



FILLER IBRIDI PER BATTERIE AL LITIO

L'attività di ricerca premiata dalla Divisione di Elettrochimica con il "Premio di Laurea FIAMM Energy Technology" 2022 ha riguardato lo sviluppo e la caratterizzazione di filler ibridi da incorporare in elettroliti solidi nanocompositi per batterie al litio. Particolare attenzione è stata anche dedicata all'investigazione dei fenomeni di self-healing osservati in questi dispositivi.

L'elevata leggerezza e gli alti valori di densità di energia sono solo alcune delle caratteristiche che negli ultimi anni hanno permesso alle batterie a ioni litio (LIBs) di ritagliarsi un'importanza sempre maggiore nel campo dello stoccaggio energetico. In ogni caso, i seppur elevati valori di energia specifica erogabili dalle LIBs rimangono notevolmente al di sotto degli standard richiesti dall'industria automobilistica per permettere un'efficace implementazione dei veicoli elettrici. Di conseguenza, notevoli miglioramenti sono necessari per rendere ancora più competitivo l'utilizzo di mezzi di trasporto non basati su motori a combustione interna.

Una possibilità attualmente sotto esame è costituita dal passaggio alle cosiddette batterie a litio metallico (LMBs), dispositivi basati sull'utilizzo di un anodo di Li che presenta una capacità specifica dieci volte più elevata rispetto alla grafite, il materiale attualmente utilizzato commercialmente. Sfortunatamente, la più grande preoccupazione insita nell'utilizzo di un metallo alcalino come materiale anodico risiede nella pericolosa crescita di dendriti metallici che, formati durante i cicli di carica e scarica della batteria, possono penetrare attraverso il dispositivo causandone, infine, il cortocircuito. Considerando l'elevata infiammabilità degli elettroliti liquidi solitamente utilizzati in tali dispositivi, ciò comporta notevoli preoccupazioni non solo dal punto di vista delle prestazioni ma anche della sicurezza.

Tra i vari approcci studiati per mitigare tale problema, l'utilizzo di elettroliti allo stato solido (SSE) meccanicamente resistenti ha dimostrato una notevole efficacia grazie alla capacità di operare come ostacoli fisici nei confronti della crescita di tali dendriti metallici. La loro applicazione non risulta però semplice ed immediata: l'utilizzo di sistemi puramente polimerici non consente, infatti, di ottenere una resistenza meccanica sufficiente mentre gli elettroliti ceramici sono solitamente affetti da scarsa stabilità chimica e ridotta processabilità. Di conseguenza, un approccio di notevole interesse riguarda l'utilizzo di SSE composti in grado di coniugare la facilità di produzione dei polimeri con le buone proprietà meccaniche dei composti ceramici utilizzati come filler rinforzanti. In questo caso, l'aspetto più critico consiste nel garantire un'elevata compatibilità fra la matrice organica e la fase inorganica dispersa al suo interno.

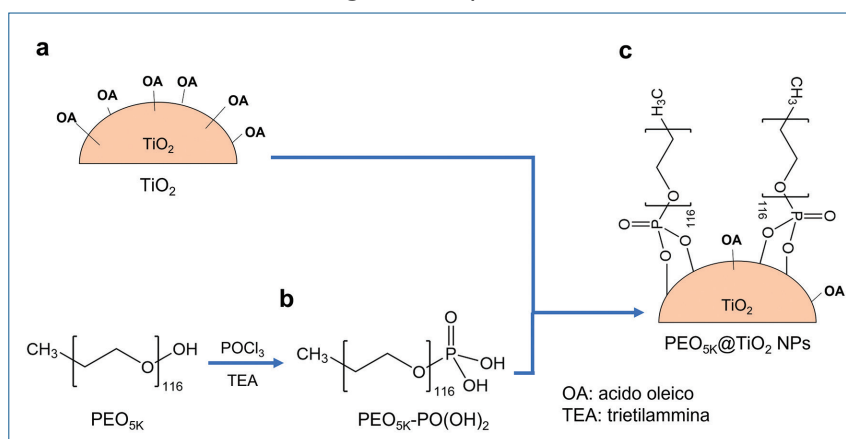
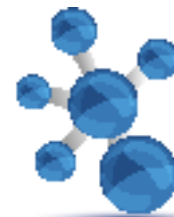


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del processo di produzione dei filler ibridi. Rielaborata da [3]



Scopo del mio lavoro, precedentemente iniziato da altri miei colleghi [1], è stato intervenire su tale aspetto tramite la produzione di appositi filler ibridi in grado di superare le problematiche precedentemente esposte. Essi sono costituiti da nanoparticelle di TiO_2 di dimensione di ~ 10 nm funzionalizzate superficialmente con catene di polietilenoossido (PEO) a basso peso molecolare (PEO 5K, $M_w=5000 \text{ g mol}^{-1}$) in grado di aumentare l'affinità della fase rinforzante con il costituente della matrice polimerica. Ciò riduce, quindi, il rischio di segregazione di fase e permette l'incorporazione di crescenti contenuti di materiale ceramico all'interno del polimero. Il processo sintetico, che ha comportato la funzionalizzazione del PEO

