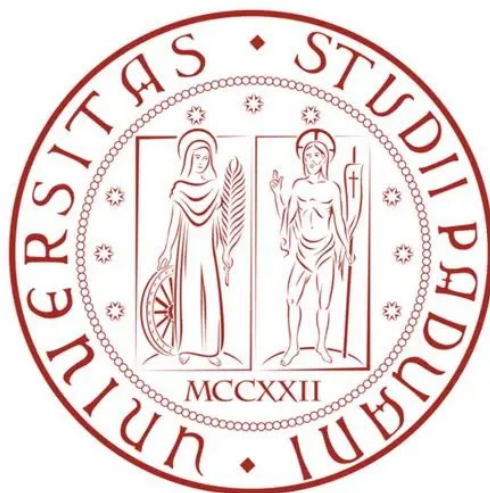


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**“INFLUENZA DEI PARAMETRI STRUTTURALI SULLA CONDUCIBILITÀ NEGLI
ELETTROLITI POLIMERICI A BASE DI PEO”**

Relatrice: Prof.ssa Francesca Lorandi

Laureando: Jacopo De Rosa

2067027

Anno Accademico 2024/2025

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1. BATTERIE A IONI DI LITIO	1
1.2. I POLIMERI COME ELETTROLITI	3
1.3. ESEMPI DI POLIMERI UTILIZZATI NEGLI ELETTROLITI.....	5
2. SCOPO DELLA TESI.....	7
3. ELETTROLITI POLIMERICI A SINGOLO IONE	7
3.1. TIPOLOGIE DI SIPE ED EFFETTO DELLA SEQUENZA POLIMERICA	8
3.2. MODIFICHE NEL POLIMERO ED INFLUENZA SULLA CONDUCIBILITÀ	10
4. PMATFSI E PSTFSI	11
4.1. CONFRONTO TRA GLI ELETTROLITI A BASE DI PS E PMA	12
5. MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE NEGLI ELETTROLITI BASATI SU PEO	15
5.1. PVBmPEO ₂ - <i>b</i> -PS.....	16
6. CONCLUSIONI	18
7. BIBLIOGRAFIA	19

1. INTRODUZIONE

Per molti anni nel mondo sono stati utilizzati esclusivamente motori a combustione interna, ovvero sistemi in grado di trasformare energia chimica in energia meccanica sfruttando la reazione di combustione dei combustibili fossili. Negli ultimi decenni, ci si è focalizzati verso lo sviluppo e l'utilizzo di sistemi che producono energia con maggiore efficienza e soprattutto in maniera più sostenibile dal punto di vista ambientale, con l'obiettivo di limitare l'inquinamento e le emissioni di gas serra (Figura 1).

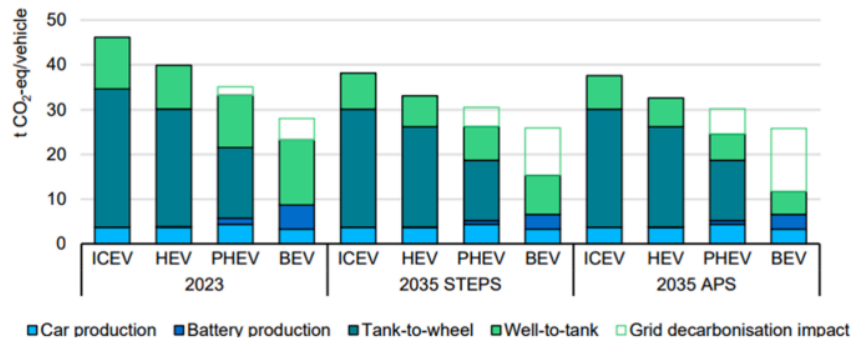


Figura 1: Confronto delle emissioni di CO₂ di varie tipologie di automobili nelle diverse fasi di vita dei veicoli. (ICEV: veicoli con motore a combustione interna, HEV: veicoli con motore ibrido, PHEV: veicoli ibridi “plug-in”, BEV: veicoli con motore elettrico a batteria)¹

Un esempio dominante di soluzione alternativa nel settore dei trasporti è rappresentato dalle batterie agli ioni di litio (LIB), ovvero batterie di seconda specie (ricaricabili), con le quali è possibile produrre energia con maggiore efficienza e minore inquinamento dei motori a combustione interna.

1.1. BATTERIE A IONI DI LITIO

Una LIB è costituita da un catodo, un anodo, un separatore poroso, un elettrolita liquido e dei collettori di corrente collegati al circuito esterno (Figura 2).

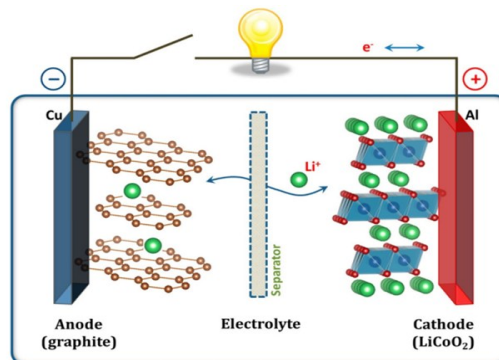


Figura 2: Rappresentazione di una LIB

Il catodo, soprattutto nelle batterie di telefoni ed apparecchiature elettroniche, è generalmente costituito da LiCoO₂ (LCO), ossido stratificato organizzato in unità ottaedriche CoO₆ con struttura “rock salt” condensate tra di loro (Figura 3). Gli atomi di O si dispongono con geometria ottaedrica rispetto agli atomi di Co poiché l'energia dello ione Co³⁺ è più vicina all'energia dello ione ossido rispetto a quanto non lo sia lo ione Li⁺, quindi il legame si osserva tra cobalto e ossigeno. Questo

comporta il fatto che Li^+ , essendo la sua energia di legame con l'ossigeno minore, sia più libero di deintercalarsi dalla struttura, rendendo l'LCO un buon conduttore di Li^+ .

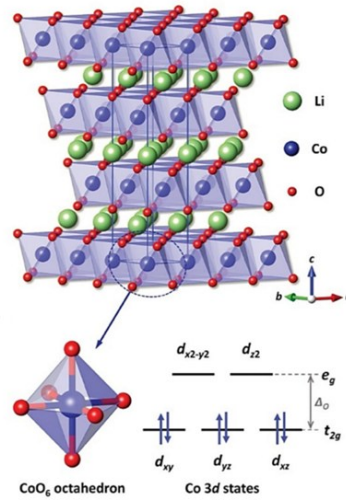


Figura 3: Rappresentazione della struttura di LCO con ingrandimento sull'ottaedro CoO_6 e schema dei livelli energetici del Co(III) ²

Nelle automobili sono utilizzati altri materiali, ad esempio LiFePO_4 (LFP), composto da un reticolo di atomi di ossigeno che si dispongono seguendo una struttura HCP (esagonale compatta), con gli atomi di litio e di ferro che vanno ad occupare i siti ottaedrici formati dagli atomi di ossigeno, mentre gli atomi di fosforo occupano i siti tetraedrici.

Nel processo di carica, al catodo avviene la delitiazione, mentre durante la scarica si osserva il processo opposto (Figura 4) ³.

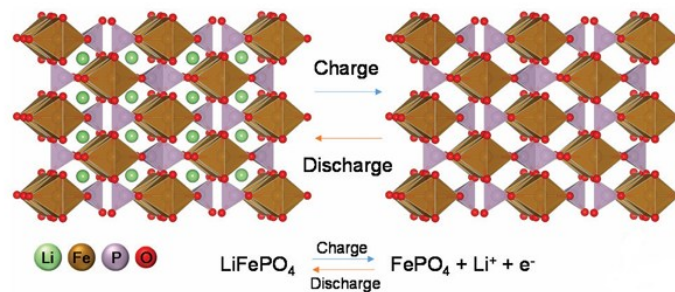
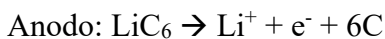


Figura 4: Struttura LFP

L'anodo, generalmente di grafite, è anch'esso organizzato a strati (Figura 2) che consentono l'immagazzinamento e il rilascio di ioni litio durante i processi di carica e scarica. La grafite è un materiale semplice da ottenere e dura per un numero molto elevato di cicli di carica/scarica.

