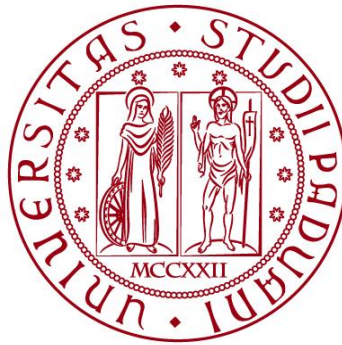


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
*Department Of Industrial Engineering*

Corso di Laurea in Ingegneria dell'Energia



**TESI DI LAUREA**

**STUDIO DI MATERIALI CERAMICI COME CONDUTTORI  
IONICI VELOCI**

**Relatore: Chiar.mo PROF. ENRICO BERNARDO**

**Laureando: ANDREA BREGOLATO**

**ANNO ACCADEMICO 2022-2023**



# Riassunto

Da quando sono stati scoperti, i materiali ceramici hanno suscitato grande interesse da parte della comunità scientifica internazionale per le loro proprietà. Questi, infatti, sono semplici da produrre e hanno ottime rese anche a bassi livelli di investimento e, molto spesso, sono materiali di prima scelta per componenti avanzate di sistemi all'avanguardia. Non solo sono in grado di isolare elettricamente e termicamente due sistemi, ma si distinguono per ottime resistenze allo stress meccanico e alta stabilità elettrochimica. Una proprietà molto interessante che è stata trovata in questi materiali è la possibilità di trasportare carica non elettronica attraverso la propria struttura molecolare, aprendo le porte ad una serie molto estesa di applicazioni che vedono in questa caratteristica la loro base di funzionamento e che, recentemente, sono sempre più richiesti. In questo documento verranno descritte le principali famiglie di materiali ceramici che sono state denominate come le più promettenti per future applicazioni, specificando per quali motivi sono considerate tali e quali siano gli ostacoli da superare per renderle ancora più performanti.



# Indice

## Sommario

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>Capitolo 1 – Ossidi ceramici come elettroliti</b> .....	3
1.1 Conduzione ionica .....	3
1.2 Perovskiti.....	4
1.3 NASICON-type .....	8
1.4 Garnet-type .....	13
<b>Capitolo 2 – Conduttori ionici non ossidici</b> .....	17
2.1 LiPON-type .....	17
2.2 LISICON, thio-LISICON e LGPS: Ossidi e Solfuri .....	20
<b>Conclusioni</b> .....	25
<b>Riferimenti Bibliografici</b> .....	26



# Introduzione

Con le crescenti attenzioni che negli ultimi anni sono state rivolte verso le fonti energetiche tradizionali a causa dei rischi climatici che comportano, sono stati intrapresi molti sforzi al fine di ottenere metodi per la generazione e il trasporto di energia pulita. Nel perseguire questo obiettivo, il metodo di immagazzinamento energetico più promettente incontrato dagli scienziati è l'impiego di batterie al Litio. Tuttavia, questa soluzione presenta ancora molte imperfezioni e problematiche che hanno spinto la comunità scientifica alla ricerca di sostituti migliori. Le attuali batterie al Litio, infatti, fanno uso di una matrice polimerica dissolta in un solvente organico. La presenza di due fasi distinte (in particolare quella liquida) causa problemi di sicurezza durante l'utilizzo del dispositivo: il più preoccupante dei quali è l'infiammabilità del solvente organico all'interno della batteria. Oltre a questo, presentano anche una bassa densità di potenza e la fase liquida impedisce una miniaturizzazione dell'elettrolita per poterlo adattare alle più disparate esigenze applicative.

Per far fronte a queste carenze, sono stati proposti degli elettroliti solidi per rimpiazzare completamente quelli usati oggi. Non solo, infatti, viene rimossa la fase liquida (e quindi il pericolo di infiammabilità delle batterie attuali) ma le soluzioni trovate presentano una più elevata densità energetica, migliore stabilità elettrochimica e un design della batteria molto più semplice e flessibile per quanto riguarda le dimensioni. Nonostante la schiacciante superiorità di questi nuovi materiali, poche ma importanti caratteristiche negative ne impediscono l'uso estensivo in tutti i campi, ma si sta già lavorando per raffinare questi ceramici e renderli competitivi sul mercato e funzionali nelle applicazioni.





# Capitolo 1

## Ossidi ceramici come elettroliti

### 1.1 Conduzione ionica

La capacità di trasportare cariche elettriche sotto forma di ioni è chiamata conduzione ionica ed è di grande interesse in moltissime applicazioni. Questo metodo evita tutti gli inconvenienti della conduzione elettronica tradizionale come l'effetto joule, che tende a riscaldare il conduttore e a stressare gli altri componenti vicini, e non necessita di una differenza di potenziale elettrico per avvenire.

Il meccanismo sfruttato dai materiali capaci di tale conduzione è la diffusione: processo compiuto da una specie chimica all'interno di una matrice solida che si scambia di posto con una vacanza per spostarsi, qualora venga fornita sufficiente energia. Generalmente, in ogni solido possono verificarsi fenomeni di diffusione, soprattutto se i vari elementi che li compongono non sono uniformemente distribuiti all'interno della struttura. Questi ultimi, infatti, tendono a disporsi secondo gradiente di concentrazione per raggiungere una fase stabile ma non sempre questo è possibile. Nel movimento attraverso un solido, infatti, un singolo atomo deve farsi strada attraverso un reticolo di altri elementi e difetti che ostacolano il passaggio. Nonostante questo movimento sembri molto complesso da ottenere, esistono molti modi per facilitar il processo, abbassando di diversi ordini di grandezza l'energia di attivazione necessaria e diminuendo la resistenza che viene opposta dalla matrice solida al passaggio degli ioni.

È intuitivo pensare che un atomo di piccole dimensioni in una matrice di elementi molto più grandi si propaghi meglio rispetto ad un atomo grande in matrice piccola, dal momento che, occupando gli interstizi tra un atomo e l'altro, lo stress a cui è sottoposto il reticolo cristallino sia il minore possibile. È poi possibile attuare un processo di sostituzione: scambiando alcuni atomi della matrice solida con altri possono crearsi delle lacune che favoriscono la diffusione. Per esempio, sostituendo 3 atomi di  $Zr^{2+}$  con 2 atomi  $Y^{3+}$  il numero delle cariche positive prima e dopo la sostituzione rimane invariato ma viene creato uno spazio vuoto dato dalla mancanza del terzo atomo. Va esercitata particolare attenzione all'utilizzo di questo processo in quanto una sostituzione troppo pesante può alterare significativamente la struttura cristallina dell'elettrolita. Ulteriormente, anche il tipo di processo produttivo utilizzato e le condizioni in cui avviene influenzano caratteristiche (come la densità) che concorrono a migliorare l'efficacia di questi materiali.

Questi stratagemmi vengono usati per aumentare il valore di conduzione ionica di determinati composti, ma non sono tanto importanti quanto una struttura cristallina che esibisce buona conduzione anche senza l'impiego di queste modifiche, motivo per cui solo alcuni solidi sono studiati al giorno d'oggi come possibili conduttori ionici veloci.

Infine, è importante sottolineare quali siano gli elementi che meglio si prestano ad occupare il ruolo di ioni mobili all'interno di un elettrolita. Per l'impiego come batterie, una caratteristica molto importante che queste specie chimiche devono avere è una elettropositività sufficientemente elevata. Questo permette di avere un voltaggio maggiore, aumentando le prestazioni del dispositivo di accumulo energetico. Gli elementi più elettropositivi si trovano in alto a sinistra della tavola periodica e, conseguentemente, i loro atomi sono anche i più piccoli e leggeri. Questo ha portato gli esperti a concentrare gli sforzi nello studio del Litio come portatore di carica positiva attraverso il conduttore ionico ed a ottimizzare i materiali prodotti per ottenere risultati sempre migliori.

## 1.2 Perovskiti

Tra i conduttori ionici inorganici dotati di struttura cristallina, di grande interesse sono le perovskiti, che si sono distinte dagli altri ceramici per la loro alta conducibilità ionica a basse temperature. Questa famiglia di materiali ha formula chimica generale:



e deve le sue caratteristiche alla particolare disposizione degli atomi che la compongono nella struttura cristallina.

