



Ricerca di Sistema elettrico

## Preparazione di separatori elettrofilati per batterie litio-ione

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

Preparazione di separatori elettrofilati per batterie litio-ione

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

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

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

Work package: WP1 LA32 - *Preparazione di separatori per batterie litio-ione 3*

Linea di attività: Membrane elettrofilate da utilizzarsi come separatori per batterie al litio ed anodi per batterie al sodio

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone - ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini - ENEA

## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO.....   | 3  |
| 1 INTRODUZIONE.....   | 4  |
| 1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....                        | 5  |
| 1.1 CAMPIONI PRODOTTI E RISULTATI SPERIMENTALI .....                        | 5  |
| 1.1.1 MACCHINARIO .....   | 5  |
| 1.1.2 PROTOCOLLO DI FABBRICAZIONE DELLE MEMBRANE .....                      | 7  |
| 1.1.3 CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE DELLE MEMBRANE PRE-ESERCIZIO ..... | 8  |
| 1.2 MODELLI STATISTICI E CORRELAZIONI FUNZIONE-STRUTTURA-PROCESSO .....     | 11 |
| 1.2.1 CORRELAZIONE X SU Y: PROCESSO VS. MICROSTRUTTURA .....                | 13 |
| 1.2.2 ANALISI PER SOTTOGRUPPI DI X SU Y: PROCESSO VS. MICROSTRUTTURA.....   | 17 |
| 2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA .....                                    | 19 |
| 3 CONCLUSIONI .....   | 25 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....   | 25 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....   | 25 |

## Sommario

L'obiettivo principale della presente attività di ricerca è quello di mettere a punto una metodica di sviluppo di separatori per batterie litio-ione a base di miscele di poliacrilonitrile e poli caprolattone prodotti per electrospinning, cercando di usare il primo primariamente per stabilizzare la microstruttura del secondo. È stato osservato che, oltre alla composizione della miscela) il controllo dell'umidità relativa è risultato essere il parametro di processo fondamentale che influenza le proprietà finali delle membrane. Al di là del sistema binario oggetto della sperimentazione, lo studio apre la strada ad altre applicazioni che prevedono l'utilizzo di sistemi miscelabili ternari o multinari che potrebbero essere processati simultaneamente.

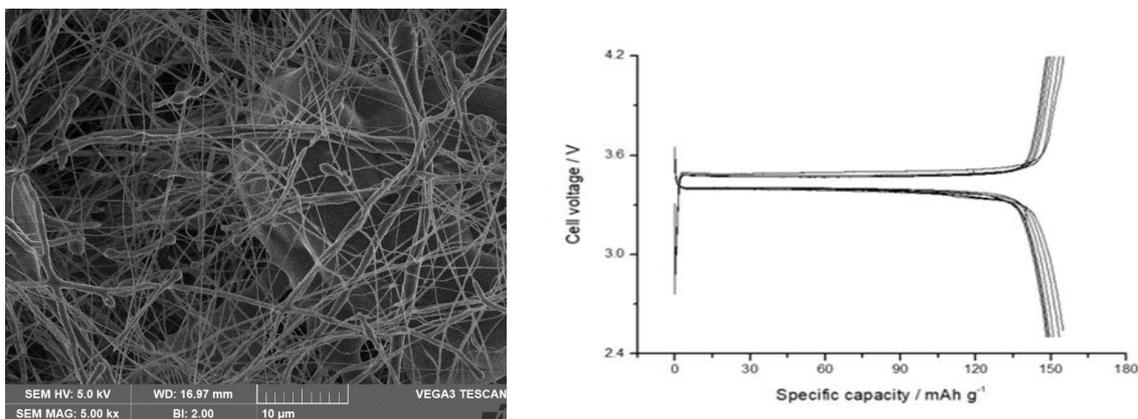
In questo studio l'attività di ricerca si è focalizzata nella produzione e l caratterizzazione microstrutturale di campionature di membrane con struttura tessuto-non-tessuto elettrofilate di formato A6 costituite da miscele polimeriche poliacrilonitrile-policaprolattone, e successiva caratterizzazione tramite microscopia elettronica a scansione. Le membrane sono state realizzate in presenza di due differenti umidità relativa, pari al 30 % e 40 %. È stata effettuata l'analisi statistica per lo studio della correlazione tra processo e proprietà microstrutturali. Infine, sono state testate le prestazioni elettrochimiche delle membrane prodotte assemblando celle a bottone, su scala di laboratorio, ed utilizzando il  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo.

## 1 Introduzione

I polimeri filati con elettrospinning sono sistemi tessuti-non-tessuti (TNT) che rappresentano un prodotto potenzialmente adatto ad essere utilizzato come separatore in batterie litio-ione (LIBs dall'inglese Lithium Ion Batteries), purché sia possibile garantire caratteristiche sufficienti di durabilità in termini di stabilità chimica, termica e meccanica di resistenza alla formazione di dendriti, unitamente ad un basso costo, ad ottime performance elettrochimiche (conducibilità ionica, ciclaggio, etc.) e minor impatto ambientale. L'utilizzo dell'elettrospinning nelle batterie è stato discusso ampiamente nella letteratura e da molti anni (e.g. [1]). Del resto, la struttura sub-micrometrica dei materiali TNT elettrofilati può essere in realtà molto simile a sistemi a fibra di vetro o al Celgard™ comunemente usati come separatori di riferimento.

In quest'ottica la Nanofaber e l'ENEA avevano avviato delle indagini per studiare in-house alcuni aspetti dei materiali elettrofilati ottenuti dal policaprolattone (PCL) nel 2018 [2]. Infatti, nonostante il fatto che le membrane a base di PCL siano risultate non propriamente adatte come separatori dato il basso punto di fusione del PCL, queste membrane hanno dimostrato proprietà microstrutturali interessanti, come:

- una struttura altamente porosa (> 80%) percolante a pori aperti ma delimitata da un impilamento molto compatto di microfibre,
- un'ottima resistenza meccanica a temperatura ambiente.



**Figura 1: (sinistra) Immagine SEM di separatore in PCL e (destra) profilo di carico-scarico a C/10 condotte in ENEA (adattato da [2])**

Gli esperimenti condotti avevano infatti rivelato un ottimo comportamento elettrochimico di queste membrane in PCL, a meno di una insufficiente durata d'esercizio ascrivibile alla scarsa resistenza termochimica. Alla luce di quelle esperienze preliminari, il presente rapporto tecnico è stato implementato per verificare la possibilità di ottenere una microstruttura come quella ottenuta con il solo PCL (di cui al [2]) che si era rivelata funzionale e performante come separatore in LIB, sostituendo il polimero di partenza in tutto o in parte con un altro polimero di sicura applicabilità in ambito LIB, come il poliacrilonitrile (PAN). Come follow-up alla precedente campagna sperimentale effettuata sulla stessa classe di materiali (Report RdS\_PTR2020\_156), l'attenzione in questo RT è stata posta sull'esplorazione del ruolo dell'umidità relativa di processo sulla microstruttura della membrana che si era dimostrata importante nell'influencare le proprietà delle membrane.

L'obiettivo principale del presente studio è dunque quello di tracciare una metodica di sviluppo di separatori per LIB prodotti per elettrospinning ed utilizzando miscele di PAN-PCL, in cui il PAN è usato primariamente per stabilizzare la microstruttura del PCL e valutando l'effetto dell'umidità relativa sulle proprietà dei materiali.

## 1 Descrizione delle attività svolte e risultati

Utilizzando le esperienze maturate in precedenza, sono stati prodotti una serie di membrane con l'obiettivo di ottimizzarle al fine di impiegarle come separatori polimerici prototipali in LIB, valutandone il comportamento effettivo con test in cella in relazione a modifiche controllate delle loro caratteristiche chimiche, fisiche e microstrutturali. La finalità del presente lavoro è anche quella di sviluppare, attraverso metodi statistici, una correlazione tra microstruttura e performance delle membrane in modo da individuare tra tutte le possibili composizioni/condizioni di preparazione quella dalla quale si possa ottenere il miglior separatore possibile.

**I risultati più significativi della caratterizzazione microstrutturale, effettuati su una serie di membrane che si sono dimostrate promettenti come separatori per LIBs, sono riassunti nella**

Tabella 1.

**Tabella 1: Matrice sperimentale e risultati più significativi. Per campionature selezionate si riportano gli output principali (Ys), i.e. le variabili microstrutturali Y1, Y2, Y3. Sono tabulate le variabili di processo (X1 e X2=UR%) ed i parametri ambientali (T) di interesse per l'analisi statistica in Sezione 1.2.**

| Run | Sample             | X1:<br>PAN<br>wt% | UR<br>(%) | T (C°) | Y1: mean<br>fiber diam<br>( $\mu\text{m}$ ) | Y2: std dev<br>fiber diam<br>( $\mu\text{m}$ ) | Y3:<br>thickness<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-----|--------------------|-------------------|-----------|--------|---|--|---------------------------------------|
| 1   | PAN/PCL<br>50/50_H | 50%               | 40%       | 22,0   | 0,63  | 0,16   | 570                                   |
| 2   | PAN/PCL<br>70/30_H | 70%               | 40%       | 22,3   | 0,66  | 0,21   | 520                                   |
| 3   | PAN/PCL<br>90/10_H | 90%               | 40%       | 23,0   | 0,75  | 0,19   | 210                                   |
| 4   | PAN/PCL 50/50_L    | 50%               | 30%       | 26,4   | 0,46  | 0,13   | 88,65                                 |
| 5   | PAN/PCL 70/30_L    | 70%               | 30%       | 26,4   | 0,57  | 0,27   | 86,76                                 |
| 6   | PAN/PCL 90/10_L    | 90%               | 30%       | 26,2   | 0,67  | 0,11   | 84,48                                 |

L'analisi statistica dei dati contenuti nella matrice di risultati sperimentali in

Tabella 1 è presentata nella Sezione 1.2, evidenziando correlazioni significative tra le variabili di processo Xs, i parametri ambientali vs. outputs Ys microstrutturali (Y1-Y3).

### 1.1 Campioni prodotti e risultati sperimentali

#### 1.1.1 Macchinario

Le membrane sono state fabbricate con una stazione di elettrofilatura Fluidnatek LE100 (Bioinicia SI, Spagna) mostrata in Figura 2. La stazione è dotata di un collettore piano orizzontale (piano xy) fisso da 40 x 40 cm, posto sotto un singolo emettitore mobile, pilotabile su entrambi gli assi x ed in y, con range e velocità variabili indipendenti per ciascun asse, in modo da ricoprire l'area di interesse (A6 in questo caso specifico). La distanza tra collettore ed emettitore (z) è regolabile manualmente ad inizio lavorazione. L'emettitore e il collettore sono collegati ciascuno ad un proprio generatore di alta tensione in grado di fornire una differenza di tensione massima di 60kV, ottenibile polarizzando fino a +30kV l'emettitore e a -30kV il collettore. La soluzione di polimero è spinta verso l'emettitore da un circuito a pressione capace di spingere la miscela con un flusso determinato e prefissabile. Sotto l'azione del campo elettrico e della pressione di alimentazione, il polimero sito nell'emettitore si polarizza e viene estruso verso il collettore, formando un getto di fibre di dimensione comprese tra i 50 nm e 10  $\mu\text{m}$  (in base ai parametri di processo ed alla concentrazione della soluzione polimerica) che formano una doccia caratteristica chiamata cono di Taylor (Figura 2). Se il processo è stabile e ben calibrato, il solvente contenuto nella soluzione polimerica evapora velocemente durante il

tempo di volo, lasciando depositare solo fibre polimeriche asciutte. Chiaramente l'evaporazione del solvente dipende dalla temperatura e dall'umidità relativa alla quale è condotto il processo, che rappresentano parametri ambientali in grado di condizionare le proprietà del separatore ottenuto. È noto che in base alle proprietà della soluzione ed alla combinazione dei valori scelti per i parametri di processo, si possono ottenere fibre polimeriche (elettrofilatura) oppure particelle polimeriche (electrospraying), come mostrato in Figura 3. Nel caso di interesse, la fabbricazione dei separatori è stata svolta in regime di elettrofilatura. Ai fini di questo studio i parametri di processo e le variabili ambientali che sono stati controllati o almeno monitorati sono i seguenti:

- 1) composizione della soluzione iniziale (tipo e percentuale di soluto);
- 2) flow rate;
- 3) distanza di lavoro;
- 4) tempo di deposizione;
- 5) potenziale all'iniettore;
- 6) potenziale al collettore;
- 7) range X e range Y che definiscono l'area spazzata dal getto;
- 8) velocità di spostamento lungo X e lungo Y del getto;
- 9) tipo di ago;
- 10) temperatura di processo (T);
- 11) umidità relativa (UR).