Il separatore svolge la funzione di evitare il contatto tra gli elettrodi ed è generalmente costituito da materiale polimerico.

Le reazioni che avvengono ai due elettrodi, nel caso di LCO e grafite, sono le seguenti (scritte nel verso della scarica):



La reazione globale risulta quindi: $\text{CoO}_2 + \text{LiC}_6 \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2 + 6\text{C}$

Nel processo di scarica la reazione si legge da sinistra a destra, mentre nel processo di carica la reazione che si osserva è quella opposta, con gli ioni litio che si muovono dal catodo all'anodo immagazzinando energia.

L'elettrolita svolge la fondamentale funzione di trasportare gli ioni da un elettrodo all'altro. Nelle LIB, l'elettrolita è generalmente allo stato liquido ed è composto da un sale di litio che contiene un anione di dimensioni elevate (che quindi ha una mobilità ridotta), come per l'esafluorofosfato di litio (LiPF_6). Il sale è disciolto in solventi organici ad alta costante dielettrica, ad esempio carbonato di etilene o carbonati dialchilici.

1.2. I POLIMERI COME ELETTROLITI

Le LIB contenenti elettroliti allo stato liquido sono caratterizzate da un buon contatto tra l'elettrolita stesso e gli elettrodi. Tuttavia, presentano alcuni problemi di sicurezza che hanno portato a studiare alternative per ridurre i rischi derivanti dall'utilizzo delle stesse. Tra i problemi ci sono l'elevata infiammabilità dei solventi organici utilizzati come elettroliti e la loro esplosività. Inoltre, con l'utilizzo di questa tipologia di batterie, esiste anche il rischio che si verifichi una fuoriuscita di elettrolita liquido, che oltre a dare i problemi già citati, può portare a una perdita dal punto di vista energetico, diminuendo così l'efficienza della batteria.

Per risolvere questi problemi, sono stati proposti e sviluppati elettroliti polimerici solidi (SPE) che permettono di realizzare batterie allo stato solido più sicure.

Il funzionamento delle batterie allo stato solido è simile a quello delle batterie ad elettrolita liquido. La differenza principale risiede perciò nell'elettrolita che non presenta i problemi di sicurezza dei solventi organici usati nelle LIB oltre ad offrire proprietà importanti come una maggiore flessibilità e resistenza alle alterazioni nei processi di carica e scarica, ad esempio variazioni di volume dovute a deposizioni di materiale metallico che porta alla formazione di dendriti, unità solide che danneggiano la batteria provocando corto circuiti e incendi.

Perché l'elettrolita polimerico abbia una buona conducibilità elettrica, è necessario che questo ⁴:

- presenti dei siti in grado di coordinare lo ione Li^+ (responsabile del passaggio di corrente) in modo da favorire la dissociazione del sale e permettere contemporaneamente il passaggio dello ione da un sito ad un altro
- abbia una costante dielettrica elevata
- abbia una temperatura di transizione vetrosa (T_g) bassa e un basso grado di cristallinità, caratteristiche che permettono una maggiore mobilità delle catene polimeriche alle temperature operative.

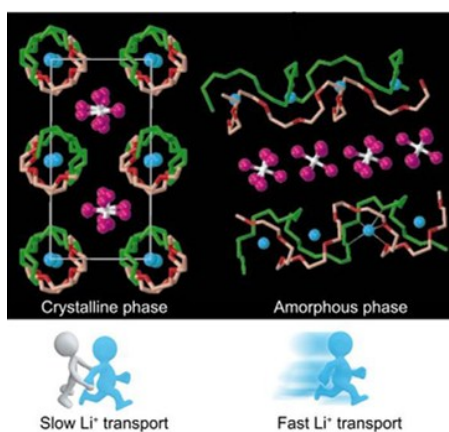


Figura 5: Illustrazione delle catene nelle zone amorphe e cristalline ⁵

Come si evince nella *Figura 5*, in molti elettroliti polimerici sono presenti due fasi: una amorfa, in cui le catene polimeriche sono disposte nello spazio senza seguire un reticolo ordinato, e una cristallina in cui la struttura invece ha un ordine definito. La conducibilità è notevolmente maggiore nelle zone amorphe, in cui il trasporto ionico avviene tramite il movimento di uno ione Li^+ da un sito capace di coordinare lo ione ad un altro in un segmento di polimero ed è quindi correlato alle dinamiche delle catene polimeriche. Il continuo susseguirsi di coordinazione e dissociazione produce un trasferimento ionico a lungo raggio, che può avvenire tra catene diverse o all'interno della stessa catena polimerica (*Figura 6*). Nelle zone cristalline invece il trasporto del catione risulta più lento vista la scarsa mobilità e la disposizione delle catene, che permettono solo la migrazione di ioni lungo dei tunnel formati dal polimero.

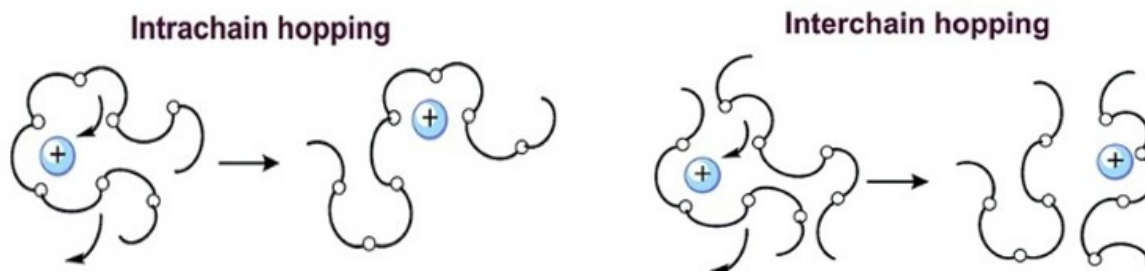


Figura 6: Rappresentazione del movimento ionico intracatena (a sinistra) e intercatena (a destra)

La conducibilità ionica (σ) in funzione della temperatura varia secondo l'equazione di Vogel-Tamman-Fulcher (VTF):

$$\sigma = A\sqrt{T}e^{\frac{-E_a}{K(T-T_0)}}$$

in cui A è il fattore pre-esponenziale, T è la temperatura, E_a l'energia di attivazione, K una costante e T_0 la temperatura di Vogel, solitamente considerata pari a $T_g - 50$ K. ⁶

Dall'equazione sopra riportata si nota come ci sia una relazione inversa tra la conducibilità di un elettrolita polimerico e T_0 , quindi con la temperatura di transizione vetrosa del polimero. Per ridurre quest'ultima esistono vari metodi, ad esempio tramite copolimerizzazione o aggiunta di plastificanti alla matrice polimerica (trattati in seguito).

Oltre alla cristallinità del polimero, anche il grado di dissociazione del sale di litio influenza la conducibilità: i siti coordinanti fanno parte dell'elettrolita polimerico che presenta gruppi che secondo le proprietà acido-base di Lewis sono in grado di coordinare lo ione litio favorendo la dissociazione dall'anione. È comunque importante considerare che un'eccessiva coordinazione tra catione e polimero può dare origine all'effetto opposto, ovvero la parziale immobilizzazione dello ione litio che comporterebbe una diminuzione della conducibilità.

Gli SPEs non sono l'unica tipologia di elettroliti polimerici, sono state studiate diverse possibilità per incrementare la conducibilità di questi materiali che negli SPE rimane spesso bassa rispetto a quella dei convenzionali elettroliti liquidi.

Un esempio è costituito dagli elettroliti polimerici gel (GPEs), composti da una matrice polimerica, un sale di litio e un solvente utilizzato come plastificante che si interpone tra le catene polimeriche abbassando la T_g e aumentando la porzione amorfa del polimero. Si ottiene così un elettrolita più flessibile e maggiormente conduttivo visto che gli ioni si muovono in una matrice intermedia tra solido e liquido (*i.e.*, hanno maggiore mobilità). Nonostante i pregi appena citati però, le proprietà meccaniche dell'elettrolita gel non sono ottimali.

