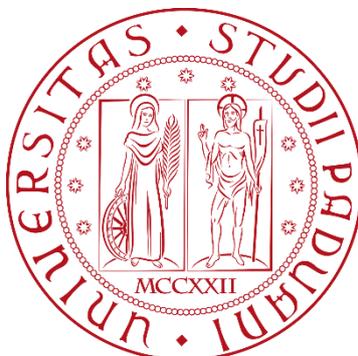


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**“ Elettroliti polimerici solidi a base di policarbonati
per batterie al litio ”**

Relatrice: Prof.ssa Francesca Lorandi

Laureando: Simone Cecconello

2033702

Anno Accademico: 2023/2024

Indice

1. Introduzione.....	1
1.1 Batterie al litio a elettrolita liquido	1
1.2 Problemi delle batterie al litio a elettrolita liquido	4
1.3 Elettroliti polimerici solidi in sostituzione a quelli liquidi	4
1.4 Principali tipologie di elettroliti polimerici solidi	8
1.5 I Policarbonati.....	12
2. Scopo della tesi	14
3. Metodi di sintesi dei policarbonati.....	14
3.1 Policarbonati alifatici	14
3.2 PEO-PC.....	19
3.3 PC utilizzando la CO₂.	23
4. Conclusioni.....	29
Bibliografia	30

1. Introduzione

La ricerca di metodi di produzione di energia ecologici e sostenibili è un tema sempre più centrale al giorno d'oggi. L'obiettivo è la sostituzione delle fonti energetiche derivanti dai combustibili fossili con energie rinnovabili. Per arrivare a ciò è necessario avere sistemi di accumulo efficienti. In questo contesto, lo sviluppo delle batterie agli ioni litio (LIB) ha rappresentato un importante progresso. Sono accumulatori di energia utilizzati principalmente nell'industria elettronica e automobilistica, introdotti con lo scopo di ridurre il consumo di combustibili fossili e l'emissione di sostanze inquinanti. Grazie ai continui progressi tecnologici il loro impiego è in costante crescita (**Fig.1**).

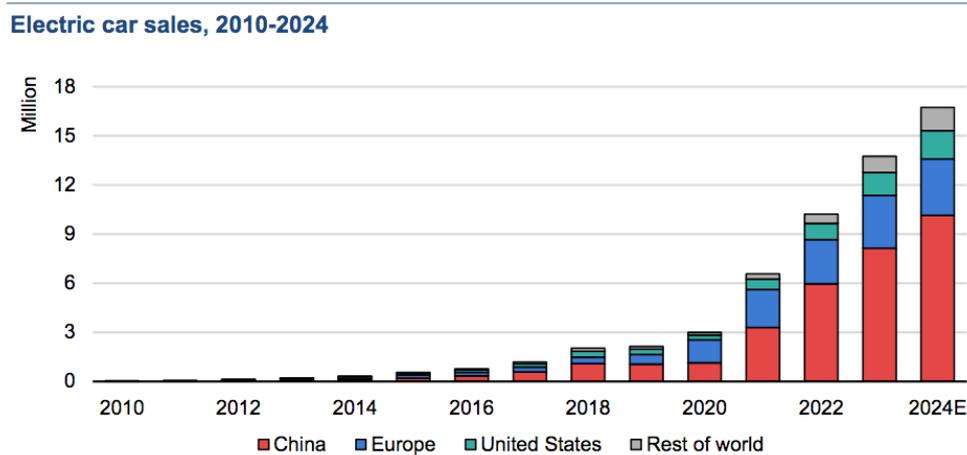


Figura 1. Auto elettriche vendute nel mondo dal 2010 al 2024.^[1]

Oltre al ridotto impatto ambientale, le LIB offrono numerosi vantaggi. Dispongono di un'elevata densità energetica che permette di immagazzinare grandi quantità di energia, garantendo una maggiore autonomia. L'alta efficienza energetica e la bassa autoscarica consentono di minimizzare le perdite di energia durante i cicli di carica e scarica. Inoltre, le LIB richiedono poca manutenzione e sono in grado di erogare elevate potenze, rendendole adatte a un'ampia varietà di dispositivi.

1.1 Batterie al litio a elettrolita liquido

Le LIB tradizionali sono costituite da catodo, anodo, separatore ed elettrolita liquido (**Fig.2**). Il catodo è composto da ossidi di metalli litiati, come l'ossido di litio cobalto (LiCoO_2), un materiale che presenta una buona conducibilità e stabilità nei cicli di carica e scarica. Queste

proprietà derivano dalla sua struttura cristallina, che consente l'intercalazione e la deintercalazione degli ioni litio (Li^+) senza portare a deformazioni o variazioni di volume significative.

L'anodo è costituito tipicamente da grafite. Viene molto impiegata perché è in grado di resistere a un gran numero di cicli e ha un basso costo^[2]. Inoltre, la sua struttura a strati permette di ospitare e rilasciare facilmente ioni Li^+ .

Entrambi gli elettrodi presentano una struttura porosa e sono in contatto con un collettore di corrente^[3], un sottile strato conduttivo. Serve a facilitare l'accumulo e il movimento degli elettroni tra l'elettrodo e il circuito esterno.

Tra i due elettrodi è posizionato il separatore, una membrana microporosa che impedisce il contatto tra gli elettrodi stessi. Permette quindi di evitare cortocircuiti interni e assicura il passaggio degli ioni Li^+ tra anodo e catodo.

L'ultimo componente è l'elettrolita liquido (LE), costituito da una soluzione di un sale di Li, come esafluorofosfato di litio (LiPF_6) o litio bis(trifluorometan)sulfonilimmide (LiTFSI), disciolti in solventi organici, come il carbonato di etilene (EC), etilmetil carbonato (EMC) o il dietil carbonato (DEC). Gli LE permettono un buon contatto tra l'elettrolita e gli elettrodi, facilitando il movimento degli ioni.

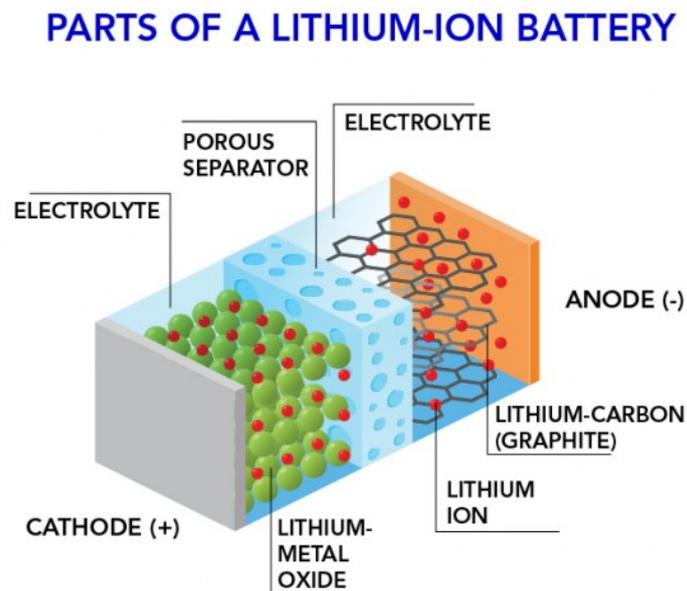


Figura 2. Componenti di una batteria a ioni litio. ^[4]

La produzione di corrente avviene tramite reazioni redox divise in due fasi principali, la carica e la scarica (**Fig.3**).

Durante la carica, gli ioni di Li^+ vengono estratti dal catodo e rilasciati nell'elettrolita. Questo comporta la liberazione di un elettrone e l'ossidazione del cobalto, che dallo stato di ossidazione (III) passa a (IV)^[5]. Gli ioni Li^+ che sono stati espulsi migrano verso l'anodo, intercalandosi nella struttura della grafite (**Fig.4**). Contemporaneamente, l'elettrone proveniente dal catodo, muovendosi attraverso il circuito esterno, si inserisce nella grafite portando alla formazione del composto litio-carbonio Li_xC_6 . In questo stadio, la batteria immagazzina energia elettrica.

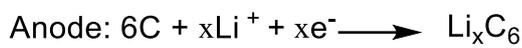


Figura 3. Reazioni che avvengono durante il ciclo di carica della batteria.

Durante la scarica avviene il processo redox inverso. Gli ioni Li^+ si deintercalano dalla grafite, migrando al catodo attraverso l'elettrolita. Allo stesso tempo, gli elettroni che erano stati immagazzinati all'anodo nello stadio precedente fluiscono al catodo tramite il circuito esterno. Dalla loro combinazione con gli ioni Li^+ viene ripristinato LiCoO_2 , completando il ciclo elettrochimico. In questa fase il dispositivo collegato viene alimentato.

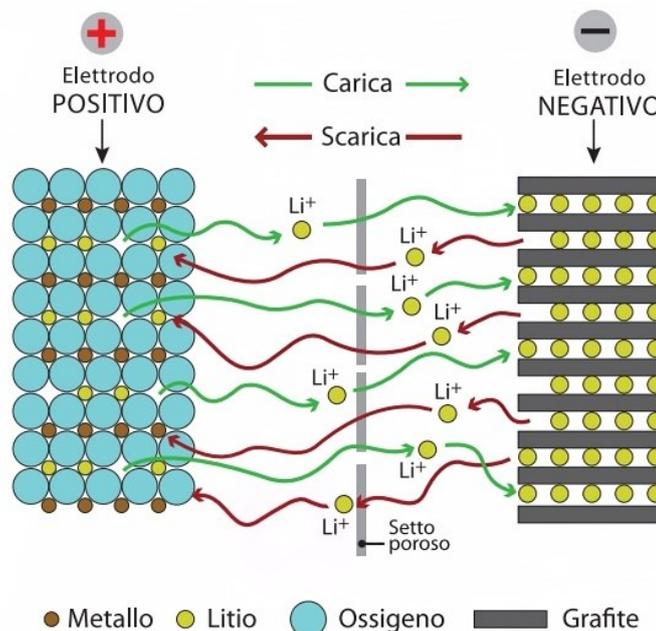


Figura 4. Movimento degli ioni Li^+ durante il ciclo di carica e scarica in una batteria a ioni litio.^[6]

1.2 Problemi delle batterie al litio a elettrolita liquido

Nonostante i numerosi vantaggi, le LIB presentano diversi problemi, causati principalmente all'uso degli LE. Infatti, i solventi che li compongono hanno bassi punti di ebollizione e di accensione. Di conseguenza possono infiammarsi facilmente anche a basse temperature, comportando il rischio di esplosioni. Un altro problema è dato dalla formazione di dendriti di Li, strutture metalliche che crescono dall'anodo al catodo durante i cicli di carica e scarica. La loro formazione è favorita in condizioni di alta densità di corrente, sovraccarica e dalla presenza di superfici irregolari^[7]. Rappresentano un grave rischio per la sicurezza della batteria, in quanto possono perforare il separatore portando alla fuoriuscita dell'elettrolita dalla batteria e causare cortocircuiti, rigonfiamenti e surriscaldamenti. Un altro svantaggio delle LIB è che durante i primi cicli di carica e scarica, si può sviluppare uno strato sottile sulla superficie dell'anodo, noto come interfase elettrolita solido (SEI). Questo strato si forma tramite la reazione degli ioni Li^+ con i solventi organici e genera composti che possono impedire reazioni indesiderate tra l'anodo e l'elettrolita evitandone la degradazione^[8]. Tuttavia, la sua formazione può anche indurre un consumo del Li e dell'elettrolita, riducendo la conducibilità della batteria.

1.3 Elettroliti polimerici solidi in sostituzione a quelli liquidi

I problemi elencati in precedenza possono essere superati impiegando elettroliti polimerici allo stato solido (SPE). A differenza delle LIB tradizionali, le batterie completamente allo stato solido (ASBB) sostituiscono il separatore e gli LE con un elettrolita solido, mantenendo inalterati gli altri componenti (**Fig.5**).

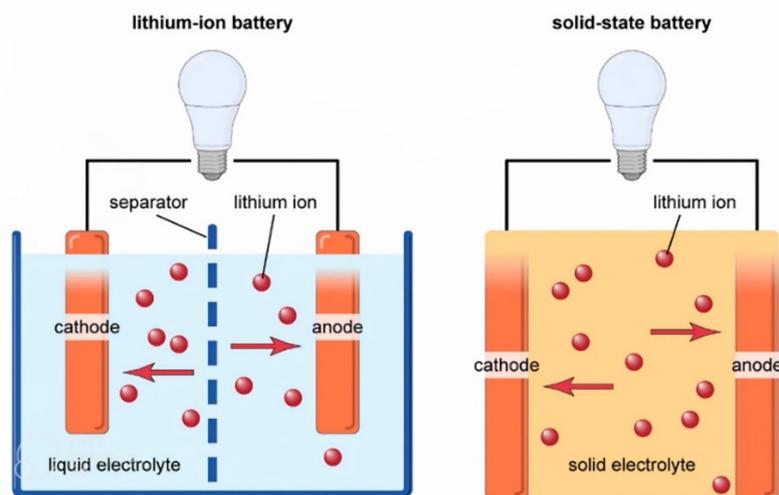


Figura 5. Confronto tra una batteria a elettrolita liquido e una a elettrolita solido. ^[9]

Il processo con cui viene generata la corrente è analogo alle batterie a LE, riportato in **Fig.3** nel **Paragrafo 1.1**.