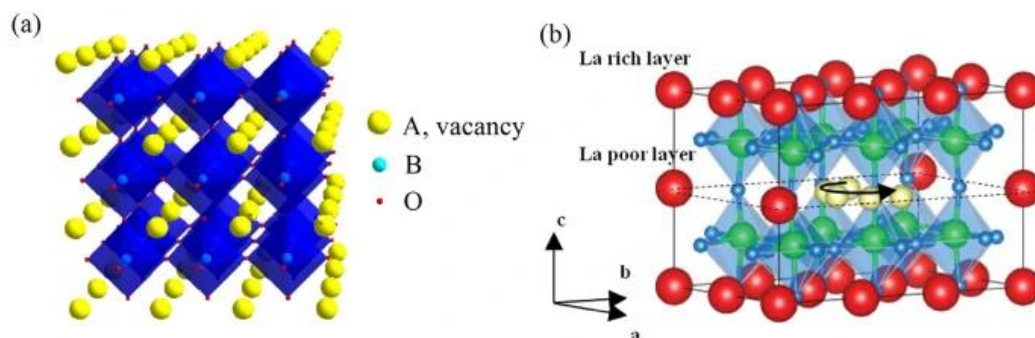


Figura 1.1. Struttura generale di una perovskite nella fase cubica (a) e nella fase tetragonale (b)

Le 3 specie chimiche che formano la perovskite formano dei cristalli cubici: al centro del cubo c'è un atomo A mentre ai vertici si trovano degli ottaedri  $BX_6$ , con la specie B al centro dell'ottaedro. Gli atomi X, che si trovano ai vertici dell'ottaedro  $BX_6$ , si collocano al centro dei lati dei cubi nella struttura atomica. Normalmente, i siti A vengono occupati da cationi di dimensioni considerevoli, mentre dei cationi metallici bivalenti più piccoli si collocano nei siti B. Gli elementi nei siti X sono Ossigeno o alogeni che si legano sia con il catione in A e con quello in B e rendono neutra la struttura complessiva. Per mantenere la forma cubica ideale, la distanza di legami tra A e B e tra B e X è di fondamentale importanza. Per questo è stato creato un valore che, a partire dal raggio ionico delle specie chimiche coinvolte, indica quale struttura assuma la perovskite. Tale valore è il fattore di tolleranza ed è così calcolato:

$$t = (r_A + r_X) / [\sqrt{2}(r_B + r_X)]$$

In base, quindi, alle dimensioni degli ioni nella formula chimica, si otterranno diversi valori di questo fattore di tolleranza, che prevedono con precisione la struttura cristallina. Ad esempio, con  $0.7 < t < 0.9$  abbiamo struttura ortorombica, con  $0.9 < t < 1$  siamo in presenza di una configurazione romboedrica, al valore  $t=1$  viene associata la struttura cubica descritta in precedenza, mentre per  $t > 1$  abbiamo strutture esagonali. Nonostante questa capacità delle perovskiti di adeguarsi alle specie chimiche che si combinano, creare una struttura perovskitica stabile richiede delle condizioni più vincolanti. Come linea di massima, vengono indicati 2 requisiti fondamentali per creare un materiale con questa cristallografia: la neutralità elettrica e un fattore di tolleranza compreso tra 0.8 e 1. Questi requisiti sono di vitale importanza per ottenere un composto che difficilmente reagisce con altri elementi e che non presenta eccessive tensioni interne dovute ad una struttura eccessivamente distorta.

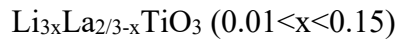
Il punto di forza e il motivo per cui questi materiali sono largamente impiegati al giorno d'oggi risiede proprio nella loro innata capacità di ospitare una vasta gamma di elementi, dando la possibilità ai ricercatori di combinare sostanze accuratamente scelte al fine di ottenere un ceramico fatto ad hoc per i loro bisogni. Il 90% degli elementi sulla tavola periodica possono essere combinati per formare un composto con struttura di perovskite e molti di questi presentano proprietà utili nei più disparati settori applicativi.

Una particolare classe di materiali perovskitici si ottengono quando il sito X è occupato da atomi di ossigeno e il composto finale è, di fatto, un ossido. I PTO (Perovskite-Type Oxides) sono, infatti, tra le famiglie di materiali più studiate per la loro versatilità: impiegando processi produttivi semplici e materie prime poco costose si raggiungono risultati molto buoni che soddisfano una grande quantità di richieste. Questo ampio spettro di caratteristiche deriva dalle molteplici distorsioni che possono occorrere nella struttura del materiale durante la preparazione e dalle diverse combinazioni di elementi che possono essere fatte per creare un determinato ceramico.

Per quanto riguarda la conduzione ionica di questi materiali, osservando la cristallografia di una perovskite cubica, si nota come le varie celle cristalline si dispongono in modo da formare dei “canali” lungo i cui assi troviamo i cationi del sito A. Come è stato detto, però, solitamente questi ioni sono molto più grandi degli altri elementi del reticolo, impiegando, perciò, una grande quantità di energia per allargare sufficientemente i cubi che formano questi collegamenti e permettere a questi atomi di diffondersi nella struttura. Ulteriormente, un altro ostacolo è rappresentato dai bordi di grano, che interrompono la continuità del cristallo e cambiano l’orientamento delle celle, facendo sì che il processo di trasmissione degli ioni richieda un’energia di attivazione ancora maggiore. Il primo di questi problemi può essere affrontato adoperando una sostituzione degli elementi che compongono il materiale, ricordandosi che è di fondamentale importanza mantenere la complessiva neutralità elettrica del composto. Dal momento che gli ioni più grandi sono solitamente polivalenti, mentre quelli più piccoli ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , ...), che vengono come trasportatori di carica ionica negli elettroliti, sono monovalenti e possono essere sostituiti in numero maggiore per ricoprire il posto di un singolo atomo in sito A. Questo, però, porta ad avere un numero di atomi maggiore rispetto a prima, diminuendo le vacanze disponibili che permettono il movimento ionico. Una possibile soluzione è incorporare degli ioni trivalenti nei siti B, in modo da liberare spazio necessario al centro delle celle cubiche. Questo processo, però, intacca pesantemente la stabilità della struttura cubica, soprattutto a basse temperature, risultando spesso in un fattore di tolleranza  $t < 1$  e, conseguentemente, in una distorsione della perovskite cubica che peggiora notevolmente la conduzione ionica del materiale. Oggigiorno, gli stratagemmi più frequentemente impiegati dai ricercatori per ovviare a questo problema prevedono il drogaggio del materiale con sostanze esterne, sacrificando un po' degli ioni che si diffondono in favore di specie chimiche che riescono a rendere più stabile la struttura cubica a basse temperature. Quasi mai si è giunti ad una cella cubica a temperatura ambiente ma è stato possibile alzare il valore di conduzione in modo non indifferente. Per quanto riguarda, invece, i bordi di grano, si può arrivare ad un materiale con meno sostanze inquinanti e più denso, realizzando una fase perovskitica più pura, lavorando sulle condizioni e sul metodo di produzione.

Le pratiche più diffuse per creare un ossido dalla struttura di perovskite sono: sintesi allo stato solido, reazione con sali fusi e processi colloidali. I primi 2 metodi fanno uso di temperature di produzione molto alte e danno come risultato un elevato numero totale di cristalli, che non sono, però, uniformi nelle loro dimensioni, portando spesso a morfologie incontrollabili. Molto spesso si sceglie uno di questi due metodi per i loro vantaggi economici, essendo, di fatto, molto meno costosi di un processo colloidale.

Un esempio di ossidi che vengono studiati per le loro ottime caratteristiche, soprattutto per quanto riguarda la conduzione ionica, sono le titaniti di litio-lantanio (anche chiamate LLTO) e hanno formula generale:



Tale formula si raggiunge partendo dalla struttura a perovskite con vacanze nei siti A del  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ , dove  $x \text{ La}^{3+}$  possono essere sostituiti con  $3x \text{ Li}^+$ .

Gli LLTO riescono a condurre ioni litio, hanno una conducibilità elettronica trascurabile e sono molto resistenti: non solo, infatti, hanno una finestra di stabilità elettrochimica superiore a 8V ma le proprietà fisiche del materiale rimangono pressoché inalterate sia in ambiente umido che in ambiente secco, in un range di temperature da 4 a 1600 °K. Nonostante queste ottime caratteristiche chimico-fisiche del materiale, questo tipo di ceramico non è adatto ad applicazioni in batterie come elettrolita. La presenza, infatti, di uno ione  $\text{Li}^{4+}$ , facilmente riducibile, nella struttura cristallina rende problematico il contatto diretto con un anodo in litio metallico. Inoltre, l'alta resistenza allo spostamento degli ioni lungo i bordi di grano abbatte notevolmente il valore di conducibilità di questi elettroliti.

La struttura di un LLTO è, nella maggior parte dei casi, una distorsione tetragonale della perovskite cubica  $\text{ABO}_3$ . Infatti, attraverso prove di laboratorio, è stato evidenziato un allungamento lungo una direzione prevalente rispetto ad una struttura cubica. Questo fenomeno di distorsione è stato attribuito alla non uniforme distribuzione di Lantanio nei siti A, nel baricentro del cubo ai cui vertici si trovano 8 ottaedri  $\text{TiO}_6$ . Nella struttura tetraedrica si possono riscontrare strati ricchi di  $\text{La}^{3+}$  nei siti A e strati carenti di  $\text{La}^{3+}$  lungo l'asse c. Sono proprio queste lacune nei siti A che conferiscono al LLTO la sua proprietà di conduttore ionico veloce, in quanto gli ioni litio riescono a diffondere scambiandosi di posto con il lantanio e, così facendo, attraversano la struttura cristallina. Si è scoperto che, però, è possibile far prendere ad un materiale  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  una struttura anche di perovskite cubica. Attraverso un processo di tempra partendo da 1350°C e con un raffreddamento veloce in azoto liquido la struttura del LLTO non ha il tempo di riassumere la composizione tetragonale e le vacanze nei siti A rimangono aperte anche lungo l'asse c. Se, invece, non si opera un trattamento di tempra, il materiale tornerà alla sua forma stabile alle basse temperature, diminuendo di un ordine di grandezza la sua conducibilità ionica. Si è notato che aumentando il contenuto di litio e sinterizzando il materiale a temperature più alte è possibile arrivare a una fase con meno impurità e cristalli di maggiori dimensioni, abbattendo, anche se di poco, l'effetto della resistenza ai bordi di grano. È stato anche possibile sintetizzare un elettrolita con struttura di perovskite a basse temperature tramite depositi di soluzioni ma questo processo ha portato ad un materiale amorfo, la cui conducibilità ionica è estremamente bassa.

