



Sintesi e caratterizzazione morfologica ed elettrochimica di separatori elettrofilati

M. Di Carli, A. Rinaldi, A. Aurora, L. Della Seta, P. P. Prosini

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ED ELETTROCHIMICA DI SEPARATORI ELETTROFILATI

M. Di Carli, A. Rinaldi, A. Aurora, L. Della Seta, P.P. Prosini

Laboratorio Sviluppo Processi Chimici e Termofluidodinamici per l'Energia. Centro Ricerche ENEA-Casaccia, via Anguillarese 301, Roma.

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *"WP1 - Accumulo elettrochimico"*

Linea di attività: *LA6 - Preparazione di separatori per batterie litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PRODUZIONE DI MEMBRANA A BASE DI PCL ELETTROFILATO	5
2.2 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA).....	7
2.3 ANALISI MORFOLOGICA (SEM)	5
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	10
3 CONCLUSIONI.....	1E
RRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.	
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16

Sommario

Le nanofibre prodotte mediante procedura di elettrofilatura ('elettrospinning') mostrano una struttura intrecciata e altamente porosa con un ampio rapporto superficie-volume. Grazie a queste proprietà i materiali costituiti da nanofibre vengono utilizzati in diverse applicazioni nei settori della sanità, delle biotecnologie, dell'ingegneria ambientale, della difesa e sicurezza ed anche della conservazione dell'energia. In questo rapporto campioni costituiti da nanofibre di policaprolattone (PCL) sono stati testati come separatori per le batterie al litio metallico al fine di valutare le proprietà di trasporto ionico di questi materiali elettrofilati ultrafini e al tempo stesso di considerare complessivamente la possibilità di utilizzare questa tecnologia per la fabbricazione di batterie al litio. Le membrane sono state imbevute di una soluzione elettrolitica (LP30) e caratterizzate tramite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica. E' stato quindi evidenziato che la struttura porosa della membrana in nanofibra di policaprolattone favorisce un completo e rapido assorbimento dell'elettrolita, e che l'ampia area superficiale migliora la conduttività ionica potenziando le prestazioni della batteria rispetto ad altri polimeri. Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate assemblando una batteria prototipo in cui è stata inserita una membrana nanofibrosa imbevuta di elettrolita tra un anodo al litio ed un catodo a base di LiFePO_4 . I risultati hanno mostrato che la batteria può essere scaricata ad alta potenza con una buona conservazione della capacità. Nonostante i limiti intrinseci del policaprolattone, le buone prestazioni di queste membrane come separatori indicano che l'elettrospinning è un metodo promettente per lo sviluppo e produzione di separatori per batterie performanti.

Introduzione

La continua e crescente domanda di un efficiente accumulo di energia sta spingendo la ricerca e l'industria verso lo sviluppo di batterie ricaricabili agli ioni di litio (LIB) ad alte prestazioni, di lunga durata, con elevata energia e densità di potenza [1,2]. Le attività di ricerca più innovative si concentrano su nuovi materiali per la preparazione di elettrodi caratterizzati da elevata capacità specifica o alta tensione di lavoro [3,4,5,6,7,8]. Inoltre, gli studi sono anche focalizzati sullo sviluppo di nuovi sistemi di elettroliti più stabili e sicuri [9,10,11,12,13]. Meno attenzione è stata prestata ad alcuni dei componenti della batteria come ad esempio il legante dell'elettrodo o il separatore, poiché sono spesso considerati componenti inattivi della batteria [14,15]. Tuttavia, il separatore influisce sul funzionamento di una batteria, in quanto condiziona in modo significativo le prestazioni delle celle, il ciclo di vita e, soprattutto, la sicurezza e l'affidabilità. Infatti, il separatore in una batteria agli ioni di litio svolge il duplice ruolo sia di barriera fisica, capace di prevenire i cortocircuiti causati dal contatto diretto tra gli elettrodi, sia come supporto per l'elettrolita, garantendo la necessaria conduzione ionica [16,17]. Attualmente, i separatori maggiormente utilizzati per le batterie al litio sono costituiti da membrane microporose poliolefiniche (Celgard®) a base di polietilene, polipropilene o dalla loro combinazione; mostrano una buona stabilità chimica, uno spessore adeguato e una elevata stabilità meccanica.

Al contrario, diverse caratteristiche di questi separatori come bassa porosità (circa il 40%), scarsa stabilità termica, scarsa bagnabilità con l'elettrolita liquido inducono l'aumento della resistenza di cella e la riduzione della capacità, limitando le prestazioni elettrochimiche delle batterie al litio [18,19,20,21]. Il separatore influenza anche in modo significativo il costo finale di una batteria al litio, poiché attualmente influisce del 20-30% sui costi del materiale. Pertanto, lo sviluppo di separatori con prestazioni migliori e costi inferiori è un obiettivo utile per ridurre significativamente il costo complessivo delle batterie.

Tra le varie tecniche di produzione dei separatori, la fabbricazione di nanofibre polimeriche mediante procedura di elettrofilatura ha attirato una certa attenzione negli ultimi anni, sia per le proprietà versatili delle nanofibre sia perché è un metodo scalabile efficace per soddisfare la crescente domanda di mercato dei consumatori. Per quanto riguarda l'applicazione nel campo delle batterie, questo tipo di materiale è altamente poroso (nell'intervallo 80-99%, struttura a pori aperti), con un rapporto superficie / volume molto ampio, superficie flessibile e proprietà meccaniche superiori a quelle delle fibre più grandi, rendendo quindi le nanofibre elettrofilate adatte per applicazioni di accumulo di energia. In particolare, il

poliacrilonitrile ed il polivinilidene fluoruro a base di nanofibre sono già stati sviluppati per le batterie al litio, mostrando buone prestazioni elettrochimiche in termini di capacità, di velocità di scarica e di durata [22,23,24]. In questo lavoro sono state testate le membrane in policaprolattone (PCL) come separatore per batterie al litio metallico. Il PCL ha il vantaggio di essere piuttosto rispettoso dell'ambiente in quanto biocompatibile, e per tale motivo è comunemente usato per applicazioni mediche, inclusi dispositivi di rilascio di farmaci, sutura o barriera di adesione. Il policaprolattone è un poliestere biodegradabile con un punto di fusione di circa 60 °C ed una temperatura di transizione vetrosa di circa -60 °C. Nonostante il basso punto di fusione, che può limitare l'applicabilità nel campo della batteria, il PCL può fornire da un lato un modello di valutazione grazie alla facilità del processo di elettrospinning, dall'altro permette lo studio delle variazioni della microstruttura (ad esempio controllo della porosità e distribuzione dei pori) oltreché sviluppi futuri per un'economia circolare. Da un punto di vista metodologico, il PCL potrebbe essere usato come modello per test di screening per ottimizzare una microstruttura da applicare nelle batterie al litio per poi sostituirla con polimeri migliori più difficili da elaborare e da sviluppare (ad esempio PEO). Inoltre, i separatori a basso punto di fusione possono essere di interesse come membrana di sicurezza nell'eventualità di pericolosi aumenti di temperatura all'interno della cella in LIB dovuti a, ad esempio, a malfunzionamento della stessa.