Il tracciamento di questi parametri è importante per l'analisi statistica (sviluppata nella sezione 1.2) poiché tra i parametri di processo e la struttura del prodotto esistono forti interazioni che di solito possono essere investigate utilizzando tecniche combinatorie del tipo progettazione dell'esperimento (DOE dall'inglese design of experiments) condotte tramite l'analisi fattoriale [3] o con tecniche di regressione standard (e.g. ANOVA).

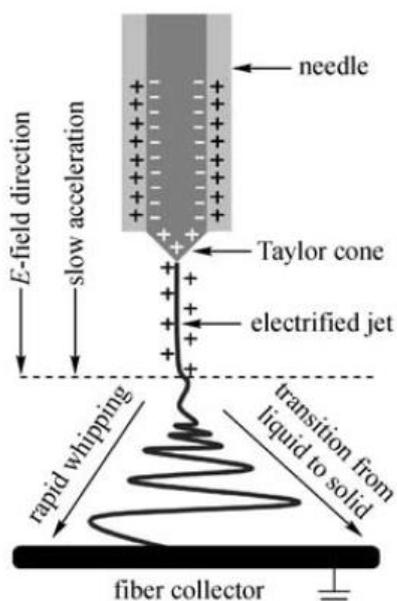
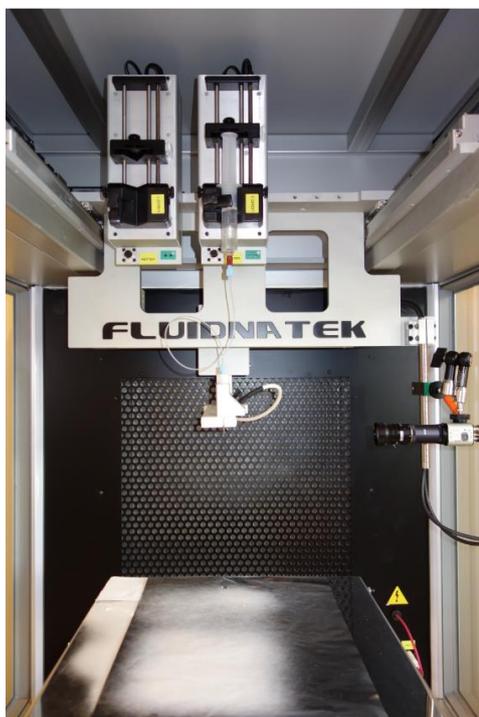


Figura 2. (sinistra) Stazione di elettrofilatura Fluidnatek LE100 di Nanofaber e (destra) schema di funzionamento del processo di elettrofilatura.



Figura 3. Immagini del cono di Taylor del processo in regime di electrospinning ed electro-spraying.

### 1.1.2 Protocollo di fabbricazione delle membrane

In relazione all'obiettivo richiamato nell'introduzione, il protocollo di fabbricazione è stato mutuato dallo studio effettuato nel 2020, a sua volta derivato da quello sviluppato dalla Nanofaber per il primo studio esplorativo [2] e che era basato su una soluzione di PCL al 12% in peso in una solvente costituito da cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ) e dimetilformamide (DMF) in rapporto 65:35. Questa formulazione fu abbandonata già nel 2020 per focalizzare lo sforzo su un sistema polimerico binario PAN-PCL. Poiché il PAN non è solubile nella soluzione  $\text{CHCl}_3$ /DMF 65:35 si è reso necessario cambiare strategia e formulare un protocollo del tutto nuovo che consentisse di avere un solvente adatto a solubilizzare entrambi i polimeri. Sono stati effettuati molteplici tentativi con diversi solventi organici e loro misture (e.g. cloroformio, diclorometano, metanolo, etc.) stabilendo che il DMF puro fosse la scelta più semplice e conveniente. Questa conclusione dello studio 2020 è stata il punto di partenza del presente studio che ne ha raccolto l'indicazione. Tale soluzione garantisce che il solvente di interesse rispetti simultaneamente alcune condizioni:

- sufficiente solubilità per sciogliere una quantità in peso desiderata di ciascun polimero;
- processabilità (legata a viscosità e parametri elettrici) tale da essere utilizzata per il processo di electrospinning;
- possibilità di depositare sia una soluzione madre di PCL, sia una soluzione di madre di PAN, entrambe ad una determinata percentuale in peso.

**Dunque, entrambi il PCL ed il PAN hanno dimostrato una ottima solubilità in DMF in un range di concentrazioni atte a renderli singolarmente elettrofilabili con lo stesso set di parametri di processo. A questo punto è stato possibile elettrofilare anche soluzioni composte PCL-PAN, ottenute miscelando arbitrariamente in un ampio range le soluzioni madri di PCL e PAN. In particolare, le soluzioni elettrofilabili da cui sono state ottenute le campionature di**

Tabella 1 sono le seguenti:

- soluzione madre PCL. Granuli CAPA 6800 (Perstorp) disciolti in DMF al 12% in peso;
- soluzione madre PAN. PAN in polvere (Sigma-Aldrich) disciolto in DMF al 12% in peso;
- soluzioni miste PAN-PCL. Miscela i-esima composta da un  $X_i$  per cento di soluzione madre PAN e un "1- $X_i$ " per cento di soluzione madre PCL, con  $X_i = \{50\%, 70\%, 90\%\}$ .

Si richiama l'attenzione sulla decisione di esaminare precisi rapporti di miscelazione tra PAN e PCL dettata

dall'intenzione di esplorare un range di miscelazione ampio (dallo 0% al 50% di PCL), ponendo l'enfasi sul PAN piuttosto che sul PCL per favorire la fabbricazione di separatori che mantenessero in primis la stabilità elettrochimica del PAN e acquisissero una microstruttura funzionale simile a quella del PCL, all'aumentare della concentrazione di quest'ultimo.

### 1.1.3 Caratterizzazione microstrutturale delle membrane pre-esercizio

La principale caratterizzazione microstrutturale per i materiali elettrofilati è rappresentata dal microscopio elettronico a scansione (SEM, dall'inglese Scanning Electron Microscopy), in quanto è l'unica metodica in grado di permettere facilmente l'osservazione delle fibre micrometriche e sub micrometriche e la misurazione dello spessore del separatore. A questo fine le tecniche di microscopia ottica, per esempio, non risultano idonee in quanto non sono in grado di evidenziare strutture con dimensioni inferiori ai 200 nm. Le osservazioni sono state realizzate da personale Nanofaber su un microscopio elettronico a scansione dotato di un con sorgente ad emissione di campo (FEG-SEM dall'inglese Field Emission Gun Scanning Electron Microscope) disponibile presso ENEA in grado di lavorare ad alta risoluzione con basse correnti e bassi voltaggi per osservare i separatori polimerici dielettrici senza il ricorso alla metallizzazione.

Un repertorio esemplificativo delle osservazioni FEG-SEM condotte sui campioni di separatore è riportato nelle Figura 4. Lo spessore ( $Y_3$ ) è stato misurato sulla sezione trasversale di campioni tagliati meccanicamente da ciascuna campionatura. La distribuzione delle fibre è stata stimata per ciascun campione dalle distribuzioni delle frequenze ottenute misurando il diametro di un certo numero fibre (almeno 30) rilevate sulle immagini top-view a più alta risoluzione (i.e. x 5k). Questa è una tipica metodologia [3] utilizzata per campioni fibrosi che deve essere adattata alle dimensioni in gioco per stabilire una finestra di osservazione sufficientemente ampia da contenere un numero sufficiente di fibre e sufficientemente risolta da consentirne la misura dei diametri. Il set di fibre è ottenuto contando i diametri delle fibre che intersecano una o più (famiglie di) linee come mostrato in Figura 4, assicurandosi di contare ogni fibra solo una volta. Ipotizzando che la distribuzione delle fibre sia continua e normale (unimodale e simmetrica), e che la distribuzione delle frequenze sia una stima accettabile delle distribuzioni di riferimento per ciascun campione, il valor medio ( $Y_1$ ) e lo scarto quadratico medio ( $Y_2$ ) rappresentano descrittori sufficientemente validi della distribuzione delle frequenze per ciascun campione. In ogni modo, a prescindere dall'ipotesi di normalità della distribuzione, il parametro  $Y_1$  è in generale un'indicazione al primo ordine della dimensione delle fibre per ogni campione mentre  $Y_2$  è un descrittore della dispersione delle fibre rispetto al valor medio.

Completiamo la galleria di immagini SEM, mostrando le microstrutture dei materiali di riferimento: il Celgard® e i separatori in fibra di vetro, rispettivamente in Figura 5 e 6.

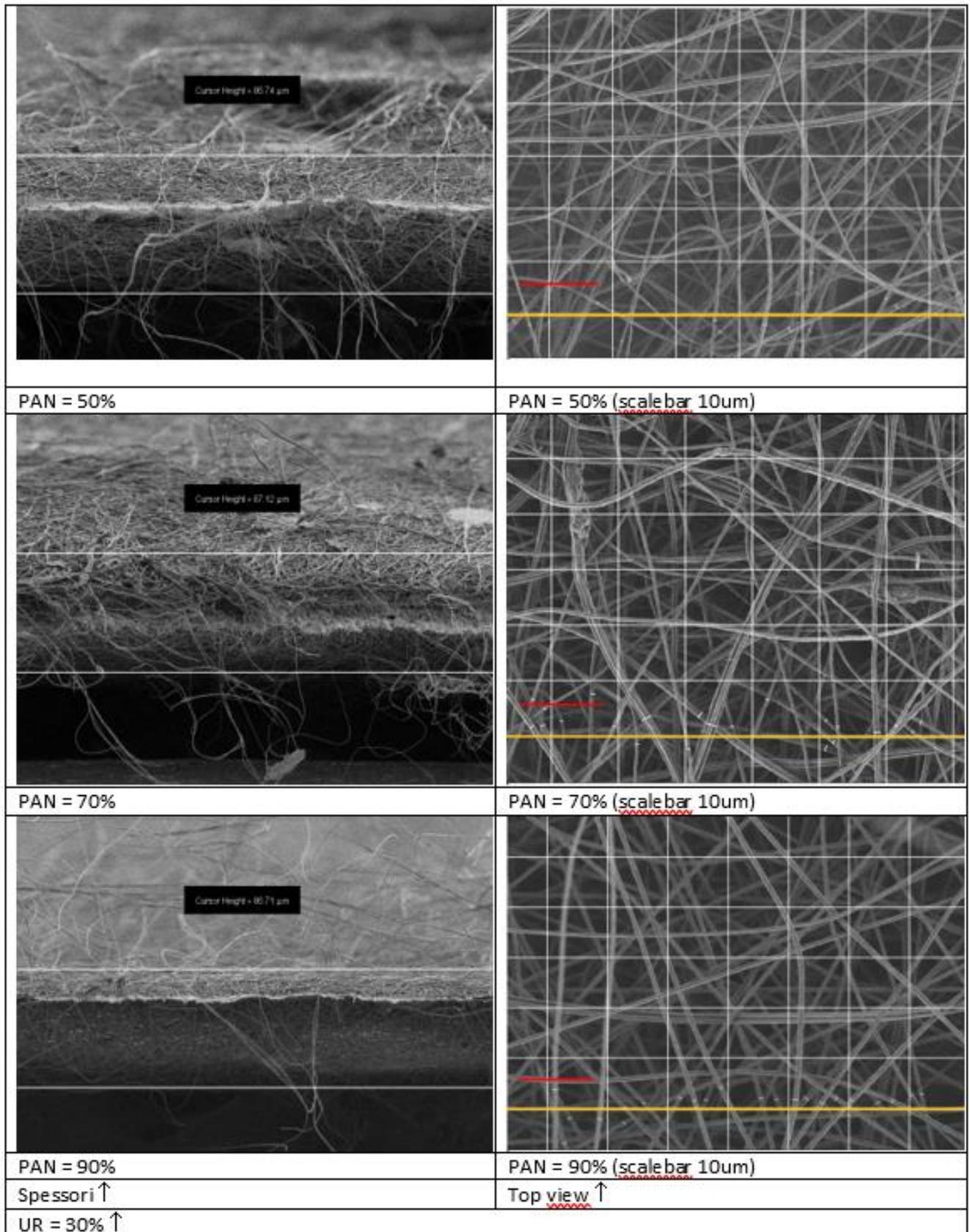


Figura 4. Micrografie SEM per campioni PAN-PCL a diversi rapporti di concentrazione realizzati con una UR pari al 30%.