L'assenza di solventi organici elimina il rischio di incendi ed esplosioni, migliorando la sicurezza della batteria. Gli SPE presentano inoltre una maggiore stabilità termica e chimica che permette di operare in un intervallo di temperatura più ampio. Sono facili da modificare e manipolare, rendendoli versatili alle esigenze. Un altro vantaggio è la loro flessibilità e conformità meccanica con gli elettrodi, che riduce la crescita di dendriti e le variazioni di volume^[10] della batteria, portando ad una maggiore densità energetica.

La formazione degli SPE avviene incorporando sali di Li in un substrato polimerico, che permette il movimento degli ioni Li^{+} ^[11]. Il meccanismo di trasporto ionico si basa su una combinazione di salti (*hopping*) degli ioni e movimento segmentale delle catene polimeriche^[12]. In questo processo, gli ioni di Li^{+} si coordinano e si dissociano con i gruppi polari presenti nella matrice polimerica, i quali possiedono coppie di elettroni non condivisi, come nel caso di atomi di ossigeno o azoto^[13], che facilitano la dissociazione dei sali. L'interazione tra gli ioni Li^{+} e i gruppi della matrice polimerica è fondamentale perché stabilizza gli ioni dissociati, facilitando la loro migrazione attraverso il polimero (**Fig.6**). Il loro movimento avviene verso siti liberi presenti lungo la stessa catena polimerica, salto ionico intracatena, oppure tra catene diverse grazie alla loro oscillazione, salto ionico intercatena^[14](**Fig.7**). Gli anioni derivanti dal sale, essendo più grandi e meno mobili, tendono a rimanere fissi nel polimero, contribuendo alla stabilità dell'elettrolita.

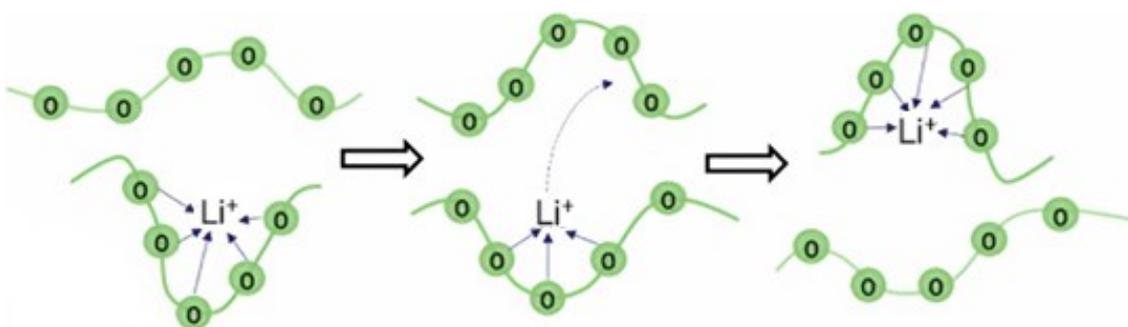


Figura 6. Coordinazione e trasferimento dello ione metallico all'interno della matrice polimerica.

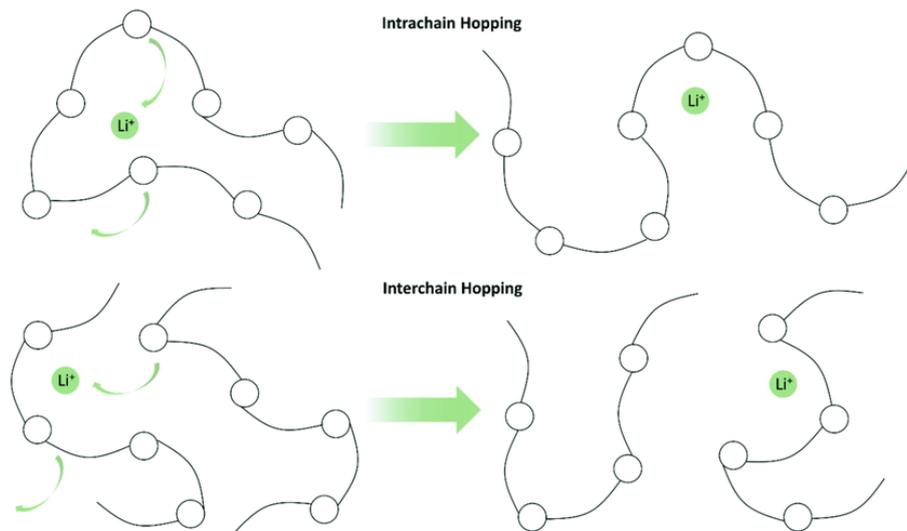


Figura 7. Salto ionico intracatena e intercatena. ^[15]

Ciononostante, uno dei principali limiti degli SPE è dato dalla conducibilità ionica, che è bassa soprattutto a temperatura ambiente. Tale problema è causato dalla maggiore difficoltà degli ioni a diffondere attraverso una matrice solida e non liquida. Infatti, mentre nelle batterie tradizionali la conducibilità raggiunge valori intorno a 10^{-3} - 10^{-2} S·cm⁻¹, negli SPE è di circa 10^{-6} - 10^{-5} S·cm⁻¹. La riduzione della conducibilità è generalmente accompagnata anche da basso numero di trasporto di Li⁺ (t_{Li^+}), a causa del contributo sostanziale degli anioni che derivano dal sale di Li. Non essendo infatti responsabili del processo di accumulo e rilascio di energia, riducono l'efficienza della batteria. Un altro limite degli SPE è dato dalla rigidità, in quanto limita la superficie di contatto con l'elettrodo, ostacolando ulteriormente il passaggio degli ioni.

Per migliorare la conducibilità, una soluzione è data dallo sviluppo di polimeri che possiedono una bassa temperatura di transizione vetrosa (T_g). Questo permette alle catene di oscillare più rapidamente, migliorando così il movimento del Li⁺ all'interno del polimero. Inoltre, a temperature più elevate, le forze delle interazioni che avvengono tra gli ioni e i gruppi della catena si indeboliscono, facilitando la rottura dei legami e lo spostamento del Li⁺ al sito successivo. Altri fattori che influenzano la conducibilità sono la concentrazione del sale e la capacità della matrice polimerica di solvatarlo. Infatti, concentrazioni elevate del sale di Li consentono agli ioni di percorrere distanze minori tra i siti della catena, migliorando il trasferimento. Tuttavia, una concentrazione troppo elevata può causare l'aggregazione

degli ioni, aumentando la rigidità del polimero con conseguente diminuzione delle prestazioni.

Gli SPE non sono l'unica alternativa ai LE. Sono state infatti studiate altre tipologie di elettroliti allo stato solido (SSE), come gli elettroliti polimerici gel (GPE), gli elettroliti solidi inorganici (ISE) e gli elettroliti polimerici compositi (CPE).

I GPE sono un ibrido tra LE ed elettrolita allo stato solido. Sono costituiti da una matrice polimerica in cui viene incorporato il solvente portando alla formazione di un gel. In questo modo viene ridotto il rischio di perdite del LE, aumentando la sicurezza.

A differenza degli SPE, il trasporto degli ioni Li^+ non dipende principalmente dal movimento segmentale delle catene polimeriche^[16], ma dalla fase gelificata che ne facilita il passaggio. Inoltre, i GPE a differenza degli SPE presentano un migliore contatto all'interfaccia con gli elettrodi, maggiore stabilità ciclica e ridotta decomposizione dell'elettrolita. Questo consente di avere un'elevata conducibilità, intorno ai $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

I GPE, nonostante il liquido sia immobilizzato nel substrato polimerico e la crescita dei dendriti possa venire inibita, presentano ancora problemi di sicurezza dovuti all'infiammabilità dei solventi usati. Sempre a causa dell'uso di componenti liquidi mostrano anche una stabilità meccanica inferiore. Un altro problema è dato dalla conducibilità dell'elettrolita, la quale sebbene sia maggiore ad altre tipologie di SSE, non raggiunge ancora i livelli richiesti per le applicazioni di accumulo ad alta densità di energia^[17].

Gli ISE sono una classe di elettroliti completamente solidi, composti da materiali inorganici che presentano una struttura cristallina rigida e ordinata priva di matrice polimerica.

I difetti presenti all'interno della struttura degli ISE creano degli spazi vuoti che permettono il passaggio degli ioni Li^+ , i quali si muovono attraverso il meccanismo di *hopping* senza richiedere un riarrangiamento strutturale. Questo consente agli ISE di avere una conducibilità più alta rispetto agli SPE. Inoltre, offrono un'elevata resistenza meccanica, che permette di evitare cortocircuiti causati dalla penetrazione dei dendriti. L'ampia finestra di stabilità elettrochimica che possiedono rende possibile l'utilizzo di materiali catodici ad alta tensione^[18], aumentando la densità energetica della batteria.

Tuttavia, la fragilità e la rigidità dei materiali inorganici limitano l'utilizzo degli ISE. Un altro problema è l'instabilità all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita. L'assenza di componenti liquidi porta ad un debole contatto tra le superfici, causando la riduzione delle prestazioni cicliche della batteria e accelerando la sua degradazione.

Per superare i problemi all'interfaccia degli ISE e la bassa conducibilità degli SPE, sono stati introdotti i CPE. Questa tipologia di elettroliti combina i vantaggi degli SPE e ISE. I CPE sono infatti ottenuti dall'aggiunta di particelle inorganiche all'interno di una matrice polimerica. La loro incorporazione migliora la resistenza meccanica e la compatibilità con l'interfaccia, permettendo di inibire la crescita di dendriti di Li. Inoltre, la combinazione di materiali inorganici con un'elevata resistenza e di elettroliti solidi polimerici poco pesanti permette di ottenere elettroliti sottili, flessibili e leggeri.

La conducibilità dei CPE è influenzata dalla matrice polimerica, la quale offre flessibilità e minimizza la resistenza all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita^[19], e dall'uso di riempitivi inorganici, che migliorano la conducibilità grazie a tre fattori. Il primo è la riduzione della T_g della matrice polimerica, che porta ad un aumento della regione amorfa, facilitando il movimento dei segmenti polimerici. Il secondo fattore è il miglioramento della dissociazione dei sali di Li, dovuto all'interazione acido-base di Lewis. In particolare, la superficie del riempitivo ceramico si comporta da acido di Lewis attirando gli anioni, aumentando la mobilità del Li^+ nel polimero. Infine, l'incorporazione di particelle inorganiche favorisce il meccanismo di trasporto ionico tramite *hopping*, che, insieme al movimento segmentale, offre un maggior numero di percorsi per gli ioni incrementando la conducibilità.

Nonostante questi vantaggi, i CPE presentano alcune limitazioni. I costi di produzione sono ancora elevati, la finestra di tensione è stretta e sono difficili da abbinare ai materiali catodici ad alta tensione, riducendo così la densità energetica^[20]. Questo problema risiede nella matrice polimerica, dove gli anioni e altre impurità residue tendono a decomporsi se sottoposti a tensioni elevate.

1.4 Principali tipologie di elettroliti polimerici solidi

Il poli(ossido di etilene) (PEO) è stato uno dei primi polimeri ad essere impiegati negli SPE, ottenuto mediante polimerizzazione ad apertura d'anello del monomero ossido di etilene

(Fig.8). Il polimero è costituito da una sequenza ripetitiva comprendente un gruppo etilene ossido (EO).

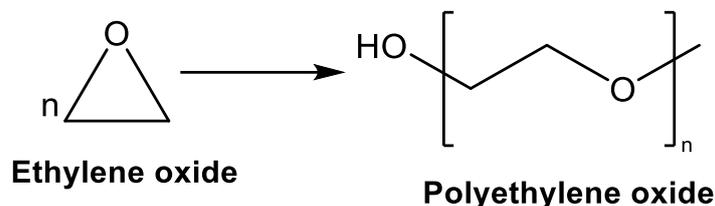


Figura 8. Reazione generica di sintesi del PEO.

La matrice polimerica presenta una buona stabilità elettrochimica. La sua struttura facilita la solubilità dei sali di Li, portando alla formazione di complessi stabili tra il metallo e il polimero. Inoltre, la flessibilità delle catene contribuisce a migliorare la conducibilità degli ioni Li^+ .

