



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo e caratterizzazione di elettroliti solidi fotoreticolati per batterie a base litio e/o sodio

*C. Gerbaldi<sup>1</sup>, G. Lingua<sup>1</sup>, M. Falco<sup>1</sup>, E. Maruccia<sup>1</sup>, G. Meligrana<sup>1</sup>,  
M. Di Carli<sup>2</sup>*

## SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI ELETTROLITI SOLIDI FOTORETICOLATI PER BATTERIE A BASE LITIO E/O SODIO

*Claudio GERBALDI<sup>1</sup>, Gabriele LINGUA<sup>1</sup>, MARISA FALCO<sup>1</sup>, Elisa MARUCCIA<sup>1</sup>, Giuseppina MELIGRANA<sup>1</sup>, Mariasole DI CARLI<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Group For Applied Materials And Electrochemistry - Game Lab, Dipartimento Di Scienza Applicata E Tecnologia – Disat, Politecnico Di Torino, Corso Duca Degli Abruzzi 24, 10129, Torino (To)

<sup>2</sup> Enea, Agenzia Nazionale Per Le Nuove Tecnologie, L'energia E Lo Sviluppo Economico Sostenibile, Via Anguillarese 301, 00123, Rome, Italy

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA47 - Elettroliti stabili ad alta tensione di lavoro 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Proisini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Lo sviluppo e ottimizzazione di elettroliti solidi innovativi, non convenzionali."

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico *Politecnico di Torino*: Prof. Claudio Gerbaldi

Si ringraziano la Prof.ssa Isabella Nicotera ed il Dr. Cataldo Simari all'Università della Calabria principalmente per le misure di reologia, nonché il Prof. Piercarlo Mustarelli ed il suo gruppo di ricerca all'Università di Milano Bicocca, con particolare riferimento alla Dr.ssa Chiara Ferrara per l'analisi MAS-NMR e le fruttuose discussioni sul lavoro

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SVILUPPO DI ELETTROLITI FOTORETICOLATI SOLIDI, STABILI E SICURI A BASE DI POLIETILENOSSIDO.....	6
3 CONCLUSIONI .....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	20

## Sommario

Il Rapporto Tecnico in oggetto descrive sinteticamente i risultati raggiunti nel corso della prima annualità del PTR 2019-2021 relativamente allo sviluppo e relativa caratterizzazione di elettroliti solidi, stabili e sicuri ad elevata conducibilità ed alta tensione di lavoro, che si è chiaramente inserita ed ha proseguito il solco tracciato nel corso delle annualità precedenti di collaborazione con ENEA e partecipazione ai PAR 2016/17/18.

Nello specifico, riportiamo un'indagine approfondita attraverso l'utilizzo di svariate tecniche di indagine chimico-fisica della struttura e delle proprietà di trasporto di un particolare tipo di elettrolita polimerico a base di poli(ossido di etilene), tetra(etilenglicole)dimetiletere (G4, glima) e litio bis-(trifluorometan)sulfonimide reticolato tramite irraggiamento UV. Le proprietà dell'elettrolita polimerico vengono confrontate con quelle di un campione non reticolato avente la stessa composizione. L'effetto della reticolazione (crosslinking) indotto da luce ultravioletta UV sulle caratteristiche fisico/chimiche è valutato mediante diffrazione di raggi X, calorimetria a scansione differenziale, reologia, spettroscopia di risonanza magnetica nucleare  $^1\text{H}$  e  $^7\text{Li}$  (con angolo magico), risonanza magnetica nucleare  $^{19}\text{F}$  e  $^7\text{Li}$  a gradiente di campo pulsato, spettroscopia di impedenza elettrochimica e spettroscopia Raman in trasformata di Fourier.

Lo studio dettagliato ed approfondito portato avanti nel corso di questa annualità conferma che la reticolazione indotta dai raggi UV è una tecnica efficace per sopprimere la cristallinità della matrice polimerica e ridurre l'aggregazione ionica, aumentando il numero di trasporto di  $\text{Li}^+$  ( $> 0.5$ ) e la conducibilità ionica ( $> 0.1 \text{ mS cm}^{-1}$ ) a temperatura ambiente, in quanto migliora le caratteristiche strutturali/morfologiche della matrice polimerica.

Infine, l'elettrolita polimerico consente un funzionamento reversibile con profili stabile per centinaia di cicli dimostrati in test galvanostatici a temperatura ambiente su celle al litio metallico assemblate con  $\text{LiFePO}_4$  come catodo, che forniscono piena capacità vicina al valore teorico a regimi di corrente di 0.05 o 0.1C e mantengono alti valori di capacità fino a regimi elevati di 1C. Ciò ci permette di dimostrare il ruolo importante della reticolazione indotta dai raggi UV nel raggiungimento di eccellenti caratteristiche elettrochimiche, sfruttando un processo pratico, green perché avviene in assenza di solvente e facilmente scalabile a livello industriale. Permangono alcuni problemi di contatto all'interfaccia elettrodo/elettrolita, che limitano le prestazioni ad alti regimi di corrente. Come già dimostrato in un precedente lavoro, il processo di reticolazione UV in situ, in cui l'elettrolita viene polimerizzato direttamente sull'elettrodo, può permettere di risolvere questo problema, nonché il problema relativo alla capacità specifica relativamente bassa ad alti regimi di corrente ( $> 1\text{C}$ ), che si può anche risolvere attraverso l'aggiunta di specifici additivi, quali liquidi ionici e ceramici superconduttori di ioni alcalini. Tali approcci verranno affrontati nel corso delle prossime annualità.

## 1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio (LiB) hanno attualmente assunto il ruolo di leader nel mercato dei dispositivi portatili high-tech e avanzano in modo aggressivo verso l'evoluzione dello stoccaggio nel trasporto e della rete sostenibili [1]. Le batterie al litio metallico sono considerate lo step successivo di avanzamento tecnologico verso batterie sicure e ad alta densità di energia.

Diversi materiali e tecnologie di cella sono in fase di studio per soddisfare le molteplici e sempre più elevate richieste dei sistemi di accumulo di energia in uno scenario in cui fonti di energia diverse dai combustibili fossili stanno diventando sempre più rilevanti. Oltre alla necessità di migliorare le batterie in termini di costi, densità di energia, tempo di carica/scarica e ciclo di vita, un obiettivo importante e stimolante da perseguire è la sicurezza, che è ad oggi difficilmente realizzabile senza compromettere le prestazioni elettrochimiche [2]. Le batterie interamente allo stato solido sono sistemi promettenti che sono stati concepiti per soddisfare questi requisiti, in quanto permettono di evitare o almeno ridurre significativamente pericolose perdite di elettrolita, e i relativi rischi di alta infiammabilità ad essi associati, anche in caso di corto circuito o malfunzionamento. Queste caratteristiche li rendono un candidato ideale per l'utilizzo in veicoli elettrici (veicoli elettrici) [3].

Tra le diverse classi di elettroliti solidi, quelli a matrice polimerica offrono numerosi vantaggi rispetto a quelli in fasi vetrose e cristalline ceramiche, inclusa la capacità di limitare le variazioni di volume dei materiali attivi durante il funzionamento e l'alta elasticità e proprietà meccaniche. Quest'ultima facilita la fabbricazione di cella in diverse geometrie e il raggiungimento di un contatto interfacciale ottimale all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

I materiali a base di poli(etilene ossido) (PEO) sono stati i sistemi polimerici più studiati come elettroliti per batteria al litio fin dalla scoperta della loro capacità di complessare e trasportare ioni di metalli alcalini. La conducibilità ionica a temperatura ambiente, di 2-3 ordini di grandezza inferiore alla soglia ottimale per l'applicazione pratica ( $\sim 1 \text{ mS cm}^{-1}$ ) rappresenta il maggiore svantaggio degli elettroliti polimerici solidi (SPE) a base di PEO [4].

In lavori precedenti, abbiamo dimostrato che fotoiniziatori radicalici di tipo II come il benzofenone (BP) possono indurre efficacemente la reticolazione di elettroliti a base PEO sotto irradiazione con luce UV [5,6]. Questa strategia, insieme all'effetto plasticizzante del sale di litio e alla bassa pressione di vapore di polimeri liquidi quali glicoli, permette la facile formazione di sistemi altamente amorfi, dove la cristallizzazione del PEO è ostacolata dalla reticolazione (crosslinking). Gli elettroliti polimerici prodotti in questo processo a singolo stadio hanno dimostrato promettenti proprietà di trasporto degli ioni di litio, vedasi una conducibilità ionica a temperatura ambiente superiore a  $0.1 \text{ mS cm}^{-1}$  e numero trasporto ( $t_+$ ) degli ioni di litio che si avvicina al valore di 0.5 [7]. Inoltre, sono omogenei, flessibili e mantengono la forma anche a temperature elevate, al di sopra del punto di fusione di PEO, cosa che riduce al minimo il rischio di cortocircuiti e ne consente l'uso diretto come elettroliti sicuri senza la necessità di separatori [8].

Dal punto di vista dell'applicazione pratica, le membrane SPE reticolate hanno già dimostrato un'ampia finestra di stabilità elettrochimica, migliorata stabilità interfacciale con elettrodi al litio-metallo, e ciclano a temperatura inferiore a quella ambiente in cella al litio-metallo con catodi a base di  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) [9]. Nel presente rapporto tecnico, riportiamo uno studio approfondito attraverso l'impiego di svariate tecniche di caratterizzazione della struttura e delle proprietà di trasporto di un network polimerico tridimensionale (3D) reticolato tramite UV a base di PEO e tetra(glicole etilenico)dimetiletere (G4) drogato con litio bis(trifluorometano) sulfonimide (LiTFSI), confrontato con il corrispondente elettrolita polimerico non reticolato avente la stessa composizione.

L'effetto della polimerizzazione UV sulla cristallinità è indagato mediante diffrazione dei raggi X (XRD) e di calorimetria a scansione differenziale (DSC). La reattività del BP e l'intorno in cui si trovano gli ioni di litio sono indagati tramite  $^1\text{H}$  e Li MAS-NMR. Ulteriori informazioni sulla struttura reticolare vengono fornite da test oscillatorio-reologici. Vengono poi studiate le proprietà del trasporto ionico confrontando i valori di conducibilità ionica ottenuti da spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e analisi PFGSE-NMR. Analisi di spettroscopia Raman in trasformata di Fourier (FT-Raman) sono state condotte a diverse

temperature per indagare le caratteristiche della matrice polimerica e l'aggregazione ionica. Infine, la membrana elettrolitica polimerica reticolata è sottoposta a cicli galvanostatici a temperatura ambiente in celle al litio metallico con LFP, che raggiungono piena capacità a regimi di corrente di 0.05 o 0.1C e mantengono alti valori di capacità fino a 1C.

