WORKSHOP

"LA RICERCA DI SISTEMA: CONFRONTO sulle ATTIVITA' di RICERCA delle TECNOLOGIE DI ACCUMULO"

Materiali polimerici elettrofilati come potenziali separatori per dispositivi elettrochimici

Mariasole Di Carli (ENEA-Casaccia)

Workshop organizzato da CNR-ITAE

"La Ricerca di Sistema (RdS): confronto sulle attività di ricerca delle tecnologie di accumulo"

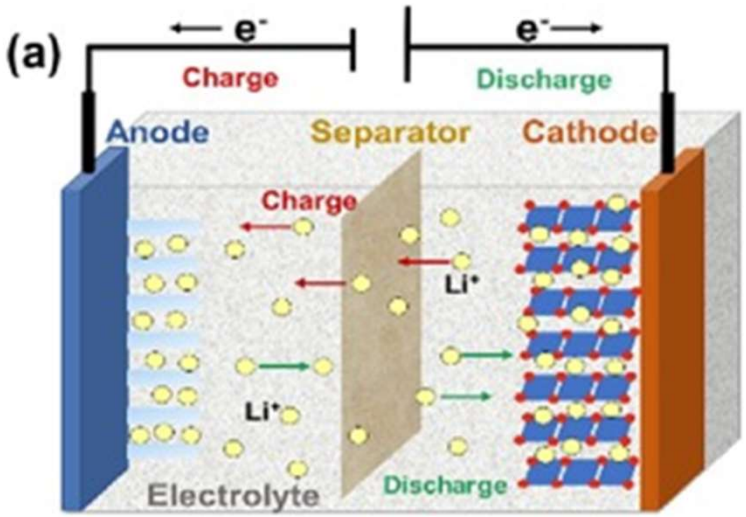
1-3 Ottobre 2024

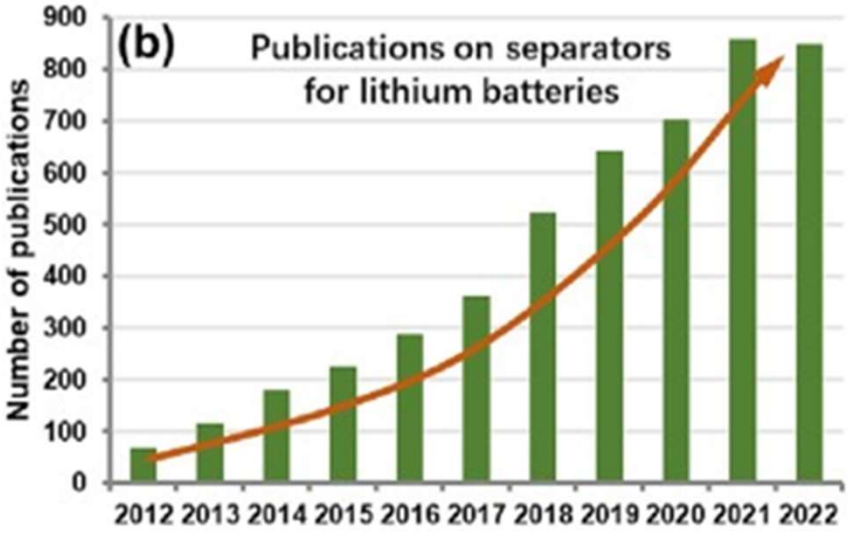
Comune di Malfa – Salina - Isole Eolie (ME)

Separatori per dispositivi elettrochimici

I separatori commerciali comunemente in uso, membrane microporose in polietilene, polipropilene o da combinazioni di diversi polimeri in film multistrato, non sono sempre efficaci con elettroliti innovativi.

Studio di nuovi separatori innovativi e con proprietà migliori di quelli sul mercato rappresentano una ricerca importante e in aumento per le nuove generazioni di batterie.

