

Ricerca di Sistema elettrico



Sintesi e caratterizzazione di organo-gel a base di gelatina meticalata per applicazioni in celle Li-ossigeno

Francia Carlotta-Julia Amici



**Politecnico
di Torino**

Sintesi e caratterizzazione di organo-gel a base di gelatina meticalata per applicazioni in celle Li-ossigeno

Francia Carlotta-Julia Amici

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: **Decarbonizzazione**

Progetto: **Tema di ricerca 1.2 – Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.**

Linea di attività: **1.26**

Responsabile del Progetto: **Margherita Moreno, ENEA.**

Responsabile del Work Package: **Margherita Moreno, ENEA.**

Responsabile Linea di Attività: **Carlotta Francia**

Mese inizio previsto: **19**

Mese inizio effettivo: **19**

Mese fine previsto: **36**

Mese fine effettivo: **36**

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

Indice

1	Risultati attesi	4
1.1	LA 1.26: Preparazione di elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li aria-risultati attesi.....	4
2	Risultati ottenuti.....	4
2.1	LA 1.26: Preparazione di elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li aria- risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi.....	6
4	Prodotti ottenuti	6
4.1	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
5.1	6
6	Sintesi delle attività svolte	7
6.1	LA 1.26: Preparazione di elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li aria. 7	7
7	Dettaglio delle attività svolte	7
7.1	Descrizione dei risultati ottenuti	8
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	15
9	Pubblicazioni scientifiche.....	15
9.1	15
10	Eventi di disseminazione	16
10.1	16

Indice delle figure

Figura 16-1 Spettro FTIR della gelatina e di GelMA(a) TGA della gelatina, GelMA e delle membrane (b) Curve fotoreometriche dei GPE (c). Immagine della membrana GelMA10 (d).	9
Figura 16-2 Curva di Arrhenius dei GPE (a), curve di Nyquist (EIS) per GelMA10 (b), GelMA15 (c), GelMA20 (d).	10
Figura 16-3 Finestra di stabilità elettrochimica per i vari GPE e per l'elettrolita di riferimento (a), cronoamperometria e EIS per GelMA10 (b), GelMA15 (c), GelMA20 (d).	11
Figura 16-4 Plating and stripping del litio per le celle simmetriche Li GPE Li: GelMA10 (a), GelMA15 (b), GelMA20 (c), Reference cell (d).	12
Figura 16-5 Profili di tensione per la scarica completa per GelMA10 e per la cella di riferimento (a), andamento della tensione in funzione della capacità di scarica e di carica a differenti densità di correnti per GelMA10 (b) e per la cella di riferimento (c), variazione della sovratensione in funzione della densità di corrente (d).	13
Figura 16-6 Spettri XRD dei catodi ottenuti dalla cella GelMA 10 e da quella di riferimento dopo scarica (a) e dopo ricarica (b).	14
Figura 16-7 Profili di tensione in funzione della capacità per la cella GelMA10 (a) e per la cella di riferimento (b). Curve di capacità e efficienza Coulombica per la cella GelMA10 (c) e per la cella di riferimento (d).	15

Indice delle tabelle

Tabella 10-1 Descrizione dei KPI attesi relativi agli organo-gel	4
Tabella 11-1 Sommario degli elementi di verifica e risultati ottenuti con GPE a base di gelatina metacrilata	5
Tabella 11-2 Sommario degli elementi di verifica e risultati ottenuti con membrane a base di chitosano metacrilato	5
Tabella 14-1 Motivazioni ed effetto rischio e risultati ottenuti	6
Tabella 16-1 Confronto tra i valori di resistenza per i catodi ottenuti dopo scarica e ricarica dalla cella GelMA10 e dalla cella di riferimento	13

1 Risultati attesi

1.1 LA 1.26: Preparazione di elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li aria-risultati attesi

La batteria Li-ossigeno non acquosa, in quanto promettente dispositivo di accumulo di energia elettrochimica, ha suscitato un notevole interesse, ma problemi di sicurezza derivanti dall'instabilità intrinseca degli elettroliti liquidi organici potrebbero rappresentare un possibile ostacolo per la realizzazione di sistemi commerciali. La presenza di un elettrolita liquido rappresenta un inconveniente in questo sistema che è aperto, in quanto possono verificarsi perdite, evaporazione, fenomeni di degradazione a contatto con le specie reattive prodotte durante la reazione di scarica, problemi di infiammabilità dei solventi organici. Pertanto, questa ricerca è stata focalizzata sullo sviluppo di:

-Organo-gel innovativi ecocompatibili, biodegradabili e di origine biologica a base di gelatina metacrilata (o chitosano) da utilizzare come elettroliti polimerici gel (GPE) nelle celle Li-O₂.

-Tali membrane polimeriche vengono prodotte attraverso un processo di fotopolimerizzazione tramite irraggiamento UV.

Requisiti: gli organo-gel devono presentare buone proprietà termiche e meccaniche, stabilità elettrochimica all'interfaccia con l'anodo di litio, resistenza alla degradazione ossidativa, abilità nella protezione dell'anodo di litio (limitazione del cross-over di ossigeno e formazione di dendriti)

In tabella 1 si riportano i KPI che devono rispettare gli organo gel a base di gelatina per essere utilizzati come elettroliti polimerici nelle celle litio-ossigeno.

Tabella 1-1 Descrizione dei KPI attesi relativi agli organo-gel

KPI	Descrizione KPI
KPI1	Conducibilità ionica superiore a 1.0 mS/cm a temperatura ambiente e superiore a 2.0mS/cm a 60°C
KP2	Capacità specifica superiori a 5mAh/cm ² in condizioni di scarica completa
KP3	Vita ciclica per elettrodi a base di organo-gel superiore ai 50 cicli a capacità controllata.
KP4	Finestra di potenziale dell'elettrolita (electrochemical stability window) superiore ai 4.0 V

2 Risultati ottenuti

2.1 LA 1.26: Preparazione di elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li aria- risultati ottenuti

Tabella 2-1 Sommario degli elementi di verifica e risultati ottenuti con GPE a base di gelatina metacrilata

Elementi per il test di verifica	Risultati ottenuti con GPE a base di gelatina metacrilata
Conducibilità ionica superiore a 1,0 mS/cm a temperatura ambiente e superiore a 2,0mS/cm a 60°C	Conducibilità ionica pari a 2,51 mS/cm a 20°C e pari 5,16 mS/cm a 60°C
Capacità specifica superiori a 5mAh/cm ² in condizioni di scarica completa	Capacità specifica: 8,2 mAh/cm ² in condizioni di scarica completa a 0,1mA/cm ²
Vita ciclica per elettrodi a base di organo-gel superiore ai 50 cicli a capacità controllata.	Vita ciclica pari a 120 cicli a 0,2mAh/cm ² .
Finestra di potenziale dell'elettrolita (electrochemical stability window) superiore ai 4,0 V	Finestra di potenziale dell'elettrolita (electrochemical stability window) compresa tra 4,0 V e 4,5V a seconda dei GPE

In Tabella 11-1 si riportano gli elementi per il test di verifica e relativi risultati ottenuti.