In questo lavoro separatori elettrofilati basati su PCL dalla NANOFABER s.r.l. con sede a Roma in Via Anguillarese, sono stati studiati sulla base di bagnabilità, conducibilità e comportamento rispetto al Li metallico. Inoltre, le proprietà del separatore a base di PCL sono state valutate mediante analisi morfologiche e misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica. Infine, batterie che utilizzano un anodo al litio e un catodo a base di LiFePO_4 (LFP) sono state assemblate e testate per valutare le prestazioni elettrochimiche delle membrane.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Produzione di membrane a base di PCL elettrofilato

L' elettrospinning è una tecnica semplice e versatile che si basa sulla repulsione elettrostatica tra le cariche superficiali per attirare continuamente nanofibre da un fluido viscoelastico. L'impostazione per l'elettrospinning è semplice e facilmente accessibile. È tipicamente composto da 4 componenti principali: un alimentatore ad alta tensione, una pompa a siringa, un tubo capillare con un ago di piccolo diametro e uno schermo di raccolta in metallo. Nel processo di elettrospinning viene utilizzata un'alta tensione per creare un getto di soluzione polimerica caricato elettricamente. Prima di raggiungere lo schermo di raccolta, il getto della soluzione evapora e il polimero in esso contenuto viene raccolto come una rete interconnessa di piccole fibre. All'aumentare dell'intensità del campo elettrico, la superficie emisferica del fluido all'estremità del tubo capillare si allunga per formare una forma conica che consente al getto di diventare molto lungo e sottile (Figura 1). Numerosi sono i parametri che possono influenzare la trasformazione di soluzioni polimeriche in nanofibre attraverso l'elettrospinning. Questi parametri includono sia le proprietà della soluzione quali viscosità, elasticità, conducibilità, sia variabili come la pressione idrostatica nel tubo capillare, il potenziale elettrico sulla punta capillare, la distanza tra la punta e lo schermo di raccolta ed infine i parametri ambientali come temperatura, umidità e velocità dell'aria della soluzione nella camera di elettrospinning.

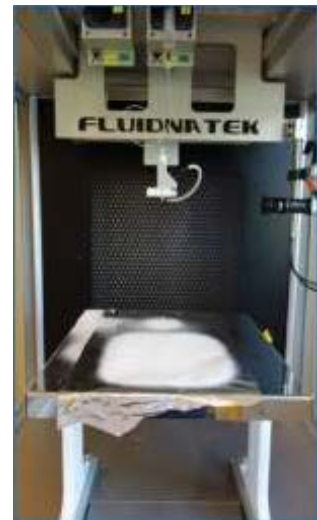
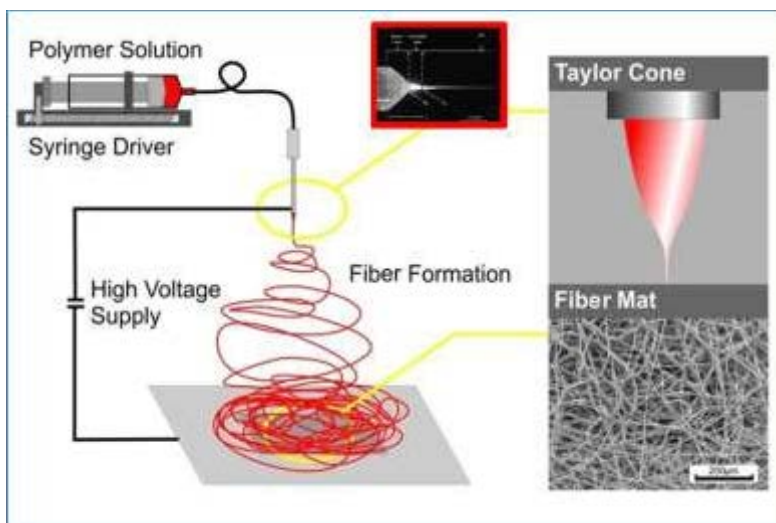


Figura 1. Illustrazione schematica del processo di fabbricazione di separatori a base di nanofibre mediante metodo 'elettrospinning'.

Diversi campioni di PCL sono stati preparati variando sia le condizioni durante il processo di elettrospinning che il tempo di deposizione; membrane di vari spessori possono essere ottenute modificando i tempi di deposizione per alterare la densità dello 'stack' di fibre. La membrana di spessore 25 micron è stata selezionata per un'ulteriore caratterizzazione, in quanto comparabile con quello del separatore commerciale Celgard® 2325 usato come riferimento (Figura 2).

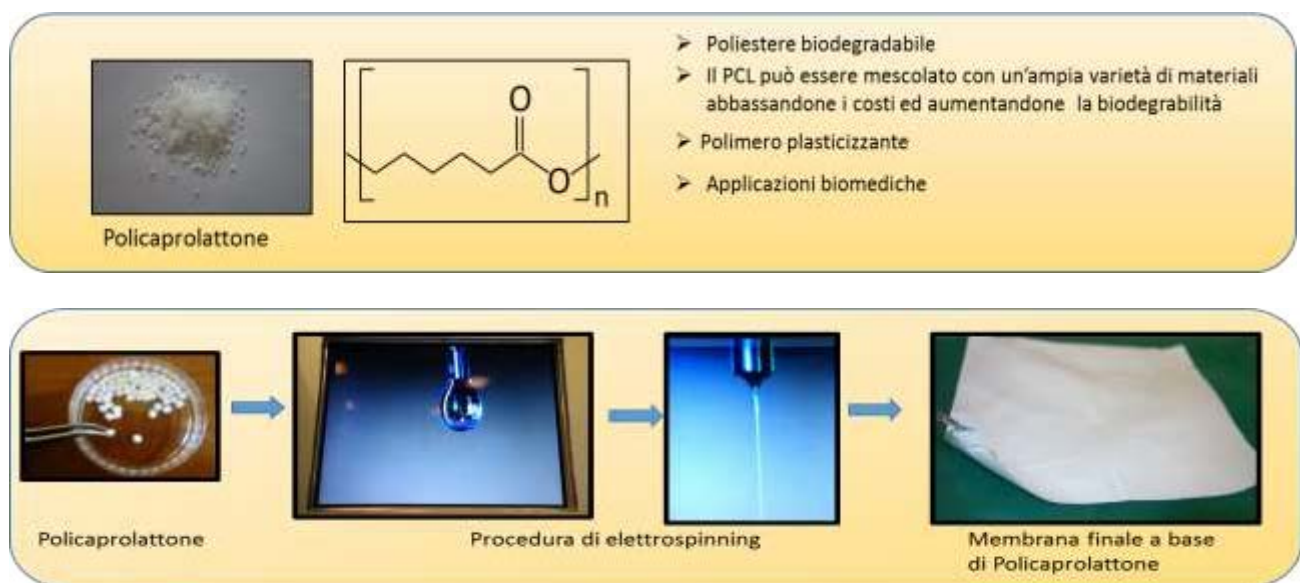


Figura 2. Caratteristiche del Policaprolattone (PCL) e produzione della membrana mediante procedura di elettrospinning.

