processo può produrre fibre polimeriche (elettrofilatura) oppure particelle polimeriche (electrospraying), come mostrato in Figura . Nel caso di interesse, la fabbricazione dei separatori è stata svolta in regime di elettrofilatura.

Ai fini di questo studio i parametri di processo e le variabili ambientali che sono stati controllati o almeno monitorati sono i seguenti:

- 1) Composizione della soluzione iniziale (tipo e percentuale di soluto);
- 2) flow rate;
- 3) distanza di lavoro (asse Z, direzione del getto);
- 4) tempo di deposizione;
- 5) potenziale all'iniettore;
- 6) potenziale al collettore;
- 7) range in X e range in Y che definiscono l'area spazzata dal getto sul collettore piano orizzontale;
- 8) velocità di spostamento lungo l'asse X e lungo l'asse Y del collettore piano orizzontale;
- 9) tipo di ago;
- 10) temperatura "T";
- 11) UR umidità relativa.

Il tracciamento di questi parametri è molto importante a fini statistici (come si vedrà nella sezione 1.2) poiché esistono forti interazioni che di solito possono essere investigate utilizzando tecniche statistiche combinatorie tipo DOE (design of experiments, e.g. l'analisi fattoriale) o almeno con tecniche di regressione standard (e.g. ANOVA) [3].

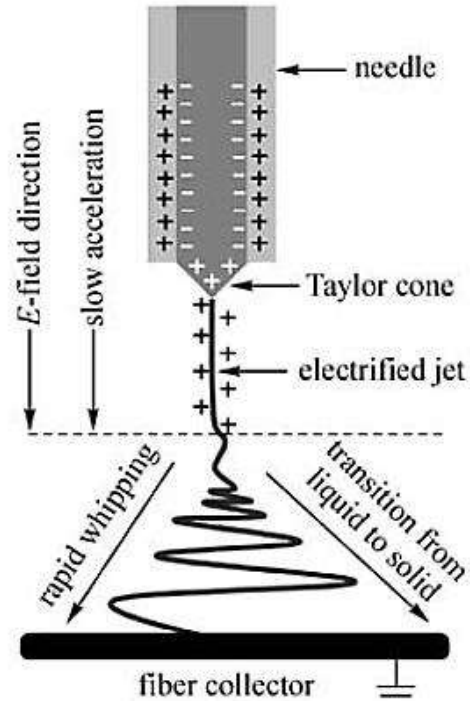


Figura 3. (sinistra) Stazione di elettrofilatura Fluidnatek LE100 di Nanofaber e (destra) schema funzionamento del processo di elettrofilatura.

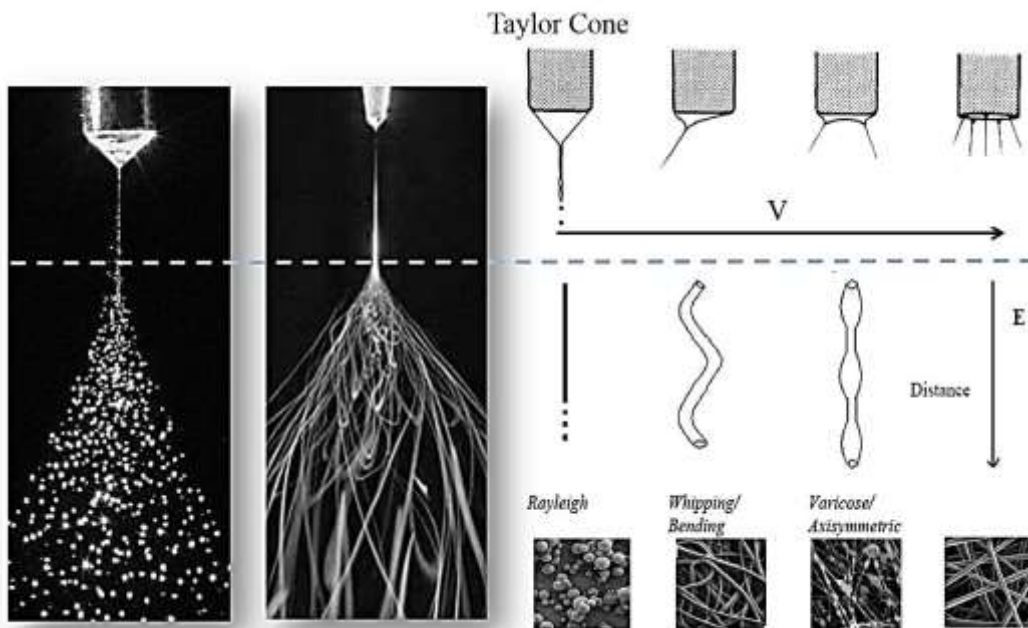


Figura 4. Immagini del cono di Taylor del processo in regime di electrospinning ed electro-spraying (riprodotto da: <https://www.weistron.com/electrospinning-tech>)

### 2.1.1 Protocollo di fabbricazione delle membrane

In relazione all'obiettivo richiamato nell'introduzione, il protocollo di fabbricazione è stato derivato da quello sviluppato dalla Nanofaber per il primo studio esplorativo ([9]) e che era basato su una soluzione di PCL al 12% in peso in una solvente costituito da cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ) e dimetilformamide (DMF) in rapporto 65:35. Quest'ultima formulazione è stata usata nella presente indagine solo inizialmente, limitatamente ad alcune

prove di controllo di processo e per la fabbricazione di poche campionature di membrana in PCL contenenti nanoparticelle di ZnO. L'attività sullo ZnO, sebbene sia stata svolta in modo compiuto, non ha portato a risultati rilevanti e di concerto con ENEA è stata interrotta per concentrarsi sullo studio del sistema polimerico binario PAN-PCL e sullo sviluppo del nuovo protocollo relativo. Infatti, poiché il PAN non è solubile nella soluzione CHCl<sub>3</sub>-DMF 65:35, si è reso necessario cambiare strategia fabbricativa e formulare un protocollo del tutto nuovo che consentisse di avere un solvente adatta ad entrambi i polimeri, al fine di poter processare una soluzione unica contenente sia PCL che PAN. Sono stati effettuati molteplici tentativi con diversi solventi organici e loro misture (e.g. cloroformio, diclorometano, metanolo, etc.) stabilendo che il DMF puro fosse la scelta più semplice e conveniente. Questa conclusione è stata raggiunta dalla ricerca di una soluzione che rispettasse simultaneamente alcune condizioni:

- Sufficiente solubilità per sciogliere una quantità "X" wt% desiderata di ciascun polimero in DMF;
- Processabilità (legata a viscosità e parametri elettrici) a mezzo electrospinning di questa soluzione per ottenere separatori;
- Identificazione di un set di parametri di elettrofilatura adatto a spinnare sia una soluzione madre di PCL al "X" wt%, sia una soluzione di madre di PAN ad "Y" wt%.

Dunque, entrambi il PCL ed il PAN hanno dimostrato una ottima solubilità in DMF puro in un range di concentrazione atto a renderli singolarmente elettrofilabili con lo stesso set di parametri di processo. A questo punto è stato possibile elettrofilare anche soluzioni composte PCL-PAN, ottenute miscelando arbitrariamente in un ampio range le soluzioni madri di PCL e PAN. In particolare, le soluzioni elettrofilabili da cui sono state ottenute le campionature di

Tabella sono le seguenti:

- soluzione madre PCL: granuli CAPA 6800 (Perstorp) disciolti in DMF al 12% in peso (Figura );
- soluzione madre PAN: PAN in polvere (Sigma-Aldrich) disciolto in DMF al 12% in peso;
- soluzioni miste PAN-PCL: miscela i-esima composta da un Xi percento (wt%) di soluzione madre PAN e un "1-Xi" percento di soluzione madre PCL, con Xi = {50%,70%, 90%} per i=1.3.



**Figura 5.** Granuli di PCL (CAPA 6800) e tipico aspetto del separatore risultante

La scelta del rapporto di miscelazione tra PAN e PCL è stata dettata dall'intenzione di esplorare un range di miscelazione ampio (dallo 0% al 50% di PCL), ponendo l'enfasi sul PAN piuttosto che sul PCL per favorire la fabbricazione di separatori che mantenessero in primis la stabilità elettrochimica del PAN e acquisissero una microstruttura funzionale simile a quella del PCL, all'aumentare di quest'ultimo. Come controlli sono stati considerati i separatori ottenuti dalle due soluzioni madri per tentare di avere possibilità di interpolare i dati sull'intero range di miscelazione. Per quanto riguarda le prove elettrochimiche, i separatori sono stati confrontati con un separatore standard a base di fibra di vetro.

Le tabelle successive riportano i materiali di partenza (Tabella 1) ed i parametri operativi (Tabella 2) per i differenti separatori.



**Tabella 1.** Membrane polimeriche a base di PAN e PCL preparate nella soluzione 12% DMF mediante metodo di elettrospinning, utilizzate tempo di deposizione e spessore.

	% PAN/% PCL (wt/wt)	Tempo di deposizione (min)	Spessore ( $\mu\text{m}$ )
PAN PCL 00	50/50	15'	71,3
PAN PCL 02	50/50	30'	183,6
PAN PCL 03	70/30	30'	189,4
PAN PCL 04	70/30	15'	124,4
PAN PCL 05	90/10	30'	336,8
PAN PCL 06	90/10	15'	218
PAN 001	100	30'	52,61
PAN 002	100	30'	77
PAN 003	100	15'	36
PCL 02	0/100	15'	82,35

Questi separatori polimerici prototipali sono stati prodotti per elettrofilatura con l'obiettivo di ottenere componenti ottimizzati per l'impiego in batterie al litio, valutandone il comportamento effettivo con test in cella e studiando gli effetti di modifiche controllate delle caratteristiche microstrutturali, chimiche e fisiche sulla performance. La finalità del lavoro è evidentemente di natura esplorativa essendo mirata non alla creazione del "miglior separatore possibile" quanto alla dimostrazione di una metodica che consentisse:

- 1 di dimostrare il processo di fabbricazione del sistema binario target (i.e. PCL-PAN in questo caso)
- 2 di esplorare il legame microstruttura-performance attraverso metodi statistici.

L'attività è stata multidisciplinare, coordinando l'attività di fabbricazione e quella di caratterizzazione, con le necessarie interazioni per realizzare un approccio al design per quanto possibile razionale e sistematico. Dopo una fase esplorativa di screening, il focus è stato rivolto al sistema binario PAN-PCL. I parametri di processo del lavoro sperimentale sono riassunti nella

Tabella .

**Tabella 2.** Matrice completa dei parametri di processo.

FlowRate (FR) (ml/h)	distanza (d) (cm)	tempo (min)	Voltaggio Emettitore	Voltaggio Collettore	range X (mm)	range Y (mm)	vel. X (mm/min)	vel. Y (mm/min)	Emettitore	UR%	T
6	12	15	5	-25	135-250	175-250	50	5	ferro grande	35	26,1
6	12	15	5	-25	135-250	175-250	50	5	ferro grande	55	21,7
6	12	30	5	-25	135-250	175-250	50	5	ferro grande	51	22
6	12	30	5	-25	135-250	175-250	50	5	ferro grande	43	23,6
6	12	15	5	-25	135-250	175-250	50	5	ferro grande	38	24,6
6	12	30	5	-20	135-250	175-250	50	5	ferro grande	36	24,9
6	12	15	5	-20	135-250	175-250	50	5	ferro grande	35	25,7
4	12	30	5	-25	60-300	150-300	50	5	ferro grande	28	21
4	12	30	5	-25	135-250	175-250	50	5	ferro grande	27	23,4
4	12	15	5	-25	135-250	175-250	50	5	ferro grande	26,9	23,7
6	12	30	5	-20	135-250	175-250	50	5	ferro grande	56	24
4	12	30	0	-15	135-250	175-250	50	5	ferro grande	50	26

### 2.1.2 Caratterizzazione microstrutturale SEM delle membrane elettrofilate

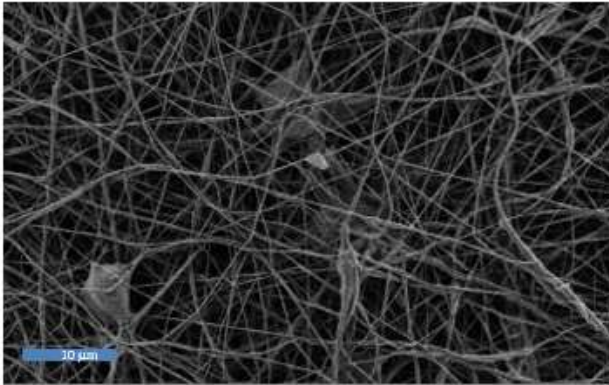
La principale caratterizzazione microstrutturale per questi materiali è rappresentata dal SEM (scanning electron microscopy), in quanto è l'unica metodica in grado di permettere facilmente l'osservazione delle fibre micrometriche e submicrometriche (e.g. un range di 0.2-3 µm rappresentativo del caso specifico) e la misurazione dello spessore del separatore. Le tecniche di microscopia ottica, per esempio, non sono idonee. Le osservazioni sono state realizzate su un FEG-SEM (field emission gun scanning electron microscope) e capaci di lavorare ad alta risoluzione con basse correnti e bassi voltaggi per osservare i separatori polimerici dielettrici senza il ricorso alla metallizzazione. Per semplicità, la Tabella 3 riporta le informazioni ottenute dall'analisi SEM.