5K con un gruppo fosfato ed una reazione di *ligand exchange*, è schematicamente mostrato in Fig. 1. Tali fillers sono stati poi incorporati in elettroliti allo stato solido costituiti da PEO ad alto peso molecolare (PEO 4M, $M_w=4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) e da un sale di litio (LiTFSI). Tramite questo approccio è stato possibile produrre SSE nanocompositi con uno spessore di $\sim 100 \mu\text{m}$ con un contenuto di materiale ceramico dal 15% al 39% in massa. Lo step di funzionalizzazione dei filler ha permesso di mantenere un'elevata omogeneità tra le due fasi anche per i carichi più elevati di TiO_2 . La dispersione ha, inoltre, consentito di ottenere valori di conducibilità ionica comparabili ai sistemi puramente polimerici accoppiati, però, ad un miglioramento del 500% della stabilità meccanica e ad una completa ritenzione dell'elasticità dell'elettrolita. Tali miglioramenti dal punto di vista meccanico sono stati poi verificati anche elettrochimicamente: infatti, gli elettroliti nanocompositi sono stati in grado di operare fino a 800 ore e di sostenere correnti di deposizione di ioni litio fino a $500 \mu\text{A cm}^{-2}$, ritardando

notevolmente il cortocircuito dovuto alla crescita di dendriti. Ottime prestazioni sono state anche osservate in LMB complete composte da un anodo di litio metallico ed un catodo commerciale di litio ferrofosfato.

Dopo aver confermato le buone potenzialità di questo sistema, il mio lavoro di tesi si è concentrato sull'investigazione di un interessante fenomeno osservato nel corso delle analisi elettrochimiche. Infatti, alcuni dei dispositivi descritti precedentemente hanno mostrato la capacità di ritornare ad operare autonomamente dopo essere stati cortocircuitati dalla crescita di dendriti di litio. Un simile fenomeno di *self-healing* può risultare di notevole interesse in quanto in grado di allungare notevolmente la vita di un dispositivo senza la necessità di alcun intervento esterno.

La chiusura dei laboratori nel corso del 2020 a causa della pandemia di Covid-19 ha però momentaneamente trasformato questa parte del progetto in telematico. Di conseguenza, la prima parte di questo lavoro si è concentrata su una revisione della

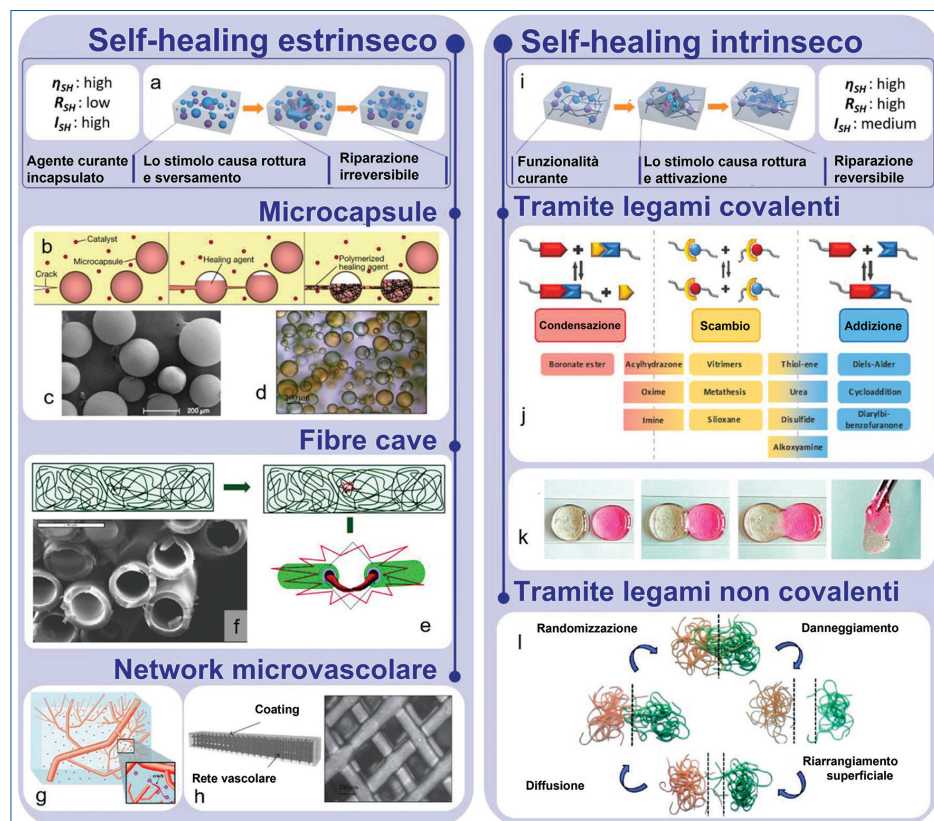


Fig. 2 - Classificazione dei principali approcci per la produzione di materiali self-healing attualmente riportati in letteratura. Rielaborata da [2]