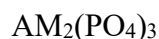
Sono state fatte misure per determinare a quanto ammonti il valore di conducibilità ionica di questi materiali alle diverse temperature tramite spettroscopia di impedenza (range di frequenze da 1Hz a 1GHz) e risonanza magnetica nucleare per temperature da 150 a 600 °K. È stato notato, inoltre, un cambiamento nei valori di energia di attivazione necessaria per permettere la diffusione degli ioni litio tra le basse e le alte temperature. In particolare, una volta superati i 200°K, si passa da una  $E_a$  di 0.2eV ad una  $E_a'$  di 0.3eV. Questo particolare suggerisce che, nel passaggio dalle basse alle alte temperature, cambi il percorso di conduzione degli ioni litio. A causa della deformazione della struttura cubica, è richiesta molta meno energia da parte della specie che si diffonde per saltare tra due siti A vacanti che si trovano sul piano ab, mentre è molto più difficile avere movimenti anche lungo l'asse c. Questa situazione cambia quando, aumentando la temperatura, la vibrazione degli atomi di ossigeno aumenta e allarga lo spazio tra due celle adiacenti lungo la direzione c, rendendo possibile la diffusione di ioni litio in tutte le direzioni e facendo passare la struttura cristallina da tetragonale a cubica.

### 1.3 NASICON-type

Una svolta cruciale nella ricerca e studio di elettroliti solidi è avvenuta negli anni 60' del Novecento, quando è stata preparata la  $\beta$ -allumina ( $\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{Al}_2\text{O}_3$ ), un conduttore ionico che utilizza il sodio come trasportatore di carica. Questo composto, però, si caratterizza da una struttura a strati e gli ioni  $\text{Na}^+$  migrano esclusivamente tra un piano di conduzione e il successivo. Per superare questa restrizione, Hong et al. Hanno proposto una struttura tridimensionale, con canali di dimensioni apposite per la diffusione del sodio in 3 dimensioni, attraverso il composto:

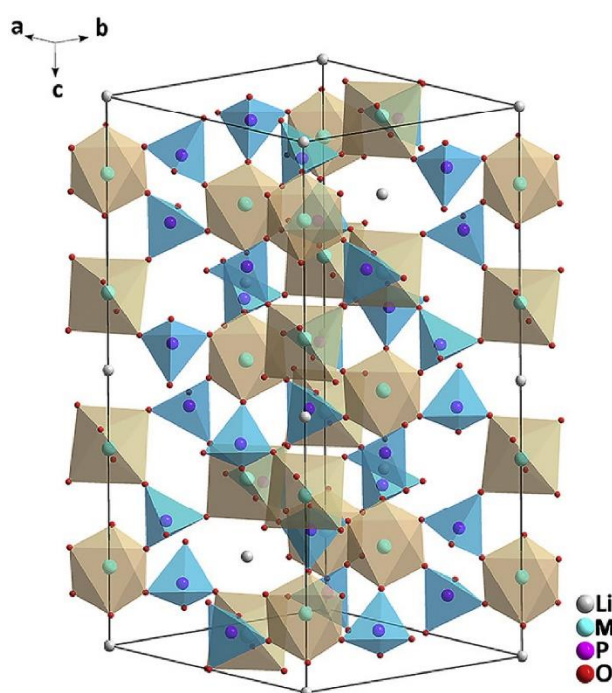


Che prende per la prima volta il nome di NASICON (*Sodium Super Ionic Conductor*). Il gruppo di elettroliti solidi che rientrano in questa categoria hanno in comune la struttura tridimensionale, che ha formula chimica generale:



Dove i siti A sono occupati da ioni alcalini nella maggior parte dei casi (spesso Li, Na o K) o possono anche essere vacanti e i siti M vengono riempiti da cationi bi, tri, tetra o pentavalenti (i più usati sono Ge, Zr o Ti). Il Fosforo, inoltre, può essere parzialmente sostituito con Silicio o Arsenico.

La struttura di questi ceramici dipende fortemente dalla composizione del materiale e può variare in un ampio raggio di possibilità cristallografiche. Sebbene la più comune per i sistemi NASICON sia romboedrica, è stato possibile creare materiali con conformazione monoclina, triclina, ortorombica e molte altre. Dal momento che la struttura romboedrica è la più comune per questi ceramici, capire come permetta agli ioni di muoversi è di vitale importanza nello studio di questa famiglia di materiali. Essa consiste in uno scheletro covalente anionico  $[M_2(PO_4)_3]^-$  formato da ottaedri  $MO_6$  e da tetraedri  $PO_4$  che si dispongono tridimensionalmente in modo da condividere i propri atomi di O disposti negli angoli con altri tetraedri e ottaedri nelle vicinanze.



**Figura 1.2.** Struttura NASICON-type di un materiale  $LiM_2(PO_4)_3$  generico

Questa struttura crea dei canali interconnessi tra loro che favoriscono il movimento degli ioni liberi attraverso le celle cristalline, sfruttando due possibili siti diversi in cui la specie "A" può risiedere. Il primo sito si trova lungo l'asse c, più precisamente tra due ottaedri  $MO_6$  con una coordinazione ottaedrica distorta, mentre il secondo si colloca negli spazi interstiziali tra due ottaedri e due tetraedri  $PO_4$ . La conduzione ionica all'interno di questa rete di collegamenti sfrutta l'alternanza di questi due siti per far avanzare la specie chimica che diffonde lungo questi canali con un'efficienza tra le più alte registrate da un materiale ceramico. Data la particolare struttura e conduzione di questi composti, il termine NASICON è utilizzato per qualsiasi materiale con caratteristiche omologhe, indifferentemente da valori di conducibilità e utilizzo

di ioni Na nei siti A. In effetti, al giorno d'oggi i conduttori che hanno dato risultati più promettenti fanno uso di  $\text{Li}^+$  nella loro composizione in quanto di più piccole dimensioni rispetto al sodio.

Lo studio di questi materiali è diventato un punto caldo nella comunità scientifica in quanto possono vantare alta conducibilità ionica e ottima resistenza a stress meccanici e termici. Purtroppo, però, l'impedenza di interfaccia tra elettrodo ed elettrolita molto elevata ha effetti negativi sulla capacità di trasferimento di ioni su larga scala e abbatta notevolmente il numero di cicli utili che una ASSLB può compiere se viene impiegato questo materiale.

Il primo materiale NASICON ad essere stato studiato utilizzava ioni Na e ha formula chimica  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ , ma al giorno d'oggi, dove la conduzione ionica più studiata è quella del litio, i ricercatori hanno diviso questi materiali in tre gruppi principali:  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (LZP),  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) e  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP), a seconda della specie chimica che occupa il sito M. Generalmente, però, un solido di questo tipo si presta bene al trasporto ionico se le dimensioni dei canali lungo i quali avviene la diffusione sono comparabili con quelle della specie che si muove. Ad esempio, un LZP, nonostante la sua struttura, non presenta un valore di conducibilità di ioni litio molto elevata a causa delle dimensioni molto più grandi di tali canali rispetto allo ione. Questo problema può essere aggirato ricorrendo alla tecnica del drogaggio, cioè inserendo nel processo produttivo delle quantità specifiche di altri elementi che andranno a prendere il posto della specie chimica sostituita nella struttura cristallina, andando a modificare la disposizione nello spazio degli atomi. Ad esempio, utilizzando ioni  $\text{Y}^{3+}$  in un LZP per formare  $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LYZP) con  $0.1 < x < 0.2$  la conducibilità degli ioni litio aumenta significativamente, addirittura fino a  $1.4 \cdot 10^{-4}$  S/cm a temperatura ambiente. L'elemento che, però, più si presta al drogaggio per tutti i tre gruppi al fine di alzare la conducibilità è l'alluminio. Infatti, indifferentemente da quale specie ci sia nei siti M, è stato registrato un aumento nei parametri di interesse nei materiali NASICON.

