

ASSE I – RICERCA, INNOVAZIONE E SVILUPPO
TECNOLOGICO del PO FESR 2014-2020- Azione 1B.1.2.1

PROGETTO MOBAS 4.0

Mobilità sOstenibile in BASilicata 4.0

Work Package 6

**“GESTIONE INTEGRATA DELLE BATTERIE DEI VEICOLI
ELETTRICI SECONDO I PARADIGMI DELL’ECONOMIA
CIRCOLARE”**

Deliverable 6.4

**“REPORT SUI MATERIALI INNOVATIVI PER
BATTERIE PER AUTO MOTIVE”**

Stato di avanzamento n. 2 dal 01/01/2023 al 31/12/2023

Data	Redazione a cura di:	Persona di contatto per il progetto:
28/04/2023	UNIBAS - Università della Basilicata Altri partner: ENEA	Mario Zagaria COM SCPA E-mail: mario.zagaria@com-scpa.it telefono: 0972 460130

INTRODUZIONE

La transizione del consumo globale di energia dalle fonti fossili tradizionali a fonti pulite ed efficienti rende sempre più indispensabile lo stoccaggio efficiente e pulito dell'energia per favorire il superamento delle limitazioni di tempo e spazio relazionate all'uso di energia rinnovabile. Le batterie al litio (LIB), che presentano caratteristiche come alta densità energetica, alta reversibilità e sicurezza, sono diventate una delle grandi frontiere nel campo dello stoccaggio dell'energia.

Nel panorama attuale, l'industria automobilistica sta vivendo una profonda rivoluzione guidata dalla crescente consapevolezza ambientale e dalla necessità di ridurre le emissioni di gas serra. I sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia (batterie) per applicazioni veicolari richiedono l'implementazione di nuove tecnologie rispetto allo stato dell'arte delle batterie commerciali, al fine di aumentare le prestazioni in termini energetici, di potenza, di durata, di ecosostenibilità e di sicurezza. Una prima strategia è quella di andare ad implementare le funzionalità di alcune componenti della batteria o sostituirle completamente con opzioni innovative più tecnologicamente avanzate. In tal senso si può agire sui materiali elettrodici (anodo e catodo), sull'elettrolita, ma anche sulle parti accessorie (supporti, separatori, tabs, cases, BMS, valvole, sistemi di shutdown, ecc.)

Per quanto riguarda i materiali attivi, lo sviluppo di nuove tipologie di chimiche delle batterie è diventato un obiettivo fondamentale per poter soddisfare i requisiti dei futuri veicoli elettrici a lunga percorrenza. Attualmente, le batterie a stato solido (SSB), le batterie al litio-zolfo (Li-S) e le batterie al litio-aria sono quelle che stanno ricevendo maggiori attenzioni grazie alla loro maggiore energia specifica e ai costi inferiori di produzione.

Tra le parti accessorie, invece, quella che influenza maggiormente il funzionamento della batteria è il separatore. Ad oggi, il separatore in una cella Li-ione è meramente un materiale polimerico poroso posto tra gli elettrodi con una elevata bagnabilità alla soluzione elettrolitica. La ricerca su questa componente mira alla possibilità di funzionalizzare i separatori in modo che siano ecocompatibili e che abbiano un ruolo decisivo nel funzionamento della batteria.

Nel presente documento sono riportate le attività sperimentali dal partner UNIBAS su questa tematica. In particolare, sarà illustrata la produzione e la caratterizzazione, anche in termini di performance in cella, di separatori biocompatibili. Inerente a queste attività è stato già pubblicato un articolo scientifico su una rivista internazionale [<https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01956>]. Per quanto riguarda i materiali attivi, saranno descritte attività che mirano ad apportare migliorie e superare problematiche connesse a batterie Li-S ed Solid State Batteries (SSB).

1. Nanocristalli di cellulosa utilizzati come additivi in separatori elettrofilati biocompatibili per batterie Li-ione.

[<https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01956> e riferimenti ivi contenuti]

1.1 INTRODUZIONE

Le batterie Li-ione (LIBs) generalmente utilizzate, sono composte da un ossido di metallo di transizione (come il LiCoO_2), che costituisce l'elettrodo positivo, la grafite, come elettrodo negativo, e un elettrolita aprotico di solito assorbito su una membrana polimerica posta tra gli elettrodi, chiamata separatore. Il separatore consente l'assorbimento dell'elettrolita e il trasporto degli ioni durante i processi di carica e scarica, evitando cortocircuiti interni poiché garantisce che gli elettrodi rimangano isolati tra loro. La sicurezza e le prestazioni di una batteria sono fortemente influenzate dalle proprietà del separatore quali la stabilità chimica, la stabilità termica, le proprietà meccaniche, lo spessore e la porosità.

Per quanto riguarda la composizione, ad oggi i separatori maggiormente utilizzati sono in polietilene (PE) e polipropilene (PP), i quali presentano buone resistenze meccaniche e stabilità chimica. Tuttavia, mostrano una serie di svantaggi riconducibili a bassa porosità e ritenzione dell'elettrolita, scarsa stabilità termica e sicurezza.

Come per le altre componenti di una cella, anche per i separatori si stanno studiando materiali innovativi che mirino non solo a una produzione più sostenibile, ma che trasformino il ruolo del separatore da componente passivo a componente attivo nel funzionamento delle batterie.

Per cui si sono studiati nuovi polimeri e/o miscele polimeriche, additivi in grado di funzionalizzare i separatori, in modo da prolungare significativamente la vita delle batterie per mezzo di una mitigazione dei fenomeni di degrado irreversibile, e nuovi processi di manifattura ecologicamente ed economicamente sostenibile dei separatori.

Tra le diverse categorie di separatori, quelli non tessuti prodotti mediante elettrofilatura hanno suscitato interesse per le loro caratteristiche fisiche e chimiche.

L'elettrofilatura genera strutture porose di nanofibre e microfibre polimeriche con un elevato rapporto area superficiale/volume. La morfologia e le proprietà delle membrane polimeriche ottenute possono essere modulate in base a diversi parametri, come la viscosità della soluzione, la temperatura, l'umidità, al fine di migliorare le prestazioni elettrochimiche delle batterie.

Il processo di elettrofilatura coinvolge l'uso di un polimero liquido, o una soluzione polimerica, che viene estruso attraverso un ago sottile, chiamato spinneret, sotto l'influenza di un intenso campo elettrico. Questo campo elettrico fa sì che il liquido polimerico si allunghi in un sottile getto mentre viene caricato elettricamente. A causa della repulsione elettrostatica tra le cariche nello spinneret e le cariche sul getto di polimero, il getto è sottoposto a una forza di trazione e si allunga ulteriormente fino a raggiungere la superficie di un collettore posto a una certa distanza. Durante questo processo, il solvente nel liquido polimerico evapora, lasciando dietro di sé una fibra solida.

Tra i possibili materiali proposti in letteratura, il polivinilidenfluoruro (PVDF) e i suoi copolimeri sono stati quelli maggiormente studiati per l'elettrofilatura di separatori per batterie, ma in un'ottica di economia circolare e sostenibilità ambientale si è deciso di rivolgere l'attenzione su materiali di origine naturale e biodegradabili, come l'acido polilattico (PLA) e i derivati della cellulosa.

Il PLA è un poliestere biodegradabile esistente in due forme enantiomeriche, PDLA e PLLA, e in forma racemica come acido poli-D,L-lattico (PDLLA), che presenta un più basso grado di cristallinità

rispetto alle forme enantiomeriche pure, caratteristica vantaggiosa per la preparazione di separatori, in quanto facilita l'incorporazione dell'elettrolita a influenza la conducibilità ionica. Tuttavia, anche questo polimero presenta una scarsa idrofobicità, simile a quella delle poliolefine. Una soluzione per superare questo limite potrebbe essere l'inserimento di additivi ceramici all'interno delle matrici polimeriche, come i nanocristalli di cellulosa (CNC), che possano consentire il controllo dell'idrofilicità/idrofobicità della membrana ottenuta.

I gruppi polari contenuti sulla superficie dei CNC, infatti, interagiscono con l'elettrolita migliorandone l'assorbimento e aumentando la bagnabilità dei separatori.

Questo studio ha dunque riguardato l'utilizzo di membrane polimeriche elettrofilate composte da PDLLA e CNC in varie concentrazioni col fine di produrre separatori per LIB. I separatori ottenuti sono stati studiati sia da un punto di vista chimico-fisico che sia in termini di proprietà elettrochimiche.

1.2 MATERIALI E METODI

Le soluzioni da elettrofilare sono state preparate come riassunto in Tabella 1.1. In dettaglio, per le soluzioni senza CNC, il PDLLA è stato disciolto in 3 ml di 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFP) e mantenuto sotto agitazione a 37°C per circa 3h. Per le soluzioni contenenti PDLLA e CNC si sono dapprima dispersi i CNC in HPF sonicando e poi lasciando sotto agitazione per una notte e poi si è aggiunta l'opportuna quantità di PDLLA e in seguito la soluzione è stata mantenuta sotto agitazione a 37°C per circa 3h. Le soluzioni sono state poi elettrofilate applicando un voltaggio pari a 19 V, mantenendo il campo magnetico a 18 G. La distanza tra l'ago e il piatto collettore (ricoperto con un foglio di alluminio) è stata di 19 cm e il flusso della soluzione di 1.6 mL/h. Le membrane sono state poi staccate dal foglio di alluminio e caratterizzate attraverso una serie di tecniche come riassunto di seguito..

Tabella 1.1: condizioni sperimentali per la produzione

abbreviation	PDLLA % (w/V)	CNCs % (w/w)	polymer weight ratio (w/w)	final concentration % (w/V)
P8	8			8.00
P8N3	8	3	1:33.3	8.24
P8N6	8	6	1:16.6	8.49
P8N9	8	9	1:11.1	8.74
P10	10			10.00
P10N3	10	3	1:33.3	10.30
P10N6	10	6	1:16.6	10.61
P10N9	10	9	1:11.1	10.93
P12	12			12.00
P12N3	12	3	1:33.3	12.36
P12N6	12	6	1:16.6	12.73
P12N9	12	9	1:11.1	13.11

- La diffrazione di raggi X (XRD) ha permesso di individuare la presenza della fase cristallina di CNC all'interno delle membrane.

- La spettroscopia ATR-FTIR (Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in riflettanza totale attenuata) ha permesso di individuare i gruppi funzionali tipici di PDLLA e CNC all'interno delle membrane.
- La microscopia elettronica e scansione (SEM) è stata condotta per caratterizzare da un punto di vista morfologico le membrane ottenute; dall'analisi dell'immagine è stato possibile anche stimare la dimensione media delle fibre e la porosità.

Per valutare la possibilità di utilizzare queste membrane come separatori per LIB, si sono condotti sia studi di bagnabilità che di tipo elettrochimico. Pertanto, sono state tagliate in dischi con diametro da 18 mm, essiccati e maneggiati in ambiente privo di umidità utilizzando una glovebox.

- Lo swelling test (test di rigonfiamento) ha permesso di valutare la capacità dei separatori di assorbire l'elettrolita. In particolare si è pesato il separatore prima (W_d) e dopo l'immersione (W_w) in 1 M LiPF₆ EC:DMC 1:1 V/V e si è calcolato lo swelling come:

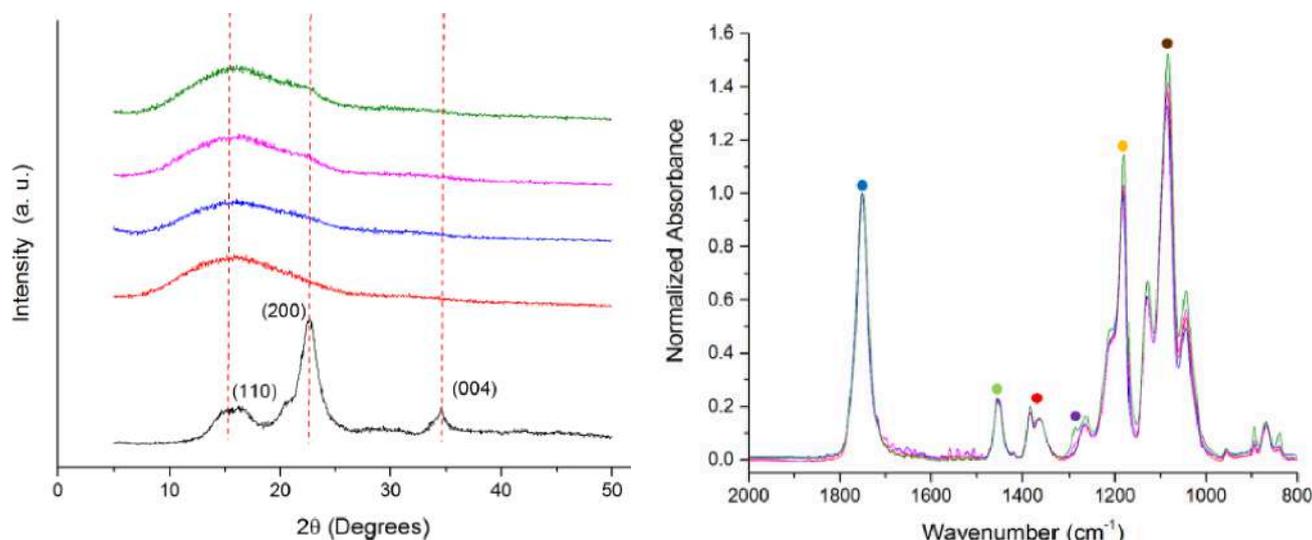
$$Swelling (\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d}$$

- La voltammetria ciclica (CV), per la scansione catodica, e la voltammetria a scansione lineare (LSV) per la scansione anodica, hanno permesso di misurare la finestra di stabilità elettrochimica. In questo caso il separatore è stato posto tra i due elettrodi di lavoro costituiti da un foglio di alluminio (catodo) e un foglio di rame (anodo) ricoperti di SuperP carbon, mentre un foglio di litio è stato utilizzato come elettrodo di riferimento.
- La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) ha fornito informazioni riguardanti la stabilità chimica del separatore verso il litio. In tal caso si sono assemblate celle simmetriche Li/Li e si è misurata l'impedenza per 24 h.
- I separatori che hanno mostrato caratteristiche simili o migliori rispetto ad un separatore commerciale usato come riferimento (Celgard) sono stati poi testati in celle Li-ione composte da un catodo di NCA (lithium-nickel-cobalt-aluminum layered oxide), un anodo in grafite e una soluzione 1 M di dimetil carbonato/etilen carbonato (EC:DMC, 1:1 V/V) come elettrolita.

1.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

Il diffrattogramma registrato sulla polvere di CNC è stato comparato ai diffrattogrammi dei campioni elettrofilati a contenuto crescente di CNC (Figura 1.1 a), si è notato come il picco più intenso di CNC a $2\theta = 22.6^\circ$, riferibile ai piani (200), compaia come una spalla della banda riferibile alla fase amorfa di PDLLA.

La conferma della presenza delle CNC è stata ottenuta mediante analisi ATR-FTIR (Figura 1.1 b), con cui è stato possibile individuare i gruppi funzionali sia di PDLLA che di CNC, come riassunto in Tabella 2.



(a) (b)
Figura 1.1 (a) Diffractogrammi delle membrane elettrofilate, (b) spettri ATR-FTIR normalizzati: CNC (nero), P12 (rosso), P12N3 (blu), P12N6 (rosa), and P12N9 (verde).

Tabella 1.2: Attribuzione dei segnali FTIR

Posizione (cm ⁻¹)	Assegnazione	Fase
~1750	Stretching C=O	PDLLA
~1454	Bending C-H3	PDLLA
~1360	Stretching C-H3 Stretching C-H/Bending O-H	PDLLA CNC
~1330	Bending C-H3 Bending C-H/ Bending nel piano O-H	PDLLA CNC
~1267	Stretching C-O-C, C-O-O Bending C-H	PDLLA CNC
~1184	Stretching C-O-C	CNC
~1120, 1088, 1044	Stretching C-C-O	PDLLA CNC

Per evidenziare i contributi di CNC si è normalizzato il segnale relativo alla vibrazione di stretching del C=O estereo del PDLLA intorno a 1750 cm⁻¹, indicato con un pallino blu, in tutti gli spettri registrati sulle membrane elettrofilate. Dalla figura si nota come nello spettro registrato sui campioni con maggiore concentrazione di CNC, in particolare nel P12N9, a sinistra del segnale a 1267 cm⁻¹, relativo allo stretching di C-O-C, compaia un nuovo contributo dovuto al bending dei C-H nelle CNC; si notano inoltre un aumento nell'intensità relativa dei segnali che si originano dalle vibrazioni dei gruppi funzionali sia di PDLLA che di CNC.

Le immagini SEM (Figura 1.2) registrate sui vari campioni hanno permesso di valutare quelle caratteristiche morfologiche che sono indispensabili affinché una membrana possa essere utilizzata come separatore per LIB, ossia il diametro delle fibre e la porosità.

Per quanto riguarda il diametro delle fibre, dall'analisi condotta sui campioni composti dal solo PDLLA, P8, P10 e P12, si riscontrano i seguenti valori di diametro medio: 402.9 ± 21.6, 410.4 ± 11.3, Progetto Mobas 4.0

D 6.4. Report sui materiali innovativi per batterie per auto motive

and 716.1 ± 18.1 nm, rispettivamente. L'allargamento delle fibre è dovuto ad un incremento della viscosità della soluzione di partenza per via dell'aumento della quantità di PDLLA; tale allargamento comporta una diminuzione della porosità, come riassunto in Tabella 1.3. Inoltre l'aggiunta di CNC ha portato a modifiche del diametro medio delle fibre che variano in modo non lineare col variare della quantità di CNC. Infatti, se a concentrazioni più basse di CNC (a parità di PDLLA) si osserva un lieve decremento del diametro, quando si è alla massima concentrazione considerata di CNC (9%) si osserva un significativo aumento del diametro medio rispetto al campione non contenente CNC. Queste caratteristiche sono probabilmente dovute ad un effetto simultaneo delle CNC sulla viscosità e sulla conduttività della miscela di polimeri.

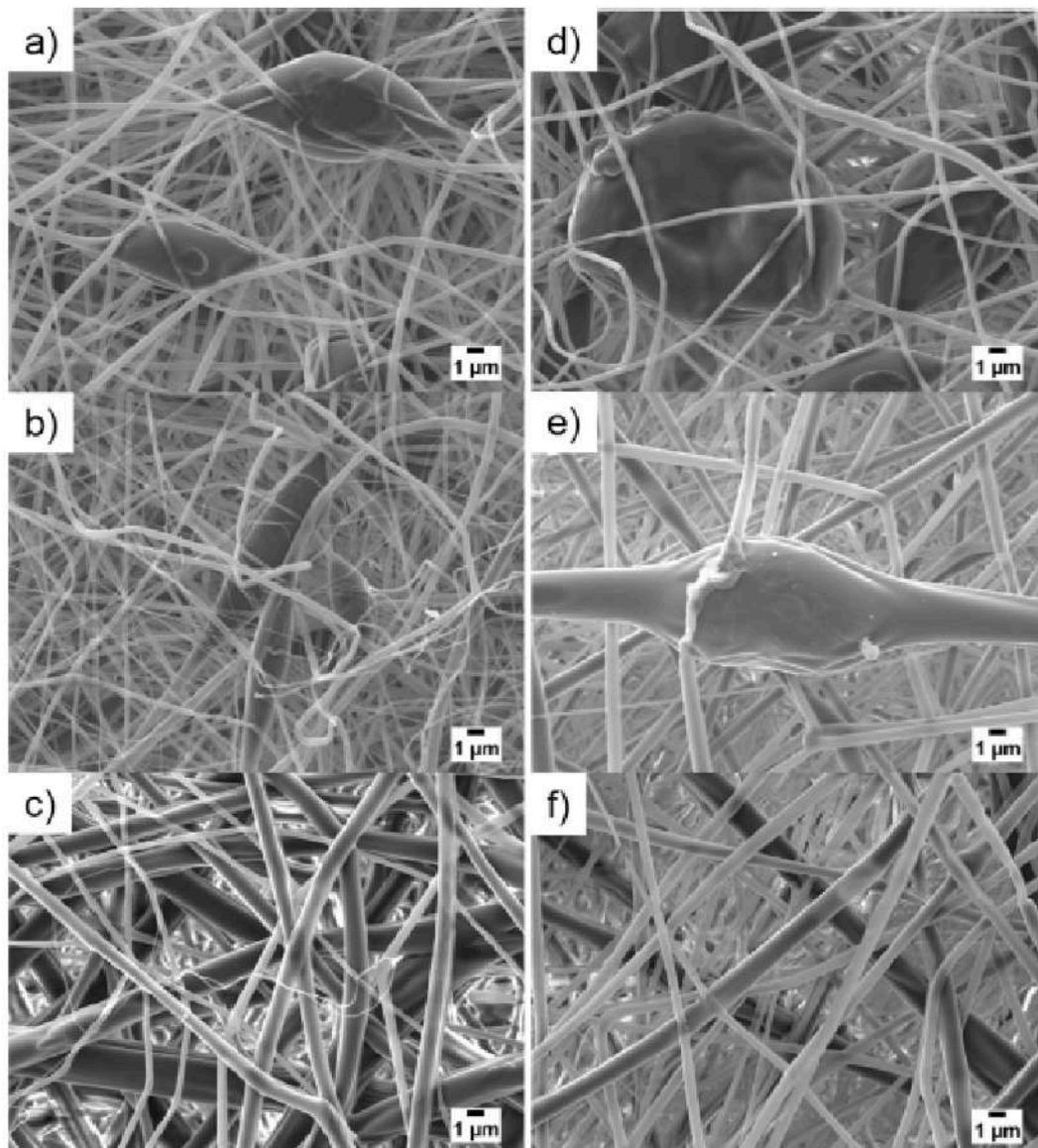


Figura 1.2: Immagini SEM delle membrane elettrofilate: (a) P8, (b) P10, (c) P12, (d) P8N3, (e) P10N3, and (f) P12N3.