La reticolazione UV rende più omogenea la matrice polimerica e migliora le prestazioni dell'elettrolita polimerico in quanto consente le proprietà di trasporto caratteristiche di un sistema gel mantenendo contemporaneamente la robustezza di un reticolo solido. Pertanto, è fondamentale comprendere le caratteristiche della membrana reticolata e il ruolo e l'influenza di collegamenti incrociati nei dettagli, che finora non sono mai stati indagati approfonditamente, aspetto che viene descritto nel corso dei prossimi paragrafi.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sviluppo di elettroliti fotoreticolati solidi, stabili e sicuri a base di polietilenossido

In questa sezione, si descrive il lavoro svolto sullo sviluppo e relativa caratterizzazione di elettroliti solidi, stabili e sicuri ad elevata conducibilità ed alta tensione di lavoro e se ne descrivono i risultati ottenuti. Nello specifico, riportiamo un'indagine approfondita attraverso l'utilizzo di svariate tecniche di indagine chimico-fisica della struttura e delle proprietà di trasporto di un particolare tipo di elettrolita polimerico a base di poli(ossido di etilene), tetra(etilenglicole)dimetiletere (G4, glima) e litio bis-(trifluorometan)sulfonimide reticolato tramite irraggiamento UV. Le proprietà dell'elettrolita polimerico vengono confrontate con quelle di un campione non reticolato avente la stessa composizione.

#### *Materiali, preparazione degli elettroliti e metodologie sperimentali*

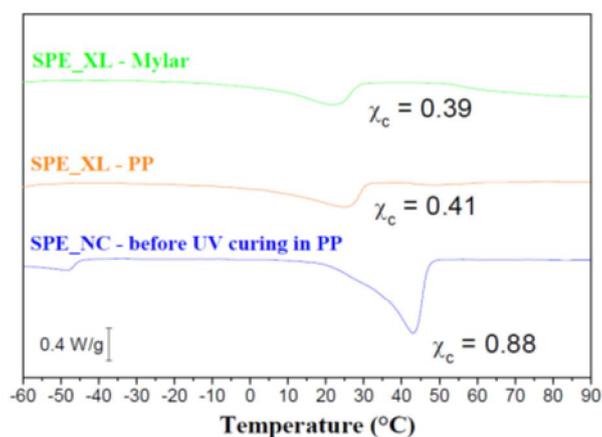
Per preparare gli elettroliti polimerici a stato solido SPE, BP (Sigma-Aldrich, essiccato sottovuoto per 24 ore prima dell'uso) e LiTFSI (battery grade, Solvionic, essiccato sotto vuoto a 120 °C per 24 ore prima dell'uso) vengono disciolti in G4 (Sigma-Aldrich, distillato a pressione ridotta su NaH prima dell'uso) in una glove-box ( $O_2 < 5$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) in atmosfera secca di Ar. Successivamente, viene aggiunto gradualmente nella soluzione a 70 °C sotto costante agitazione il PEO ( $M_n = 200.000$ , Sigma-Aldrich, essiccato sotto vuoto a 50 °C per 24 ore prima dell'uso) sottoforma di polvere.

La miscela viene macinata a mano in un mortaio di agata e riscaldata a 70 °C su una piastra calda per 1 ora. Dopo varie ripetute operazioni di miscelazione, il campione viene posto tra due fogli di polietilene tereftalato (PET, Mylar) e sigillato all'interno di un sacchetto di poli(propilene) (PP). La pasta risultante viene pressata a caldo a 50 °C per 15 minuti per ottenere una membrana solida, autosupportata, non adesiva, elastica, secca e pronta all'uso (spessore  $\approx 150$   $\mu m$ ). Alla fine, il campione non reticolato così ottenuto (SPE\_NC) è stato rimosso dai fogli di PET all'interno di una dry room (10 m<sup>2</sup>, umidità relativa  $\approx 2\%$  a 20 °C).

A scopo di confronto, è stata preparata seguendo la stessa procedura una membrana polimerica solida privo di sale di litio contenente PEO, G4 e BP (etichettata SP). Il rapporto in peso tra G4, PEO e BP in SP è lo stesso di SPE\_NC. Inoltre, la tecnica MAS-NMR è stata utilizzata per analizzare i campioni liquidi LG4Li e LG4, che non contengono PEO. LG4Li e LG4 sono sottocampioni raccolti dalle soluzioni utilizzate, rispettivamente, per preparare i campioni SPE\_NC e SP, prima dell'aggiunta di PEO. G4Li è costituito da G4, BP, LiTFSI e LG4 sono costituiti da G4 e BP. Il rapporto in peso tra i componenti di LG4Li e LG4 è lo stesso di SPE\_NC e SP, rispettivamente. Un sottocampione da ciascuna delle soluzioni LG4Li e LG4 è stato poi trasferito in un tubo di quarzo e, successivamente irraggiato con UV. I campioni risultanti sono stati etichettati LG4Li\_XL e LG4\_XL.

Tutti i campioni reticolati (etichettati con l'estensione "\_XL") sono stati irradiati tramite luce UV (polimerizzazione UV) per 6 minuti a 40 mW cm<sup>-2</sup> usando una lampada Hg a media pressione (Helios Quartz). La fotopolimerizzazione UV è stata eseguita subito dopo la fase di pressatura a caldo.

In generale, i fogli in PET possono fungere da filtro nella finestra di radiazione UV; pertanto, abbiamo effettuato alcuni esperimenti di reticolazione usando anche fogli di PP trasparenti. Tuttavia, non abbiamo riscontrato alcuna differenza rilevante tra i campioni sottoposti a pressatura a caldo e reticolati attraverso fogli di PET o PP (come mostrato nella **Figura 1** sottostante). Pertanto, i dati presentati in questo rapporto tecnico si riferiscono agli elettroliti polimerici fotoreticolati preparati usando fogli di PET.



**Figura 1.** Confronto dei profili DSC dei campioni ottenuti tramite polimerizzazione ultravioletta attraverso PET o PP.

A seguito della preparazione, tutti i campioni sono stati conservati sotto vuoto o in glove box. La loro composizione è riportata nella **Tabella 1**.

**Tabella 1.** Composizione dei campioni di elettrolita in percentuale in peso (%) e molalità (m), insieme ai dati estratti dalle analisi DSC delle membrane polimeriche.

Campione	G4	PEO	BP		LiTFSI		$\chi_c$	Riduzione della cristallinità	
	%	%	m	%	m	%			% tot. wt.
LG4	83.8	0.0	1.06	16.2	0.00	0.0			
LG4_XL	83.8	0.0	1.06	16.2	0.00	0.0			
LG4Li	63.3	0.0	1.06	12.2	1.35	24.5			
LG4Li_XL	63.3	0.0	1.06	12.2	1.35	24.5			
SP	45.6	45.6	0.53	8.8	0.00	0.0	34	75	32
SP-XL	45.6	45.6	0.53	8.8	0.00	0.0	23	51	
SPE_NC	38.8	38.7	0.53	7.5	0.67	15.0	29	75	48
SPE-XL	38.8	38.7	0.53	7.5	0.67	15.0	15	39	

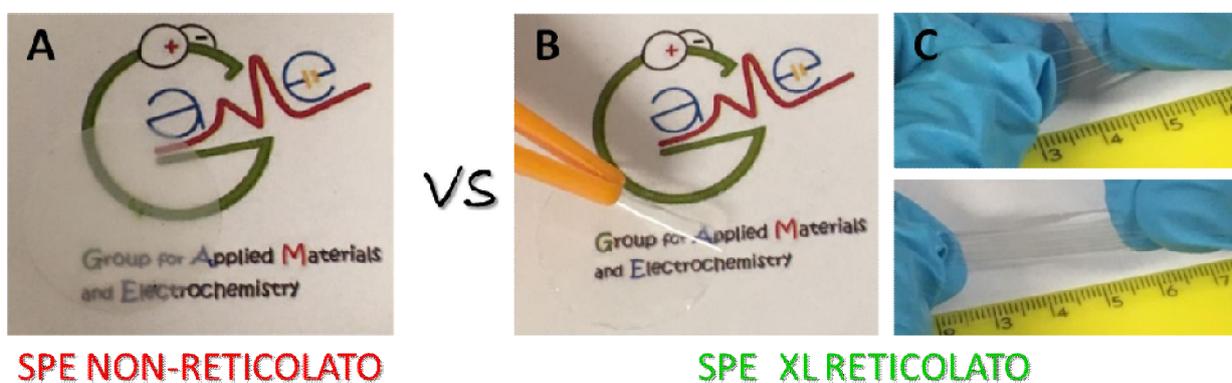
L'influenza della reticolazione sulla struttura e sulle proprietà fisico-chimiche dei campioni sono state valutate tramite XRD, DSC, spettroscopia FT-Raman, reologia oscillatoria e  $^1\text{H}$  e  $^7\text{Li}$  MAS-NMR. Il trasporto e l'associazione ionica sono stati studiati utilizzando EIS e analisi PFGSE-NMR. Per l'analisi XRD si è utilizzato un diffrattometro *X'Pert MPD DY 1165* con sorgente del raggio  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA). Ogni spettro è stato confrontato con uno spettro standard presente nel database dello strumento (X'Pert Data

Analysis, JCPDS-ICDD). Lo strumento utilizzato per le analisi Raman è uno spettrometro *Renishaw InVia* avente un laser verde (514.5 nm a 5 mW) ed un obiettivo 50x. Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^7\text{Li}$  NMR a stato solido sono stati registrati su uno spettrometro Bruker Avance III a 400 MHz (magnete 9.4 T). Le proprietà reologiche sono state misurate usando esperimenti dinamici di taglio oscillatorio. È stato utilizzato uno spettrometro meccanico reometrico (RFS III) con geometria della piastra parallela (25 mm). Lo strumento era dotato di un'unità di controllo della temperatura Peltier calibrata per fornire una temperatura del campione entro 0.1 °C dal valore preimpostato. Gli spettri  $^1\text{H}$  a singolo impulso sono stati acquisiti utilizzando un impulso di 4.5  $\mu\text{s}$  con 2 secondi di ritardo di riciclo e 32 scansioni con sequenza a impulso singolo in condizioni sia di rotazione statica che di angolo magico (MAS, 10 kHz). La scala di spostamento chimico (c.s.) è stata riferita ad adamantano.