Un'altra alternativa agli SPEs sono gli elettroliti polimerici compositi (CPEs), in cui rispetto agli elettroliti solidi vengono aggiunte particelle di materiale inorganico che migliorano le proprietà meccaniche, aumentando al tempo stesso la costante dielettrica ed abbassando la cristallinità dei polimeri interponendosi tra le diverse catene (*Figura 7*).

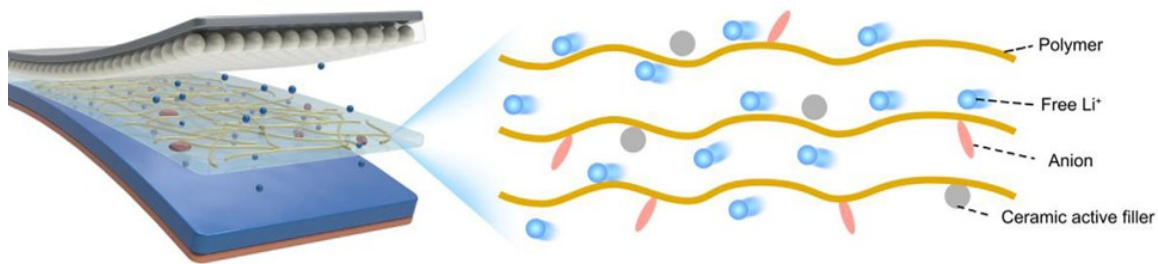


Figura 7: Elettrolita solido composito

In base alla forma in cui gli elettroliti si presentano, esistono diverse metodologie per prepararli ⁷ come il “casting”, usato generalmente per i GPEs. Consiste nello scioglimento di un polimero in un solvente bassobollente insieme al sale, seguito dall’evaporazione del solvente per ottenere il film dello spessore desiderato.

Un’altra tecnica utilizzata è la pressatura a caldo che avviene mescolando il polimero con eventuali additivi e il sale di litio. Successivamente la miscela viene riscaldata e pressata tra due blocchi di acciaio che esercitano una pressione controllata.

Se si desidera ottenere il polimero sotto forma di fibre porose, la tecnica utilizzata è l’elettrospinning, che consiste nell’ottenimento di una soluzione polimerica, alla quale viene applicato un campo elettrico che rende la soluzione carica. Quando si raggiunge una certa carica, la soluzione viene espulsa dalla siringa sotto forma di cono, raggiungendo un collettore in cui avviene la solidificazione.

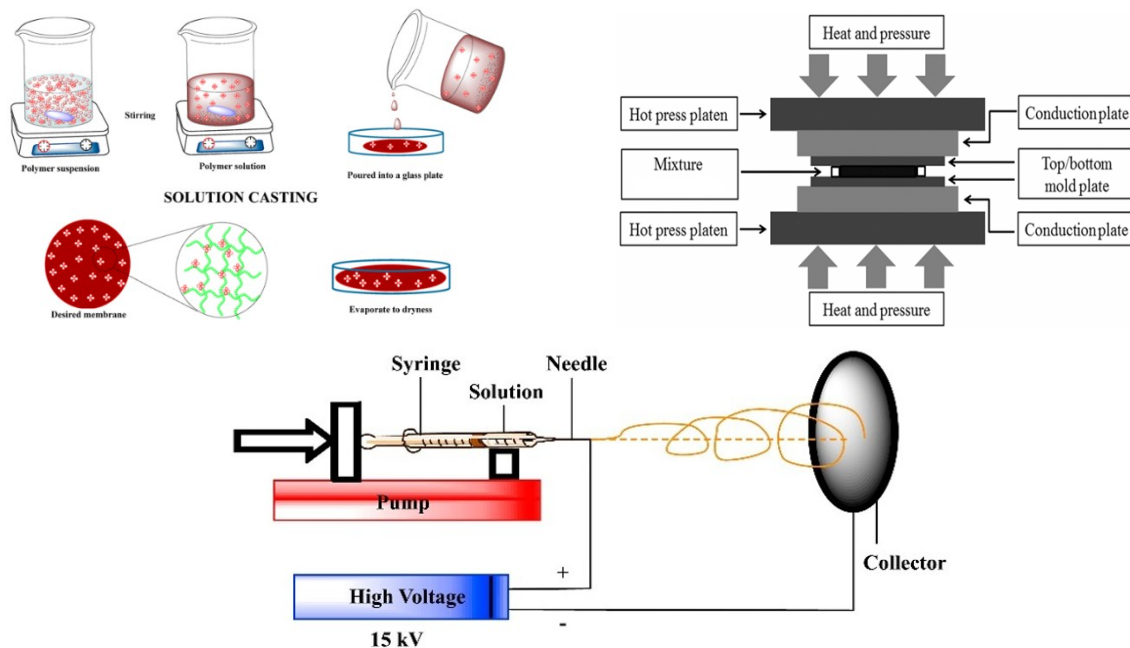


Figura 8: Metodi di preparazione degli elettroliti polimerici (da sinistra: casting, pressatura, elettrospinning)

1.3. ESEMPI DI POLIMERI UTILIZZATI NEGLI ELETTROLITI

Di seguito sono descritti alcuni dei principali polimeri utilizzati o studiati per svolgere il ruolo di elettrolita nelle batterie a ioni di litio:

- POLIETILENE OSSIDO (PEO)

L’ossido di polietilene è il primo polimero ad essere stato utilizzato con l’obiettivo di condurre ioni all’interno delle batterie. Si ottiene tipicamente per polimerizzazione anionica per apertura d’anello a partire dall’ossido di etilene (Figura 9).

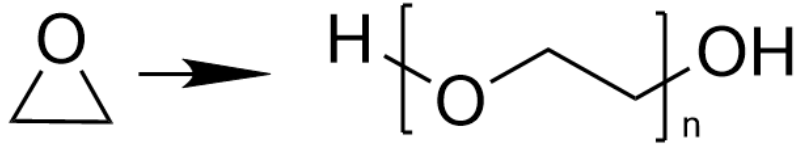


Figura 9: Reazione generale della formazione del PEO

La conducibilità del PEO dipende prevalentemente dalla sua fase amorfa, in cui le catene sono disordinate e quindi il movimento degli ioni è maggiore. Non solo la fase amorfa però contribuisce al trasferimento degli ioni, ma anche in quella cristallina (che si dispone a spirale, come illustrato in Figura 5) si osserva un movimento, seppur minore, di cationi.

Questo polimero, presentando una T_g di circa $-60\text{ }^\circ\text{C}$, a temperature maggiori a questa non offre buone proprietà meccaniche. In aggiunta, a temperatura ambiente il grado di cristallinità è piuttosto alto, quindi il PEO non ha una conducibilità molto alta ($10^{-8}/10^{-7}$ S/cm a T ambiente).

Inoltre, siccome nel PEO i siti che coordinano il litio sono gli atomi di ossigeno ed essendo l'interazione tra unità etilene ossido (EO) e Li^+ molto forti, il numero di trasferimento ionico (t_{Li^+} , definito come la frazione di corrente trasportata in questo caso dagli ioni litio) è molto basso a causa della difficoltà nel trasferire ioni lungo le catene polimeriche, oltre che per via delle forti interazioni tra Li^+ e atomi di ossigeno presenti nelle unità EO. Inoltre, t_{Li^+} è basso perchè gli anioni corrispondenti presentano una certa mobilità all'interno della matrice polimerica.

Per ovviare a questi problemi sono state studiate delle modifiche da apportare al polimero per migliorarne la conducibilità. Tra le modifiche non ci sono solo l'utilizzo di materiali plasticizzanti (per ottenere GPEs) e riempitivi ceramici (CPEs) già citati precedentemente, ma è possibile copolimerizzare il PEO in modo da ottenere strutture a blocchi, in cui le unità EO sono le responsabili della conducibilità mentre l'altro blocco migliora le proprietà meccaniche.