Il trasporto degli ioni nel PEO cambia a seconda se lo ione Li^+ si trova nella fase amorfa o cristallina del polimero. Nella fase amorfa, il PEO ha una struttura disordinata e le catene sono più mobili. Questo consente agli atomi di ossigeno dei gruppi EO di interagire facilmente col Li^+ coordinandosi e dissociandosi rapidamente^[21], migliorando il movimento all'interno degli spazi della catena (Fig.9).

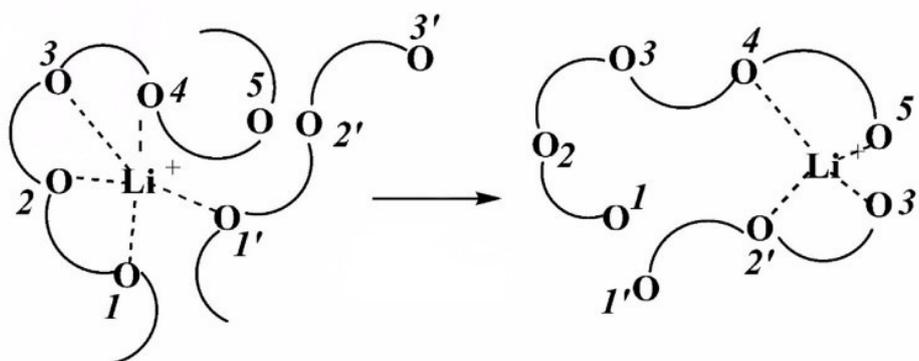


Figura 9. Trasporto del Li^+ nell'elettrolita polimerico PEO. ^[22]

Nella fase cristallina, il PEO possiede invece una struttura ordinata in cui le catene sono ripiegate a formare tunnel cilindrici. Gli ioni Li^+ possono trasferirsi lungo le gallerie attraverso i siti di coordinazione adiacenti, permettendo di passare da un sito all'altro senza il movimento delle catene polimeriche. Questo consente di avere comunque un trasferimento, nonostante la fase cristallina sia meno flessibile di quella amorfa.

Tuttavia, la presenza di catene EO lunghe e ordinate provoca una bassa conducibilità a temperatura ambiente, intorno a 10^{-7} - 10^{-5} S·cm⁻¹, e un κ_{Li+} ridotto, tra 0.2 e 0.3. Per ottenere valori più elevati è necessario superare la temperatura di fusione del PEO, che è oltre i 60 °C. A queste temperature, però, la resistenza meccanica del materiale diminuisce, limitando così le sue applicazioni pratiche. Inoltre, il PEO ha una bassa costante dielettrica, che riduce l'efficacia di mantenere separati gli ioni dissociati. Di conseguenza, viene limitata la quantità di ioni liberi, diminuendo la conducibilità. Un ulteriore limite è dato dai gruppi terminali idrossilici (-OH) delle catene. A causa della loro alta reattività, tendono a partecipare a reazioni indesiderate quando sono esposti a tensioni elettriche elevate. Questo riduce la finestra di stabilità elettrochimica del PEO, impedendone l'uso con materiali catodici ad alta tensione.

A causa di queste limitazioni, la ricerca si è orientata verso l'individuazione di nuovi polimeri. Uno di questi è il polivinilidene fluoruro (PVDF), sintetizzato mediante polimerizzazione a catena radicalica, che porta alla propagazione del monomero fluoruro di vinilidene (VDF) (**Fig.10**). Il polimero è caratterizzato da una sequenza ripetitiva comprendente un gruppo -CF₂.

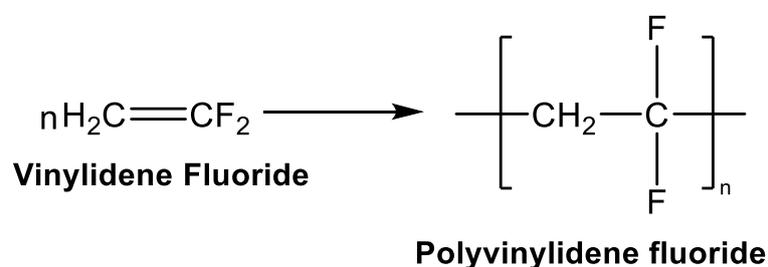


Figura 10. Reazione generica di sintesi del PVDF.

Gli SPE a base di PVDF, diversamente dal PEO, possiedono un'ampia finestra elettrochimica e un'eccellente stabilità termica fino a 150 °C^[23]. Inoltre, il gruppo funzionale CF₂ è fortemente elettron-attrattore, conferendo un'elevata costante dielettrica. Questo favorisce la dissociazione dei sali di Li, attenuando l'interazione tra le coppie di ioni^[24]. Nel PVDF il sale maggiormente usato è il LiFSI, che a differenza del LiTFSI dissocia più facilmente grazie alle dimensioni minori dell'anione FSI⁻, ma presenta una bassa stabilità e compatibilità con altri polimeri. L'aggiunta del N,N-dimetilformamide (DMF) permette

inoltre di migliorare ulteriormente l'interazione tra il polimero e gli ioni di Li^+ , grazie al complesso $[\text{DMF} - \text{Li}^+]$ che facilita il trasporto degli ioni, aumentando la conducibilità (**Fig. 11**).

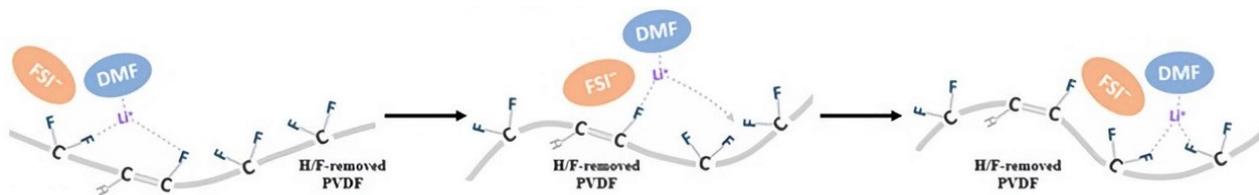


Figura 11 . Interazioni e trasporto del Li^+ all'interno dell'elettrolita PVDF-DMF-LiFSI.

Il PVDF presenta comunque delle problematiche. A temperatura ambiente, la cristallinità del polimero è elevata, causando una diminuzione della flessibilità delle catene e della conducibilità, che non soddisfa ancora i requisiti commerciali. Anche la resistenza meccanica del polimero è ancora limitata, rendendo difficile inibire in maniera efficace la formazione di dendriti di $\text{Li}^{[25]}$. Un ulteriore problema deriva dalla formazione di composti come il LiF e $-\text{HC}=\text{CHF}$, a causa delle interazioni tra l'atomo di fluoro del polimero e gli ioni di Li^+ presenti all'interno della grafite, che porta ad una riduzione delle prestazioni della batteria^[26]. Rappresentano inoltre un rischio per la sicurezza, poiché le reazioni con le quali questi sottoprodotti vengono a formarsi sono esotermiche e il calore che viene generato può causare il surriscaldamento della batteria provocando incendi.

Un ulteriore polimero che ha attirato molta attenzione è il poliacrilonitrile (PAN), ottenuto mediante polimerizzazione a catena radicalica che porta alla propagazione del monomero acrilonitrile (AC) (**Fig. 12**). Il polimero è costituito da una sequenza ripetitiva comprendente un gruppo $\text{C}\equiv\text{N}$.

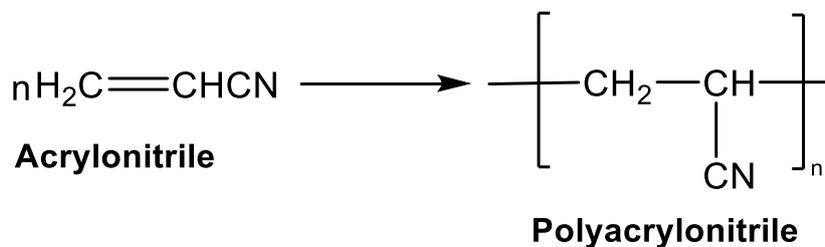


Figura 12. Reazione generica di sintesi del PAN.

Questo gruppo funzionale possiede un'elevata elettronegatività che causa una diminuzione di energia dell'orbitale molecolare HOMO quando interagisce con gli elettroni della molecola. La differenza di elettronegatività tra gli atomi genera una distribuzione asimmetrica della carica che stabilisce forti interazioni dipolo tra le catene polimeriche e un'elevata costante dielettrica. Inoltre, l'alto punto di fusione del PAN, di circa 290 °C, migliora la resistenza meccanica e la stabilità termica. Un altro vantaggio è dato dall'ampia finestra elettrochimica. Questa deriva dalla bassa energia dell'orbitale LUMO^[27] e permette di accoppiare PAN con catodi ad alta tensione.

Il PAN, rispetto al PVDF e al PEO, presenta una conducibilità più elevata, intorno ai 10^{-3} S·cm⁻¹, dovuta alla ridotta cristallinità e dalla presenza del gruppo CN, che crea forti interazioni con gli ioni Li⁺ tramite il doppietto non condiviso migliorando la dissociazione del sale.

Ciononostante, la ridotta flessibilità delle catene polimeriche e l'elevata T_g , 125 °C, diminuiscono il movimento ionico a basse temperature. Un altro problema è dato dall'instabilità del PAN quando viene utilizzato con anodi di Li metallico. Inoltre, la forte reattività dei gruppi CN con gli ioni, induce la deposizione del Li e la crescita di strutture porose che portano alla formazione del SEI, costituito principalmente da nitruro di litio (Li₃N). Questo processo compromette significativamente l'interfaccia tra elettrolita e anodo, limitando le prestazioni della batteria.

1.5 I Policarbonati

Tra le diverse alternative al PEO, i policarbonati (PC) sono quelli che suscitano maggiore interesse. Questa classe di polimeri presenta una sequenza ripetitiva costituita da gruppi carbonato (**Fig.13**).

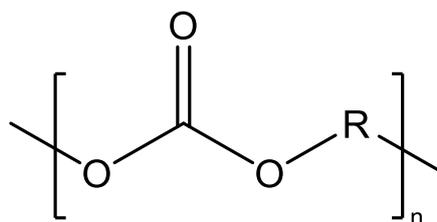


Figura 13. Sequenza ripetitiva di un generico PC.

Nel gruppo carbonato, sia l'ossigeno del gruppo carbonilico che di quello alcossidico fungono da donatori di elettroni, facilitando la coordinazione del Li^+ . Inoltre, la coordinazione del gruppo carbonilico con il catione è più debole rispetto al gruppo alcossidico, grazie alla minore polarizzazione del legame. Questo consente di ridurre le interazioni ioniche all'interno della matrice polimerica e di migliorare la mobilità del Li^+ (**Fig.14**).

Un altro contributo al miglioramento della conducibilità è dato dall'elevata costante dielettrica che il gruppo carbonato possiede, che facilita ulteriormente la dissociazione dei sali di Li.

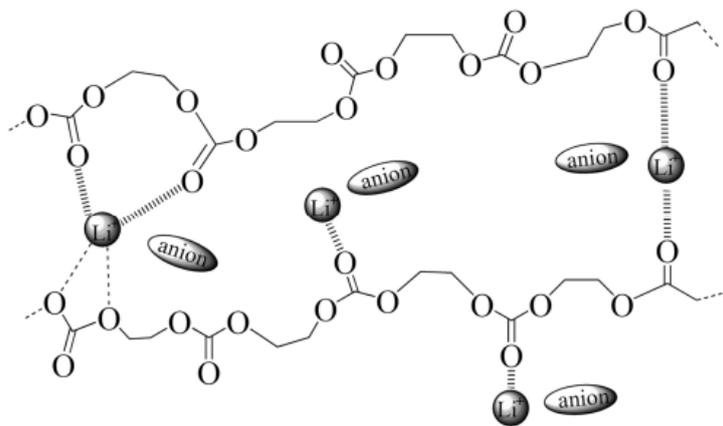


Figura 14. Interazioni del Li^+ con i gruppi carbonato della matrice polimerica. [28]

Questi fattori consentono ai PC di raggiungere un'ampia finestra di stabilità elettrochimica, conducibilità ioniche attorno a 10^{-4} - 10^{-5} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, e t_{Li^+} compresi tra 0.5-0.6, nonostante abbiano una T_g più alta del PEO[29]. Questo è possibile dalle proprietà uniche che i PC possiedono quando è introdotta un'alta concentrazione dei sali di Li, in una configurazione denominata polimero in sale. Infatti, l'aumento del contenuto salino riduce la T_g a causa dell'effetto plastificante del sale, il quale è dovuto a due fenomeni. Da una parte la diminuzione dell'interazione tra le molecole del polimero migliora la flessibilità delle catene. Dall'altra, l'indebolimento delle interazioni intramolecolari all'interno della matrice polimerica comporta una diminuzione del momento di dipolo. I due contributi consentono in questo modo di migliorare la conducibilità dei PC, arrivando a valori più alti a confronto degli altri polimeri usati negli SPE.