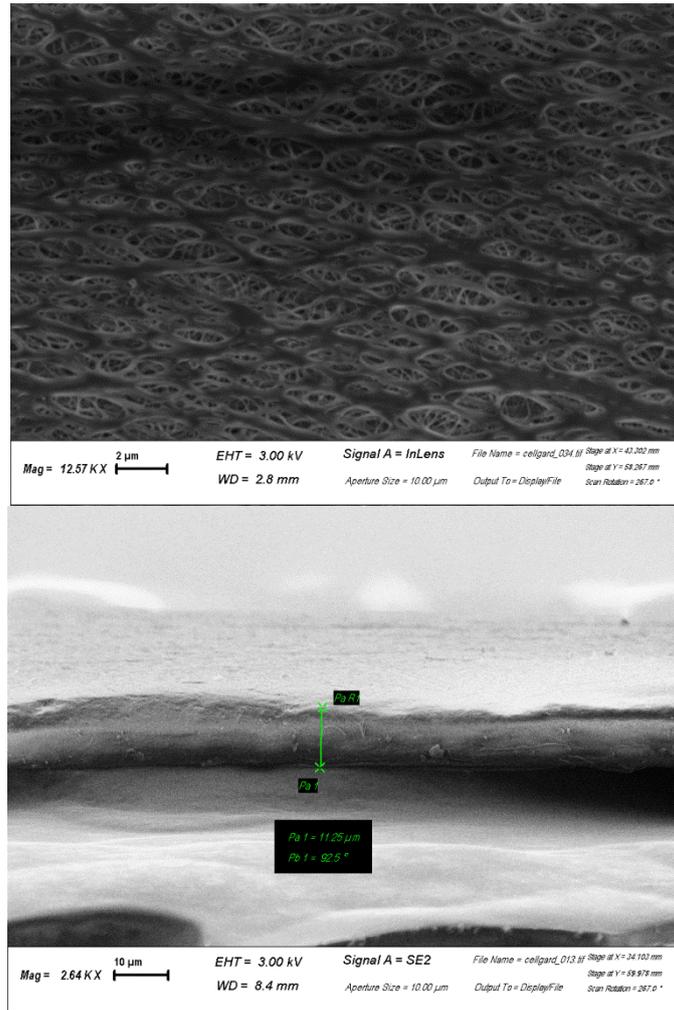


Figura 5. Top view e sezione del Celgard, con spessore di circa 11 μm.

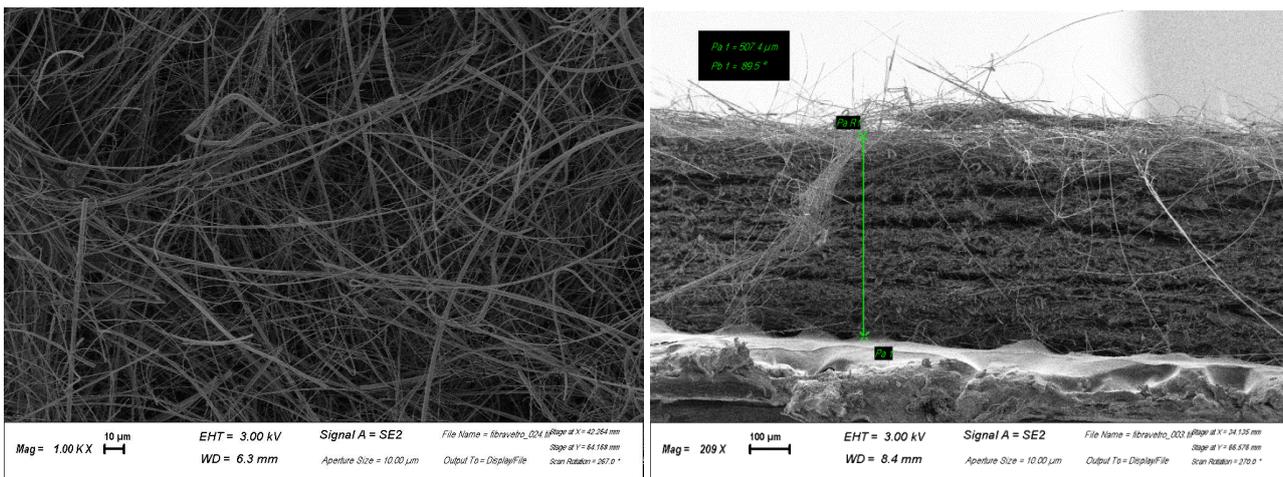


Figura 6. Top view e sezione della fibra di vetro, con spessore di circa 500 μm.

## 1.2 Modelli statistici e correlazioni funzione-struttura-processo

La matrice di dati in

Tabella 1 consente di effettuare un'analisi esplorativa per identificare legami significativi esistenti tra i parametri di processo (incluse le variabili ambientali monitorate) e le varie  $Y_s$  misurate. L'obiettivo di questa sezione è dunque quella di esplorare in modo euristico il legame funzionale processo  $\rightarrow$  microstruttura  $\rightarrow$  funzione, estremamente utile per mappare il processo e formalizzare un framework ingegneristico per lo sviluppo razionale del prodotto. Le variabili in esame sono ricapitolate in tabella 2:

**Tabella 2. Elenco Variabili Statistiche (input X e output Y)**

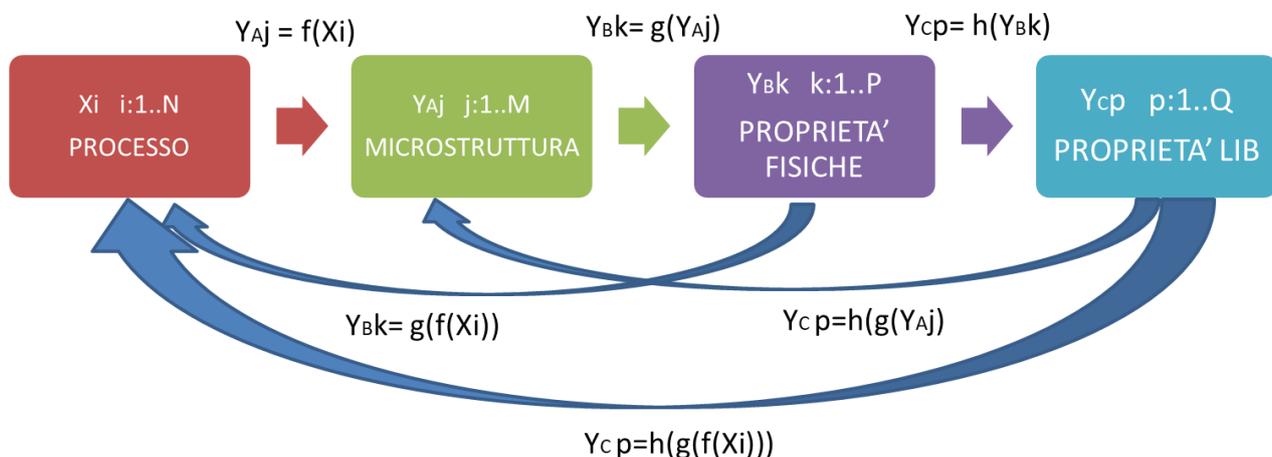
| Variabile | Descrizione          | Valori               | Tipologia                    |
|-----------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| X1        | PAN wt%              | 0, 50, 70, 90, 100 % | Input - Parametro processo   |
| X2        | UR%                  | registrato           | Input - Variabile ambientale |
| (X3)      | T                    | registrato           | Input - Variabile ambientale |
| Y1        | Media Diametro Fibra | misurato             | Output - Microstruttura      |
| Y2        | RMS Diametro Fibra   | misurato             | Output - Microstruttura      |
| Y3        | Spessore             | misurato             | Output - Microstruttura      |
| Y4        | Perdita wt% TGA      | misurato             | Output - Chimico-fisiche     |

**La performance in cella di un separatore dipende dalla combinazione ottimale dalle caratteristiche microstrutturali e chimico-fisiche. Identificare questo legame non è banale ma può essere tentato con un approccio statistico disegnato ad-hoc. Nel caso specifico, si può tentare di risolvere il problema con l'approccio generale mostrato in Figura 7, vale a dire identificando i legami fra le variabili di processo (i.e. X1, X2, UR%, T) e le variabili di output riportate in**

e suddivise in tre gruppi:

- $Y_A$ : proprietà della microstruttura (Y1, Y2, Y3);
- $Y_B$ : proprietà chimico fisiche (Y4, Y5, Y6);
- $Y_C$ : proprietà elettrochimiche (Y7, Y8, Y9, Y10, Y11).

In alternativa, è possibile cercare di stabilire legami direttamente fra i set  $Y_A$ ,  $Y_B$ ,  $Y_C$ . Qualora sia effettivamente possibile stabilire relazioni funzionali valide è possibile concatenare il processo e le proprietà nel modo più conveniente per risolvere problemi inversi (e.g. stimare i parametri di processo per ottenere un separatore per una certa  $Y$  desiderata) e diretti (e.g. stimare quali saranno le proprietà del separatore ottenuto per un dato set di inputs).



**Figura 7: Approccio euristico proposto per la modellistica del legame proprietà  $\rightarrow$  microstruttura  $\rightarrow$  funzione.**

In linea generale, gli M output microstrutturali  $Y_{Aj}$  ( $j: 1..M$ ) dipendono da un set di N parametri ( $X_i, i:1..N$ ) legati al processo secondo una relazione funzionale da determinare (notazione: x e y sono i valore effettivi/osservati dei parametri X e Y) del tipo:

$$y_j = f(x_1, \dots, x_N) \quad (1)$$

Supponendo per esempio che sia  $N = 5$ , per qualunque Y il legame (1) può essere ricercato con un approccio ai minimi quadrati ordinari (OLS, dall'inglese Ordinary Least Squares) atto a definire un modello lineare per  $Y(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5)$

$$y = C_0 + C_i x_i + C_{ij} x_i x_j + C_{ijk} x_i x_j x_k + C_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + C_{12345} x_1 x_2 x_3 x_4 x_5 \quad (i, j, k, l = 1..5) \quad (2)$$

dove in realtà sarà possibile semplificare il modello lasciando solo i parametri statisticamente significati, così da ottenere modelli ridotti. Per le procedure generali della regressione lineare e dell'ANOVA si rimanda ad un qualunque testo specialistico, come per esempio [4,5]. Per stabilire la significatività di un termine nell'equazione si usa normalmente la statistica del "P-value" come definito da R.A. Fisher e definito nelle referenze. Nel contesto della ricerca dei modelli ridotti e nell'eliminazione di parametri, il P-value associato ad un C-coefficient valido è maggiore di un valore soglia  $\alpha$  (significance level) scelto arbitrariamente in base agli obiettivi dello studio statistico (e qui preso uguale  $\alpha = 10\%$ ) [3]. Si evidenzia che l'uso pratico del P-value è esattamente opposto nelle tabelle ANOVA delle regressioni proposte in seguito, in cui la validità di un parametro è tanto maggiore quanto maggiore è il P-value. Questa è una conseguenza di come è impostato il ragionamento di inferenza statistica per cui nell'ANOVA il P-value esprime la probabilità che un parametro rappresenti una certa porzione di variabilità per casualità statistica. In altri termini, per esempio, un P-value molto basso (ad esempio dello 0.01%) associato ad un coefficiente di regressione in un dato modello è interpretato come una forte evidenza che quel parametro sia effettivamente significativo.