- POLICARBONATI (PC)

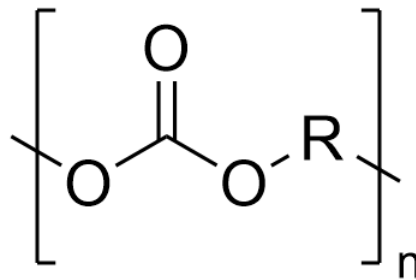


Figura 10: Struttura di un policarbonato generico

I policarbonati sono l'alternativa al PEO maggiormente studiata. Essi coordinano il litio attraverso l'ossigeno carbonilico, dando origine ad un'interazione più debole rispetto a quella con le unità EO. Il loro vantaggio principale è la cristallinità piuttosto bassa, ancora minore nei policarbonati alifatici; quindi, la conducibilità e il numero di trasferimento di ioni sono piuttosto alti rispetto al PEO.

- POLIESTERI

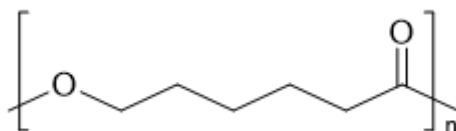


Figura 11: Il policaprolattone (PCL), uno dei principali poliesteri

I poliesteri, come i policarbonati coordinano il litio principalmente attraverso l'ossigeno carbonilico. Presentano una T_g relativamente bassa però hanno struttura semicristallina a temperatura ambiente. Questo ostacola il movimento degli ioni abbassando la conducibilità degli elettroliti. Anche in questo caso la copolimerizzazione è una soluzione per migliorare l'efficienza di trasferimento ionico.

2. SCOPO DELLA TESI

Come accennato nel paragrafo 1.3, tra i metodi che esistono per migliorare le proprietà degli elettroliti polimerici, c'è la formazione di copolimeri, dove uno dei monomeri è responsabile per la conducibilità mentre il secondo monomero può svolgere diverse funzioni volte a migliorare le proprietà e performance dell'elettrolita.

Nei prossimi paragrafi sarà descritto come l'apporto di modifiche strutturali agli elettroliti polimerici a base di PEO ne influenza la conducibilità. Saranno trattati sia elettroliti a singola conduzione ionica che elettroliti con normale conduzione, *i.e.*, dove sia cationi che anioni sono mobili. L'obiettivo è studiare il comportamento dei (co)polimeri e la loro capacità di mediare il trasporto di ioni litio al variare di alcuni componenti strutturali.

3. ELETTROLITI POLIMERICI A SINGOLO IONE

La conduzione ionica negli elettroliti polimerici solidi dipende dal movimento segmentale delle catene polimeriche in cui, in presenza di sale di litio, avvengono continui fenomeni di coordinazione e dissociazione con gli ioni. Il fenomeno di trasporto avviene quindi con il salto tra un sito e l'altro da parte degli ioni litio.

Oltre alla concentrazione degli ioni dissociati, la struttura del polimero influisce sulla conducibilità la quale dipende in particolare dalla mobilità delle catene. Da qui la necessità di modificare strutturalmente gli elettroliti polimerici per migliorarne le caratteristiche al fine di aumentare la conduzione ionica. Tra le diverse strategie si trova l'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa così da avere polimeri con una maggiore mobilità delle catene, tramite utilizzo di agenti plasticizzanti e/o cambiando il monomero di partenza.

Siccome negli elettroliti polimerici classici a muoversi sono sia i cationi che gli anioni, il risultato è spesso un basso numero di trasferimento ionico (t_{Li^+}) e bassa conducibilità visto che gli elettrodi scambiano gli ioni litio e non gli anioni. Sono stati progettati quindi elettroliti in cui gli anioni sono immobilizzati e la conduzione dipende solo dal movimento dei cationi: si tratta degli elettroliti polimerici con conduzione a singolo ione (SIPE).

3.1. TIPOLOGIE DI SIPE ED EFFETTO DELLA SEQUENZA POLIMERICA

L'esempio di SIPE trattato di seguito è composto da un sale di litio fluorurato incorporato nella struttura di un monomero vinilico e da un secondo monomero, un etere vinilico con PEO nella catena laterale. I due monomeri copolimerizzano seguendo un meccanismo radicalico. Siccome la lunghezza della catena e la massa molare media (M_n) sono parametri importanti, la polimerizzazione è stata svolta tramite Photo-CRAP (reazione di copolimerizzazione radicalica alternata fotocontrollata) con il fine di ottenere catene di lunghezze controllate (*Figura 12*).

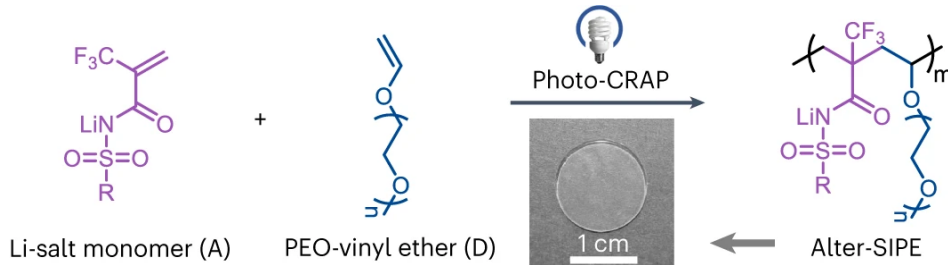


Figura 12: Copolimerizzazione per ottenere un alter-SIPE

Il copolimero che si è ottenuto ha una composizione tale per cui i due monomeri si alternano lungo le catene ed è perciò un copolimero alternato. Il motivo per cui si ottiene un copolimero alternato è stato individuato tramite studi cinetici: sono state definite le costanti cinetiche di propagazione k_{AA} , k_{BB} , k_{AB} e k_{BA} (dove A e B rappresentano i due monomeri) che indicano la reattività nella omopropagazione rispetto alla tendenza a propagare con monomero diverso. Rapportando le costanti di omopropagazione rispetto a quelle di co-propagazione, ovvero calcolando i rapporti di reattività per i due monomeri, si è evidenziato che l'ottenimento di un copolimero alternato è favorito (rapporti $r_A = k_{AA}/k_{AB}$ e $r_B = k_{BB}/k_{BA}$ prossimi a 0).

Per valutare la dipendenza delle prestazioni dalla struttura del SIPE, sono stati prodotti anche il corrispondente omopolimero homo-SIPE, e i copolimeri a blocchi, block-SIPE, e con composizione statistica, random-SIPE (*Figura 13*).