I separatori basati su PCL (campioni A-C) sono stati preparati utilizzando la soluzione al 12% (w/w) di polimero lineare di policaprolattone CAPA 6500 (Perstorp ©, Svezia- 50.000 MW) (campione D) e CAPA 6800 (Perstorp ©, Svezia 80.000 MW) disciolti in cloroformio (purezza 99,2%, stabilizzati con 0,6% etanolo; VWR) e dimetilformamide (DMF) (assoluta; VWR).

La tabella 1 mostra le percentuali di solvente ed i parametri di elettrospinning utilizzati per ciascun campione.

Tabella 1. Condizioni di deposizione durante il processo di elettrospinning. Parametri costanti: tensione del collettore (-9 kV), distanza di filatura (24 cm) e diametro dell'ago (1,7 mm).

	Flusso (ml/h)	Voltaggio iniettore (KV)	Solvente	Tempo di deposizione (h)	Spessore del separatore ottenuto (μm)
campione A	6	$V_i=23$	CHCl_3/DMF (65:35)	1	10.8
campione B	6	$V_i=29$	CH_2Cl_2	1	15.6
campione C	8	$V_i=23$	CHCl_3/DMF (35:15)	1	24.0
campione D	6	$V_i=23$	CHCl_3/DMF (35:15)	1.30	25.0

2.2 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Per le misure termogravimetriche è stato utilizzato un SDT Q600 (TG-DTA simultaneo) della TA Instruments. La temperatura è stata calibrata usando come riferimento il punto di Curie del nickel. La massa è stata calibrata mediante standard ceramici forniti con lo strumento. Il peso medio dei campioni è di circa 6 mg posti in crogioli di allumina cilindrici dal diametro di 6 mm. Come materiale di riferimento è stato usato un ossido di alluminio calcinato di elevata purezza. Tutte le misure sono state condotte in flusso di N_2 o aria (100 ml min^{-1}) con una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C min}^{-1}$ fino alla temperatura di 650°C .

La temperatura di *onset* è stata calcolata tramite il software di analisi termica (Universal Analysis versione 4.3), estrapolando dal profilo di peso in funzione della temperatura la temperatura dell'intersezione tra la linea di base del peso e la tangente che attraversa il punto di flesso della curva. La membrana PCL è stata analizzata mediante analisi termica gravimetrica in presenza di gas inerte (azoto) o di aria sintetica.

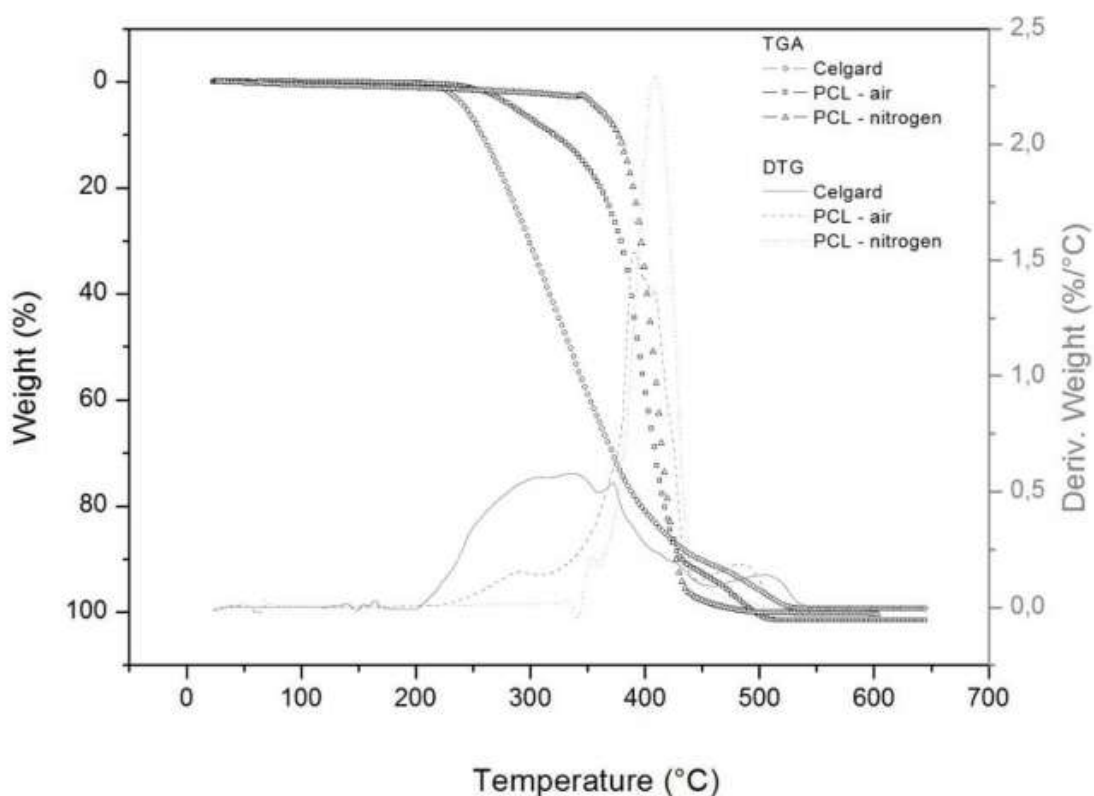
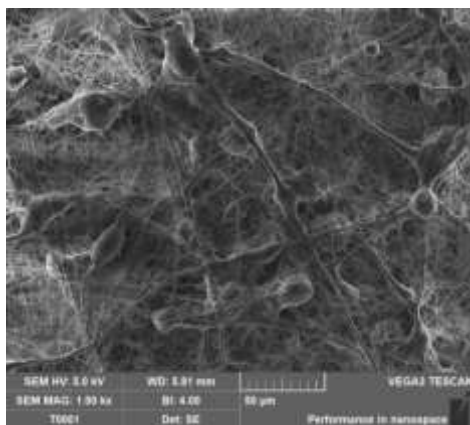


Figura 2. Curve TGA e DTG del separatore a base di PCL elettrofilato confrontate con le TGA e DTG del Celgard®, sia in atmosfera di azoto che in aria sintetica.