La qualità (in termini di fitness) del modello ottenuto può essere valutata in molti modi, tra cui i vari "coefficienti di determinazione", di cui si richiamano brevemente le definizioni. Il "coefficient of determination"  $R^2$  propriamente detto è un indicatore della qualità del modello e rappresenta la variabilità percentuale di una determinata Y che il modello di regressione riesce spiegare. È una statistica routinaria che varia da 0% (perfect unfit) al 100% (perfect fit) e qualunque software di base è in grado di fornirla. In generale  $R^2$  è sufficiente per valutare il modello quando esiste un solo input (regressore) ma ha dei limiti nel caso di un maggior numero di regressori (regressione multipla, come nel nostro caso). Poiché  $R^2$  migliora monotonamente all'aumentare dei parametri  $p$  nel modello, è spesso opportuno considerare un valore "adjusted" detto  $R^2\text{-adj}$  che è sempre inferiore a  $R^2$  ed è definito come

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{p}{n - p - 1} \quad (3)$$

$R^2\text{-adj}$  aggiusta  $R^2$  in base al numero di osservazioni  $n$  e di parametri indipendenti  $p$  del modello di regressione multiplo.  $R^2\text{-adj}$ . Un modello è solitamente considerato soddisfacente quando  $R^2$  e  $R^2\text{-adj}$  hanno valori superiori al 70%.

Altro parametro di interesse è il  $R^2\text{-pred}$  (i.e. predicted sums of squares) che è considerato un indicatore migliore di  $R^2$  e  $R^2\text{-adj}$  per quanto concerne il valore predittivo del modello (inteso come generalizzazione e robustezza del modello). Sorvolando sulle differenze tra  $R^2\text{-pred}$  e  $R^2$ , basti richiamare qui che la statistica  $R^2\text{-pred}$  è computata su tutti i subset di  $(n-1)$  valori osservati rispetto all'insieme complessivo di  $n$  valori, al fine di verificare la robustezza delle stime dei coefficienti.  $R^2\text{-pred}$  è una statistica utile come guardia di modelli troppo complicati (con troppi termini).

Nel caso specifico, avendo una matrice di dati incompleta e comunque limitata a sei osservazioni è necessario orientare l'analisi verso modelli lineari semplici: per questo nel seguito verranno utilizzati modelli al primo ordine, con poche variabili principali (main effects,  $X_i$ ) e nessuna o poche interazioni ( $X_i * X_j$ ). L'analisi statistica è stata condotta utilizzando la suite MINITAB®. I risultati salienti sono riportati e discussi nelle seguenti sottosezioni.

### 1.2.1 Correlazione X su Y: processo vs. microstruttura

I migliori modelli di regressione per Y1-Y2-Y3 vs. X1 e X'' (UR) sono riportati in Tabella 2 considerando modelli completi sulle variabili X1 e X2 ma senza iterazione.

**Tabella 3. Modelli di regressione Y vs. X.**

|    | Modello ridotto  | R2-adj | R2-pred | Osservazioni   |
|----|--|--------|---------|--|
| Y1 | Y1: mean fiber diam (mm) = -0,062 + 0,004125 X1: PAN wt% + 0,01133 UR (%)  | 91.4%  | 72%     | Modello soddisfacente ma che richiede un'analisi di affinamento per sottogruppi successiva |
| Y2 | Y2: std dev fiber diam (mm) = 0,111 + 0,00012 X1: PAN wt% + 0,00167 UR (%) | 0%     | 0%      | Modello inadeguato   |
| Y3 | Y3 thickness (um) = -635 - 4,55 X1: PAN wt% + 34,67 UR (%)                 | 72%    | 13%     | Modello che richiede un'analisi per sottogruppi  |

Le analisi di regressione sono presenti nei 3 box successivi:

| <b>Regression Analysis: Y1: mean fiber diam (mm) versus X1: PAN wt%; UR (%)</b> |           |          |           |            |         |  |
|---|-----------|----------|-----------|------------|---------|--|
| Analysis of Variance  |           |          |           |            |         |  |
| Source  | DF        | Adj SS   | Adj MS    | F-Value    | P-Value |  |
| Regression  | 2         | 0,046492 | 0,023246  | 26,40      | 0,012   |  |
| X1 : PAN wt%  | 1         | 0,027225 | 0,027225  | 30,92      | 0,011   |  |
| UR (%)  | 1         | 0,019267 | 0,019267  | 21,88      | 0,018   |  |
| Error   | 3         | 0,002642 | 0,000881  |            |         |  |
| Total   | 5         | 0,049133 |           |            |         |  |
| Model Summary   |           |          |           |            |         |  |
|   | S         | R-sq     | R-sq(adj) | R-sq(pred) |         |  |
|   | 0,0296742 | 94,62%   | 91,04%    | 71,97%     |         |  |
| Coefficients  |           |          |           |            |         |  |
| Term  | Coef      | SE Coef  | T-Value   | P-Value    | VIF     |  |
| Constant  | -0,062    | 0,100    | -0,62     | 0,579      |         |  |
| X1 : PAN wt%  | 0,004125  | 0,000742 | 5,56      | 0,011      | 1,00    |  |
| UR (%)  | 0,01133   | 0,00242  | 4,68      | 0,018      | 1,00    |  |
| Regression Equation   |           |          |           |            |         |  |
| Y1: mean fiber diam (mm) = -0,062 + 0,004125 X1 : PAN wt% + 0,01133 UR (%)      |           |          |           |            |         |  |

**Regression Analysis: Y2: std dev fiber diam (mm) versus X1: PAN wt%; UR (%)**

Analysis of Variance

| Source       | DF | Adj SS   | Adj MS   | F-Value | P-Value |
|--------------|----|----------|----------|---------|---------|
| Regression   | 2  | 0,000442 | 0,000221 | 0,04    | 0,961   |
| X1 : PAN wt% | 1  | 0,000025 | 0,000025 | 0,00    | 0,950   |
| UR (%)       | 1  | 0,000417 | 0,000417 | 0,08    | 0,801   |
| Error        | 3  | 0,016442 | 0,005481 |         |         |
| Total        | 5  | 0,016883 |          |         |         |

Model Summary

| S         | R-sq  | R-sq(adj) | R-sq(pred) |
|-----------|-------|-----------|------------|
| 0,0740308 | 2,62% | 0,00%     | 0,00%      |

Coefficients

| Term         | Coef    | SE Coef | T-Value | P-Value | VIF  |
|--------------|---------|---------|---------|---------|------|
| Constant     | 0,111   | 0,250   | 0,45    | 0,686   |      |
| X1 : PAN wt% | 0,00012 | 0,00185 | 0,07    | 0,950   | 1,00 |
| UR (%)       | 0,00167 | 0,00604 | 0,28    | 0,801   | 1,00 |

Regression Equation

Y2: std dev fiber diam (mm) = 0,111 + 0,00012 X1 : PAN wt% + 0,00167 UR (%)

**Regression Analysis: Y3 thickness (um) versus X1: PAN wt%; UR (%)**

Analysis of Variance

| Source       | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | P-Value |
|--------------|----|--------|--------|---------|---------|
| Regression   | 2  | 213460 | 106730 | 7,46    | 0,068   |
| X1 : PAN wt% | 1  | 33155  | 33155  | 2,32    | 0,225   |
| UR (%)       | 1  | 180305 | 180305 | 12,60   | 0,038   |
| Error        | 3  | 42920  | 14307  |         |         |
| Total        | 5  | 256380 |        |         |         |

Model Summary

| S       | R-sq   | R-sq(adj) | R-sq(pred) |
|---------|--------|-----------|------------|
| 119,611 | 83,26% | 72,10%    | 13,86%     |

Coefficients

| Term         | Coef  | SE Coef | T-Value | P-Value | VIF  |
|--------------|-------|---------|---------|---------|------|
| Constant     | -635  | 404     | -1,57   | 0,214   |      |
| X1 : PAN wt% | -4,55 | 2,99    | -1,52   | 0,225   | 1,00 |
| UR (%)       | 34,67 | 9,77    | 3,55    | 0,038   | 1,00 |

Regression Equation

Y3 thickness (um) = -635 - 4,55 X1 : PAN wt% + 34,67 UR (%)

Osservando i valori dei coefficienti di determinazione  $R^2$  si evince che per la valutazione del diametro medio della fibra (Y1) e dello spessore (Y3) la modellazione ha dato risultati soddisfacenti o almeno migliorabili (nel caso di Y3) mentre per la deviazione standard del diametro della fibra (Y2) il modello utilizzato non è adeguato. Ulteriori informazioni sono contenute dall'analisi "best-subsets" nei seguenti 3 box, da cui si evince appunto che i modelli completi sono comunque i migliori nella situazione attuale, spiegando con le informazioni e il datasets a disposizione il massimo della variabilità possibile.

### Best Subsets Regression: Y1: mean fiber d versus X1: PAN wt%; UR (%)

Response is Y1: mean fiber diam (mm)

X1:

P  
A U  
N R

w ( t % )

| Vars | R-Sq | R-Sq (adj) | PRESS | R-Sq (pred) | Mallows Cp | S        | X   |
|------|------|------------|-------|-------------|------------|----------|-----|
| 1    | 55,4 | 44,3       | 0,1   | 0,0         | 22,9       | 0,074007 | X   |
| 1    | 39,2 | 24,0       | 0,1   | 0,0         | 31,9       | 0,086410 | X   |
| 2    | 94,6 | 91,0       | 0,0   | 72,0        | 3,0        | 0,029674 | X X |

### Best Subsets Regression: Y2: std dev fiber versus X1: PAN wt%; UR (%)

Response is Y2: std dev fiber diam (mm)

X1:

P  
A U  
N R

w ( t % )

| Vars | R-Sq | R-Sq (adj) | PRESS | R-Sq (pred) | Mallows Cp | S        | X   |
|------|------|------------|-------|-------------|------------|----------|-----|
| 1    | 2,5  | 0,0        | 0,0   | 0,0         | 1,0        | 0,064161 | X   |
| 1    | 0,1  | 0,0        | 0,0   | 0,0         | 1,1        | 0,064920 | X   |
| 2    | 2,6  | 0,0        | 0,1   | 0,0         | 3,0        | 0,074031 | X X |

### Best Subsets Regression: Y3 thickness (um) versus X1: PAN wt%; UR (%)

Response is Y3 thickness (um)

X1:

P  
A U  
N R

w ( t % )

| Vars | R-Sq | R-Sq (adj) | PRESS    | R-Sq (pred) | Mallows Cp | S      | X   |
|------|------|------------|----------|-------------|------------|--------|-----|
| 1    | 70,3 | 62,9       | 171169,6 | 33,2        | 3,3        | 137,91 | X   |
| 1    | 12,9 | 0,0        | 509705,5 | 0,0         | 13,6       | 236,23 | X   |
| 2    | 83,3 | 72,1       | 220857,7 | 13,9        | 3,0        | 119,61 | X X |

È palese che, per come è stato impostato l’approccio sperimentale, l’analisi di cui sopra debba ritenersi al primo ordine e che una successiva analisi per sottogruppi possa essere utile al fine di abbandonare modelli completi e sviluppare modellazione per sottogruppi di UR.

A titolo esplicativo, le figure 8 e 9 mostrano la regressione semplice di Y1 vs. X1 e l’analisi dei residui. Sebbene in quest’approccio la variabilità sia confusa (confounded) con l’errore statistico ed i coefficienti di determinazione siano bassi, è chiaro che i dati sono suddivisi in due gruppi. La rappresentazione per grafici a bolle in Figura 10 rende questo aspetto estremamente chiaro. I grafici a bolle sono un mezzo di rappresentazione molto efficace poiché rendono simultaneamente due outputs in un unico grafico. Y1 sono i centri delle bolle mentre Y3 sono i diametri vs. X1 (PAN%), raggruppati per X2 (UR%). Dunque, un’analisi per sottogruppi preliminare è offerta nella prossima sezione.