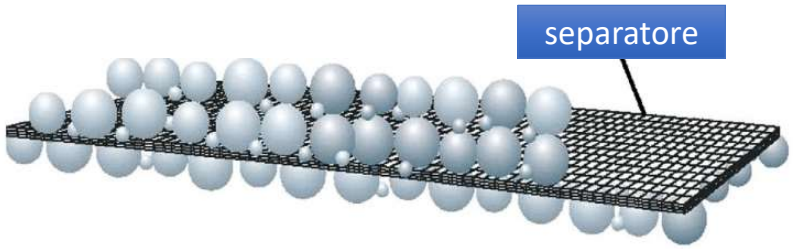




Separatori per dispositivi elettrochimici

Ruolo principale del separatore:

- Isolamento elettrico tra catodo e anodo
- Consente il passaggio di elettrolita per garantire il trasporto ionico



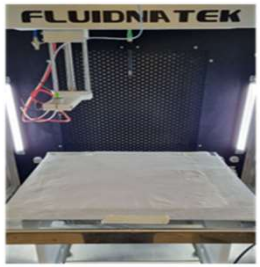
Requisiti di un separatore per l'utilizzo in batteria:

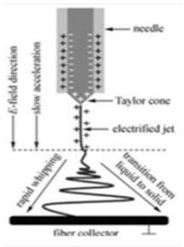
- Struttura morfologica:
  spessore, porosità, dimensione pori
- Permeabilità
  resistenza del separatore all'elettrolita
- Stabilità termica
  degradazione ad alte temperature
- Stabilità chimica
  ciclazione per lungo tempo
- Bagnabilità
  facilmente bagnabile ed in grado di trattenere l'elettrolita

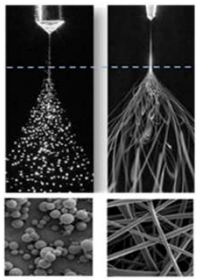
Preparazione dei materiali a base polimerica mediante tecniche di co-precipitazione ed elettrofilatura

La fabbricazione di nanofibre polimeriche mediante elettrofilatura

- proprietà versatili delle nanofibre
- metodo scalabile

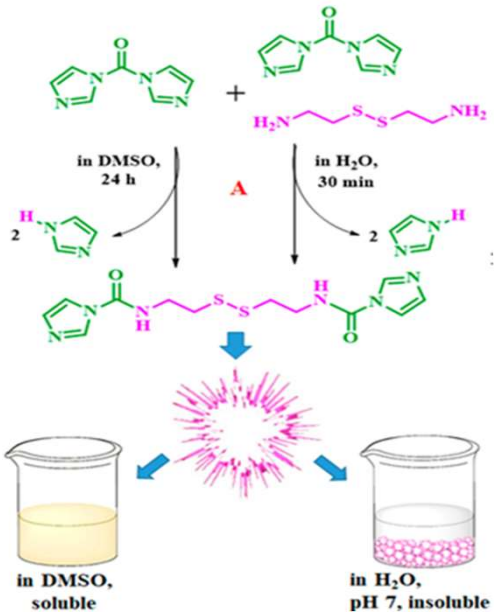






Strutture microspugnose per co-precipitazione

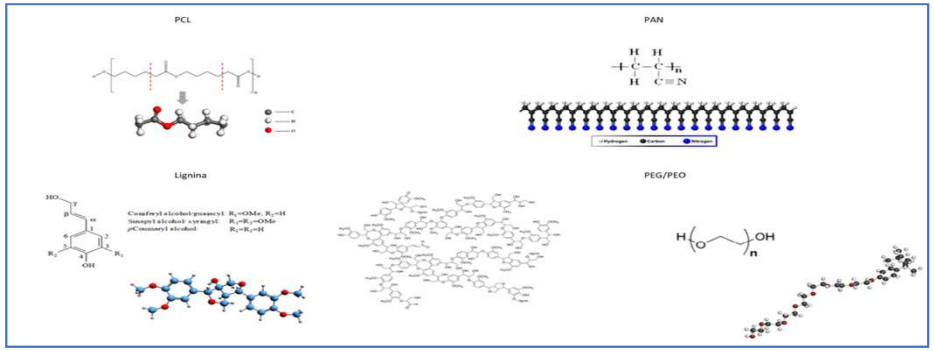
- assorbimento per capillarità di una grande varietà di molecole e soluzioni
- sistemi multifase



I materiali elettrofilati presentano generalmente una porosità (70-99%, struttura a pori aperti) ed un rapporto superficie/volume elevato, una superficie flessibile e proprietà meccaniche superiori a quelle delle fibre più grandi