Tabella 1.3: Caratteristiche delle membrane

Abbreviation	Mean fiber diameter ^a (nm)	Porosity (%)	Swelling (%) in 1M LiPF ₆ EC:DMC 1:1 V/V solution
P8	402.93 ± 21.56	48.72 ± 3.07	n.a. ^b
P8N3	393.60 ± 3.65	67.19 ± 4.10	n.a. ^b
P8N6	384.73 ± 12.83	52.74 ± 2.35	n.a. ^b
P8N9	483.83 ± 21.72	39.61 ± 6.30	n.a. ^b
P10	410.37 ± 11.30	53.50 ± 3.89	201 ± 20
P10N3	746.03 ± 43.19	34.29 ± 4.89	270 ± 27
P10N6	617.93 ± 24.55	41.42 ± 4.69	336 ± 34
P10N9	508.97 ± 4.59	52.26 ± 5.01	1100 ± 110
P12	716.10 ± 18.06	37.11 ± 1.00	500 ± 50
P12N3	686.80 ± 25.12	50.18 ± 3.26	423 ± 42
P12N6	571.90 ± 17.66	53.99 ± 1.50	475 ± 48
P12N9	898.07 ± 34.42	45.19 ± 3.23	698 ± 70

^a Mean value ± standard deviation (n > 1000 from three different images)

^b n.a. = not available

Considerati i valori di porosità e larghezza delle fibre, e valutando l'omogeneità, si è scartata la serie di campioni contenenti l'8% di PDLLA, che, pertanto, non sono stati sottoposti allo swelling test e alle misure elettrochimiche.

Lo swelling test ha permesso di valutare la bagnabilità dei separatori nell'elettrolita comunemente utilizzato nelle LIB. Come riportato in Tabella 1.3, l'aumento della % di CNC comporta un incremento della bagnabilità.

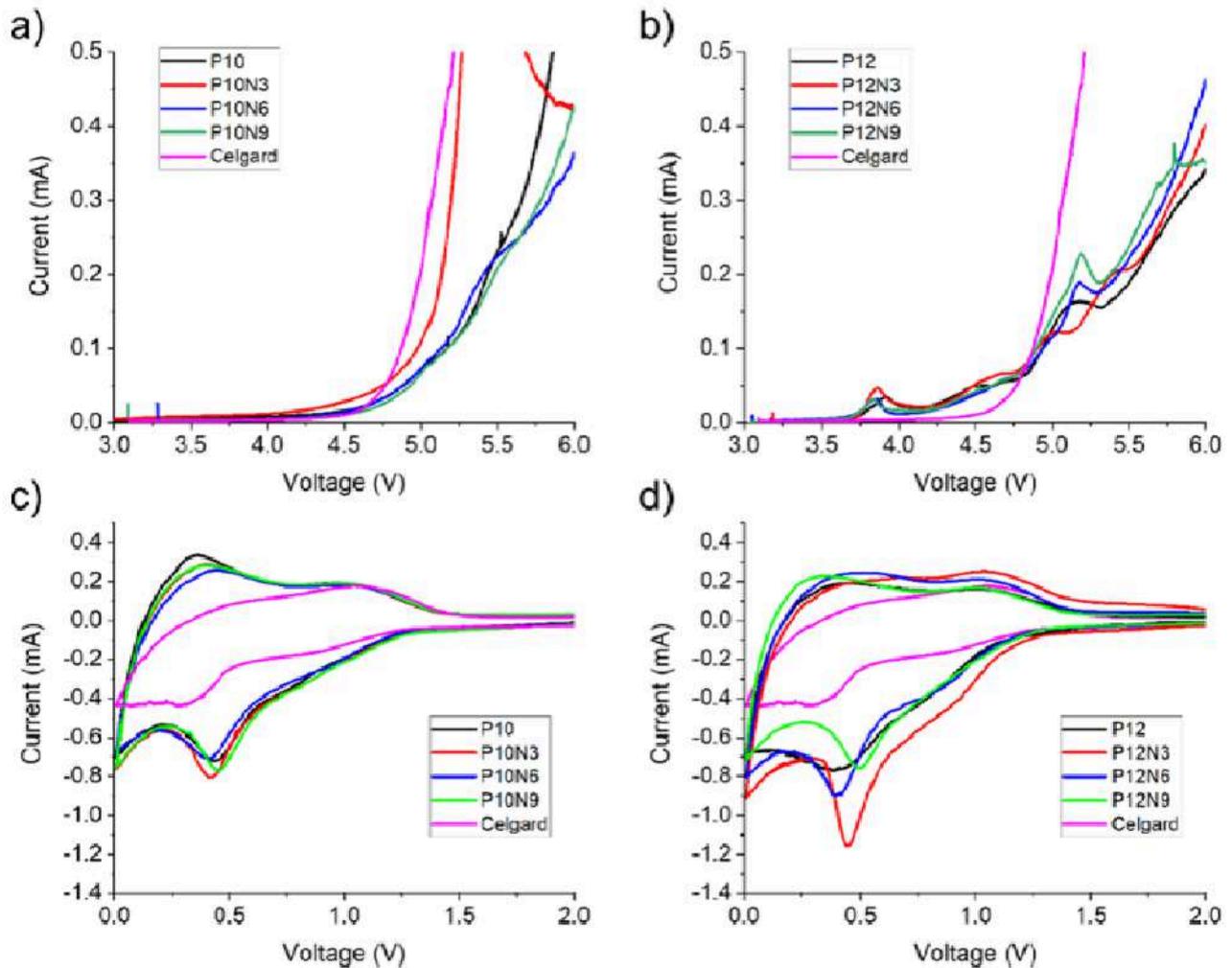


Figura 1.3: Andamenti ottenuti mediante voltammetria a scansione lineare (a e b) e voltammetria ciclica (c e d).

Dagli andamenti ottenuti dai test voltammetrici, riportati in figura 1.3, apparentemente, potrebbe sembrare che tutti i separatori mostrino una simile attività elettrochimica. A partire da questi dati è stato possibile calcolare la finestra di stabilità elettrochimica (ESW); i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 1.4.

Tabella 1.4; Finestre di stabilità dei separatori elettrofilati.

abbreviation	ESW V vs Li	abbreviation	ESW V vs Li
Celgard	0–4.72		
P10	0–4.6	P12	0–4.0
P10N3	0–4.5	P12N3	0–4.0
P10N6	0–4.6	P12N6	0–4.0
P10N9	0–4.6	P12N9	0–4.0

Dai risultati in Tabella 1.4 si nota come i separatori della serie P10 siano caratterizzati da ESW simili a quelli del separatore commerciale usato come riferimento (Celgard), per cui potrebbero essere utilizzati in celle con formulazione standard del tipo grafite/ossido (NMC, NCA, ecc.), mentre i separatori della serie P12 potrebbero essere utilizzati per celle con catodi a più basso potenziale (come LiFePO_4).

In Figura 1.4 sono riportati gli spettri di impedenza (EIS) dei vari campioni e del Celgard usato come riferimento.

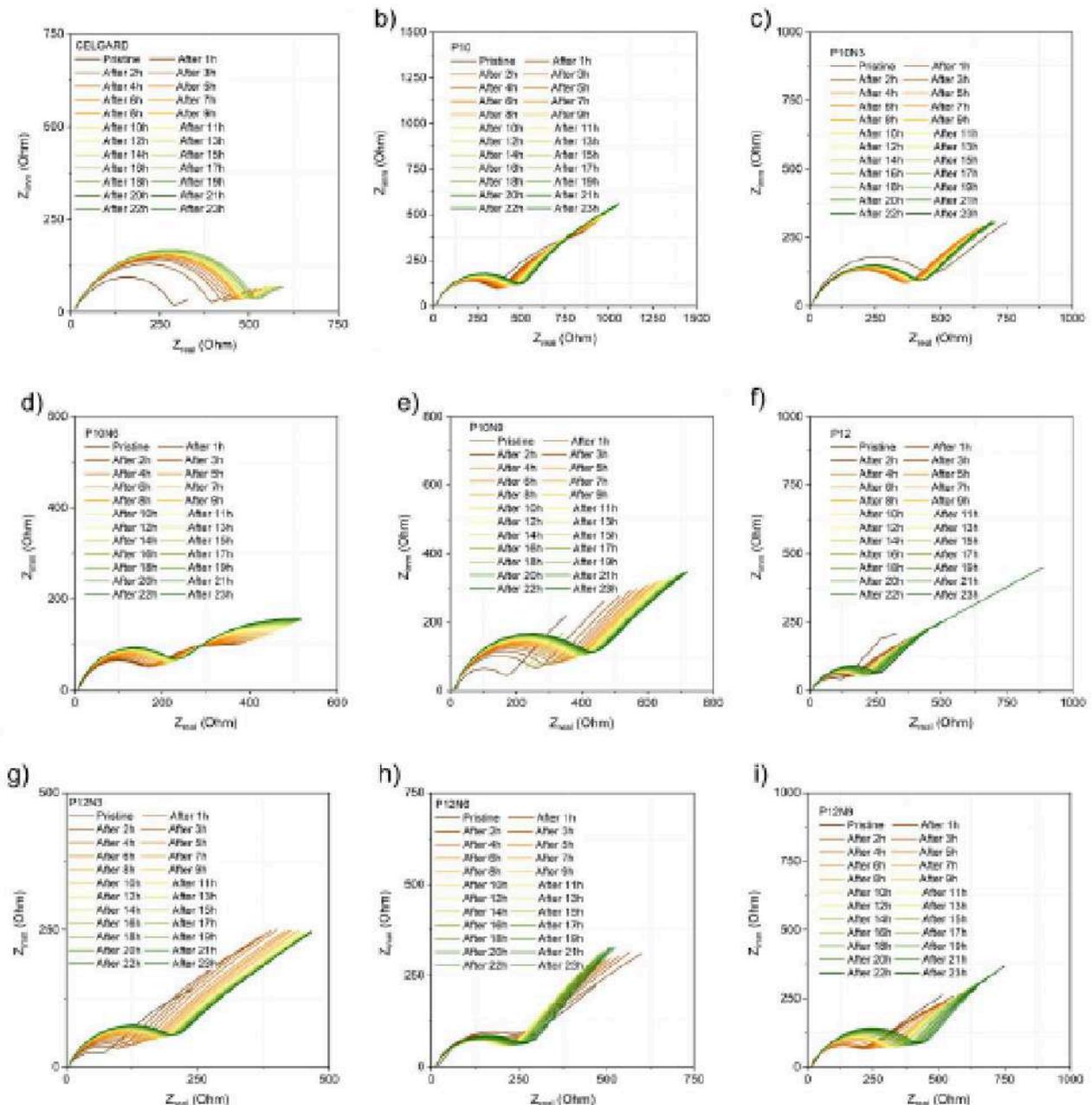


Figura 1.4: EIS ottenuti in celle Li/Li cells in 24h.

Dagli EIS si sono ricavati i valori di resistenza elettrolitica, che sono correlati sia al trasporto degli ioni attraverso il separatore sia alla resistenza al trasferimento di carica (resistenza all'interfaccia con l'elettrodo). Entrambi questi ultimi valori dovrebbero essere costanti in una cella Li/Li ideale, per cui delle variazioni possono suggerire che una reazione chimica parassita sia avvenuta tra litio, elettrolita e separatore. In Figura 1.5 sono riportati gli andamenti dei valori di resistenza elettrochimica e resistenza al trasferimento di carica ottenuti sulle due serie di separatori.

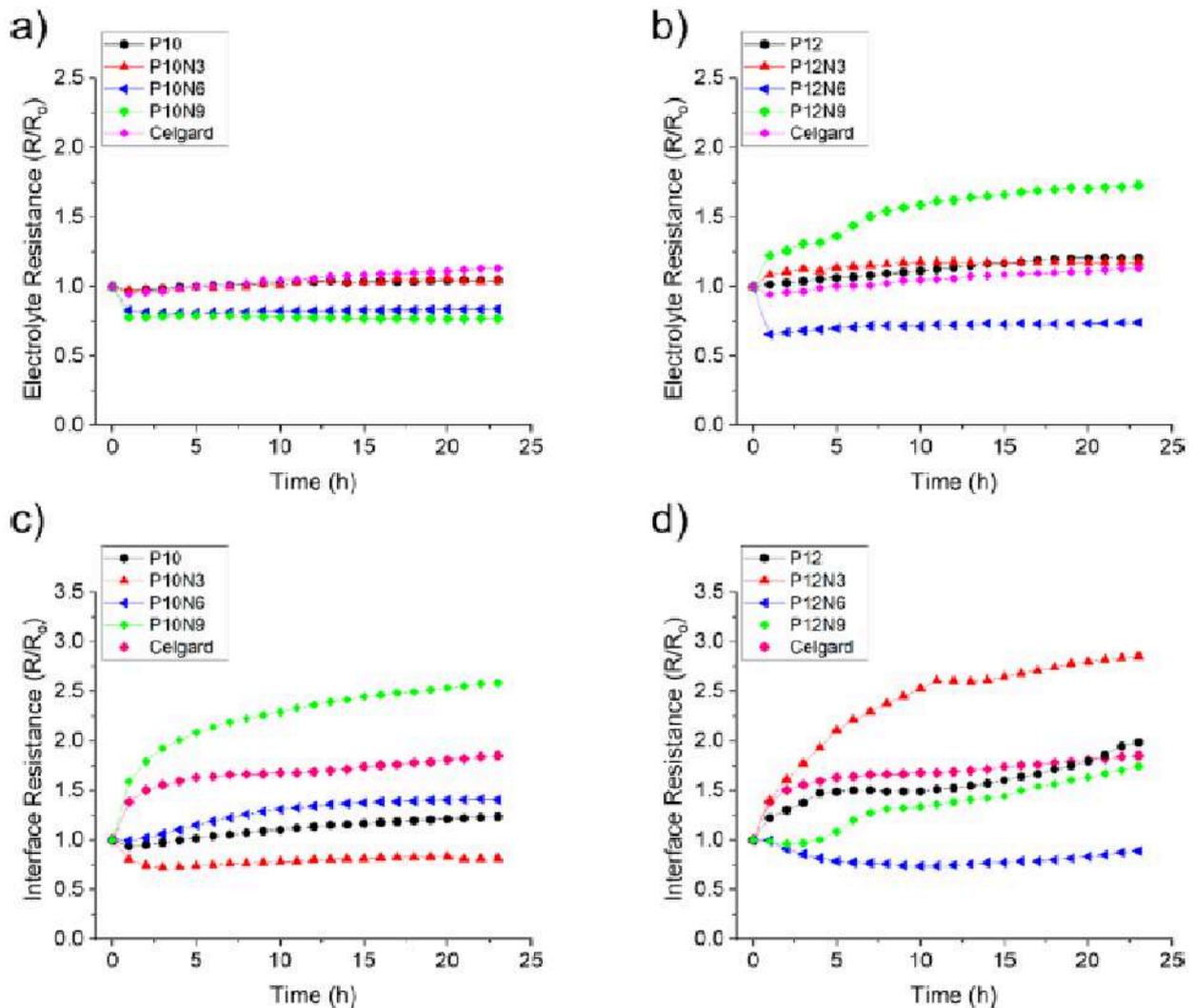


Figura 1.5: Resistenza elettrolitica (a e b) e resistenza all'interfaccia (c e d) calcolate dagli EIS.

Per la serie P12 si notano andamenti irregolari e solo il campione P10N6 mostra un'evoluzione della resistenza elettrolitica migliore del Celgard. Invece, gli andamenti della serie P10 sono più regolari e molto simili a quelli del Celgard, ad eccezione del campione P10N9.

Tra tutti i separatori, il P10N6 sembra quello con caratteristiche più soddisfacenti ed è perciò stato testato in una cella grafite/NCA.

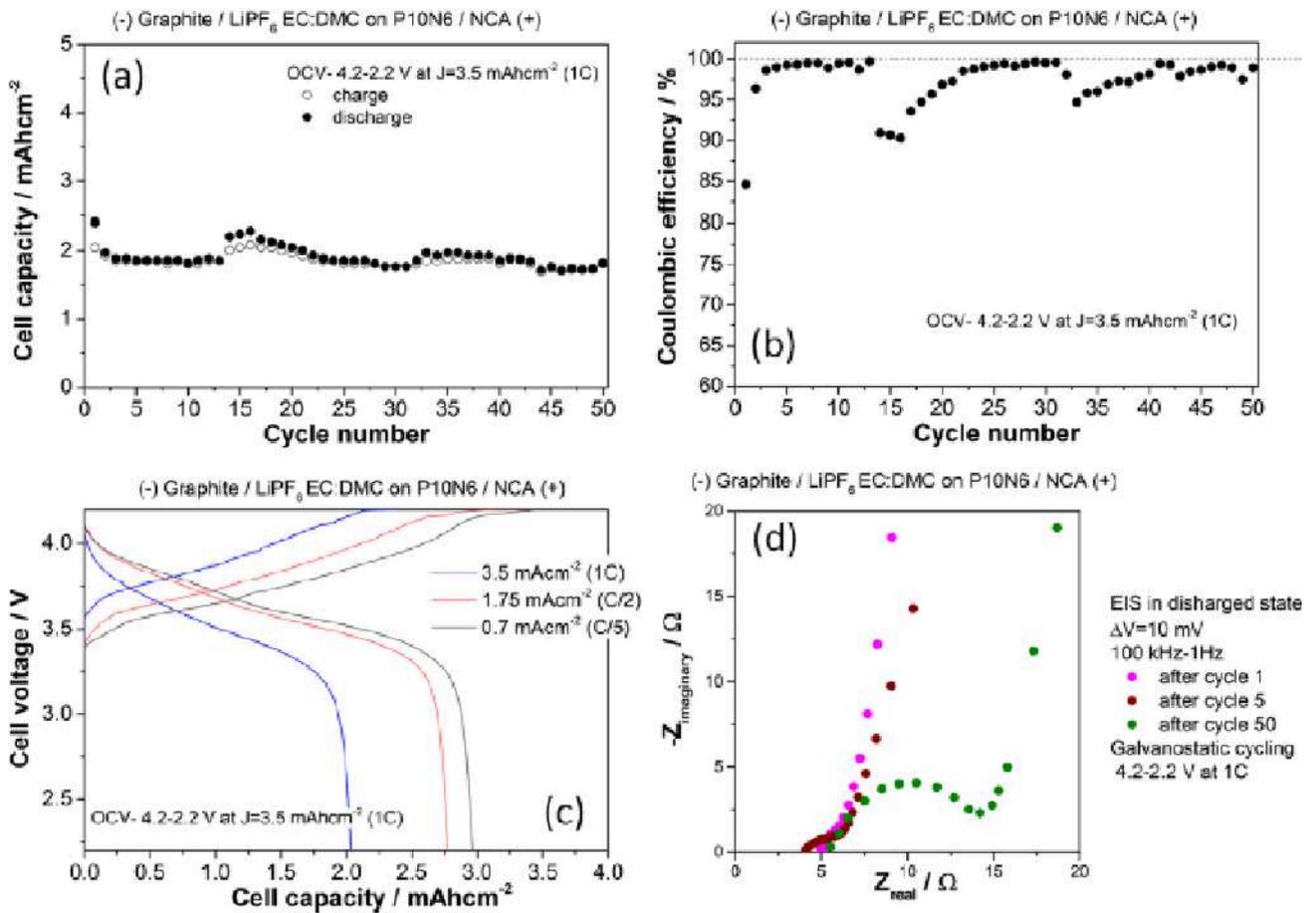


Figura 1.6: Performance della cella completa Li-ione NCA/Grafite assemblata usando P10N6 come separatore. (a) Capacità in carica/scarica e (b) efficienza coulombica misurate a 1C; (c) profilo di voltaggio a tre diverse current rates; (d) evoluzione dello spettro EIS registrato durante la scarica a 1C.