$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (LZP) vengono prodotti tramite sinterizzazione e sono molto sensibili alla temperatura a cui avviene tale processo. Questi materiali hanno, infatti, quattro strutture polimorfiche: fase  $\beta'$  con struttura monoclina, fase  $\beta$  ortorombica, fase  $\alpha'$  triclinica e fase  $\alpha$  romboedrica. Se la sinterizzazione di questo materiale avviene a temperature inferiori a  $1100^\circ\text{C}$ , la struttura cristallina prenderà la conformazione monoclina, per poi trasformarsi in quella ortorombica a temperatura ambiente. Se, invece, il processo è eseguito a temperature superiori a  $1100^\circ\text{C}$ , si avrà una fase inizialmente triclinica che arriverà ad essere romboedrica al di sotto dei  $40^\circ\text{C}$ . Il valore di conducibilità più alto di un LZP è stato registrato a partire da una fase  $\alpha$  e si attesta attorno ai  $10^{-5}$  S/cm. Inoltre, per arrivare ad un materiale ancora più performante, è stato notato che utilizzando una sinterizzazione SPS (spark plasma sintering) si riesce a creare un corpo centrale molto più denso, andando ad evitare di creare pori o cricche nel ceramico.



$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , anche detti LTP, sono caratterizzati da una minor resistenza allo spostamento ionico, in quanto la sostituzione di Ti al posto di Zr crea una struttura con canali molto più adatti agli ioni litio. Si è arrivati, attraverso un'aggiunta di ioni alluminio, al valore di  $1.3 \cdot 10^{-3}$  S/cm per un LATP con formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , preparato tramite tempra metallica. Altri LTP sono stati creati con metodi diversi (come la sinterizzazione), dando luogo, però, ad elettroliti la cui conducibilità degli ioni litio è minore

$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  o LGP sono i materiali che hanno dato i valori di conducibilità ionica più elevata tra tutti i NASICON-type. Se, infatti, vengono aggiunti ioni alluminio nel processo produttivo, si riesce ad arrivare anche a  $5 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Questi miglioramenti si manifestano per due ragioni: negli LAGP aumenta il numero di ioni litio ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ) e si formano delle nuove vie di diffusione. Tramite una simulazione di dinamica molecolare, si è notato come in un LAGP gli ioni litio compissero spostamenti da un sito ad un altro che in un comune LGP non accadono nemmeno a temperature superiori a quelle di simulazione. Il valore più alto di conducibilità ionica mai raggiunta con un LAGP è quella di  $6.65 \cdot 10^{-3}$  S/cm a temperatura ambiente e il materiale che esibisce questa caratteristica ( $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ) è stato drogato con alluminio e cromo ed è stato creato tramite una tempra tradizionale.

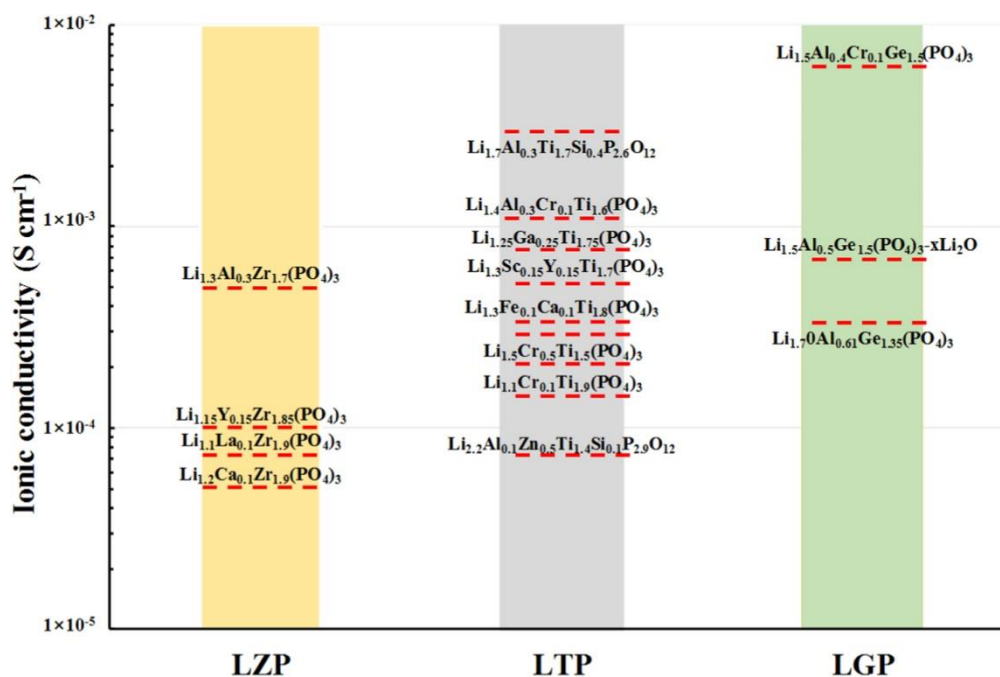
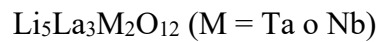


Figura 1.3. Valori di conducibilità ionica per diversi materiali dei tre gruppi di ceramici di tipo NASICON principali

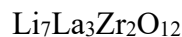
## 1.4 Garnet-type

Da quando sono stati scoperti, i ceramici appartenenti a questa famiglia hanno attirato attenzioni sempre maggiori da parte della comunità scientifica grazie al meccanismo di conduzione ionica che permette un trasporto particolarmente facilitato degli ioni attraverso la composizione nominale:



Questi materiali sono considerati tra i più promettenti per quanto riguarda le applicazioni in batterie di litio allo stato solido (ASSLB) dato che, differentemente dai due precedenti, oltre all'elevata conducibilità ionica, non presentano il problema di bassa compatibilità con elettrodi al litio metallico.

Il materiale con struttura garnet-type che più di tutti ha dato riscontri positivi e conducibilità ionica più elevata è l'LLZO:



Questo materiale presenta un polimorfismo: come per gli ossidi a struttura di perovskite, il cristallo può assumere conformazione cubica (c-LLZO) o tetragonale (t-LLZO), facendo variare di diversi ordini di grandezza il valore di conducibilità dell'elettrolita. Nonostante questa grossa differenza nei risultati, la struttura delle due fasi rimane pressoché uguale per quanto riguarda le "fondamenta" del materiale. La fase tetragonale, infatti, si compone di due distorsioni diverse di dodecaedri  $\text{LaO}_8$ , ottaedri  $\text{ZrO}_6$  gli ioni litio possono trovarsi in tre siti distinti: uno è un vuoto tetraedrico (Li1) e gli altri due sono in due gap ottaedrici (Li2 e Li3), di cui uno è eccentrico. In queste condizioni i tre atomi di litio vanno a riempire tutti i posti liberi, rendendo così difficile lo spostamento di ioni da un sito all'altro. Tuttavia, il litio nel sito Li3 è molto instabile e cercherà, pertanto di occupare prima tutti i siti Li1 e Li2 disponibili, creando una vacanza tra due siti stabili adiacenti da poter sfruttare per muoversi all'interno del reticolo cristallino. Per quanto riguarda la fase cubica, gli ioni si posizionano in due siti: un vuoto tetragonale da spazio ad uno ione e due posizioni eccentriche in un unico ottaedro ospitano gli altri due atomi (le due posizioni eccentriche sono siti identici per il litio, quindi in un dodecaedro ci sono due siti La2 identici).

In entrambe le configurazioni, i test eseguiti per sviscerare il metodo di conduzione ionica di questi materiali hanno dato risultati molto interessanti. Calcoli e risonanze magnetiche nucleari suggeriscono che gli ioni litio che si trovano nei vuoti tetraedrici (Li1) rimangono immobili e non partecipano al fenomeno di diffusione. A spostarsi sono, invece, gli atomi nei siti Li2 e Li3, creando un movimento ionico canalizzato. Basandosi su *ab initio calculations* Xu et al. hanno proposto due differenti percorsi compiuti dagli ioni quando il numero di atomi di Li nel reticolo cristallino è maggiore di cinque per formula. Nel percorso A gli ioni di litio nei siti Li2 e Li3 si

spostano da un gap ottaedrico all'altro attraverso posizioni interstiziali, bypassando quelli che si trovano nei siti Li1. Questo movimento è associato ad una energia di attivazione di 0.8 eV ed è più frequente con un contenuto minore di litio (ad esempio  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ). La seconda opzione è il percorso B, che vede gli ioni mobili spostarsi attraverso le superfici triangolari condivise da due *gap* (uno tetraedrico e l'altro ottaedrico) consecutivi. Anche in questa seconda possibilità gli ioni nei siti tetraedrici rimangono fermi ma, nonostante ciò, si è registrata una energia di attivazione necessaria di 0.26 eV. Il percorso B, inoltre, è il più utilizzato dal litio quando le quantità di tale specie aumentano, e ciò spiega perché gli LLZO ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) abbiano riscosso un così grande successo.