Si mette in evidenza che in questo lavoro sono stati sviluppati elettroliti polimerici gel a base di gelatina ricavata dalla pelle di pesci, che rappresenta uno scarto dell'industria ittica. Il processo di preparazione dei polimeri avviene attraverso un metodo di metacrilazione a base acquosa, non vengono utilizzati solventi tossici e la gelatina metacrilata viene reticolata direttamente in presenza di un elettrolita liquido attraverso un processo di fotoreticolazione UV. Gli elettroliti polimerici gel prodotti sono self-standing, presentano ottime proprietà termiche e meccaniche e sono compatibili con l'anodo di litio utilizzato nelle celle Li-O₂.

Inoltre, si evidenzia che sono state preparate anche delle membrane polimeriche (indicate rispettivamente CHMAMMW, CHMALMW e non discusse in questo report) tramite metacrilazione del chitosano (CH), a medio e basso peso molecolare, con un processo di fotopolimerizzazione radicalica-UV. Tali membrane, a basso impatto ambientale sono servite per la protezione dell'anodo di litio nelle celle Li-O₂. Il chitosano al pari della gelatina è biorinnovabile e viene estratto in gran quantità dall'esoscheletro dei crostacei.

Entrambi i lavori sono stati pubblicati su riviste categoria Q1

Tabella 2-2 Sommario degli elementi di verifica e risultati ottenuti con membrane a base di chitosano metacrilato

Elementi per il test di verifica	Risultati ottenuti con membrane a base di chitosano metacrilato
Conducibilità ionica superiore a 1,0 mS/cm a temperatura ambiente e superiore a 2.0mS/cm a 60°C	Conducibilità ionica pari a 2,2 mS/cm a 20°C e pari 7 mS/cm a 60°C
Capacità specifica superiori a 5mAh/cm ² in condizioni di scarica completa	Capacità specifica: 12 mAh/cm ² in condizioni di scarica completa a 0.1mA/cm ²

Elementi per il test di verifica

Risultati ottenuti con membrane a base di chitosano metacrilato

Vita ciclica per elettrodi a base di organo-gel superiore ai 50 cicli a capacità controllata.

Vita ciclica pari a 40 cicli a 0,5mAh/cm².

Finestra di potenziale dell'elettrolita (electrochemical stability window) superiore ai 4.0 V

Finestra di potenziale dell'elettrolita (electrochemical stability window) superiore a 4,5V

3 Prodotti attesi

4 Prodotti ottenuti

4.1

La lista dei prodotti ottenuti:

-Organo-gel a base di gelatina metacrilata con diverso contenuto di gelatina metacrilata (10, 15, 20%). La sintesi delle membrane è stata ottimizzata. Le prestazioni migliori si sono ottenute con un contenuto di gelatina metacrilata pari al 10%. Produzione su scala di laboratorio e validazione dei risultati nella cella litio-ossigeno.

-Organo-gel a base di chitosano metacrilato, sono state validate e ottimizzate due formulazioni con chitosano a basso e medio peso molecolare. Le prestazioni migliori in termini di protezione dell'anodo di litio metallico (ad es.: limitazione formazione di dendriti e soppressione dei fenomeni di decomposizione dell'elettrolita e del catodo) si sono ottenuti utilizzando chitosano a basso peso molecolare. Produzione riproducibile su scala di laboratorio e validazione dei risultati nella cella litio-ossigeno.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

5.1

Tabella 5-1 Motivazioni ed effetto rischio e risultati ottenuti

Motivazione dell'effetto di rischio

Risultati ottenuti con GPE a base di gelatina metacrilata

Possibile reattività dell'organo gel all'interfaccia con il litio metallico

Tutti gli organo gel sviluppati sono risultati compatibili con il litio metallico, in particolare la composizione GELMA10 è risultata particolarmente compatibile

Motivazione dell'effetto di rischio

Conducibilità ionica inferiore a quella dichiarata

Risultati ottenuti con GPE a base di gelatina metacrilata

Le conducibilità ioniche degli organo-gel risultano superiori a quelle dichiarate sia a 20°C che a 60°C

Dalla Tabella 14_1 non si evidenziano scostamenti tecnici rispetto al preventivo contenuto nel piano di rischio.

6 Sintesi delle attività svolte

6.1 LA 1.26: Preparazione di elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li aria.

Sono state preparati elettroliti polimerici gel (GelMA) tramite metacrilazione della gelatina, con un processo di fotopolimerizzazione radicalica-UV, da utilizzare nelle celle Li-O₂. Le membrane sono caratterizzate da una bassa resistenza interfacciale, alti numeri di trasporto dello ione litio ($t_{Li^+}=0.54$) ed elevate conducibilità ioniche a 20°C (2.5 mS cm⁻¹); caratteristiche che hanno permesso di ottenere 100 cicli di carica e scarica a 0.2 mAhcm⁻². Inoltre, sono state preparate membrane polimeriche (indicate rispettivamente CHMAMMW, CHMALMW) tramite metacrilazione del chitosano (CH), a medio e basso PM, per fotopolimerizzazione radicalica-UV. Tali membrane, sono servite per la protezione dell'anodo di litio nelle celle Li-O₂. Il chitosano è polimero biorinnovabile che possiede un'elevata attività di "scavenger" verso i radicali superossido e quindi, rallenta i processi di degradazione dell'elettrolita e del catodo. Tali caratteristiche hanno permesso di ottenere 40 cicli a 0.5 mAhcm⁻² con Efficienza Coulombica del 100%, valori che si attestano a più del doppio di quelli con un anodo non protetto. Entrambi i lavori hanno portato al conseguimento di due pubblicazioni su riviste Q1.

7 Dettaglio delle attività svolte

In questo report si riportano i risultati ottenuti con le membrane di gelatina metacrilata come indicato in "Descrizione dei risultati e deliverables" del documento PTR-22-24-INT-1-2.