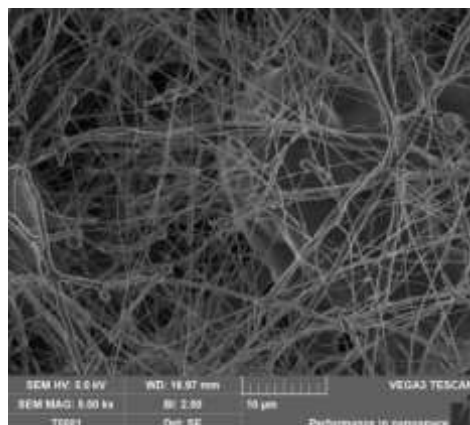
Quando esaminato in flusso di azoto, il PCL mostra un processo di pirolisi polimerica che inizia a 384 °C e si conclude a 510 °C con una perdita di peso del 100%. La perdita di peso che si evidenzia in coda al processo principale di degradazione è probabilmente dovuta alla presenza di alcune impurezze nel polimero. La velocità massima di decomposizione è raggiunta alla temperatura di 409 °C [27]. In flusso di aria sintetica, il processo di degradazione anticipa di 130°C circa e si sviluppa in tre fasi con tre temperature massime di decomposizione a 286,5 °C, 392 °C e 489,9 °C. Questo processo di multidegradazione è già noto in letteratura e i gas che si sviluppano sono monossido e biossido di carbonio, acqua e acidi carbossilici a catena corta [28]. La perdita di peso totale è del 100%. Come evidenziato in Figura 2, i risultati TGA indicano che la stabilità termica del PCL è comparabile con il separatore Celgard® 2325, che è uno dei separatori più comuni utilizzati nella tecnologia delle batterie al litio.

2.3 Analisi morfologica (SEM)

La microstruttura del campione è stata caratterizzata mediante analisi SEM. La membrana, ripresa a basso ingrandimento (500X), appare macroscopicamente densa, come un fitto labirinto di fibre intrecciate orientate in modo casuale. Il diametro delle fibre varia da 100 nm o meno ad alcuni micron. Tra le fibre intrecciate della membrana, si possono chiaramente osservare perle solide di materiale a forma di sfera o goccioline microscopiche (Figura 3). La formazione di queste perle è generalmente un aspetto indesiderato nelle in quanto aumentano il peso del separatore e ne diminuiscono la porosità.

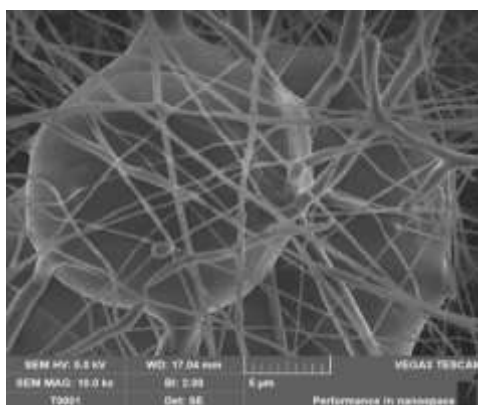


(a)

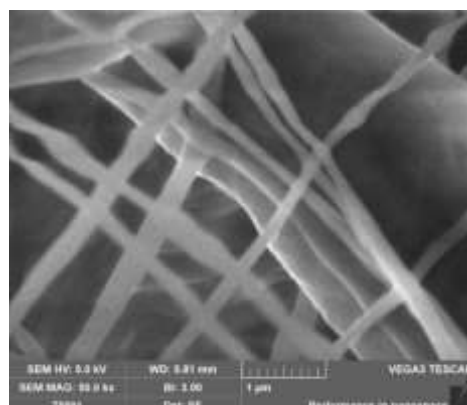


(b)

Figura 3. Immagini SEM a 500X (a) and 5000X (b).



(a)



(b)

Figura 4. Immagini SEM (elettroni secondari) agli ingrandimenti 1000X (a) e 50000X (b).

Le immagini a più alto ingrandimento (Fig. 4) mostrano un dettaglio delle perle più grandi intrappolate nella membrana e caratterizzate da una superficie ruvida. La formazione di questi agglomerati è in parte dovuta ad una coalescenza delle fibre e in parte è il risultato di un'instabilità del getto durante il processo di elettrofilatura, dovuta ad un eccesso di solvente. L'intreccio macroscopicamente denso e stretto di polimeri che viene visualizzato nella Figura 4 agli ingrandimenti più alti mostra una struttura di porosità aperta attorno alle fibre, tipicamente proporzionale alla distribuzione del diametro delle fibre. [25,26]. La Figura 4-b mostra le variazioni del diametro da fibra a fibra, evidenziando anche alcune variabilità lungo la fibra stessa.

2.4 Caratterizzazione elettrochimica

La spettroscopia di impedenza AC e le ciclazioni galvanostatiche (CG) sono state eseguite con un analizzatore a risposta in frequenza Solartron 1260 (FRA) accoppiato con un'interfaccia elettrochimica Solartron 1287 su una gamma di frequenza da 1 MHz a 0,1 Hz. Per valutare la conducibilità delle membrane in funzione della quantità di elettrolita assorbito le membrane a base di PCL sono state immerse nell'elettrolita per un periodo di tempo predeterminato e quindi è stato determinato lo spessore e la conduttività ionica del separatore imbibito. Come elettrolita è stato utilizzato l'LP30 (una soluzione di etilencarbonato/dietilcarbonato in rapporto 1:1 e contenente il litio esafluorofosfato in concentrazione 1 molare- EC / DEC 1: 1 - LiPF₆ 1M) mentre sono stati scelti 5 tempi differenti (10, 25, 50, 60 e 80 sec). Dopo ogni immersione l'eccesso di elettrolita è stato rimosso ponendo le membrane tra due fogli di carta assorbente. Lo spessore del separatore è stato misurato prima e dopo l'immersione nell'elettrolita per valutare la capacità di assorbimento ed i valori sono riportati nella Tabella 2. Osservando tali dati è possibile concludere che l'assorbimento dell'elettrolita non determina un significativo effetto di rigonfiamento delle membrane (swelling). Per misurare la conduttività dell'elettrolita il separatore imbevuto di elettrolita liquido è stato inserito tra due dischi di acciaio inossidabile (SS) utilizzati come elettrodi polarizzanti e su questo sistema sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica.

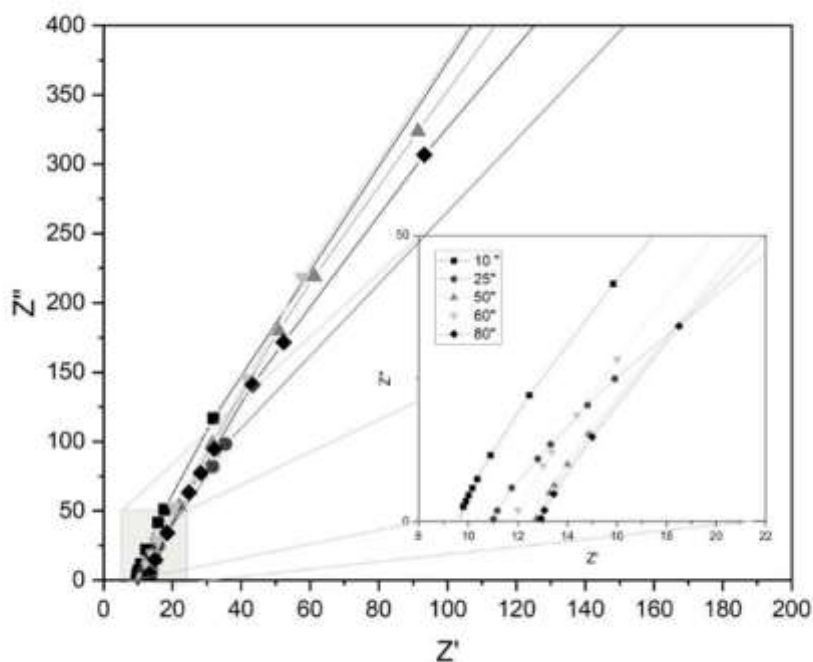


Figura 5. Spettri di spettroscopia di impedenza elettrochimica di celle simmetriche SS / separatore/ SS con membrana in nanofibra di PCL come separatore ed elettrolita LP30.