L'effetto sulla conducibilità da parte del sale è dovuto a due diversi meccanismi di trasporto ionico che si possono verificare. A basse concentrazioni saline, la mobilità degli ioni dipende dalla T_g del polimero, ovvero è legata alla flessibilità e al movimento delle catene polimeriche. Ad alte concentrazioni di sale, il trasporto del Li^+ è invece influenzato

dall'accoppiamento ione-ione e dalla formazione di aggregati. La dipendenza non è più data dalla flessibilità delle catene, ma dalla formazione di percorsi conduttivi attraverso i quali gli ioni possono muoversi. Tale meccanismo può essere accompagnato dal salto ionico, che consente al PC di raggiungere elevate conducibilità.

2. Scopo della tesi

Negli ultimi anni, al fine di risolvere i problemi legati all'impiego degli LE nelle batterie, sono emerse numerose alternative. Tra queste, gli SPE a base di PC risultano estremamente promettenti, grazie ai numerosi vantaggi che offrono.

Nel presente lavoro di tesi, vengono esaminati tre varianti di PC, ottenuti mediante policondensazione e copolimerizzazione. Verranno valutate le loro proprietà, in particolare la conducibilità ionica e i fattori che la influenzano, con l'obiettivo di identificare i parametri che permettono di ottimizzarne le prestazioni.

3. Metodi di sintesi dei policarbonati

I PC possono essere sintetizzati mediante tre tecniche di polimerizzazione. La policondensazione è una tecnica semplice che prevede la reazione tra dioli e carbonati organici. Porta alla formazione di legami esterei, ottenendo in questo modo il PC. La copolimerizzazione tra un epossido e l'anidride carbonica (CO₂) è un altro metodo di sintesi di PC, in cui dall'apertura dell'anello epossidico si forma un copolimero che contiene gruppi carbonato. L'ultima tipologia di sintesi di PC è tramite la polimerizzazione ad apertura d'anello (ROP). In questo metodo, i monomeri sono carbonati ciclici che si aprono e polimerizzano formando catene lineari contenenti gruppi carbonato. Tuttavia, le difficoltà nell'ottenere carbonati ciclici con elevata purezza e l'elevato costo dei monomeri di carbonato ciclico a causa delle loro basse rese sintetiche, limitano l'impiego di questa tecnica.

3.1 Policarbonati alifatici

I policarbonati con gruppi aromatici nella catena principale presentano tipicamente un'elevata T_g e segmenti rigidi che limitano la conducibilità^[30]. Per tale motivo vengono

preferiti i PC con catene alifatiche. La struttura meno cristallina e la catena più flessibile che possiedono consentono di migliorare la mobilità ionica all'interno del polimero^[31].

Uno studio condotto da Meabe et al. riporta la sintesi di una serie di policarbonati alifatici mediante la reazione di policondensazione tra il dimetilcarbonato (DMC) e un diolo, catalizzata da 4-dimetilamminopiridina (DMAP)^[32]. Il processo avviene in due fasi distinte. Il primo stadio prevede una reazione di condensazione tra i gruppi terminali ossidrilici del diolo con i carbonati del DMC. Porta ad ottenere metanolo come sottoprodotto^[33](**Fig.15**), ottenendo come prodotto oligomeri a bassa massa molare (M_n).

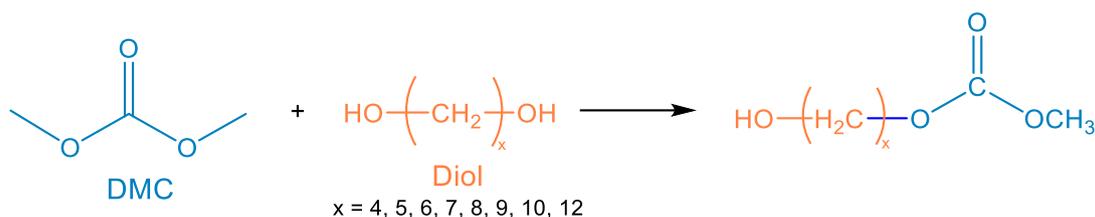


Figura 15. Reazione di condensazione del DMC con un diolo.

Nella seconda fase, la reazione prosegue con la crescita della catena attraverso una reazione di transesterificazione (**Fig.16**). Può avvenire tra i gruppi ossidrilici e i gruppi metossi terminali degli oligomeri, oppure tra due gruppi terminali di metil carbonato. Per ottenere come unico prodotto polimeri contenenti gruppi metossi terminali, si è lavorato in eccesso di DMC.

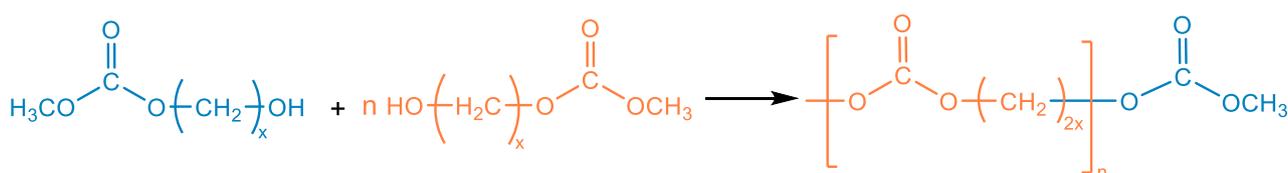


Figura 16. Reazione di transesterificazione tra i due gruppi terminali di metil carbonato.

Con questo processo, sono stati sviluppati otto diversi PC alifatici, variando il numero di unità di metilene tra le unità di carbonato, da 4 a 12 (da P4C a P12C).

Per confermare la formazione del prodotto sono stati eseguiti spettri ¹H NMR e ¹³C NMR (**Fig.17**). Ad esempio, nel P6C i segnali dello spettro ¹H NMR a 4.13 (b, b'), 1.69 (c, c') e 1.42 ppm (d, d') corrispondono ai protoni metilenici presenti all'interno della struttura del polimero. Il picco a 3.78 (e, e') ppm è attribuito invece ai gruppi metossi terminali.

Un'ulteriore verifica è data dal segnale a 155.5 ppm (a, a') dello spettro ^{13}C NMR, associato al carbonio del gruppo carbonilico. Gli altri segnali sono invece attribuiti ai carboni metilici interni alla struttura del polimero.

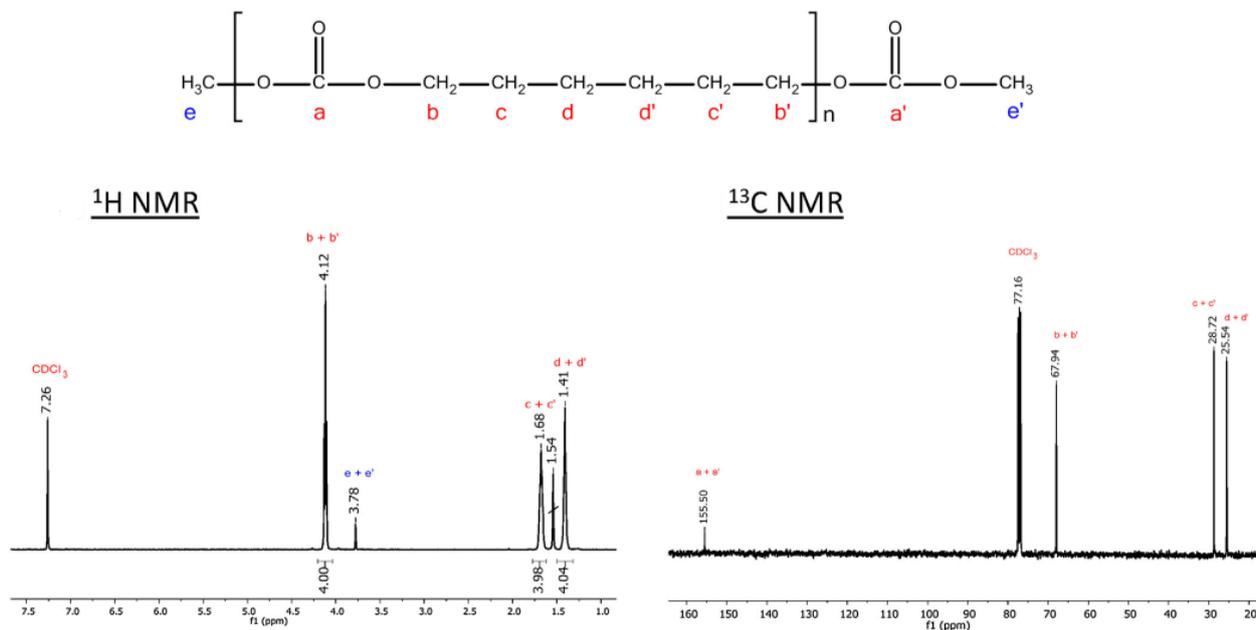


Figura 17. Spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR del P6C.

I PC alifatici ottenuti sono risultati polimeri semicristallini, con una temperatura di fusione (T_m) compresa tra 45 e 63 °C. La T_g varia invece tra -36 e -50 °C. Inoltre, è stata riscontrata una correlazione col numero delle unità di metilene presenti nel diolo di partenza. Al loro aumentare, la T_g è infatti diminuita fino al P8C per poi risalire.

Dopo aver caratterizzato le proprietà strutturali, per valutare l'uso come matrice per elettroliti polimerici, i PC sono stati mescolati con il 30% in peso (wt%) di LiTFSI. La conducibilità ionica è stata misurata in un intervallo compreso tra 20 e 100 °C. Come atteso, l'aumento della temperatura ha portato ad un incremento della conducibilità. Dai risultati è emerso anche un miglioramento della conducibilità al diminuire del M_n e all'aumentare delle unità di metilene nel polimero, ovvero al ridurre della T_g . La conducibilità più alta è stata ottenuta per il P12C, pari a $5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 100 °C. Questi fattori hanno contribuito al miglioramento della mobilità ionica in quanto l'aumento delle unità di metilene conferisce una maggiore flessibilità alla catena, mentre la diminuzione del M_n diminuisce l'*entanglement* tra le catene polimeriche.

Una valutazione più dettagliata dei polimeri come elettroliti è stata effettuata variando le percentuali di LiTFSI dal 20 all'80 wt%. Sono stati presi in esame il P5C, P7C e P12C. Dall'analisi è stato riscontrato che l'aggiunta del sale ha provocato due diversi effetti. Nel caso del P5C e P7C, i valori massimi di conducibilità sono stati raggiunti per SPE contenenti il 20 e 30 wt% di LiTFSI, con valori di $2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $6 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Il P12C invece ha mostrato i valori più alti di conducibilità con la massima quantità di sale aggiunta, raggiungendo i $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ con l'80 wt% di LiTFSI a temperatura ambiente. I due diversi comportamenti sono attribuiti al fatto che, nel caso del P5C e P7C, l'aggiunta del sale al di sopra di una certa quantità fa sì che esso agisca da reticolante fisico. Infatti, ad alte concentrazioni il LiTFSI tende a formare forti interazioni col polimero. Questo limita la flessibilità della catena polimerica, portando ad un aumento della T_g e una riduzione della conducibilità. Nel caso del P12C, il maggior numero di unità di metilene nella struttura aumenta la flessibilità al punto da impedire al sale di influire sulla mobilità delle catene del polimero anche quando è presente in elevate concentrazioni, consentendo di raggiungere valori più alti di conducibilità (**Fig.18**).

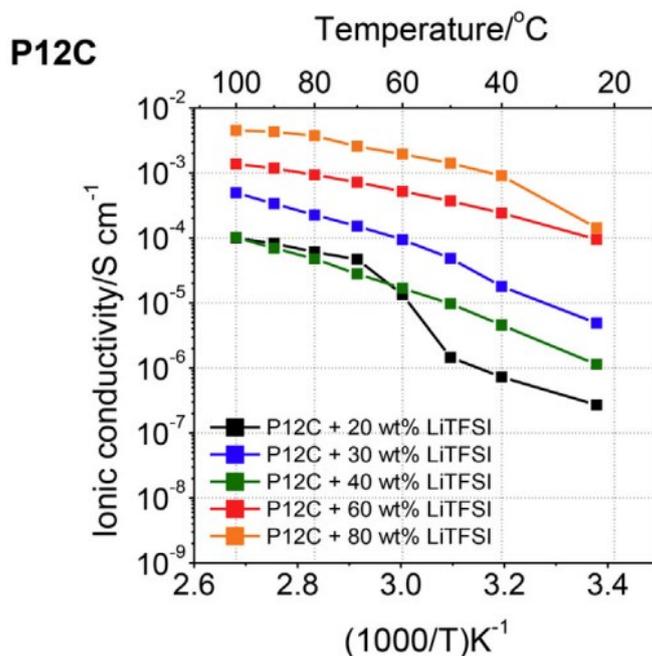


Figura 18. Analisi della conducibilità ionica del P12C mescolato con diverse quantità di LiTFSI.