-Sintesi delle membrane: la gelatina metacrilata viene preparata solubilizzando a 50°C, 10 g di gelatina in acqua distillata, a questa soluzione viene aggiunta l'anidride metacrilica. La soluzione viene lasciata in agitazione per 4 ore a 50°C, mantenendo costante il pH a 8 con all'aggiunta di NaOH 3M. Il prodotto viene sottoposto a dialisi per 4 giorni poi seccato in stufa a 40°C per tre giorni e trasferito in vuoto per 4 ore a 40°C. Le membrane si preparano in glove box, la soluzione precursore viene preparata utilizzando diverse percentuali in peso di gelatina metacrilata (10,15,20%) alla soluzione liquida di LiTFSI 0.5M in DMSO. In seguito, si aggiunge il foto-iniziatore (Irgacure 2959), la soluzione viene stesa su un supporto di silicone e irraggiata dalla luce UV per sette minuti.

-Caratterizzazione delle membrane: L'analisi ATR-FTIR è stata utilizzata per valutare la composizione chimica. Sono stati raccolti trentadue spettri ATR con una risoluzione di 4 cm⁻¹

nell'intervallo di 525-2200 cm^{-1} per ciascun campione. Le misure fotoreologiche sono servite per valutare la formazione in situ del gel e per seguire l'evoluzione del modulo elastico nel tempo. L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata utile per determinare la stabilità termica dei polimeri, le misure sono state condotte in flusso di azoto tra 25 e 800°C con una rampa di 10°C/min. La stabilità interfacciale verso il litio è stata valutata tramite spettroscopia di impedenza (EIS) nell'intervallo 10^5 Hz a 1Hz con un'ampiezza di 10mV per 30 giorni a circuito aperto (OCV). La stabilità elettrochimica all'ossidazione è stata determinata attraverso voltammetria lineare (LSV) a velocità di 0.1mV/s da 2.5 a 5V verso litio. Misure EIS sono state utilizzate per determinare la conducibilità ionica dei polimeri in funzione della temperatura (da 25 a 60°C). Misure di plating e stripping del litio a 0.1 mA/cm² (1 ora) sono servite per valutare la eventuale formazione di dendriti e la sovratensione associata al processo. Le membrane sono state utilizzate all'interno delle celle litio-ossigeno, è stata valutata la capacità scarica completa (e ricarica) e la capacità in funzione del numero di cicli. L'analisi post mortem tramite XRD è servita per valutare la composizione dei prodotti di scarica solidi cristallini sul catodo delle celle litio-ossigeno.

Anche per le membrane a base di Chitosano è stata eseguita la stessa metodologia.

7.1 Descrizione dei risultati ottenuti

Le membrane ottenute sono trasparenti con spessore di circa 400 μm . La Figura 1a evidenzia l'avvenuta metacrilazione della gelatina: i picchi caratteristici del gruppo metacrilico dovrebbero essere evidenti a 1640 cm^{-1} ma in questo caso sono coperti dal picco intenso di stretching C=O della gelatina a 1645 cm^{-1} . Pertanto, l'avvenuta metacrilazione è confermata dai picchi a 860 e 930 cm^{-1} relativi allo stretching C-H e C=C. Dalla Figura 1b si nota l'elevata stabilità termica delle membrane fino a 200°C, con perdita di peso tra 200-400°C di circa 60%. I profili di degradazione dei tre campioni mostrano due step principali. Il primo (circa 80-90%) avviene nell'intervallo di temperatura tra 50 e 200 °C ed è causato dall'evaporazione del DMSO ($T_{\text{eb}} = 189$ °C) con temperature di inizio di 63,9, 53,1 e 59,8 °C per GelMA10, GelMA15 e GelMA20 rispettivamente. La degradazione delle catene GelMA inizia a circa 400 °C con una velocità massima raggiunta a 454,7, 444,9 e 437,1 °C per GelMA10, GelMA15 e GelMA20. Un altro contributo è dovuto alla degradazione del sale LiTFSI a 450 °C. L'aumento della resistenza alla degradazione della matrice polimerica dei GPE rispetto alla struttura GelMA può essere ascrivito alla presenza di catene polimeriche reticolate, assenti nella polvere GelMA. Tali GPE risultano essere ottimi candidati come elettroliti polimeri gel per sistemi Li-O₂ poiché, in caso di evaporazione del DMSO e successiva diffusione attraverso il catodo poroso, la cella rimarrebbe con una matrice polimerica che presenta una buona stabilità termica, evitando così drammatici cortocircuiti, anche a temperature elevate. Dalle misure fotoreologiche (Figura 1c) si osserva un tempo di fotoinduzione di 20s per GelMA10 e GelMA15 e di 15s per GelMA20. In quest'ultimo caso, il tempo più breve è dovuto alla maggior concentrazione di GelMA (maggior quantità di doppi legami) che si traduce in una velocità di polimerizzazione più elevata, inoltre il campione GelMA20 richiede un tempo più lungo per raggiungere il plateau G' attestato a 12,45 kPa dopo 520 secondi di irraggiamento. Per i campioni GelMA10 e GelMA15 il plateau si raggiunge dopo 475 e 510 secondi di irraggiamento con valori pari a 2,61 e 5kPa. Si osserva quindi un aumento del modulo di storage con l'aumentare della concentrazione di polimero, e si conferma la possibilità di ottenere membrane gel reticolate in DMSO. Le proprietà

meccaniche dei polimeri gel (GPE) sono state valutate tramite un test di compressione e si sono ottenuti valori di modulo di compressione nella regione elastica pari a 11,57 kPa per GelMA10, 20,77 kPa per GelMA15 e 30,96 per GelMA20. Non è stata riscontrata alcuna influenza negativa del DMSO sulle proprietà meccaniche e fotoreologiche del polimero GelMA.