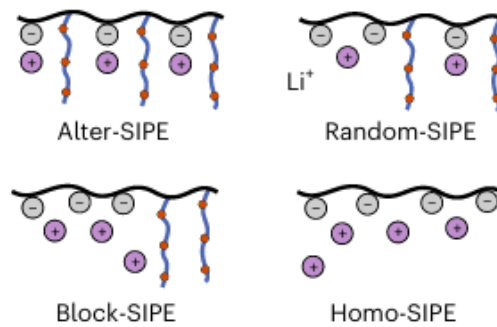


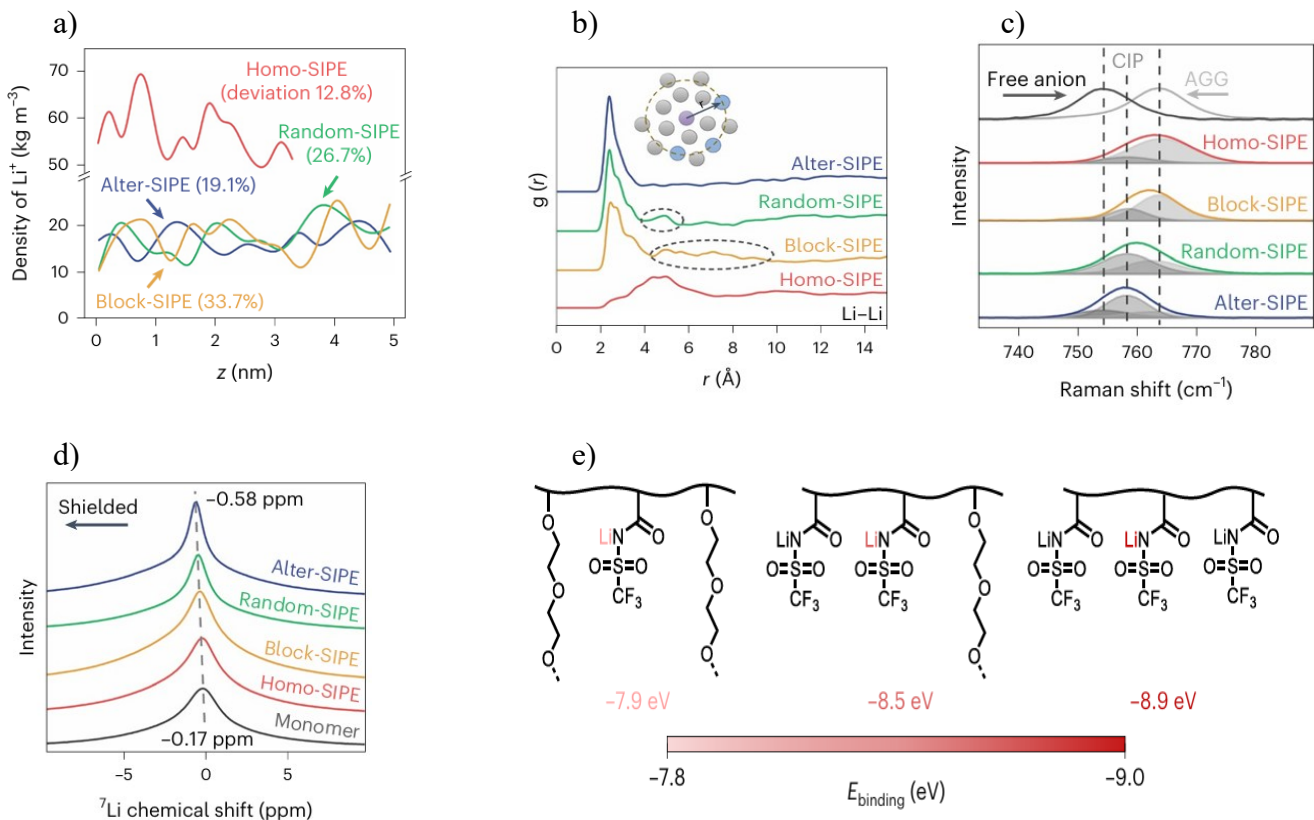
Figura 13: Varie strutture dei SIPE

In accordo con la teoria di Manning riguardo la condensazione dei controioni, si osserva che nei SIPE la dissociazione ionica migliora se aumenta il distanziamento tra le unità anioniche, questo perché una minore densità di coppie ioniche favorisce la dissociazione.

Quanto scritto appena sopra si può notare anche tramite analisi delle diverse strutture⁸:

- Alter-, random- e block-SIPE hanno densità ionica simile, minore rispetto all'homo-SIPE. Confrontando i coefficienti di semidispersione (*Figura 14a*), si ha che minore è il valore del coefficiente, maggiore è l'omogeneità della distribuzione di Li^+ che si traduce in una migliore dissociazione (che favorisce la conducibilità).

- La distribuzione del litio è valutata anche tramite funzione di distribuzione radiale (RDF), in cui l'alter-SIPE mostra un solo picco, mentre le funzioni delle altre strutture mostrano anche degli altri picchi minori (Figura 14b). Se si aggiunge questo al fatto che il numero di coordinazione dell'alter-SIPE è minore rispetto agli altri, è possibile dedurre che la dissociazione è favorita se il polimero è alternato.
- Nella spettroscopia Raman il picco di bending del legame N-S è sensibile alla complessazione tra litio e controione. Nel caso in cui nella struttura esistano aggregati di cationi, il picco subisce un certo shift (verso destra, ad indicare appunto l'aggregazione ionica). Questo si nota nel caso degli homo, block e random-SIPE mentre per l'alter-SIPE lo shift non si osserva, sintomo dell'assenza di cluster e quindi di una maggiore omogeneità ionica (Figura 14c).
- Anche l'NMR mostra come l'alter-SIPE sia quello che favorisce la dissociazione: il picco riguardante il litio è soggetto ad uno spostamento chimico maggiore rispetto agli altri copolimeri poiché è maggiore la coordinazione con gli atomi di ossigeno dei gruppi eterici delle unità di EO (Figura 14d).
- Tramite calcolo DFT (teoria del funzionale della densità) effettuato nelle diverse strutture si osserva anche che nell'alter-SIPE l'energia di legame è minore (Figura 14e). La causa di ciò è la coordinazione con i gruppi eterici dell'EO che facilita la dissociazione. Questo risultato è coerente anche con il calcolo dei tempi di residenza degli ioni Li^+ sui gruppi anionici: l'alter-SIPE presenta i valori più bassi (Figura 14f).



f)

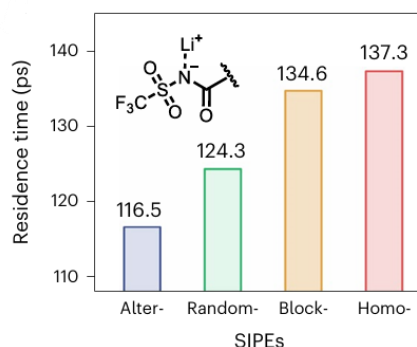


Figura 14: Analisi sperimentali che mettono a confronto la dissociazione e distribuzione degli ioni nelle diverse strutture dei copolimeri.

3.2. MODIFICHE NEL POLIMERO ED INFLUENZA SULLA CONDUCEBILITÀ

Dopo aver studiato gli effetti della sequenza dei monomeri, si è valutato come varia la conducibilità modificando chimicamente i monomeri stessi.

Per questo sono stati sintetizzati cinque alter-SIPEs, in cui è presente lo stesso etere vinilico ma cambia il gruppo R legato al sale di litio (Figura 15).

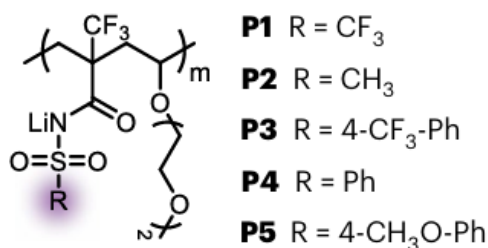


Figura 15: Diversi gruppi R del sale di litio

Confrontando le costanti di dissociazione K_d (ottenibili sperimentalmente utilizzando l'equazione semplificata di Fuoss-Hsia), si è visto che questa è maggiore per i polimeri P1 e P3 a causa della presenza dei gruppi fluorurati che per effetto elettron attrattore favoriscono la dissociazione tra Li^+ e anione, favorendo la mobilità dei cationi.

Se si paragonano le temperature di transizione vetrosa, indice della mobilità delle catene polimeriche, si vede che queste sono più basse per P1 e P2, che presentano gruppi R alchilici, a differenza degli altri polimeri che sono costituiti da gruppi aromatici che hanno mobilità minore.

Al netto di queste due osservazioni, il polimero in cui il sale di litio è legato al gruppo -CF₃ ha la conducibilità maggiore.

Lo studio è stato poi ampliato tenendo costante il gruppo R = CF₃ nel sale di litio e variando la lunghezza delle catene di PEO.

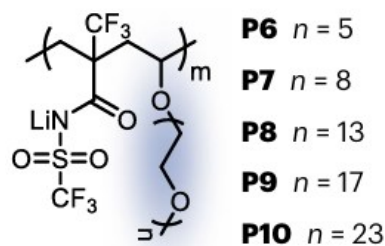


Figura 16 : Variazione della lunghezza della catena di PEO

Considerando cinque polimeri con numero di unità EO (n) diverso (5, 8, 13, 17, 23) si osserva che aumentando n fino a 13 (P8) la T_g diminuisce, aumentando la conducibilità del copolimero (Figura 17). Se si aumenta ulteriormente n , si ottiene però una diminuzione della conducibilità, attribuibile alla diminuzione della concentrazione di Li^+ complessiva dovuta all'allungamento delle catene di PEO che quindi portano ad un aumento della massa molare del polimero.

