Checola Verdiana

Title:

Optimization of electrolytes for lithium metal–based solid state batteries

Abstract:

Il mondo dell' automotive richiede che gli impianti di produzione delle batterie debbano essere mantenuti. Per questo motivo richiede che sia la chimica, che si debba adattare, con nuovi elettroliti stato solido e gel compatibili. Tra le nuove tecnologie attuali per la fabbricazione di elettroliti per batterie allo stato solido molto utilizzati sono i materiali ceramici per i quali il metodo roll to roll è difficile da realizzare perché richiede alte temperature ed alte pressioni, mentre è possibile lavorare a temperatura decisamente più basse utilizzando materiali polimerici. Gli elettroliti polimerici sono ampiamente studiati grazie alla loro non volatilità e bassa infiammabilità e rappresentano un'alternativa più sicura agli elettroliti liquidi convenzionali. Le buone proprietà meccaniche degli elettroliti polimerici consentono la fabbricazione di batterie a film sottile con una maggiore densità energetica, prive di problemi di perdite e con una maggiore flessibilità di progettazione. In particolare, i polimeri a singolo ione (single-ion) sono una classe avanzata di materiali polimerici in cui una specie anionica è legata covalentemente allo scheletro del polimero, mentre la controparte cationica, tipicamente il Li^+, rimane libera di muoversi. Questa architettura contrasta nettamente con gli elettroliti polimerici tradizionali a doppio ione (dual-ion), dove sia i cationi che gli anioni sono mobili. Gli elettroliti polimerici tradizionali permettono l'accumularsi degli anioni vicino all'anodo durante la scarica, generando una forte polarizzazione di concentrazione. Tale gradiente favorisce la nucleazione e la crescita distruttiva di dendriti di litio, che perforano il separatore provocando cortocircuiti e instabilità termiche. Ancorando chimicamente l'anione alla matrice polimerica, consente di avere quasi la totalità della corrente che è trasportata dai soli cationi attivi e l'assenza di gradienti di concentrazione stabilizza l'interfaccia elettrodica e uniforma la deposizione del metallo. La sfida consiste nel migliorare la conduttività ionica agendo sull'unità anionica, utilizzando anioni con cariche altamente delocalizzate riducendo la forza del legame elettrostatico tra il catione mobile e l'anione fisso, ma anche utilizzando strategie come reticolazione, copolimerizzazione, aggiunta di plastificanti e introduzione di filler per ridurre la cristallinità e ad abbassare la temperatura di transizione vetrosa. Il mio progetto di ricerca avrebbe come obbiettivo quello di sviluppare nuovi elettroliti gel, polimero e plastificante, prodotti sottoforma di film, secondo un metodo roll to roll, come avviene per catodo ed anodo. Perciò, nuovi polimeri single-ion ma d'altra parte anche nuovi solventi. Poiché i solventi utilizzati sono solventi infiammabili come, ad esempio, la famiglia dei carbonati e degli eteri. Pertanto, quindi, combinare nuovi polimeri e solventi non infiammabili utilizzando solventi alternativi alto bollenti come, ad esempio, il trietil fosfato, oppure l'incorporazione di un liquido ionico, non volatile, per produrre materiali con maggiore densità energetica e maggiore sicurezza. L'obbiettivo è lo sviluppo di nuovi elettroliti polimerici compositi a partire dalla valutazione elettrochimica dell'elettrolita costituito da nanoparticelle di silice funzionalizzate con iniziatori per polimerizzazione radicalica controllata a trasferimento di atomo, nota come Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), e la successiva crescita di catene polimeriche single-ion direttamente dalla superficie delle nanoparticelle. Al fine di ottenere un

materiale da un processo scalabile su scala industriale per le future generazioni di batterie al litio allo stato solido più performanti e sicure.

The automotive industry requires that battery production facilities be maintained. Consequently, battery chemistry must adapt using new solid-state electrolytes and compatible gels. Among current technologies for manufacturing solid-state battery electrolytes, ceramic materials are widely used; however, the roll-to-roll production method is difficult to implement for ceramics due to the high temperatures and pressures required, whereas processing at significantly lower temperatures is possible with polymeric materials. Polymer electrolytes are the subject of extensive research due to their non-volatility and low flammability, representing a safer alternative to conventional liquid electrolytes. The favourable mechanical properties of polymer electrolytes enable the manufacture of thin-film batteries with higher energy density, freedom from leakage issues, and greater design flexibility. Single-ion polymers constitute an advanced class of polymeric materials in which an anionic species is covalently bonded to the polymer backbone, while the cationic counterpart, typically Li^+, remains free to move. This architecture stands in stark contrast to traditional dual-ion polymer electrolytes, in which both cations and anions are mobile. Traditional polymer electrolytes allow anions to accumulate near the anode during discharge, generating significant concentration polarization. This gradient promotes the nucleation and destructive growth of lithium dendrites, which can puncture the separator, leading to short circuits and thermal instability. Chemically anchoring the anion to the polymer matrix ensures that nearly the entire current is carried solely by active cations; furthermore, the absence of concentration gradients stabilizes the electrode interface and promotes uniform metal deposition. The challenge lies in enhancing ionic conductivity by modifying the anionic unit, using anions with highly delocalized charges to weaken the electrostatic bond between the mobile cation and the fixed anion, and by employing strategies such as cross-linking, copolymerization, plasticizer addition, and filler incorporation to reduce crystallinity and lower the glass transition temperature. My research project aims to develop new gel electrolytes, comprising a polymer and a plasticizer, produced as films via a roll-to-roll process, like the manufacturing of cathodes and anodes. This entails developing not only new single-ion polymers but also new solvents, given that currently used solvents, such as carbonates and ethers, are flammable. Consequently, the approach involves combining new polymers with non-flammable solvents, such as high-boiling-point alternatives like triethyl phosphate or incorporating non-volatile ionic liquids to produce materials with higher energy density and improved safety. The objective is to develop new composite polymer electrolytes, beginning with the electrochemical evaluation of an electrolyte based on silica nanoparticles functionalized with initiators for Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), followed by the growth of single-ion polymer chains directly from the nanoparticle surfaces. To obtain a material via an industrially scalable process for future generations of higher-performance, safer solid-state lithium batteries.