I risultati dei test di performance elettrochimica, in Figura 1.6, mostrano come il separatore sia in grado di fornire prestazioni reversibili molto promettenti: la cella NCA/grafite fornisce rispettivamente l'85%, l'80% e il 59% della capacità nominale a C/5, C/2 e 1C, rispettivamente, con una ritenzione di capacità superiore al 95% dopo 50 cicli a 1C. L'efficienza coulombica è superiore al 98% al cinquantesimo ciclo, con leggere diminuzioni di reversibilità nei primi 30-35 cicli, suggerendo una possibile insorgenza di una limitata degradazione di elettrolita/separatore. Questo comportamento si riflette anche sulla resistenza della cella, stimata mediante esperimenti EIS durante le ciclazioni (Figura 1.6 d), che cresce del 15% nei primi 50 cicli. Quindi, nonostante questo piccolo inconveniente che può essere superato migliorando le condizioni di preparazione del separatore, il test di performance ha confermato l'applicabilità del separatore P10N6 in una cella al litio-ione completa.

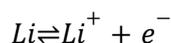
2 Produzione mediante ablazione laser in liquido di nanoparticelle di ZrB_2 da utilizzare come additivi in batterie Li-S

2.1 INTRODUZIONE

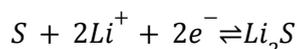
2.1.1 Funzionamento delle batterie Li-S

Le batterie Li-S sono considerate tra le più promettenti batterie secondarie di prossima generazione grazie alle alte densità di energia (2600 Wh kg^{-1} , quasi 5 volte superiore a quella delle LIB) e capacità specifica teorica (1675 mAh g^{-1}), ma anche per via di alcune caratteristiche proprie dello zolfo quali la sua naturale abbondanza e la non tossicità per l'ambiente [<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.11.039>].

Esse sono costituite da un anodo di litio metallico e un catodo di zolfo, generalmente separati da un separatore imbevuto di un opportuno elettrolita (solventi organici quali eteri ciclici o a catena corta). Durante la scarica, si osserva la dissoluzione dell'anodo, il processo inverso, durante la carica, comporta la placcatura al litio, secondo la semireazione:

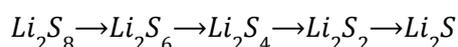


Gli ioni di litio, nella fase di scarica, migrano verso il catodo, mentre lo zolfo viene ridotto secondo la seguente semi-reazione:



Attualmente, però questo sistema presenta un enorme problema che rende le batterie inutilizzabili oltre ad una decina di cicli di carica/scarica. Difatti, la reazione di riduzione dello zolfo in solfuro di litio coinvolge in realtà la formazione di polisolfuri di litio, che migrano verso l'anodo, ricoprendolo e finendo per isolarlo elettricamente, bloccando così il funzionamento della cella.

Più nello specifico, i polisolfuri di litio, essendo altamente solubili negli elettroliti, possono migrare verso l'anodo, dove vengono ridotti, con consumo di litio, e trasformati in polisolfuri a catena più corta.



A questo punto possono ridiffondere verso il catodo, dove vengono riformati polisolfuri a catena più lunga. Questo è detto "effetto shuttle" e costituisce la causa di una continua perdita di materiale ed è responsabile dei continui processi di auto-scarica. Anche in condizioni di riposo, infatti, si verifica una lenta dissoluzione dei polisolfuri. Tutto ciò riduce l'efficienza della batteria ed il suo tempo di vita, limitando le sue possibili applicazioni.

Nel tentativo di risolvere o quantomeno limitare i problemi dovuti all'effetto shuttle, sono state condotte diverse ricerche incentrate sia sulla modifica dei separatori sia sull'aggiunta di nuovi additivi agli elettroliti e/o al catodo di zolfo. Tra questi si sono ricercati materiali che fossero in grado di adsorbire i polisolfuri, inibendo l'effetto shuttle, ma che allo stesso tempo non limitassero la cinetica di reazione della cella. Dunque, si è indagato sulla possibilità di utilizzare materiali con proprietà catalitiche caratterizzati da alta polarità e alta conducibilità, come carburi e boruri. Tra i

vari boruri testati, quello di zirconio (ZrB_2) si è distinto per la sua alta conducibilità elettrica grazie al suo carattere metallico (il calcolo parziale della densità di stati ha dimostrato la presenza di un continuo di stati al livello di Fermi).

La nostra proposta è quella di utilizzare l'ablazione laser in liquido (LAL) per ottenere nanoparticelle di ZrB_2 .

2.1.2 Caratteristiche di ZrB_2

Il ZrB_2 è caratterizzato da una struttura esagonale, in cui la cella unitaria è costituita da un'unica unità formula di ZrB_2 . In particolare, la struttura è composta da strati di zirconio con impacchettamento esagonale compatto alternati a strati di tipo graphen-like di atomi di boro. Per cui, ogni atomo di Zr è circondato da altri sei atomi di Zr equidistanti all'interno del piano e 12 di B equidistanti fuori dal piano, mentre ogni atomo di B è legato a tre atomi di B all'interno del piano e sei atomi di Zr fuori dal piano. La struttura atomica del boro, simile a quella della grafite, unitamente alla struttura elettronica dello Zr, sono all'origine della spiccata conducibilità elettrica di questo boruro. In aggiunta, la grossa affinità per i polisolfuri deriva dalla presenza di atomi di Zr con legami non saturati in superficie. Ne consegue che aumentando la superficie attiva di ZrB_2 , migliora l'efficienza di conversione dei polisolfuri. Una promettente soluzione sta nell'ottenere nanoparticelle di ZrB_2 da aggiungere al materiale catodico. Le nanoparticelle, infatti, garantirebbero un gran numero di siti attivi in superficie che consentono di catalizzare in modo efficace la reazione di conversione [<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c08581>].

2.1.3 Peculiarità dell'Ablazione Laser in Liquido

L'ablazione laser in liquido (LAL) è una tecnica di sintesi versatile ed efficiente che permette di ottenere nanoparticelle (NP) di una vasta gamma di materiali (metalli, ossidi, carburi, leghe, ecc.).

L'ablazione laser consiste nel focalizzare un fascio laser altamente energetico sulla superficie di un target solido immerso in un liquido. L'interazione tra il laser e il target causa la vaporizzazione degli atomi superficiali; si forma in questo modo un plasma, contenente atomi, ioni, cluster ed elettroni ad elevata energia cinetica. Grazie all'alta intensità del fascio laser e alla presenza del liquido che limita l'espansione del plasma, si raggiungono istantanee condizioni di temperatura e pressione estreme (si tratta di migliaia di K e decine di GPa), che permettono l'ottenimento di nuovi materiali nanoparticellari anche in fasi metastabili, non facilmente accessibili utilizzando le convenzionali tecniche di sintesi.

Durante la LAL il plasma viene generato all'interfaccia tra la superficie del target solido e il liquido ed è detto laser-induced plasma. L'espansione adiabatica del plasma nel liquido fa sì che si generi un'onda d'urto che si propaga ad una velocità supersonica. Quest'ultima induce una pressione ulteriore nel plasma che ne fa aumentare notevolmente la temperatura, si raggiunge, perciò, uno stato di alta temperatura, alta pressione e alta densità del plasma (HTHPD). Il veloce gradiente di pressione induce la formazione di una bolla di cavitazione al di sopra della zona irradiata, la cui dinamica, ossia velocità di espansione, tempo di vita e dimensione massima, varia coi parametri del laser e con il liquido di confinamento utilizzato. All'interno della bolla, il rapido raffreddamento del plasma porta alla formazione di nanoparticelle. C'è da dire che le nanoparticelle possono interagire con le molecole del liquido sia all'interfaccia bolla-liquido sia una volta che il collasso della bolla di

cavitazione sarà avvenuto. Ciò può portare alla formazione di materiali diversi da quello del target, per cui la scelta del liquido in cui ablare è fortemente dipendente dalla composizione finale dei prodotti desiderati [3027–3046. <https://doi.org/10.1039/C2CP42895D>].

2.2 MATERIALI E METODI

La LAL è stata condotta su un target ottenuto per compressione a caldo di una polvere di ZrB_2 (95% pure; Aldrich Chemical Co.).

Per valutare quale fosse il migliore solvente in cui condurre la LAL, in modo da preservare quanto più possibile la composizione iniziale del materiale, ZrB_2 è stato ablato in acqua, acetone, etanolo e toluene.

Per l'ablazione è stato utilizzato un laser pulsato al nanosecondo Nd-YAG con lunghezza d'onda a 532 nm, durata di impulso di 7 ns e frequenza di ripetizione pari a 10 Hz. È stata mantenuta una potenza di 180 mW e ogni ablazione è durata 15 min.

Sulle soluzioni colloidali ottenute, sono state condotte una serie di analisi volte a caratterizzare le nanoparticelle da un punto di vista chimico-fisico:

- la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) ha permesso di caratterizzare la morfologia delle NPs nonché ottenere una stima della distribuzione delle loro dimensioni. Le FFT (Fast Fourier Transform) effettuate su specifiche aree delle immagini, hanno inoltre permesso di individuare la presenza di piani cristallini e di valutare le loro distanze reticolari;
- la XRD ha permesso di individuare le specie cristalline nelle NPs. In particolare, gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo di 2θ compreso tra 15° e 50° ;
- La spettroscopia Raman ha consentito di individuare la presenza di gruppi funzionali attivi;
- La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ha fornito informazioni sulla composizione superficiale del materiale in esame. In particolare, sono stati acquisiti sia gli spettri "Wide" per individuare le specie presenti, sia le dettagliate ad alta risoluzione, che, sottoposte a un processo di curve-fitting, hanno permesso di ottenere informazioni composizionali.

2.3 RISULTATI

Di seguito sono riportate le evidenze sperimentali derivanti dall'analisi dei campioni ottenuti dall'ablazione del ZrB_2 nei vari solventi. In Figura 2.1 sono riportate le immagini TEM.

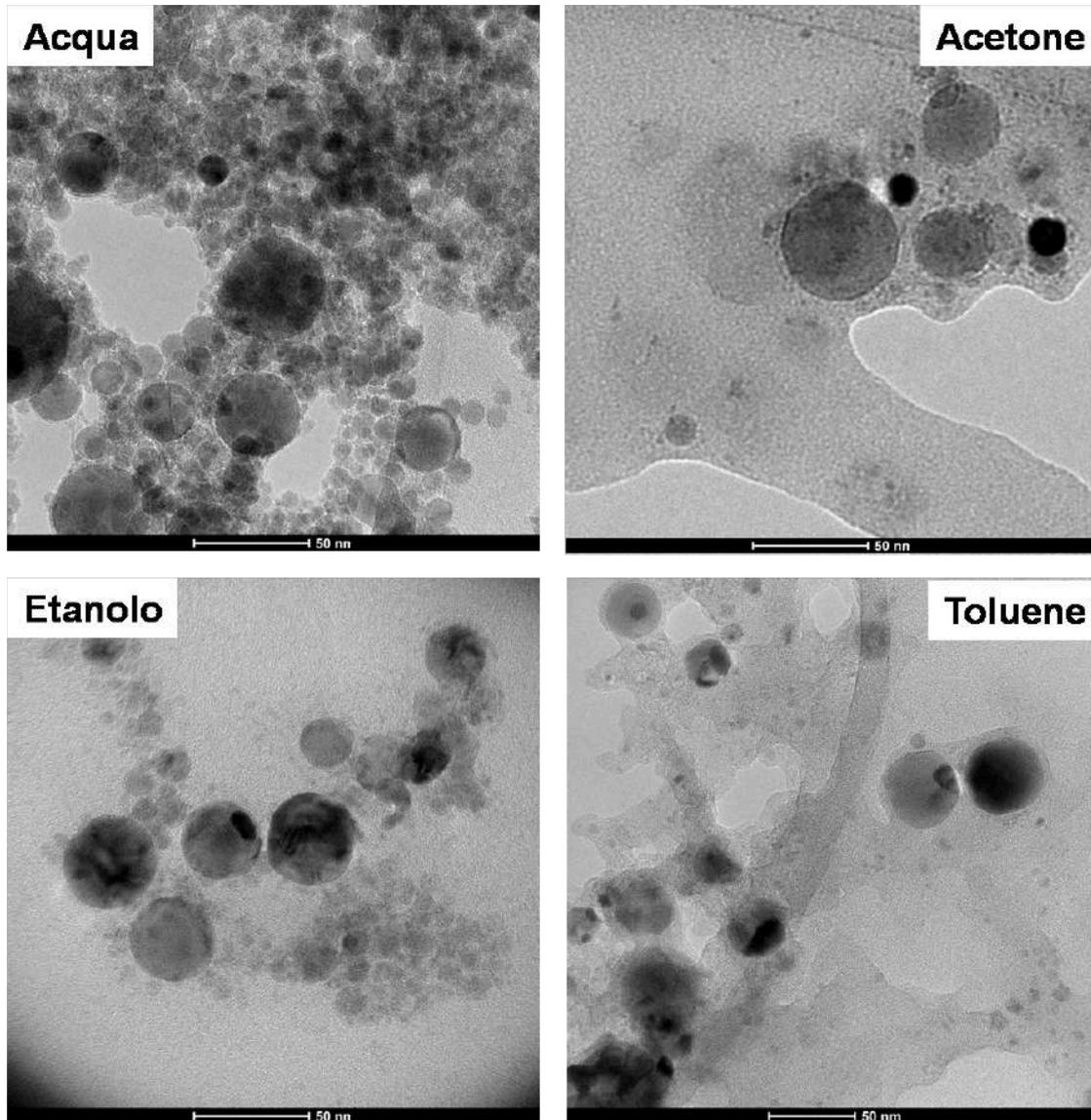


Figura 2.1: Immagini TEM acquisite sulle NP di ZrB₂ ablate nei diversi solventi.

Dalle immagini TEM, è possibile notare che le NP hanno forma sferica con diametri di dimensioni variabili tra qualche nanometro alle decine di nanometri. In particolare, le NP ottenute dall'ablazione del target in toluene presentano una morfologia sferica e risultano immerse in una matrice carboniosa. Dall'analisi delle immagini acquisite si è calcolata la distribuzione delle dimensioni delle particelle, di cui si riportano la media e la mediana in Tabella 2.1.

Inoltre, in Figura 2.2 sono riportate le FFT acquisite nelle regioni in cui si sono osservati domini cristallini.

Tabella 2.1: Dimensione delle NP valutate dalle immagini TEM riportate in Figura 2.1

Solvente	Media \pm deviazione standard (nm)	Mediana (nm)
Acqua	10,2 \pm 5,2	9,2
Acetone	13,8 \pm 11,5	8,9
Etanolo	15,7 \pm 17,1	10,3
Toluene	18,7 \pm 14.1	13,0

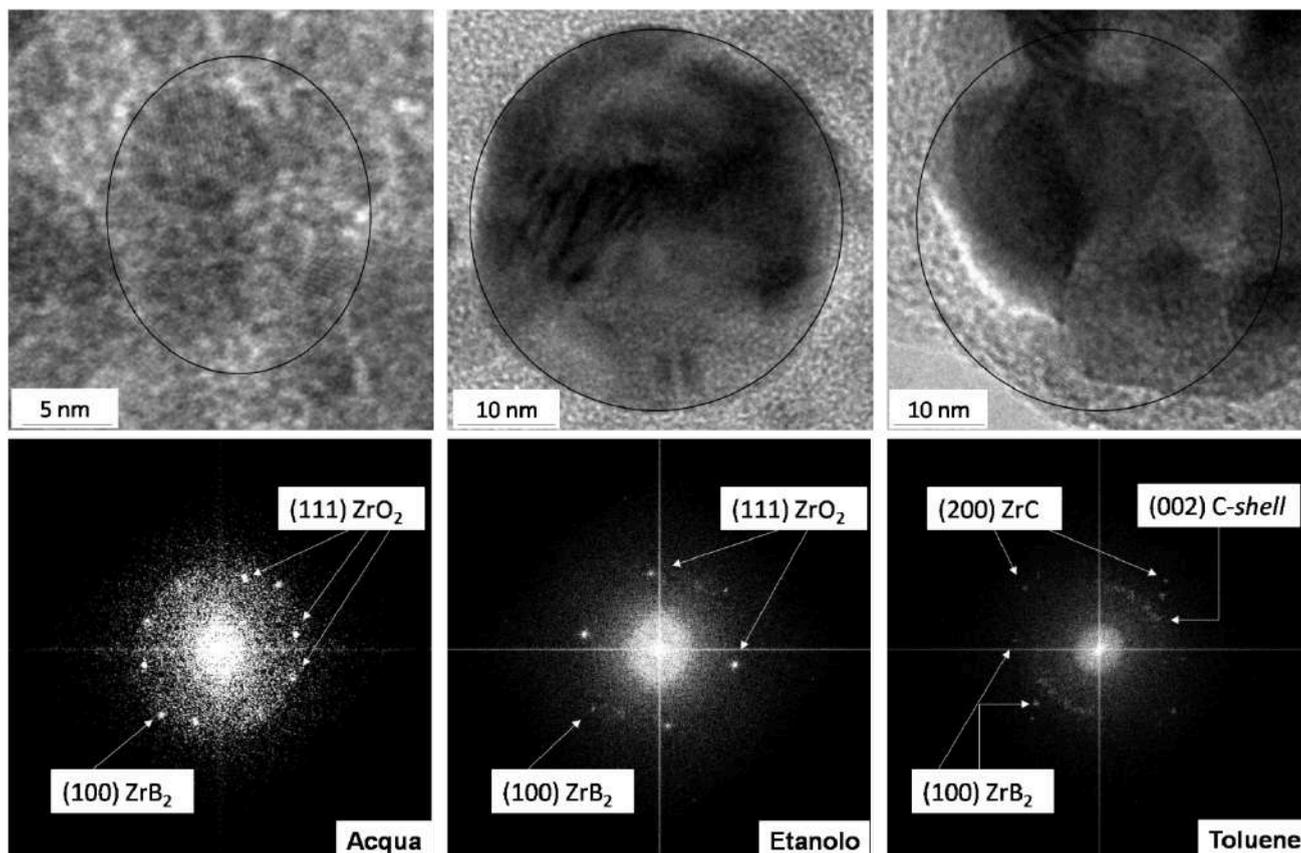


Figura 2.2: FFT registrate sulle immagini TEM delle NP ablate in acqua, etanolo e toluene.

I valori di distanze interplanari valutate in acqua ed etanolo sono pari a 0,27 nm e 0,30 nm, attribuibili ai piani (100) di ZrB₂ (PDF 00-034-0423) e (111) di ZrO₂ (PDF 00-003-0640). In toluene, invece, si sono osservate distanze interplanari di 0,24 nm, 0,27 nm e 0,36 nm, i primi due valori sono relativi ai piani (200) di ZrC (PDF 03-065-0332) e (100) di ZrB₂ (PDF 00-034-0423) rispettivamente, mentre l'ultimo è attribuibile a quelli (002) di carbonio grafite costituente gli shell delle NP.