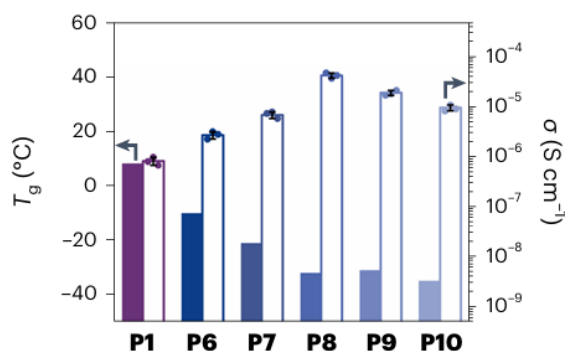


Figura 17: Variazione della T_g e della conducibilità aumentando n

Il fatto che il polimero P8 sia maggiormente conduttivo rispetto agli altri candidati, e che la struttura alter-SIPE porti ad una maggiore conducibilità rispetto alle altre strutture (Paragrafo 3.1), è rappresentativo dell'importanza del controllo strutturale dei copolimeri con il fine di migliorare le proprietà elettriche degli elettroliti utilizzati.

4. PMATFSI E PSTFSI

Dopo aver visto come influisce la struttura sulla conducibilità di un elettrolita solido, in questo paragrafo si presenta un confronto tra due diversi SIPE, ovvero PSTFSI-*b*-PEO-*b*-PSTFSI e PMATFSI-*b*-PEO-*b*-PMATFSI (Figura 18), che derivano dalla combinazione tra PEO e PMA (polimetil metacrilato) oppure PS (polistirene), ottenendo strutture a blocchi in cui la conducibilità ionica del PEO si somma alla resistenza meccanica fornita dall'altro blocco polimerico.

Le strutture studiate sono copolimeri con composizione BAB in cui le unità B possono essere PMA o PS con innesti in catena laterale di gruppi trifluorometil sufonil imide (TFSI⁻) provenienti dal corrispondente sale di litio, mentre il blocco centrale A è composto da PEO.

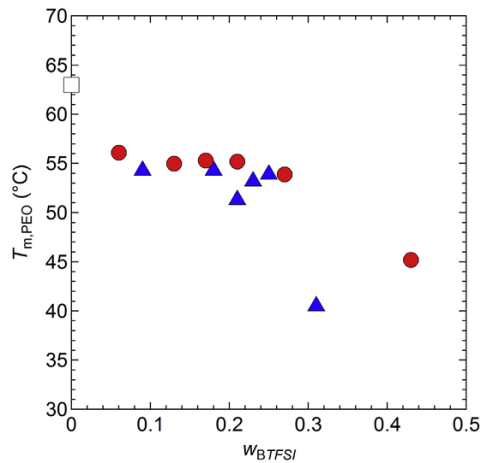


Figura 19: Variazione di $T_{m,PEO}$ al variare della composizione di BTFSI. I pallini rossi rappresentano PMATFSI, mentre i triangoli blu PSTFSI.

Come si può osservare dalla *Figura 19*, l'andamento della temperatura di fusione del blocco centrale è pressoché costante intorno ad un valore di 55 °C (rispetto ai 63 °C del PEO puro, rappresentato dal quadrato bianco a $w = 0$) per entrambi i copolimeri finché $w_{BTFSI} < 0,3$. Per gli elettroliti di PMATFSI, non si nota nessuna particolare influenza attribuibile alla presenza del comonomero utilizzato per alcune composizioni.

Quando si considerano gli elettroliti con frazione molare di BTFSI maggiore di 0,3 si osserva un calo nella $T_{m,PEO}$ abbastanza brusco (anche se con pendenze diverse per i due comonomeri): questo perché all'aumentare della frazione molare di BTFSI, diminuisce la tendenza del polimero a cristallizzare.

Questa osservazione si può fare anche sulla base della *Figura 20*, dove è riportato l'andamento del grado di cristallinità X_c al variare della composizione degli elettroliti. Anche in questo caso fino a $w_{BTFSI} = 0,3$ l'andamento è lineare con pendenza più bassa per PSTFSI, mentre quando si supera la composizione "limite" si ha un brusco calo nella pendenza, segno che la cristallinità si abbassa molto. Questo significa che superata una certa frazione molare del blocco a base di PS e PMA, i domini di PEO sono prevalentemente amorfi.

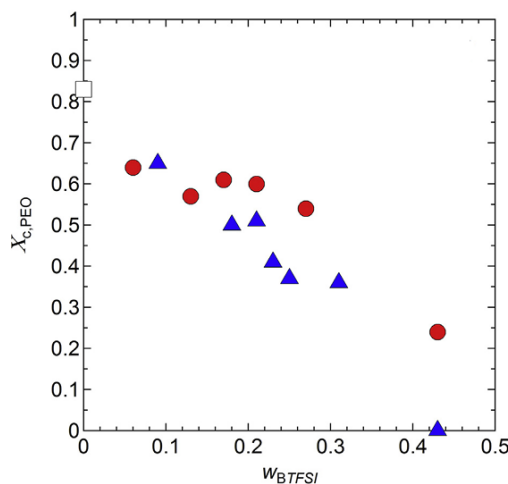


Figura 20: Andamento del grado di cristallinità degli elettroliti a base di PMATFSI e PSTFSI (si veda *Figura 18* per la simbologia)

Le considerazioni appena fatte riguardo la cristallinità hanno conseguenze anche per quanto riguarda la conducibilità degli elettroliti. Per dire questo sono state effettuate misure di conducibilità ionica a diverse temperature per tutti i copolimeri con ogni composizione (*Figura 21*).

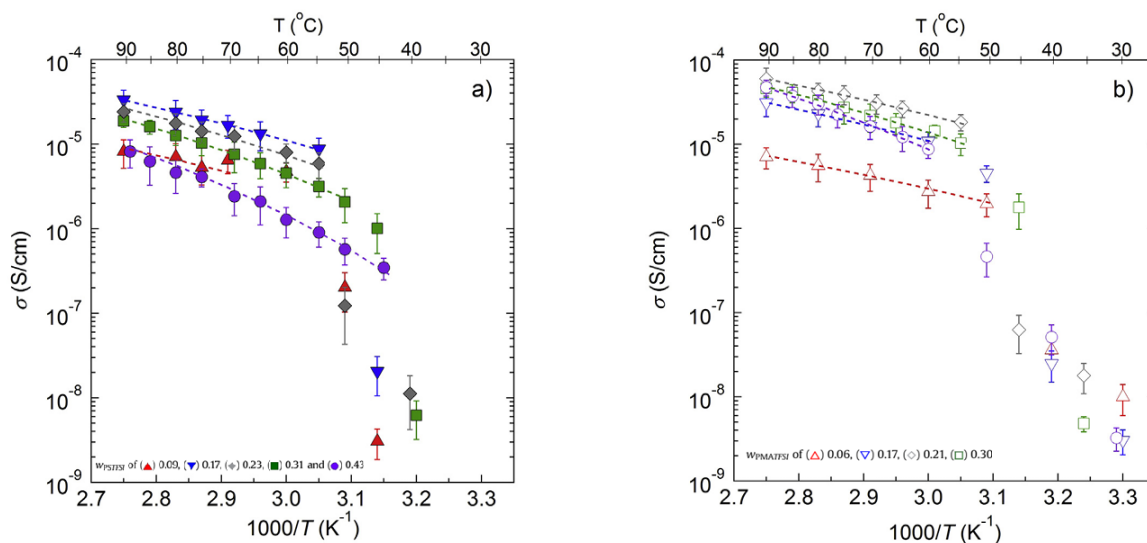


Figura 21: Variazione della conducibilità al variare della temperatura (Figura a: PSTFSI, Figura b: PMATFSI)

Dai grafici riportati appena sopra si può capire come anche la conducibilità varia drasticamente prima e dopo la $T_{m, PEO}$ (usando la *Figura 19*).

Per quanto riguarda gli elettroliti di PSTFSI, dove la conducibilità è maggiore ($T > T_{m, PEO}$), questa ha un valore tra 10^{-4} e 10^{-5} S/cm, mentre nel range di temperature dove è bassa, i valori cambiano anche di due ordini di grandezza. Un caso particolare è quello del PSTFSI_43 (*Figura 21a*, grafico con i pallini viola), che non mostra una variazione di pendenza a una certa T poiché, come si può vedere dalla *Figura 19*, il PEO non cristallizza. Quindi si conferma la grande importanza della composizione e della percentuale cristallina all'interno di un elettrolita, particolarmente per raggiungere conducibilità adeguate a T relativamente basse.