**Tabella 3. Dati e output microstrutturali valutati tramite SEM.**

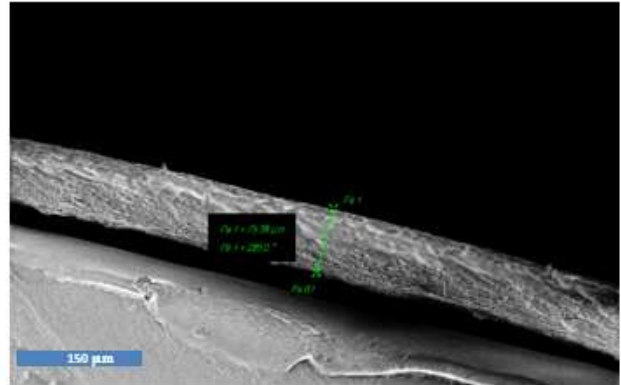
Sample	NANOFABER					ENEA				
	X1: PAN wt%	X2: time min	UR (%)	T C°	ambiente	Resistenza (Ohm)	Conducibilità specifica (S cm <sup>-1</sup> )	Ys	elettrochimiche	Efficienza coulombica (%)
PAN-PCL 00	50%	15	35%	26,1	*	*	*	*	*	*
PAN-PCL 01	50%	15	55%	21,7			*	*	*	
PAN-PCL 02	50%	30	51%	22	7,12	3,2E-03	2201,9	83	99,4	
PAN-PCL 03	70%	30	43%	23,6	1,67	1,4E-02	1065	76	99,8	
PAN-PCL 04	70%	15	38%	24,6	2,09	7,6E-03	1608,2	77	*	
PAN-PCL 05	90%	30	36%	24,9	2,39	1,8E-02	1959,5	77	98,6	
PAN-PCL 06	90%	15	35%	25,7	30,13	9,2E-04*	1607,2	78	99,4	
PAN 001	100 %	30	28%	21	*0,77	8,6E-03*	20431	*	*	
PAN 002	100 %	30	27%	23,4	*0,61	1,6E-02*	1185	82	99,8	
PAN 003	100 %	15	27%	23,7	0,84	5,4E-03	2046	*	*	
PCL-DMF 01	0%	30	56%	24	*	*	*	70	99,1	
PCL-DMF 02	0%	30	50%	26	*	*	*	*	*	

Un repertorio esemplificativo delle osservazioni SEM condotte su ciascuno dei 12 campioni di separatore è riportato nelle Figure 6-17. Lo spessore (Y3) è stato misurato sulla "cross-section" di un tallone tagliato meccanicamente da ciascuna campionatura. La distribuzione delle fibre è stata stimata per ciascun campione dalle distribuzioni delle frequenze costruiti misurando il diametro di un certo numero (almeno 30) fibre rilevate sulle immagini top-view a più alta risoluzione (i.e. 5K X). Questa è una tipica metodologia ([3]) per campioni fibrosi che deve essere adattata alle dimensioni in gioco per stabilire una finestra di osservazione sufficientemente ampia da contenere un numero sufficiente di fibre e sufficientemente risolta da consentirne la misura dei diametri. Il set di fibre è ottenuto contando i "diametri" delle fibre che intersecano una o più (famiglie di) linee (Figura 18), assicurandosi di considerare ogni fibra solo una volta. Le distribuzioni delle frequenze sono mostrate in Figura 19 per i separatori soluzione mista e in Figura 20 per i campioni fatti con le soluzioni madre. Ai fini di mostrare l'effetto del tempo (t) di deposizione sulla microstruttura, le distribuzioni per t=15' vs t=30' sono mostrate anche in Figura 21 e Figura 22. Per le soluzioni pure di PCL, la Figura 23 evidenzia la disponibilità del solo tempo t=30'. Ipotizzando che la distribuzione teorica (continua) delle fibre esista e sia normale (unimodale e simmetrica) e che le distribuzioni delle frequenze (discrete) siano

una stima accettabile delle distribuzioni di riferimento per ciascun campione, il valor medio ( $Y1$ ) e lo scarto quadratico medio ( $Y2$ ) sono descrittori sufficienti della distribuzione per ciascun campione. A prescindere dall'ipotesi di normalità della distribuzione, il parametro  $Y1$  è in generale un'indicazione al primo ordine della dimensione delle fibre per ogni campione mentre  $Y2$  è un descrittore della "dispersione" delle fibre rispetto al valor medio.

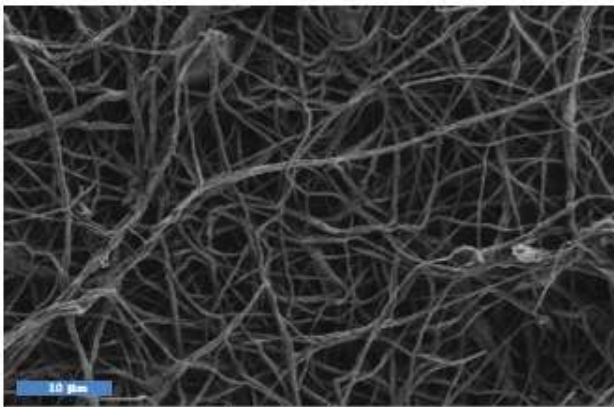


Top view ad ingrandimento di 5000X

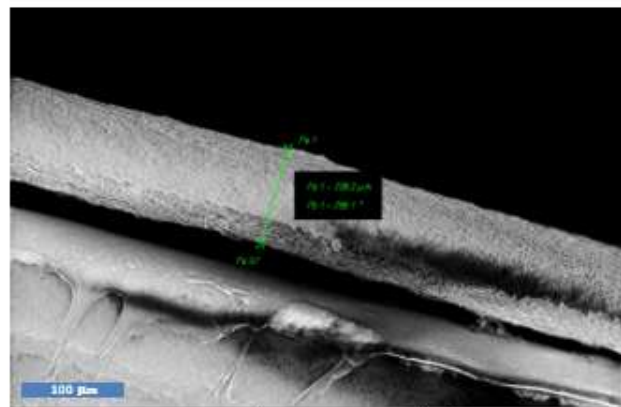


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 6.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN-PCL 00" in Tabella (PAN 50%).

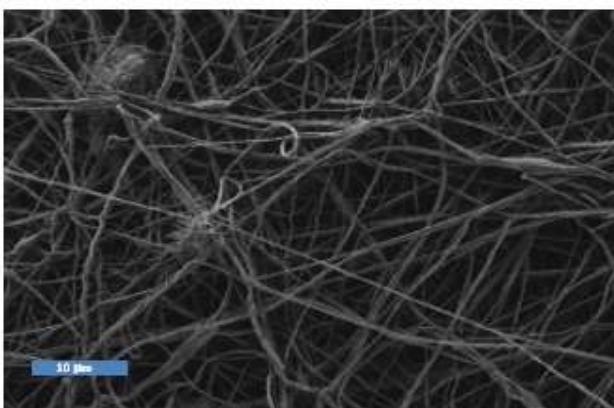


Top view ad ingrandimento di 5000X

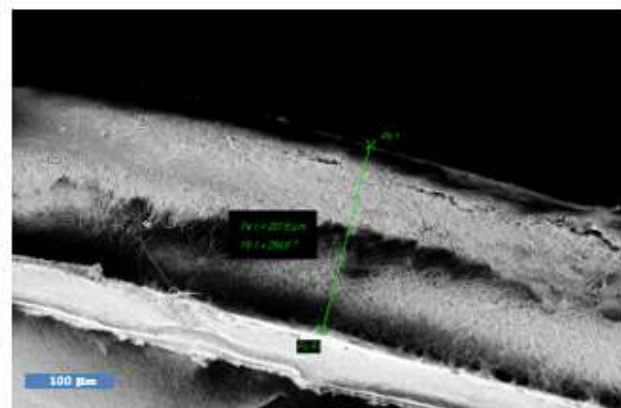


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 7.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN-PCL 01" in Tabella (PAN 50%).

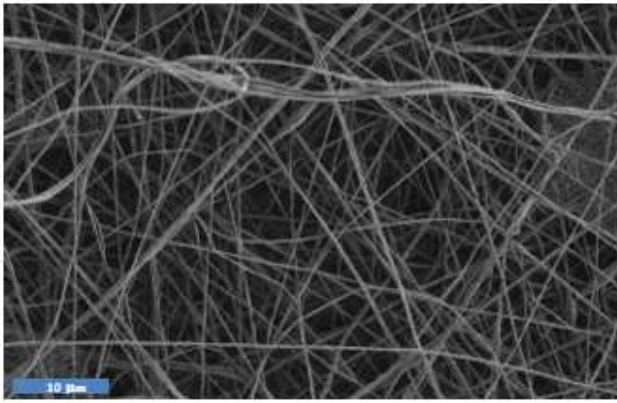


Top view ad ingrandimento di 5000X

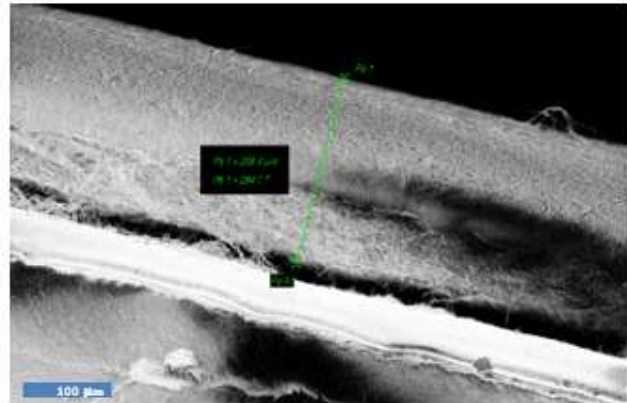


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 8.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN-PCL 02" in Tabella (PAN 50%).

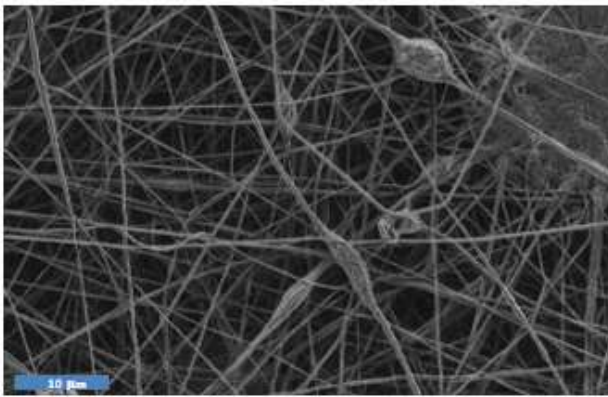


Top view ad ingrandimento di 5000X

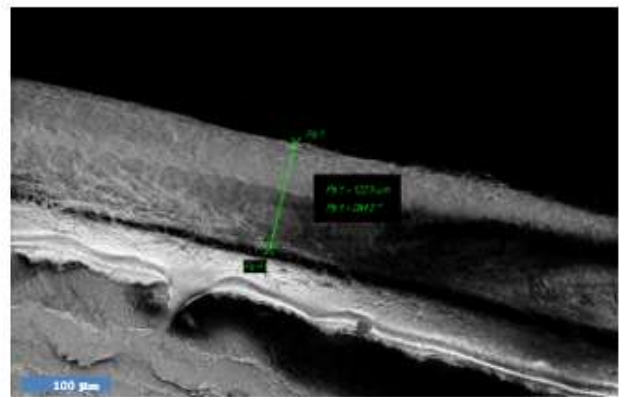


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 9.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN-PCL 03" in Tabella (PAN 70%).