Celle su scala da laboratorio con anodi in litio metallico (Li) e catodi di  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) sono stati assemblati in configurazione a sandwich standard Li/elettrolita/LFP usando rispettivamente il campione SPE\_NC o SPE\_XL come elettrolita separatore. Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate in termini di ciclagioni galvanostatiche (a corrente costante). Le informazioni sulle condizioni sperimentali e i metodi utilizzati per l'ottenimento dei dati, nonché dettagli sull'assemblaggio delle celle e sulla preparazione del materiale sono discussi qui di seguito. Le celle su scala di laboratorio con anodi di Li e catodi di LFP sono state assemblate in celle di test del tipo ECC-Std (EL-Cell) all'interno di una glovebox in atmosfera secca di Ar. Gli elettrodi di LFP (Clariant-LP2), Li (200  $\mu\text{m}$ , Chemetall, ora Albemarle) e i film di elettroliti polimerici sono stati tagliati in dischi di 2.54  $\text{cm}^2$  di area da assemblare nelle celle. Sono stati eseguiti test di carica/scarica galvanostatici (a corrente costante) con un tester per batterie ARBIN modello BT2000. La tensione è stata scansionata da 2.7 a 3.7 V rispetto al litio fino a regimi di corrente di C/5 e fino a 4 V rispetto al litio a 1C. I catodi sono stati preparati con metodo standard da una sospensione di NMP (N-metilpirrolidone, Sigma Aldrich) contenente LFP, carbonio conduttivo (Shawinigan Black AB50, Chevron Corp) e PVdF (Mn = 534000, Sigma Aldrich) a 70:20:10 di rapporto in peso, rispettivamente. La sospensione è stata depositata su una lamina di alluminio, essiccata durante la notte, tagliata in dischi e essiccata sotto vuoto a 120 °C per 1 giorno prima dell'uso per rimuovere l'acqua e le tracce residue di solvente. L'elettrodo composito risultante ha un carico di materiale attivo di  $1.3 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$  con l'elettrolita polimerico SPE\_XL reticolato. È stato adottato un carico di massa LFP relativamente basso per massimizzare il contatto interfacciale dell'elettrodo poroso con l'elettrolita polimerico, così che fosse possibile utilizzare la massima quantità di materiale attivo, in particolare considerando la mancanza di conduttività ionica nel catodo composito preparato con metodo standard e non usando l'elettrolita polimerico come legante.

#### *Influenza della reticolazione sulle proprietà meccaniche, strutturali e fisico-chimiche*

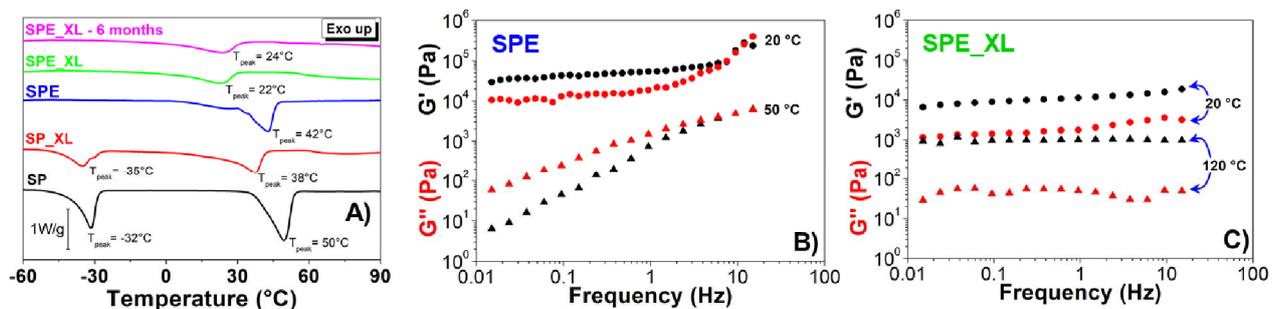
Le caratteristiche macroscopiche dei campioni di elettroliti polimerici di SPE\_NC (a) tal quale e reticolato SPE\_XL (b, c) sono mostrati in **Figura 2a-c**.



**Figura 2.** Fotografie digitali di confronto delle caratteristiche macroscopiche e di aspetto degli elettroliti polimerici solidi non reticolato SPE\_NC (a) e reticolato SPE\_XL (b); la fotografia (c) mostra le eccellenti caratteristiche di elasticità e robustezza meccanica.

Il campione SPE\_NC nella **Figura 2a** ha un aspetto traslucido a temperatura ambiente che deriva dall'alto grado di cristallinità del campione, come rivelato da XRD e analisi DSC. La traslucenza scompare sopra la temperatura di fusione del PEO cristallino. Allo stato fuso, SPE\_NC scorre e perde completamente la sua integrità meccanica (forma, spessore e dimensioni) senza memoria della forma precedente. Al contrario, SPE\_XL è trasparente anche a temperatura ambiente (**Figura 2b**) a causa delle caratteristiche amorfe prevalenti ottenute grazie alla reticolazione. Inoltre, SPE\_XL è autoportante, secco, non appiccicoso ed esibisce migliori proprietà fisiche in termini di elasticità e eccellente ritenzione di spessore/forma (**Figura 2c**) sopra la temperatura di fusione del PEO, che verrà opportunamente confermata dalla caratterizzazione reologica (vedasi seguito).

La **Figura 3a** mostra le scansioni di riscaldamento DSC di diversi campioni tra  $-60$  e  $90$  °C. I termogrammi dei campioni senza sale SP\_XL e il campione SP non reticolato mostrano due picchi endotermici corrispondenti alla fusione di G4 cristallino (picco a temperatura ambiente nella **Figura 3a**) e PEO (picco a temperatura più elevata nella **Figura 3a**).

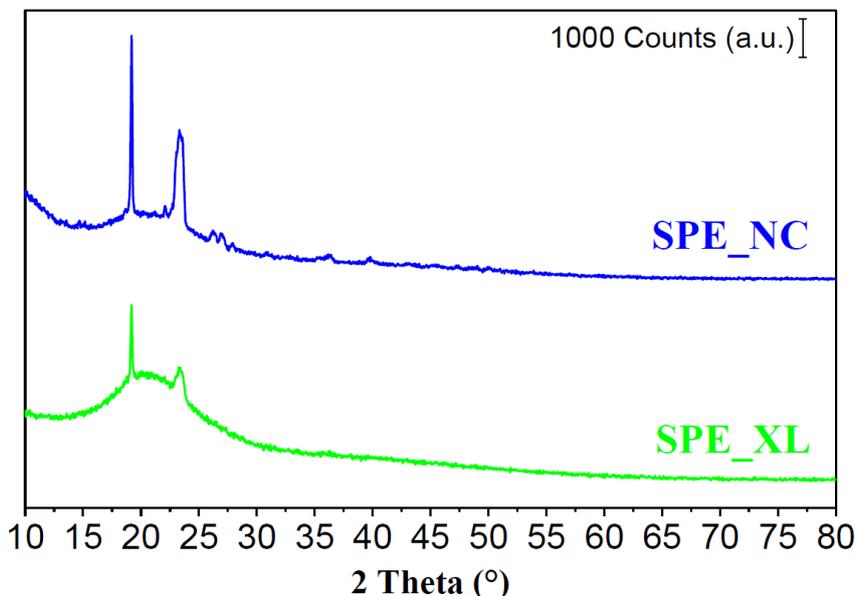


**Figura 3.** Profili di riscaldamento DSC (a) di SPE\_NC e SPE\_XL, sia freschi che dopo 6 mesi di conservazione (le tracce DSC dei campioni privi di sale SP e SP\_XL sono mostrate per confronto). Test di scansione di frequenza per SPE\_NC (b) a  $20$  °C (cerchi) e  $50$  °C (triangoli) e per SPE\_XL (c) a  $20$  °C (cerchi) e  $120$  °C (triangoli).

La temperatura corrispondente al minimo del picco di fusione ( $T_{peak}$ ) di PEO in SP è inferiore ( $50$  °C, **Figura 3a**) di quello del PEO puro ( $65-70$  °C per PEO di  $M_n = 200000$ ), probabilmente a causa della diminuzione delle dimensioni dei cristalliti del PEO [10]. Considerando le caratteristiche dei campioni senza sale SP e SP\_XL dopo irraggiamento UV,  $T_{peak}$  si abbassa, il grado di cristallinità ( $\chi_c$ ) del PEO è ridotto del 32% (**Tabella 1**) e il calore specifico di fusione di G4 è diminuito da  $87.8$  a  $49.3$   $J\ g^{-1}$  (dove viene considerata solo la massa di G4). Nel caso del PEO, ciò deriva dalla cristallizzazione che è ostacolata dopo raffreddamento. Per G4, questo comportamento deriva dalla formazione di oligomeri e/o formazione di legame covalente tra G4 e catene di PEO tramite reticolazione mediante luce UV, che impedisce in modo efficace la cristallizzazione di una porzione delle molecole di G4 [9]. Entrambe le curve di riscaldamento degli elettroliti polimerici SPE\_NC e SPE\_XL contenenti il 15% in peso di LiTFSI non mostrano nessun picco di fusione per G4 intorno a  $-30$  °C. Questa osservazione è coerente con i dati della letteratura [9]. I termogrammi degli elettroliti polimerici mostrano picchi endotermici con  $T_{peak}$  a  $42$  e  $22$  °C per SPE\_NC e SPE\_XL, rispettivamente. L'attribuzione dei picchi di fusione ai complessi G4-LiTFSI possono essere esclusi sulla base di lavori di letteratura [11]. Pertanto, la fase cristallina deve derivare dal PEO e/o dalla presenza di miscele di PEO puro e fase PEO<sub>6</sub>-LiTFSI.

I profili XRD (**Figura 4**) di SPE\_NC e SPE\_XL sono coerenti con quelli di una miscela diluita a EO/Li = 50, dove la fase PEO<sub>6</sub>-LiTFSI è assente o trascurabile [12]. Supponendo che la fase cristallina negli elettroliti consista di PEO puro (ovvero trascurando PEO<sub>6</sub>-LiTFSI, se presente), il confronto tra la riduzione della cristallinità per SPE\_XL e SP\_XL (vedi **Tabella 1**) mostra che il processo di amorfizzazione in caso di reticolazione sembra

essere più efficiente in presenza di LiTFSI. Vale la pena notare qui che il grado iniziale di cristallinità rispetto alla frazione di massa del PEO è lo stesso sia per SP che SPE\_NC (vedi  $\chi_c\%$  in peso di PEO in **Tabella 1**). Confrontando i campioni SP e SPE\_NC, si nota anche che sebbene la presenza di LiTFSI non diminuisca il grado di cristallinità del PEO, consente comunque di abbassare  $T_{peak}$  da 50 °C (SP) a 42 °C (SPE\_NC) nei campioni non reticolati. Si osserva un'ulteriore riduzione di  $T_{peak}$  per SPE\_XL ( $T_{peak} = 22$  °C), che probabilmente dipende dalle variazioni delle dimensioni dei cristalliti di PEO o alla loro riorganizzazione.