Per quanto riguarda la distribuzione delle dimensioni dei diametri delle NP, è possibile osservare come le NPs assumano dimensioni maggiori, cambiando solvente passando da acqua a toluene,. Ciò è espresso dall'aumentare del valore medio e della mediana delle dimensioni dei diametri. Per il toluene la distribuzione è piuttosto ampia con la presenza di particelle molto grandi. Il diametro medio è maggiore rispetto agli altri solventi per via della formazione di uno shell di carbonio grafittico che avvolge le NP.

La presenza di fasi cristalline è stata valutata anche mediante XRD (Figura 2.3)

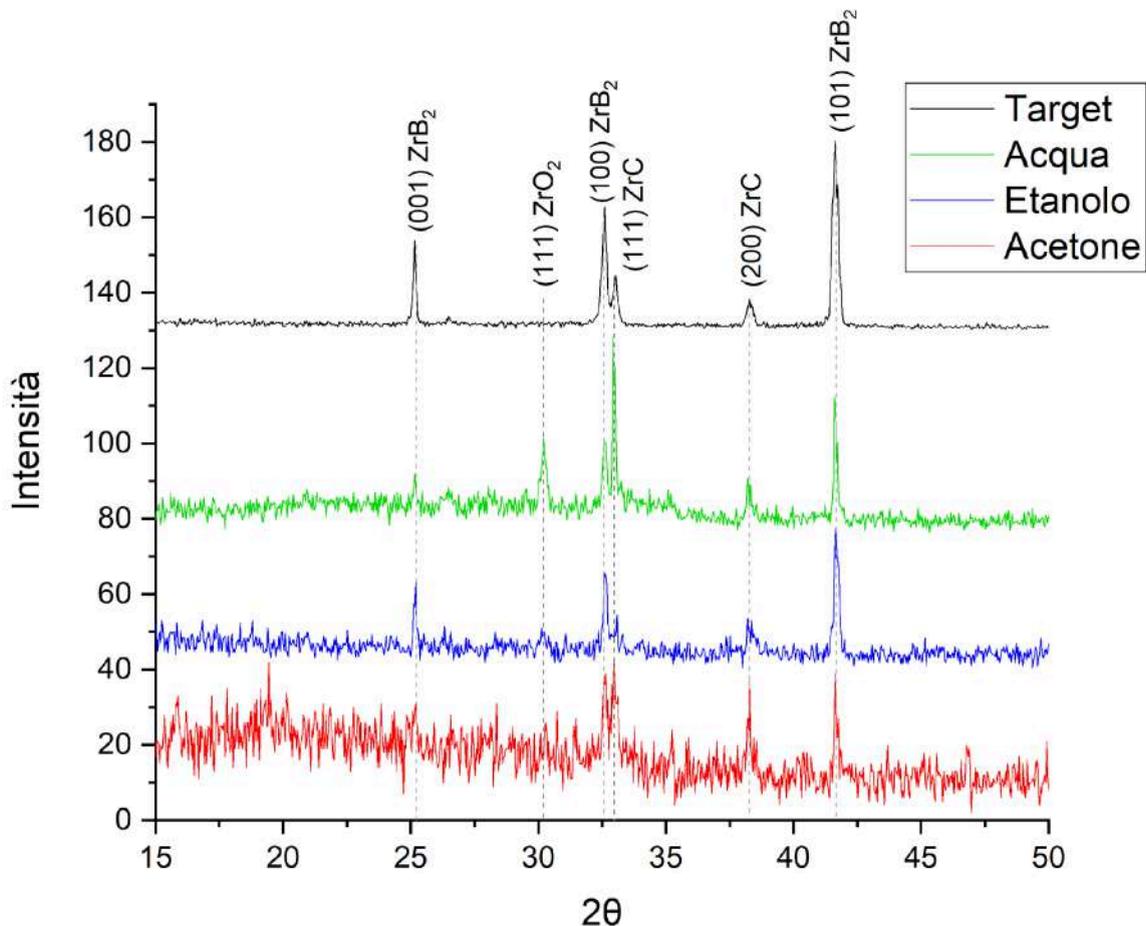


Figura 2.3: Diffrattogrammi registrati sulle NP di ZrB₂ ablate nei diversi solventi.

L'analisi XRD ha messo in luce la presenza di specie cristalline quali ZrB₂ (esagonale) e ZrC (cubico), specie già presenti nel target, in tutti i solventi eccetto il toluene, per il quale non è stato possibile depositare un numero significativo di NPs, data la bassa resa di ablazione. In acqua, è stata ottenuta anche la specie ZrO₂. Negli altri solventi, la tecnica XRD non evidenzia la presenza di ZrO₂, tuttavia, comparando gli spettri, è possibile notare come in realtà vi sia un accenno della morfologia del picco attribuito all'ossido attorno al valore di 2θ pari a 30,17° in etanolo.

Inoltre, in acetone i rapporti di intensità tra i segnali relativi ai piani reticolari (200) di ZrC e (101) di ZrB₂ sono differenti se paragonati con quanto si vede nello spettro del target e nello spettro delle NPs ablate in acqua ed etanolo. Ciò segnala la formazione di una maggior quantità di ZrC in acetone.

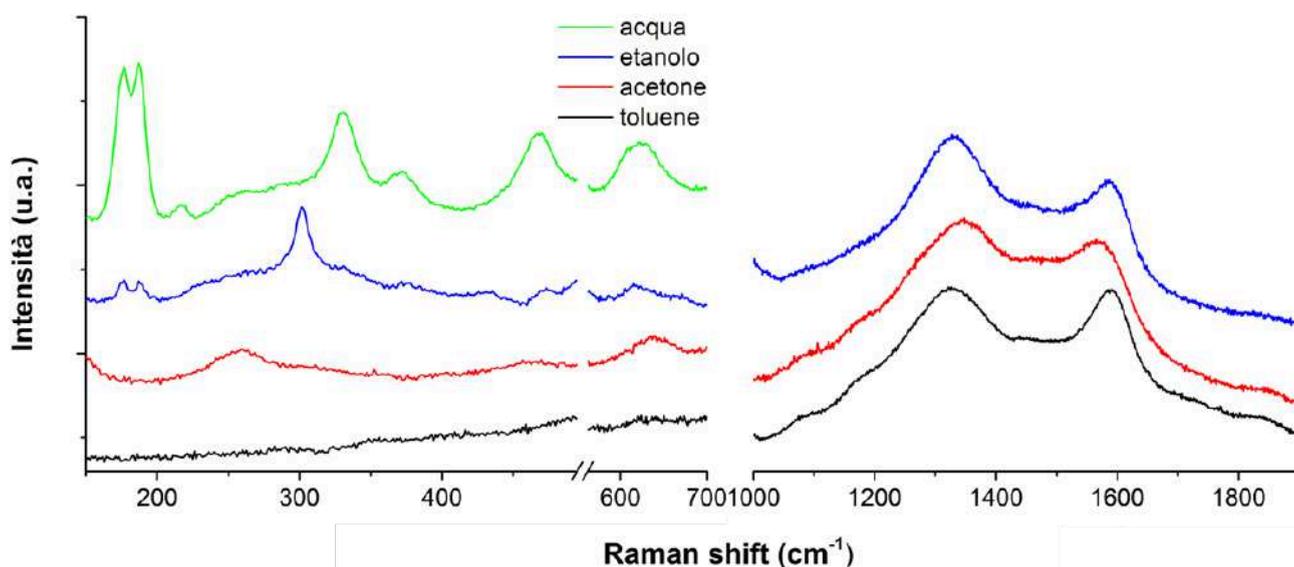


Figura 2.4: Spettri Raman registrati sulle NP di ZrB_2 ablate nei diversi solventi.

Dall'analisi mediante spettroscopia Raman è stato possibile confermare la spiccata presenza di ossidi di zirconio nel campione ottenuto dall'ablazione in acqua; in particolare si tratta di ZrO_2 monoclinico ($m-ZrO_2$), come riportato in Tabella 2.2. Mentre solo piccoli segnali distinguibili dal substrato si possono individuare nei campioni ottenuti dall'ablazione in etanolo e in acetone, riferibili alle fasi monoclinica e tetragonale ($t-ZrO_2$), rispettivamente. Nessun segnale che indica la presenza di ossidi è invece rivelabile dallo spettro ottenuto sul campione ablato in toluene.

Tabella 2.2: Attribuzione dei segnali osservati negli spettri Raman
[<https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100707>]

Fasi	Raman shift (cm^{-1})									
m-ZrO₂	177	187	217		301	330		467	620	
t-ZrO₂				260			463			640

A più alti Raman shift, negli spettri registrati sui campioni ottenuti dalle ablazioni in solventi organici, si osservano intorno a 1330 e 1590 cm^{-1} , i rami De G tipici del carbonio amorfo, che segnalano una certa trasformazione a carico del solvente. In particolare, la banda D si osserva qualora il carbonio grafittico presenti difetti strutturali, mentre, la banda G è associata alla vibrazione nel piano di sistemi grafenici.

Questo tipo di fenomeno non è sorprendente, di solito, infatti, l'ablazione in solventi organici porta alla formazione di nanoparticelle immerse in matrici carboniose per via della decomposizione del solvente. Quando il solvente utilizzato è il toluene il rapporto tra le intensità del ramo G e del D è maggiore; ciò è dovuto alla presenza di componenti grafittiche all'interno della matrice amorfa. In

questo caso, infatti, si ottengono particelle del materiale ablato racchiuse in un guscio di carbonio grafittico, come testimoniano le immagini TEM acquisite sul campione di ZrB₂ ablato in questo solvente.

2.4 CONCLUSIONI

Mediante sintesi LAL è stato possibile ottenere NPs di ZrB₂/ZrC a partire da un target appositamente sinterizzato in diversi solventi di ablazione (acqua, acetone, etanolo e toluene). La scelta del solvente ha influenzato i prodotti finali e le rese di ablazione. In tutti i casi, le NP ottenute hanno morfologia sferica con dimensioni medie crescenti passando da acqua, acetone, etanolo ed infine toluene. La formazione di ZrB₂ è avvenuta con successo in acqua e con un'alta resa. Nonostante ciò, bisogna tener conto che in tale solvente si è formata anche una quantità significativa di ZrO₂. In acetone ed etanolo, le rese sono state ben più basse rispetto all'acqua. Tuttavia, la scelta di questi solventi ha fornito risultati particolarmente importanti poiché la formazione di ZrO₂ è stata notevolmente ridotta. In toluene, invece, la resa di ablazione è stata troppo bassa, tanto da rendere il processo insostenibile. Pertanto, occorre ottimizzare l'ablazione di ZrB₂ in acetone ed etanolo per ottenere NP da inserire come additivi nelle batterie Li-S.

3 Produzione di materiali in forma di film sottile per batterie a stato solido

La scoperta avvenuta negli anni '60 delle batterie al sodio-zolfo, che utilizzavano un elettrolita a stato solido, ha avviato una nuova fase nella ricerca sulle batterie a stato solido (SSB).

Di solito, le LIB convenzionali utilizzano elettroliti liquidi organici, che presentano alcuni inconvenienti, come reazioni complesse all'interfaccia solido/liquido e instabilità termica. In questo contesto, le SSB sono alternative superiori grazie all'impiego di elettroliti allo stato solido (SSE) non infiammabili e con maggiore stabilità termica [<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00297>].

Sostituendo l'elettrolita liquido e il separatore, mantenendo invariati gli altri componenti, una SSB evita l'uso di solventi organici garantendo una buona resistenza meccanica, il che può risolvere alcuni problemi di sicurezza nelle tradizionali batterie al litio, come la fuoriuscita di solvente organico tossico per l'organismo ed altamente infiammabile. Inoltre, gli elettroliti solidi si degradano meno facilmente degli elettroliti liquidi, il che si traduce in una maggiore durata della batteria. Quindi, rispetto alle LIB convenzionali, le SSB sarebbero più sicure e potrebbero anche avere cicli di vita più lunghi, una maggiore densità energetica e meno requisiti di imballaggio e circuiti di monitoraggio dello stato di carica. Inoltre, gli elettroliti solidi presentano alcuni vantaggi intrinseci aggiuntivi per l'applicazione delle batterie. Ad esempio, gli elettroliti solidi agiscono non solo come supporto per il trasporto ionico, ma anche come separatore. La natura non liquida dell'elettrolita consente di impilare le celle in un singolo pacchetto senza incorrere in cortocircuiti ionici; tale configurazione ridurrebbe efficacemente il "volume morto" tra le singole celle, portando a sistemi più compatti e a una maggiore energia specifica per i pacchi batteria, favorendone l'utilizzo per l'autotrazione.

Tuttavia, le prestazioni elettrochimiche delle SSB sono ancora inferiori a quelle delle LIB commerciali. Le sfide critiche esistenti devono essere affrontate, come l'elevata impedenza all'interfaccia, la resistenza al trasferimento di carica, la variazione di volume dei materiali elettrodici. Da ciò derivano le scarse prestazioni elettrochimiche che devono essere migliorate prima che sia possibile l'applicazione commerciale delle SSB.

3.1 PULSED LASER DEPOSITION (PLD) DI MATERIALI PER SSB

In Figura 3.1 è riportata una rappresentazione schematica del processo di deposizione di una SSB mediante PLD. In particolare, si tratta di una deposizione sequenziale delle tre principali componenti della batteria: il catodo, l'elettrolita e l'anodo. Per ognuno di questi è necessario dapprima affrontare un processo di ottimizzazione dei parametri sperimentali in modo da ottenere il materiale con le caratteristiche compatibili al suo utilizzo in batteria. Solo in un secondo momento si può procedere con la deposizione dell'intera batteria.

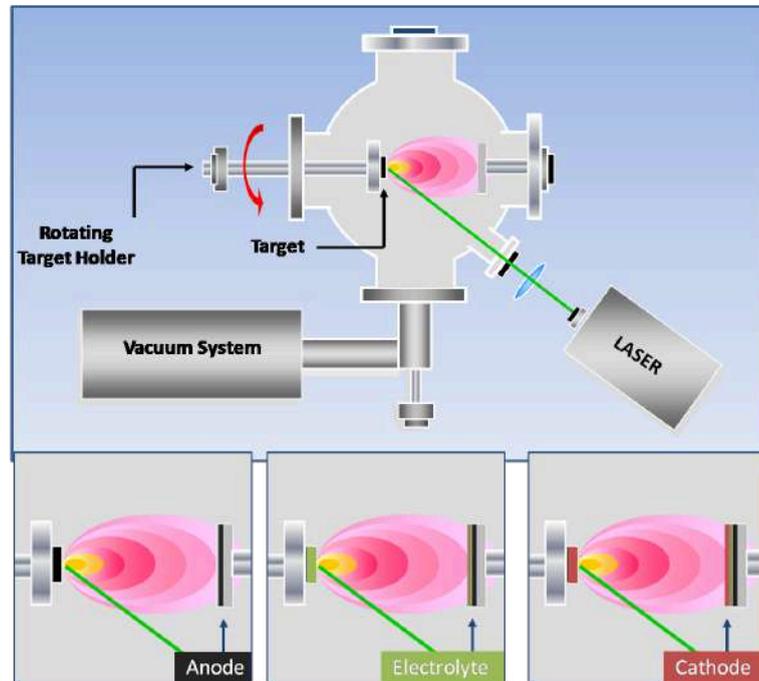


Figura 3.1. Schema di una deposizione sequenziale di una batteria mediante PLD

I film sottili si sono dimostrati cruciali nel trainare nuovi sviluppi in vari campi scientifici e tecnologici, tra cui l'elettronica, la fotonica, lo stoccaggio dell'energia, la catalisi e la sensoristica. La possibilità di modificare ed arricchire le proprietà dei materiali massivi quando vengono convertiti in forma di film sottili ha aperto nuove opportunità per l'innovazione e il progresso. Tra le varie tecniche di deposizione di film quella laser pulsata (PLD) offre notevoli vantaggi, compresa la possibilità di preservare la composizione e la stechiometria del materiale di partenza. Si tratta di una tecnica ben conosciuta che implica l'uso di una radiazione laser pulsata per ablatire il materiale da un target solido e depositarlo su un substrato, di solito posto frontalmente, formando un film sottile. L'interazione tra la radiazione laser e il materiale target provoca l'assorbimento dei fotoni del laser. Utilizzando una sorgente laser nel regime dei nanosecondi, l'assorbimento dell'impulso del laser è seguito da un processo di diffusione termica, che porta alla vaporizzazione e alla formazione di un plasma durante l'impulso [1]. Il plasma indotto dal laser è composto da atomi, molecole, ioni, elettroni e aggregati, e la sua composizione e espansione sono fortemente correlate ai parametri di deposizione, specialmente l'atmosfera di deposizione (cioè vuoto, gas inerte o reattivo) e i parametri del laser (durata dell'impulso, lunghezza d'onda e fluensa).

La PLD consente la deposizione in un ampio intervallo di pressioni, che va dall'ultra-alto vuoto alla pressione ambiente di un'ampia gamma di materiali di diversa composizione ed è il metodo più efficiente per materiali con complessa composizione chimica [<https://doi.org/10.1039/D2CS00938B>]. Tuttavia, richiede un'attenta ottimizzazione dei parametri sperimentali per ottenere film cristallini di alta qualità con la composizione desiderata.

Durante l'ablazione laser di un materiale target composto da atomi con rilevanti differenze di massa, gli elementi più leggeri vengono accelerati più rapidamente rispetto a quelli più pesanti e si disperdono verso la regione periferica del plasma. Questo processo impoverisce il plasma degli elementi più leggeri nella direzione target-substrato rispetto a quelli più pesanti. Pertanto,

nonostante abbiano una maggiore velocità, la concentrazione relativa degli elementi più leggeri nel film depositato è inferiore rispetto a quelli più pesanti a causa della dispersione [<https://doi.org/10.1007/s00339-023-06408-4>]. Questo fenomeno contribuisce inevitabilmente a notevoli deviazioni nella composizione, il che è vero per i materiali contenenti atomi molto leggeri, come il Li, e atomi molto pesanti. Per cui per materiali di questo tipo si rende necessario arricchire il target con l'elemento più leggero

3.2 Deposizione di un elettrolita solido mediante PLD: ottimizzazione del processo e caratterizzazione chimico-fisica

3.2.1 Introduzione

L'uso di elettroliti solidi offre diverse vantaggi rispetto ai tradizionali elettroliti liquidi sia in batterie a litio che in batterie al sodio. Trai vantaggi più significativi si annovera un maggiore grado di sicurezza e, di conseguenza, un minore rischio di incendio ed esplosione. Gli elettroliti a stato solido sono in generale classificati in organici (a base polimerica) e inorganici. Quelli a base polimerica sono stati già largamente studiati e benché formino interfacce elettrolita-elettrodo stabili, siano flessibili e mostrino una buona resistenza alle variazioni di volume degli elettrodi durante i cicli di carica e scarica, presentano una bassa conducibilità ionica (da 10^{-7} a 10^{-5} S cm⁻¹) a temperatura ambiente e una scarsa stabilità elettrochimica, che ne limitano l'applicazione.

Tra gli elettroliti inorganici si annoverano materiali come LISICON (Lithium Super Ionic CONductor) a cui appartiene la famiglia di materiali con formula generica $\text{Li}_2+2x\text{Zn}_1-x\text{GeO}_4$, il NASICON (Sodium Super Ionic CONductor) a cui appartiene la famiglia di materiali con formula generica $\text{Na}_1+x\text{Zr}_2\text{SixP}_3-x\text{O}_{12}$, le perovskiti come $\text{Li}_3\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) e gli elettroliti di tipo granato come $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO).