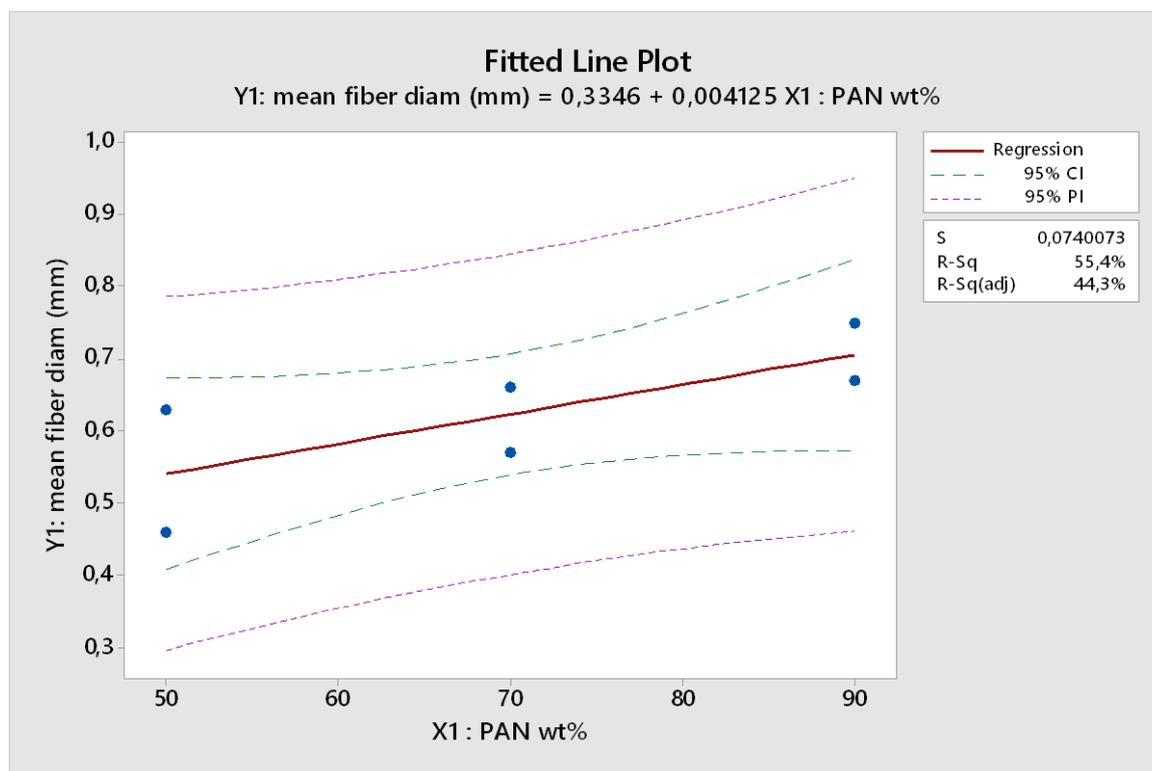


Figura 8. Regressione di Y1 vs X1 per tutti i dati in Tabella 1. Nel box sono riportati gli intervalli di confidenza e predizione.

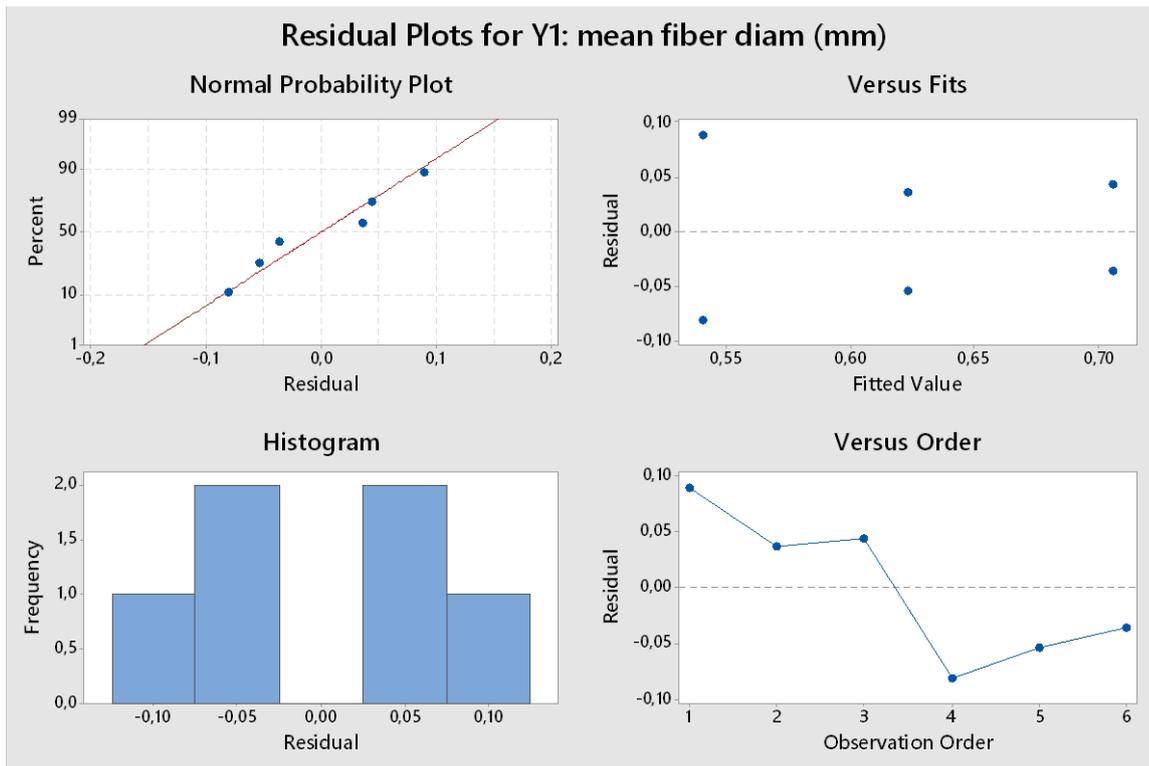


Figura 9. Analisi dei residui dell'analisi in Figura 1, evidenziando un comportamento apparentemente normale ma affetto da presenza di due gruppi (associati alle due RU% considerate).

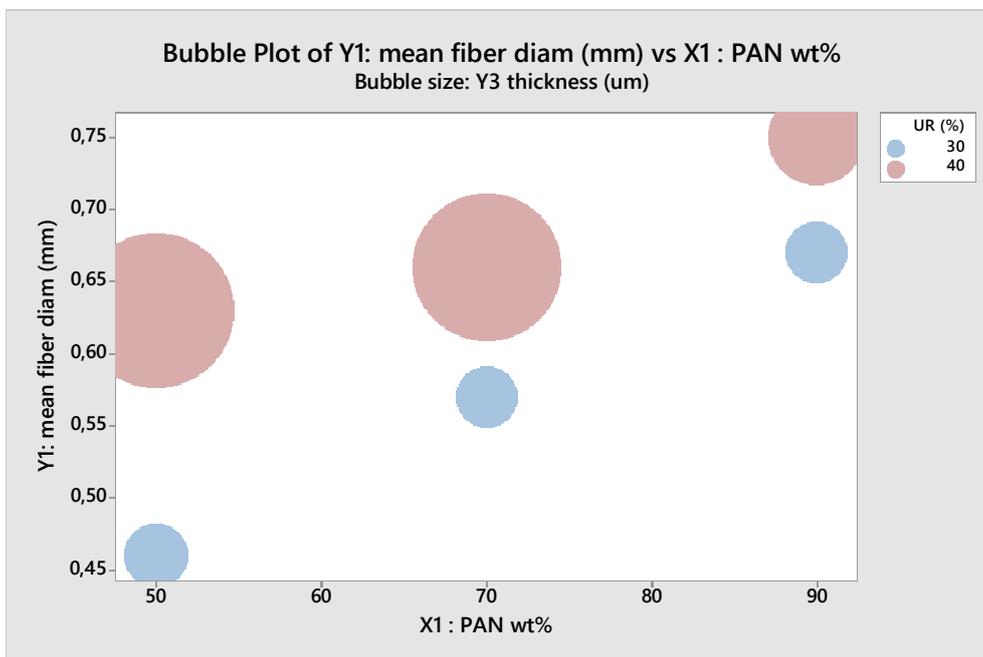


Figura 10. Grafico a bolle di Y1 vs X1 con rappresentazione per sottogruppi UR (il diametro della bolla è lo spessore Y3).

### 1.2.2 Analisi per sottogruppi di X su Y: processo vs. microstruttura

Un'analisi di regressione per Y1-3 è stata effettuata con i risultati riportati nelle Figure 11, 12 e 13. I coefficienti di terminazione per Y1 sono tutti >94%, esibendo un eccellente accordo con i dati sperimentali e permettendo alla rappresentazione di essere usata per la modellazione ingegneristica. Lo stesso dicasi per Y3, in cui si possono identificare delle tendenze per cui lo spessore decresce con la percentuale di PAN e

dell'umidità relativa. Per quanto concerne Y2, l'analisi per sottogruppi rivela che l'approccio non è soddisfacente per via di marcati effetti di curvatura. In conclusione, in questo caso oltre alla possibilità di lavorare con modelli di regressione in cui l'umidità relativa figura come regressore (nella precedente sezione), è pure possibile esplorare la via alternativa della modellazione per sottogruppi. Quest'ultima si basa sulla disaggregazione del set sperimentale, consentendo anche di avere una indicazione favorevole sulla riproducibilità dei materiali e del processo.

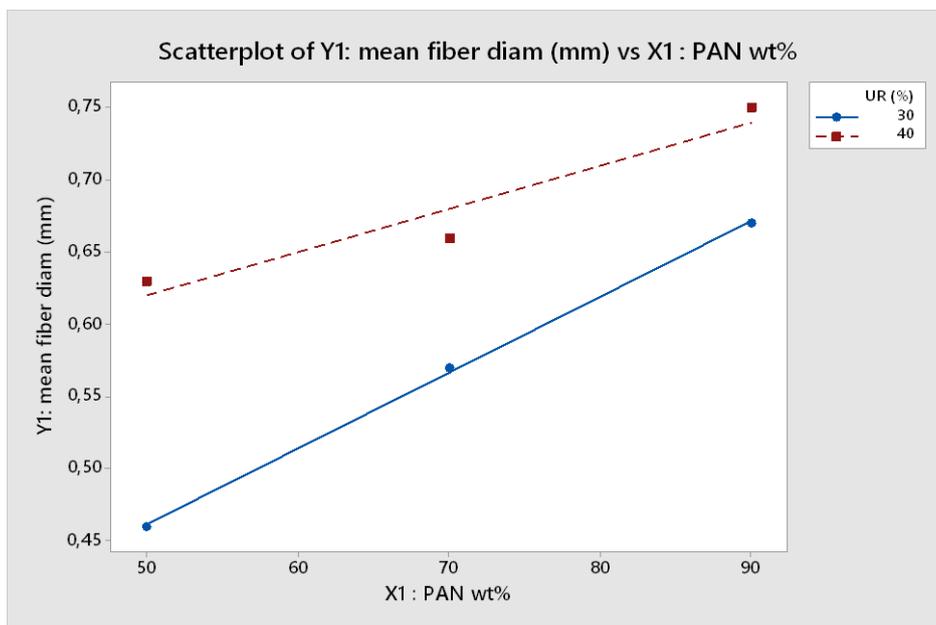


Figura 11. Regression analysis di Y1 per subsets.