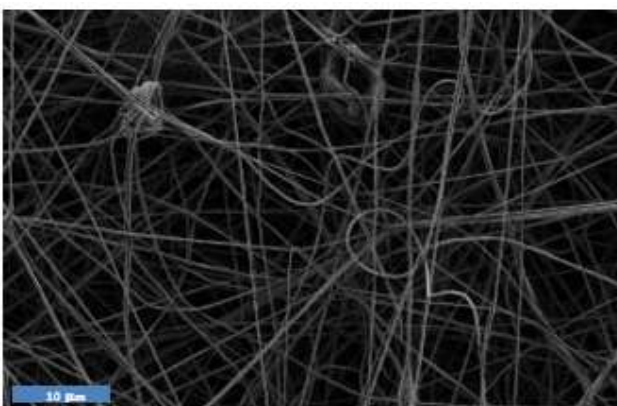


Top view ad ingrandimento di 5000X

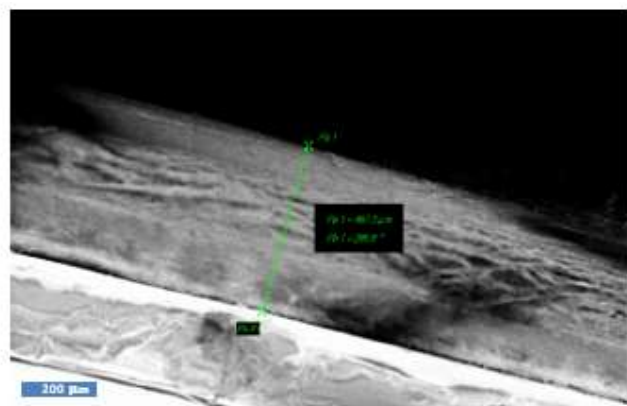


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 10.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN-PCL 04" in Tabella (PAN 70%).

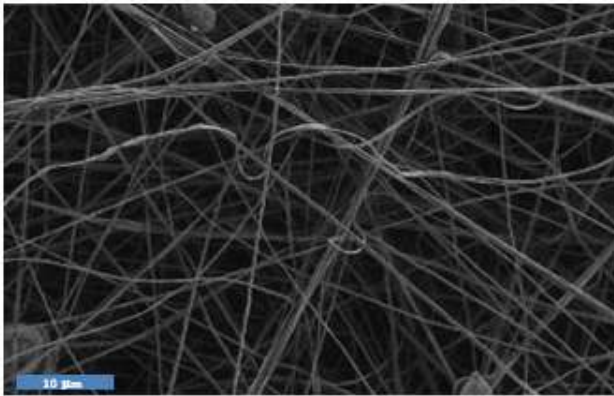


Top view ad ingrandimento di 5000X

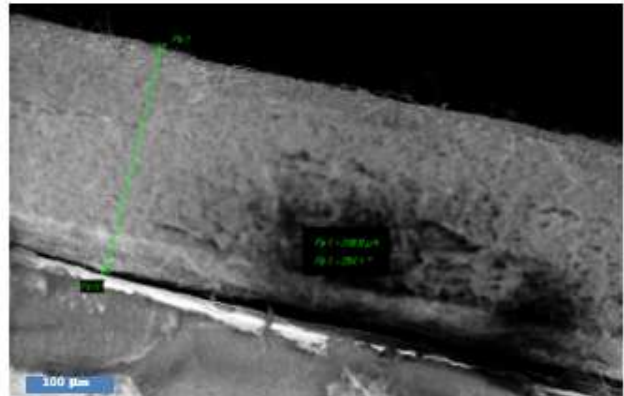


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 11.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN-PCL 05" in Tabella (PAN 90%).

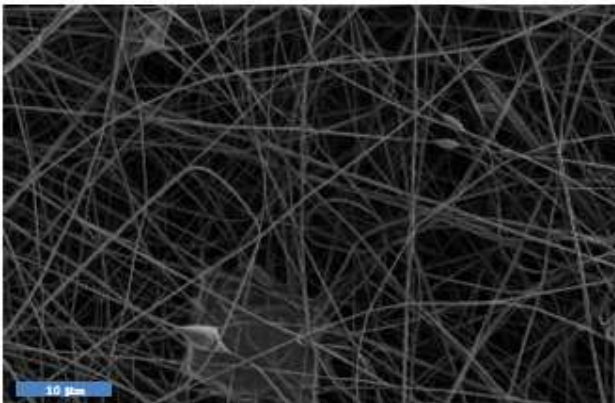


Top view ad ingrandimento di 5000X

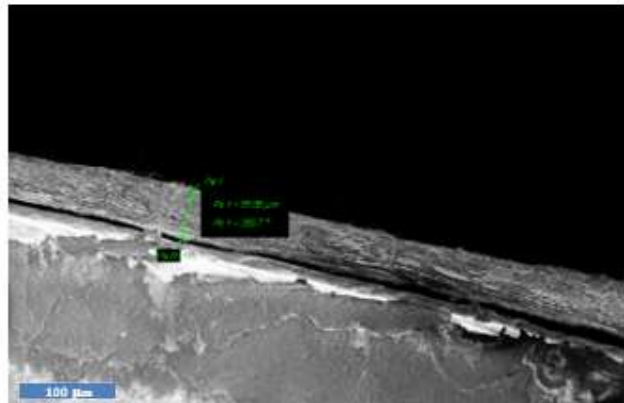


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 12.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN-PCL 06" in Tabella (PAN 90%).

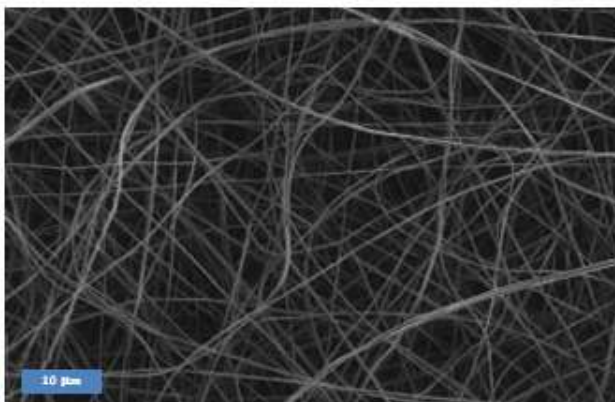


Top view ad ingrandimento di 5000X

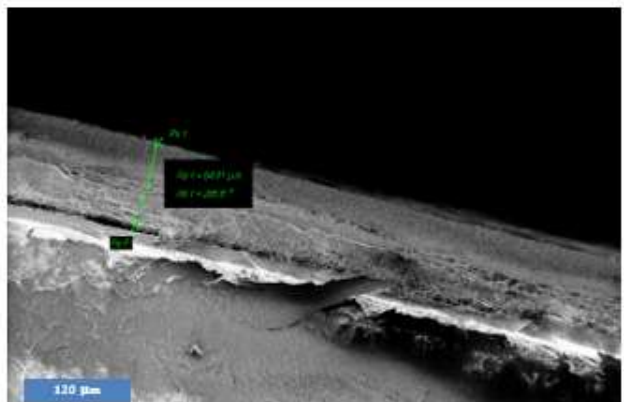


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 13.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN001" in Tabella (PAN 100%).

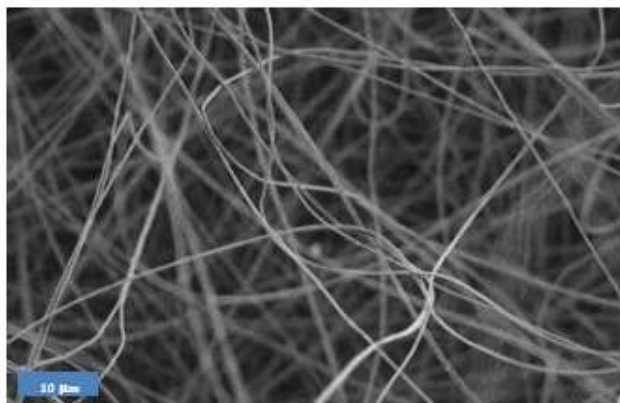


Top view ad ingrandimento di 5000X

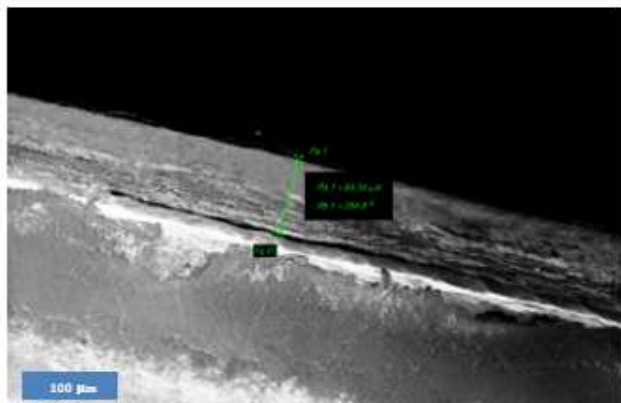


Sezione trasversale e spessore del separatore

**Figura 14.** Micrografie SEM per il campione 1 "PAN002" in Tabella (PAN 100%).



Top view ad ingrandimento di 5000X

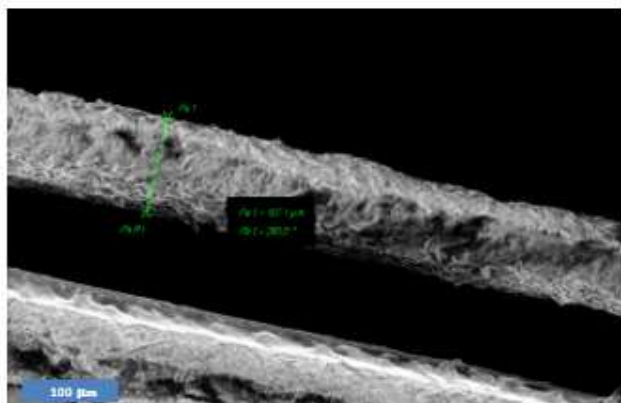


Sezione trasversale e spessore del separatore

Figura 15. Micrografie SEM per il campione 1 "PAN003" in Tabella (PAN 100%).



Top view ad ingrandimento di 5000X

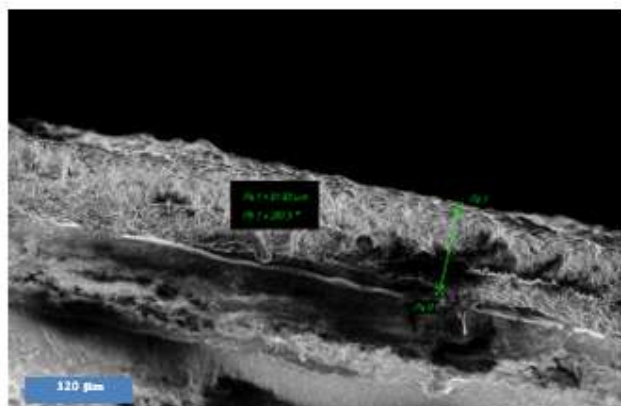


Sezione trasversale e spessore del separatore

Figura 16. Micrografie SEM per il campione 1 "PCL in DMF 01" in Tabella (PAN 0%).