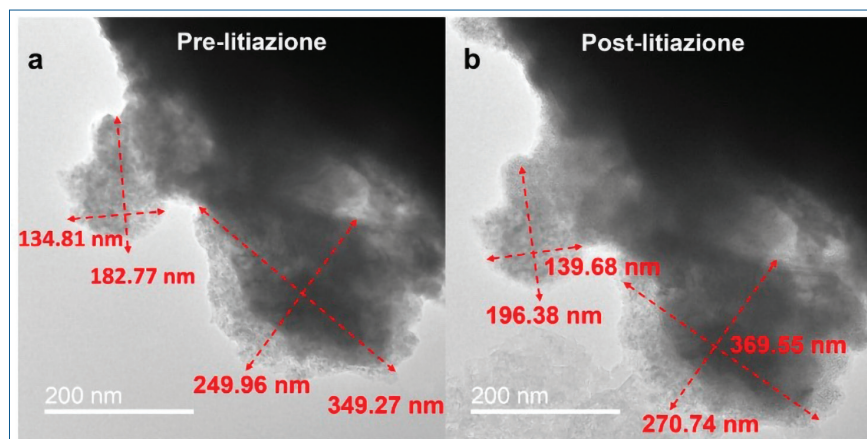


Fig. 3 - Immagini TEM *in situ* ottenute prima (a) e dopo (b) la litiazione dei filler ibridi. Rielaborata da [3]

letteratura scientifica attualmente presente sull'argomento [2]. Dopo aver classificato i vari meccanismi di *self-healing* (come mostrato in Fig. 2) ed aver verificato che un simile fenomeno non era stato ancora descritto ed studiato nel dettaglio, gli stessi elettroliti sono stati ulteriormente valutati sperimentalmente in modo da poter comprendere le motivazioni insite nel meccanismo di autoriparazione [3]. Avendo osservato questo fenomeno solamente nei sistemi nanocompositi e conoscendo l'elevata reattività del TiO_2 nei confronti del litio, il primo step è consistito nell'analisi della capacità di litiazione dei filler ibridi. Infatti, la possibile reazione fra titanio e dendriti potrebbe comportare la rimozione del cortocircuito dendritico tra i due elettrodi, consentendo il ripristino dell'operatività della cella elettrochimica. Nonostante i filler *self-standing* siano risultati in grado di reagire con il litio (come visibile nelle immagini TEM durante la litiazione *in situ* mostrate in Fig. 3), analisi XPS e Raman hanno mostrato come tale reattività sia invece trascurabile all'interno del SSE e, quindi, non in grado di giustificare l'autoriparazione del dispositivo. Risultati molto più interessanti sono stati invece ottenuti dall'investigazione della mobilità delle catene polimeriche. Infatti, analisi NMR nel dominio del tempo hanno mostrato come la mobilità della matrice polimerica risulti notevolmente migliorata in prossimità dei filler grazie all'interazione con le corte catene di PEO 5K ancorate sulla superficie delle nanoparticelle. Tale interazione comporta anche il mantenimento di un'importante frazione rigida del polimero al di sopra della temperatura di fusione del sistema, non

osservabile nei sistemi puramente polimerici. L'azione concertata di questi due effetti può quindi indurre la rottura dei dendriti metallici cresciuti all'interno dell'elettrolita nel corso della vita del dispositivo, consentendo il ripristino della cella elettrochimica, che ritorna autonomamente in grado di operare. In conclusione, la funzionalizzazione di filler ceramici si è dimostrata un'ottima strada per conferire nuove proprietà ad elettroliti nanocompositi migliorandone sia le prestazioni che la durabilità in

batterie a litio metallico. Inoltre, lo sviluppo di nuove batterie con proprietà di autoriparazione potrà ulteriormente facilitare l'applicazione di questa tecnologia di nuova generazione, aumentandone la stabilità e gli standard di sicurezza.

Ringraziamenti

Colgo l'occasione per ringraziare il mio relatore di tesi, Prof. Riccardo Ruffo, e tutti i componenti del laboratorio di elettrochimica dell'Università di Milano-Bicocca con cui ho avuto occasione di collaborare nel corso di questo progetto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Colombo *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 7.
- [2] L. Mezzomo *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 46.
- [3] L. Mezzomo *et al.*, *Nano Lett.*, 2022, **22**, 21.

Hybrid Fillers for Lithium-Metal Batteries

The research activity awarded by the Electrochemistry Division with the 2022 "Degree Award FIAMM Energy Technology" was devoted to the development and the characterization of hybrid fillers encompassed in nanocomposite solid-state electrolytes for lithium-metal batteries. Special attention was also dedicated to the investigation of the peculiar *self-healing* behaviors observed in these devices.