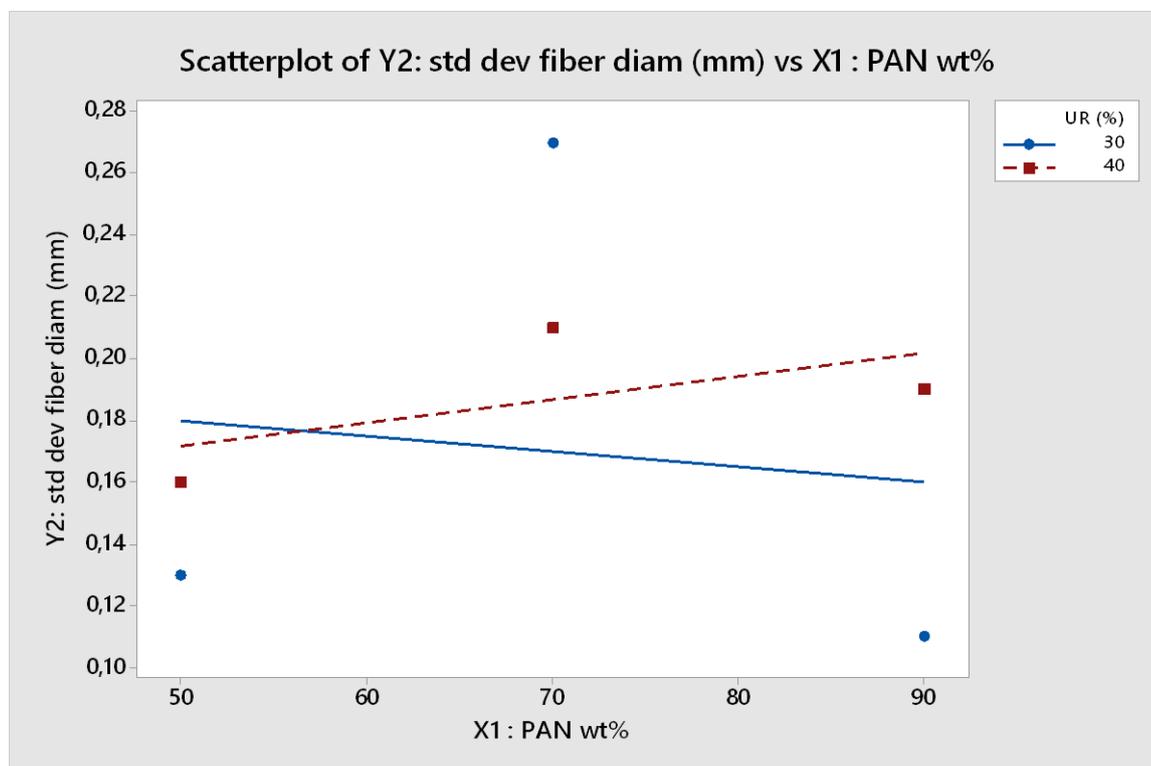


Figura 12. Regression analysis di Y2 per subsets.

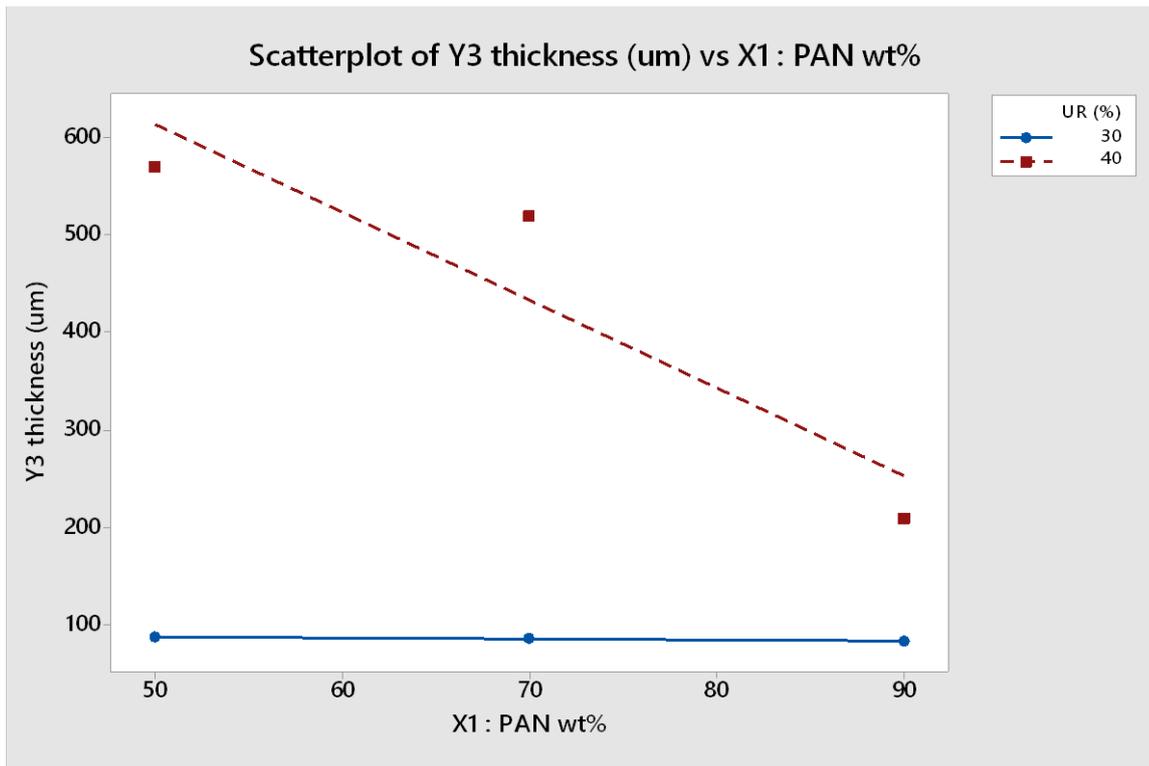


Figura 13. Regression analysis di Y3 per subsets.

## 2 Caratterizzazione elettrochimica

Per approfondire il funzionamento elettrochimico dell'interfaccia separatore/elettrolita sono stati eseguiti test di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS dall'inglese Electrochemical Impedance Spectroscopy). La spettroscopia di impedenza AC è stata eseguita con un analizzatore della risposta in frequenza della Solartron modello 1260 (FRA dall'inglese Frequency Response Analyzer) accoppiato con un'interfaccia elettrochimica Solartron modello 1287 operando su una gamma di frequenza da 1 MHz a 0,1 Hz. Le membrane elettrofilate di PAN/PCL preparati a differente umidità relativa del 40 % e 30 % sono state imbevute di elettrolita liquido LP30 (etilene carbonato/dietil carbonato 1: 1 in cui è sciolto il LiPF<sub>6</sub> 1M).

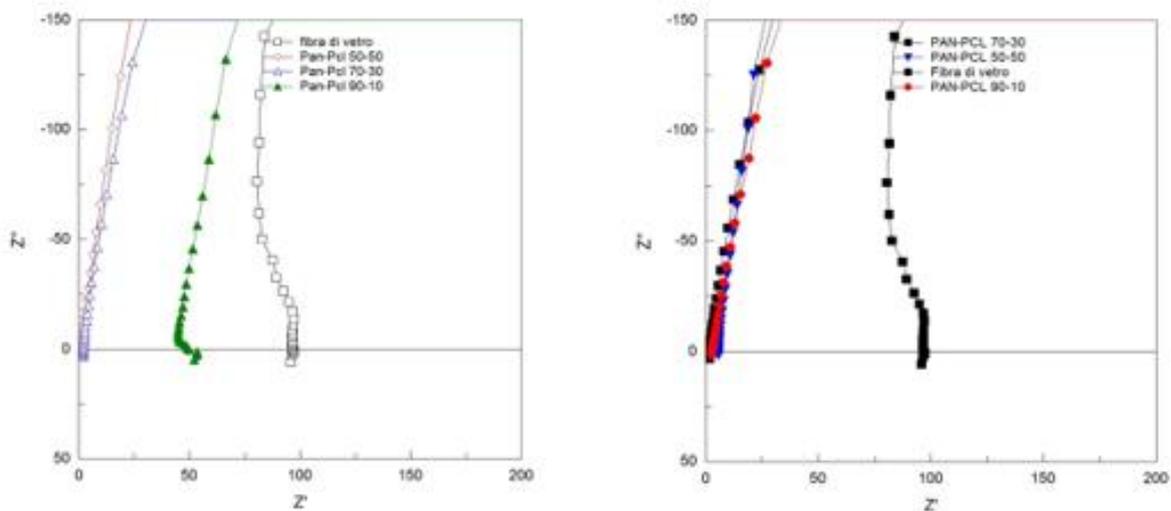
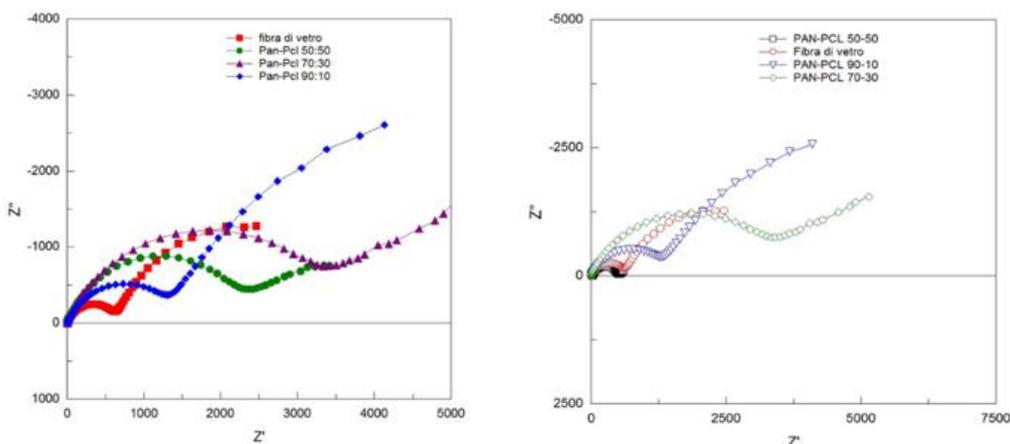


Figura 14. Spettri di spettroscopia di impedenza elettrochimica di celle simmetriche SS /separatore 30% UR/SS (sinistra) e di celle simmetriche SS /separatore 40 % UR/ SS (destra) con membrana in nano fibra di PAN-PCL come separatori ed elettrolita LP30.

Per misurare la conduttività dell'elettrolita, il separatore è stato inserito tra due dischi di acciaio inossidabile (SS). Gli spettri sono riportati in figura 14. La resistenza offerta dai separatori al passaggio di corrente è compresa nel range tra 0.7 e 52 Ohm per cui la conduttività specifica dei separatori imbevuti varia nell'intervallo compreso tra  $2,1 \cdot 10^{-4}$  e  $9,5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ .

Nella Figura 15 sono invece riportati gli spettri di impedenza elettrochimica registrati per celle simmetriche Li/separatore/ Li in cui il separatore è stato preparato a diversi valori di umidità relativa. Le membrane erano in nano fibra di PAN imbevute con l'elettrolita LP30. Gli spettri di impedenza sono caratterizzati da due semicerchi. Il semicerchio alle frequenze più alte si riferisce alla resistenza di diffusione degli ioni di litio all'interno del SEI ( $R_{SEI}$ ) mentre il semicerchio a bassa frequenza è attribuito alla resistenza al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ). Inoltre, l'intercetta con l'asse delle ascisse del primo semicerchio ci fornisce il valore della resistenza dell'elettrolita.



**Figura 15. Spettri di spettroscopia di impedenza elettrochimica di celle simmetriche Li / separatore 30% UR / Li (sinistra) e Li° / separatore 40% UR/ Li° (destra) con membrana in nano fibra di PAN ed elettrolita LP30.**

Gli spettri di impedenza appaiono come semicerchi schiacciati e parzialmente simmetrici se confrontati con quello relativo al separatore a base di fibra di vetro. Dal grafico emerge che tutti i separatori hanno una bassa resistenza ionica, dell'ordine di pochi Ohm, mostrando una discreta resistenza al trasferimento di carica, che varia in un range compreso tra 1208-3500 Ohm. Non si osservano sostanziali differenze tra i campioni preparati al 30 o al 40 % di umidità relativa. I risultati dei parametri di fitting del circuito equivalente sono riassunti nella Tabella 4.