Per comprendere in che modo le interazioni tra polimero e sale influenzano la conducibilità, è stata condotta una spettroscopia FT-IR (**Fig.19**). Dallo spettro si evince che il Li^+ si coordina con i gruppi carbonilici dei polimeri. L'interazione è confermata dallo spostamento delle bande di assorbimento nella regione del carbonile, che passano da 1740 cm^{-1} a frequenze

più basse, in seguito all'aggiunta del sale. In particolare, a basse concentrazioni di sale possono essere distinte due vibrazioni del gruppo carbonilico, quella associata al carbonile libero e quella del carbonile coordinato con il Li^+ a 1709 cm^{-1} . Con l'aumento delle concentrazioni di sale, la banda corrispondente al gruppo carbonilico coordinato diventa predominante, a causa del maggior numero di gruppi carbonilici coinvolti nella coordinazione con gli ioni. Questo fenomeno è stato particolarmente evidente nel P12C, spiegando così gli alti valori di conducibilità ottenuti.

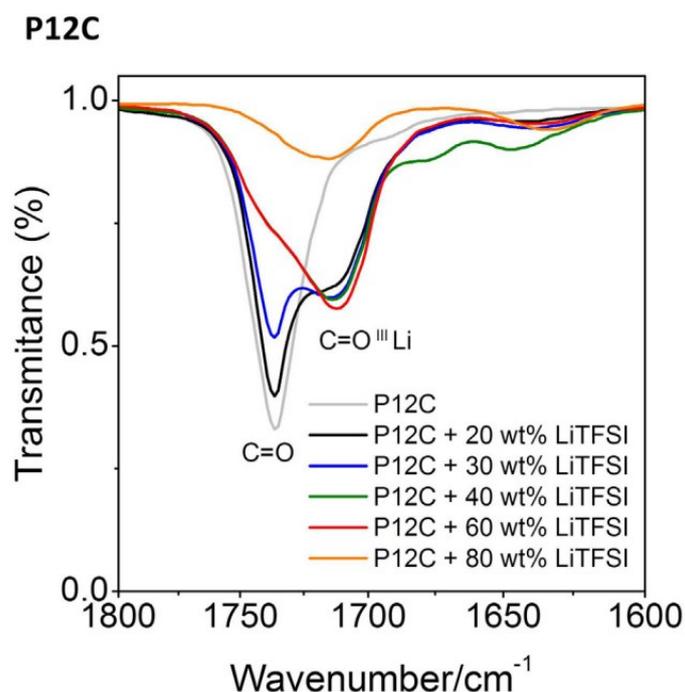


Figura 19. Spettro FT-IR del SPE a base di P12C a diverse concentrazioni di LiTFSI.

In sintesi, lo studio dimostra l'efficacia con cui i PC possono essere prodotti tramite policondensazione. In base alle esigenze richieste nella realizzazione degli SPE, si possono ottenere le proprietà desiderate del polimero variando semplicemente il diolo di partenza.

I risultati ottenuti mostrano come le catene alifatiche apportano miglioramenti alle prestazioni dei PC come elettroliti per SPE. In particolare, i PC con lunghe catene alifatiche offrono un maggiore controllo sulla conducibilità ionica. Infatti, il P12C ha mostrato la più alta conducibilità, pari a $1 \cdot 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ con 80 wt% a temperatura ambiente. Questo comportamento è attribuito all'aumento delle unità di metilene, alla diminuzione della T_g e del M_n , e alla minore influenza del sale sulla rigidità del polimero, che hanno permesso al PC di raggiungere elevati valori di conducibilità, rappresentando un'alternativa valida per migliorare le prestazioni degli SPE.

3.2 PEO-PC

Nonostante gli ottimi valori di conducibilità ottenuti, i PC alifatici presentano proprietà meccaniche ancora limitate per essere impiegati come SPE, a causa dei numerosi domini cristallini generalmente presenti e della ridotta flessibilità della catena alifatica.

Per superare queste limitazioni, un approccio alternativo consiste nella combinazione dei gruppi carbonato dei PC con le unità EO del PEO, che porta ad una nuova classe di polimeri chiamata PEO-PC. Come discusso nel **Paragrafo 1.4**, il principale limite del PEO è dato dall'elevata cristallinità e dalla forte coordinazione tra le unità EO e il Li^+ , che causa una bassa conducibilità. Per superare questi problemi, i PC sono stati integrati nella matrice polimerica del PEO. L'inclusione di gruppi carbonato lungo la catena di PEO contribuisce a ridurre la cristallizzazione, a interrompere le forti interazioni tra gli ioni e il polimero e abbassare la T_g [34]. Di conseguenza, la flessibilità del materiale aumenta, facilitando il trasporto del Li^+ . Inoltre, nei PEO-PC la catena principale contenente unità EO, a differenza delle catene alifatiche dei PC trattati nel paragrafo precedente, può coordinarsi maggiormente con gli ioni, migliorando ulteriormente la conducibilità anche a basse concentrazioni di sale.

Uno studio condotto da Meabe et al. riporta la sintesi di una serie di $\text{PEO}_x\text{-PC}$, in cui il numero di unità EO tra le unità di carbonato varia da 2 a 45 (da $\text{PEO}_2\text{-PC}$ a $\text{PEO}_{45}\text{-PC}$), con l'obiettivo di valutare l'effetto di queste variazioni sulla struttura e sulle proprietà del polimero [35]. I $\text{PEO}_x\text{-PC}$ sono stati ottenuti mediante policondensazione tra il DMC e un PEO-diolo, catalizzata da DMAP (**Fig. 20**). Il processo avviene in due fasi, analoghe a quelle riportate nel **Paragrafo 3.1** in **Fig. 15** e **Fig. 16**.

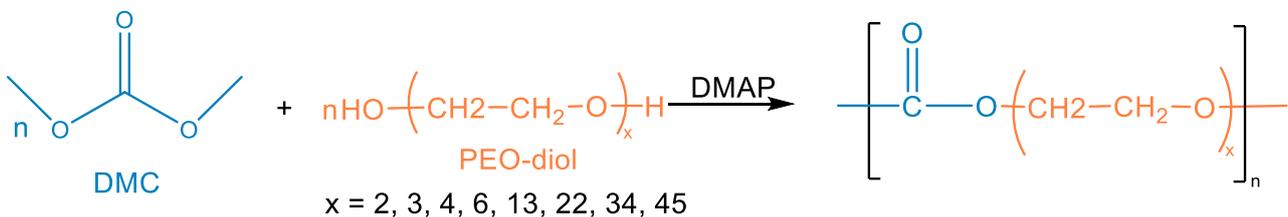


Figura 20. Reazione di policondensazione per la sintesi dei $\text{PEO}_x\text{-PC}$.

La formazione del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia ^1H NMR e FTIR-ATR (**Fig. 21**). Ad esempio, nel $\text{PEO}_2\text{-PC}$ lo spettro ^1H NMR mostra un segnale a 4.25 ppm (a), associato ai protoni adiacenti al gruppo carbonato, mentre il picco a 3.73 ppm (b)

corrisponde ai protoni vicini all'ossigeno etero presente nella catena. I segnali dei gruppi carbonato ed etero confermano così la formazione del polimero. Un'ulteriore verifica è data dal picco a 1740 cm^{-1} nello spettro FTIR-ATR, associato al gruppo carbonato e dalle bande di stiramento C-O-C del gruppo etero presenti nella regione compresa tra 1100 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} . Dal confronto dello spettro del prodotto ottenuto con quello del glicole etilenico, si può osservare che il PEO₂-PC non mostra lo stiramento del legame -OH intorno ai 3300 cm^{-1} , poiché è stato coinvolto nella reazione di transesterificazione che ha portato alla formazione del polimero.

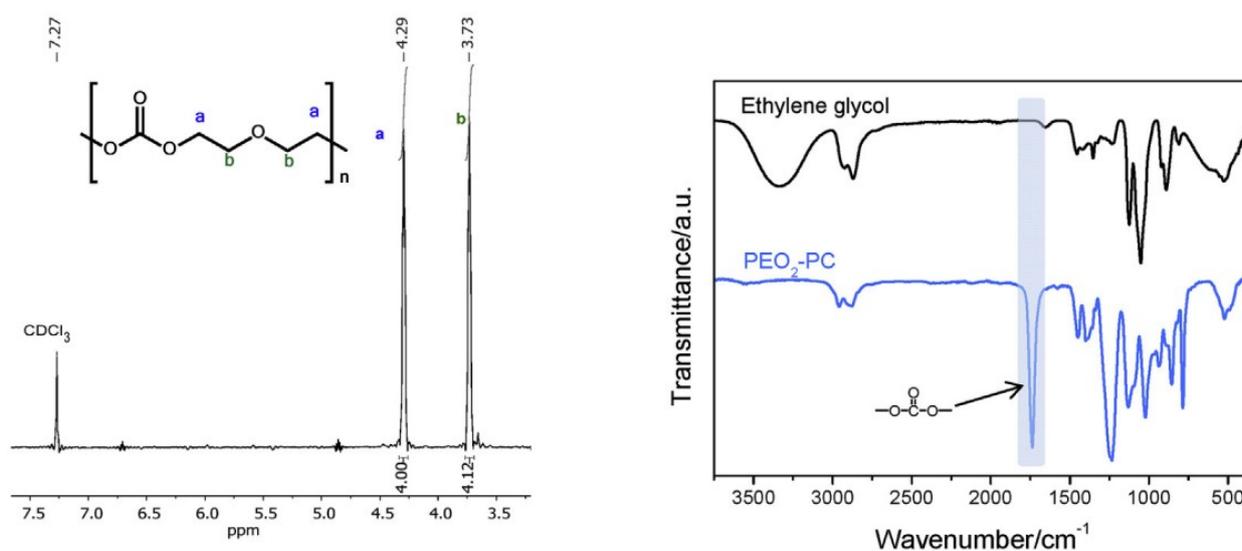


Figura 21. Spettro ^1H NMR e FTIR-ATR del PEO₂-PC.

Dai PEO_x-PC ottenuti è emerso che sono amorfi fino al PEO₆-PC, per poi diventare semicristallini. Questo comportamento è correlato al numero di unità EO presenti nella struttura. Infatti, al loro aumentare la T_g diminuisce. Di conseguenza, il PEO₂-PC presenta la T_g più alta, di $-21\text{ }^\circ\text{C}$, mentre il PEO₄₅-PC la più bassa, pari a $-55\text{ }^\circ\text{C}$. L'incremento delle unità EO porta inoltre ad un aumento della cristallinità e della T_m , con valori compresi tra 29 e $52\text{ }^\circ\text{C}$.

Dopo aver analizzato le proprietà strutturali, per valutare l'effetto sulla conducibilità dato dall'inserimento dei gruppi carbonato, il PEO₃₄-PC è stato confrontato con il PEO₃₄, costituito solo da unità EO. I due polimeri sono stati valutati come matrice per elettroliti polimerici, mescolandoli con il 30 wt% di LiTFSI. Come illustrato in **Fig.22**, l'aggiunta dei gruppi carbonato ha migliorato la conducibilità ionica, in particolare a temperatura ambiente:

il PEO₃₄ ha mostrato un valore di $1 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, mentre il PEO₃₄-PC ha raggiunto i $4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

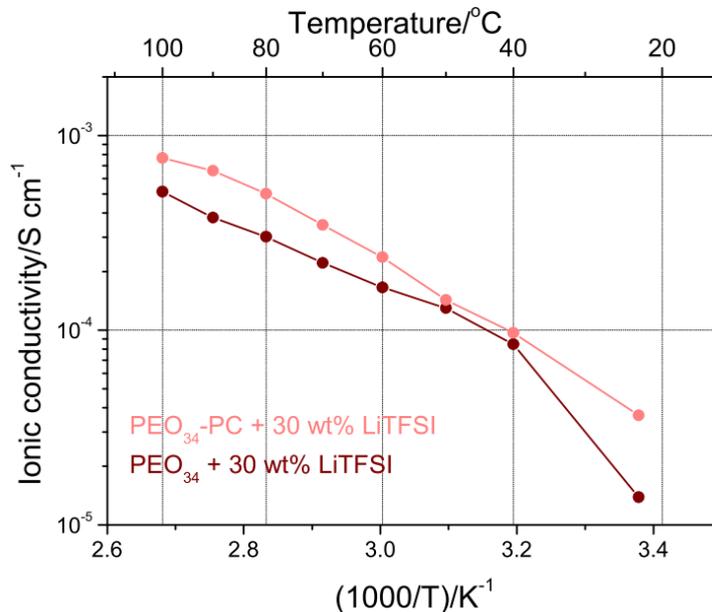


Figura 22. Confronto tra la conducibilità del PEO₃₄ e PEO₃₄-PC mescolati col 30 wt% di LiTFSI.