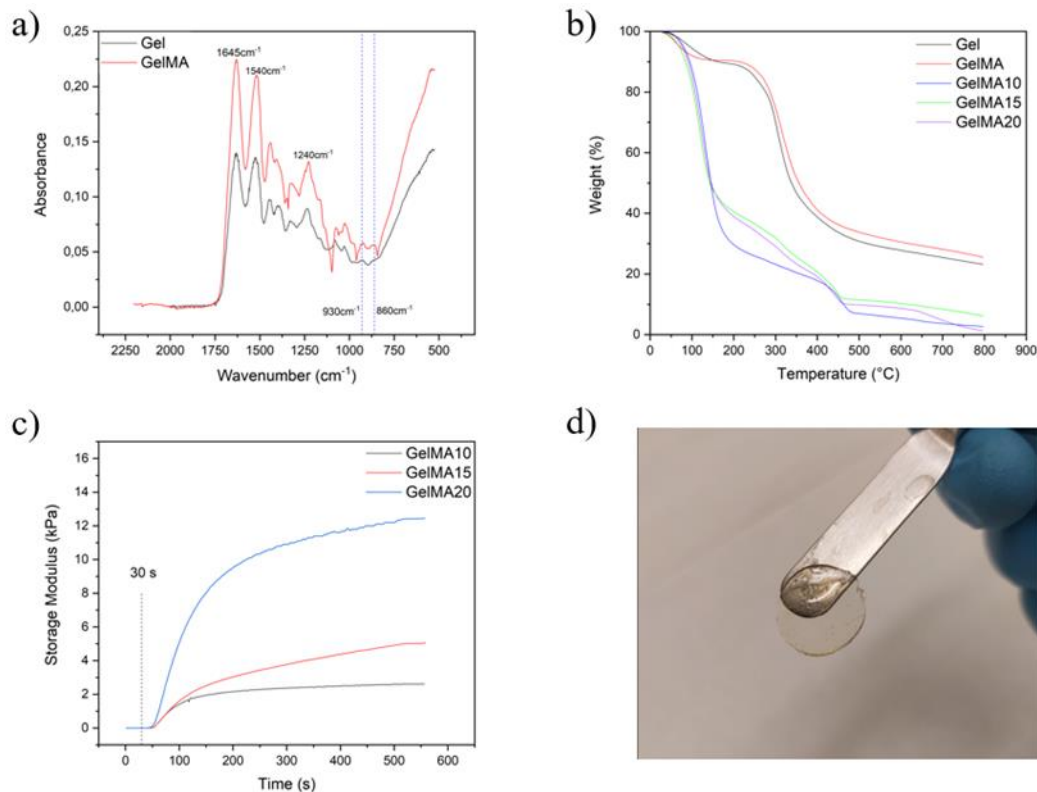


Figura 7-1 Spettro FTIR della gelatina e di GelMA (a) TGA della gelatina, GelMA e delle membrane (b) Curve fotoreometriche dei GPE (c). Immagine della membrana GelMA10 (d).

Le conducibilità ioniche sono state ottenute attraverso misure EIS in celle simmetriche nel range di frequenze 10^5 Hz -1 Hz, a OCV, tra 25 e 60 °C (Figura 2a). L'andamento lineare evidenziato nel grafico deriva dal meccanismo di trasferimento degli ioni di litio dominato dalla diffusione ionica attraverso l'elettrolita liquido nella struttura del gel. Le membrane fotoreticolate mostrano una conducibilità ionica soddisfacente attribuita all'elevata percentuale di elettrolita liquido, raggiungendo valori pari a 5,16 mS/cm a 60°C e 2,51 mS/cm a 20°C, valori che sono circa due ordini di grandezza superiori quelli generalmente riportati per elettroliti polimerici. L'aumento della concentrazione di GelMA nella formulazione ha l'effetto di diminuire la conducibilità ionica e conferma un meccanismo basato sulla diffusione degli ioni di litio a tutte le temperature indagate. In tutti i casi, si è ottenuto un valore maggiore a 1 mS/cm a temperatura ambiente che soddisfa il KPI 1. Per i sistemi elettrochimici contenenti l'anodo di litio, una proprietà essenziale è la stabilità interfacciale tra polimero e litio metallico. Questa caratteristica è stata valutata attraverso la spettroscopia di impedenza (EIS) a circuito aperto (OCV) in celle simmetriche contenenti litio e polimero, per un periodo di un mese. I diagrammi di Nyquist, riportati in Figura 2b-d mostrano che i valori di resistenza al trasferimento di carica sono bassi per i campioni GelMA10 e GelMa15, mentre in costante aumento per il campione GelMA20, che mostra quindi una stabilità ridotta a contatto con il litio metallico. Questo aumento della resistenza all'interfaccia è causato dalla presenza di acqua residua nella membrana dovuta alla maggiore percentuale di gelatina, nonché da una incompleta essiccazione delle polveri.