Tra gli elettroliti inorganici, il garnet LLZO presenta un'elevata conducibilità di Li^+ , un'ampia finestra di stabilità elettrochimica nei confronti del litio e una buona compatibilità e con materiali catodici ad alta tensione. Il LLZO può cristallizzarsi in due polimorfi: la fase tetragonale (t-LLZO), stabile a basse temperature, e la fase cubica (c-LLZO), stabile a temperature superiori a 250-750 °C. La c-LLZO è caratterizzata da una conducibilità ionica ($\sim 10^{-4}$ S cm⁻¹) due ordini di grandezza superiore rispetto alla t-LLZO ($\sim 10^{-6}$ S cm⁻¹), ma purtroppo è instabile a temperatura ambiente. Per stabilizzare la fase cubica a temperatura ambiente, si è dimostrato che il doping svolge un ruolo cruciale: ad esempio, cationi isovalenti possono sostituire lo Zr nella struttura (ad esempio, Ta o Nb) e/o cationi aliovalenti possono sostituire gli atomi di Li (ad esempio, Al o Ga) [7,8]. Tra le varie strategie di doping già provate in letteratura, il doping del LLZO con tantalio si è dimostrato uno dei più appropriati, mostrando una maggiore conducibilità ionica (10^{-3} S cm⁻¹ a 25°C) e buona stabilità nei confronti del litio metallico, se comparato alle altre opzioni [2-3,11]. Inoltre, è stato dimostrato che i sottili film di LLZO dopati con tantalio mostrano un notevole miglioramento nella conducibilità degli ioni di litio, grazie alla riduzione dello spessore di diffusione a dimensioni nanometriche e alla minimizzazione dei difetti 0D-1D e dei bordi di grano. D'altro canto, l'instabilità del LLZO in aria con la formazione di LiOH e Li₂CO₃ sulla superficie delle particelle di LLZO compromette notevolmente la sua conducibilità ionica. È stato recentemente dimostrato che le costanti di velocità della cinetica di idratazione e carbonatazione del LLZO dipendono linearmente dall'area superficiale delle particelle. Sono state proposte tecniche di rimozione meccanica, termica

e chimica dei contaminanti, ma è stato recentemente riportato che è possibile migliorare la stabilità in aria del LLZO controllando l'atmosfera durante i trattamenti e modellando i bordi di grano con con l'aggiunta di opportuni elementi aliovalenti.

Sebbene l'aumento della conducibilità ionica del LLZTO possa diminuire la resistenza complessiva, le LIB a stato solido necessitano di elettroliti solidi estremamente sottili, densi e stabili. È quindi, necessario ottimizzare le condizioni di deposizione del LLZTO. [2,12]. Nelle batterie a stato solido, infatti, gli elettrodi positivo e negativo sono separati da un sottile film di elettrolita a stato solido. Sono state sviluppate diverse approcci per depositare sottili film di elettrolita che conservino la stechiometria e la struttura cristallina originale, minimizzando anche i bordi di grano [6]. La deposizione laser pulsata (PLD) è stata utilizzata con successo per la deposizione di sottili film di materiali catodici, anodici ed elettroliti solidi [15,16].

In questo studio, la PLD è stata utilizzata per produrre sottili film di LLZTO (cioè LLZO drogato con tantalio: $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$) [7]. È stata impiegata una sorgente laser tempi di impulso dei nanosecondi e si è investigato sull'influenza dell'atmosfera di deposizione sulla produzione del film depositando in vuoto (10^{-3} Pa) e a una pressione statica di gas di O_2 di 10 Pa. Inoltre, al fine di migliorare la cristallinità del film, è stato effettuato un trattamento termico post-deposizione a 600°C in aria e in ossigeno.

3.2.2 Materiali e metodi

La PLD di LLZTO è stata condotta all'interno di una camera da vuoto in acciaio inox (Figura 3.1 a) utilizzando una sorgente laser Nd:YAG (Handy YAG Quanta System) (Figura 3.1 b), con lunghezza d'onda di 532 nm (seconda armonica), durata dell'impulso di 10 ns e una frequenza di ripetizione di 10 Hz. La radiazione laser è convogliata all'interno della camera di ablazione attraverso una serie di specchi e lenti, che permettono di focalizzarla sulla superficie del target. Le deposizioni sono state condotte a una fluensa di 30 J/cm^2 , per un tempo di deposizione di 3 ore, con una distanza target-substrato di 2 cm, a temperatura ambiente. Fogli in acciaio S316 sono stati tagliati in dischi rotondi con un diametro di 2 cm e utilizzati come substrati. Il materiale target è stato ottenuto pressando polveri commerciali in pasticche e posizionato su un supporto rotante per limitarne la perforazione durante l'ablazione. Sono state prese in considerazione due composizioni del target: LLZTO e LLZTO arricchito con il 6 wt% di Li_2O (LLZTO + Li_2O). Sono state prodotte diverse serie di campioni, come riassunto nella Tabella 3.1. Per la deposizione in atmosfera di O_2 , la camera è stata precedentemente evacuata a $\sim 10^{-3}$ Pa, quindi è stata riempita di gas e la pressione è stata mantenuta a circa 10 Pa durante la deposizione. Lo spessore del film è stato di circa 700 e 500 nm per i film depositati a 10^{-3} Pa e 10 Pa di O_2 , rispettivamente.



(a)

(b)

Figura 3.1: fotografie della camera di ablazione e della sorgente laser utilizzate per la PLD

Tabella 3.1: condizioni sperimentali

Target material	Deposition pressure	Annealing condition
LLZTO	10^{-3} Pa	none
	10 Pa O ₂	
LLZTO+Li ₂ O	10^{-3} Pa	none
	10 Pa O ₂	
LLZTO+Li ₂ O	10^{-3} Pa	In air, heating 10 °C min ⁻¹ , rest at 600°C for 5 min, natural cooling
	10 Pa O ₂	
LLZTO+Li ₂ O	10^{-3} Pa	Under O ₂ flow (80 ml min ⁻¹), heating 10 °C min ⁻¹ , rest at 600°C for 5 min, natural cooling
	10 Pa O ₂	

I film prodotti sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche:

- La microscopia elettronica a trasmissione (TEM), condotta su campioni depositati su apposite grigliette per pochi minuti, ha permesso di valutare l'effetto dell'atmosfera di deposizione sugli step iniziali di crescita del film, in termini di dimensione e forma delle particelle.
- La microscopia elettronica a scansione (SEM) ha, invece, fornito informazioni sulla morfologia del film completo col variare dell'atmosfera di deposizione. Inoltre, mediante mappatura EDS (Spettroscopia a dispersione di raggi X) è stato possibile valutare l'omogeneità composizionale del film.
- La diffrazione di raggi X (XRD) ha permesso di valutare la cristallinità dei film ottenuti e la loro purezza di fase.
- La spettroscopia Raman ci ha permesso di individuare i principali gruppi funzionali del materiale depositato e, quindi, risalire alla composizione anche delle componenti amorphe, perciò non caratterizzabili mediante XRD.

3.2.3 Risultati e discussione

Dalle immagini TEM delle nanoparticelle depositate, mostrate in Figura 3.2, si è potuto studiare l'effetto dell'atmosfera di deposizione (vuoto e 10 Pa di O₂) sui primi strati di particelle depositate.

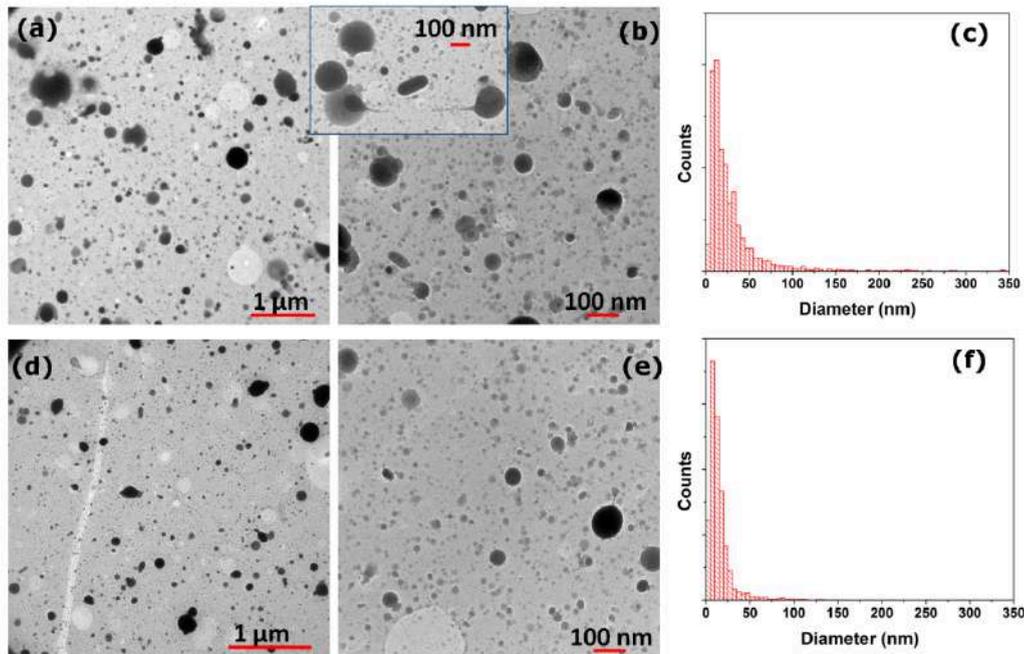


Figura 3.2. TEM images registered on LLZTO deposited film (a,b) in vacuum and (d, e) at 10 Pa of O₂ gas buffer; particles size distribution obtained from different TEM images of film deposited (c) in vacuum and (f) in O₂.

In entrambe le condizioni, la presenza di particelle sferiche sovrapposte a uno sfondo denso suggerisce che il processo di crescita dei film può essere descritto come una condensazione da fase gassosa e una coalescenza di goccioline. La maggior parte delle particelle è più piccola di 20 nm per entrambe le condizioni, suggerendo che la condensazione dal plasma sia il processo prevalente nella formazione delle particelle. In dettaglio, in entrambe le condizioni di pressione, si osserva una vasta distribuzione delle dimensioni delle particelle: apparentemente la maggior parte delle nanoparticelle mostra dimensioni nell'intervallo di 10-20 nm, formando il fondo del film, mentre è presente anche una frazione non trascurabile di particelle più grandi con diametri nell'ordine delle centinaia di nanometri. Le particelle più grandi probabilmente sono emesse direttamente dal target come goccioline fuse, come si può osservare nell'insero della Figura 3.2b. Al contrario, le particelle più piccole probabilmente derivano dalla condensazione della componente gassosa del plasma e la loro nucleazione e crescita sono facilitate dalla presenza del gas durante processo di ablazione. L'effetto del confinamento esercitato dal gas, d'altro canto, riduce la possibilità che particelle più grandi arrivino sulla superficie del substrato. Questi effetti corrispondono alle differenze osservate nelle distribuzioni delle dimensioni delle particelle riportate nella Figura 3.2c e f per i rivestimenti depositati a pressioni di 10⁻³ Pa e 10 Pa, rispettivamente.

Un diametro medio di 27 nm è osservato per le particelle depositate a 10⁻³ Pa, mentre quelle depositate a 10 Pa di O₂ mostrano un diametro medio molto più piccolo di circa 16 nm. Questa

evidenza suggerisce che anche nelle prime fasi di crescita del film, la presenza del gas nell'ambiente di deposizione ha un notevole impatto sulle proprietà del film LLZTO. Più evidenti differenze nella morfologia del film possono essere osservate dopo 3 h di deposizione (film completo), come visibile dalle immagini SEM mostrate in figura.

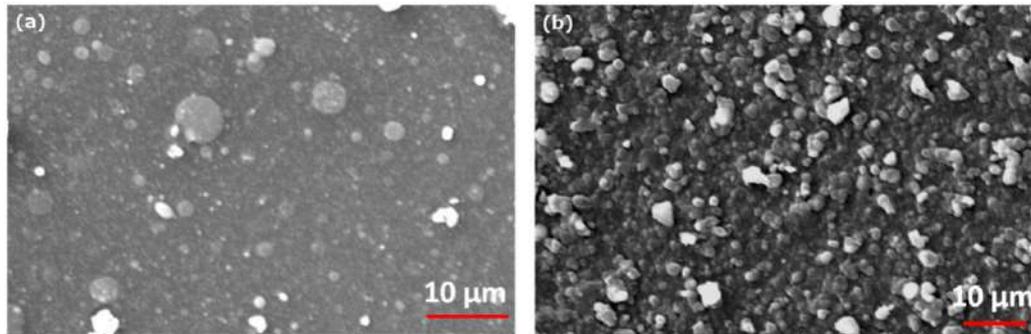


Figure 3.3. SEM images registered on LLZTO deposited film (a) in vacuum and (b) in O₂ gas buffer.

I film depositati in vuoto (Figura 3.3a) mostrano la presenza di micro-particelle di forma sferica distribuite casualmente su uno strato uniforme e compatto di particelle più piccole. Al contrario, il film depositato in presenza di O₂ è caratterizzato da una disposizione strettamente compatta di nano e micro particelle sovrapposte su uno sfondo strutturato e compatto. La forma del bordo delle particelle suggerisce la presenza di domini cristallini.

I diffrattogrammi del target LLZTO e dei film depositati a diverse pressioni sono mostrati nella Figura 3.4. Tutti i picchi nello spettro del target possono essere attribuiti alla fase cubica LLZTO [JCPDS 45-109].

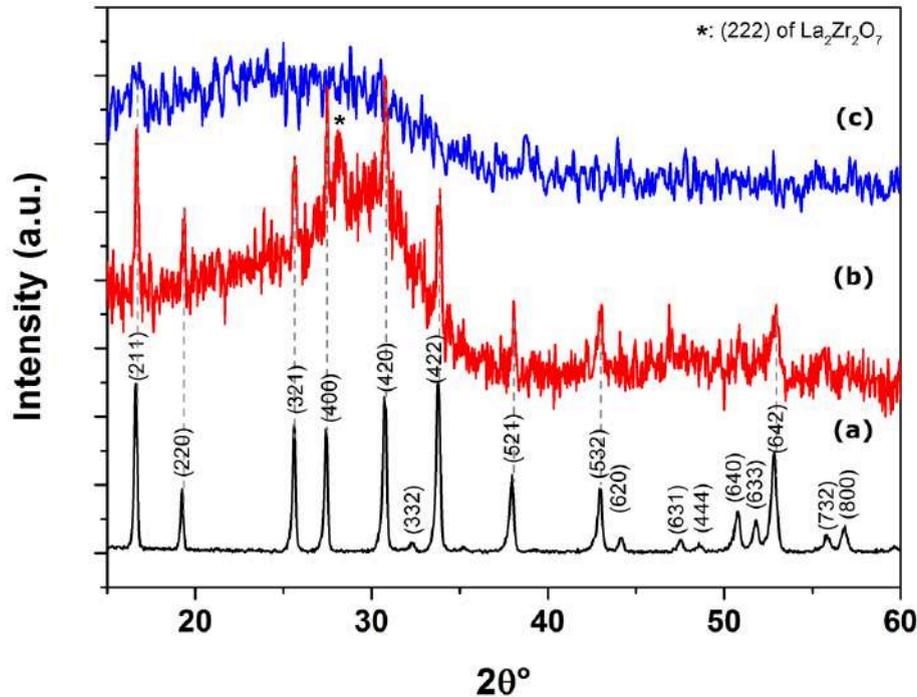


Figure 3.4. XRD patterns of LLZTO (a) target material, film deposited (b) at 10 Pa of O_2 gas buffer and (c) in vacuum.

Mentre il diffrattogramma del film depositato in vuoto (10^{-3} Pa) è caratterizzato da una banda larga tipica di un materiale amorfo, quello film depositato a una pressione di 10 Pa di O_2 mostra pochi picchi netti ascrivibili a LLZTO. Inoltre, il picco spurio a 28.4 gradi, può essere possibilmente attribuibile a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) [PDF 01-071-2363], suggerendo quindi un impoverimento di litio durante la deposizione.

Ciò avviene perché, depositando con una pressione di gas di 10 Pa, le specie presenti nel plasma vengono rallentate cinematicamente, risultando in tempi di arrivo simili sulla superficie del substrato. Di conseguenza, diventa possibile preservare, almeno parzialmente, la stechiometria e la cristallinità del materiale target. Tuttavia, la consistente differenza di massa tra il litio e le altre specie ablativo ha portato inevitabilmente a una perdita di litio durante l'espansione della nube di plasma.

Tale impoverimento ha reso necessario preparare un nuovo materiale target arricchito in litio, perciò si sono ripetute le deposizioni in entrambe le condizioni con un target composto da LLZTO+Li₂O (6 wt%).

Si è ripetuta l'analisi mediante XRD (Figura 3.5) e si è notata la scomparsa del segnale di LZO nel film depositato in atmosfera di ossigeno, mentre, come ci si aspettava, quello depositato in vuoto ha nuovamente le caratteristiche di un materiale amorfo.

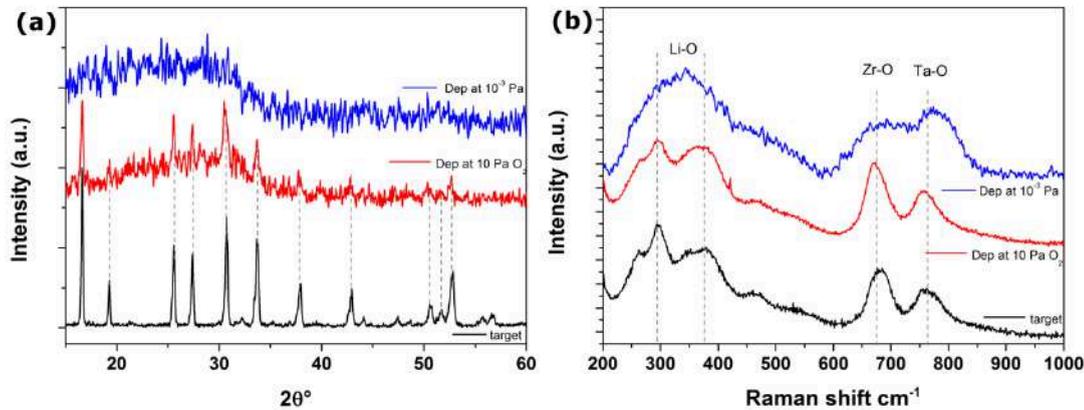


Figure 3.5. (a) XRD patterns and (b) Raman spectrum of LLZTO target material, film deposited at 10 Pa of O₂ gas buffer and in vacuum

La spettroscopia Raman consente di ottenere informazioni sulla possibile struttura a corto raggio dei film depositati. In accordo con i risultati della diffrazione a raggi X (XRD), lo spettro Raman del target (Figura 3.5b) mostra l'impronta vibrazionale della fase cubica del garnet di LLZTO [17-20]. In particolare, tutte le bande nella regione $<300 \text{ cm}^{-1}$ sono correlate alle unità ottaedriche LiO₆, mentre nella regione $300-500 \text{ cm}^{-1}$ vi sono segnali attribuibili al bending dei gruppi tetraedrici LiO₄. Le bande centrate a 670 e 760 cm^{-1} possono essere assegnate ai modi di stretching degli ottaedri ZrO₆ e TaO₆, rispettivamente.

Apparentemente, gli spettri Raman del film depositato a 10 Pa di O₂ conservano tutte le caratteristiche del target, sia in termini di posizione che di forma dei picchi. Al contrario, ampie bande, centrate nella stessa regione spettrale dei segnali principali di LLZTO, sono visibili nello spettro dei film depositati a 10^{-3} Pa. Queste caratteristiche vibrazionali probabilmente provengono dalla fase amorfa di LLZTO, poiché in sistemi disordinati le vibrazioni atomiche in fase sono impedito.

In sintesi, anche in questo caso, i film depositati differiscono sia dal punto di vista morfologico che chimico a seconda delle condizioni di deposizione. Tali differenze derivano dall'impatto dell'atmosfera di deposizione sul plasma, la sua espansione e condensazione.

C'è da dire che sono stati condotti anche degli studi su campioni trattati termicamente dopo la deposizione col fine di valutarne l'effetto sulla cristallinità e la composizione dei film. Il trattamento termico, in particolare, è stato condotto ad una temperatura di 600°C (come suggerito in letteratura) in vuoto e in un flusso di ossigeno (alternativamente). Tuttavia questi tentativi sono risultati fallimentari giacché i film ottenuti hanno riportato un parziale o totale impoverimento in litio, nonché una modifica della morfologia del film stesso, come si può notare dalle immagini riportate in Figura 3.6.