Tuttavia, la differenza più rilevante tra la fase cubica e la fase tetragonale di questo materiale la si riscontra nella distribuzione degli ioni litio, le cui conseguenze si ripercuotono sul metodo e sulla velocità di diffusione degli stessi. Come abbiamo già detto, un LLZO caratterizzato da distorsione tetragonale ospita i propri ioni litio in tre siti distinti a livelli energetici diversi. Questa condizione rende il passaggio da un vuoto ottaedrico all'altro molto più complesso, in quanto le due posizioni di partenza e di arrivo non sono energeticamente equivalenti e si instaurano delle interazioni tra i due atomi nei siti Li2 e Li3 che peggiorano ulteriormente la situazione, diminuendo di due ordini di grandezza la conduttività ionica a temperatura ambiente. Questo drastico cambiamento è meglio spiegato analizzando il meccanismo di conduzione nella fase tetragonale che, pur essendo fondamentalmente uguale a quello della fase cubica nel percorso degli ioni, è molto meno efficace. In un c-LLZO i "salti" compiuti dal litio tra una posizione e la successiva possono avvenire indipendentemente l'uno dall'altro grazie alla equivalenza energetica dei siti tra cui è possibile il movimento ionico. La marcata diversità tra le posizioni che possono occupare gli atomi  $\text{Li}^+$  nella struttura tetragonale fa sì che il movimento di un singolo ione sia pressoché impossibile: per spostare una particella dal sito in cui risiede ad un altro ad un livello energetico differente è necessario muovere contemporaneamente un gruppo numeroso di atomi. Questo sincronismo nei movimenti ed il fatto che anche se uno ione avesse sufficiente energia per coprire il *gap* energetico, non potrebbe muoversi a causa di altri  $\text{Li}^+$  meno energetici, rendono l'energia di attivazione richiesta molto più alta e la conduzione alquanto difficile.

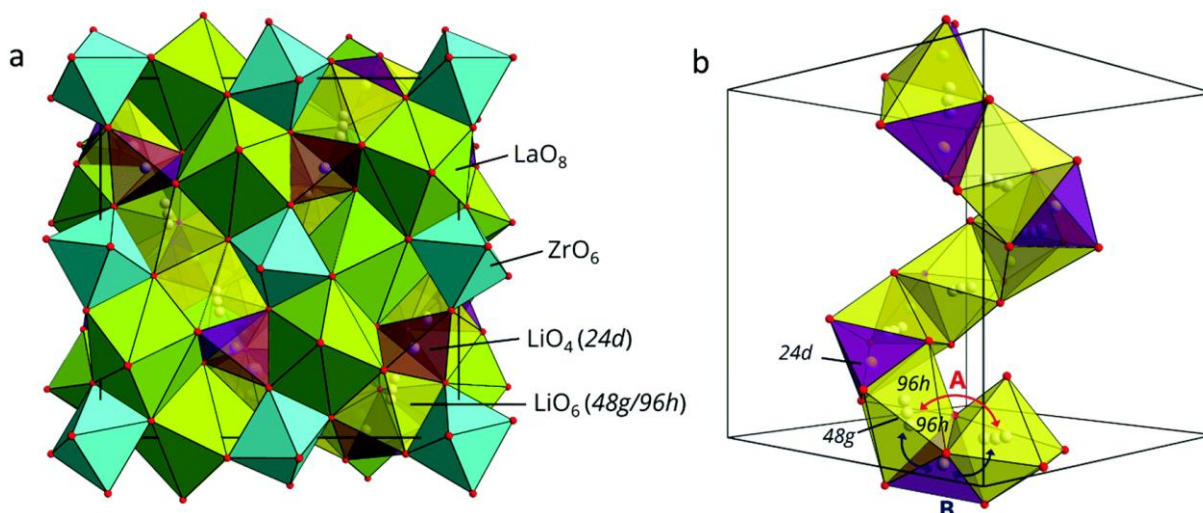


Figura 1.4. Struttura (a) e percorso di diffusione degli ioni litio (b) di un Garnet-type LLZO

È possibile ottenere un LLZO con fase cubica se la produzione avviene a temperature superiori a  $1230^\circ\text{C}$  ma è molto difficile mantenere tale struttura anche a basse temperature. Il materiale passa da una fase all'altra con un processo di transizione detto distorsione tetragonale, che riconfigura il reticolo cristallino. In particolare, il dodecaedro  $\text{LaO}_8$  viene distorto in due poliedri diversi, rimuovendo le interazioni Li-Li tipiche della fase cubica e ridistribuendo gli ioni litio in tutti i tre possibili siti. Per queste ragioni è di fondamentale importanza per questi materiali riuscire a ottenere una fase cubica stabile anche a basse temperature. È, di fatto, possibile arrivare a questa configurazione cristallina a temperatura ambiente sfruttando delle specie chimiche come elementi droganti: il tantalio e l'alluminio, se inclusi nel processo di produzione di un LLZO, rendono stabile la fase cubica anche a temperature relativamente basse, raggiungendo valori di conduzione ionica molto superiori alla fase tetragonale.

Le condizioni in cui vengono preparati questi materiali sono critiche per ottenere un ceramico performante. Come abbiamo già detto, per avere fase cubica, la temperatura a cui avviene il processo deve essere molto alta ( $>1150^\circ\text{C}$ ) e questo causa non pochi problemi. Sebbene i metodi più consolidati per produrre un LLZO siano reazioni allo stato solido (come la sinterizzazione) che, per le alte temperature, riescono anche ad aumentare la densità del materiale, rischiano anche di alzare la reattività del solido con la struttura di contenimento delle polveri. Per ovviare a questo inconveniente si possono usare degli stratagemmi come l'aggiunta di additivi, che rendono la sinterizzazione possibile a temperature più basse, o l'impiego di tecniche di sinterizzazione diverse (come la sinterizzazione al plasma). Sotto questo punto di vista si sta ancora cercando di ottimizzare il processo produttivo per renderlo meno costoso e più efficace al fine di avere un materiale da poter produrre in larga scala.

Un altro effetto benefico del drogaggio in un LLZO, oltre alla stabilizzazione della fase cubica a basse temperature, è l'aumento della conduttività ionica registrata da questo materiale. Ad esempio, l'utilizzo di cationi polivalenti, in piccole quantità, che si insediano in dei siti precedentemente occupati da ioni litio ha portato ad un aumento delle vacanze di litio e ad una diminuzione della concentrazione di questi ioni. Dal momento che il litio si trova ora in numero minore, la sua mobilità è aumentata a causa dei più numerosi spazi vuoti che può occupare per diffondersi nella struttura solida. La composizione del LLZO che ha dato valori di conducibilità più elevata utilizzando sostituzioni nei siti del litio è  $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con  $1.46 \cdot 10^{-3}$  S/cm. In questo caso è stato usato gallio anziché alluminio in quanto calcoli e simulazioni condotte da Garcia Daza et al. hanno rivelato che gli ioni litio adiacenti alle inclusioni di alluminio sono poco mobili e tendono a non diffondere, mentre con il gallio questo fenomeno non è stato osservato.

Nel tentativo di raggiungere un processo economico ed efficace per produrre in massa LLZO, ha cominciato a diffondersi l'idea che questo materiale possa essere miniaturizzato e fabbricato per applicazioni su micro-batterie. Non solo questo diminuirebbe gli sprechi di materiale (per la produzione in blocco viene scartata una parte non indifferente del composto di partenza), ma permette una lavorazione a temperature di  $400^\circ\text{C}$  inferiori rispetto a quelle tradizionali. Nonostante le ottime caratteristiche di stabilità e facilità produttiva, la scarsa conduzione ionica che caratterizza i film sottili di LLZO (circa  $2.9 \cdot 10^{-5}$  mS/cm a temperatura ambiente) ne impedisce l'utilizzo rispetto ad elettroliti polimerici tradizionali. È stato stimato che, per arrivare ad essere competitivi con gli elettroliti polimerici, questi film sub-micrometrici dovrebbero esibire una conduzione di 0.1 mS/cm a parità di processo produttivo. Tale valore si è raggiunto solo per lamine super-micrometriche riscaldate fino a  $1130^\circ\text{C}$ . Fintanto che non si troverà un modo per rendere queste soluzioni convenienti, continueranno ad essere preferiti gli elettroliti tradizionali.

# Capitolo 2

## Conduttori ionici non ossidici

Oltre agli elettroliti convenzionali analizzati finora, vengono studiati anche altri materiali che promettono soluzioni agli inconvenienti presentati dagli ossidi ceramici. Tuttavia, anche per questi composti, le due proprietà di maggiore importanza per un elettrolita (conduttività ionica e stabilità chimica ed elettrochimica) hanno andamento opposto: un materiale molto stabile non esibisce alta conduttività e viceversa. Nonostante alcuni di questi siano ancora lontani dal vedere uno sbocco applicativo, vengono riportati comunque per completezza.