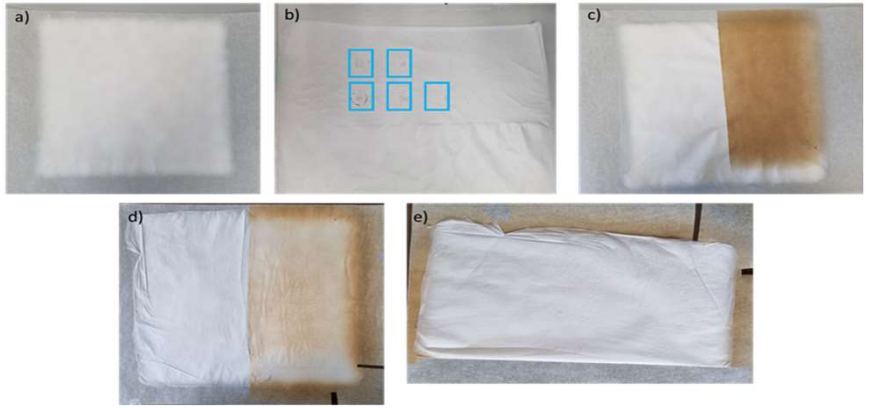
Preparazione di materiali a base polimerica mediante elettrospinning

Sono stati selezionati come polimeri il PCL, il PAN, il PEO e la lignina come materiali elettrofilati da sviluppare



PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30
PEO	PEO + microspugne	Lignina (spray)	Lignina (spray) + microspugne
PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30

PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30
Lignina (membrana)	Lignina (membrana) + microspugne	Microspugne
PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30	PAN/PCL 70/30

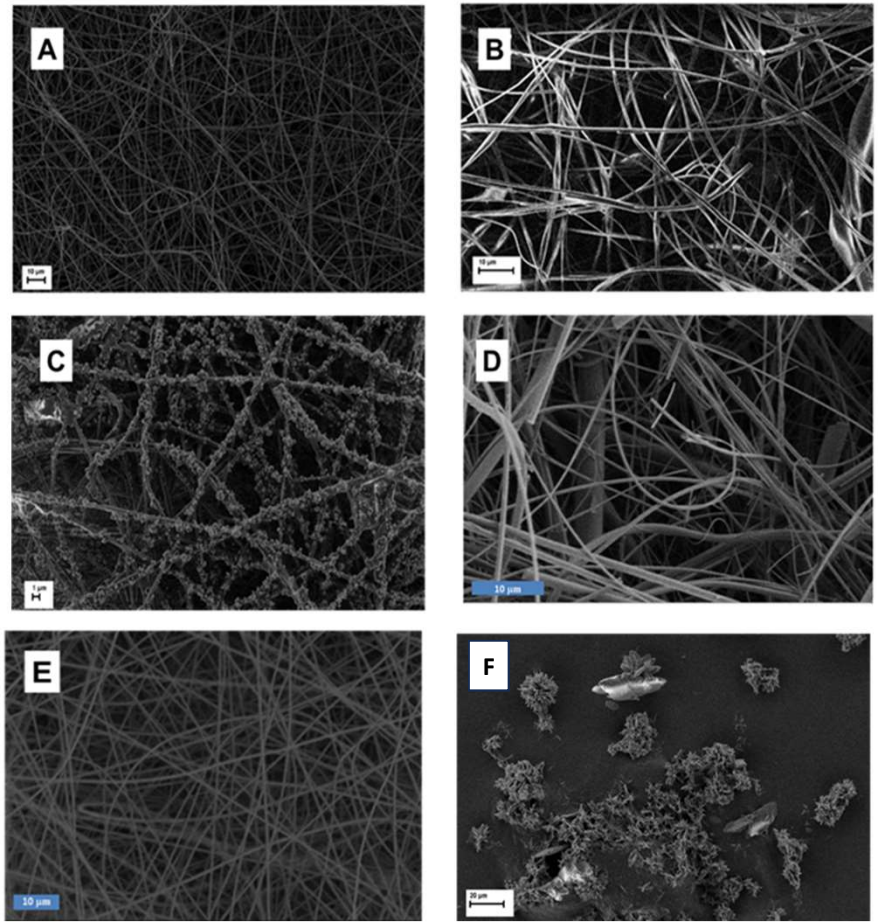


Campione elettrofilato a base di PAN/PCL 70:30 (**a**, PAN/PCL 70:30 funzionalizzato con le strutture microspugnose (riquadri azzurri) (**b**, PAN/PCL 70:30 funzionalizzato con la lignina elettrofilata (area a destra) (**c**, PAN/PCL 70:30 funzionalizzato con la lignina spray (area a destra) (**d** (**e** struttura a sandwich composta da PAN/PCL 70:30 + lignina + PAN/PCL 70:30.