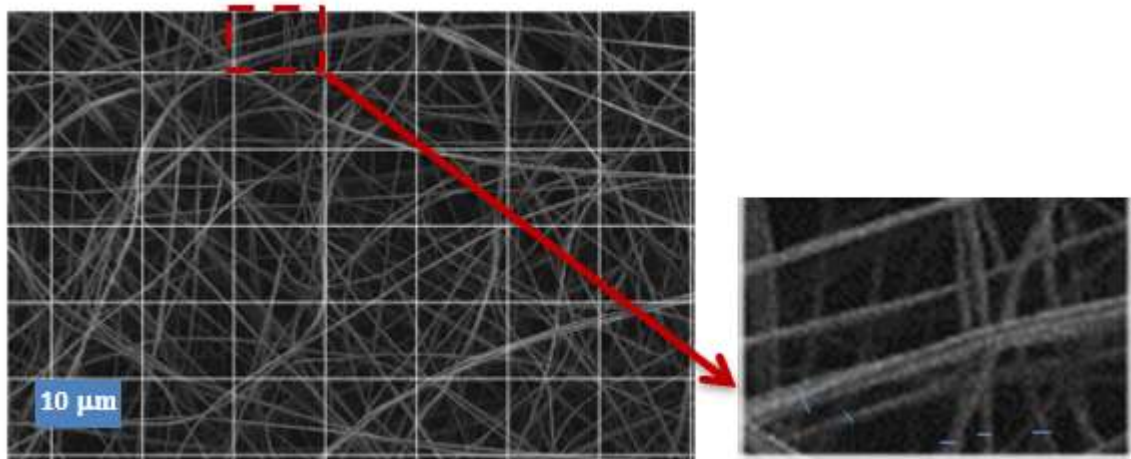


Top view ad ingrandimento di 5000X



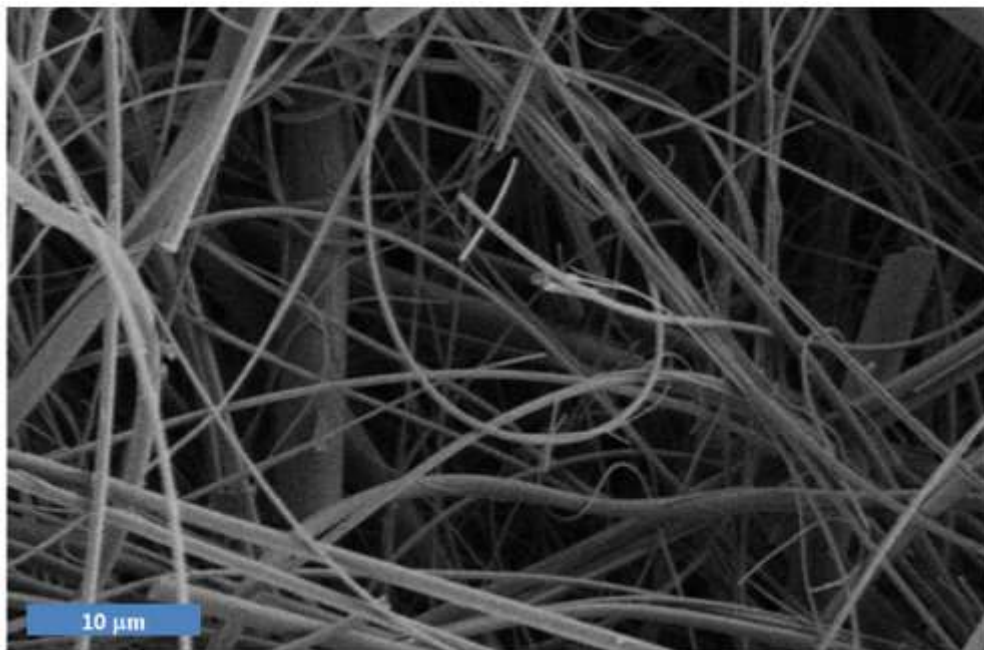
Sezione trasversale e spessore del separatore

Figura 17. Micrografie SEM per il campione 1 "PCL in DMF 02" in Tabella (PAN 0%).



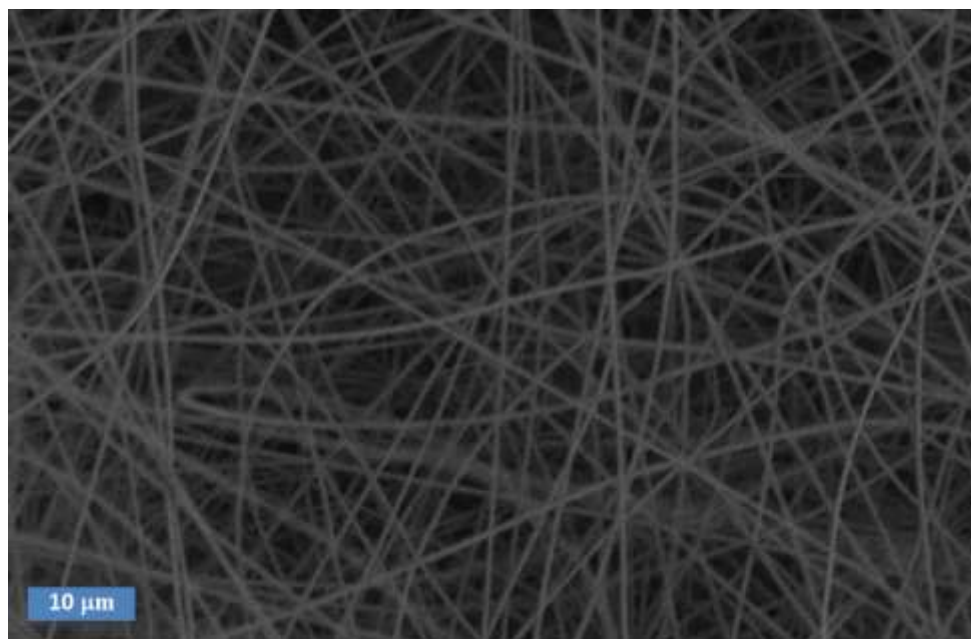
**Figura 18.** Campionamento dei diametri per ottenerne la distribuzione. Per ogni fibra che interseca la griglia sono misurati i diametri.

Il separatore standard in fibra di vetro ha un aspetto simile ai campioni in PCL-DMF, esibendo corpuscoli simili ai beads (Figura 19).



**Figura 19.** Top view della fibra di vetro a basso e alto ingrandimento.

Considerazioni analoghe valgono anche per il PAN. Nell'esempio mostrato in 20, una campionatura di PAN realizzata durante la fase preliminare del servizio mostra una microstruttura con una distribuzione di fibre unimodale ed estremamente uniforme, che indica un ottimo controllo di processo ed un materiale con un elevato "grado di ordine". Purtroppo, contrariamente ai materiali PAN di Tabella 1, le prove in cella hanno rivelato la scarsissima funzionalità di questo specifico prototipo come separatore LIB, primariamente dovuto alla sua scarsa compattezza meccanica anche dovuta allo scarso "entanglement" tra le fibre così simili.



**Figura 20.** Separatore in PAN ottenuto con un protocollo alternativo per una soluzione di PAN in metanolo finalizzato ad ottenere una distribuzione di fibre unimodale estremamente uniforme.

### 2.1.3 Caratterizzazione fisica termogravimetrica (TGA) e termica differenziale (DTA)

Le caratterizzazioni sono state effettuate limitatamente ai campioni in Tabella 4. Le curve DTA dei campioni esaminati sono mostrate in Figura 21.

Per tutti i campioni le condizioni di misura hanno previsto una rampa di riscaldamento alla velocità  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da RT a  $650^{\circ}\text{C}$ , in atmosfera di  $\text{N}_2$  lasciato fluire alla velocità di  $100\text{mLmin}^{-1}$ .

Per quanto riguarda il campione puro PAN la decomposizione avviene in quattro step. Attorno ai  $108^{\circ}\text{C}$  il campione inizia a perdere peso (circa 2,4%) e corrisponde alla perdita di molecole di acqua o di piccoli oligomeri. Ad iniziare dai  $250^{\circ}\text{C}$  inizia a decomporsi (con la massima velocità di decomposizione a  $292^{\circ}\text{C}$ ) e in questa fase perde il 31% del suo peso iniziale. La perdita è netta e si associa a due picchi esotermici: il primo, poco più di una spalla, inizia a  $235^{\circ}\text{C}$  e, da letteratura, si attribuisce al processo di ciclizzazione dell'omopolimero per acquisire una struttura di tipo "ladder"; Il secondo picco, ben più netto e ristretto con massimo a  $298^{\circ}\text{C}$ , corrisponde al processo di decomposizione. In questa fase una parte del campione ciclizza mentre quella che non subisce questo processo si decompone. All'aumentare della temperatura, il materiale continua a decomporsi in due step: dai  $320^{\circ}\text{C}$  e i  $550^{\circ}\text{C}$  perde circa il 28% e poi una coda fino a  $650^{\circ}\text{C}$  in cui arriva a perdere un altro 2%, per una perdita di peso totale di 63,7%. Il residuo è, per differenza, di 36.3%.

**Tabella 4.** Campioni analizzati mediante analisi termogravimetrica e termica differenziale.

<b>campioni</b>	<b>PAN:PCL</b>
<b>PAN_00</b>	100:00
<b>PAN_PCL_00</b>	50:50
<b>PAN_PCL_04</b>	70:30
<b>PAN_PCL_06</b>	90:10
<b>PCL (1611I5F004)</b>	00:100



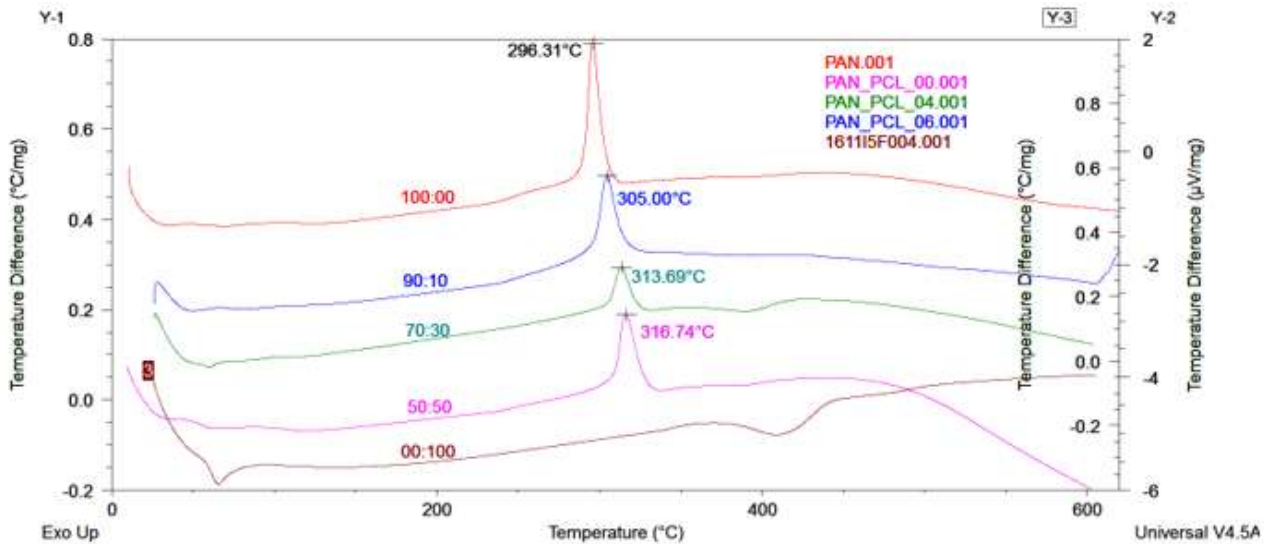


Figura 21. Curve DTA dei campioni puri e delle miscele in Tabella 4.

Il polimero PCL decompone completamente in un singolo step a partire da 300°C per concludersi a 500°C. La curva DTA evidenzia un picco esotermico con il massimo a circa 65°C, a cui non è associata alcuna perdita di peso e che corrisponde alla fusione della fase cristallina del PCL. L'ampio picco endotermico centrato a 400° C corrisponde alla decomposizione termica del PCL.

Dal confronto delle curve DTA si osserva che all'aumentare della percentuale di PCL la miscela polimerica aumenta di stabilità: il picco esotermico a 296°C associato alla decomposizione del PAN si sposta di circa 20°C verso le temperature più alte mentre resta invariato l'onset della spalla esotermica che lo precede.

Il campione 70:30 si comporta in modo leggermente anomalo perché è l'unico che presenta in modo più evidente degli altri il picco di fusione del PCL (65°C) e quello di decomposizione a 400°C. Ciò potrebbe essere dovuto ad una miscelazione meno efficace dei due polimeri nel La curva TGA del campione PAN:PCL 50:50 risulta essere la risultante delle curve dei due polimeri puri. Nel profilo gravimetrico della miscela, infatti, ai 4 step di decomposizione del PAN si somma un quinto step di decomposizione tra i 350°C e i 400°C che è attribuibile alla decomposizione del PCL. La perdita di peso maggiore rispetto al PAN è dovuta chiaramente al fatto che c'è anche il contributo della decomposizione del PCL che, come abbiamo già visto non lascia residui.

Purtroppo, i diversi fenomeni di decomposizione avvengono a temperature ravvicinate quindi non è possibile separare i singoli contributi per poter poi valutare le perdite di peso di ogni singolo componente della miscela. Lo stesso profilo si evidenzia anche per gli altri campioni miscelati (PAN:PCL 90:10 e 70:30). Nel caso del campione PAN:PAL 70:30 la perdita di peso a carico della composizione del PCL è superiore rispetto a quella del 90:10 come aspettato ma superiore a quella nel 50:50. In Figura 22 è mostrato il confronto delle TGA dei campioni ed è indicata la perdita di peso complessiva.