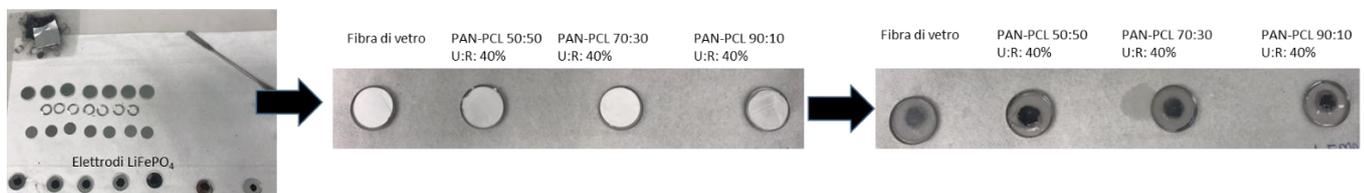
**Tabella 4. Sono riportati i valori di spessore e resistenza e conducibilità ottenuti mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica, per ciascuno dei campioni analizzati.**

| Campioni                | Spessore ( $\mu\text{m}$ ) | Resistenza elettrolita (Ohm) | Conducibilità specifica ( $\text{S cm}^{-1}$ ) | Resistenza al trasferimento di carica (Ohm) |
|-------------------------|----------------------------|------------------------------|--|---|
| PAN-PCL (90:10)-UR 40%  | 210                        | 0.9                          | $3.0 \cdot 10^{-2}$                            | 1800,9                                      |
| PAN-PCL (70:30)-UR 40%  | 520                        | 0.7                          | $9.5 \cdot 10^{-2}$                            | 3200,23                                     |
| PAN-PCL (50:50)-UR 40%  | 570                        | 1.9                          | $3.8 \cdot 10^{-2}$                            | 1208,2                                      |
| PAN-PCL (90:10)-UR 30%  | 84,48                      | 52                           | $2.1 \cdot 10^{-4}$                            | 1400,5                                      |
| PAN-PCL (70:30)-UR 30%  | 86,76                      | 0.8                          | $1.4 \cdot 10^{-2}$                            | 3500,2                                      |
| PAN-PCL (50:50) -UR 30% | 88,65                      | 1.2                          | $9.4 \cdot 10^{-3}$                            | 2350  |

La voltammetria ciclica (CV) è stata effettuata per alcuni campioni per studiare l'effetto delle membrane PAN-PCL sul processo di "plating" e "stripping" del litio (placcatura e dissoluzione).

In particolare, la voltammetria ciclica è stata eseguita per studiare l'effetto delle membrane elettrofilate sulle fasi di trasformazione del  $\text{Li}^0 / \text{Li}^+$  e la stabilità elettrochimica. Sono state preparate celle SS / PAN-PCL /  $\text{Li}^0$  e la tensione è stata impostata nell'intervallo compreso tra -1 V e 5 V alla velocità di scansione  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , e la temperatura impostata a  $24^\circ\text{C}$ . Le analisi per alcuni dei campioni analizzati hanno mostrato che il processo di plating/stripping del litio è reversibile all'interno della finestra elettrochimica tra -1V / + 1V, in particolare per le membrane PAN-PCL 50:50 preparate con entrambi i valori di umidità relativa del 30% e del 40

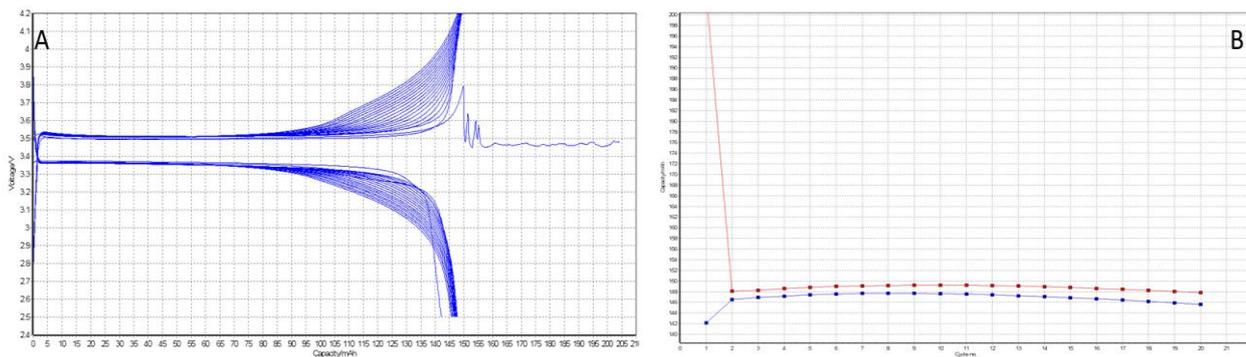
Per dimostrare l'applicazione pratica delle membrane PAN-PCL come separatori e l'effetto dell'umidità relativa al 30% e 40 % durante la metodica di preparazione sulle prestazioni elettrochimiche dei singoli separatori, sono state assemblate celle in scala di laboratorio usando il  $\text{LiFePO}_4$  come materiale catodico attivo. La preparazione delle celle è illustrata in Figura 16.



**Figura 16. Assemblaggio di celle in scala di laboratorio usando il  $\text{LiFePO}_4$  come materiale catodico attivo, i separatori a base di PAN-PCL preparati mediante la metodica di elettrospinning ed elettrolita LP30.**

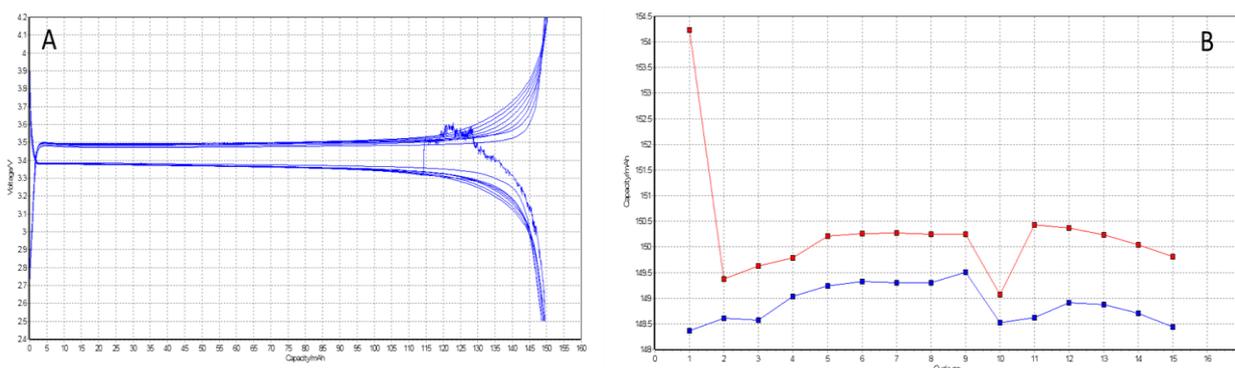
Sono state così studiate la stabilità elettrochimica e le caratteristiche di ciclazione delle membrane come separatore per le batterie al litio utilizzando elettrodi a base di  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) come catodo e litio metallico come anodo. È stata usata una soluzione di LP30 come elettrolita. Elettrodi circolari con un diametro di 12 mm sono stati preparati tagliando i dischi dal nastro LFP contenente il 70% di materiale attivo. Il peso degli elettrodi variava tra 6,70 mg e 7,66 mg, corrispondente a un peso di materiale attivo tra 4,69 mg e 5,32 mg. La capacità teorica degli elettrodi era compresa tra 0.80 e 0.90 mAh. La carica e la scarica sono state eseguite prima con una densità di corrente costante pari 0,1 C e poi con varie correnti corrispondenti a 0,1 C, 0,2 C, 1 C, 2 C, 3 C e 5 C nel range di potenziale compreso tra 2,0 e 4,2 V vs.  $\text{Li} / \text{Li}^+$ . Per le ciclazioni è stato utilizzato un tester batteria Maccor serie 4000.

La Figura 17 mostra i profili di tensione e la capacità specifica di una cella realizzata con il separatore a base di PAN-PCL 70:30 UR 30%. Il primo ciclo di carica è anomalo in quanto, dopo una carica regolare, poco prima di raggiungere la tensione di fine carica, l'elettrodo mostra una diminuzione della tensione, probabilmente dovuta ad un improvviso malfunzionamento. La tensione rimane fluttuante fino a quando non interviene un limite temporale impostato nella procedura di carica che la interrompe dopo un fissato periodo di tempo (12 ore). Durante il primo ciclo di scarica la tensione segue un profilo regolare e la cella è capace di scaricare di circa  $142 \text{ mAhg}^{-1}$ . Nei successivi cicli, mentre la tensione del plateau rimane pressoché costante, si assiste ad un graduale ma costante aumento della tensione in prossimità del termine della carica e una diminuzione della stessa in prossimità del termine della scarica. Questo comportamento è stato osservato in tutte le celle con i separatori elettrofilati. La variazione del profilo di carica e di scarica non comporta comunque una variazione significativa della capacità accumulata o scaricata. Infatti, la capacità specifica tende dapprima ad aumentare leggermente per poi dopo 12 cicli iniziare leggermente a diminuire. La capacità specifica dopo 20 cicli è di circa a  $145 \text{ mAhg}^{-1}$ . L'efficienza Coulombica è nel range del 99.01-98.6%, sintomo questo di una buona reversibilità del processo (dato non mostrato).



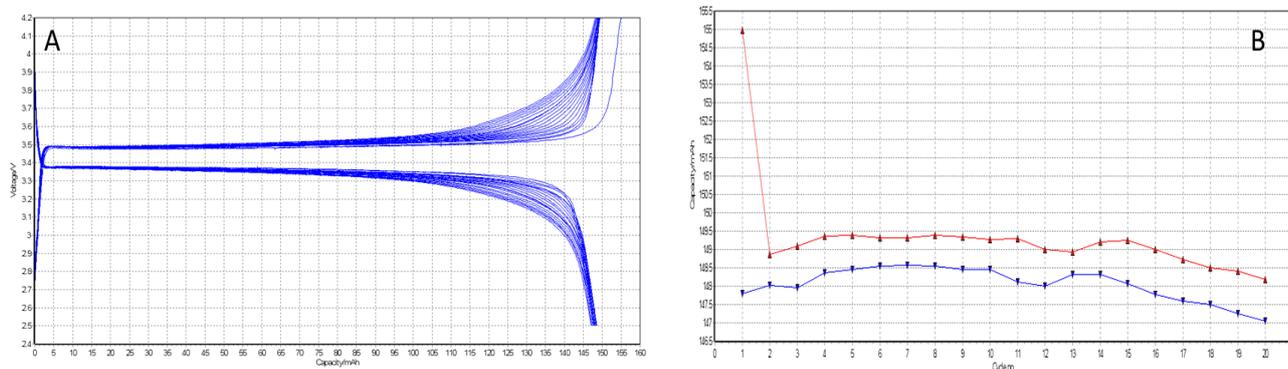
**Figura 17. Profili di tensione eseguiti a corrente costante C/10 di una cella assemblata con il separatore PAN/PCL 70:30 UR 30% (sinistra) e capacità specifica (mAhg<sup>-1</sup>) in funzione dei primi 20 cicli (destra).**

La Figura 18 mostra i profili di tensione e la capacità specifica di una cella realizzata con il separatore a base PAN-PCL 90: 10 30 % UR. Al decimo ciclo si assiste ad un comportamento anomalo in prossimità del termine della carica. In tutti i cicli la capacità è intorno ai 150 mAh g<sup>-1</sup>. L'efficienza Coulombica al decimo ciclo pari 99.63 %. (tabella 8).