Caratterizzazione morfologica (SEM-EDX)

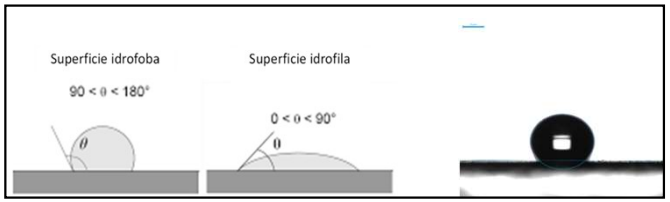
Struttura morfologica:

- denso network di fibre
- orientamento casuale
- diametro inferiore al micron
- fitto intreccio di fibre con una porosità elevata ed aperta (75%)



Bagnabilità:

Tutti i sistemi multistrato caratterizzati dal layer interno a base di lignina, sia spray che in fibre, hanno mostrato dei valori di angolo di contatto di 125° (carattere idrofobo).
Il sistema a "sandwich" in cui lo strato interno è costituito da PEO l' angolo di contatto è di circa 50° (carattere idrofilo) della membrana.

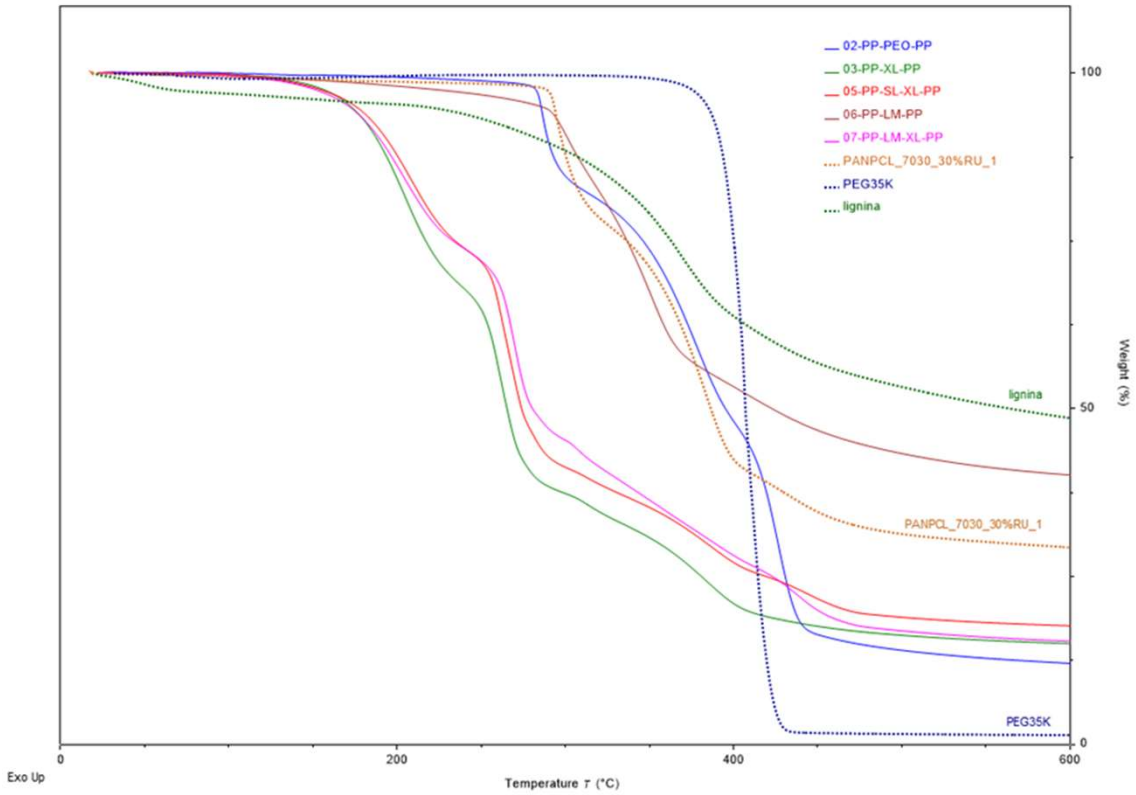


Stabilità termica: analisi termogravimetrica (TGA)