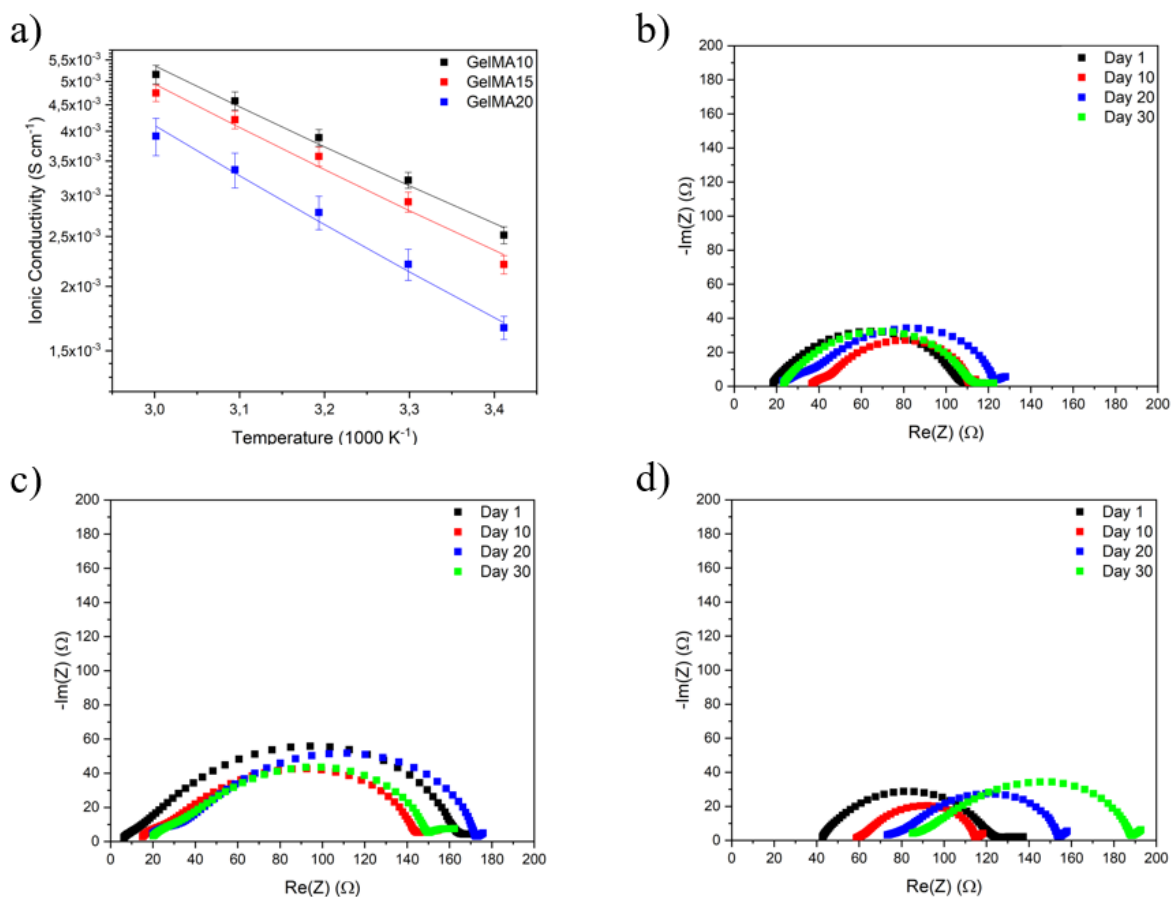


Figura 7-2 Curva di Arrhenius dei GPE (a), curve di Nyquist (EIS) per GelMA10 (b), GelMA15 (c), GelMA20 (d).

Un altro parametro importante per un GPE è la sua finestra di stabilità elettrochimica, specialmente per applicazione nelle celle Li-O₂ che operano in un intervallo di potenziale piuttosto ampio, che risulta quindi potenzialmente rischioso quando si considerano fenomeni di degradazione dell'elettrolita a potenziali elevati. La voltammetria a scansione lineare (LSV) è stata eseguita sui tre campioni considerati considerando principalmente il ramo anodico, cioè nell'intervallo compreso tra 2,5 2 4,5V verso il litio. I risultati ottenuti sono stati confrontati con una cella di riferimento contenente lo stesso elettrolita liquido su un separatore commerciale a fibra di vetro. Come mostra la figura 3, tutti i polimeri sono stabili nell'intervallo di tensione considerato, confermando l'assenza fenomeni di degrado del polimero nell'intervallo di potenziale di interesse.

La determinazione del numero di trasporto del Li⁺ permette di valutare la frazione di corrente elettrica trasportata dal catione litio. I risultati in Figura 3 (b-d) mostrano che t_{Li^+} sono 0,54, 0,41 e 0,29 per GelMA10, GelMA15 e GelMA20, tali valori alti derivano della presenza di elettrolita liquido presente all'interno delle membrane polimeriche in gel e dal rilassamento delle catene polimeriche dovuto ai processi di solvatazione.

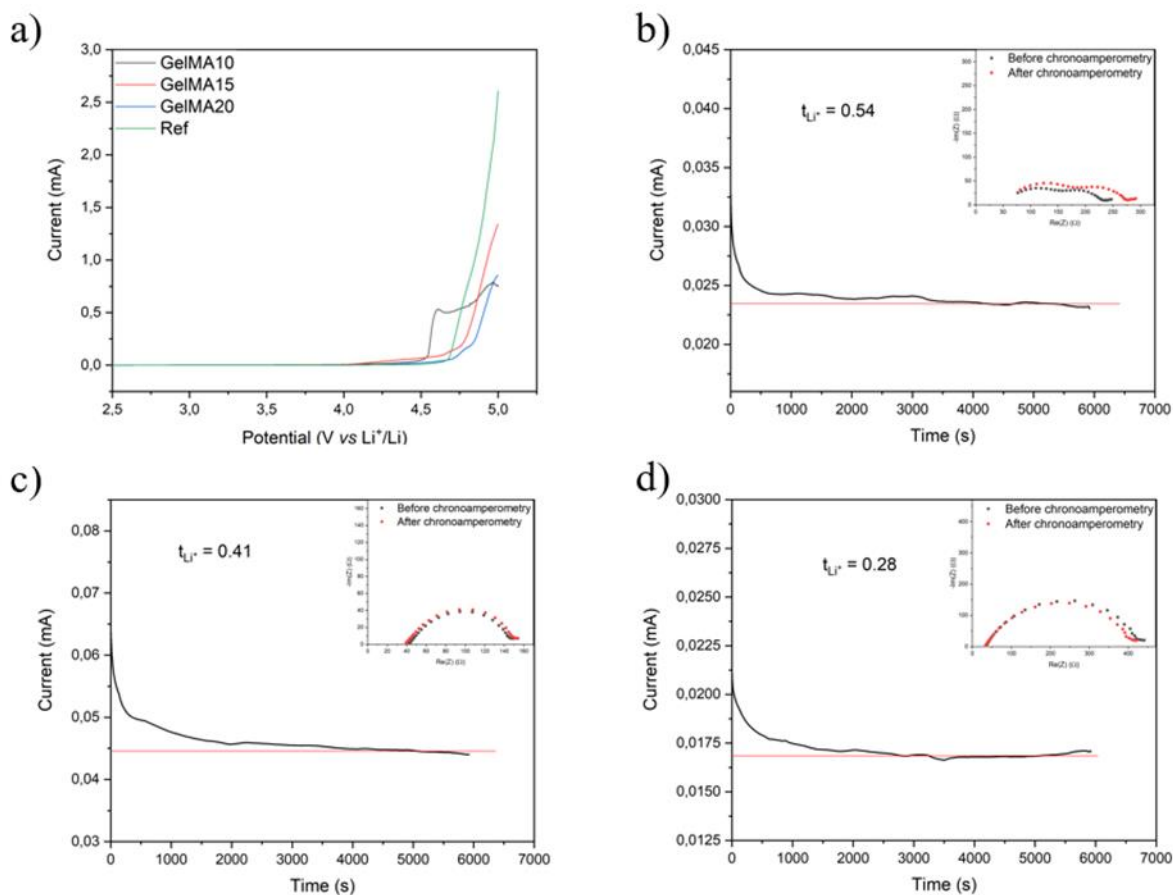


Figura 7-3 Finestra di stabilità elettrochimica per i vari GPE e per l'elettrolita di riferimento (a), cronoamperometria e EIS per GelMA10 (b), GelMA15 (c), GelMA20 (d).