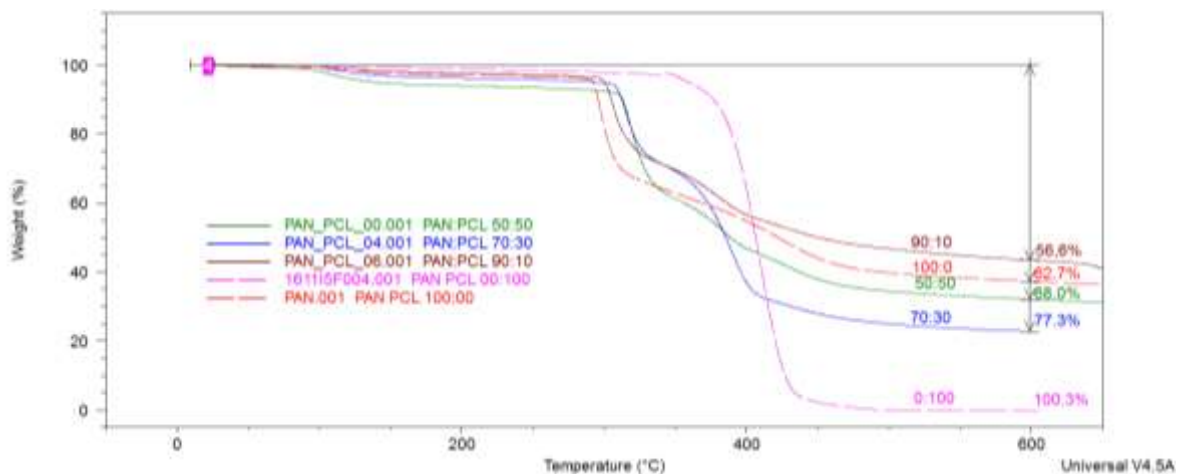


Figura 22. TGA di campioni PAN-PCL a diversa composizione eseguite in atmosfera di N<sub>2</sub> alla velocità di riscaldamento di 10°C al min.

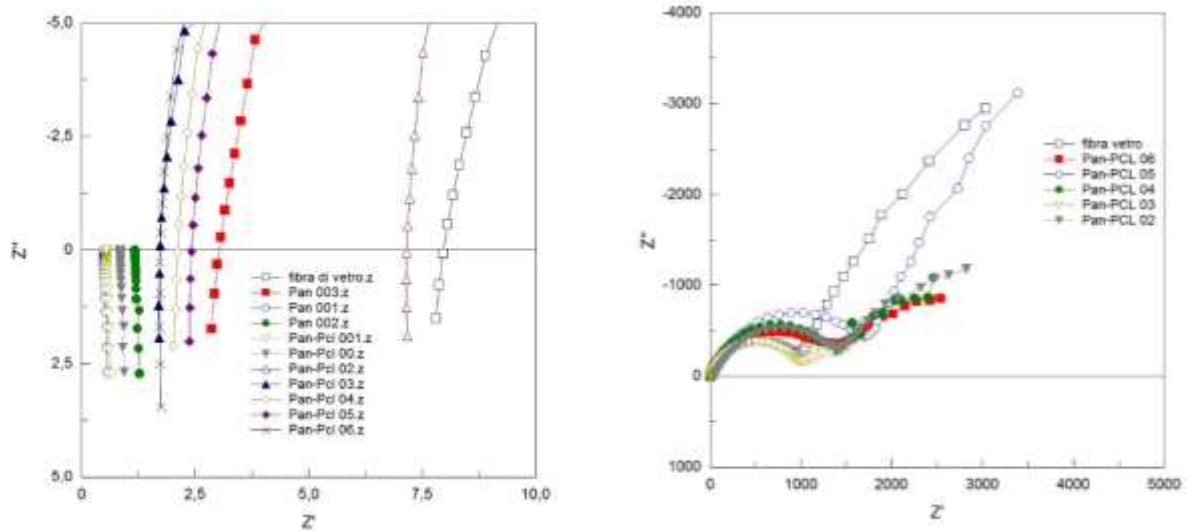
### 2.2 Caratterizzazione elettrochimica

Per approfondire il funzionamento elettrochimico dell'interfaccia separatore / elettrolita sono stati eseguiti test di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Le membrane elettrofilate di PAN-PCL sono state imbevute di elettrolita liquido LP30 (EC / DEC 1: 1 - LiPF<sub>6</sub> 1M) e per misurare la conducibilità dell'elettrolita, il separatore è stato inserito tra due dischi di acciaio inossidabile (SS).

La conducibilità specifica dei separatori imbevuti varia nell' intervallo compreso tra 1,5 10<sup>-2</sup> e 1,0 x 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup> poiché la resistenza è compresa nel range tra 2.4 e 130,549 Ohm come mostrato nella Tabella 5.

Tabella 5. Valori di resistenza e conducibilità ottenuti mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Campioni	Spessore (µm)	resistenza (Ohm)	conducibilità specifica (S cm <sup>-1</sup> )	conducibilità al trasferimento di carica (Rtct/Ohm)
PAN-PCL 02	183,6	14.137	1,6 10 <sup>-3</sup>	2201,9
PAN-PCL 03	189,4	2.44	9,9 10 <sup>-3</sup>	1065
PAN-PCL 04	124,4	12,799	1,2 10 <sup>-3</sup>	1608,2
PAN-PCL 05	336,8	4,126	1,0 10 <sup>-4</sup>	1959,5
PAN-PCL 06	218	4,524	6.1 10 <sup>-3</sup>	1607,2
PAN 001	52,61	∞	∞	20431
PAN 002	77	∞	∞	1185
PAN 003	36	30.549	1,5 10 <sup>-2</sup>	2046



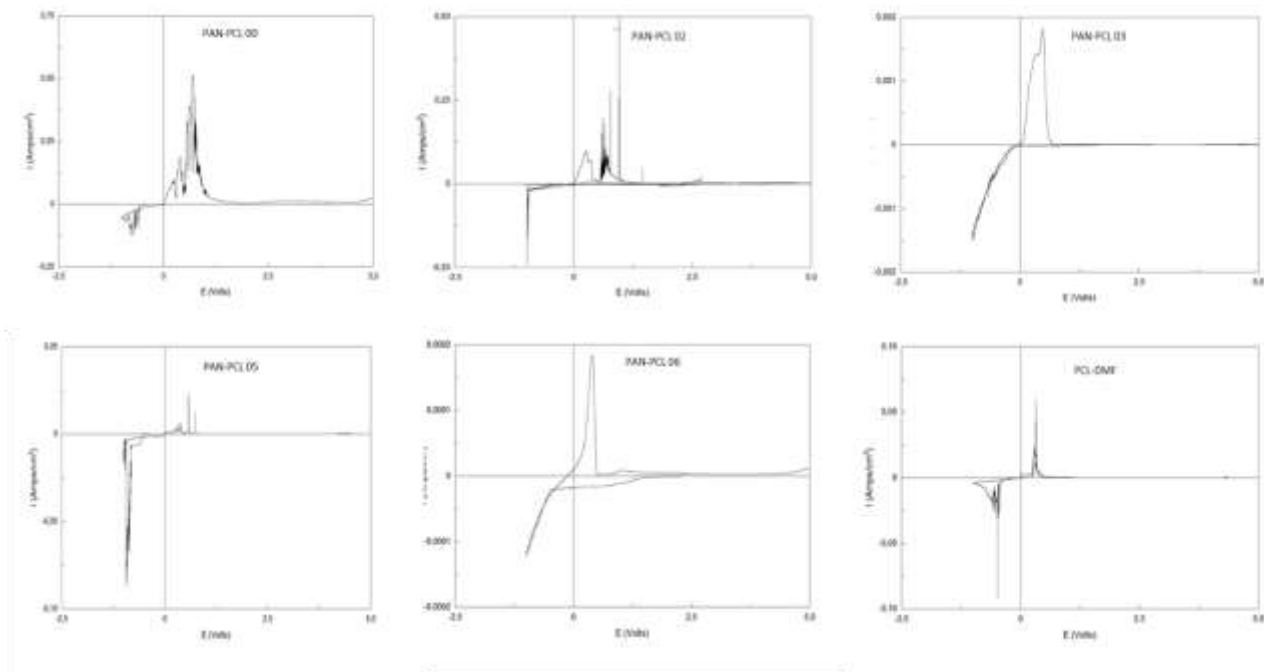
**Figura 23.** Spettri di spettroscopia di impedenza elettrochimica di celle simmetriche SS / separatore/ SS (sinistra) e Li<sup>+</sup> / separatore/ Li<sup>+</sup> (destra) con membrana in nanofibra di PAN-PCL e PAN come separatori ed elettrolita LP30.

Sono state assemblate anche celle simmetriche Li<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>. Come illustrato nella Figura 23, gli spettri di impedenza sono caratterizzati da due semicerchi. Il semicerchio alle frequenze più alte si riferisce alla resistenza di diffusione degli ioni di litio all'interno del SEI ( $R_{SEI}$ ) mentre il semicerchio a bassa frequenza è attribuito alla resistenza al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ). Inoltre, l'intercetta con l'asse x si riferisce alla resistenza dell'elettrolita.

Gli spettri di impedenza sovrapposti (grafico Nyquist), relativi ai vari separatori e mostrati in figura 23 B, sono tondeggianti e parzialmente simmetrici se confrontati con quello relativo al separatore a base di fibra di vetro. Dal grafico emerge che tutti i separatori hanno una bassa resistenza ionica, dell'ordine di pochi Ohm, mostrando una discreta resistenza al trasferimento di carica, che varia in range compreso tra 1065- 2201,9 Ohm. I risultati dei parametri di fitting del circuito equivalente sono riassunti nella Tabella 5.

La voltammetria ciclica (CV) è stata effettuata per studiare l'effetto delle membrane PAN-PCL sul processo di "plating" e "stripping" del litio (placcatura e dissoluzione).

In particolare, la voltammetria ciclica è stata eseguita per studiare l'effetto delle membrane elettrofilate sulle fasi di trasformazione del Li<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> e la stabilità elettrochimica. Sono state preparate celle SS / PAN-PCL / Li<sup>+</sup> e la tensione è stata impostata nell'intervallo compreso tra -1 V e 5 V alla velocità di scansione 10 mVs<sup>-1</sup>, e la temperatura impostata a 24°C. È stato osservato il processo reversibile di plating / stripping del litio all'interno della finestra elettrochimica tra -1V / + 1V in particolare per le membrane PAN-PCL 03 e PAN-PCL 06. Inoltre, il profilo piatto della curva durante l'ossidazione, dimostra una stabilità elettrochimica dell'elettrolita fino a 5 V in generale per tutte le celle assemblate con i vari separatori (**Fig. 24**). Le spettroscopie di impedenza AC sono state eseguite con un analizzatore di risposta in frequenza Solartron 1260 (FRA) accoppiato con un'interfaccia elettrochimica Solartron 1287 su una gamma di frequenza da 1 MHz a 0,1 Hz.



**Figura 24.** Voltammetria ciclica della reazione di ‘plating’ e ‘stripping’ del litio sui separatori PAN-PCL 00, PAN-PCL 02, PAN-PCL 03, PAN-PCL 05, PAN-PCL 06 e PCL DMF all’interfaccia SS / PCL / Li<sup>+</sup>.

Per dimostrare l’applicazione pratica delle membrane PAN-PCL come separatori, sono state assemblate celle in scala di laboratorio usando il LiFePO<sub>4</sub> come materiale catodico attivo.

Sono state così studiate la stabilità elettrochimica e le caratteristiche di ciclazione delle membrane come separatore per le batterie al litio utilizzando elettrodi a base di LiFePO<sub>4</sub> (LFP) come catodo, litio metallico come anodo e quindi sono state preparate celle a bottone. È stata usata una soluzione di LP30 come elettrolita. Elettrodi circolari con un diametro di 12 mm sono stati preparati tagliando i dischi dal nastro LFP. Il peso degli elettrodi variava tra 6,4 mg e 7,6 mg, corrispondente a un peso di materiale attivo tra 4,48 mg e 5,32 mg.