La conduttività specifica del separatore imbevuto varia nell' intervallo compreso tra $2,55$ e $3,55 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ poiché la resistenza è compresa nel range tra $9,5$ e $12,8 \text{ Ohm}$ mentre lo spessore è essenzialmente indipendente dal tempo di immersione come mostrato nella Tabella 2.

Tabella 2. Lo spessore del separatore misurato prima e dopo l'immersione nell'elettrolita LP30. Sono riportati i valori di resistenza e conducibilità ottenuti mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Tempi imbibizione (sec)	Spessore prima dell' immersione (μm)	Spessore dopo l' assorbimento (μm)	Resistenza (Ohm)	Conducibilità (S cm^{-1})
10	25.5	26.5	9.5	3.55×10^{-4}
25	25.4	25.6	10.8	3.02×10^{-4}
50	25.8	26.1	12.6	2.64×10^{-4}
60	24.2	24.6	11.7	2.68×10^{-4}
80	25.4	25.6	12.8	2.55×10^{-4}

La voltammetria ciclica (CV) e la ciclazione galvanostatica (GC) sono stati effettuati per studiare l'effetto della membrana PCL sul processo di placcatura e dissoluzione del litio (plating e stripping).

In particolare, la voltammetria ciclica è stata eseguita per studiare l'effetto della membrana PCL sulle fasi di trasformazione del $\text{Li}^0 / \text{Li}^+$ e la stabilità elettrochimica. Sono state preparate celle SS / PCL / Li^0 e la tensione è stata impostata nell'intervallo compreso tra -1 V e 5 V alla velocità di scansione 10 mVs^{-1} , e la temperatura impostata a 24°C . È stato osservato il processo reversibile di plating/stripping del litio all'interno della finestra elettrochimica tra $-1\text{V} / +1\text{V}$. inoltre, il profilo piatto della curva durante l'ossidazione conferma una stabilità elettrochimica dell'elettrolita fino a 5 V (Figura 6).

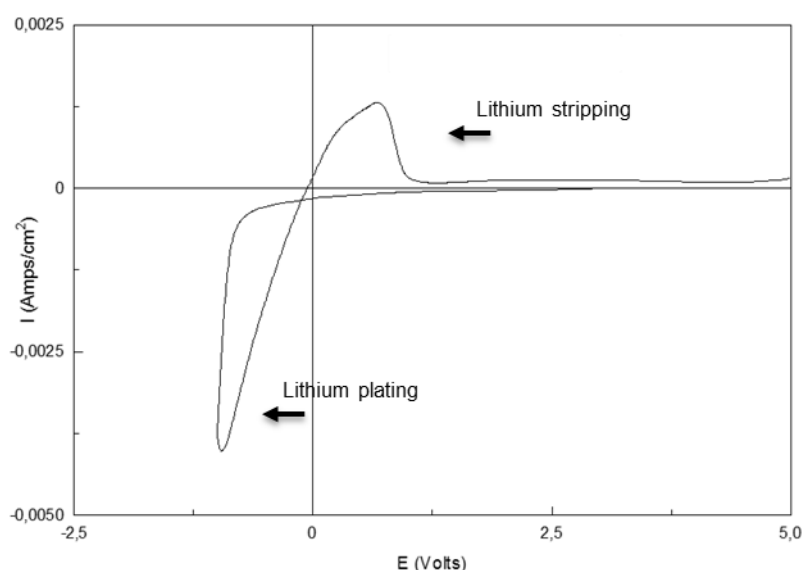


Figura 6. Voltammetria ciclica della reazione di 'plating' e 'stripping' del litio sul separatore PCL all'interfaccia

SS / PCL / Li °.

Inoltre, per studiare il processo di plating / stripping del litio sono state assemblate celle Cu / PCL / Li ° (Figura 7) in cui una lamina di rame (Cu) è stata utilizzata come elettrodo di deposizione del litio metallico. Innanzitutto, il litio è stato depositato sulla lamina di rame ad una corrente di 0,2 mA per dieci ore. In seguito, la cella è stata caricata e scaricata alternativamente per un'ora alla corrente impostata. Durante il primo processo di stripping sull'elettrodo di rame c'è un'oscillazione di tensione casuale, che potrebbe essere causata dalla nucleazione del litio sulla superficie del rame. Quando, poi, il rame è stato completamente coperto con un uniforme strato di litio la tensione di deposizione si è stabilizzata intorno a 4,0 mV. Durante le fasi successive di carica / scarica la tensione della cella oscillava tra 4,0 e 7,0 mV. Alcune instabilità, contrassegnate da picchi di tensione, possono essere osservate durante la ciclazione e questo è probabilmente correlato alla rottura dello strato di passivazione dovuto alla decomposizione dell'elettrolita sulla superficie del litio. La tensione ha raggiunto valori molto bassi in due punti, osservando il profilo galvanostatico, probabilmente a causa dello sviluppo di un dendrite che, partendo da un elettrodo e attraversando l'intero spessore della membrana, raggiunge l'altro elettrodo causando un taglio localizzato. Tuttavia, questo corto circuito è reversibile poiché dopo pochi cicli la tensione della cella ritorna ai valori operativi.