### 2.1 LiPON-type

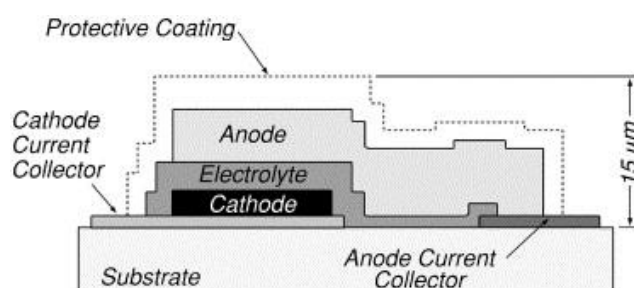
Una delle famiglie di ceramici più interessanti su cui si concentrano gli sforzi dei ricercatori nel campo degli elettroliti solidi sono i cosiddetti LiPON (*Lithium phosphorous oxy-nitride*) e si presentano con la formula generale:



Questa categoria di solidi amorfi si differenzia dagli altri materiali fin qui presi in considerazione per le caratteristiche che presenta: non avendo una struttura cristallina, la conduzione ionica si attesta vicino ai valori degli elettroliti polimerici tuttora usati nelle batterie al ferro-fosfato con il valore più alto raggiunto di  $3.1 \cdot 10^{-6}$  S/cm per un LiPON convenzionale a temperatura ambiente. Il motivo dell'interesse per questo tipo di composizione è da ricercare nelle proprietà di compatibilità con altri materiali. Gli elettroliti con struttura LiPON mostrano una grande stabilità quando in contatto con litio metallico (situazione che dava non pochi problemi alle perovskiti e ai NASICON) e sono in grado di sopportare fino a 5.5V di potenziale. Oltre a questo, va considerata anche la predisposizione di questi ceramici alla miniaturizzazione e al suo conseguente impiego in micro-batterie al litio, nel cui campo i LiPON-type presentano la conduttività ionica maggiore e risultano essere i più utilizzati. Essendo, infine, dei materiali amorfi, non vengono interessati dai problemi di impedenza scaturiti dai bordi di grano.

Per riuscire ad utilizzare questi composti anche in altre situazioni, sono stati fatti dei tentativi di creare un elettrolita LiPON-type che presenti una struttura cristallina, ma, nonostante le numerose iterazioni, i risultati non hanno dato valori di conduttività ionica superiori a  $5 \cdot 10^{-6}$  S/cm.

Questo tipo di ceramico viene usato soprattutto nelle applicazioni di micro-potenza, per le quali sono richieste batterie di dimensioni molto ridotte. La categoria di accumulatori di energia in più rapida crescita in questo campo sono le *thin film batteries* (TFB), che somigliano molto alle batterie convenzionali tranne che per alcune differenze. Infatti, sebbene il principio di funzionamento sia il medesimo, sia anodo e catodo che elettrolita sono sotto forma di sottilissime lamine di materiale depositate una dopo l'altra su un substrato che fa sia da appoggio, tipicamente un wafer di silicio, che da connettore tra anodo e catodo.



**Figura 1.5.** Sezione di una *thin film battery*. Si vede come i vari elementi siano dei depositi successivi di materiale e si può apprezzare come l'elettrolita riesca a separare completamente l'anodo dal catodo

Il processo produttivo che porta alla creazione di queste batterie è particolarmente efficace anche se non economico, trattandosi di un semplice *sputtering* di  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in un ambiente di  $\text{N}_2$  puro, con la composizione:



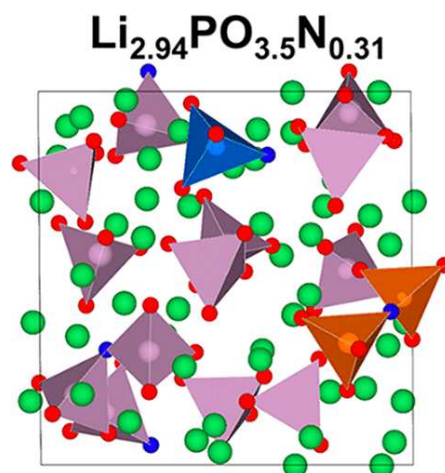
Questa modalità di produzione è preferita ad altri depositi di vapori per la sua alta ripetibilità rispetto a composti di più elementi e la capacità di formare lamine dense in grado di trasmettere meglio il movimento ionico. Questo processo ha, però, anche degli inconvenienti, in particolare la lentezza con cui il materiale si deposita sul substrato (circa 2 nm/min) e una erosione non uniforme del precipitato durante l'utilizzo che porta a raggiungere rapporti non stechiometrici tra i vari elementi del ceramico.

Studi condotti da Van-Jodin et al. hanno portato a risultati interessanti riguardo alle proprietà del LiPON e al suo metodo di conduzione. Nel range di temperature preso in considerazione per questi esperimenti (da 80K a 380K) la conduttività elettronica è trascurabile ( $8 \cdot 10^{-14}$  S/cm), mentre quella ionica le è superiore di parecchi ordini di grandezza: andiamo da  $10^{-9}$  S/cm a 160K fino a  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm a 380K. Tramite un'analisi delle curve di conduttività e permittività ionica, inoltre, è possibile determinare che il trasporto di ioni  $\text{Li}^+$  in un LiPON avviene tramite un meccanismo di "balzi" di atomi, che si muovono all'interno della struttura amorfa.

L'aumento del valore della conduttività ionica registrato non è, però, dato da un aumento nel numero di ioni in grado di muoversi: la concentrazione dei trasportatori di carica rimane pressoché invariata nell'intervallo di temperature considerato, attorno a  $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Il motivo dell'aumento di conduttività è, perciò, da imputare ad una facilitazione nei balzi compiuti dagli ioni. Questo numero è particolarmente interessante se lo confrontiamo con la densità di ioni litio in tutto il volume dell'elettrolita per trovare quale percentuale di atomi partecipa effettivamente alla diffusione. Essendo la concentrazione di  $\text{Li}^+$  nel LiPON  $3.6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , troviamo che solo lo 0.4% degli ioni si muovono e concorrono alla conduzione ionica.

Essendo il LiPON un ceramico amorfo, non è immediatamente semplice intuire quali siano le correlazioni che legano le proprietà di questo materiale alla sua struttura. La prima considerazione che si può fare è di attribuire alla presenza dell'azoto le caratteristiche di questo conduttore ionico. Studi preliminari mostrano come gli atomi di azoto possono formare due diversi legami all'interno della struttura: uno forma due legami di cui uno doppio ( $-\text{N}=\text{}$ ) e prende il nome di  $\text{N}_d$ , mentre il secondo crea tre legami singoli ( $-\text{N}<$ ) e viene chiamato  $\text{N}_t$ . Solo recentemente è stato pubblicato un articolo che chiarisce una volta per tutte quale sia il legame tra la composizione chimica di un LiPON e le sue proprietà in quanto conduttore ionico.

Nel 2018, Dudney et al., usando calcoli teorici e dati sperimentali, arrivano alla conclusione che è possibile fare una ulteriore classificazione degli atomi di azoto contenuti nella struttura. Questi studi suggeriscono che tale elemento si può trovare in due posizioni: ad uno degli apici di un tetraedro isolato  $\text{PO}_3\text{N}$  ( $\text{N}_a$ ), dove l'azoto sostituisce uno dei 4 atomi di ossigeno, oppure può essere in un vertice condiviso da due o più tetraedri ( $\text{N}_b$ ).



**Figura 1.6.** schematizzazione della composizione del LiPON secondo le simulazioni condotte per *ab initio molecular dynamics*. Le sfere verdi rappresentano atomi di litio, quelle rosse l'ossigeno, le blu l'azoto e quelle grigie, all'interno dei tetraedri, il fosforo.



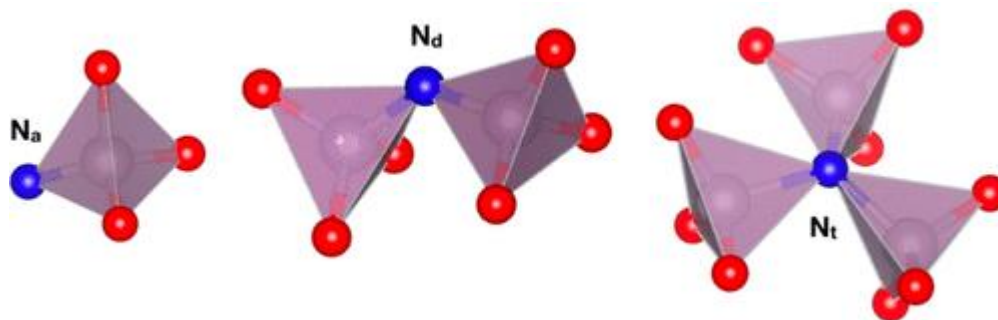


Figura 1.7. Le diverse coordinazioni assunte dall'azoto nella struttura di un LiPON

Uno dei risultati più interessanti emersi da queste ricerche è che, nonostante la presenza di azoto  $N_t$  sia stata accettata dalla comunità scientifica, i calcoli e le simulazioni condotte non mostrano alcun segno della presenza di questa sottostruttura. Provando a graficare i valori di conduzione ionica in funzione del rapporto Li:P, vediamo come questa aumenta significativamente se ci spostiamo verso una sovrabbondanza di  $N_a$  e  $N_d$  rispetto a  $N_t$ . Questo perché la struttura formata da tre tetraedri nella matrice amorfa ostacola il movimento degli ioni litio. Rispetto agli altri elettroliti analizzati in questo documento, il LiPON arriva ad avere valori di conduzione ionica più alta quando in fase amorfa, mentre, se inizia a cristallizzare, la velocità di diffusione degli ioni diminuisce. Questa considerazione spiega come mai otteniamo dei conduttori peggiori se si forma un elevato numero di  $N_t$ : i tre tetraedri che condividono un atomo di azoto creano delle microstrutture che portano il LiPON più vicino ad avere un vero e proprio reticolo cristallino.