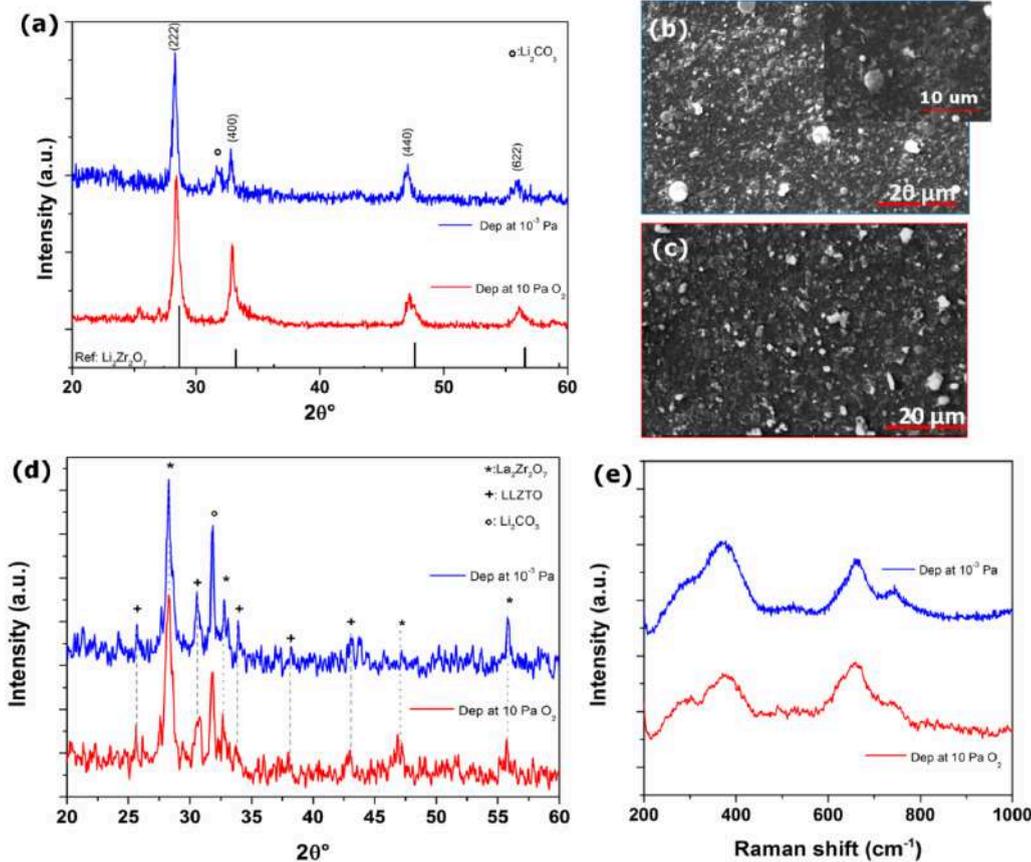


Figure 3.6. (a) XRD patterns of LLZTO film deposited at 10 Pa of O₂ gas buffer and in vacuum and annealed in air; SEM images of film deposited (b) in vacuum and (c) at 10 Pa of O₂ annealed in air, (d) XRD patterns and (e) Raman spectra of LLZTO film deposited at 10 Pa of O₂ gas buffer and in vacuum and annealed in O₂ flow.

Nel complesso, la produzione di film di LLZTO a partire da LLZTO arricchito con Li₂O depositato in atmosfera di ossigeno rappresenta il miglior compromesso per ottenere film di LLZTO cristallini. Ciò conferma che una pressione del gas contribuisce a mantenere la composizione del bersaglio e la cristallinità nel film depositato, specialmente per ossidi con una stechiometria complessa come ZZTO. Per ottenere ulteriori dettagli sulla omogeneità del film sulla superficie e nella sezione trasversale, abbiamo ulteriormente analizzato questo materiale utilizzando un FIB-SEM. Nella Figura 6 sono mostrate le immagini SEM e la mappatura degli elementi EDS del film depositato a 10 Pa di O₂. In particolare, la Figura 3.7a è acquisita sulla superficie del film, mentre la Figura 3.7b è una vista in sezione trasversale.

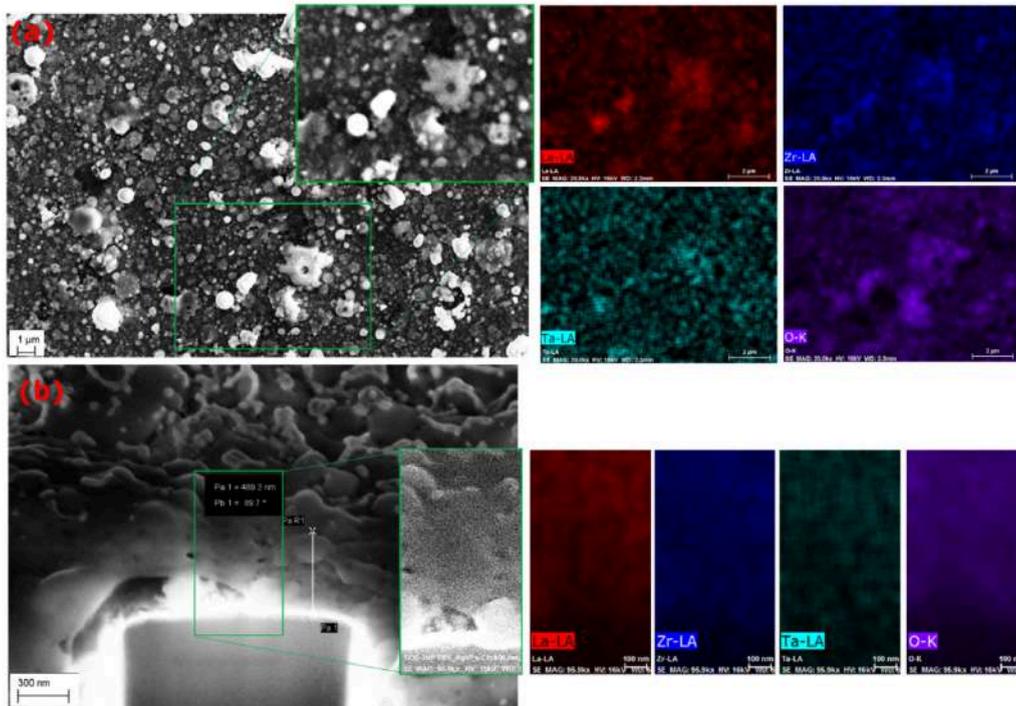


Figure 3.7. (a) SEM image of LLZTO film deposited at 10 Pa Of O₂ (a) and its cross-section obtained by FIB (b) with EDS elemental mapping of La, Zr, Ta, and O within the area reported in the inset.

Dall'immagine in sezione trasversale, è possibile osservare che il film è composto da uno strato di fondo denso con uno spessore di centinaia di nanometri, su cui sono sovrapposte particelle di dimensioni variabili che vanno da decine di nanometri a micron. Le immagini di mappatura EDS dimostrano la distribuzione omogenea di La, Zr, Ta e O a livello nanometrico sia sulla superficie che lungo l'intero spessore del film.

In conclusione, un film di LLZTO depositato a partire da un target arricchito in litio e in atmosfera di O₂ presenta delle caratteristiche promettenti che fanno auspicare il suo possibile utilizzo come elettrolita solido in LIB.

3.3 Deposizione di LFP mediante PLD: ottimizzazione del processo e caratterizzazione chimico-fisica

3.3.1 Introduzione

Il Litio Ferro Fosfato (LFP) è il capostipite dei materiali a base olivinica utilizzabili in batterie Li.ione. Questo materiale ha attirato una notevole attenzione grazie alla sua eccellente stabilità termica, lungo ciclo di vita, maggiore sicurezza e tolleranza in caso di uso improprio. Inoltre, ha una buona capacità teorica (~ 170 mAh/g), alti potenziali di lavoro. È importante notare che LFP è più tollerante alle condizioni di carica completa ed è meno stressato rispetto ad altri sistemi agli ioni di litio se mantenuto a tensione elevata per un lungo periodo, il che porta a superiori stabilità strutturale e

prestazioni cicliche. Purtroppo, tale materiale possiede una bassa conducibilità elettrica ($\sim 10^{-9}$ S cm^{-1}) rispetto agli ossidi di litio metallici. Per migliorare la conducibilità elettrica vi sono diverse strategie, tra le quali il doping con altri metalli di transizione (i.e. Co, Mn), il carbon coating (ossia il rivestimento delle particelle del materiale attivo con carbone) e il rivestimento con agenti conduttivi si sono dimostrate delle soluzioni promettenti, che portano a un notevole aumento della capacità e valori di densità di corrente di carica/scarica accettabili. Inoltre, riducendo il materiale a dimensioni nanometriche si possono accorciare efficacemente le lunghezze di trasporto elettronico e ionico, contribuendo così a migliorare le prestazioni elettrochimiche.

Dunque per questo materiale si è deciso di agire su più fronti: si sono depositati mediante PLD due diverse olivine ottenute per sintesi solvotermale: un LFP sintetizzato in miscela con una sorgente di carbone (LFP/C), e un LFP drogato con una certa percentuale di manganese (LMFP).

Anche in questo caso si è proceduto alla caratterizzazione dei film ottenuti mediante un approccio multi tecnica e se ne sono testate le performance in batteria.

3.3.2 Materiali e metodi

Per la sintesi solvotermale si è utilizzata la procedura riassunta in Tabella 3.2. In particolare, si è preparata una soluzione acquosa dei solfati dei metalli di transizione miscelati con il diidrogeno fosfatodi litio (sol. A) e una soluzione di idrossido di litio (Sol.B). Le due soluzioni (prima la Sol A e poi la Sol B) sono state aggiunte goccia a goccia a 20 ml di glicole etilenico (EG) (Sol. C), tenuto sotto agitazione. La Sol.C è stata poi trasferita in autoclave e posta in stufa a 220°C per un tempo superiore a 15 ore.

Tabella 3.2: reagenti utilizzati per la sintesi solvotermale

	Reagenti	Solventi
Sol. A	<ul style="list-style-type: none"> LiH₂PO₄ (3mmol) Saccarosio (0.1mmol) FeSO₄ (e MnSO₄ per LFMP) (3mmol) 	<ul style="list-style-type: none"> H₂O (5ml)
Sol. B	<ul style="list-style-type: none"> LiOH (5.25 mmol) 	<ul style="list-style-type: none"> H₂O (5ml)
Sol. C	Sol. A+Sol. B	<ul style="list-style-type: none"> EG (20ml)

Successivamente il precipitato è stato filtrato, lavato con acqua ed etanolo, posto in stufa ad essiccare e trattato termicamente in atmosfera di Argon per migliorarne la cristallinità. Le polveri di LFP e di LFMP sono state poi pressate in modo da ottenere una pasticca compatta da utilizzare come target per la deposizione laser.

La PLD è stata condotta in atmosfera controllata (1 mbar Ar) per evitare l'ossidazione del Fe, utilizzando laser pulsato al nanosecondo (seconda armonica Nd:YAG, con tempo di impulso di 7 ns e frequenza di ripetizione di 10 Hz) mantenendo la potenza a 170 mW, per 2 ore a temperatura ambiente, con una distanza target-substrato di 1 cm.

I film sono stati depositati su substrati di silicio per la caratterizzazione chimico-fisica, su apposite grigliette per l'analisi TEM e su fogli di alluminio per i test elettrochimici.

3.3.3 Risultati e discussione

LFP/C

In Figura 3.8a sono riportati gli spettri FTIR del film di LFP/C ottenuto depositando in atmosfera di Ar e quello del materiale di partenza, nella Figura 3.8b il confronto tra i diffrattogrammi ottenuti mediante XRD degli stessi campioni.

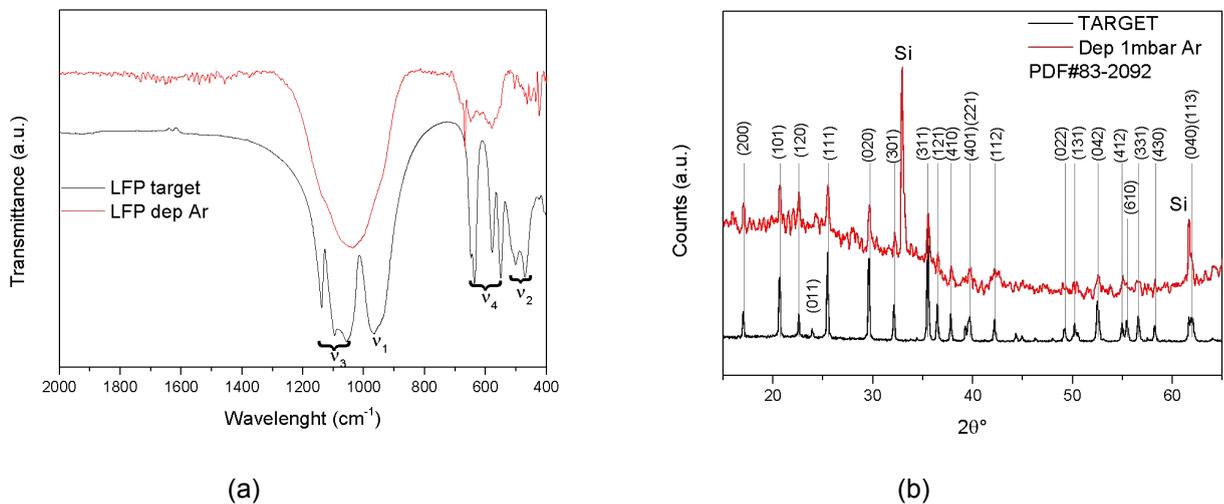


Figura 3.8. (a) spettri FTIR e (b) diffrattogrammi del film di LFP/C ottenuto depositando in atmosfera di Ar e quello del materiale di partenza

Dall'analisi FT-IR è possibile individuare le vibrazioni dei gruppi fosfato, ma non quelle relative al legame Fe-O poichè rispondono a energia più bassa (200-400 cm⁻¹). Il fatto che i segnali dei fosfati non siano così ben distinti come del target è probabilmente da attribuire alla natura di film sottile del materiale, dove la superficie, evidentemente contraddistinta da difetti superficiali, è predominante sul bulk.

Il pattern XRD del film depositato, confrontato con lo spettro del target, mostra come i segnali del film siano gli stessi del target, è quindi riprodotta la stessa fase, mentre non si osservano indesiderate fasi di ossido di ferro; ciò però non ci assicura la loro assoluta assenza perchè potrebbero essere in piccola quantità e/o in forma non cristallina o comunque confondersi col rumore di fondo. In più è stata calcolata la dimensione dei cristalliti mediante la formula di Scherrer, sul picco a 35.56 2θ°, che è risultata di 27.4 nm. Non c'è evidenza del carbon coating né in IR né in XRD. Mentre, come si vede di seguito dalle immagini TEM in Figura 3.9, è possibile individuare un guscio che circonda la maggioranza delle particelle, attribuibile proprio al carbonio.

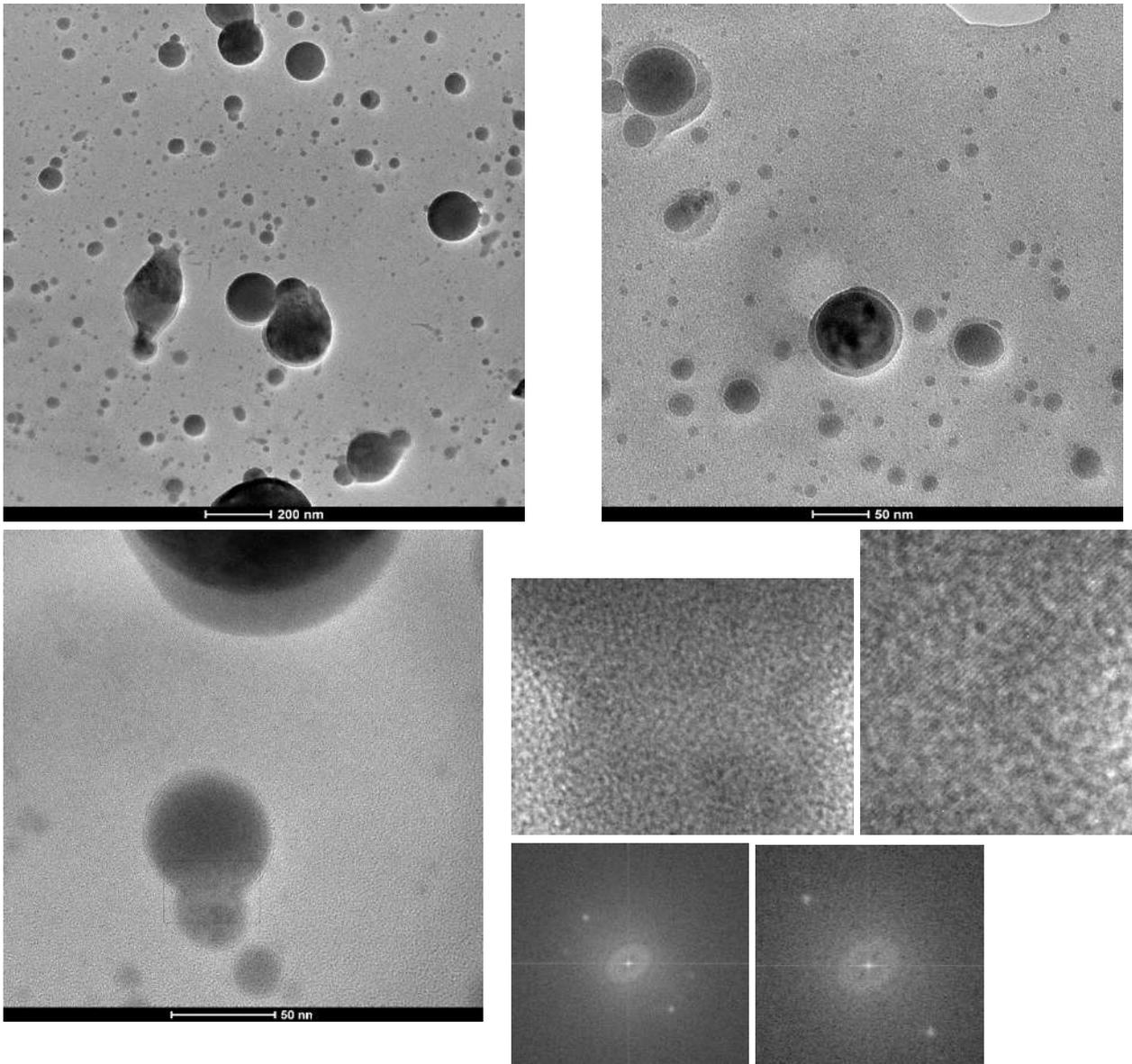


Figura 3.9: Immagini TEM registrate sul film LFP/C depositato in 1 mbar Ar e FFT ottenute sulle regioni in cui si evidenziavano domini cristallini.

Dalle immagini TEM registrate sul un film depositato per 10 min, è possibile trarre alcune considerazioni sui primi step di deposizione. Si osserva:

- 1- le prime particelle depositate si originano da diversi meccanismi: quelle più piccole e tondeggianti si formerebbero per condensazione da fase gassosa, mentre sono presenti particelle fuse e splash e frammenti di forma irregolare dovuti a target fragmentation.
- 2- le particelle di dimensione media sono caratterizzate dalla presenza di un guscio probabilmente carbonioso, data la natura del target.
- 3- Su diverse particelle è stato possibile osservare la presenza di domini cristallini che sembrano avere dimensioni simili a quelli calcolati sui diffrattogrammi e con distanze interplanari attribuibili ai seguenti piani cristallini di LFP: $d=0.29$ nm (020), 0.30 nm (211) [ente.201900385], 0.47 (001) nm .

LMFP

Il target di LMFP è stato sottoposto alle stesse condizioni di deposizione di LFP/C. Si è condotta dapprima la caratterizzazione chimico-fisica del film e poi si sono valutate le prestazioni in celle vs litio metallico (utilizzato come anodo).