**Figura 4.** Profili XRD di SPE\_NC e SPE\_XL.

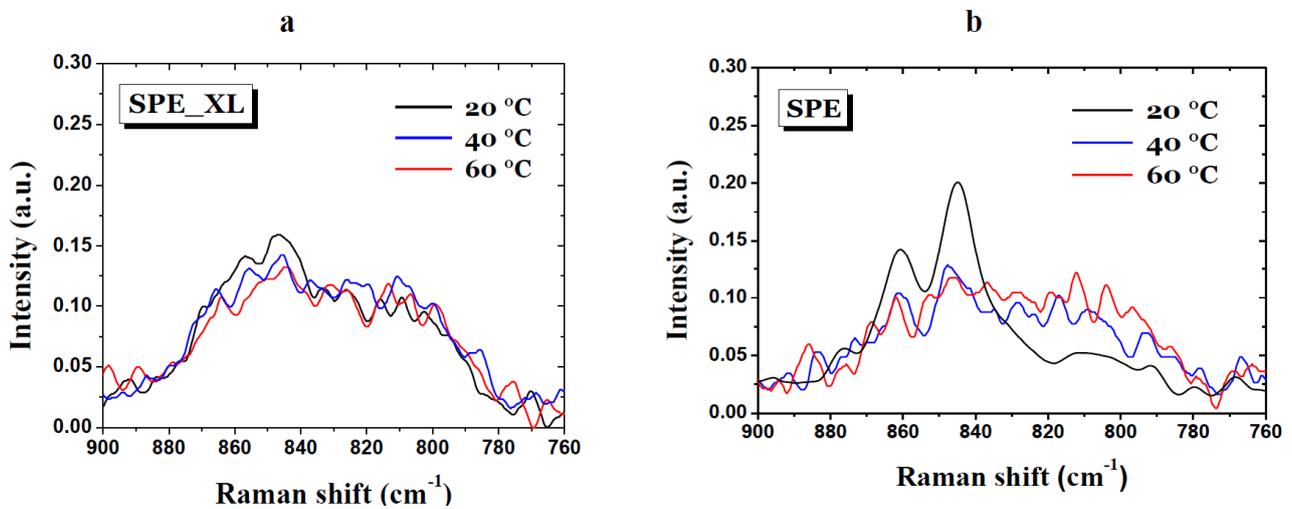
In ogni caso, la polimerizzazione UV non impedisce completamente il processo di cristallizzazione. Il profilo DSC e  $\chi_c$  di SPE\_XL dopo 6 mesi di conservazione in camera asciutta a controllo ambientale è simile a quella di un campione nuovo SPE\_XL (**Figura 3a**). Questi risultati confermano che il processo di polimerizzazione UV è altamente efficace per ostacolare la crescita delle fasi cristalline nel tempo a temperatura ambiente. Dimostra anche che il G4 non tende fuoriuscire dal sistema polimerico reticolato, il che ci permette di dimostrare l'ottenimento di un film di elettrolita polimerico quasi solido stabile e compatto.

Nell'intervallo da -60 a 90 °C, non è stato possibile determinare la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). L'analisi DSC è stata ripetuta nell'intervallo da -120 a 80 °C per i campioni SPE\_XL e SPE\_NC e si è notato come la  $T_g$  aumenti da -89 (SPE\_NC) a -81 °C (SPE\_XL) in caso di reticolazione, evidenziando una leggera inibizione del movimento segmentale locale nel campione SPE\_XL.

Le proprietà meccaniche dei due elettroliti polimerici SPE\_NC e SPE\_XL sono state quantificate per sforzo di taglio e test reologici. La **Figura 3b,c** mostra l'effetto della frequenza  $\omega$  su  $G'$  (memoria modulo) e  $G''$  (modulo viscoso) a due temperature (20 °C e T superiore), per SPE\_NC (b) e SPE\_XL (c), rispettivamente. In generale, per un materiale con caratteristiche di "gel forte",  $G' > G''$  ed entrambi i moduli (specialmente  $G'$ ) sono quasi indipendenti da  $\omega$  in un grande intervallo di frequenze. Diversamente, un "gel debole" mostra una risposta non lineare (teoria di Winter). A 20 °C, il campione SPE\_NC (cerchi in **Figura 3b**), il valore di  $G'$  è vicino a  $G''$  e il crossover, che identifica la transizione gel-sol, è a più alto valore di  $\omega$  [13]. A seguito del riscaldamento a 50 °C (triangoli in **Figura 3b**), il tipico comportamento sol ( $G'' > G'$ ) è evidenziato nell'intera gamma di frequenze esplorata. Questo risultato indica chiaramente che il film SPE\_NC è un materiale con caratteristiche di gel poco strutturato, che tende a perdere la sua forma e struttura anche a temperature moderate. La transizione sol gel si osserva chiaramente anche quando si aumenta la temperatura da 20 a 40 °C negli spettri FT-Raman nell'intervallo 900-760  $\text{cm}^{-1}$  (vedere la **Figura 5** sottostante).

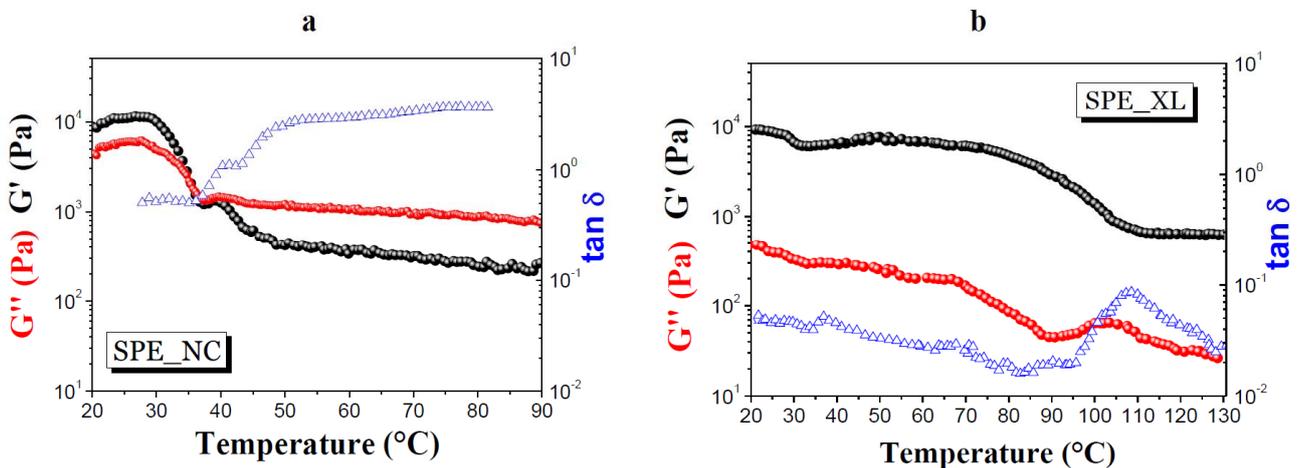
Un comportamento diverso si osserva nel caso di SPE\_XL (**Figura 3c**), dove sia a 20 °C che a 120 °C,  $G'$  è di circa 1 ordine di grandezza superiore a  $G''$  nell'intera gamma di frequenze e entrambi i moduli sono sostanzialmente costanti vs  $\omega$ . Questa è la tendenza tipica di una struttura elastica, a dimostrazione del

fatto che la reticolazione indotta dai raggi UV porta ad un film di elettrolita polimerico che è in grado di mantenere le proprietà meccaniche di un gel forte anche ad elevati valori di temperatura.



**Figura 5.** Confronto degli spettri Raman di SPE\_NC (a) e SPE\_XL (b) a varie temperature.

I grafici di dipendenza dalla temperatura dei moduli per entrambi i campioni sono riportati in **Figura 6**. Per SPE\_XL,  $G'$  è molto più alto di  $G''$  nell'intero intervallo di temperature studiato (20-130 °C). Osserviamo una diminuzione debole e costante di entrambi i moduli oltre i 70 °C, ciò dimostra una leggera perdita di elasticità e di viscosità. Tuttavia, nessun crossover si verifica fino a 130 °C, il che significa che il forte carattere gel di SPE\_XL è completamente preservato. Questo è sicuramente importante in vista di un utilizzo pratico del materiale quando sottoposto a stress termico. Al contrario, nel caso di SPE\_NC, il crossover tra i moduli avviene sotto i 40 °C, indicando la perdita della struttura del gel.

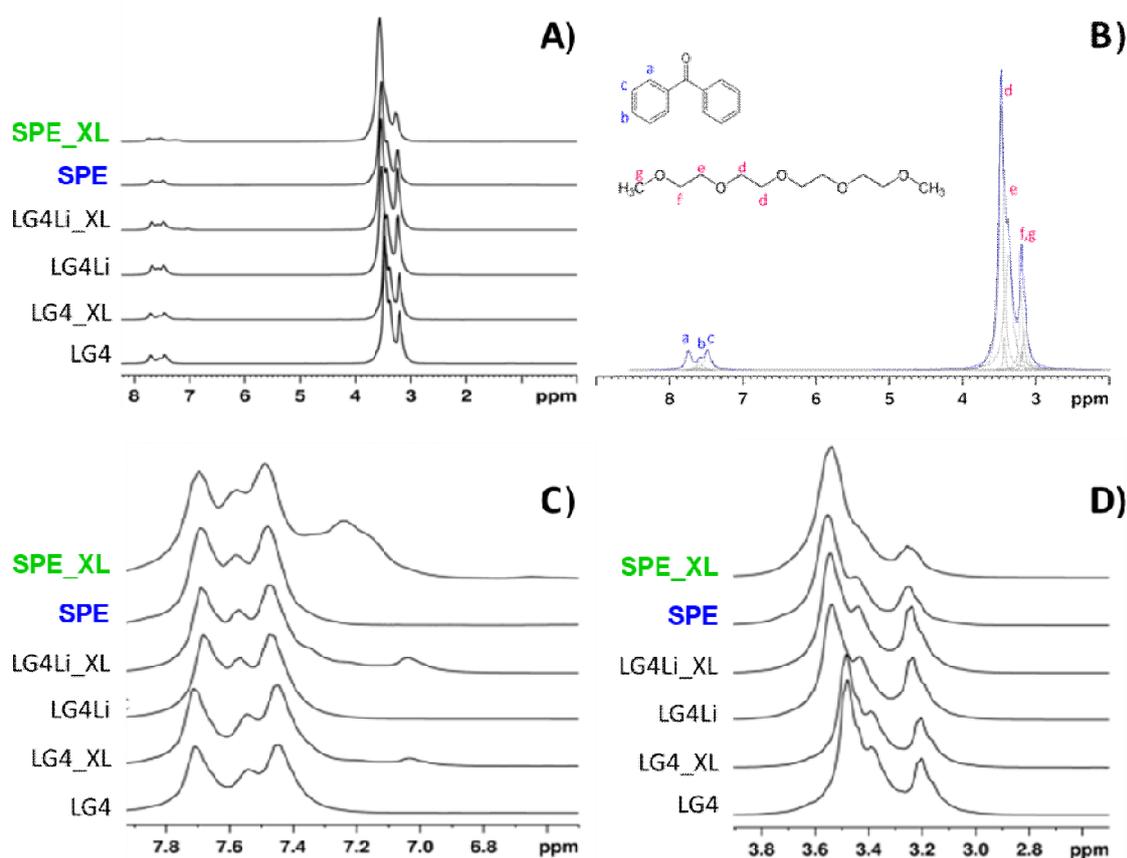


**Figura 6.** Confronto dei moduli  $G'$  e  $G''$  (1 Hz, scansione a 2 °C min<sup>-1</sup>) di SPE\_NC (a) e SPE\_XL (b) a varie temperature.

Riassumendo, in questa prima sezione, abbiamo evidenziato che la reticolazione indotta dai raggi UV ostacola in maniera efficace la cristallizzazione delle catene di PEO in una conservazione a lungo termine in modo che la quantità di fase cristallina viene dimezzata e il punto di fusione diminuisce (domini cristallini più piccoli e/o poco organizzati) in SPE\_XL rispetto al campione SPE\_NC non reticolato. Il crosslinking indotto dai raggi UV fornisce un film elettrolitico polimerico di eccellente flessibilità e robustezza meccanica fino a 130 °C.