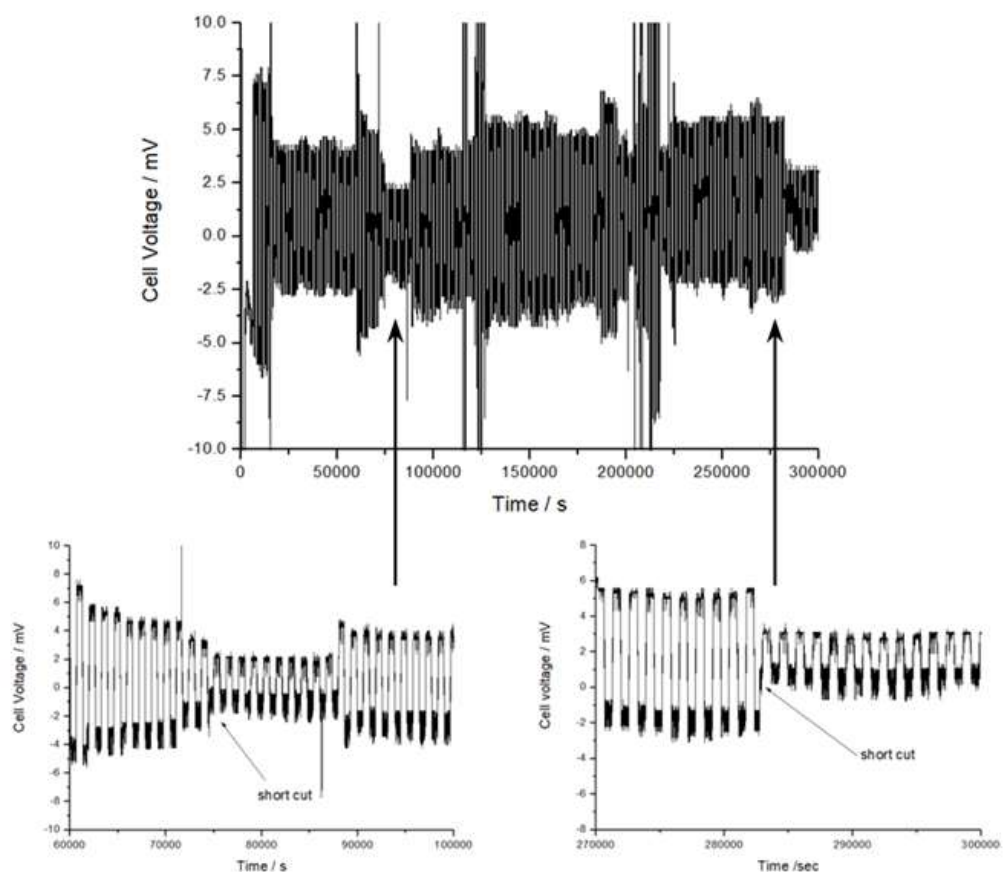


Figura 7. Profili galvanostatici di plating /stripping delle celle Cu / PCL separatore / Li°, a corrente costante 0.2 mA per 10 ore seguito da processi di carica/scarica di 1 h a 0.2 mA.

Per dimostrare l'applicazione pratica della membrana PCL come separatore, sono state assemblate celle in scala di laboratorio usando il LiFePO_4 come materiale attivo catodico.

Sono state così studiate la stabilità elettrochimica e le caratteristiche di ciclazione di celle che utilizzano una membrana in PCL come separatore, un elettrodo a base di LiFePO_4 (LFP) come catodo e litio metallico come anodo. È stata usata una soluzione di LP30 come elettrolita (Figura 8). Elettrodi circolari con un diametro di 12 mm sono stati preparati tagliando i dischi dal nastro LFP. Il peso degli elettrodi variava tra 1,7 mg e 3,0 mg, corrispondente a un peso di materiale attivo tra 1,2 mg e 2,1 mg.

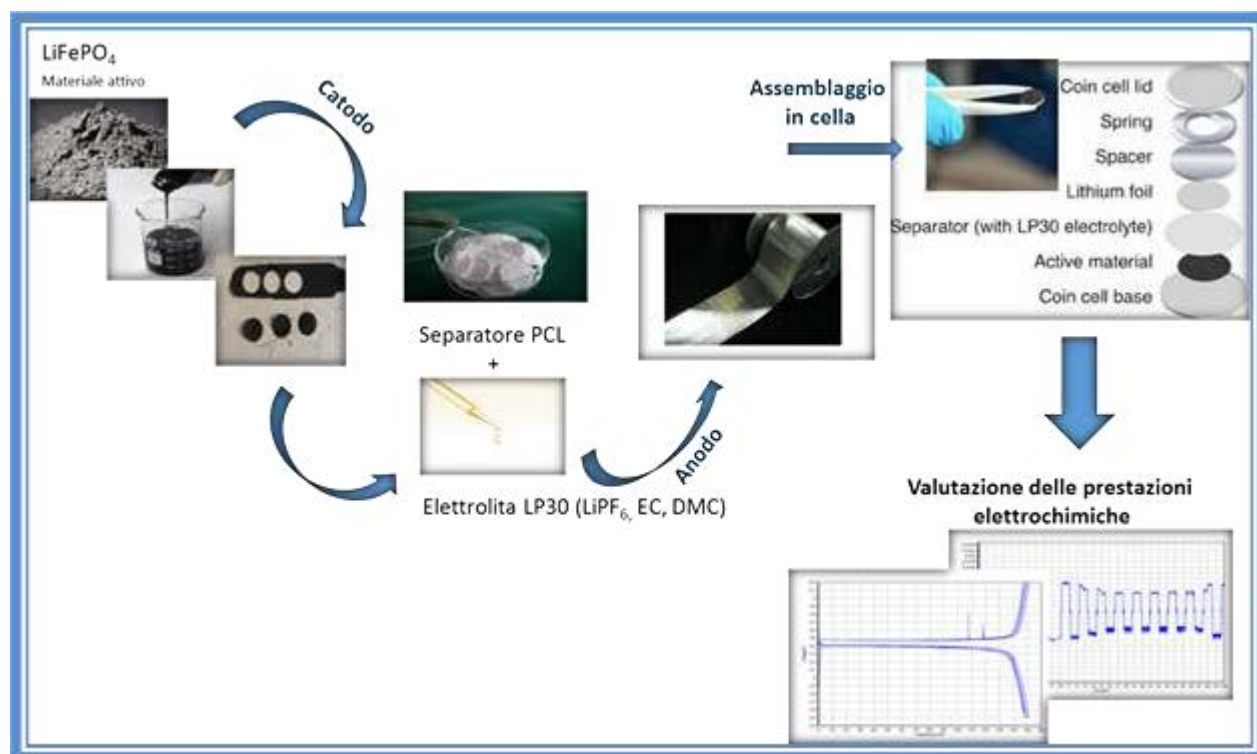
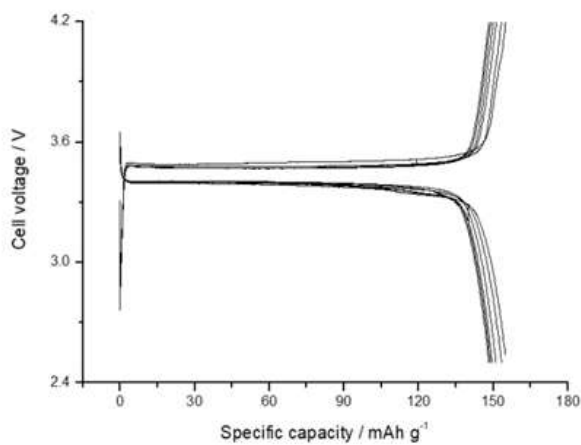


Figura 8. Assemblaggio di una cella a bottone utilizzando il PCL come separatore.

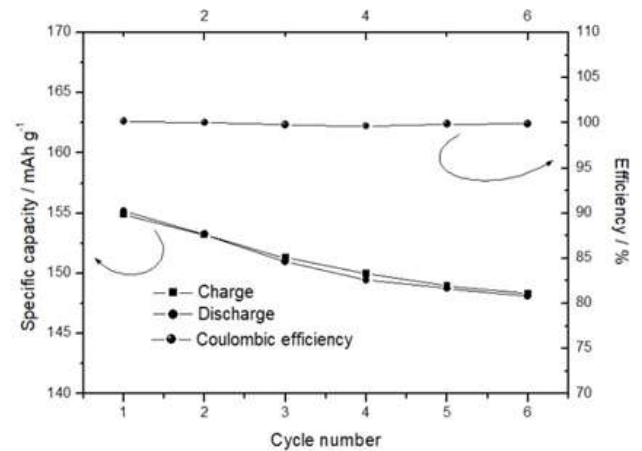
La carica e la scarica sono state eseguite prima con una densità di corrente costante di 0,1 C e poi con varie correnti corrispondenti a 0,1 C, 0,2 C, 1 C, 2 C, 3 C e 5 C nel range di potenziale compreso tra 2,0 e 4,2 V vs. Li / Li^+ . Il GC era eseguito utilizzando un tester batteria Maccor serie 4000.