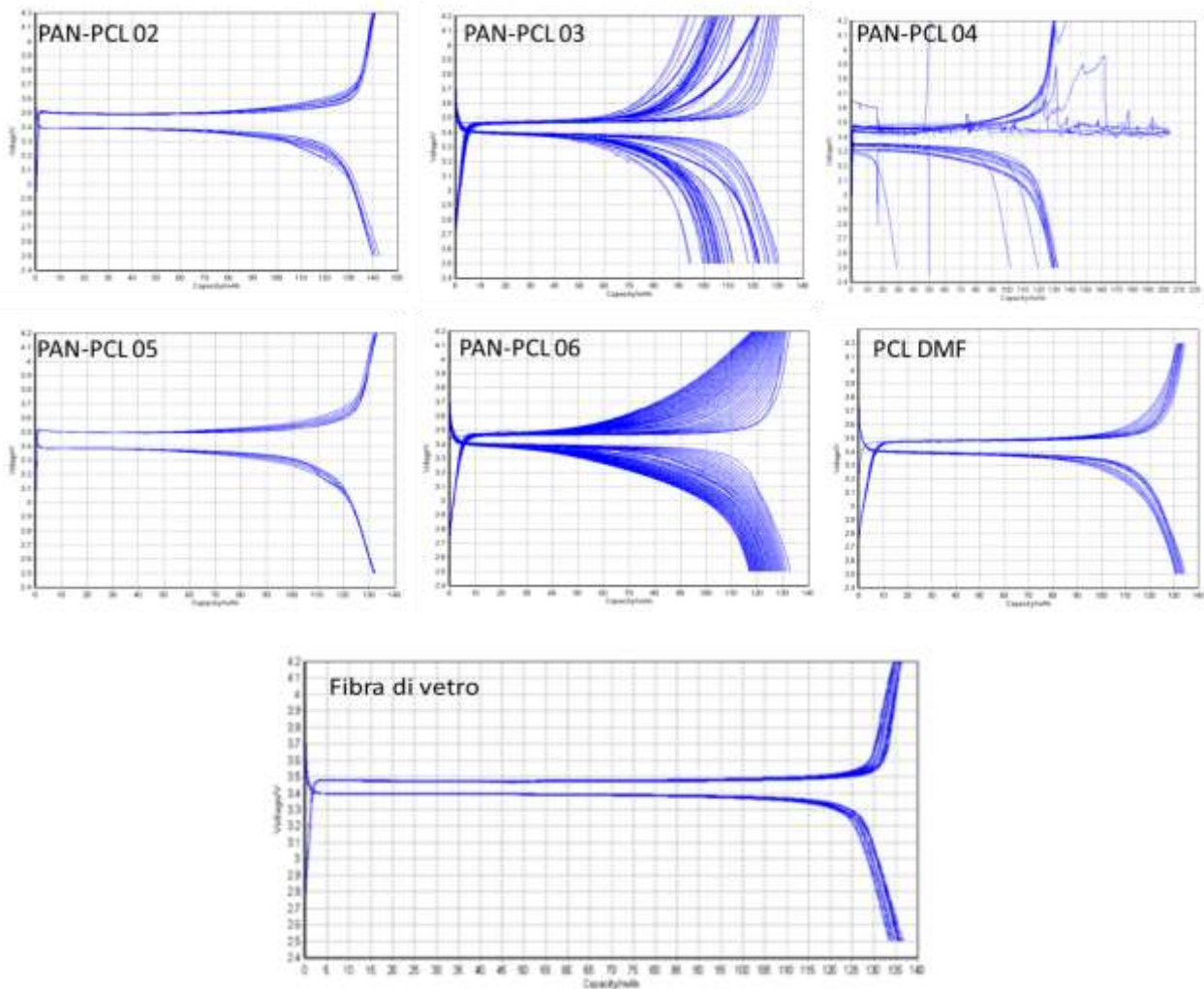
La carica e la scarica sono state eseguite prima con una densità di corrente costante di 0,1 C e poi con varie correnti corrispondenti a 0,1 C, 0,2 C, 1 C, 2 C, 3 C e 5 C nel range di potenziale compreso tra 2,0 e 4,2 V vs. Li / Li<sup>+</sup>. Per le ciclazioni è stato utilizzato un tester batteria Maccor serie 4000.

**Tabella 6.** Percentuale della capacità specifica rispetto a quella teorica, percentuale dell’efficienza Coulombica e numero di cicli per ciascuna cella assemblata con i diversi separatori @ C/10.

	Numero di cicli @ C/10	% Capacità teorica al 1°ciclo (170 mAh/g)	% Efficienza Coulombica al 10°ciclo
Fibra di vetro	50	84	99.7
PAN PCL 02	50	83	99.4
PAN PCL 03	45	76	99.8
PAN PCL 04	90	77	99.2
PAN PCL 05	50	77	98.6
PAN PCL 06	55	78	99.4
PAN 002	14	82	99.8
PCL	14	70	99.1

Le celle sono state fatte ciclare tra 2.4 e 4.2 V con una corrente costante pari a C / 10 e la **Figura 25** riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica. La capacità specifica raggiunta era di circa 130 mAh g<sup>-1</sup>

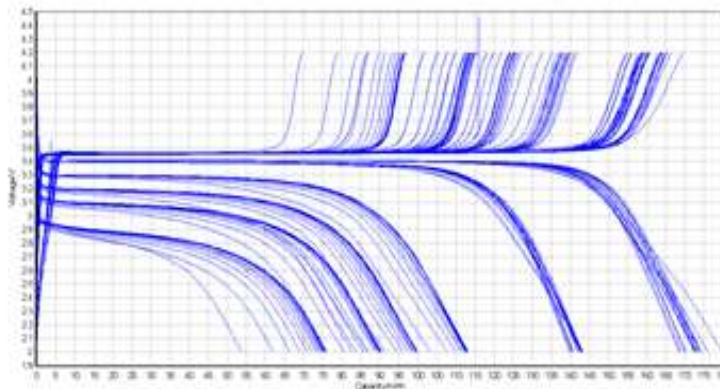
1. Con il procedere della ciclazione è possibile osservare una debole diminuzione della capacità, con un'efficienza coulombica che varia dal 99.2 al 99.6 % al decimo ciclo.



**Figura 25.** Profili di tensione eseguiti a  $C / 10$  delle celle assemblate con i diversi separatori e confrontati con i profili ottenuti con le celle assemblate con il separatore a base di fibra di vetro. Capacità specifica ( $\text{mAh g}^{-1}$ ) ed efficienza coulombica (%) in funzione del numero di cicli (b).

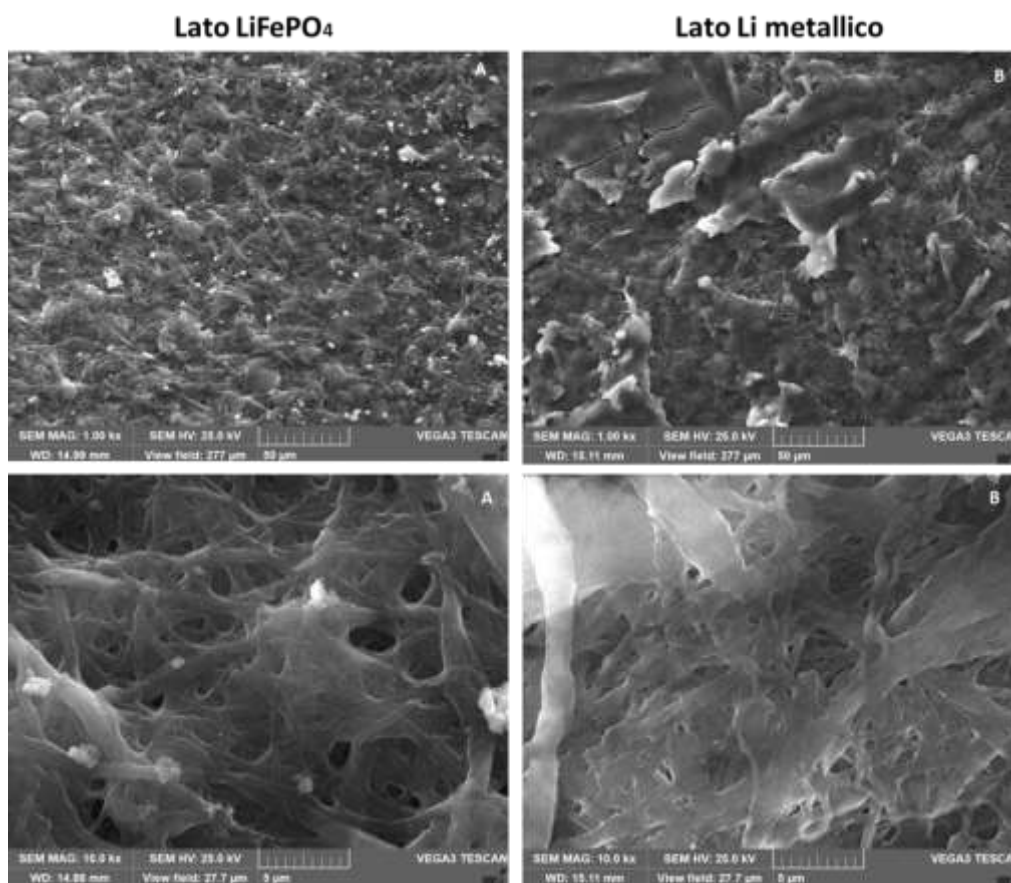
Per valutare la risposta in potenza, la cella assemblata con il separatore PAN\_PCL 02 è stata fatta ciclare a varie correnti di scarica (corrispondenti a 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1C, 2C e 5C) e la Figura 26 riporta i profili di tensione corrispondenti.

Aumentando la corrente, come atteso, la capacità si è progressivamente ridotta a causa del minor utilizzo del materiale attivo mantenendo sempre valori elevati: l'elettrodo ha mostrato una buona capacità di tenuta con tassi di carica crescenti, essendo in grado di fornire il 60% della capacità anche quando scaricato con correnti 50 volte superiori. Questi risultati hanno dimostrato che alcune delle membrane in nanofibra a base di PAN-PCL possono assicurare una buona conducibilità e sono in grado di farlo ad alte correnti di scarica



**Figura 26.** Profili di tensione per i primi 100 cicli eseguiti alle varie correnti di scarica 0,1 C, 0,2 C, 1C, 2 C, 1C, 2C, 3C e 5C).

Tale membrana, recuperata dopo aver disassemblato la cella post mortem, è stata osservata al SEM, mostrando morfologicamente una struttura stabile e ben definita (Fig.27). Anche se non è stato possibile eliminare completamente il residuo di elettrolita è possibile notare come le fibre appaiano più deformate e fuse l'una con l'altra con maggiore perdita di porosità di quanto non avvenga dal lato del Li metallico.



**Figura 27.** Immagini SEM a due ingrandimenti (1000x e 10000x) delle due facce della membrana A, lato a contatto con LiFePO<sub>4</sub> e B, lato a contatto con Li metallico

### 2.3 Modelli statistici e correlazioni funzione-struttura-processo

I principali valori sperimentali di questo studio sono riassunti ed ordinati nella matrice di dati in Tabella 7 per effettuare un'analisi statistica esplorativa mirata ad identificare correlazioni e legami significativi tra i parametri di processo (Xs, incluse le variabili ambientali monitorate) ed i vari output (Ys) misurati<sup>1</sup>.

**Tabella 7.** Matrice sperimentale e risultati (più significativi) per le 12 campionature selezionate per i test funzionali di cui si riportano gli output principali. Tra gli outputs (Ys), le variabili microstrutturali Y1, Y2, Y3 sono stati quantificati da Nanofaber, mentre le altre Ys in tabella sono state prodotte da ENEA. Sono tabulate solo le variabili di processo (X1 e X2) ed i parametri ambientali (T, UR%) di interesse per l'analisi statistica.