La stabilità del sistema nel tempo e in caso di stress termico è cruciale per l'applicazione in condizioni operative reali della batteria, per evitare perdite e cortocircuiti, specialmente nei sistemi contenenti plasticizzanti. Pertanto, abbiamo cercato di ottenere maggiori informazioni sul ruolo del G4 nel processo di reticolazione mediante analisi MAS-NMR, e nelle prossime righe viene discusso anche l'effetto del sale LiTFSI.

Gli spettri  $^1\text{H}$  per tutti i campioni e le miscele elencati in **Tabella 1** sono mostrati in **Figura 7a**, e i migliori tentativi di attribuzioni per il campione LG4 (soluzione di BP in G4) sono mostrati in **Figura 7b**.



**Figura 7.** Spettri  $^1\text{H}$  MAS-NMR per tutti i campioni elencati in Tabella 1 (a). Migliori accoppiamenti e attribuzioni provvisorie per LG4 (b). Intervallo di spostamento chimico (c.s.) in cui si osservano i segnali BP (c) e G4 (d).

Gli spostamenti chimici osservati (chemical shifts, c.s.) per i segnali G4 e BP in LG4 sono in buon accordo con quelli segnalati per il liquido. I tre picchi di risonanza nella regione 7.9-7.3 ppm sono attribuiti a tre specie H sull'anello aromatico dell'iniziatore BP. Le quattro risonanze distinte osservate nella regione 3.7-3.2 ppm sono causate da molecole G4. Spettri simili sono stati osservati anche per i campioni non irradiati LG4Li (cioè la soluzione liquida di BP e LiTFSI in G4) e SPE\_NC. Considerando il range 3.7-3.2 ppm, i segnali del PEO si sovrappongono a quelli di G4; d'altra parte, l'unità monomerica è la stessa, con conseguente ampliamento dei segnali nella regione 3.7-3.2 ppm a causa della più ampia distribuzione degli ambienti nella matrice polimerica. Nel sistema polimerico contenente il sale, il picco strutturato a 3.4 ppm, che è attribuito ai protoni delle catene PEO/G4, subisce un piccolo spostamento verso il basso (~40 Hz) a causa dell'effetto induttivo di complessazione dello ione  $\text{Li}^+$ . Diversamente, appaiono nuove funzionalità spettrali nella regione 7.4-7.0 ppm per tutti i campioni esposti ai raggi UV radiazione (**Figura 7c**). Questi segnali possono essere attribuiti a derivati di BP formati dopo le reazioni radicaliche attivate dai raggi UV.

Come precedentemente riportato [9], sotto eccitazione UV, BP può estrarre un protone da un gruppo metilene di unità G4 e/o PEO in modo tale che il gruppo >C=O sia ridotto ad alcool. I radicali liberi sulla catena G4 e/o PEO portano alla formazione di una struttura reticolata.

Le specie radicaliche del BP possono subire processi diversi, come l'accoppiamento pinacolico, ulteriori astrazioni di atomi di H che portano alla produzione di bifenilmetanolo o accoppiamento con la catena polimerica. Le nuove funzionalità osservate negli spettri <sup>1</sup>H dei campioni reticolati con UV sono compatibili con il segnale previsto per queste nuove specie, come i segnali dovuti al protone aromatico nei derivati del bifenilmetanolo sono attesi nell'Intervallo 7.49-7.11 ppm. I risultati dell'analisi quantitativa degli spettri di <sup>1</sup>H MAS-NMR sono mostrati in **Tabella 2**, insieme alla frazione stimata di BP reagita in seguito alla polimerizzazione UV (vedere **Tabella 2**). Considerando tutte le soluzioni liquide di BP 1,06 m in G4 (righe 1-4 nella Tabella 1), solo il 9% di BP è ridotto nel assenza di LiTFSI (LG4\_XL), mentre la frazione reagita è 14% quando è presente LiTFSI (LG4Li\_XL).

**Tabella 2.** Intensità relative determinate tramite analisi <sup>1</sup>H-MAS-NMR.

Campione	<sup>1</sup> H-MAS-NMR intensità (%)			
	BP	G4	G4+PEO	BP reagito
LG4	9.3	90.7	-	-
LG4_XL	9.3	90.7	-	8.9
LG4Li	9.6	90.4	-	-
LG4Li_XL	9.4	90.6	-	14.3
SPE_NC	7.2	-	92.8	-
SPE_XL	7.1	-	92.9	25.6

La quantità relativa di BP che ha reagito è persino maggiore per SPE\_XL, dove il rapporto EO/BP è raddoppiato rispetto alle soluzioni (vedere la **Tabella 1**). Pertanto, una condizione più diluita sembra essere utile per l'astrazione di atomi H, probabilmente perché un numero statisticamente maggiore di unità EO circondano le unità BP. Nel complesso, i risultati MAS-NMR sulle soluzioni liquide hanno dimostrato che G4 non funge solo da plasticizzante per i campioni reticolati, ma è attivamente coinvolto nella reazione radicalica con BP indotta dalla luce UV. Questo è importante per evitare perdite e preservare il carattere solido della membrana elettrolitica SPE\_XL. Inoltre, la quantità relativa di BP che ha reagito a seguito dell'irradiazione dei campioni liquidi con luce UV è risultata più alta in presenza di LiTFSI che nella soluzione senza sale. Questo risultato suggerisce che la maggior riduzione della cristallinità in SPE\_XL rispetto a SP\_XL precedentemente evidenziato tramite analisi DSC (vedasi **Tabella 1**) è dovuto ad una più efficiente reticolazione in presenza di LiTFSI.

#### *Conducibilità ionica e trasporto ionico*

Nella sezione precedente, si è caratterizzato l'effetto del reticolazione in termini di riduzione della cristallinità e miglioramento delle proprietà meccaniche. Abbiamo anche evidenziato la partecipazione attiva di G4 nella reazione di fotopolimerizzazione radicalica e la maggiore reattività del BP, nonché l'aumentata amorfizzazione delle catene di PEO tramite polimerizzazione UV in presenza di LiTFSI. Ci concentreremo ora su come il cross-linking influenza gli ioni, il loro ambiente e, in definitiva, le proprietà di trasporto ionico.

La **Figura 8a, b** mostra gli spettri <sup>7</sup>Li MAS-NMR a diverse temperature dei campioni SPE\_NC e SPE\_XL. Lo spettro SPE\_NC è più strutturato e più ampio di SPE\_XL. Ciò è il risultato di un ambiente Li<sup>+</sup> più omogeneo

in SPE\_XL rispetto a SPE\_NC e/o rilassamento degli ioni  $\text{Li}^+$  più veloce, che portano ad una migliore mobilità media nella scala temporale dell'esperimento NMR ( $\sim 100$  ms) [14]. Aumentando la temperatura, entrambi gli spettri subiscono un ulteriore restringimento, con uno spostamento verso il basso (regione meno schermata) di  $\sim 20$  Hz da 25 a 55 °C.

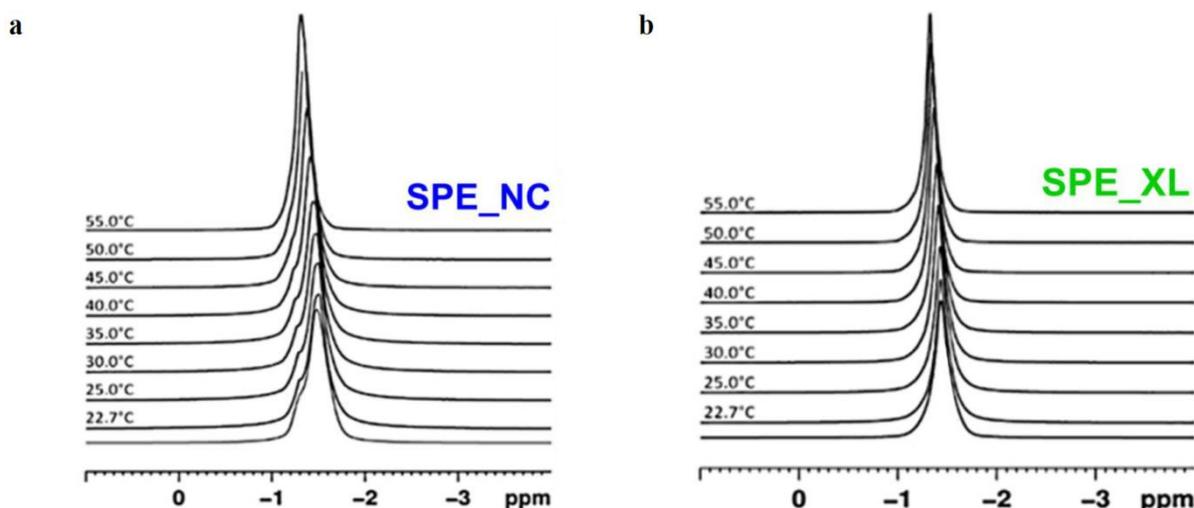


Figura 8. Spettri  $^7\text{Li}$  MAS-NMR del campione SPE\_NC a differenti temperature.

La conducibilità ionica ottenuta tramite misurazioni EIS ( $\sigma_{\text{EIS}}$ ) e i valori di conducibilità calcolati dai coefficienti di auto-diffusione ( $\sigma_{\text{NMR}}$ ) sono mostrati nella Figura 9.