La Figura 9 riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica di una cella fatta ciclare tra 2.4 e 4.2 V con una corrente costante pari a C /10. La capacità specifica raggiunta era di circa 150 mAh g^{-1} . Con il procedere della ciclazione è possibile osservare una debole diminuzione della capacità, ma vale la pena notare che nei primi dieci cicli l'efficienza coulombica è di circa il 100%. Per valutare la risposta in potenza, la cella è stata fatta ciclare a varie correnti di scarica (corrispondenti a 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1C, 2C e 5C) e la Figura 10 riporta i profili di tensione corrispondenti.

Aumentando la corrente, come atteso, la capacità si è progressivamente ridotta a causa del minor utilizzo del materiale attivo mantenendo sempre valori elevati: l'elettrodo ha mostrato una buona capacità di tenuta con tassi di carica crescenti, essendo in grado di fornire il 70% della capacità anche quando scaricato con correnti 50 volte superiori. Questi risultati hanno dimostrato che le membrane in nanofibra a base di PCL possono assicurare una buona conducibilità e sono in grado di farlo ad alte correnti di scarica e, corrispondentemente, erogare elevata potenza. A 5C la potenza specifica (calcolata sul peso del catodo) arriva a sfiorare i 3000 W kg^{-1} (figura 10 a destra).



(a)



(b)

Figura 9. Profili di tensione per i primi 6 cicli eseguiti a $C/10$ (a). Capacità specifica (mAh g^{-1}) ed efficienza coulombica (%) in funzione del numero di cicli (b).

Se osservata al SEM, la membrana recuperata post mortem (dopo 20 cicli) appare completamente deformata. La conformazione iniziale delle fibre è completamente persa, facendo pensare la struttura originale si sia deformata in seguito all'assorbimento dell'elettrolita. Tracce della porosità aperta originale e della struttura della membrana elettrofilata possono comunque ancora essere individuate nella superficie della membrana (Figura 11).

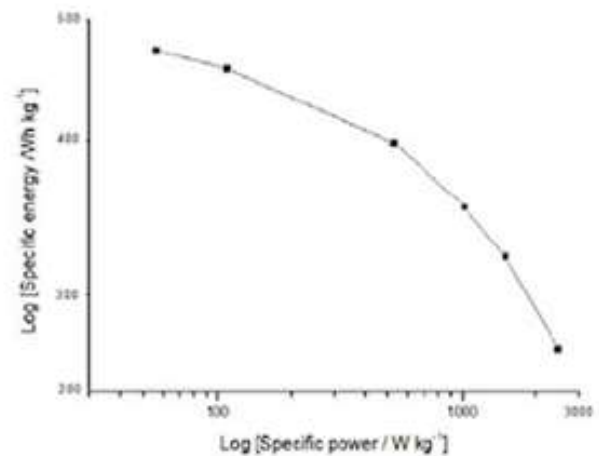
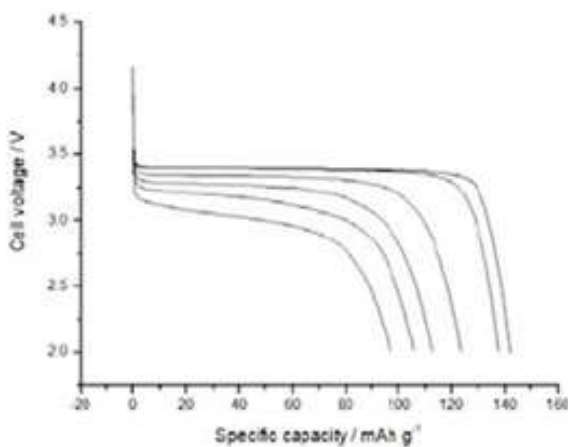
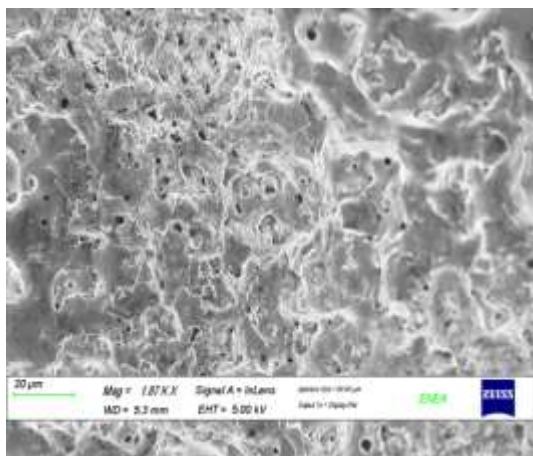
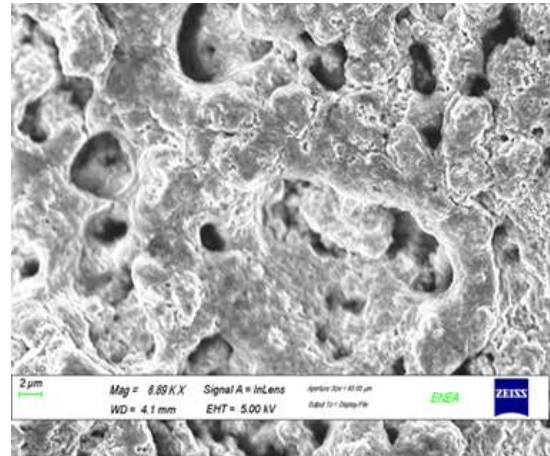


Figura 10. A sinistra: profili di tensione alle varie correnti di scarica corrispondenti a 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1C, 2C e 3C. A destra: plot di Ragone che mostra la variazione di energia in funzione della potenza erogata.



(a)



(b)

Figura 11. Immagini SEM del separatore PCL post mortem, che mostrano una fusione tra polimero ed elettrolita con tracce di porosità della struttura originale.

3 Conclusioni

Le tecnologie per lo sviluppo e la produzione delle batterie al litio sono migliorate significativamente negli ultimi 20 anni per l'applicazione in diversi settori. Tuttavia, come la tecnologia matura, anche i suoi requisiti di applicazione crescono, come la necessità di aumentare la densità di energia, la densità di potenza, il ciclo di vita, la sicurezza e la riduzione dei costi economici.

In questo lavoro sono stati studiati separatori basati su nanofibre di policaprolattone preparati mediante metodo di elettrospinning per determinare bagnabilità, conducibilità e risposta elettrochimica in celle al litio metallico.