Sample	X1: PAN wt %	X2: time (m)	UR (%)	T (C°)	Y1: mean fiber diameter (m)	Y2: standard deviation fiber diameter (m)	Y3: thickness (mm)	TGAwt %	T onset DTA (°C)	T max DTA (°C)	Resistenza (Ohm)	conduttività specifica (S cm <sup>-1</sup> )	conduttività al trasf. carica (Ohm)	ciclazione galvanostatica (%)	efficienza coulombica (%)
PAN-PCL 00	50%	15	35%	26,1	0,37	0,18	71,3	67,9	288,73	316,74	*	*	*	*	*
PAN-PCL 01	50%	15	55%	21,7	0,76	0,36	81,71	*	*	*	*	*	*	*	*
PAN-PCL 02	50%	30	51%	22	0,45	0,24	183,6	*	*	*	7,12	3,2E-03	2201,9	83	99,4
PAN-PCL 03	70%	30	43%	23,6	0,53	0,25	189,4	*	*	*	1,67	1,4E-02	1065	76	99,8
PAN-PCL 04	70%	15	38%	24,6	0,39	0,18	124,4	77,1	305,87	313,69	2,09	7,60E-03	1608,2	77	*
PAN-PCL 05	90%	30	36%	24,9	0,44	0,15	336,8	*	*	*	2,39	1,8E-02	1959,5	77	98,6
PAN-PCL 06	90%	15	35%	25,7	0,42	0,16	218	56,6	295,46	305	30,13	9,2E-04*	1607,2	78	99,4
PAN 001	100%	30	28%	21	0,38	0,13	52,61	*	*	*	*0,77	8,60E-03*	20431	*	*
PAN 002	100%	30	27%	23,4	0,42	0,12	77	*	*	*	*0,61	1,60E-03*	1185	82	99,8
PAN 003	100%	15	27%	23,7	0,54	0,14	36	100	288,73	293,31	0,84	5,40E-03	2046	*	*
PCL DMF 01	0%	30	56%	24	0,32	0,12	87,87	*	*	*	*	*	*	70	99,1
PCL DMF 02	0%	30	50%	26	0,27	0,09	82,35	*	*	*	*	*	*	*	*

L'obiettivo dell'analisi è dimostrare la possibilità di modellare in modo euristico il legame funzionale "processo->microstruttura->funzione", estremamente utile per mappare il processo e formalizzare un *framework* ingegneristico per lo sviluppo razionale del prodotto "separatore LIB elettrofilato". Le variabili Xs e Ys in esame sono ricapitolate in Tabella 8.

La performance in cella di un separatore dipende dalla combinazione ottimale dalle caratteristiche microstrutturali e chimico-fisiche. Identificare questo legame non è banale ma può essere tentato con un approccio statistico disegnato ad-hoc. Nel caso specifico, si può tentare di risolvere il problema con l'approccio generale mostrato in Figura, vale a dire identificando i legami fra le variabili di processo (i.e. X1, X2, UR%, T) e le variabili di output di Tabella 8 suddivise in tre gruppi:

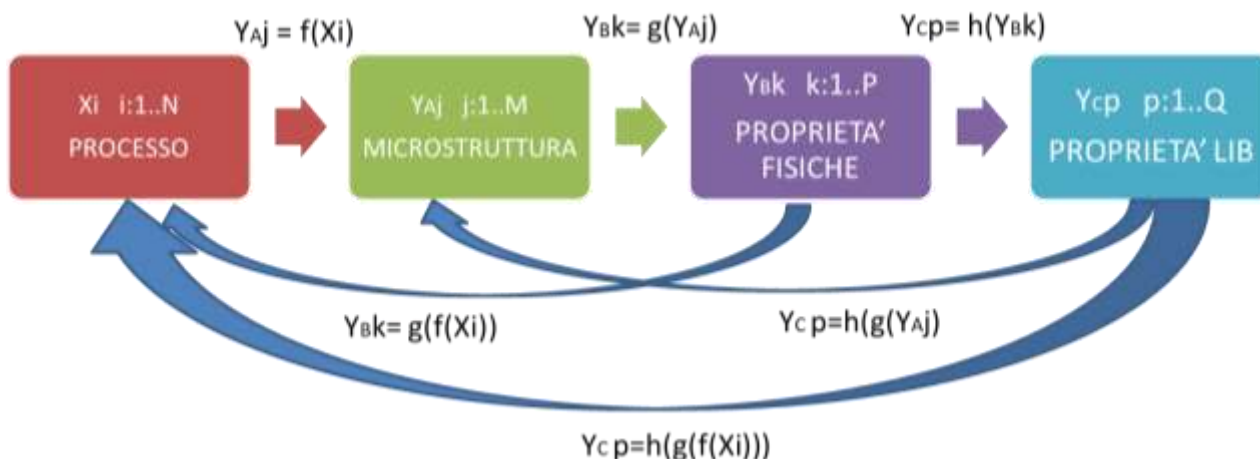
- Y<sub>A</sub>: proprietà della microstruttura (Y1, Y2, Y3);
- Y<sub>B</sub>: proprietà chimico fisiche (Y4, Y5, Y6);
- Y<sub>C</sub>: proprietà elettrochimiche (Y7, Y8, Y9, Y10, Y11).

È pure possibile cercare di stabilire legami direttamente fra i macro-set Y<sub>A</sub>, Y<sub>B</sub>, Y<sub>C</sub>, ma questo esame esula dalla presente discussione. In linea di principio, qualora sia effettivamente possibile stabilire relazioni funzionali valide è possibile concatenare il "processo" e le "proprietà" nel modo più conveniente per risolvere problemi inversi (e.g. stimare i parametri di processo per ottenere un separatore per una certa Y desiderata) e diretti (e.g. stimare quali saranno le proprietà del separatore ottenuto per un dato set di inputs).

<sup>1</sup> Si omette in questo studio la discussione delle eventuali relazioni "Ys vs. Ys" all'interno di uno stesso gruppo di output o tra gruppi di output diversi (e.g. Ys microstrutturali vs. Ys elettrochimiche).

**Tabella 8.** Percentuale della capacità specifica rispetto a quella teorica, percentuale dell'efficienza Coulombica e numero di cicli per ciascuna cella assemblata con i diversi separatori @ C/10.

Variabile	Descrizione	Macro-set
X1	PAN wt%	X <sub>s</sub>
X2	Tempo elettrofilatura	
(X3)	UR%	
(X4)	T	
Y1	Media Diametro Fibra	Y <sub>A</sub>
Y2	RMS Diametro Fibra	
Y3	Spessore	
Y4	Perdita wt% TGA	Y <sub>B</sub>
Y5	T <sub>onset</sub> DTA	
Y6	T <sub>max</sub> DTA	
Y7	Resistenza ohmica	Y <sub>C</sub>
Y8	Conducibilità specifica	
Y9	Conducibilità al Trasferimento di carica	
Y10	Ciclazione galvanostatica %	
Y11	Eff. Coulombica %	



**Figura 28.** Approccio euristico generale proposto per la modellistica del legame “proprietà->microstruttura->funzione”.

Per quanto riguarda gli output microstrutturali (macro-set Y<sub>A</sub>), i risultati dell'analisi statistica per ciascun output Y1-Y3 vs. processo (X1, X2, UR, T) sono riportati in Tabella 9, dove è stato evidenziato solo il miglior modello lineari ottenibile con tecnica ANOVA dai dati di Tabella 7.

**Tabella 9.** Risultati dello studio di regressione per il macro-set Y<sub>A</sub>, i.e. Y1-Y3 vs. processo (X1, X2, UR, T).

	Modello ridotto	R2-adj	R2-pred	Osservazioni
Y1	Y1 = -0,354 + 0,478 X1 - 0,00573 X2 + 0,01558 UR	60,3%	21,1%	Modello statistico che stabilisce correlazioni significative ma non in modo soddisfacente per usi previsionali.
Y2	Y2 = -0,325 + 0,2508 X1 - 0,00338 X2 + 0,01051 UR	67,9%	40,7%	Modello statistico che stabilisce correlazioni significative ma non in modo soddisfacente per usi previsionali.
Y3	Y3 = -2188 + 500,6 X1 + 6,39 X2 + 14,48 UR + 52,86 T	81%	58,8%	Modello che coglie la correlazione tra spessore del separatore ed i parametri di processo “tempo” e “composizione della soluzione”, ma anche l'effetto di temperatura ed UR di processamento.



La procedura seguita per la stima dei modelli è la classica procedura ai “minimi quadrati ordinari”, implementata secondo l’approccio ANOVA con criteri di ricerca “best subset”, i cui fondamenti sono di natura specialistica e sono dati per noti al lettore, rinviando per approfondimenti a qualunque trattato di statistica di livello universitario (e.g. [29]). Si evidenzia pure che l’implementazione di tale analisi può essere agevolmente condotta in autonomia da un analista statistico a partire da Tabella 7 tramite un qualunque software statistico specialistico, tra i quali SAS, MINITAB, R, SPSS, MATLAB, etc. A titolo di esempio, l’ANOVA ottenuta con il software MINITAB per il modello Y1 in Tabella 10 è mostrata nel prospetto di Figura 29, assieme ai corrispondenti grafici dei “residui” in Figura 30 che supportano la buona qualità del modello Y1.

```

Best Subset Analysis
Response is Y1: mean fiber diam (um)

                                X X U T
                                1 2 R

Vars  R-Sq      R-Sq      R-Sq  Mallows
      R-Sq (adj) PRESS (pred)      Cp      S
1  25,4  17,9  0,2  0,0  13,2  0,11450      X
1  14,8   6,3  0,2  0,0  16,1  0,12231      X
1   9,5   0,5  0,2  0,0  17,7  0,12608     X
2  59,3  50,3  0,2  8,6   5,5  0,089103    X  X
2  52,9  42,5  0,2  0,0   7,3  0,095854    X  X
2  28,9  13,1  0,3  0,0  14,2  0,11784    X  X
3  71,2  60,3  0,1  21,1  4,2  0,079596   X X X
3  59,8  44,7  0,2  0,0   7,4  0,093984   X  X X
3  55,9  39,3  0,2  0,0   8,5  0,098430   X X X
4  75,3  61,2  0,2  9,0   5,0  0,078712   X X X X

Analysis of Variance (ANOVA)
Source      DF  Seq SS  Contribution  Adj SS  Adj MS  F-Value  P-Value
Regression  3  0,12501  71,15%  0,12501  0,041669  6,58  0,015
  X1 : PAN%  1  0,01674  9,53%  0,09264  0,092642  14,62  0,005
  X2 : time  1  0,01936  11,02%  0,02077  0,020771  3,28  0,108
  UR (%)    1  0,08891  50,61%  0,08891  0,088909  14,03  0,006
Error       8  0,05068  28,85%  0,05068  0,006336
Total      11  0,17569  100,00%

Model Summary
      S  R-sq  R-sq(adj)  PRESS  R-sq(pred)
0,0795960  71,15%  60,33%  0,138705  21,05%

Coefficients
Term      Coef  SE Coef      95% CI      T-Value  P-Value  VIF
Constant -0,354  0,252  (-0,935; 0,227)  -1,41  0,198
X1 : PAN%  0,478  0,125  ( 0,190; 0,766)  3,82  0,005  3,48
X2 : time -0,00573  0,00317  (-0,01304; 0,00157)  -1,81  0,108  1,04
UR (%)    0,01558  0,00416  ( 0,00599; 0,02517)  3,75  0,006  3,45

Regression Equation
Y1: mean FD = -0,354 + 0,478 X1 : PAN% - 0,00573 X2 : time + 0,01558 UR (%)

Fits and Diagnostics for Unusual Observations
Y1:
Obs  mean FD  Fit  SE Fit      95% CI      Resid  Std  Del  HI  Cook's D
  2  0,7600  0,6557  0,0614  (0,5142; 0,7972)  0,1043  2,06  2,81  0,594309  1,55

Obs  DFITS
  2  3,39648  R

R  Large residual

```

Figura 29. ANOVA con procedura “best subset” e modello ridotto finale per  $Y1=f(X)$ .