Confermato il miglioramento delle proprietà dato dall'inserimento dei gruppi carbonato, è stata confrontata la conducibilità ionica dei PEO_x-PC, mescolandoli con il 30 wt% di LiTFSI. L'analisi ha mostrato che i polimeri con la T_g più bassa e, quindi con un maggior numero di unità EO, presentano la conducibilità più elevata. Infatti, il PEO₃₄-PC ha raggiunto il valore più alto, pari a $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25 °C, mentre il PEO₂-PC ha mostrato la conducibilità più bassa. Inoltre, le misure hanno evidenziato un effetto plastificante dovuto all'aggiunta del sale, che ha reso i materiali amorfi. L'unica eccezione è data dal PEO₄₅-PC, il quale è rimasto semicristallino, mostrando di conseguenza una minore conducibilità.

Un'ulteriore valutazione della conducibilità è stata condotta variando le concentrazioni di LiTFSI dal 20 all'80 wt% (**Fig.23**), prendendo in esame il PEO₆-PC e PEO₃₄-PC. Nel caso del PEO₃₄-PC, la cristallinità iniziale ha limitato la conducibilità a basse concentrazioni di sale. Con l'aumento della quantità di LiTFSI aggiunto, è stata osservata una progressiva soppressione della cristallinità del polimero. In particolare, al 30 wt% di LiTFSI è stata ottenuta la conducibilità di $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente e di $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 70 °C. Tuttavia, a concentrazioni più elevate di sale la T_g è aumentata, riducendo la flessibilità del polimero ed il trasporto ionico. Nel caso del PEO₆-PC, tutti gli elettroliti si sono dimostrati amorfi indipendentemente dal contenuto di sale, rendendo la T_g l'unico fattore ad influenzare

la conducibilità ionica. Anche in questo caso, il massimo valore è stato ottenuto al 30 wt% di LiTFSI, di $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 70°C . Inoltre, come osservato per il $\text{PEO}_{34}\text{-PC}$, l'aumento della concentrazione di sale ha provocato un incremento della T_g .

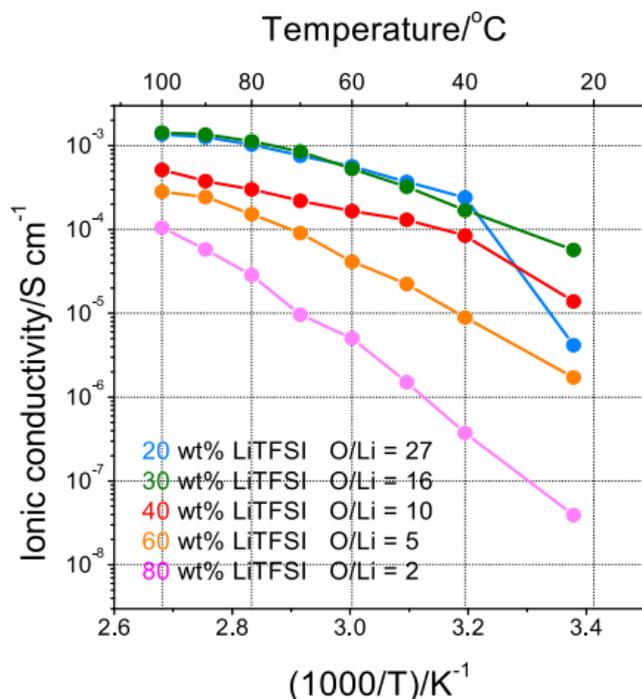


Figura 23. Analisi della conducibilità di $\text{PEO}_{34}\text{-PC}$ a diverse concentrazioni di LiTFSI.

La spettroscopia FT-IR del $\text{PEO}_{34}\text{-PC}$ ha permesso di valutare la coordinazione che avviene tra gli ioni Li^+ e i gruppi funzionali del polimero (**Fig.24**). In assenza di sale, è stata osservata una banda netta a 1740 cm^{-1} , che corrisponde allo stiramento del gruppo $\text{C}=\text{O}$ nel carbonato. La conferma dell'interazione tra l'ossigeno carbonilico e gli ioni Li^+ è data dallo spostamento verso numeri d'onda inferiori in seguito all'aggiunta del LiTFSI (circa 1725 cm^{-1}). Inoltre, con l'aumento della quantità di sale aggiunto la banda è diventata più pronunciata, a causa della maggiore interazione che avviene tra lo ione e il carbonile.

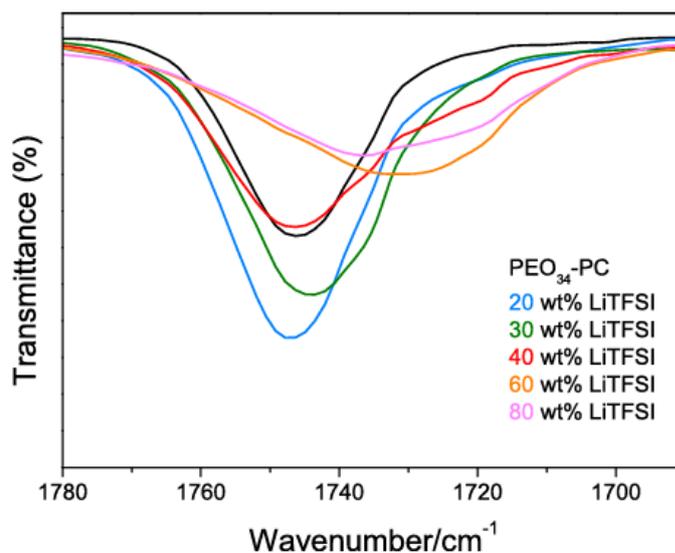


Figura 24. Spettro FTIR-ATR di PEO₃₄-PC a diverse concentrazioni di LiTFSI.

Dallo studio emerge che l'introduzione di gruppi carbonato nel PEO facilita il trasporto degli ioni Li⁺, migliorando la conducibilità. Il loro inserimento ha infatti portato alla riduzione della cristallinità, aumentando la flessibilità del materiale.

I risultati ottenuti mostrano che nei PEO-PC, l'aumento del numero di unità EO fino a 34 ha consentito di offrire valori più elevati di conducibilità ionica, grazie all'effetto plastificante del sale. Infatti, la massima conducibilità è stata ottenuta per il PEO₃₄-PC mescolato con 30 wt%, con un valore di $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Per polimeri con un numero superiore di 34 unità EO, il trasporto ionico è invece diminuito a causa della parziale cristallizzazione causata dall'aggiunta del sale. Dalla valutazione degli SPE a diverse concentrazioni di LiTFSI, si è quindi dimostrato che la concentrazione ottimale di sale è pari al 30 wt%.

La combinazione di PEO e PC consente di superare i limiti che presentano questi due polimeri, rappresentando un promettente avanzamento per gli SPE, grazie alle loro eccellenti proprietà e alti valori di conducibilità.

3.3 PC utilizzando la CO₂.

Un'altra modalità per ottenere PC è attraverso la copolimerizzazione di due o più monomeri, mediante una polimerizzazione a catena ad apertura d'anello. A differenza della policondensazione questo metodo non rilascia sottoprodotti, semplificando il processo di

sintesi e garantendo un prodotto più puro. In particolare, l'impiego della CO₂ nella copolimerizzazione ha ricevuto notevole interesse, poiché consente di ridurre le emissioni e di adoperare un monomero a costo nullo, rappresentando al contempo un metodo alternativo per la produzione di SPE a base di PC.

Uno studio condotto da Deng et al. riporta la sintesi di un PC da CO₂ ed epossidi, mediante una reazione suddivisa in tre stadi^[36]. Nella prima fase avviene la terpolimerizzazione (**Fig.25**), che prevede inizialmente l'apertura dell'anello epossidico dell'ossido di propilene (PO) e dell'allil glicidil etere (AGE), facilitato dall'azione del catalizzatore glutarrato di zinco (ZnGA). L'apertura comporta la rottura del legame C-O e la formazione di un intermedio nucleofilo reattivo. Questo reagisce facilmente con elettrofili come la CO₂, la quale si inserisce nella catena generando un'unità carbonato. In questo modo, il primo stadio della reazione si conclude con la formazione di un terpolimero denominato PPCAGE.

Sono stati sintetizzati tre PPCAGE con diversi rapporti molari tra AGE e PO (6:4, 4:6 e 2:8). Tuttavia, è stato osservato che nel polimero finale è presente una minore quantità di AGE rispetto al rapporto stechiometrico iniziale. Di conseguenza, solo una parte dei monomeri AGE ha reagito incorporandosi nel polimero, mostrando una minore reattività a differenza del monomero PO.

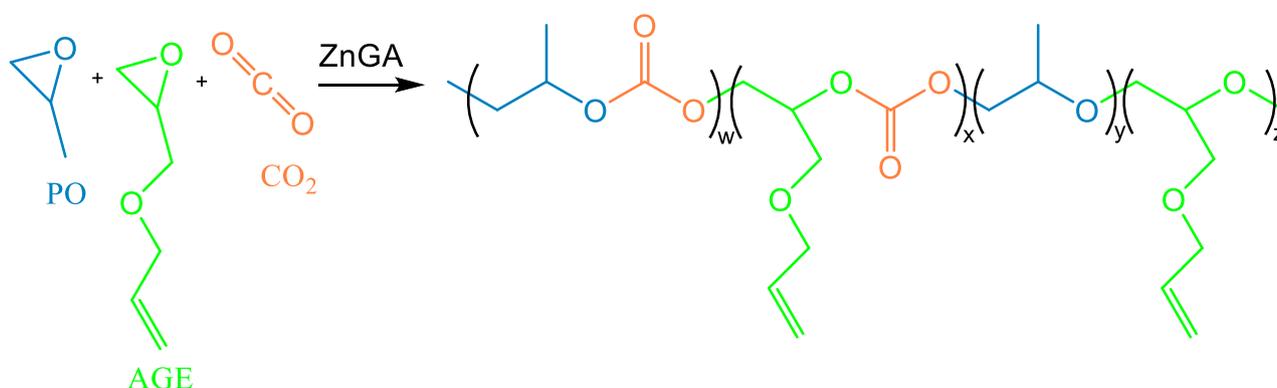


Figura 25. Terpolimerizzazione dei monomeri AGE, PO e CO₂ per la sintesi del PPCAGE.

La formazione del PPCAGE è stata confermata mediante spettroscopia ¹H NMR (**Fig.26**). I segnali a 5.8 ppm (h, h') e 5.1-5.3 ppm (g, g'), corrispondono ai protoni legati ai carboni allilici (-CH=CH₂). Questo dimostra l'integrazione delle unità di AGE nella catena principale del polimero. I picchi 5.0 ppm (b, b') e 4.2 ppm (a, a'), attribuiti agli idrogeni metilenici e al protone metinico (-CH) legati al gruppo carbonato, confermano la reazione tra la CO₂ e gli epossidi, consentendo l'inserimento di gruppi carbonato nella struttura del PPCAGE.

I segnali a 3.4-3.7 ppm (f, f'), corrispondono invece ai legami eterei. A confronto con i segnali dei protoni vicini ai gruppi carbonato risultano più deboli, permettendo di affermare che i monomeri AGE e PO non si uniscono principalmente attraverso legami eterei, ma carbonato. Il terpolimero è quindi costituito per la maggior parte da un alternanza di unità di carbonato AGE-CO₂ e PO-CO₂.

Infine, la conferma dell'inserimento delle unità PO nel polimero è data dai picchi a 1-1.5 ppm (c, c'), in quanto sono associati ai protoni del metile derivanti dall'epossido.