In Figura 3.10 si riportano le immagini acquisite mediante TEM, in cui si evidenzia la presenza di due tipi di particelle: sporadiche particelle più grandi, con diametri di alcune decine di nanometri, evidentemente emesse come materiale fuso direttamente dal target, mentre le particelle più piccole, omogeneamente distribuite, sono state ottenute dalla condensazione dal plasma laser-indotto. In questo caso non è stato possibile individuare domini cristallini, cosa che suggerisce un più basso grado di cristallinità del film ottenuto. Ciò è stato confermato dall'analisi XRD. In Figura 3.11, infatti, è possibile notare come il film ottenuto (nero) non mostri alcun picco caratteristico del target di partenza. Giacché le condizioni di deposizione del film LFP/C e del film LMFP siano state le medesime, in questo caso il film risulta non cristallino e ciò potrebbe essere attribuibile anche ad una diversa cristallinità del materiale di partenza e ad una influenza di Mn sulla struttura cristallina, per cui la cristallizzazione del materiale necessita di una spinta termodinamica maggiore. Pertanto, col fine di migliorare la cristallinità e, di conseguenza, le sue prestazioni elettrochimiche, il film è stato sottoposto ad un trattamento termico post-deposizione in atmosfera di Ar (per evitare l'ossidazione del Fe).

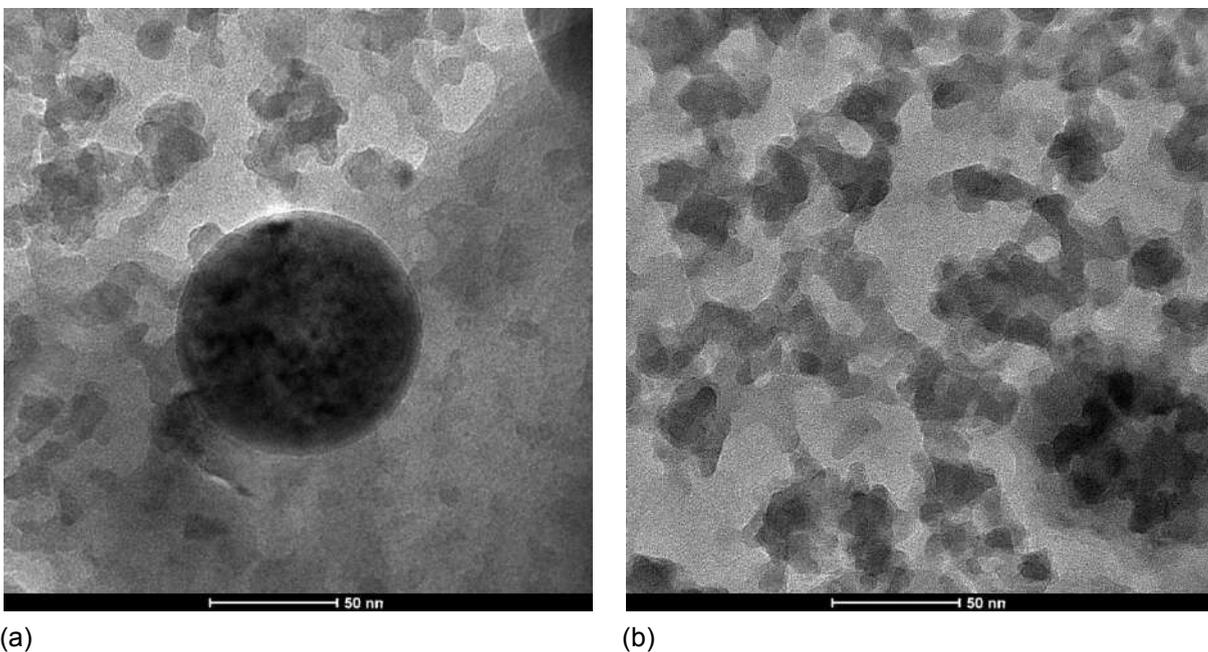


Figura 3.10. Immagini TEM registrate sul film LMFP depositato in 1 mbar Ar

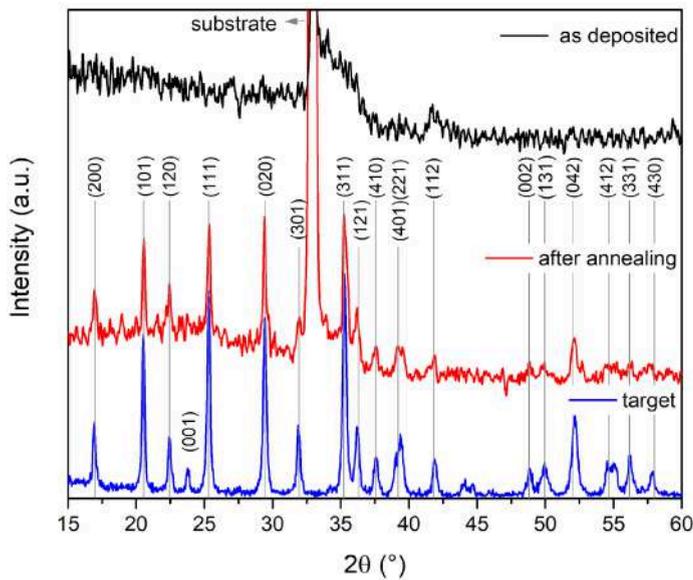


Figura 3.11 Diffrattogramma del film di LMFP depositato in 1 mbar Ar (nero) posto a confronto col target (blu) e con il diffrattogramma registrato dopo trattamento termico in atmosfera di Ar (rosso)

Dopo il trattamento termico, è stata recuperata la cristallinità del materiale, come osservabile nel diffrattogramma posto in figura 3.11.

Nella Figura 3.12 si riportano le analisi mediante spettroscopia Raman (a), spettroscopia FT-IR (b) del film di LFMP prima e dopo il trattamento termico.

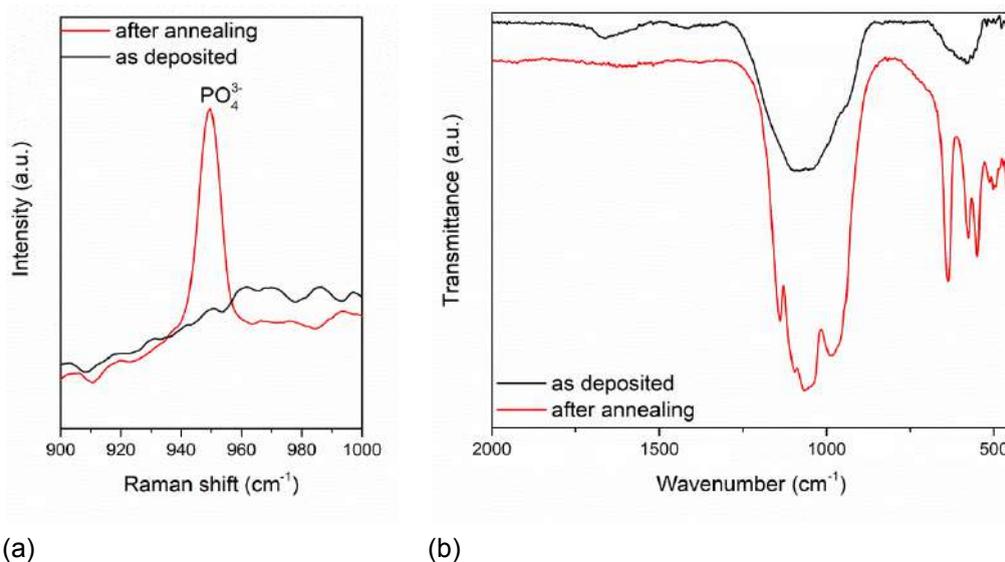


Figura 3.12 Spettri Raman (a) e FT-IR (b) del film di LFMP prima (nero) e dopo (rosso) il trattamento termico.

Dallo spettro Raman è possibile osservare il segnale a circa 950 cm^{-1} , attribuibile allo stretching del gruppo fosfato, non visibile prima del trattamento termico. Anche mediante spettroscopia FTIR è possibile notare la ricomparsa dei segnali caratteristici del gruppo PO_4^{3-} : lo stretching simmetrico ν a

$\sim 965 \text{ cm}^{-1}$, il doppietto ν_2 a 466 e 503 cm^{-1} , i tripletti ν_3 e ν_4 negli interballi $1051\text{--}1093 \text{ cm}^{-1}$ e $578\text{--}645 \text{ cm}^{-1}$, rispettivamente. In una olivina, gli ottaedri MO_6 ($M = \text{Fe}$ o Mn) sono legati ai tetraedri PO_4^{3-} , ciò causa uno split dei quattro modi fondamentali del gruppo fosfato in diverse componenti dovuto all'effetto di correlazione indotto dalle unità $M\text{-O}$. Pertanto la comparsa di questi segnali è indice di una ricristallizzazione del film di LMFP in seguito al trattamento termico, il che è consistente sia con la comparsa del picco caratteristico del gruppo fosfato nello spettro Raman, sia dai risultati ottenuti dall'analisi XRD. Inoltre, condurre sia la deposizione laser sia il trattamento termico in atmosfera di Ar ha permesso di evitare l'ossidazione del ferro.

Il film di LMFP è stato depositato su un foglio di acciaio e trattato termicamente col fine di testarne le proprietà elettrochimiche vs Li. È stata perciò assemblata una cella avente un foglio di litio come anodo. I test galvanostatici condotti non sono stati soddisfacenti, come visibile in Figura 3.13. Pertanto sono necessari ulteriori step di ottimizzazione sia della preparazione del target di partenza che della deposizione del film.

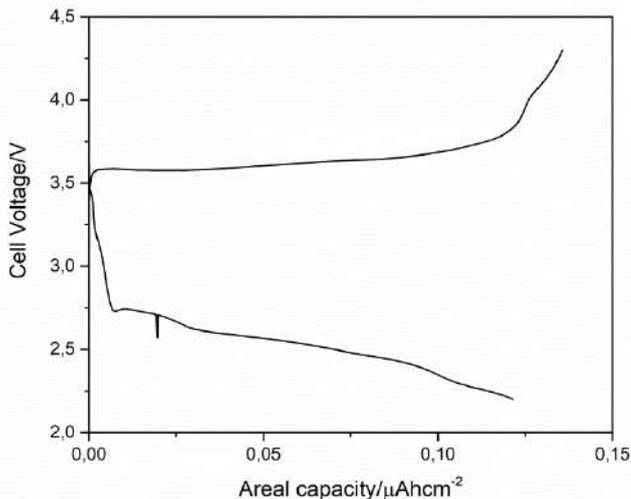


Figura 3.13: Andamento del voltaggio in funzione della capacità della cella costruita utilizzando il film di LMFP come catodo e Li metallico come anodo.

3.4 Deposizione di anodi di TiO_2 mediante PLD: ottimizzazione del processo, caratterizzazione chimico-fisica e performance in batteria

3.4.1 Introduzione

Tra tutti i materiali anodici per LIB, il più comune, la grafite, presenta diversi: (i) la precipitazione di un'interfaccia elettrolitica solida (SEI) durante la prima intercalazione elettrochimica del litio, con rilascio di gas, causando uno stress meccanico notevole sulla micro-morfologia dell'elettrodo e , portando a perdite di capacità a lungo termine e (ii) la formazione di dendriti di litio ad elevate current rate, che possono causare cortocircuiti interni e guasti catastrofici delle celle. Sono stati proposti diversi materiali anodici alternativi, come leghe di litio-metallo, materiali a base di silicio, germanio e stagno, tuttavia, nonostante le loro alte capacità, presentano come problema comune l'elevata espansione volumetrica durante la ciclazione. In tale contesto, la titania (ossido di litio,

TiO₂) nanostrutturata è un candidato promettente come materiale per gli elettrodi negativi di batterie allo stato solido. Essa è infatti caratterizzata da una buona capacità teorica (circa 175 mAh/g), un potenziale di inserzione nell'intervallo 1,5-1,9 V rispetto a Li⁺/Li, una piccola variazione strutturale e di volume (~4%) durante l'inserzione/deinserzione del litio, risultando sicuro e stabile. Inoltre, la TiO₂ non è tossica, ha un costo basso e la sua sintesi richiede materie prime economiche e comuni. La reazione di intercalazione elettrochimica del litio dell'ossido di titanio, cioè

$\text{TiO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{TiO}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5-0,9$), coinvolge l'inserzione/deinserzione di xLi⁺ e la contemporanea riduzione/ossidazione del Ti ($x\text{Ti(IV)} \rightleftharpoons x\text{Ti(III)}$).

È stato dimostrato che questa reazione elettrochimica è altamente reversibile per migliaia di cicli. Sono stati studiati vari polimorfi della TiO₂ nelle LIBs, tra cui anatasio e rutilo: tra questi, l'anatasio mostra prestazioni elettrochimiche superiori, grazie ad una più semplice inserzione del Li nel reticolo tetragonale [9, 10]. Infatti, i meccanismi di litiazione/delitiazione sono diversi per i due polimorfi. Sebbene sia l'anatasio che il rutilo abbiano una struttura cristallina composta da ottaedri TiO₆ e simmetria tetragonale, che forma canali per l'inserzione del Li⁺, nel rutilo, appartenente al gruppo spaziale P4₂/mnm, gli ottaedri TiO₆ condividono i bordi nella direzione c e gli angoli nei piani ab, mentre nell'anatasio, con il gruppo spaziale I4₁/amd, gli ottaedri sono distorti e condividono solo quattro bordi, formando catene doppie planari. Pertanto, mentre nel rutilo la diffusione del Li⁺ avviene preferibilmente lungo i canali dell'asse c, l'inserzione del Li⁺ viene rapidamente inibita a causa della repulsione Li-Li, nell'anatasio gli ioni Li⁺ diffondono lungo i canali a zig-zag che collegano i siti interstiziali ottaedrici; in questo caso, le forze repulsive Li-Li comportano un cambiamento di simmetria in ortorombica con un piccolo aumento di volume.

Poiché il rutilo è il polimorfo più stabile, la transizione di fase dall'anatasio al rutilo avviene facilmente a temperature elevate mediante rottura e ricostruzione dei legami, che portano alla contrazione dell'asse c nel reticolo del rutilo. Tale trasformazione dipende fortemente da una serie di parametri sperimentali (ad esempio temperatura, ambiente di reazione, dimensione delle particelle), pertanto è importante valutare le condizioni di sintesi al fine di favorire la formazione di un solo polimorfo. Inoltre, i principali svantaggi del TiO₂ sono le basse conduttività elettroniche e ioniche, ma il nano-dimensionamento e il nano-tuning della morfologia sono metodi per superare questo problema.

Una tecnica che può essere utilizzata per ottenere materiale nanometrico è la deposizione laser pulsata (PLD). In questo studio, la PLD, utilizzando un laser pulsato al femtosecondo, è stata applicata a un materiale target di anatasio per produrre film di nanoparticelle su substrati di alluminio adatti per l'applicazione come anodi in LIB. Lo svantaggio principale della PLD, in questo caso, è stato l'ottenimento di film di biossido di titanio composti da una miscela di fasi amorfe e cristalline, pertanto sono stati valutati diversi trattamenti post-deposizione al fine di indirizzare una cristallizzazione selettiva della fase di anatasio. La morfologia e la composizione dei film sono state indagate con un approccio multi-tecnica e le relative proprietà di performance ed elettrochimiche nelle MBs agli ioni di litio sono state analizzate mediante voltammetria ciclica e tecniche galvanostatiche.

3.4.2 Materiali e metodi

La PLD di un target di anatasio è stata condotta in una camera da vuoto, utilizzando la frequenza duplicata ($\lambda = 527$ nm) di un laser Nd:glass(Twinkle-Light Conversion), con tempo di impulso di 250 fs, frequenza di ripetizione di 10 Hz ed energia pari a 2.8 mJ. Durante la deposizione il substrato è

stato posto a una distanza di 3 cm da target e la pressione è stata mantenuta a $\sim 10^{-4}$ Pa, per 3 h.

I film sono stati sottoposti a differenti trattamenti post-deposizione come riassunto nella Tabella 1. Inoltre, è stato effettuato un trattamento di ricottura in aria per 2 ore non solo a 500 °C, ma anche a 200 e 800 °C, al fine di confermare che 500 °C sia la temperatura adeguata per i trattamenti dei film di TiO₂.

Alcuni film depositati sono stati rivestiti da uno strato di carbonio tramite un secondo esperimento di deposizione laser pulsato (PLD). In questo caso è stato utilizzato un laser Nd:YAG con frequenza raddoppiata ($\lambda = 532$ nm, $\tau = 7$ ns, frequenza di ripetizione = 10 Hz, influenza = 12 J/cm²). Il materiale bersaglio era una bacchetta di grafite, mentre il substrato utilizzato era una lamina di alluminio su cui era stato precedentemente depositato TiO₂, mantenuto a 3 cm per 10 minuti di tempo di deposizione

Table 3.3. Campioni e trattamenti post-deposizione.

Sample coding	TO01	TO02	TO03	TO04
Carbon coating	None	None	None	PLD of graphite
Annealing at 500°C	None	In Air, heating 10°C min ⁻¹ , 2 h, natural cooling	Under Ar flow (80 ml min ⁻¹), heating 10°C min ⁻¹ , 2 h, natural cooling	

Gli anodi di TiO₂ così ottenuti, sono stati poi sottoposti a caratterizzazione chimica fisica e test elettrochimici per la valutazione delle performance in batteria. In particolare, le proprietà elettrochimiche sono state studiate tramite voltammetria ciclica (CV) e tecniche galvanostatiche (GC). Le celle elettrochimiche sono state assemblate in una glove box riempita di gas Ar. Gli elettrodi di TiO₂ sono stati accoppiati con separatori Whatman e contro-elettrodi di Li. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione 1 molare di LiPF₆ disciolta in un miscuglio di solventi di etilene carbonato di etilene e dimetil carbonato (in rapporto 1:1 in volume).

3.3.3 Risultati e discussione

Le immagini SEM registrate sui sottili film a due diverse magnificazioni sono riportate in Figura 3.14. Indipendentemente dal trattamento post-deposizione, tutti i film sono uniformi e formati dalla fusione di un gran numero di nanoparticelle, come già osservato per altri film depositati tramite la tecnica di deposizione laser pulsata ultrabreve. Le immagini SEM mostrano una morfologia densa, compatta, priva di crepe e nanostrutturata senza rilevanti disomogeneità nella microscala. Tutte queste caratteristiche morfologiche sono prerequisiti necessari per i materiali degli elettrodi a film sottile. L'omogeneità e la compattezza dovrebbero garantire un comportamento elettrochimico uniforme sulla superficie del film, mentre le particelle di dimensioni nanometriche potrebbero migliorare le prestazioni del TiO₂ rispetto alla sua forma bulk.