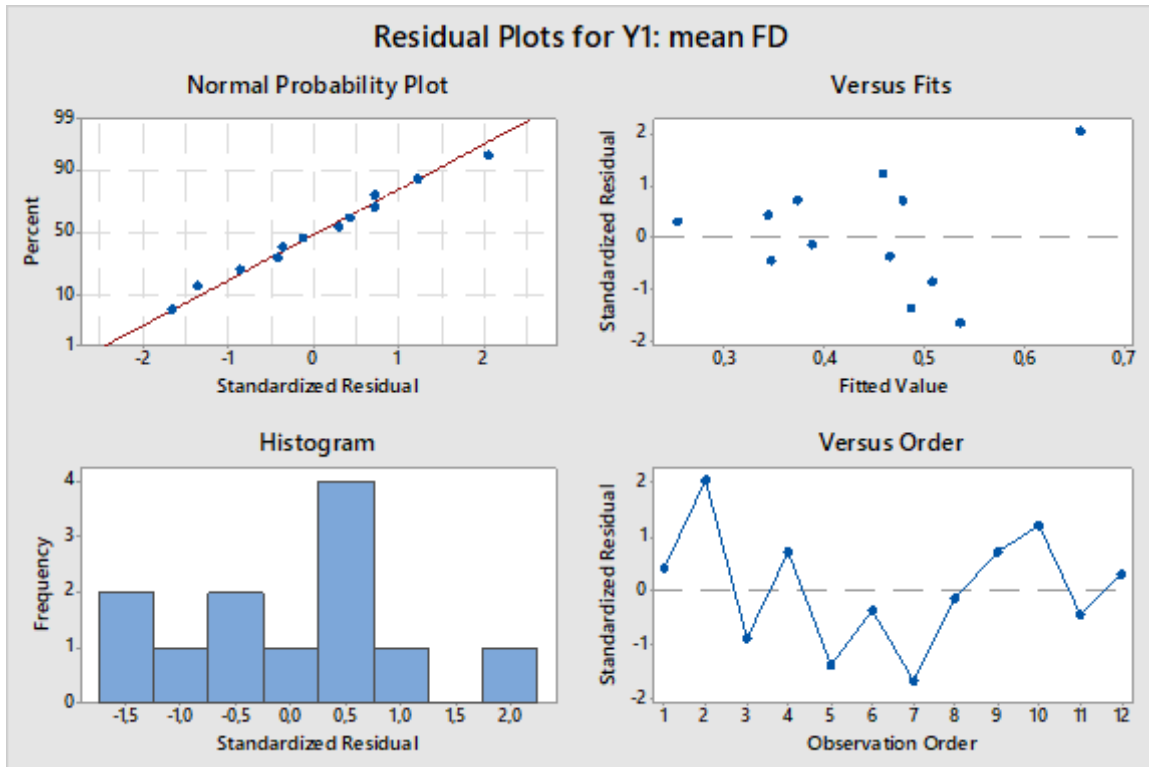


Figura 30. Analisi dei residui del modello ridotto  $Y1 = f(X)$ , che conferma la “normalità” dei residui ed il buon “fit” generale del modello proposto rispetto ai dati di Tabella 9, senza particolari problematiche di “bias” e “pattern” [29].

Per facilità di lettura si richiamano le seguenti nozioni relative a  $P$ -value,  $R^2$ -adj e  $R^2$ -pred.

- Il ragionamento di inferenza statistica alla base dell’ANOVA spesso utilizza la statistica del  $P$ -value come discriminante, per esprimere la probabilità che un parametro di un modello esprima una certa porzione di variabilità per casualità statistica. Per esempio, un  $P$ -value dello 0.01% associato ad un coefficiente di regressione in un dato modello è interpretato come una forte evidenza che quel parametro sia effettivamente significativo. La scelta del  $P$ -value soglia è soggettiva.
- La qualità (in termini di fitness) del modello ottenuto può essere valutata in molti modi, tra cui i vari “coefficienti di determinazione”, di cui si richiamano brevemente le definizioni. Il “coefficient of determination”  $R^2$  propriamente detto è un indicatore della qualità del modello  $Y(Xs)$  e rappresenta la variabilità percentuale che il modello di regressione riesce “spiegare”. È una statistica routinaria che varia da 0% (perfect unfit) al 100% (perfect fit) e qualunque software di base è in grado di fornirla. In generale  $R^2$  è sufficiente per valutare il modello quando esiste un solo input (regressore) ma ha dei limiti nel caso di un maggior numero di regressori (regressione multipla, come nel presente caso). Poiché  $R^2$  migliora monotonicamente all’aumentare dei parametri  $p$  nel modello, è spesso opportuno considerare un valore “adjusted” detto  $R^2$ -adj che è sempre inferiore a  $R^2$  ed è definito come

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{p}{n - p - 1} \tag{3}$$

$R^2$ -adj aggiusta  $R^2$  in base al numero di osservazioni  $n$  e di parametri indipendenti  $p$  del modello di regressione multiplo.  $R^2$ -adj. Un modello è solitamente considerato soddisfacente quando  $R^2$  e  $R^2$ -adj hanno valori superiori al 70%.

- Altro parametro di interesse in questa analisi è il  $R^2$ -pred (i.e. predicted sums of squares) che è considerato un indicatore migliore di  $R^2$  e  $R^2$ -adj per quanto concerne il valore predittivo del modello (inteso come “generalizzazione e robustezza del modello). In merito alle differenze tra  $R^2$ -pred e  $R^2$ , la statistica  $R^2$ -pred è computata su tutti i subset di  $n-1$  valori osservati rispetto all’insieme complessivo di  $n$  valori, al fine di verificare la robustezza delle stime dei coefficienti.  $R^2$ -pred è dunque una statistica utile come guardia di modelli troppo complicati (con troppi termini).

L'analisi per gli output Y4-Y6 con le Xs è stata eseguita, con la complicazione derivante dalla disponibilità di sole quattro osservazioni per elaborare una statistica (dal momento che le analisi TGA e DTA sono state effettuate solo su alcuni dei separatori sotto indagine). L'analisi condotta con la metodologia dei subset ha prodotto i risultati riassunti in Tabella 10, con un fit particolarmente promettente per quanto concerne Y6 (Tmax DTA), soprattutto a fronte di regressioni effettuate con sole quattro osservazioni. Al riguardo, è utile commentare come tecnicismo statistico che la ricerca per subsets è stata condotta su pochi regressori per volta.

**Tabella 10. Risultati dello studio di regressione per il macro-set Y<sub>B</sub>, i.e. Y4-Y6 vs. processo (X1, X2, UR, T).**

	Modello ridotto	R2-adj	R2-pred	Osservazioni
<b>Y4</b>	Y4 = 460 - 15,36 T (C°)	71.4%	4.2%	Interpretazione fisica non immediata. Sarebbe stata più significativa una dipendenza con X1
<b>Y5</b>	Y5 = 381 + 2,094 UR (%) - 6,28 T (C°)	85,9%	0.0%	Modello con fit molto alto per i dati usati ma con scarsa robustezza
<b>Y6</b>	Y6 = 294 - 29,64 X1 + 1,0561 UR (%)	>99%	>99%	<b>Modello promettente che coglie bene il trend per i dati usati e mostra robustezza previsionale. Forte effetto della composizione</b>

Infine, i risultati dello studio statistico rispetto alle Xs per gli output Y7-Y11 relativi alle caratteristiche elettrochimiche sono mostrati in Tabella 11, osservando che anche in questo caso la matrice dei dati è incompleta.

**Tabella 11. Risultati dello studio di regressione per il macro-set Y<sub>C</sub>, i.e. Y7-Y11 vs. processo (X1, X2, UR, T)**

	Modello ridotto (regressori Xs)	R2-adj	R2-pred	Osservazioni
<b>Y7</b>	Y7 = 317787 - 752 X2 - 1045 UR (%) - 10434 T (C°) Termini importanti: X2, UR%, T	92%	0.0%	Modello con fit molto alto per i dati usati ma con scarsa robustezza. Effetto della T molto marcato come per Y3
<b>Y8</b>	Y8 = -0,269 + 0,1827 X1 - 0,001752 X2 + 0,00455 UR (%) Termini importanti: X1, X2, UR%	77%	0.0%	Modello con fit buono per i dati usati ma con scarsa robustezza
<b>Y9</b>	Y9 = 66441 + 14724 X1 - 3166 T (C°) Termini importanti: X1 T%	51%	0.0%	Modello con fit scarso
<b>Y10</b>	Y10 = 153,5 + 10,25 X1 - 0,208 X2 - 3,225 T (C°) Termini importanti: X1, X2, T%	79%	59%	<b>Modello promettente che coglie la tendenza nei dati usati e mostra robustezza. Forte effetto di composizione e T</b>
<b>Y11</b>	Y10 = 99,350 Termini importanti: NESSUNO	/	/	Regressione non significativa miglior modello è valor medio.

L'esito della ricerca di un modello statico di tipo Y=f(Xs) per ciascuno degli output nelle Tabelle 9-11 è stato pienamente soddisfacente in termini di significatività statistica solo in alcuni casi, come si evince dalle note riportate nel campo "osservazioni" caso per caso. Tuttavia, nella maggioranza dei casi, l'approccio statistico ha consentito di razionalizzare le osservazioni sperimentali e di investigare l'importanza relativa dei parametri di processo rispetto al separatore PAN-PCL con i dati a disposizione. Tale analisi statistica costituisce un primo livello di studio che – in ragione dei risultati incoraggianti ottenuti – sembra suggerire la validità dell'approccio e l'opportunità di disegnare una seconda attività sperimentale di follow-up per costruire una nuova matrice di dati più estesa su cui ripetere e raffinare l'analisi.

### 3 Conclusioni

In questo lavoro i separatori basati su una miscela di nanofibre di policaprolattone e poliacrilonitrile preparati mediante metodo di elettrospinning, sono stati studiati in funzione delle loro caratteristiche quali conducibilità e risposta elettrochimica in presenza del litio metallico.

I risultati elettrochimici hanno dimostrato che le membrane in nanofibra di PAN-PCL possono assicurare una buona conduttività ionica mostrando una buona reversibilità del processo di carica e scarica con un'efficienza Coulombica nel range di 99.1-99.8% ed alcuni di loro hanno dimostrato di essere adatti a sostenere alte correnti di scarica per più di 100 cicli (membrana PAN-PCL 02). La produzione di membrane polimeriche miscelabili e processabili simultaneamente con l'elettrospinning secondo il sistema binario PCL-PAN ha permesso di usare il PAN per stabilizzare la microstruttura del PCL.

Un'analisi statistica preliminare ha permesso di stabilire correlazioni quali-quantitative ed eventuali modelli di regressione per la funzione microstruttura-funzione.

Tale studio ha permesso la valutazione e l'ottimizzazione della metodologia di produzione di separatori polimerici prototipali (sistema binario in questo caso) con l'obiettivo di ottenere componenti più performanti per l'impiego in batterie al litio, valutandone il comportamento effettivo con test in cella e studiando gli effetti di modifiche controllate delle caratteristiche microstrutturali, chimiche e fisiche sulla performance.

Le applicazioni di una simile metodologia dimostrano essere promettenti per sistemi che possono essere ternari o multinari.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1]. D.Mecerreyes, L. Porcarelli, and N. Casado, "Innovative Polymers for Next-Generation Batteries" (2020).
- [2]. Y.-E. Miao et al. Electrospinning Nanofibers As Separators For Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* 226 (2013) 82-86.
- [3]. C. Yang, Z. Jia, Z. Guan and L. Wang, "Polyvinylidene fluoride membrane by novel electrospinning system for separator of Li-ion batteries", *J. Power Sources* 189 (2009), 716-720.
- [4]. D. Bansal, B. Meyer, and M. Salomon, "Gelled membranes for Li and Li-ion batteries prepared by electrospinning", *J. Power Sources* 178 (2008), 848-851.
- [5]. Y. Ishii, H. Sakai, H. Murata, "A new electrospinning method to control the number and a diameter of uniaxially aligned polymer fibers", *Materials Letters* 62 (2008), 3370-3372.
- [6]. M. Di Carli et al. Electrospinning Nanofibers As Separators For Lithium-Ion Batteries. Rome, Italy, AIP Conference Proceedings 2145, 020009 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5123570>
- [7]. T.-H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase and T. Sakai, "Battery Performances and Thermal Stability of Polyacrylonitrile nano-Fiber-based nonwoven Separators for Li-Ion Battery", *J. Power Sources* 181(2008), 155-160.
- [8]. N. Wu, Q. Cao, X. Wang, S. Li, X. Li and H. Deng, "In situ ceramic fillers of electrospun thermos-plastic polyurethane/poly(vinylidene fluoride) based gel polymer electrolytes for li-ion batteries", *J. Power Sources* 196 (2011), 9751-9756
- [9]. Seyedmahmoud, P. Mozetic, A. Rainer, S. M. Giannitelli, F. Basoli, M. Trombetta, E. Traversa, S. Licocchia and A. Rinaldi, "A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly(L-lactide) scaffolds for tissue engineering—PART 1: Design of experiments", *J Biomed Mater Res Part A* 103A (2015), 91-102.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

LIB: batterie agli ioni litio

PCL: policaprolattone

PAN: poliacrilonitrile

LFP:  $\text{LiFePO}_4$

LITFSI: litio bistrifluorometanesulfonilimide

SEM: scanning electron microscopy/microscope T: temperatura

TGA: analisi termogravimetrica ANOVA: analysis of variance