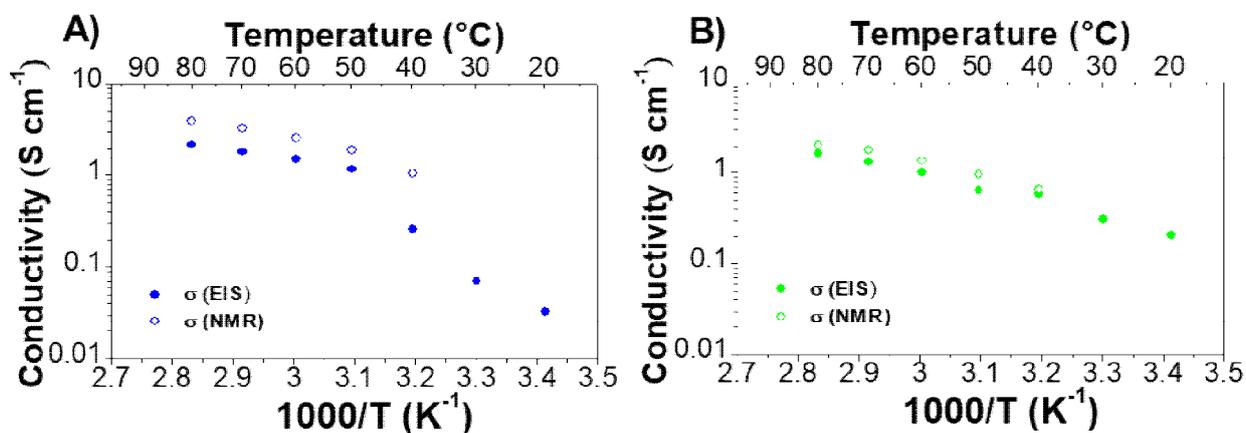
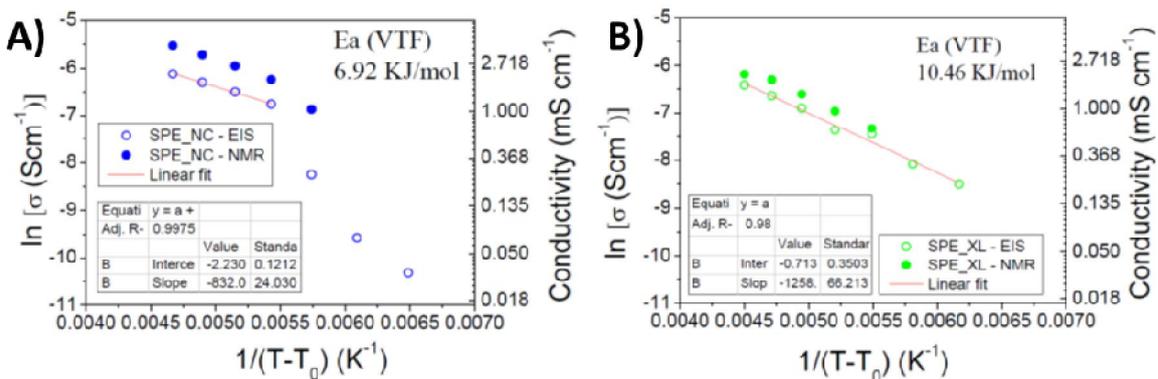


Figura 9. Confronto dei valori di conducibilità ionica estratti dalle analisi PFGSE-NMR e EIS dei campioni SPE\_NC (c) e SPE\_XL (d).

Prima di entrambe le analisi, i campioni sono stati riscaldati a 80 °C e successivamente equilibrati a 20 °C per una notte. Questo trattamento termico è stato adottato per garantire un buon contatto interfacciale tra gli elettrodi e gli elettroliti polimerici prima dell'analisi EIS. Le caratteristiche dei campioni non dovrebbero differire in modo significativo da quelle degli elettroliti freschi sottoposti all'analisi DSC. In effetti, le misure sui campioni freschi sono state effettuate dopo che i campioni sono stati conservati a temperatura ambiente per una notte a seguito della preparazione, che includeva la pressatura a caldo a 50 °C. Per SPE\_NC, il processo di fusione della fase cristallina comporta un aumento di  $\sigma_{\text{EIS}}$  di circa 1 ordine di grandezza tra 40 e 50 °C, con un marcato cambiamento nella pendenza dell'andamento dei dati. Questo comportamento è tipico degli elettroliti a base di PEO, che ad alta temperatura permettono un'elevata

mobilità ionica grazie alla completa amorfizzazione del network polimerico mentre a bassa temperatura il movimento segmentale delle catene EO è ostacolato dalla presenza di domini cristallini [15]. Al contrario, i valori  $\sigma_{EIS}$  per SPE\_XL non evidenziano due regimi di temperatura chiaramente distinti. Ciò è coerente con la frazione amorfa più elevata e la fusione  $T_{peak}$  intorno a 20 °C come risultante dall'analisi DSC. Di conseguenza, possiamo affermare che la conducibilità ionica a temperatura bassa (temperatura ambiente) viene notevolmente migliorata per l'elettrolita reticolato (a 20 °C, i valori  $\sigma_{EIS}$  per SPE\_XL e SPE\_NC sono rispettivamente 0.2 e 0.03 mS cm<sup>-1</sup>). Oltre i 50 °C, SPE\_NC mostra valori  $\sigma_{EIS}$  leggermente più alti rispetto a SPE\_XL, riflettendo la mobilità a corto raggio leggermente ridotta indotta dalla reticolazione che non permette l'amorfizzazione della struttura ad alte temperature. L'energia di attivazione estratta dai grafici di Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Figura 10a,b) nel regime ad alta temperatura è risultata essere 6.9 kJ mol<sup>-1</sup> per SPE\_NC.



**Figura 10.** Plot VTF dei valori di conducibilità ionica estratti dalle analisi EIS dei campioni SPE\_NC (a) e SPE\_XL (b). I valori di conducibilità ionica ottenuti dai valori dei coefficienti di auto diffusione tramite PFG-NMR sono mostrati per confronto.

Nel caso di SPE\_XL, tutti i dati di conducibilità potrebbero essere fittati da una singola linea nell'intero intervallo di temperatura esaminato, dando come risultato un'energia di attivazione leggermente superiore di 10.5 kJ mol<sup>-1</sup>. Dal punto di vista dell'applicazione nelle celle Li-ione e Li-metallico, questo inconveniente derivante dalla reticolazione è compensato dall'aumento della conduttività ionica a bassa temperatura e dalla capacità di mantenere sia la struttura che la forma, dunque ostacolando il rischio di perdite di materiale attivo e corto circuito ad alte temperature.

**Tabella 3.** Indici di ionicità e  $t_{Li}$  per SPE\_NC e SPE\_XL.

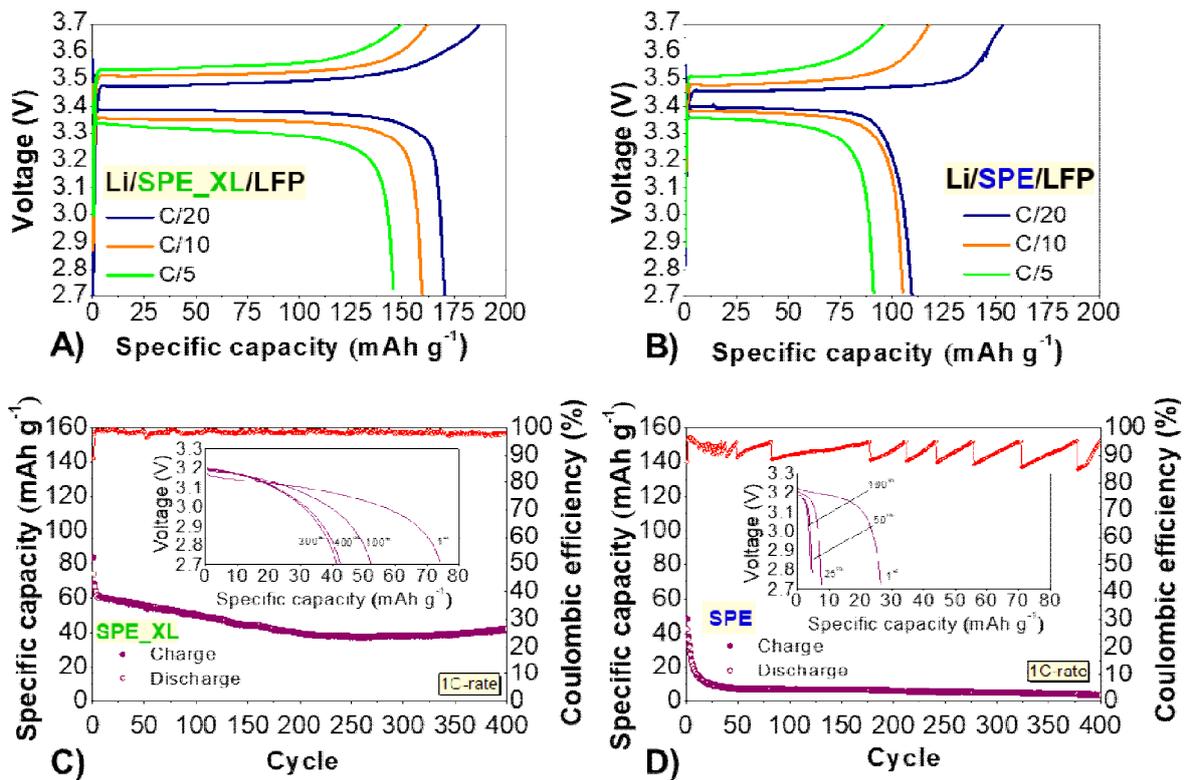
T (°C)	Ionicity index		$t_{Li}$ (PFGSE-NMR)	
	SPE_XL	SPE_NC	SPE_XL	SPE_NC
40	0.89	0.25	0.491	0.383
50	0.67	0.60	0.479	0.282
60	0.75	0.58	0.484	0.296
70	0.72	0.56	0.477	0.310
80	0.79	0.55	0.498	0.338

Il confronto tra  $\sigma_{EIS}$  e  $\sigma_{NMR}$  consente di ottenere ulteriori informazioni sul comportamento dell'associazione ionica in base all'indice di ionicità, che viene calcolato come rapporto  $\sigma_{EIS}/\sigma_{NMR}$ . Per chiarezza, va sottolineato che  $\sigma_{EIS}$  si riferisce solo alla mobilità delle specie cariche, mentre  $\sigma_{NMR}$  è influenzata dal

movimento di tutte le specie contenenti  ${}^7\text{Li}$  e  ${}^{19}\text{F}$ , comprese le coppie ioniche neutre. Pertanto, il valore di  $\sigma_{\text{NMR}}$  è generalmente superiore a  $\sigma_{\text{EIS}}$ . Per evitare artefatti, i valori di  $\sigma_{\text{NMR}}$  non sono stati calcolati a 20 e 30 °C, dove i decadimenti dei segnali  ${}^7\text{Li}$  e  ${}^{19}\text{F}$  sono risultati biesponenziali. In effetti, la stima di  $\sigma_{\text{NMR}}$  dai coefficienti di auto-diffusione richiede la conoscenza dei valori di concentrazione, che potrebbe non essere omogenea su tutto il volume del campione al di sotto di 40 °C a causa della segregazione di fase e della presenza di PEO cristallino, specialmente nel campione SPE\_NC. A 40 °C e oltre, la discrepanza tra i valori di conducibilità misurati e calcolati è molto più elevata per SPE\_NC (vedere gli indici di ionicità in **Tabella 3**). Questo risultato è correlato alla minore presenza di coppie ioniche neutre in SPE\_XL rispetto a SPE\_NC. Nel complesso, le informazioni raccolte sull'ambiente ionico suggeriscono che, nonostante la reticolazione, il sistema PEO/G4 amorfo (ovvero superiore a 40 °C per SPE\_NC) è altamente omogeneo e le tecniche utilizzate in questo lavoro non hanno fornito risposte chiaramente distinte e distinguibili a seconda se gli ioni  $\text{Li}^+$  sono complessati dagli EO della fase solida PEO o della fase liquida G4. Sia in SPE\_NC che in SPE\_XL, l'ambiente di ioni TFSI $^-$  non è influenzato dalla transizione gel-sol, in accordo con la maggior parte della letteratura che riporta scarse interazioni tra i gruppi EO e gli anioni [16]. Il cross-linking (reticolazione) riduce i tempi di rilassamento spin-reticolo sia per gli ioni che per la matrice polimerica, probabilmente a causa della ridotta mobilità segmentale locale delle catene di PEO. A causa della diminuzione della diffusività anionica, la reticolazione è un modo efficace per migliorare il numero di trasporto di ioni litio.