La stabilità interfacciale delle membrane a contatto con il litio metallico è stata valutata attraverso misure di *plating-stripping* del litio in celle simmetriche (Li|GPE|Li) applicando una densità di corrente pari a 0.1 mA cm^{-2} e un limite temporale di un'ora. I risultati delle membrane sono stati confrontati con quelli ottenuti con il separatore commerciale. In Figura 4 a-b si osserva che le celle contenenti i polimeri GelMA10 e GelMA15 presentano un profilo di tensione stabile e una bassa sovratensione rispettivamente di 37 e 68 mV dopo 400 ore di operatività. La bassa polarizzazione osservata in queste celle dimostra l'elevata compatibilità di questi polimeri con il litio metallico. Il profilo di tensione per la cella che contiene il campione GelMA20 ha mostrato un forte aumento della sovratensione dopo 100 ore circa, indice di una certa instabilità a contatto con il metallo. La cella di riferimento, invece, mostra un potenziale più elevato fin dai primi cicli, probabilmente dovuto alla formazione del SEI (solid electrolyte interface). Considerando i profili di tensione la cella con GelMA10 mantiene un profilo piatto e costante di tensione fino a 400 ore che è indicativo di una deposizione e dissoluzione del litio omogenea e caratterizzata da una bassa barriera energetica.

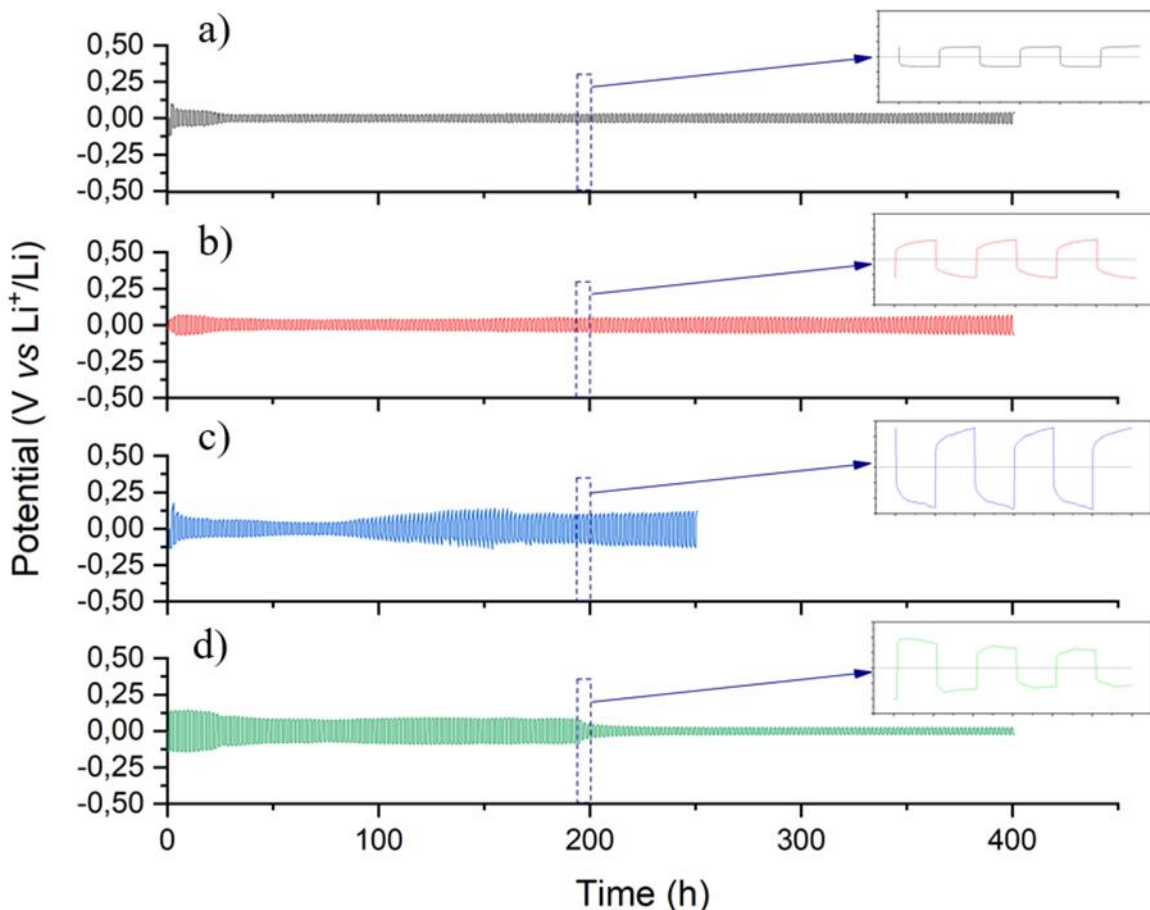


Figura 7-4 Plating and stripping del litio per le celle simmetriche Li|GPE|Li: GeIMA10 (a), GeIMA15 (b), GeIMA20 (c), Reference cell (d).

Considerando i risultati delle caratterizzazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche, l'elettrolita GeIMA10 è risultato essere il più promettente e per questo motivo è stato selezionato per come elettrolita polimerico gel nelle celle Li-O₂. Tali celle sono state assemblate utilizzando un elettrodo a diffusione di gas (GDE) commerciale come catodo, litio metallico come anodo e GeIMA10 come elettrolita solido. Le celle sono state mantenute in flusso di O₂ per 6 ore a circuito aperto (OCV) e poi scaricate e ricaricate tra 2 e 4,5V (rispetto al litio) alla densità di corrente di 0.1mA/cm². Come riferimento viene utilizzata una cella assemblata con gli stessi elettrodi e contenente un separatore a fibre di vetro commerciale imbevuto nell'elettrolita (LiTFSI 0.5M in DMSO). Le curve di scarica galvanostatica per la cella GeIMA10 e per quella di riferimento sono riportate in figura 5a. La cella GeIMA10 presenta un plateau di potenziale a 2,75V e una capacità superiore a 8,2mAh/cm² mentre quella di riferimento raggiunge 5,7mAh/cm² alla stessa tensione. Si riportano inoltre le curve di scarica e carica completa a diverse densità di corrente applicata alla capacità fissa di 0,5 mAh/cm² (Figura 5b-c). All'aumentare della densità di corrente, i profili di potenziale della cella di riferimento mostrano un'evidente instabilità dovuta all'aumento della sovratensione. Al contrario, il profilo associato alla cella GeIMA10 appaiono molto più stabili con un aumento limitato della sovratensione anche a densità di corrente elevate. Queste prestazioni migliori sono attribuite alla penetrazione della membrana nelle porosità del catodo che aumentano l'estensione dell'interfaccia attiva trifasica.