L'andamento è simile per gli elettroliti contenuti PMATFSI, ma cambiano i valori di conducibilità, che si osserva essere circa il doppio rispetto a quelli di PSTFSI.

Confrontando le conducibilità ad una temperatura specifica (es. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, *Figura 22*), al variare della composizione si nota una tendenza simile per entrambi i polimeri che presentano un massimo di conducibilità (il massimo del PMATFSI è il doppio del massimo di PSTFSI, oltre a presentarsi a composizioni diverse) dopo il quale c'è un calo nei valori misurati. Una causa di questa decrescita di conducibilità può essere la minore libertà segmentale degli ioni di litio, visto che all'aumentare della frazione molare del blocco BTFSI gli ioni Li^+ sono presenti in quantità relativamente maggiore e perciò possono coordinare una frazione maggiore di atomi di ossigeno provenienti dal blocco etereo centrale.

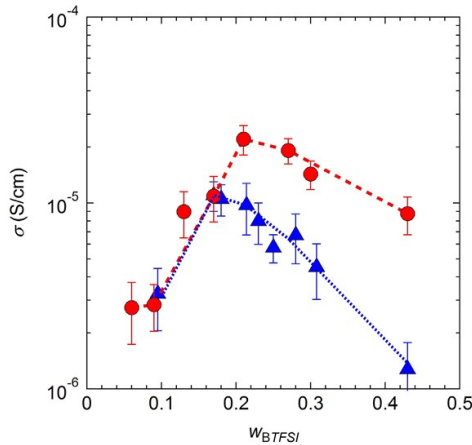


Figura 22: Isoterme di conducibilità a 60°C

Un'ultima osservazione che si può fare è quella relativa al coefficiente di trasferimento ionico (t_{Li+}).

Dalla spettroscopia di impedenza elettrochimica effettuata a 90 °C si può vedere come sia gli elettroliti a base PSTFSI che quelli a base di PMATFSI abbiano t_{Li+} compreso nel range tipico degli elettroliti a conduzione a singolo ione, ovvero tra 0,85 e 0,95. Questi valori sono molto maggiori di t_{Li+} negli elettroliti a base di PEO (come si vede in Figura 23 dal quadrato bianco).

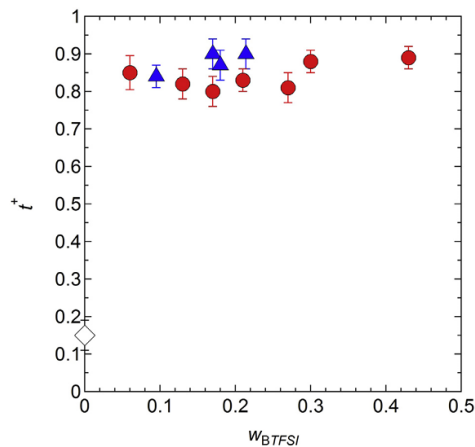


Figura 23: t_{Li+} degli elettroliti a conduzione di singolo ione a base di PSTFSI e PMATFSI

5. MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE NEGLI ELETTROLITI BASATI SU PEO

Come già discusso in precedenza il PEO ha una T_g molto bassa e non presenta buone proprietà meccaniche a temperatura ambiente. Per questo motivo sono stati progettati copolimeri a blocchi in cui è presente una fase non polare con T_g alta (ad esempio polistirene, PS), alternati con blocchi di PEO polare e con T_g minore, ma che conferisce al polimero la capacità di condurre gli ioni.

Dopo aver analizzato gli elettroliti a singola conduzione ionica, in questo capitolo si osserva come variano le proprietà di un elettrolita con normale meccanismo di conduzione dove sia cationi che anioni sono mobili, ma dove vengono introdotti blocchi di polistirene e polistirene sostituito con catene di PEO. Verranno analizzati gli effetti della lunghezza delle catene di PEO e del contenuto di LiTFSI sulla conducibilità.

5.1. PVBmPEO_z-b-PS

Per ottenere il copolimero desiderato si deve cominciare dalla sintesi del macromonomero, ovvero 4-vinilbenzil mPEO_z (VBmPEO_z), dove z è la massa molare del PEO (400, 1000, 2000 g/mol).

Per verificare che la sintesi sia andata a buon fine si svolgono le caratterizzazioni ¹H NMR e ¹³C NMR. Successivamente avviene l'omopolimerizzazione per ottenere PVBmPEO_z tramite polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (RAFT), ovvero una polimerizzazione radicalica controllata in cui la massa molare del polimero finale viene predeterminata (Figura 24, reazione a). I PVBmPEO_z sono stati utilizzati successivamente per la copolimerizzazione con lo stirene, sfruttando la possibilità data dal processo di polimerizzazione RAFT di formare copolimeri a blocchi. Sono stati quindi ottenuti i copolimeri a blocchi PVBmPEO_z-b-PS (Figura 24, reazione b).

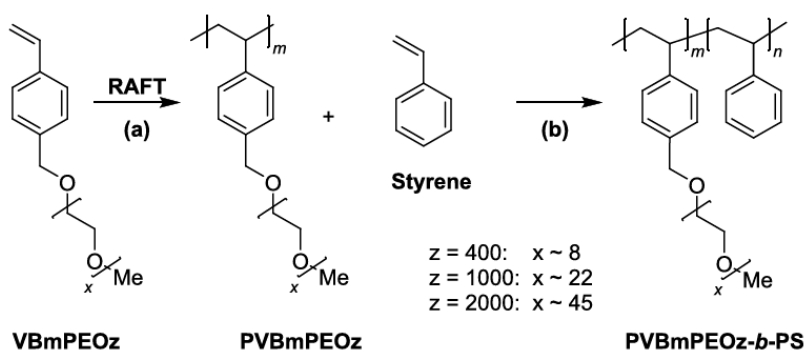


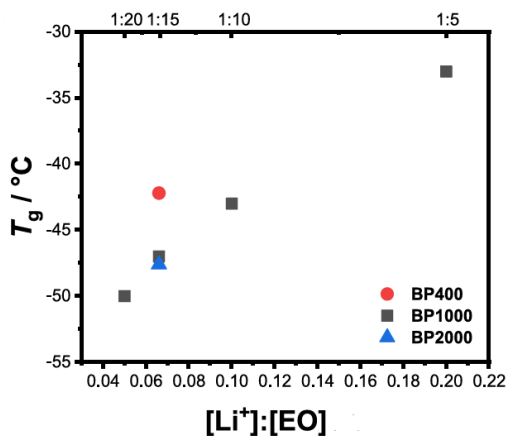
Figura 24: Schema che descrive l'ottenimento di PVBmPEO_z-b-PS

Lo studio è stato eseguito variando sia la lunghezza delle catene di PEO, sia la concentrazione di sale di litio (LiTFSI)¹⁰.

Tre diverse lunghezze di catena di PEO sono state considerate, ovvero 8, 22 e 45 unità EO (rispettivamente z = 400, 1000, 2000 g/mol, da cui le sigle BP400, BP1000 e BP2000), e quattro diversi rapporti [Li⁺]/[EO], ovvero 1:5, 1:10, 1:15 e 1:20.