#### *Comportamento elettrochimico in celle polimeriche Li/elettrolita/LFP*

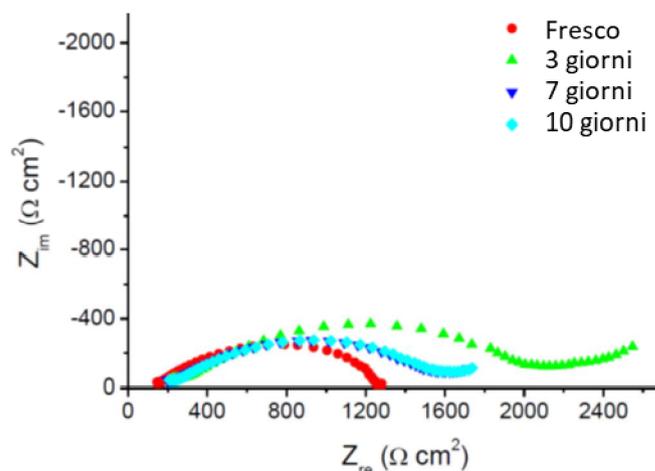
Per confermarne le interessanti prospettive come elettrolita polimerico avanzato in celle al litio concepite per applicazione a bassa temperatura, la membrana fotoreticolata tramite UV è stata assemblata in una cella al litio polimerica allo stato solido su scala di laboratorio e testata a temperatura ambiente (diversi regimi di corrente su cicli prolungati) e rispetto al corrispondente campione pressato a caldo e non reticolato. Le celle sono state assemblate combinando un anodo di litio metallico con un elettrodo composito a base LFP con il polimero solido come elettrolita separatore in una semplice configurazione a sandwich (dettagli nella sezione “*Materials, preparazione degli elettroliti e metodologie sperimentali*”). Il comportamento elettrochimico delle celle sottoposte a test di carica/scarica a corrente costante (galvanostatica) per centinaia di cicli con SPE\_XL reticolato ed elettrolita SPE\_NC non reticolato è mostrato in **Figura 11**.



**Figura 11.** Test galvanostatico di carica/scarica delle celle [Li/elettrolita polimerico/LFP] assemblate con elettroliti polimerici SPE\_XL (a,c) o SPE\_NC (b,d): tensione vs profili di capacità specifici a differenti C-rate ed evoluzione della capacità specifica e dell'efficienza coulombica a 1C; i profili di tensione corrispondenti rispetto alla capacità di scarica specifica sono riportati come inset. Tutte le misure sono state eseguite a temperatura ambiente ( $\approx 21^\circ\text{C}$ ), impostando la stessa C-rate sia per le fasi di carica che di scarica.

Nel primo caso (**Figura 11a**), l'altissima capacità specifica fornita dalla cella (piena capacità a C/20 e  $> 87\%$  di mantenimento della capacità fino a C/5) e la tensione molto piatta rispetto ai profili di capacità specifica indicano le eccellenti prestazioni a temperatura ambiente ( $\approx 21^\circ\text{C}$ ) del nuovo elettrolita sviluppato. A 1C, la capacità specifica di scarica è di circa  $75\text{ mAh g}^{-1}$  e ancora  $40\text{ mAh g}^{-1}$  dopo 200 cicli. Quest'ultimo valore viene quindi ben mantenuto per un notevole numero di cicli (400 cicli, **Figura 11c**). Inoltre, la cella LFP/SPE\_XL/Li dimostra un'eccellente efficienza coulombica, superiore al  $99.5\%$  durante l'intero test di lunga durata, nonché stabilità ed eccellente reversibilità, caratteristiche decisamente interessanti per un sistema polimerico completamente solido. I profili di tensione di carica/scarica ottenuti a corrente costante rispetto alla capacità specifica e mostrati in **Figura 11a** indicano le proprietà estremamente interessanti dell'elettrolita reticolato, ovvero plateau dei potenziali molto piatti durante i cicli di carica e scarica fino a C/5, tipici del meccanismo di inserzione/deinserzione degli ioni  $\text{Li}^+$  da/nella struttura cristallina del materiale elettrodico  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ , fino al repentino aumento/calò del potenziale a fine ciclo. È importante notare che non vi è alcuna diminuzione consistente della capacità specifica all'aumentare dei cicli. Ciò è decisamente notevole per un elettrolita polimerico a base di ossido di etilene che lavora a temperatura ambiente in una cella completamente solida al litio metallico, in particolare considerando il semplice assemblaggio a sandwich con formulazione catodica standard (nessun elettrolita polimerico usato come legante per le particelle di materiale attivo). Nonostante ci siano diversi lavori in letteratura su ciclazione galvanostatica stabile in celle con elettroliti polimerici completamente solidi [17-19], è importante sottolineare che le celle assemblate in questo lavoro con SPE\_XL possono funzionare in modo reversibile ad elevati regimi di corrente (fino a 1C) e temperatura ambiente per diverse centinaia di cicli. La sovratensione di cella è altamente stabile fino a C/5; la polarizzazione è piuttosto limitata, il che si spiega con un'efficace cinetica di reazione redox, a causa della limitata resistenza interna all'interfaccia

elettrodo/elettrolita e dei limitati contributi di sovrapotenziale di cella. Il sovrapotenziale aumenta a 1C per le ovvie limitazioni di diffusione ad alti regimi di corrente rispetto al normale funzionamento delle celle con comuni elettroliti liquidi. Si può osservare un leggero eccesso di capacità rispetto al valore teorico durante la prima carica. Problemi di contatto non ottimale all'interfaccia elettrolita/catodo insieme a possibili reazioni di degradazione dell'elettrolita nel corso del primo ciclo possono essere considerati i principali responsabili di tale comportamento. Comunque, nei seguenti cicli a C/20, questo fenomeno non è stato più osservato; pertanto, supponiamo che l'interfaccia elettrodo/elettrolita si sia stabilizzata dopo la prima carica. Come già dimostrato in un precedente lavoro, il processo di reticolazione/indurimento UV in situ, in cui l'elettrolita viene depositato direttamente sull'elettrodo, può permettere di risolvere questo problema, nonché il problema relativo alla capacità specifica relativamente bassa ad alti regimi di corrente (> 1C) [9]. I problemi di contatto alla superficie degli elettrodi e diffusione sono molto più pronunciati in SPE NC. Poiché quest'ultimo non è in grado di mantenere la sua forma al di sopra della temperatura di fusione, la cella è stata stabilizzata a temperatura ambiente per 10 giorni prima del test a corrente costante (**Figura 12**) per evitare cortocircuiti. Pertanto, contatto alla superficie degli elettrodi ed interfaccia possono rappresentare dei grossi problemi. Durante il primo ciclo, ci è voluto molto tempo prima che la cella potesse raggiungere il potenziale operativo per consentire la delitiazione di LFP, il che ha prodotto valori di capacità inaffidabili (dati non di conseguenza mostrati qui). Durante i seguenti cicli, l'efficienza coulombica è scarsa (**Figura 11d**), il che suggerisce possibili processi di degradazione all'interfaccia elettrolita/catodo. A regime di 1C, l'enorme diminuzione della capacità porta al repentino fallimento della cella assemblata con SPE NC in circa 15 cicli. Al contrario, la cella assemblata con SPE\_XL mostra capacità di scarica migliorate nonché un'eccellente efficienza coulombica a ciascuna dei regimi di C testate e ritenzione della capacità su cicli a lungo termine ad alta velocità 1C. In aggiunta, il carico di materiale attivo è più elevato nella cella con SPE\_XL (1.3 vs 0.8 mg cm<sup>-2</sup> per le celle con SPE\_XL e SPE NC, rispettivamente), il che significa che la cella con l'elettrolita reticolato opera ad una densità di corrente quasi doppia ad una data C-rate. Sebbene la capacità specifica ottenuta sia inferiore rispetto allo stesso materiale dell'elettrodo LFP alla stessa densità di corrente in una cella con un comune elettrolita liquido, la cella con elettrolita polimerico reticolato mostra un funzionamento stabile e un'eccellente ritenzione della capacità, che dimostra ancor di più il buon contatto interfacciale con gli elettrodi.



**Figura 12.** Plot di Nyquist della cella a litio metallico Li/SPE\_NC/LFP registrati a temperatura ambiente prima del test di ciclazione galvanostatica.

Riassumendo, insieme a una robustezza meccanica notevolmente migliorata a temperatura moderatamente alta (fino a 130 °C), quindi una maggiore sicurezza, l'elettrolita reticolato presenta proprietà di trasporto superiori a temperatura ambiente in termini di conducibilità ionica e numero di trasporto degli ioni di litio, insieme a un grado inferiore di accoppiamento ionico, rispetto al sistema

standard non reticolato e pressato a caldo. Tutte queste caratteristiche contribuiscono alle eccellenti prestazioni delle celle con LFP fino a C/5 e buona stabilità a lungo termine anche ad alti regimi di corrente, il che è notevole per un elettrolita polimerico a temperatura ambiente.

### 3 Conclusioni

Abbiamo dimostrato che la reticolazione indotta dai raggi UV è una tecnica efficace per ostacolare la cristallizzazione degli elettroliti polimerici a base PEO, consentendo così una migliore conducibilità ionica ed un migliore trasporto ionico a temperatura ambiente. Le analisi chimico-fisiche eseguite tramite DSC, NMR, EIS e reologia hanno confermato che l'elettrolita polimerico reticolato è omogeneo, altamente conduttivo a temperatura ambiente e meccanicamente molto più robusto del corrispondente campione non reticolato. L'elettrolita polimerico reticolato ha dimostrato un numero di trasporto di ioni di litio vicino a 0.5 e la mobilità anionica ridotta è stata confermata da indagini PFGSE-NMR. La conducibilità degli ioni  $\text{Li}^+$  è influenzata in gran parte dalla natura fisica della matrice polimerica e dalla presenza di frazioni cristalline. L'analisi spettroscopica FT-Raman ha confermato che la membrana polimerica reticolata con il 15% in peso di contenuto di LiTFSI era altamente amorfa a temperatura ambiente e induceva un maggior numero di anioni TFSI non coordinati. La ciclazione galvanostatica dell'elettrolita polimerico reticolato nella configurazione di cella al litio-metallo a temperatura ambiente ( $\approx 21^\circ\text{C}$ ) assemblata con un catodo composito a base di  $\text{LiFePO}_4$  ha mostrato piena capacità prossima al valore teorico a bassi regimi di corrente, eccellente stabilità ed efficienza coulombica ad un regime di corrente di 1C per più di 400 cicli. L'attività di ricerca del primo anno è stata dunque focalizzata all'ottimizzazione dei sistemi a base polietilene ossido fotoreticolato, principalmente tramite aggiunta di glime specifiche e attraverso lo studio approfondito delle caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche dei sistemi in oggetto specifici in modo da finalizzare in modo accurato gli studi degli anni precedenti. Da qui in avanti ci si focalizzerà sia su elettroliti solidi contenenti liquidi ionici a temperatura ambiente (principalmente a base pirrolidinio ed imidazolio) ad elevata conduzione di ioni litio che sodio ed elevata finestra di stabilità in modo da permettere l'utilizzo dei materiali nei vari dispositivi soggetto di ricerca da parte delle varie unità coinvolte. Si valuteranno anche aggiunte di specifici additivi ceramici superconduttori ionici e/o non conduttori. Permangono alcuni problemi di contatto all'interfaccia elettrodo/elettrolita, che limitano le prestazioni ad alti regimi di corrente. Come già dimostrato in un precedente lavoro, il processo di reticolazione/indurimento UV in situ, in cui l'elettrolita viene depositato direttamente sull'elettrodo, può permettere di risolvere questo problema, nonché il problema relativo alla capacità specifica relativamente bassa ad alti regimi di corrente ( $> 1\text{C}$ ). Tale approccio non rientra nell'ambito del presente lavoro e verrà affrontato nel corso delle prossime annualità. Si procederà infine lo studio preliminare dei fenomeni di trasporto degli ioni alcalini tramite modellizzazione ab initio e calcoli DFT che permetterà di prendere coscienza dei percorsi preferenziali e, in tal modo, permetterà di ottimizzare le formulazioni degli anni successivi.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, J. Leker, M. Winter, "Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries", *J. Appl. Electrochem.*, 43 (2013), 481-496.
2. P. Meister, H. Jia, J. Li, R. Kloepsch, M. Winter, T. Placke, "Best Practice: Performance and Cost Evaluation of Lithium Ion Battery Active Materials with Special Emphasis on Energy Efficiency", *Chem. Mater.*, 28 (2016), 7203-7217.