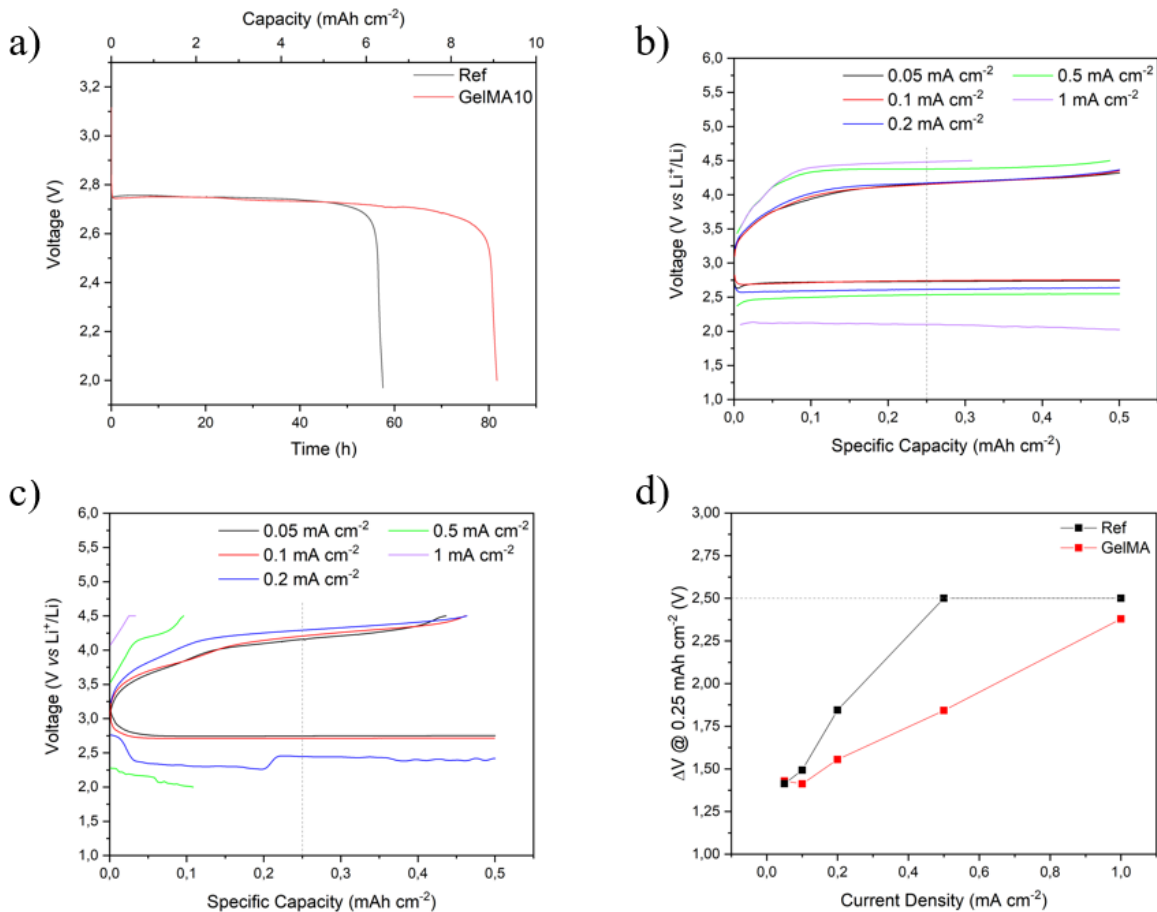


Figura 7-5 Profili di tensione per la scarica completa per GelMA10 e per la cella di riferimento (a), andamento della tensione in funzione della capacità di scarica e di carica a differenti densità di correnti per GelMA10 (b) e per la cella di riferimento (c), variazione della sovratensione in funzione della densità di corrente (d).

Le misure EIS condotte dopo scarica e ricarica a 0,1mA/cm² hanno evidenziato un aumento della resistenza al trasferimento di carica in accordo con la formazione di prodotti di scarica isolanti che si formano nelle porosità del catodo. In seguito alla carica, si osserva una diminuzione della resistenza compatibile con la decomposizione reversibile dei prodotti di scarica. Le misure EIS sono state ripetute dopo il 5° ciclo di scarica e carica e si osservano valori di resistenza nettamente inferiori per la cella GelMA10, questi valori sono indicativi di una maggiore reversibilità dei processi elettrochimici nella cella GelMA10 rispetto alla cella di riferimento.

Tabella 7-1 Confronto tra i valori di resistenza per i catodi ottenuti dopo scarica e ricarica dalla cella GelMA10 e dalla cella di riferimento

	GelMA10	REF
PRISTINE	Rb=11,18 Ω; Rif=27,88 Ω, Rct=113,7 Ω	Rb=7,5 Ω; Rif=2,01 Ω, Rct=113,6 Ω
1° SCARICA	Rb=7,85 Ω; Rif=13,01 Ω, Rct=133,4 Ω	Rb=6,18 Ω; Rif=31,84 Ω, Rct=289,5 Ω
1° CARICA	Rb=14,51 Ω; Rif=15,26 Ω, Rct=63,19 Ω	Rb=9,47 Ω; Rif=2,69 Ω, Rct=70,74 Ω
5° SCARICA	Rb=7,77 Ω; Rif=13,09 Ω, Rct=131,6 Ω	Rb=7,38 Ω; Rif=75,97 Ω, Rct=248,4 Ω

GeIMA10**REF**

5°CARICA Rb=12,97 Ω; Rif=11,79 Ω, Rct=61,77 Ω

Rb=9,35 Ω; Rif=5,04 Ω, Rct=85,94 Ω

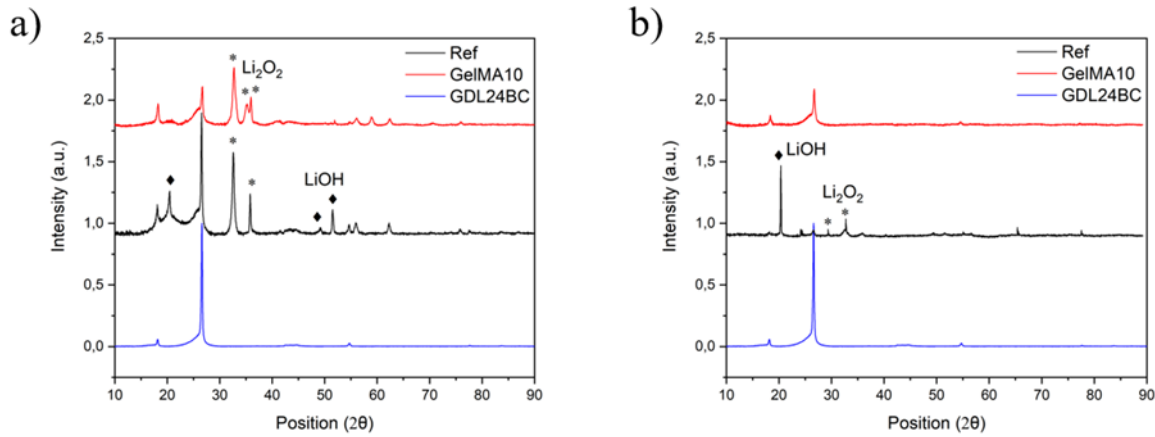


Figura 7-6 Spettri XRD dei catodi ottenuti dalla cella GeIMA 10 e da quella di riferimento dopo scarica (a) e dopo ricarica (b).