## 2.2 LISICON, thio-LISICON e LGPS: Ossidi e Solfuri

Tutti i materiali analizzati finora derivano da composti basati su una struttura che utilizza l'ossigeno come elemento di coesione per creare legami tra le varie specie chimiche. Bisogna, però, precisare che questa non è l'unica possibile configurazione di un potenziale elettrolita ceramico, ma sostituendo gli  $O^{2-}$  con altri elementi che possano svolgere la stessa funzione, è possibile arrivare a nuovi composti capaci di trasportare ioni. È proprio questo il caso dei solfuri, che si servono di zolfo ( $S^{2-}$ ) nella struttura cristallina. Questa piccola differenza porta conseguenze che differenziano notevolmente queste due famiglie di materiali, soprattutto nella reattività a contatto con ambienti diversi: nonostante i solfuri possano vantare di una (generalmente) più alta conduttività ionica rispetto ai competitori, gli ossidi compensano con una stabilità chimica maggiore specialmente in aria, vista l'elevata reattività dei composti a base di zolfo con l'umidità.

Gli elettroliti che rientrano nella famiglia dei LISICON fanno riferimento a  $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ , che è stato il primo composto a prendere questo nome. Questo materiale è dotato di una conduzione

ionica particolarmente veloce ad alte temperature ( $0.125\text{S/cm}$  a  $300^\circ\text{K}$ ) che, però, subisce un brusco calo con l'avvicinarsi alla temperatura ambiente, dove arriva al massimo a  $10^{-4}\text{ S/cm}$ . Il valore così elevato all'aumentare dei gradi si deve alla particolare struttura cristallina che favorisce il movimento rapido di molti ioni, aiutandosi anche con l'elevata concentrazione di litio nel reticolo cristallino. La struttura in sé è ortorombica e si compone di due diverse unità fondamentali: tetraedri  $\text{GeO}_4$  e Poliedri  $\text{Li-O}$ , con gli atomi di ossigeno che si dispongono in una struttura esagonale compatta o HCP (*Hexagonal Closed Packed*), dando stabilità al materiale. Il trasporto di ioni avviene attraverso uno scheletro rigido con formula  $[\text{Li}_{11}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4]^{3-}$ , che permette lo spostamento del litio in tre dimensioni. In questo materiale, a differenza degli altri elettroliti solidi analizzati, atomi di litio sono presenti per la maggior parte nella struttura immobile del reticolo e, pertanto, non trasportano alcuna carica. Abbiamo visto qualcosa di simile solo parlando degli LLZO ma in quel caso non si trattava della stragrande maggioranza di ioni litio a rimanere fermi, bensì solo quelli all'interno dei gap tetraedrici. Di fatto, la struttura del  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  è analoga a quella di  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , dove la prima formula si ottiene sostituendo tutto il  $\text{P}^{5+}$  e una parte del  $\text{Li}^+$  con  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ge}^{4+}$  nella seconda. Questo cambiamento nella formula è causa della elevata conduzione ionica del LISICON, in quanto permette di includere ioni litio in posizioni interstiziali oltre che all'interno della struttura. Nel  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , infatti, lo spostamento ionico avviene soltanto grazie alle vacanze di litio all'interno della struttura dell'elettrolita e non ci sono siti interstiziali in cui poter inserire ulteriori atomi per aumentare la conduzione. Attuando la sostituzione di zinco e germanio, si forma una struttura che permette l'inserimento di litio all'interno del reticolo. Ciò che rende la conduzione ionica tramite litio interstiziale in un LISICON così efficiente è la presenza di molti cationi nello scheletro rigido della struttura, che contrastano la carica negativa associata all'ossigeno, rendendo molto più debole l'attrazione elettrica che questo esercita sul litio libero. Nonostante questa doppia possibilità di trasporto (tra una lacuna e l'altra e attraverso siti interstiziali) la conduttività ionica di questo materiale rimane molto bassa a temperatura ambiente. Il motivo di questo comportamento è da attribuire alla disposizione nello spazio degli ioni ossigeno che, avendo un fattore di impaccamento di 0.74, forma dei "colli di bottiglia" difficili da superare. Questi impedimenti vengono meno ad alte temperature perché, con il calore, la struttura si allarga, lasciando più spazio agli ioni per spostarsi nella matrice anionica.

Gli effetti negativi sulla conduzione a basse temperature nei LISICON dati dalla presenza dell'ossigeno hanno portato i ricercatori ad esplorare ulteriori possibilità per migliorare questi materiali e renderli efficaci nelle ASSLB. Tale soluzione è stata trovata nello zolfo che, avendo anch'esso due cariche negative in forma ionica, si adatta all'inserimento in questi composti come rimpiazzo per l' $\text{O}^{2-}$ . Questa nuova categoria di materiali riesce nell'intento di alzare il valore di conduzione ionica di un LISICON tradizionale, in quanto le interazioni tra  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Li}^+$  sono di gran lunga più deboli rispetto a quelle tra  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Li}^+$ , dando come risultato una minore

resistenza alla diffusione del litio. I tipi di materiali che si possono creare con questa semplice sostituzione sono molteplici: vetri, ceramici e vetri/ceramici composti mostrano tutti una conduzione ionica al pari degli elettroliti usati tuttora nelle batterie al litio. In questo documento prenderemo in considerazione solo la variante ceramica di questi solidi, che prende il nome di thio-LISICON, a sottolineare come questi materiali siano stati ideati e prodotti.

La formula generale di questi materiali è:



che si raggiunge tramite una sostituzione di  $\text{P}^{5+}$  al posto di  $\text{Ge}^{4+}$  e  $\text{Li}^+$  in un composto di formula  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ . Le caratteristiche migliori si sono registrate per  $x=0.75$ , valore per cui la conduzione arriva a  $2.17 \cdot 10^{-3}$  S/cm a  $25^\circ\text{C}$  e sono stati raggiunti i 5V di stabilità elettrochimica a contatto con litio metallico. È possibile fare una suddivisione della struttura cristallina di questo ceramico in base alla concentrazione di fosforo, e suddividere i risultati in tre diverse regioni:

- Regione I: per  $0.0 < x < 0.6$
- Regione II: per  $0.6 < x < 0.8$
- Regione III: per  $0.8 < x < 1.0$

Se si prende come riferimento il composto di partenza prima di apportare sostituzioni ( $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ ) misurando le dimensioni di una cella cristallina e ponendole uguali a:  $a \cdot b \cdot c$ , si nota come al variare di P, questa struttura subisce delle distorsioni in più direzioni. Nella regione I abbiamo celle cristalline di dimensioni  $a \cdot 3b \cdot 2c$ , nella regione II troviamo invece  $a \cdot 3b \cdot 3c$  e nella regione III torniamo a  $a \cdot 3b \cdot 2c$ . Un fenomeno particolarmente interessante è da notarsi quando prendiamo un valore di  $x$  pari a  $2/3$ . La struttura del materiale che otteniamo è talmente diversa da quella di tutti gli altri thio-LISICON che è stato ritenuto necessario isolare questo composto dagli altri e identificarlo a parte. Questa particolare composizione dà, quindi, vita ad un LGPS ( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ), un particolare materiale ceramico dotato di un valore di conduzione ionica di  $1.2 \cdot 10^{-2}$  S/cm alla temperatura di  $27^\circ\text{C}$ . Il motivo di questa distinzione è la particolare struttura assunta dal materiale, che si compone di celle cristalline tetragonali caratterizzate da una rete tridimensionale di tetraedri  $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$ ,  $\text{PS}_4$ ,  $\text{LiS}_4$  e ottaedri  $\text{LiS}_6$ . I tetraedri  $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$  e gli ottaedri  $\text{LiS}_6$  sono connessi l'uno all'altro in modo tale da formare delle catene lungo l'asse  $c$ , catene che a loro volta sono interconnesse tramite tetraedri  $\text{PS}_4$ . Le restanti formazioni tetraedriche costituiscono il percorso monodimensionale per lo spostamento di ioni litio, come confermato dalle analisi di diffrazione neutronica.