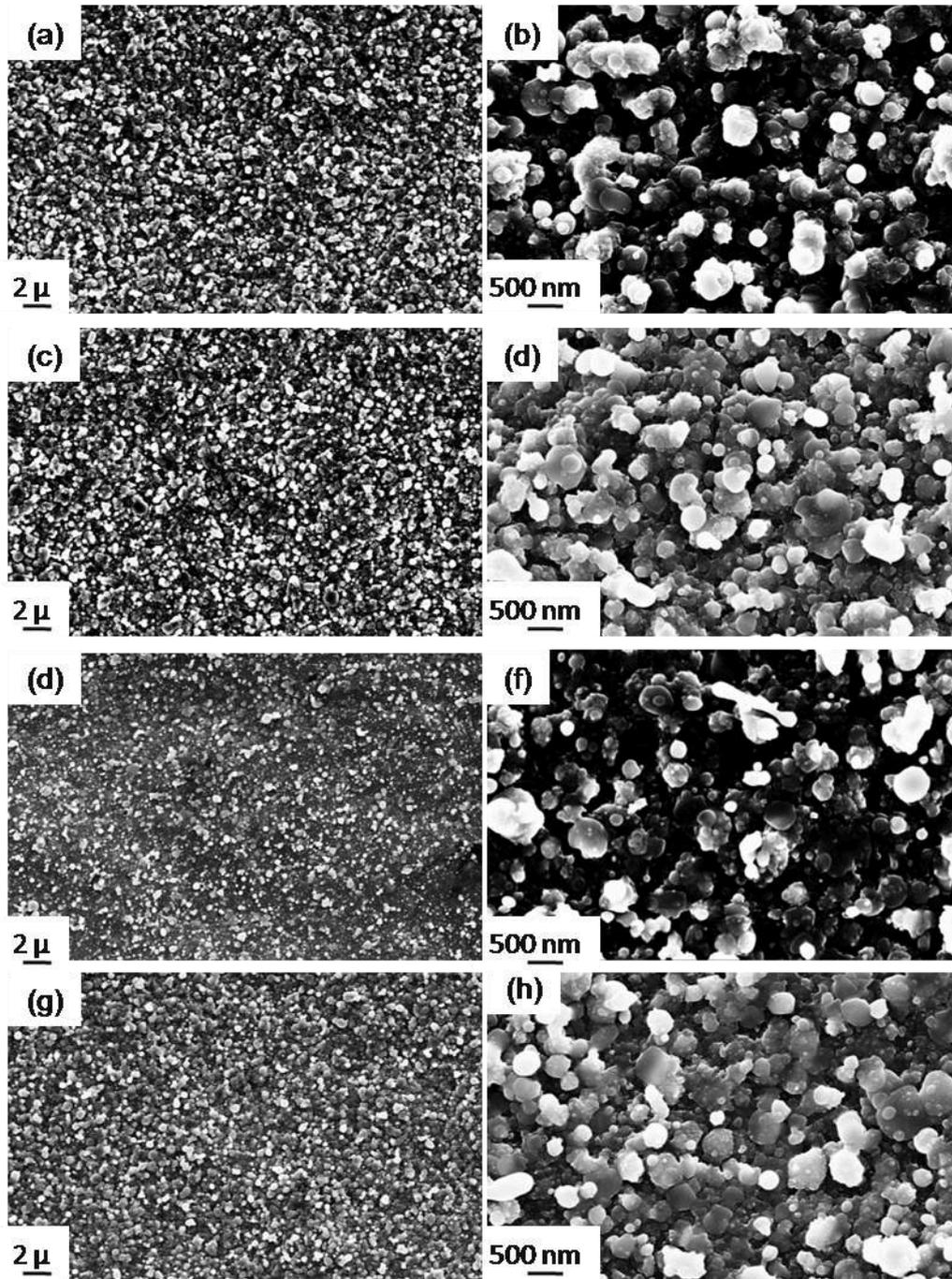


Figura 3.14. Immagini SEM acquisite a diverso ingrandimento su TO01 (a, b), TO02 (c, d), TO03 (e, f) and TO04 (g, h) films

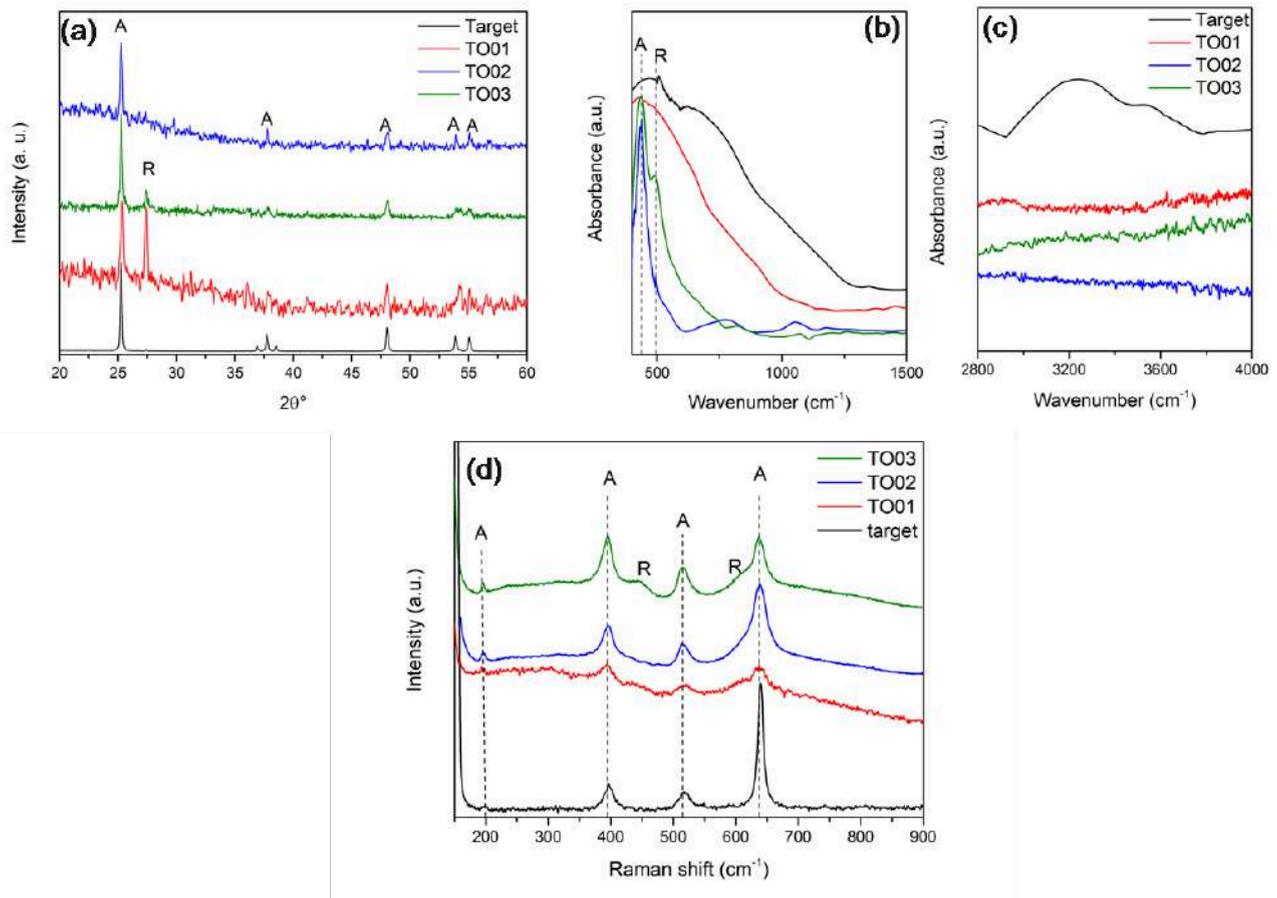


Figura 3.15. (a) XRD patterns, (b, c) FTIR and (d) Raman spectra of the thin film electrodes compared to the target material, where "A" and "R" denote anatase and rutile respectively

La cristallinità dei sottili film è stata verificata tramite XRD. I pattern di TO01, TO02 e TO03 sono mostrati nella Figura 3.15 (a) in confronto con il materiale di riferimento. Il film appena depositato senza trattamenti termici (ossia TO01) è caratterizzato dalla presenza di entrambe le fasi anatase e rutile (PDF 01-071-1167 e PDF 00-034-0180, rispettivamente), mentre il materiale di riferimento si trova principalmente in fase anatase, presentando solo un contributo trascurabile di rutile. La trasformazione di fase da anatase a rutile non è sorprendente durante il fs-PLD in quanto i materiali ablati possono raggiungere temperature molto elevate all'interno della fase del plasma (migliaia di kelvin), in cui la fase rutile può essere ottenuta. Sono stati eseguiti trattamenti di ricottura al fine di migliorare la cristallinità del film. Dopo il trattamento di in aria a 500°C, sono rilevabili solo picchi di anatase, mentre dopo il trattamento Ar è presente ancora una piccola percentuale di rutile.

Gli spettri FTIR mostrati nella Figura 3.15 (b) mostrano segnali caratteristici di TiO₂. Lo spettro di riferimento mostra una banda ampia tra 400-800 cm⁻¹, dove è possibile identificare lo stretching del legame Ti-O e Ti-O-Ti intorno a 470 e 700 cm⁻¹. Lo spettro TO01 mostra una banda ampia nella stessa fascia di numeri d'onda, mentre nello spettro TO02 è osservabile un picco caratteristico del polimorfo anatase a 434 cm⁻¹. TO03 mostra sia i picchi principali dell'anatase che del rutile a 434 e 493 cm⁻¹.

Nella Figura 3.15 (d) sono riportati gli spettri Raman del materiale di riferimento e dei film di TiO₂. Qui è visibile solo la coda del segnale Raman principale dell'anatase, Segnali molto deboli sono

visibili in TO01 a causa del carattere più amorfo del film prima dei trattamenti termici, dopo i quali le loro intensità aumentano, indicando un incremento della cristallinità. Negli spettri dei film sono visibili sia i picchi dell'anatasio che del rutilo, in tutti i casi i modi del rutilo originano solo bande deboli e larghe a 445 e 604 cm^{-1} , sovrapposte ai picchi dell'anatasio centrati rispettivamente a 396 e 639 cm^{-1} . È importante sottolineare che i picchi dell'anatasio in queste posizioni hanno una sezione d'urto Raman molto più piccola rispetto al rutilo, quindi si può ipotizzare che il contenuto di rutilo sia molto inferiore rispetto all'anatasio, specialmente nel campione TO03 dove il rutilo è rilevabile solo come una piccola spalla del picco dell'anatasio a 639 cm^{-1} .

L'attività elettrochimica degli elettrodi è stata testata in semicelle al litio. I test di voltammetria ciclica (CV) registrati a diverse velocità di scansione sono mostrati nella Figura 3.16.

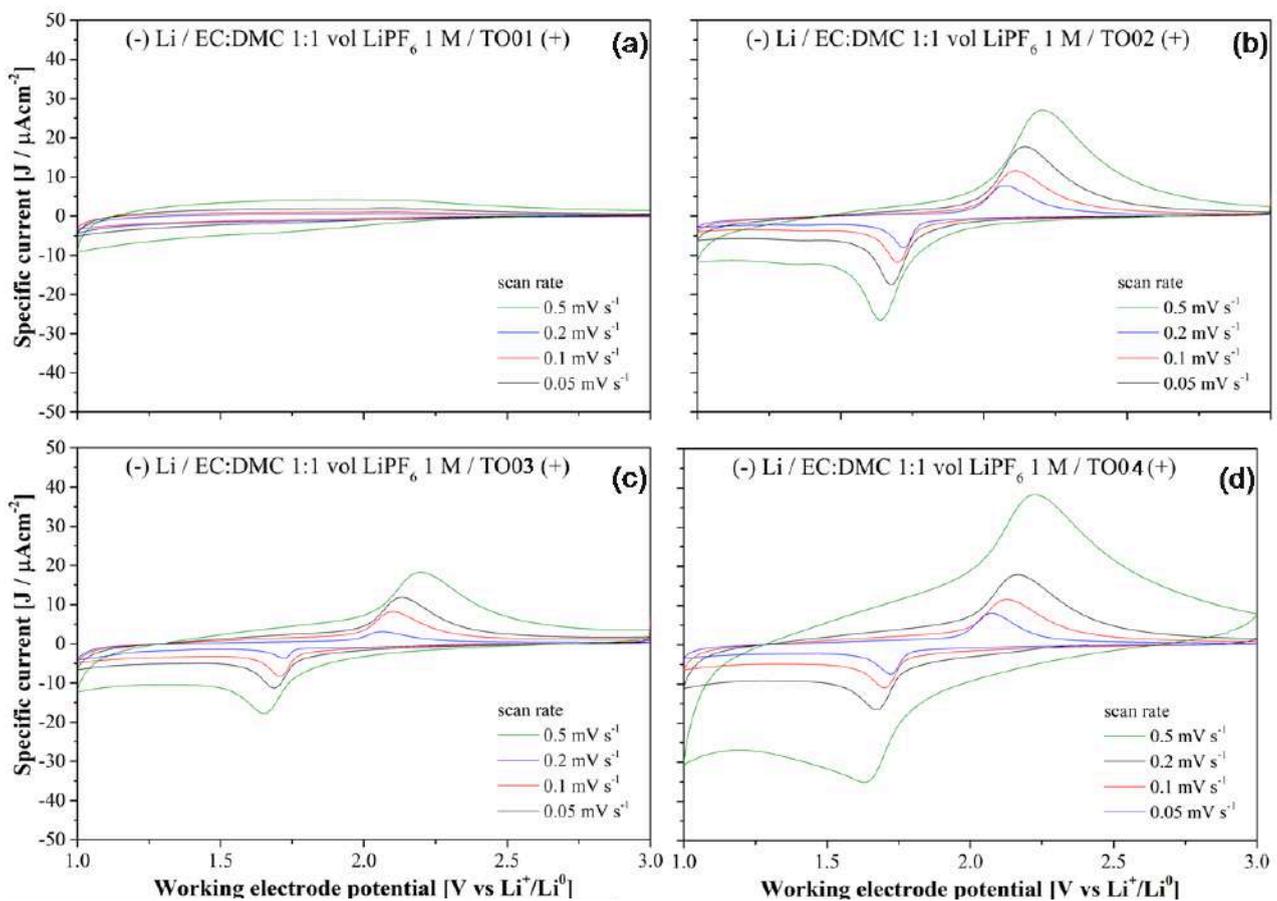


Figura 3.16. CV registrati a diverse scan rate per TO01 (a), TO02 (b), TO03 (c) e TO04 (d).

Fatta eccezione di TO01, che mostra una scarsa attività elettrochimica, tutti gli elettrodi mostrano il profilo caratteristico della CV per l'intercalazione reversibile del litio nella struttura tetragonale anatasica, con un singolo picco anodico/cattodico centrato intorno a 1,8 V rispetto al litio. È notevole che la forma della CV sia preservata anche a elevate velocità di scansione per tutti i materiali trattati termicamente, suggerendo quindi che l'inserzione/estrazione di ioni di litio dai/sui film sottili di TiO_2 sia cineticamente altamente reversibile. Complessivamente, i trattamenti termici potenziano l'attività elettrochimica. Il confronto tra TO02 e TO03 suggerisce che i trattamenti termici post-deposizione in aria siano più efficaci rispetto a quelli in Ar. D'altra parte, la deposizione di uno strato di carbonio

(TO04) seguita da ricottura in Ar potenzia l'attività elettrochimica nella CV, superando tutti gli altri elettrodi depositati.

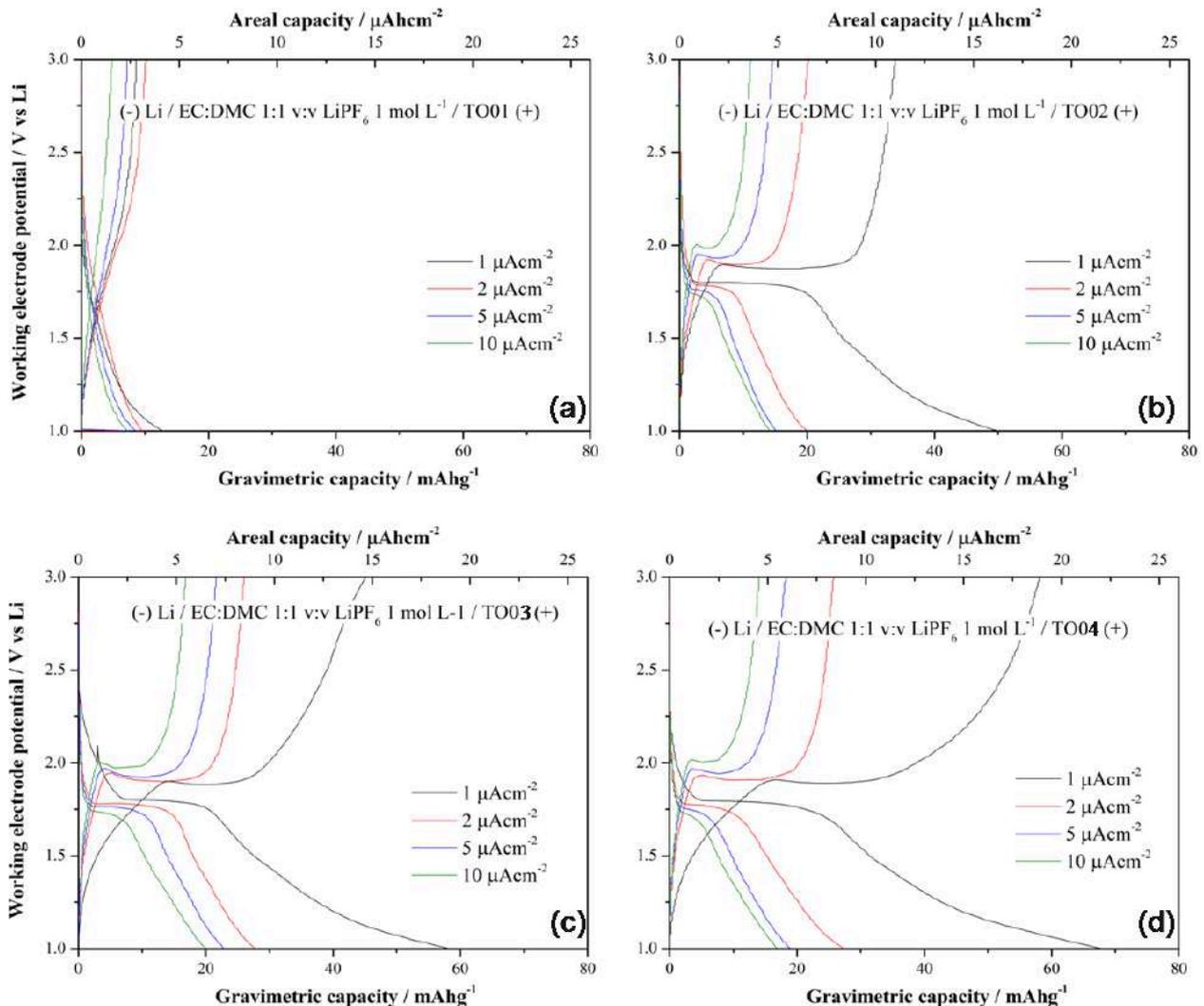


Fig. 3.17. Profilo di voltaggio delle celle assemblate usando TO01 (a), TO02 (b), TO03 (c) and TO04 (d) laser deposited electrodes.

I risultati dei test galvanostatici sono riportati in Figura 3.17. Da essi si nota che TO01 ha una scarsa attività elettrochimica subendo sovratensioni molto elevate. D'altra parte, in linea con i dati precedenti della CV, i trattamenti termici in Ar e in aria a 500°C potenziano le prestazioni (TO02, TO03 e TO04). Inoltre, a 1 μAcm^{-2} il TO04 è in grado di ciclare in modo reversibile circa il 41% della capacità teorica dell'elettrodo, confermando come lo strato di carbonio migliori le prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo di anatasio. Complessivamente, il campione TO04 supera tutti gli altri elettrodi in termini di prestazioni.

Tutti i profili di tensione, ad eccezione di TO01 (Figura 3.17 (a)), mostrano l'impronta tipica degli elettrodi di anatasio: dopo la limitata litiazione iniziale con un meccanismo di soluzione solida, corrispondente alla prima pendenza di tensione nella curva di litiazione/delitiazione dal potenziale a circuito aperto (OCP) a circa 1,8 V rispetto al litio, il network di anatasio subisce la distorsione ortorombica causando la deformazione del coordinamento ottaedrico del Ti con conseguente separazione di fase in $\text{Li}_{0.05}\text{TiO}_2$ (tetragonale) e $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ (ortorombica), visibile come un plateau di tensione, infine si verifica un secondo passaggio di soluzione solida (seconda pendenza di tensione). In particolare, nella scarica di TO02, TO03 e TO04 si osserva un plateau nei profili di potenziale galvanostatico a circa 1,8 V rispetto al litio, seguito da una pendenza regolare a un potenziale inferiore, mentre durante la carica si presenta un plateau stabile a circa 1,9 V (più lungo rispetto al plateau corrispondente nella scarica) seguito da una pendenza ripida.

Dunque, tutti i campioni mostrano un'attività elettrochimica reversibile durante le ciclazioni galvanostatiche e tutti gli elettrodi trattati termicamente superano quello iniziale, TO01. Apparentemente, il confronto tra TO02 e TO03 suggerisce che il trattamento termico in aria porti a una migliore reversibilità rispetto al trattamento in Ar. D'altra parte, il materiale rivestito di carbonio (TO04) trattato in Ar supera tutti gli altri elettrodi in termini di reversibilità e mantenimento della capacità durante le ciclazioni. Si potrebbe ipotizzare che il ruolo di un rivestimento di carbonio sia agire come mezzo conduttivo migliorando il trasferimento di carica e la diffusione degli ioni e come strato protettivo preservando l'integrità strutturale dei materiali degli elettrodi.