L'analisi ai raggi X dei catodi dopo scarica e ricarica evidenzia la formazione reversibile del prodotto di scarica perossido di litio nella cella GeIMA10. Nella cella di riferimento invece, oltre al perossido di litio si osserva una cospicua formazione di idrossido di litio, dovuto alla decomposizione del DMSO, che non viene riconvertito durante il processo di ricarica e che è responsabile dei valori alti di resistenza osservati nelle misure EIS. Al fine di verificare la stabilità della cella GeIMA10, sono state effettuate misure galvanostatiche a $0,2\text{mAh/cm}^2$, i cui profili di tensione sono riportati in Figura 7a (e in figura 7b per la cella di riferimento). Per la cella GeIMA10 si osserva un comportamento reversibile fino a 100 cicli che dimostra un'ottima stabilità elettrochimica. Per contro, la cella di riferimento presenta un comportamento reversibile fino al ventesimo ciclo, ma a seguito di un forte aumento della sovratensione, si osserva una diminuzione di capacità al 40° ciclo. L'efficienza Coulombica per la cella GeIMA10 si attesta intorno al 98% contro 80% per la cella di riferimento.

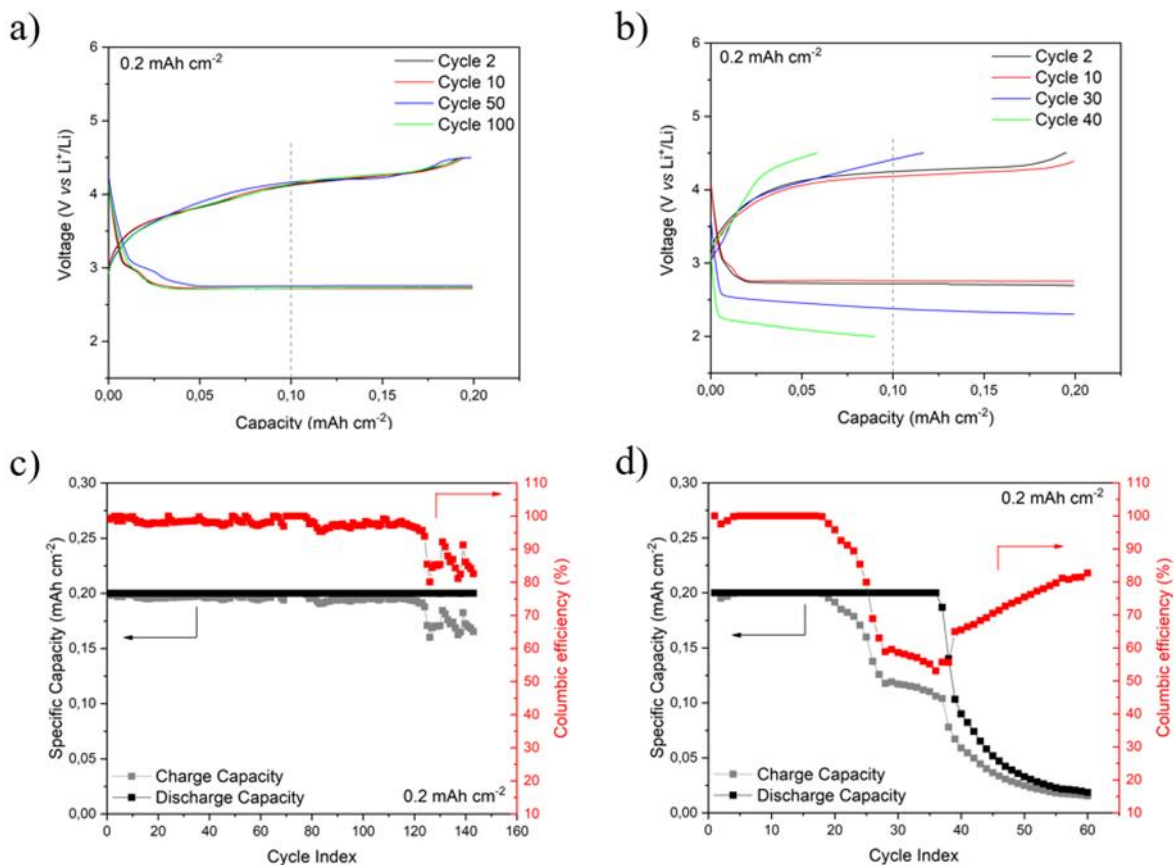


Figura 7-7 Profili di tensione in funzione della capacità per la cella GelMA10 (a) e per la cella di riferimento (b). Curve di capacità e efficienza Coulombica per la cella GelMA10 (c) e per la cella di riferimento (d).

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

9 Pubblicazioni scientifiche

Elenco delle pubblicazioni scientifiche.

9.1

–“Gelatin based gel polymer electrolyte towards more sustainable Lithium-Oxygen batteries”, Longo, Gandolfo, Francia, Bodoardo, Sangermano, Amici, *Electrochimica Acta*– DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143026>

–“Efficient biorenewable membranes in Lithium-Oxygen batteries”, Amici, Banaudi, Longo, Gandolfo, Zanon, Francia, Bodoardo, Sangermano, Polymers, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15153182>

10 Eventi di disseminazione

10.1

ISE 37th topical meeting, Stresa 09-12/06/2024 oral presentation: Bio-renewable organogels, towards more sustainable Li-O₂ batteries

ESPS, Stresa 17-20/06/2024 oral presentation Towards more sustainable Li-O₂ batteries using bio-renewable organogels

Nanoinnovation, Roma 09-13/09/2024 oral presentation: Gel polymer electrolytes from renewable sources for Lithium-Oxygen batteries applications

Electrobat, Bucharest 31/10/2024-01/11/2024, invited oral presentation: Towards greener energy storage solutions: biorenewable organogels for Li-O₂ batteries