Successivi test sulla conduzione di questi materiali suggeriscono che la conduzione lungo l'asse  $c$ , sebbene dominante, non sia l'unica, ma esista anche un movimento di ioni nel piano  $ab$ . Questa teoria è supportata anche dai risultati sperimentali, che attribuiscono una energia di attivazione di 0.16 eV per uno spostamento lungo l'asse  $c$  e una energia di 0.27eV necessaria

per muovere atomi nel piano. Tuttavia, esiste un percorso di diffusione perpendicolare alle catene lungo l'asse  $c$  a cui è associata una energia di attivazione di circa  $0.17\text{eV}$ , molto più vicina alla conduzione predominante negli LGPS. Questi spostamenti nel piano usano un processo definito come “*correlated hopping*” e non è altro che un movimento coordinato di due ioni litio in siti diversi: anziché spostarsi da sito interstiziale a sito interstiziale oppure da una lacuna nella struttura ad un'altra, questo spostamento vede uno ione contenuto in una vacanza andare ad occupare una posizione interstiziale mentre un secondo ione, partendo da un interstizio, si insedia nella lacuna appena liberatasi. Questa conduzione nel piano è il motivo delle alte performance di un LGPS, in quanto anche se il litio trova la strada “bloccata” da altri ioni  $\text{Li}^+$  lungo una catena monodimensionale, può trasferirsi su un altro percorso migrando sul piano  $ab$  in cui si trova e proseguire la diffusione. Sebbene questo meccanismo crei una condizione lievemente anisotropa nella conduzione, gli effetti sulla velocità di spostamento ionico sono notevoli.

Nonostante queste ottime caratteristiche, gli LGPS soffrono di inconvenienti alquanto pesanti e che prevengono il loro esteso utilizzo nei vari settori: il costo del germanio e la forte instabilità del composto quando a contatto con l'umidità dell'aria. Per quanto riguarda i costi delle materie prime, si può attuare una sostituzione del Ge con Sn senza perdere la particolare struttura di questa classe di ceramici. Usando, però, elementi diversi vengono intaccate le interazioni o le posizioni nella struttura degli ioni litio, risultando in un peggioramento delle proprietà di conduzione ionica (un  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  arriva a  $4 \cdot 10^{-3}$  S/cm a temperatura ambiente). Inoltre, Krauskopf et al., durante la sperimentazione con vari materiali  $\text{Li}_{10}\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2\text{S}_{12}$  ( $0 < x < 1$ ) ha osservato come la dimensione delle celle cristalline aumenta accrescendo la concentrazione di Sn, provocando delle strozzature lungo i percorsi di conduzione e aumentando le interazioni tra  $\text{Li}^+$  e  $\text{S}^{2-}$ .

Per quanto riguarda le reazioni che insorgono a contatto con ambienti umidi, sono causate dalle interazioni tra fosforo e ossigeno e tra zolfo e idrogeno. Lo ione  $\text{P}^{5+}$ , infatti, cerca di formare legami simili a quelli di un LISICON tradizionale, sostituendo  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{S}^{2-}$ , e lo zolfo che viene sostituito si combina con l'idrogeno per formare  $\text{H}_2\text{S}$ , sostanza altamente tossica. La soluzione più logica è quella di sostituire parzialmente o completamente il fosforo e lo zolfo nella struttura per migliorare la stabilità chimica. Un valido candidato per rimpiazzare il fosforo è l'antimonio, che forma un legame covalente con S molto più rigido, diminuendo l'affinità con l'ossigeno. Inoltre, le dimensioni maggiori degli atomi di Sb allargano le catene lungo le quali il Litio si diffonde, permettendo degli spostamenti interstiziali più facili e infine la minore elettronegatività di questo elemento neutralizza in modo migliore le cariche negative dello zolfo, rendendo più deboli le interazioni tra quest'ultimo e gli ioni  $\text{Li}^+$ . Un LGPS con formula  $\text{Li}_{10}\text{Ge}(\text{P}_{0.925}\text{Sb}_{0.075})_2\text{S}_{12}$  ha riportato un valore di conduttività tra 12.1 e 15.7 mS/cm in condizioni di esposizione all'aria. Per quanto sia stata presa in considerazione dagli esperti, la

sostituzione anionica dello zolfo con l'ossigeno ha effetti catastrofici sulla conduzione ionica, diminuendola anche di tre ordini di grandezza a temperatura ambiente.

Anche l'LGPS è stato preso in considerazione come candidato ad elettrolita in forma di film sottile in batterie miniaturizzate. Sebbene sia un materiale più che adatto a questo ruolo, la conduttività ionica di una deposizione di composto è stata registrata in valori molto minori rispetto alla conduttività di blocco e, inoltre, il processo realizzativo di tale film è risultato particolarmente costoso. Dal momento che un LGPS non può essere sintetizzato in forma di film sottile, il suo utilizzo in micro-dispositivi elettrici rimarrà molto limitato, almeno finché non si riuscirà a realizzarlo più economicamente.

## Conclusioni

I risultati raggiunti negli ultimi anni per quanto riguarda la ricerca e lo sviluppo di elettroliti solidi fanno sicuramente intravedere possibili aperture a molte applicazioni. L'incessante domanda di energia elettrica pulita, soprattutto in tempi recenti, ha portato e continuerà a portare molte attenzioni a queste famiglie di materiali, per migliorarli e poterli utilizzarli negli ambiti più disparati.

In ultima analisi, si possono riassumere i principali vantaggi e svantaggi di questi elettroliti in una semplice tabella:

Materiale	Vantaggi	Svantaggi
Perovskiti	Buona stabilità chimica ed elettrochimica	Metodo di produzione non ancora ottimizzato e conduttività ionica non alla pari della competizione
NASICON	Valori di conduttività ionica elevati e buona stabilità generale sia chimica che elettrochimica	Problemi di interfaccia con litio metallico e costo relativamente elevato di alcune materie prime
Garnet-type	Alta conduttività ionica e stabilità a contatto con litio	Instabile se esposto a umidità e CO <sub>2</sub> in atmosfera
LiPON	Ottime possibilità applicative per micro-batterie data la loro stabilità	Non utilizzabili in batterie convenzionali per la scarsa conduttività ionica
LISICON	Buona stabilità chimica ed elettrochimica	Conduttività ionica non alla pari della competizione
Thio-LISICON/LGPS	Conduttività ionica tra le più alte mai raggiunte con elettroliti solidi	Forte instabilità a contatto con l'umidità. Utilizzabili solo in ambienti controllati

Sebbene ancora non ci sia un materiale in grado di manifestare contemporaneamente una conduzione ionica al pari degli elettroliti liquidi, resistenza alla creazione di dendriti e stabilità chimica ed elettrochimica senza bisogno di trovarsi in ambienti controllati, la ricerca per una soluzione sta continuando ad una velocità impressionante. Questione diversa ma altrettanto

importante sarà quella della disponibilità di questi ceramici e la possibilità di produzione in larga scala. Come abbiamo visto, infatti, nel drogaggio di un materiale per renderlo più performante, entrano in gioco processi produttivi e specie chimiche sempre più costose e rare.

Quest'ultimo motivo è uno dei fattori che più indirizzano gli esperti verso materiali come perovskiti e NASICON-type per migliorarli e arrivare il prima possibile ad un uso estensivo di questi materiali ad un prezzo competitivo. Un'altra strada che sta venendo esplorata per far fronte alle complicazioni dei elettroliti solidi è quella di creare ibridi organici-inorganici in grado di arginare i problemi dei materiali ceramici solidi analizzati finora.

Nonostante questi ottimi presupposti, una transizione verso conduttori ionici solidi è di vitale importanza per supportare il progresso tecnologico che vede utilizzate fonti energetiche rinnovabili, non solo per le migliori prospettive sulla sicurezza, ma anche per ottenere densità energetiche maggiori e minori perdite ad ogni ciclo, allungando la vita delle batterie. Attraverso materiali economici e semplici design, queste tecnologie possono trovare utilizzo nella vita di tutti i giorni e spingerci verso un mondo più pulito e sostenibile.

# Riferimenti Bibliografici

Le informazioni contenute in questo documento sono state estrapolate dai seguenti testi:

1. Zhu e al., *Recent Advancements and Challenges for Low-Toxicity Perovskite Materials*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 24 (2020)
2. Goel et al., *Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion and storage applications*, Nano Energy, 80 (2021)
3. Anatharamulu et al., *A wide-ranging review on Nasicon type materials*, Journal of Materials Science, 46 (2011)
4. Gonzalez Puente et al., *Garnet-type solid electrolyte: Advances of ionic transport performance and its applications in all-solid-state batteries*, Journal of Advanced Ceramics, 10 (2021)
5. Xu et al., *Garnet Solid Electrolyte for Advanced All-Solid-State Li Batteries*, Advanced Energy Materials, 11 (2021)
6. Wu et al., *Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batterie: A critical review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 109 (2019)
7. Samson et al., *A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries*, Energy & Environmental Science, 10 (2019)
8. Tao et al., *Thio-/LISICON and LGPS-Type Solid Electrolytes for All-Solid-States Lithium-Ion Batteries*, Advanced Functional Materials, 32 (2022)
9. Nimisha et al., *Sputter deposited LiPON thin films from powder target as electrolyte for thin film battery applications*, Thin Solid Films, 519 (2011)
10. Le Van-Jodin et al., *Dielectric properties, conductivity and  $\text{Li}^+$  ion motion in LiPON thin films*, Solid State Ionics, 253 (2013)
11. LaCoste et al., *A Review on Lithium Phosphorus Oxynitride*, J. Phys. Chem. C, 125 (2021)
12. Zheng et al., *Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 389 (2018)