La struttura porosa della membrana in nanofibra PCL ha dimostrato di favorire un assorbimento rapido ed efficace dell'elettrolita indipendentemente dal tempo di imbibizione. Inoltre, non si notano variazioni di volume significative nel separatore prima e dopo l'imbibizione. I risultati elettrochimici hanno dimostrato che le membrane in nanofibra di PCL possono assicurare una buona conducibilità ionica e sono anche adatte a sostenere alte correnti di scarica. Tuttavia, queste membrane a base di PCL non sono in grado di impedire la formazione di dendriti pertanto non sono da considerarsi separatori ideali per le batterie al litio metallico. Tuttavia, nonostante i limiti intrinseci di reale applicabilità del PCL, quali il suo basso punto di fusione, le sue prestazioni possono essere sfruttate come modello per lo sviluppo di sistemi basati su PCL (ad esempio ibridato con altri polimeri e nanomateriali) per la produzione di separatori funzionalizzati su misura per la realizzazione di batterie al litio, migliorando la densità di energia e di potenza rispetto alle batterie litio-ione convenzionali. Questi risultati, inoltre, dimostrano che la procedura di elettrofilatura rimane un argomento di ricerca rilevante per la progettazione di batterie performanti di prossima generazione.

4 Riferimenti bibliografici

1. B. Dunn, H. Kamath and J. M. Tarascon, "Electrical energy storage for the grid: a battery of choices" *Science* 334 (2011), 928-935.
2. A. Manthiram, A. Vadivel Murugan, A. Sarkar and T. Muraliganth, "Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion", *Energy Environ. Sci.* 1 (2008), 621-638.
3. Y. Cho, P. Oh and J. Cho, "A new type of protective surface layer for high-capacity Ni-based cathode materials: nanoscaled surface pillaring layer", *Nano Lett.* 13 (2013), 1145-1152.
4. B. L. Ellis, K. T. Lee and L. F. Nazar, "Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries", *Chem. Mater.* 22 (2010), 691-714.
5. G. Hantier, A. Jain, S. P. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe and G. Ceder, *Chem. Mater.* 23, 3495-3508 (2011).
6. S. Yang, Q. Wang, J. Miao, J. Zhang, D. Zhang, Y. Chen and H. Yang, "Synthesis of graphene supported Li_2SiO_3 as a high-performance anode material for lithium-ion batteries", *Appl. Surf. Sci.* 444(2018), 522-529.
7. X. Li, J. Zhu, Y. Fang, W. Lv, F. Wang, Y. Liu and H. Liu, "Hydrothermal preparation of $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite material for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance", *J. Electroanal. Chem.* 817(2018), 1-8.
8. T. H. Hwang, Y. M. Lee, B. S. Kong, J. S. Seo and J. W. Choi, "Electrospun core-shell fibers for robust silicon nanoparticle-based lithium ion battery anodes", *Nano Lett.* 12(2012), 802-807.
9. S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 162(2006), 1379-1394.
10. M. Haregewoin, A. S. Wotango and B. J. Hwang, "Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives", *Energy Environ. Sci.* 9(2016), 1955-1988.
11. H. Duncan, N. Salem and Y. Abu-Lebdeh, "Electrolyte formulations based on dinitrile solvents for high voltage Li-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.* 160(2013), A838-A848.
12. A. J. Gmitter, I. Plitz and G. G. Amatucci, "High concentration dinitrile, 3-alkoxypropionitrile, and linear carbonate electrolytes enabled by vinylene and monofluoroethylene carbonate additives", *J. Electrochem. Soc.* 159(2012), A370-A379.
13. H. D. Yoo, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon and D. Aurbach, "On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion" *Mater. Today* 17 (2014), 110-121.
14. J. Chen, J. Liu, Y. Qi, T. Sun and X. Li, "Unveiling the roles of binder in the mechanical integrity of electrodes for lithium-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.* 160(2013), A1502-A1509.
15. C. J. Weber, S. Geiger, S. Falusi, and M. Roth, *AIP Conference Proceedings* 1597, 66-81 (2014).
16. K. Gao, X. Hu, C. Dai and T. Yi, "Crystal structures of electrospun PVDF membranes and its separator application for rechargeable lithium metal cells", *Mater. Sci. Eng* (2006), B 131, 100-105.
17. D. Bansal, B. Meyer and M. Salomon, "Gelled membranes for Li and Li-ion batteries prepared by electrospinning", *J. Power Sources* 178 (2008), 848-851.
18. K. M. Abraham, M. Alamgir and D. K. Hoffman, "Polymer Electrolytes Reinforced by Celgard® Membranes", *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 683-687.
19. T. H. Cho, T. Sakai, S. Tanase, K. Kimura, Y. Kondo, T. Taro and M. Tanaka, "Electrochemical performances of polyacrylonitrile nanofiber-based nonwoven separator for lithium-ion battery", *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007), A159-A162.
20. S. S. Zhang, "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries", *J. Power Sources* 164(2007), 351-364.
21. Y. M. Lee, J.-W. Kim, N.-S. Choi, J.A. Lee, W.-H. Seol and J.-K. Park, "Novel porous separator based on PVdF and PE nonwoven matrix for rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources* 139(2005), 235-241.
22. T.-H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase and T. Sakai, "Battery Performances and Thermal Stability of Polyacrylonitrile nano-Fiber-based nonwoven Separators for Li-Ion Battery", *J. Power Sources* 181(2008), 155-160.
23. C. Yang, Z. Jia, Z. Guan and L. Wang, "Polyvinylidene fluoride membrane by novel electrospinning system for separator of Li-ion batteries", *J. Power Sources* 189 (2009), 716-720.

- 24 N. Wu, Q. Cao, X. Wang, S. Li, X. Li and H. Deng, "In situ ceramic fillers of electrospun thermos-plastic polyurethane/poly(vinylidene fluoride) based gel polymer electrolytes for li-ion batteries", J. Power Sources 196 (2011), 9751-9756.
- 25 R. Seyedmahmoud, P. Mozetic, A. Rainer, S. M. Giannitelli, F. Basoli, M. Trombetta, E. Traversa, S. Licoccia and A. Rinaldi, "A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly(L-lactide) scaffolds for tissue engineering—PART 1: Design of experiments", J Biomed Mater Res Part A 103A (2015), 91-102.
- 26 R. Seyedmahmoud, P. Mozetic, A. Rainer, S. M. Giannitelli, F. Basoli, M. Trombetta, E. Traversa, S. Licoccia and A. Rinaldi, "A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly- l -lactide scaffolds for tissue engineering-PART 2: Regression", J Biomed Mater Res Part A 103A (2015), 103-114.
- 27 K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena and P. Rizzarelli, "Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica", European Polymer Journal 47 (2011), 139-152.
- 28 C. Vogel and H. W. Siesler, "Thermal Degradation of Poly(ϵ - caprolactone), Poly(L-lactic acid) and their Blends with Poly(3 - hydroxy - butyrate) Studied by TGA/FT - IR Spectroscopy", Macromolecular Symposia 265 (2008), 183-194.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LIB: batterie agli ioni litio

PCL: policaprolattone

LFP: LiFePO_4

LITFSI: litio bistrifluorometanesulfonilimide