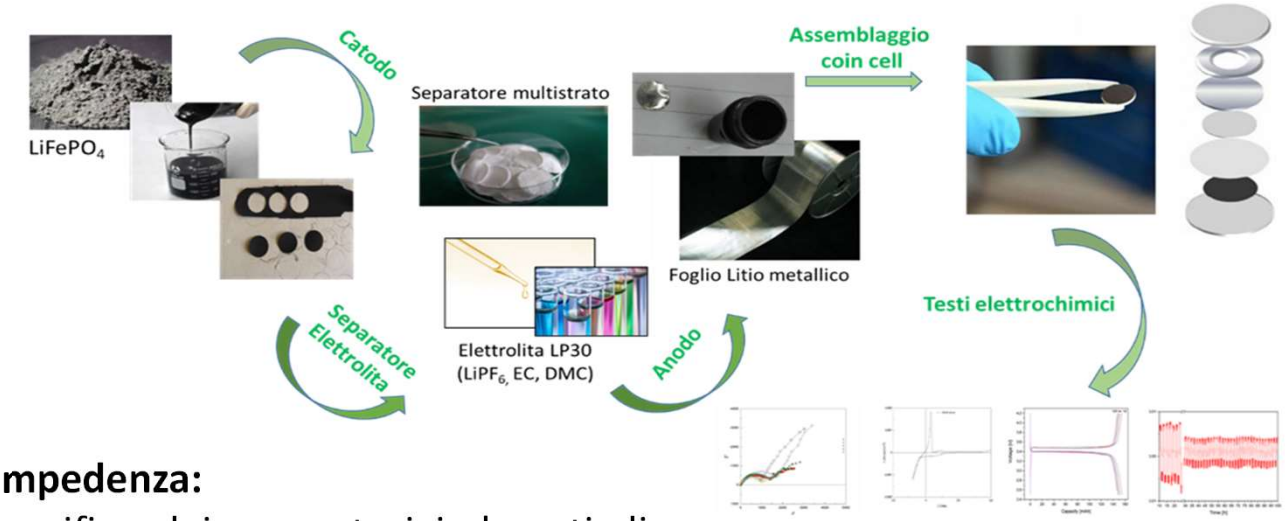
Tutti i campioni non degradano fino a 200 °C.

I sistemi microspugnosi mostrano una sensibile riduzione della stabilità termica in quanto la loro degradazione ha inizio intorno a 150°C ed avviene attraverso tre fasi: entro i 200 °C, tra i 200 °C e i 270 °C ed una terza fase che si conclude circa a 500 °C.

In assenza di XL la stabilità termica è di gran lunga superiore. I campioni sono termicamente stabili fino a 300°C



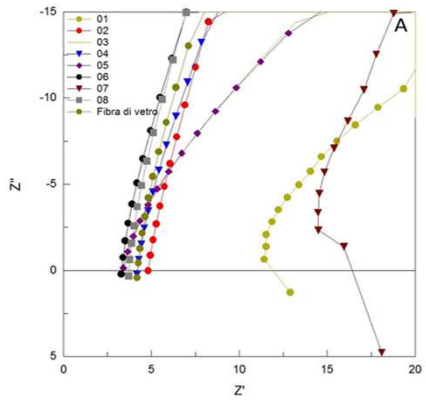
Caratterizzazione elettrochimica

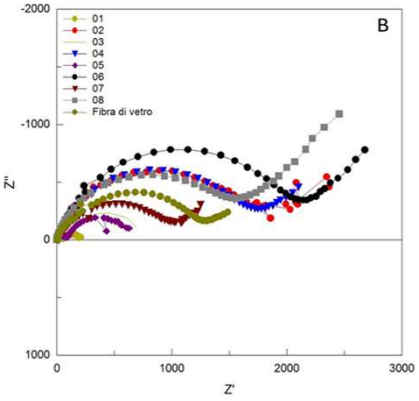


Spettroscopia di impedenza:

La conduttività specifica dei separatori imbevuti di elettrolita varia nell' intervallo compreso tra 1,98 x 10^{-4} e 2,5 x 10^{-3} S cm^{-1} con una resistenza al trasferimento di carica in un range compreso tra 342-2255 Ohm