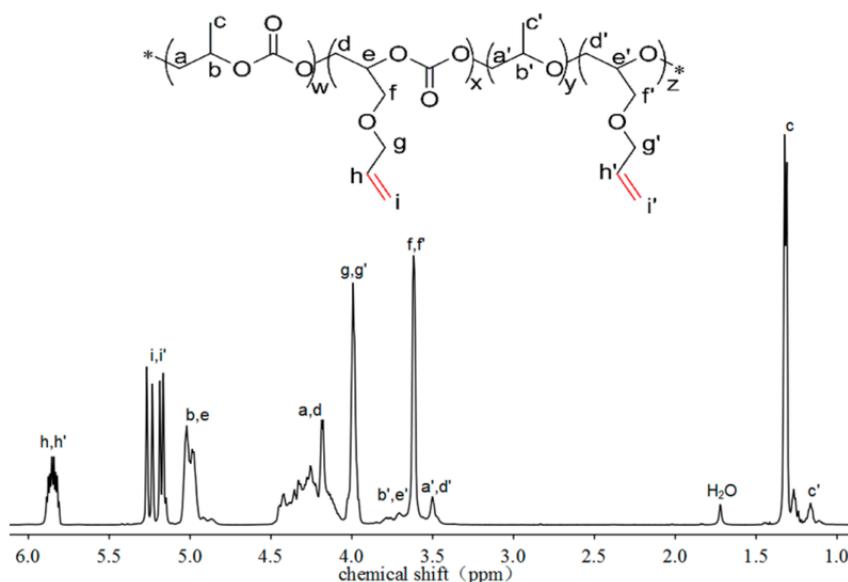


Figura 26. Spettro ¹H NMR del PPCAGE con un rapporto PO/AGE di 2:8.

I terpolimeri ottenuti sono risultati amorfi. Inoltre, i valori della T_g sono inferiori a 11 °C e diminuiscono all'aumentare del contenuto delle unità di AGE, dovuto alla loro maggiore flessibilità che favorisce il movimento segmentale.

Nel secondo stadio della reazione, il PPCAGE viene ulteriormente funzionalizzato per formare SPE. In questa fase, si verifica una reazione di click tiolo-ene, un'addizione radicalica tra un composto contenente un gruppo tiolo (-SH) e un composto insaturo (**Fig.27**). In questo caso si verifica tra il gruppo allilico presente nel PPCAGE e il tiolo dell'acido 3-mercaptopropionico (MPA). Utilizzando un fotoiniziatore, per esposizione a luce UV a 365 nm, si generano radicali liberi in grado di attivare l'MPA, formando un radicale tiile. Questo radicale si addiziona al doppio legame presente nelle catene laterali del PPCAGE, formando un legame C-S tra l'MPA e il PPCAGE. In questo modo, l'MPA viene innestato sulle catene

lateralali del PPCAGE, introducendo gruppi carbossilici (-COOH) che portano ad ottenere il PPCAGE-g-COOH contenente il 13.4, 24 e 41 mol% di acido carbossilico.

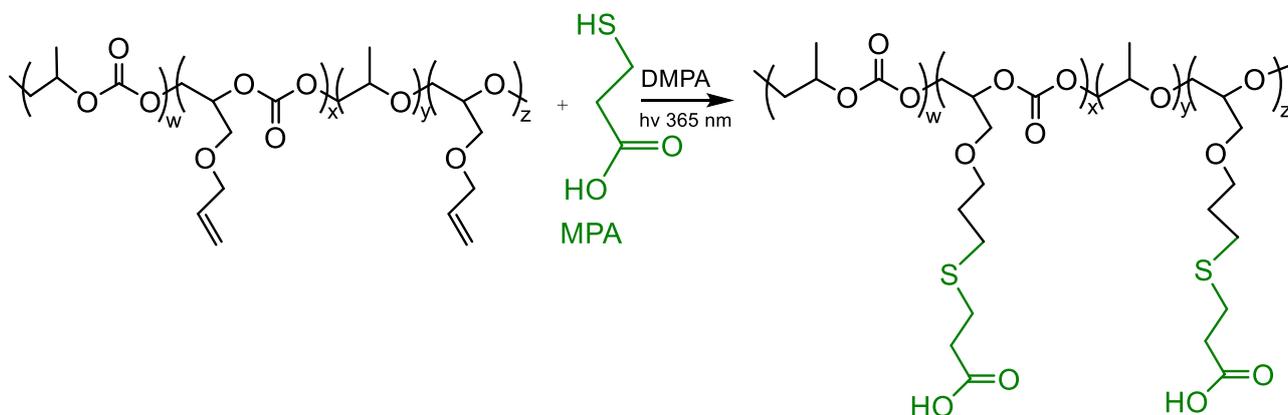


Figura 27. Reazione di click tiolo-ene tra PPCAGE e MPA.

Al fine di confermare l'inserimento dell'MPA nelle catene laterali del polimero è stata eseguita una spettroscopia ^1H NMR del PPCAGE-g-COOH contenente il 24 mol% di gruppi carbossilici (**Fig.28**). Dallo spettro si evince che la reazione di click tiolo-ene si è verificata con successo. Infatti, i segnali a 5.8 ppm e 5.1-5.3 ppm, corrispondenti ai protoni del doppio legame allilico sono assenti, dimostrando che i gruppi alchenici sono stati completamente convertiti. Un'ulteriore conferma è data dai segnali a 2.6 ppm (i, i') e 2.8 ppm (j, j'), associati agli idrogeni dei gruppi metilenici legati alla porzione carbossilica introdotta dall'MPA.

I PPCAGE-g-COOH ottenuti nel secondo stadio presentano valori di M_n superiori rispetto a quelli dei corrispondenti PPCAGE, a causa dell'innesto di MPA.

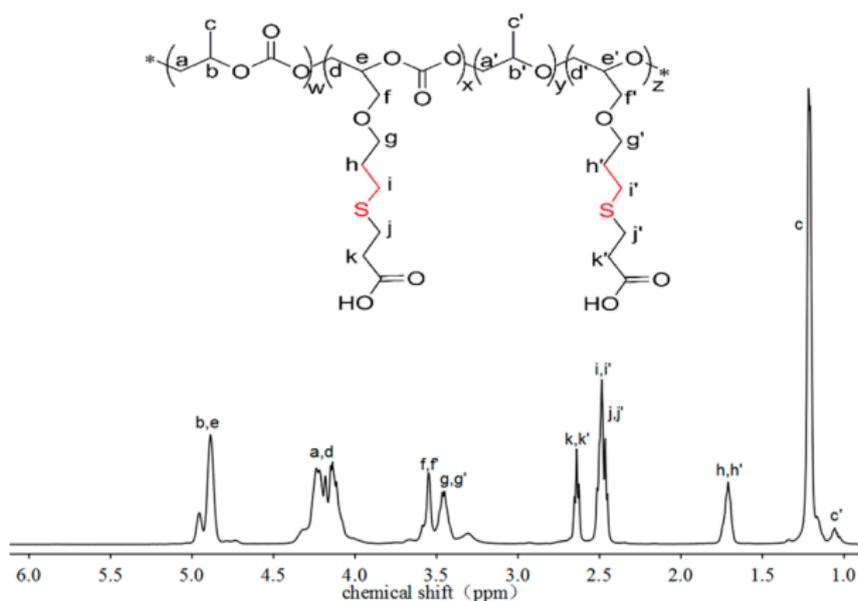


Figura 28. Spettro ^1H NMR del PPCAGE-g-COOH con il 24,0 mol % di gruppi carbossilici.

Nell'ultima fase, si ha la litiazione del PPCAGE-g-COOH con l'idrossido di litio (LiOH) (**Fig.29**), con formazione del polimero PPCAGE-g-COO $^-\text{Li}^+$, il quale può essere impiegato come matrice polimerica per SPE.

La reazione di click tiolo-ene e di litiazione sono stechiometriche; pertanto, i sali polimerici di Li ottenuti conterranno 13.4, 24 e 41 mol% di Li.

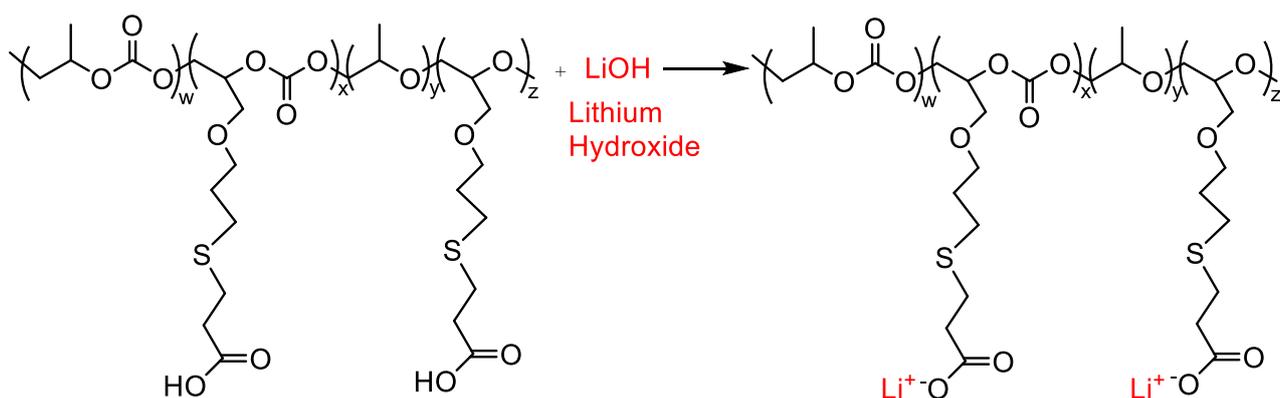


Figura 29. Reazione di litiazione tra PPCAGE-g-COOH e LiOH.

La misura della conducibilità ionica del PPCAGE-g-COO $^-\text{Li}^+$ è stata eseguita in un intervallo di temperatura compreso tra 20 e 80 °C (**Fig.30**). Per tutti gli elettroliti polimerici si è osservato un aumento di circa due ordini di grandezza con l'aumento della temperatura. In particolare, la conducibilità più elevata è stata osservata per il PPCAGE-g-COO $^-\text{Li}^+$

contenente il 41 % mol di Li, con il valore di $2.27 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, arrivando a $1.61 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Questo comportamento è dovuto all'aumento del numero di ioni Li^+ presenti all'interno della matrice polimerica, che ha migliorato il trasporto ionico, permettendo di raggiungere elevati valori di t_{Li^+} , di circa 0.86, che sono molto superiori rispetto a quelli di altri polimeri impiegati come elettroliti negli SPE. Questo miglioramento è attribuito alla soppressione del movimento degli anioni poiché questi si trovano ancorati alla catena polimerica, risolvendo una delle problematiche principali associate a questa tipologia di elettroliti.

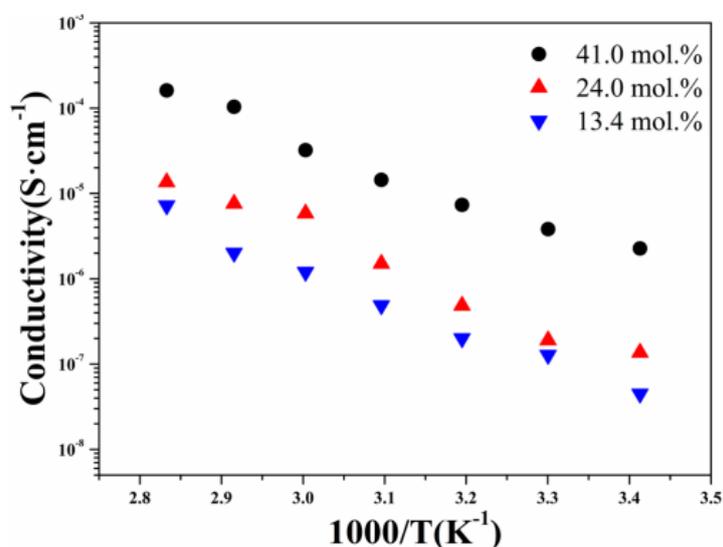


Figura 30. Analisi della conducibilità per il PPCAGE-g-COO-Li⁺ con 13.4, 24.0 e 41.0 mol% di Li.

Dallo studio si può dedurre che la copolimerizzazione della CO_2 ed epossidi porta ad un polimero con bassa T_g e cristallinità ridotta, che consente di ottenere elevati valori di conducibilità. I risultati apprezzabili ottenuti sono attribuiti alla presenza di gruppi carbossilato nelle catene laterali. La loro maggiore flessibilità aumenta il movimento segmentale del polimero e crea al contempo maggiore spazio tra la catena principale e quelle laterali. Il distacco degli anioni dalla catena principale riduce le interazioni degli ioni Li^+ con i gruppi carbossilato, migliorando la mobilità ionica.

Un altro vantaggio rappresentato dagli anioni è che sono fissi alla catena laterale del polimero. Questo permette di sopprimere la migrazione degli anioni perché viene consentito il solo movimento degli ioni Li^+ , comportando un miglioramento della conducibilità e dei valori di t_{Li^+} .