Per una data lunghezza della catena di PEO, sono stati preparati elettroliti con quattro diverse concentrazioni di litio. Effettuando un'analisi DSC si è visto come i domini di PEO siano sempre amorfi, e questo favorisce la conducibilità. Inoltre, si osserva che la temperatura di transizione vetrosa dei domini di PEO aumenta con la concentrazione di litio (Figura 25a, grafico "BP1000") a causa dell'aumento dei legami quasi ionici tra ioni litio e unità EO. Quindi il sale agisce da reticolante, determinando una diminuzione del movimento segmentale della catena di PEO, portando così ad una diminuzione nella conducibilità che risulta più marcata quanto maggiore la concentrazione di sale a parità di temperatura (Figura 25b).

a)



b)

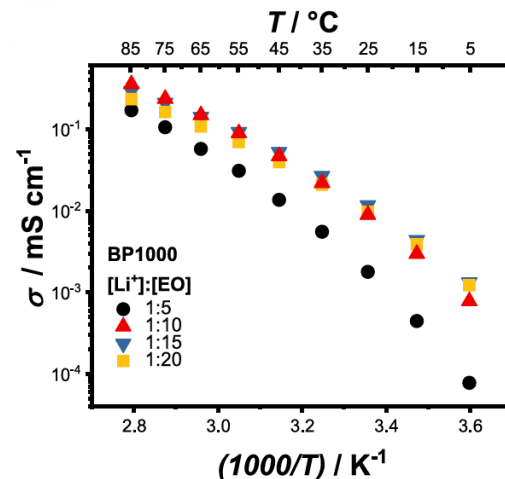


Figura 25: Andamento della T_g con la concentrazione di litio (a), andamento della conducibilità con la temperatura (b)

Poiché solo la concentrazione 1:5 tra litio ed EO porta ad una conducibilità sensibilmente minore, il confronto tra le conducibilità al variare della temperatura e della lunghezza delle catene di PEO è stato svolto mantenendo il rapporto $[Li^+]/[EO]$ costante a 1:15.

Dalla *Figura 26* si può notare come, seppur di poco, l'andamento generale della conducibilità è crescente aumentando z . Questo si può spiegare con il fatto che in BP400 il monomero contenente PEO contiene anche circa un 20% in peso di stirene che compone lo scheletro del polimero. Aumentando la lunghezza della catena di PEO, diminuisce la percentuale di stirene in peso, e questo comporta una diminuzione della T_g e quindi una maggiore mobilità segmentale (*Figura 25a*, lungo la colonna con rapporto $[Li^+]/[EO]$ pari a 1:15).

Dalla stessa figura si può osservare anche come aumentando la temperatura si assista ad un aumento nella conducibilità (visibile anche nella *Figura 25b*), oltre ad una minore dipendenza della conducibilità dalla lunghezza della catena di PEO (la pendenza nel grafico a 5 °C è maggiore rispetto a quella ad 85 °C). La motivazione di ciò si trova nel fatto che, quando la temperatura supera la $T_{m,PEO}$, lo stesso PEO si trova pressoché completamente allo stato amorfo, il che favorisce la mobilità di catena e quindi la conducibilità.

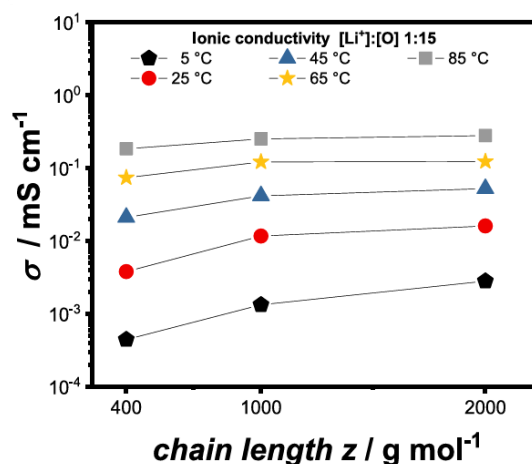


Figura 26: Andamento della conducibilità al variare della lunghezza delle catene di PEO

6. CONCLUSIONI

Gli articoli discussi nelle sezioni precedenti mostrano come la possibilità di modificare con precisione la struttura di polimeri impiegati come elettroliti polimerici determini effetti importanti sulla loro capacità di mediare il trasporto di ioni litio.

Considerando gli elettroliti polimerici a conduzione di singolo ione, si può affermare che una composizione alternata (alter-SIPE), dove il monomero che presenta l'anione ancorato in catena laterale viene diluito da un comonomero che si alterna ad esso, porta alle migliori proprietà elettrochimiche. Inoltre, la lunghezza di catena del copolimero ha maggiore influenza sulla conducibilità rispetto ai sostituenti sull'anione ancorato.

Se si vuole produrre un SIPE si deve considerare anche la natura del monomero al quale viene ancorata la componente anionica. Si è visto infatti che la conducibilità è più elevata nel caso di elettroliti dove l'anione è ancorato ad un monomero metacrilico rispetto ad uno stirenico, sebbene la composizione del copolimero abbia comunque particolare importanza sulla cristallizzazione dei domini di PEO (e quindi sulla conducibilità).

Anche la conducibilità degli elettroliti a normale conduzione ionica (in cui sia cationi che anioni sono mobili) dipende fortemente dalla struttura polimerica: la lunghezza delle catene di PEO e la concentrazione di sale di litio giocano un ruolo molto importante nelle prestazioni di questo tipo di elettroliti. L'entità della variazione di conducibilità però dipende dalla temperatura alla quale questa si misura (*Figure 25b e 26*).

In conclusione, sulla base di quanto osservato, si può affermare che la produzione di elettroliti polimerici solidi in batterie al litio sia una valida alternativa all'utilizzo degli elettroliti liquidi. In particolare, dagli elettroliti a base di PEO, apportando le dovute modifiche si possono ottenere buone proprietà elettrochimiche e meccaniche. In futuro quindi si potrà giungere a risultati sempre migliori, anche approfondendo lo studio degli elettroliti polimerici basati su altre tipologie di monomeri in alternativa al più studiato PEO, ad esempio i policarbonati.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Malik, M. A. I.; Kalam, M. A.; Ikram, A.; Zeeshan, S.; Raza Zahidi, S. Q. Energy Transition towards Electric Vehicle Technology: Recent Advancements. *Energy Rep.* **2025**, *13*, 2958–2996.
- (2) Yuanyuan, B.; Xiaoying, G.; Wei, L.; Siqin, Z.; Chao, H. Research Progress on Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2025**.
- (3) Hu, J.; Huang, W.; Yang, L.; Pan, F. Structure and Performance of the LiFePO₄ Cathode Material: From the Bulk to the Surface. *Nanoscale* **2020**, *12* (28), 15036–15044.
- (4) Li, S. Functional Polymers for Lithium Metal Batteries. **2021**.
- (5) Chen, P.; Ding, B.; Dou, H.; Zhang, X. Ceramic–Polymer Composite Solid-State Electrolytes for Solid-State Lithium Metal Batteries: Mechanism, Strategy, and Prospect. *Small* **2025**, *21* (24).
- (6) Zhang, D.; Meng, X.; Hou, W.; Hu, W.; Mo, J.; Yang, T.; Zhang, W.; Fan, Q.; Liu, L.; Jiang, B.; Chu, L.; Li, M. Solid Polymer Electrolytes: Ion Conduction Mechanisms and Enhancement Strategies. **2023**.
- (7) S., R. P.; Prasannavenkadesan, V.; Katiyar, V.; Achalkumar, A. S. Polymer Electrolytes: Evolution, Challenges, and Future Directions for Lithium-Ion Batteries. *RSC Appl. Polym.* **2025**, *3* (3), 499–531.
- (8) Han, S.; Wen, P.; Wang, H.; Zhou, Y.; Gu, Y.; Zhang, L.; Shao-Horn, Y.; Lin, X.; Chen, M. Sequencing Polymers to Enable Solid-State Lithium Batteries. *Nat. Mater.* **2023**, *22* (12), 1515–1522.
- (9) Devaux, D.; Liénafa, L.; Beaudoin, E.; Maria, S.; Phan, T. N. T.; Gigmes, D.; Giroud, E.; Davidson, P.; Bouchet, R. Comparison of Single-Ion-Conductor Block-Copolymer Electrolytes with Polystyrene-TFSI and Polymethacrylate-TFSI Structural Blocks. *Electrochimica Acta* **2018**, *269*, 250–261.
- (10) Butzelaar, A. J.; Röring, P.; Mach, T. P.; Hoffmann, M.; Jeschull, F.; Wilhelm, M.; Winter, M.; Brunklaus, G.; Théato, P. Styrene-Based Poly(Ethylene Oxide) Side-Chain Block Copolymers as Solid Polymer Electrolytes for High-Voltage Lithium-Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (33), 39257–39270.