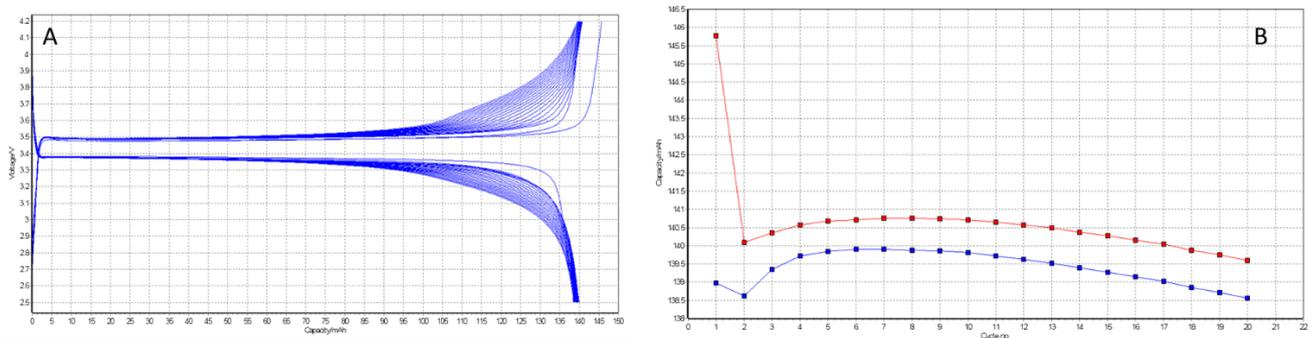
**Figura 18. Profili di tensione eseguiti a corrente costante C / 10 di una cella assemblata con il separatore PAN/PCL 90:10 UR 30% (A) e capacità specifica (mAhg<sup>-1</sup>) in funzione dei primi 15 cicli (B).**

Le celle assemblate con i separatori PAN-PCL 50: 50, UR 30% hanno mostrato una stabilità di ciclazione per più di 100 cicli, con una capacità iniziale di 150 mAhg<sup>-1</sup> ed un'efficienza Coulombica pari a 99.6%. Tali celle hanno mostrato prestazioni elettrochimiche più elevate in termini sia di efficienza Coulombica che di capacità specifica rispetto a quelle assemblate con elettrodi a base PAN-PCL 90:10 e PAN-PCL 70:30 (UR 30 %) (Figura 19).



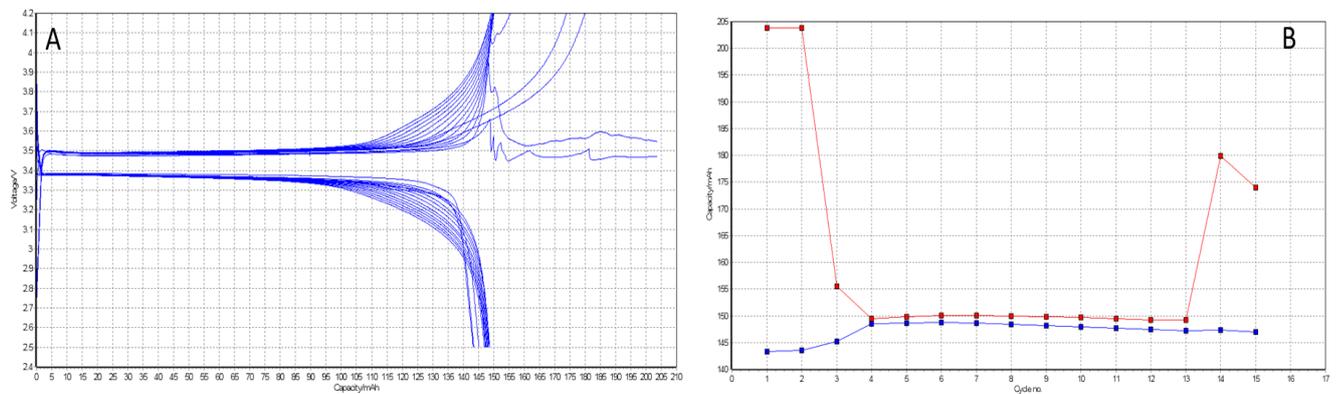
**Figura 19. Profili di tensione eseguiti a corrente costante C/10 di una cella assemblata con il separatore PAN/PCL 50:50 UR 30% (A) e capacità specifica (mAhg<sup>-1</sup>) in funzione dei primi 20 cicli (B).**

Le prestazioni elettrochimiche delle celle assemblate con i separatori preparati applicando un'umidità relativa pari al 40% hanno evidenziato delle criticità di ciclabilità per quanto riguarda il campione a base di PAN-PCL 90:10, probabilmente da ascrivere allo spessore troppo basso.



**Figura 20. Profili di tensione eseguiti a corrente costante  $C/10$  di una cella assemblata con il separatore PAN/ PCL 70:30 UR 40% (A) e capacità specifica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) in funzione dei primi 20 cicli (B).**

Le celle assemblate con il separatore a base di PAN-PCL 70:30 è risultato essere sensibilmente migliore in termini di numero di cicli, di efficienza Coulombica e di capacità specifica raggiunta, rispetto alle celle assemblate con PAN-PCL 50:50 (Figura 20 e 21). Per la cella assemblata con il separatore PAN/PCL 50:50 UR 40% si assiste durante i primi due cicli di carica ad un comportamento anomalo in prossimità della fine della carica. La tensione rimane fluttuante fino a quando non interviene il limite temporale impostato nella procedura di carica che la interrompe dopo un fissato 12 ore. Problemi sono poi stati registrati anche al quattordicesimo e quindicesimo ciclo.



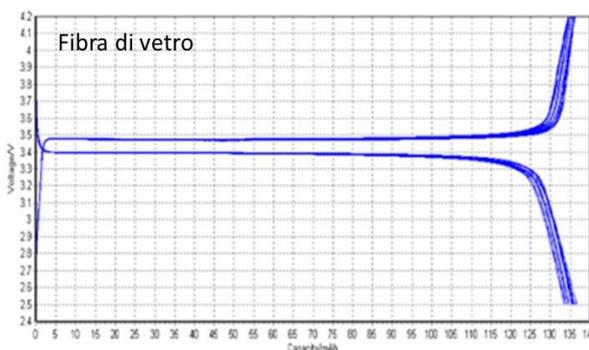
**Figura 21. Profili di tensione eseguiti a corrente costante  $C/10$  di una cella assemblata con il separatore PAN/PCL 50:50 UR 40% (A) e capacità specifica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) in funzione dei primi 15 cicli (B).**

In generale i risultati elettrochimici hanno dimostrato che le membrane in nano fibra di PAN-PCL possono assicurare una buona conducibilità ionica indipendentemente dal tipo di umidità relativa applica durante il metodo di preparazione, mostrando una buona reversibilità del processo di carica e scarica con un'efficienza Coulombica nel range di 98.65- 99.7% (tabella 8). In particolare, la membrana a base di PAN-PCL 50:50 è quella che ha assicurato migliori prestazioni elettrochimiche, e per questo adatta anche a sostenere alte correnti di scarica.

**Tabella 8. Percentuale della capacità specifica rispetto a quella teorica, efficienza Coulombica percentuale e numero di cicli per ciascuna cella assemblata con i diversi separatori @ C/10.**

|                      | Numero di cicli @ C/10 | % Capacità teorica (170 mAh/g) registrata al secondo ciclo | % Efficienza Coulombica al decimo ciclo |
|----------------------|------------------------|--|---|
| Fibra di vetro       | 100                    | 95   | 99.7                                    |
| PAN PCL 90:10 UR 30% | 14                     | 90,6   | 99,63                                   |
| PAN PCL 70:30 UR 30% | 90                     | 87   | 98,65                                   |
| PAN PCL 50:50 UR 30% | 100                    | 90.6   | 99.3                                    |
| PAN PCL 90:10 UR 40% | x                      | x  | x                                       |
| PAN PCL 70:30 UR 40% | 100                    | 85.29  | 99.3                                    |
| PAN PCL 50:50 UR 40% | 15                     | 87.6   | 98.6                                    |

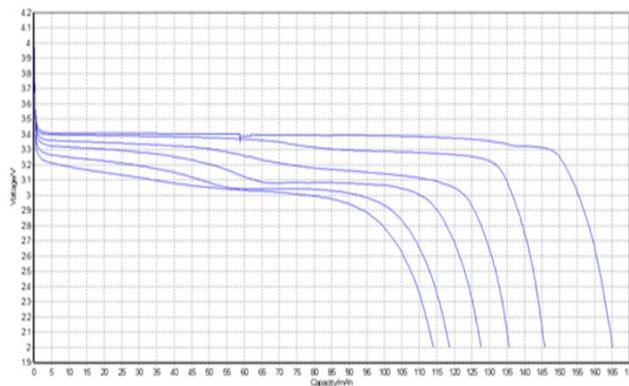
La Figura 22 riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica per una cella in cui il separatore è costituita da fibra di vetro, scelto come separatore di riferimento. La capacità specifica raggiunta era di circa 135 mAh g<sup>-1</sup>. Con il procedere della ciclazione è possibile osservare una debole diminuzione della capacità, con un'efficienza Coulombica che varia dal 99.2 al 99.6 % al decimo ciclo. Non si assiste al progressivo e costante aumento della tensione in prossimità del termine della carica e alla diminuzione della stessa in prossimità del termine della scarica.



**Figura22. Profili di tensione eseguiti a C/10 di una cella assemblata con il separatore a base di fibra di vetro.**

Per valutare la risposta in potenza, la cella assemblata con il separatore PAN:PCI 50:50 UR 30% è stata fatta ciclare a varie correnti di scarica (corrispondenti a 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1C, 2C e 5C) e la Figura 22 riporta i profili di tensione corrispondenti.

Aumentando la corrente, come atteso, la capacità si è progressivamente ridotta a causa del minor utilizzo del materiale attivo mantenendo sempre valori elevati: l'elettrodo ha mostrato una buona capacità di ritenzione della capacità all'aumentare della corrente di scarica essendo in grado di fornire il 70% della capacità scaricata a C/10 quando scaricato con correnti 50 volte superiori. Questi risultati hanno dimostrato che alcune delle membrane in nano fibra a base di PAN-PCL possono assicurare una buona conducibilità e pertanto capaci di essere ciclata ad alte correnti di scarica.



**Figura 22. Profili di tensione per i primi cicli eseguiti alle varie correnti di scarica 0,1 C, 0,2 C, 1C,2 C, 1C, 2C, 3C e 5C del separatore PAN-PCL 50:50 UR 30%.**

### 3 Conclusioni

In questo lavoro membrane a base di nano fibre di PAN-PCL sono state preparate mediante metodo di elettrospinning a due differenti umidità relative, per testare e validare la loro applicabilità come separatori per batterie litio ione. È stata sviluppata la metodica di preparazione dei separatori con miscele PAN-PCL prodotti per electrospinning, utilizzando il PAN per stabilizzare la microstruttura del PCL, al contempo controllando l'umidità relativa che è risultato essere il parametro di processo fondamentale – accanto alla composizione del blend - per questo tipo di sistema binario.

I risultati elettrochimici hanno dimostrato che le membrane in nano fibra di PAN-PCL possono assicurare una buona conduttività ionica ed una buona reversibilità del processo di carica e scarica con un'efficienza Coulombica nel range di 98.6-99.7%. In particolare, la membrana a base di PAN-PCL 50:50 (30 % UR) è risultata essere la membrana che ha assicurato alla cella migliori prestazioni elettrochimiche, adatta anche a sostenere alte correnti di scarica.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. Y.-E. Miao et al. Electrospinning Nanofibers As Separators For Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* 226 (2013) 82-86.
2. M. Di Carli et al. Electrospinning Nanofibers As Separators For Lithium-Ion Batteries. Rome, Italy, AIP Conference Proceedings 2145, 020009 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5123570>
3. R. Seyedmahmoud et al. A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly(l-lactide) scaffolds for tissue engineering—PART 1: Design of experiments. *J. Biomed. Materials Res. Part A*, Volume 103, 1 (2014) 91-102
4. Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments*. New York: Wiley; 2005.
5. Montgomery DC, Peck EA, Vining GG. *Introduction to Linear Regression Analysis*. New York: Wiley; 2006.
6. R. Seyedmahmoud et al. A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly(l-lactide) scaffolds for tissue engineering—PART 2: Regression. *J. Biomed. Materials Res. Part A*, Volume 103, 1 (2014) 103-114

### 5 Abbreviazioni ed acronimi

ANOVA: analysis of variance

CHCl<sub>3</sub>: cloroformio

DMF: dimetil-fomammide

DOE: design of experiments

FEG-SEM: field emission gun scanning electron microscope

LIB: batteria litio ione

PAN: poliacrilonitrile

PCL: policaprolattone

T: temperatura

UR%: umidità relativa percentuale

wt%: percentuale in peso

SEM: microscopio elettronico a scansione

EIS: spettroscopia di impedenza elettrochimica

LFP:  $\text{LiFePO}_4$

CV: voltammetria ciclica