La sintesi di PC da CO₂ ed epossidi si è dimostrata un metodo promettente per ottenere SPE con alta conducibilità ionica, non solo per le proprietà dei polimeri prodotti, ma anche dalla possibilità di progettare e modificare regioni specifiche della struttura. Questo è possibile grazie alla selettività della reazione con cui vengono sintetizzati, a differenza di quanto può avvenire con reazioni di policondensazione. In questo modo, è possibile massimizzare l'efficienza degli SPE.

4. Conclusioni

Nel presente elaborato tre diverse tipologie di PC sono state valutate come matrici polimeriche per SPE. I risultati dimostrano che la struttura del polimero, in particolare la T_g , insieme alla concentrazione di sale, hanno un'influenza cruciale sulla conducibilità.

Nella sintesi dei PC alifatici e dei PEO-PC, la policondensazione è risultata un processo di sintesi versatile, caratterizzata da semplici operazioni che non richiedono condizioni di lavoro estreme. Questo permette di ottenere una grande varietà di polimeri con proprietà differenti. Tuttavia, può presentare dei limiti, come il rilascio di sottoprodotti e una bassa selettività. Al contrario, la copolimerizzazione tra epossidi e CO₂, impiegata nella sintesi del PPCAGE-g-COOLi, si è dimostrata una tecnica priva di questi limiti, consentendo così un maggiore controllo sulla funzionalizzazione delle catene polimeriche e, di conseguenza, sulle proprietà chimiche del PC ottenuto.

Riguardo alla conducibilità ionica, nei PC alifatici l'aumento di unità di metilene ha permesso di ottenere valori di conducibilità elevati. Nonostante i valori ottimi ottenuti, la cristallinità delle dorsali alifatiche limita l'uso come SPE.

Un'alternativa è rappresentata dai PEO-PC, nei quali l'integrazione di gruppi carbonato nelle unità eteriche del PEO ha migliorato le proprietà del polimero e il meccanismo di trasferimento degli ioni Li⁺. Il loro inserimento ha infatti contribuito a ridurre la cristallinità e le interazioni tra il polimero e gli ioni, consentendo al Li⁺ di muoversi più rapidamente. Questo è particolarmente evidente per i PC contenenti un maggior numero di unità EO.

Infine, la copolimerizzazione ad apertura d'anello della CO₂ con epossidi ha permesso di ottenere un polimero con proprietà uniche. Infatti, il PPCAGE-g-COOLi con il 41 mol% di Li, possiede il grande vantaggio di avere κ_{Li^+} significativamente più alto rispetto ai PC alifatici ed ai PEO-PC. La presenza di gruppi carbossilato fissi lungo le catene laterali migliora la

flessibilità del polimero e rende il trasporto ionico dipendente dal solo movimento degli ioni Li^+ , consentendo di ottenere un trasferimento ionico efficiente.

Tuttavia, ci sono ancora alcune problematiche da risolvere prima che i PC possano sostituire completamente gli LE. In condizioni di alta temperatura possono subire depolimerizzazioni, compromettendo le prestazioni come elettroliti. Inoltre, in presenza di un anodo in Li metallico, i PC possono mostrare una scarsa stabilità chimica, che porta alla decomposizione del polimero. Un altro problema riguarda la stabilità meccanica. Mentre i PC alifatici tendono a presentare una elevata cristallinità, nei PEO-PC i polimeri ottenuti sono risultati morbidi e appiccicosi, suggerendo una minore resistenza meccanica, che può causare problemi quando vengono applicati come SPE.

In conclusione, dai tre studi si evince come gli SPE a base di PC rappresentano una soluzione promettente per sostituire gli LE. Sebbene i PC alifatici ed i PEO-PC offrano ottimi risultati, i PC ottenuti dalla copolimerizzazione di epossidi e CO_2 mostrano vantaggi in termini di selettività e mobilità ionica. Tuttavia, sono presenti ancora diversi limiti, ma poiché la scoperta dei PC come matrice per gli SPE è recente, si può supporre che ulteriori studi permetteranno di superarli, portando ad ottenere PC con proprietà chimiche e fisiche tali da sostituire gli LE presenti nelle attuali batterie in commercio.

Bibliografia

[1] <https://www.qualenergia.it/articoli/mercato-auto-nel-2024-una-ogni-cinque-sara-elettrica/>,
accesso in rete 02/09/2024

[2] Pavlovec, L.; Žitka, J.; & Pientka, Z. Chemický pohled na lithium-iontové baterie. *Chem. Listy*. 2018, 112, 508-516.

[3] Schnell, J.; Günther, T.; Knoche, T.; Vieider, C.; Köhler, L.; Just, A.; Keller, M.; Passerini, S.; Reinhart, G. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production. *Journal of Power Sources* 2018, 382, 160-175.

[4] <https://jucetize.weebly.com/ioni-di-litio.html>, accesso in rete 03/09/2024

[5] Liu, Y. K.; Zhao, C. Z.; Du, J.; Zhang, X. Q.; Chen, A. B.; & Zhang, Q. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Small* 2023, 19, 2205315.

[6] <https://www.eai.enea.it/archivio/evoluzione-economia-circolare-sommario/le-batterie-al-litio-catena-del-valore-e-chiusura-del-ciclo.html>, accesso in rete 04/09/2024

- [7] Ren, W., Zheng, Y.; Cui, Z.; Tao, Y.; Li, B.; Wang, W. Recent progress of functional separators in dendrite inhibition for lithium metal batteries. *Energy Storage Materials* 2020, 35, 157-168.
- [8] Wang, J.; Ge, B.; Li, H.; Yang, M.; Wang, J.; Liu, D. Challenges and progresses of lithium-metal batteries. *Chemical Engineering Journal* 2021, 420, 129739.
- [9] Volle, A. Solid-state battery. *Encyclopedia Britannica*, 2024.
- [10] Kim, J. G.; Son, B.; Mukherjee, S.; Schuppert, N.; Bates, A. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. *Journal of Power Sources* 2015, 282, 299-322.
- [11] Gu, Q.; Liu, X.; Zhou, X.; Li, J.; Lin, X.; Ma, Y. Recent Progress on Polymer Solid Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Acta Chimica Sinica* 2024, 82(4), 449-457
- [12] Elbinger, L.; Enke, M.; Ziegenbalg, N.; Brendel J. C.; Schubert, U. S. Beyond lithium-ion batteries: Recent developments in polymer-based electrolytes for alternative metal-ion-batteries. *Energy Storage Materials* 2024, 65, 103063.
- [13] Zhu, Q.; Ye, C.; Mao, D. Solid-State Electrolytes for Lithium–Sulfur Batteries: Challenges, Progress, and Strategies. *Nanomaterials* 2022, 12, 3612.
- [14] Raza, S.; Bashir, T.; Hayat, A.; Abd-Rabboh, H. S.; Shen, L., Orooji, Y.; Lin, H. Recent progress and fundamentals of solid-state electrolytes for all solid-state rechargeable batteries: Mechanisms, challenges, and applications. *Journal of Energy Storage* 2024, 92, 112110.
- [15] Rollo-Walker, G.; Malic, N.; Wang, X.; Chiefari, J.; Forsyth, M. Development and Progression of Polymer Electrolytes for Batteries: Influence of Structure and Chemistry. *Polymers* 2021, 13, 4127.
- [16] Zheng, J.; Li, W.; Liu X.; Zhang J.; Feng X.; Chen, W. Progress in Gel Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Mater* 2023, 6, 12422.
- [17] Nguyen, H.; Wei, S. Recent Progress of Gel Polymer Electrolytes for Sodium Sulfur Batteries. *ACS Appl. Electron. Mater* 2024, XXXX, XXX, XXX–XXX
- [18] Chen, Y.; Qian, J.; Li, L.; Wu, F.; Chen, R. Advances in Inorganic Solid-State Electrolyte/Li Interface. *Chem. Eur. J.* 2023, 30, 202303454.
- [19] Dirican, M.; Yan, C.; Zhu, P.; Zhang, X. Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Materials Science & Engineering R* 2018, 136, 27-46.
- [20] Liu, L., Zhang, D.; Xu, X.; Liu, Z.; Liu, J. Challenges and Development of Composite Solid Electrolytes for All-solid-state Lithium Batteries. *Chem. Res. Chinese Universities* 2021, 37(2), 210-231.

- [21] Jia, Z.; Liu, Y.; Li, H.; Xiong, Y.; Miao, Y.; Liu, Z.; Ren, F. In-situ polymerized PEO-based solid electrolytes contribute better Li metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives. *Journal of Energy Chemistry* 2024, 92, 548-571.
- [22] Badi, N.; Theodore, A.M.; Alghamdi, S.A.; Al-Aoh, H.A.; Lakhout, A.; Singh, P.K.; Norrahim, M.N.F.; Nath, G. The Impact of Polymer Electrolyte Properties on Lithium-Ion Batteries. *Polymers* 2022, 14, 3101.
- [23] Liao, Y.; Xu, X.; Luo, X.; Ji, S.; Zhao, J.; Liu, J.; Huo, Y. Recent Progress in Flame-Retardant Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Metal Batteries. *Batteries* 2023, 9, 439.
- [24] Song, L.; Xiong, Y.; Xiao, Z.; Li, A.; Yan, L.; Kuang, Y.; Zhao, T. Research progress on the mechanism and key role of filler structure on properties of PVDF composite solid electrolyte. *Ionics* 2024.
- [25] Wu, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Liu, Q.; Chen, Q.; Chen, M. Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes. In *Journal of Energy Chemistry* 2021, 64, 62-84.
- [26] Whba, R.; Su'ait, M. S., Whba, F.; Ahmad, A. Research progress on polyacrylonitrile-based polymer electrolytes for electrochemical devices: Insight into electrochemical performance. *Journal of Power Sources* 2024, 606, 234539.
- [27] Zhang, Q.; Liu, K.; Ding, F.; Liu, X. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Nano Research* 2017, 10(12), 4139-4174.
- [28] Dong, T.; Zhang, J.; Chai, J.; Jia, Q.; Cui, G. Research progress on polycarbonate-based solid polymer electrolytes. *Acta Polymerica Sinica* 2017, 6.
- [29] Commarieu, B.; Paoella, A.; Collin-Martin, S.; Gagnon, C.; Vijn, A.; Guerfi, A.; & Zaghib, K. Solid-to-liquid transition of polycarbonate solid electrolytes in Li-metal batteries. *Journal of Power Sources* 2019, 436, 226852
- [30] Mindemark, J.; Lacey, M. J.; Bowden, T.; Brandell, D. Beyond PEO-Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes. *Progress in Polymer Science* 2018, 81,114-143.
- [31] Zhang, J., Yang, J., Dong, T., Zhang, M., Chai, J., Dong, S., Wu, T., Zhou, X., & Cui, G. (2018). Aliphatic Polycarbonate-Based Solid-State Polymer Electrolytes for Advanced Lithium Batteries: Advances and Perspective. *Small* 2018, 14, 1800821.
- [32] Meabe, L.; Lago, N.; Rubatat, L.; Li, C.; Müller, A. J.; Sardon, H.; Armand, M.; Mecerreyes, D. Polycondensation as a Versatile Synthetic Route to Aliphatic Polycarbonates for Solid Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* 2017, 237, 259–266.

- [33] Sun, J.; Kuckling, D. Synthesis of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates by organo-catalysis. *Polymer Chemistry* 2016, 7, 1642-1649.
- [34] Zhao, Y.; Bai, Y.; Li, W.; An, M.; Bai, Y.; Chen, G. Design Strategies for Polymer Electrolytes with Ether and Carbonate Groups for Solid-State Lithium Metal Batteries. *Chemistry of Materials*. 2020, 32, 6811-6830.
- [35] Meabe, L.; Huynh, T. V.; Lago, N.; Sardon, H.; Li, C.; O'Dell L. A.; Armand, M.; Forsyth, M.; Mecerreyes, D. Poly(ethylene oxide carbonates) solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*. 2018, 264, 367-375.
- [36] Deng, K.; Wang, S.; Ren, S.; Han, D.; Xiao, M.; Meng, Y. A Novel Single-Ion-Conducting Polymer Electrolyte Derived from CO₂-Based Multifunctional Polycarbonate. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016, 8, 33642–33648.

Ringraziamenti

Ringrazio la mia famiglia e i nonni per il sostegno e i valori che mi hanno trasmesso. È grazie a voi se oggi sono la persona che sono.

Ringrazio gli amici del campetto, compagni di bei momenti fin dall'infanzia.

Infine, un ringraziamento speciale va ad Alessia, che ormai da sei anni mi sopporta e mi supporta in ogni momento, restandomi sempre accanto sia nei momenti di gioia che di difficoltà. Non ci sono parole sufficienti a descrivere l'importanza che hai per me. Se oggi ho raggiunto questo traguardo lo devo a te.