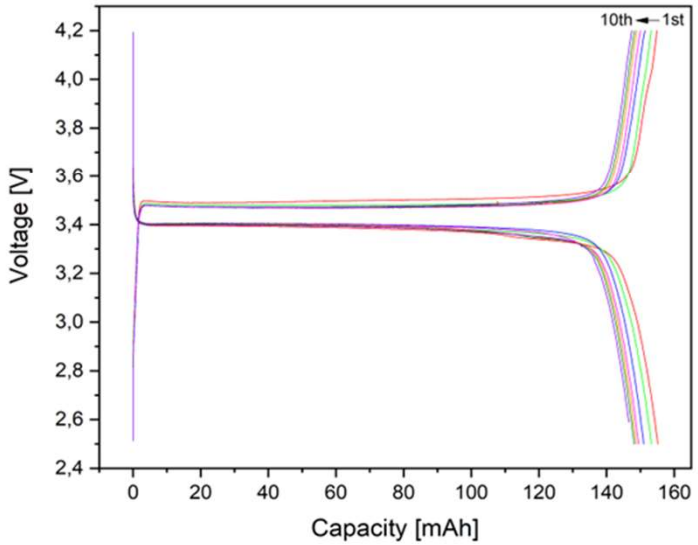
Le conducibilità specifiche delle membrane multistrato PEO e lignina risultano comparabili con quella esibita dalla fibra di vetro presa come riferimento





Caratterizzazione elettrochimica

Campioni	%Capacità teorica al 1°ciclo (170 mAh/g)	% Efficienza Coulombica al 10°ciclo
01_PP_PEO_XL_PP	/	/
02_PP_PEO_PP	75	98,5
03_PP_XL_PP	/	/
04_PP_SL_PP	80	95,6
05_PP_SL_XL_PP	/	
06_PP-LM_PP	78	96,9
07_PP_LM_XL_PP	/	/
08_PP_LM_ALL	80	96,3
Fibra di vetro	82	99,7



Ciclazioni galvanostatiche C/10 tra 2,0 e 4,2 V vs. Li°/ Li +

Le membrane di PAN/PCL multistrato PEO/lignina mostrano una capacità specifica 130 $mAhg^{-1}$ ai primi cicli, reversibilità del processo di carica e scarica che peggiora con la ciclazione (efficienza Coulombica nel range di 96.3- 95.6%)

La membrana multistrato contenente il PEO (02_PP_PEO_PP), ha assicurato le migliori prestazioni elettrochimiche in termini di efficienza Coulombica, mantenendo pressoché costante la capacità specifica anche al decimo ciclo.

Conclusioni

- Sviluppo di vari sistemi di membrane multistrato come potenziali separatori per dispositivi elettrochimici a base di PAN, PCL, PEO e lignina, sfruttando la tecnica dell'elettrofilatura.

- Caratterizzazione delle membrane polimeriche in funzione della morfologia, struttura e funzionalità in termini di conducibilità e risposta elettrochimica in presenza del litio metallico.

- Tutti i campioni sono risultati stabili fino ai 200 °C, fatta eccezione di quelli contenenti i sistemi microspugnosi. Si è osservata inoltre una diminuzione di stabilità delle membrane in presenza di lignina. I campioni senza lignina sono, infatti, termicamente stabili fino a 300°C, temperatura alla quale si decompone anche il solo PAN/PCL 70:30 usato come riferimento.

- I test elettrochimici hanno dimostrato che le membrane multistrato a base di PEO o lignina possono assicurare una buona conduttività ionica, mostrano una buona capacità specifica (130/140 mAg^{-1}). I campioni preparati con le microspugne non risultano elettrochimicamente inerti. La membrana multistrato contenente il PEO all'interno è quella che in generale ha mostrato una capacità specifica di scarica costante nel tempo con una reversibilità del processo di scarica/carica più elevato.

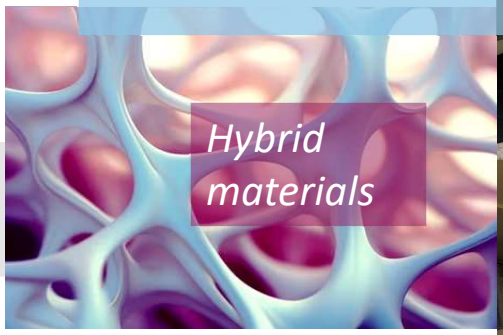
L'approccio progettuale proposto fornisce uno strumento razionale per sviluppare membrane elettrofilate/elettrodi con microstruttura ottimizzata per applicazioni in batterie al litio

RdS
RICERCA DI SISTEMA

ORANGEES
Organics for Green Electrochemical Energy Storage

ENEA

Grazie per l'attenzione!!



TERIN–DEC–ACEL
(Electrochemical Storage Technologies and Devices Laboratory)

1-3 Ottobre 2024– Comune di Malfa- Salina–ISOLE EOLIE (ME)

Mariasole.dicarli@enea.it
Chiara.giuliani@enea.it
Antonio.rinaldi@enea.it
Sara.bergamasco@nanofaber.it