3. T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, "Lithium Ion, Lithium Metal, and Alternative Rechargeable Battery Technologies: the Odyssey for High Energy Density", *J. Solid State Electrochem.*, 21 (2017), 1939-1964.
4. R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, "Performance and Cost of Materials for Lithium-based Rechargeable Automotive Batteries", *Nat. En.*, 3 (2018), 267-278.
5. R.W. Schmitz, P. Murmann, R. Schmitz, R. Müller, L. Krämer, J. Kasnatscheew, P. Isken, P. Niehoff, S. Nowak, G.-V. Rösenthaler, N. Ignatiev, P. Sartori, S. Passerini, M. Kunze, A. Lex-Balducci, C. Schreiner, I. Cekic-Laskovic, M. Winter, "Investigations on Novel Electrolytes, Solvents and SEI Additives for Use in Lithium-Ion Batteries: Systematic Electrochemical Characterization and Detailed Analysis by Spectroscopic Methods", *Prog. Solid State Chem.*, 42 (2014) 65-84.
6. D. Larcher, J.-M. Tarascon, "Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage", *Nat. Chem.*, 7 (2015), 19-29.
7. X.B. Cheng, R. Zhang, C.Z. Zhao, Q. Zhang, "Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review", *Chem. Rev.*, 117 (2017), 10403–10473.
8. E. Quartarone, P. Mustarelli, "Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives", *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011), 2525-2540.
9. L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella, J.R. Nair, "Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries", *Sci. Rep.*, 6 (2016) 19892.
10. M.G. Abiad, D.C. Gonzalez, B. Mert, O.H. Campanella, M.T.A. Carvajal, "A novel method to measure the glass and melting transitions of pharmaceutical powders", *Int. J. Pharm.*, 396 (2010), 23-29.
11. M. Clericuzio, W.O. Parker, M. Soprani, M. Andrei, "Ionic diffusivity and conductivity of plasticized polymer electrolytes: PMFG-NMR and complex impedance studies", *Solid State Ionics*, 82 (1995), 179.
12. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, J.L. Nowiński, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, "Crystalline phases, morphology and conductivity of PEO:LiTFSI electrolytes in the eutectic region", *J. Power Sources*, 159 (2006), 420-430.
13. H.H. Winter, F. Chambon, "Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point", *J. Rheol.*, 30 (1986), 367.
14. P. Mustarelli, C. Capiglia, E. Quartarone, C. Tomasi, P. Ferloni, L. Linati, "Cation dynamics and relaxation in nanoscale polymer electrolytes: a  $^7\text{Li}$  NMR study", *Phys. Rev. B*, 60 (1999), 7228.
15. J.E. Weston, B.C.H. Steele, "Thermal history conductivity relationship in lithium salt-poly (ethylene oxide) complex polymer electrolytes", *Solid States Ionics*, 2 (1981), 347-354.
16. P.G. Bruce, C.A. Vincent, "Polymer Electrolytes", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993), 3187-3203.
17. K. Kimura, M. Yajima, Y. Tominaga, "A highly-concentrated poly(ethylene carbonate)-based electrolyte for all-solid-state Li battery working at room temperature", *Electrochem. Commun.*, 66 (2016), 46–48.
18. W. He, Z. Cui, X. Liu, Y. Cui, J. Chai, X. Zhou, Z. Liu, G. Cui, "Carbonate-linked poly(ethylene oxide) polymer electrolytes towards high performance solid state lithium batteries", *Electrochim. Acta*, 225 (2017) 151–159.
19. J. Mindemark, B. Sun, E. Törmä, D. Brandell, "High performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature", *J. Power Sources*, 298 (2015), 166-170.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

BP = benzofenone

CG = ciclazione a corrente costante (galvanostatica)

CMC = carbossimetilcellulosa di sodio

c.s. = spostamenti chimici (chemical shifts)

CV = voltammetria ciclica

DSC = calorimetria a scansione differenziale

EDX = dispersione di energia a raggi X

EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica

EO = etilen ossido

ESW = finestra di stabilità elettrochimica

FESEM = microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

FT-IR = spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

G4 = tetra(etilenglicole)dimetiletere, glima

LIB = batterie agli ioni di litio

NaTFSI = sodio bis(trifluorometansolfonil) imide

NIB = batterie agli ioni di sodio

NMR-MAS = risonanza magnetica nucleare a filatura di angolo magico

NVPF = catodo ad alto voltaggio operativo  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

PC = carbonato di propilene

PEO = ossido di polietilene

PET = polietilene tereftalato (Mylar)

PFM-NMR = risonanza magnetica nucleare a gradiente di campo pulsato

PP = poli(propilene)

$\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$  = 1'-N-propil-N-metilpirrolidinio bis(trifluorometansolfonil) imide

RTILs = liquidi ionici a temperatura ambiente

SEI = Solid Electrolyte Interface layer

$T_g$  = temperatura di transizione vetrosa

TGA = analisi termogravimetrica

VC = vinilene carbonato

XRD = diffrazione di raggi X

**Breve curriculum scientifico del gruppo di lavoro (Prof. C. GERBALDI, GAME Lab – Politecnico di Torino) impegnato nell'attività**

Fondato nel 1859, il Politecnico di Torino è un'istituzione leader in Italia e in Europa nel campo della ricerca tecnico-scientifica, con un budget annuale di circa 300M€ e >33.000 studenti iscritti a corsi accademici di vari livelli, inclusi dottorato di ricerca e master di I e II livello (15% di studenti internazionali). Il Politecnico è un centro di eccellenza per l'educazione e la ricerca in ingegneria, architettura, design e progettazione e lavora in stretta collaborazione con il sistema socioeconomico. È un'università di ricerca completa in cui l'istruzione e la ricerca si completano a vicenda e creano sinergie al fine di soddisfare le esigenze del sistema economico, della comunità locale e, soprattutto, dei suoi studenti. Nel novembre 2013, il Politecnico è stato premiato dalla CE con l'etichetta "Eccellenza delle risorse umane nella ricerca", riconoscendo il suo impegno nell'offrire a ricercatori da tutto il mondo un ambiente positivo e stimolante. Il Politecnico fa parte di alcune delle principali reti interuniversitarie europee, come CESAER, CLUSTER, EUA, Sefi, TIME. Il Politecnico impiega ca. 900 persone tra professori e ricercatori di ruolo. Ogni anno, stipula circa 800 contratti con industrie, istituzioni finanziate dal governo, organizzazioni locali. Può inoltre contare su una grande esperienza sia in progetti scientifici che in gestione amministrativa, con oltre 230 progetti del 7° PQ (66 M€). A questo proposito, è attualmente coinvolto in 175 progetti di ricerca e innovazione finanziati da Horizon2020 con un contributo totale di oltre 60 M€.

Il Prof. Claudio GERBALDI (CG), responsabile del gruppo di lavoro impegnato nell'attività, ha iniziato la sua carriera al Politecnico nel 2003 come studente di dottorato dopo la Laurea in Chimica presso l'Università di Torino. CG ha conseguito il dottorato di ricerca in scienza e tecnologia dei materiali nel 2006, discutendo una tesi dal titolo "Materiali mesoporosi e  $\text{LiFePO}_4$  nanostrutturato come catodi per batterie secondarie agli ioni di litio: sintesi e caratterizzazione". Dopo circa 5 anni di lavoro di ricerca post-doc focalizzato alla preparazione di materiali per elettrodi ed elettroliti, assemblaggio in celle agli ioni di litio e loro caratterizzazione (nell'ambito di numerosi progetti di ricerca finanziati dalla Regione Piemonte e dal MIUR), nel 2011 CG è diventato Assistant Professor al Politecnico (settore CHIM/07: Principi di chimica per le tecnologie applicate) ruolo che ha ricoperto fino al novembre 2014 presso il Dipartimento DISAT di Scienze Applicate e Tecnologia. In tal periodo, l'attività di ricerca si è focalizzata su vari argomenti nel campo della scienza dei materiali, dell'elettrochimica e delle sue applicazioni, in particolare relativamente alla preparazione, studio e caratterizzazione morfologico-strutturale ed elettrochimica di materiali per elettrodi nanostrutturati e elettroliti polimerici innovativi da impiegare in sistemi di accumulo, produzione e conversione di energia quali batterie agli ioni di litio e in celle solari DSSC di terza generazione. Nel novembre 2014, CG è diventato Professore Associato (settore CHIM/07) presso il Politecnico di Torino e nel dicembre 2019 ha assunto il ruolo di Professore Ordinario presso lo stesso ateneo. È docente titolare da 8 anni di 2 corsi di CHIMICA al primo anno di ingegneria (8 CFU, >250 studenti l'uno). Ha inoltre prestato attività di supporto alla didattica per diversi anni (e.g. esercitazioni pratiche in classe e in laboratorio, tutoraggio).

CG coordina (o ha coordinato) l'attività di ricerca di Post-Doc (10), ricercatori (2) e dottorandi (8), e ha supervisionato e attualmente supervisiona diversi studenti dei Corsi di Laurea in Ingegneria Chimica nello sviluppo dei loro lavori di tesi sperimentale per la laurea triennale (18) e magistrale (12). Nel corso degli anni, l'attività scientifica di CG si è focalizzata su vari argomenti di ricerca nei campi della chimica fisica, della catalisi, della scienza dei materiali, dell'elettrochimica e sue applicazioni, in particolare quelle legate alla preparazione, allo studio e alla caratterizzazione di materiali elettrodici nanostrutturati ed elettroliti polimerici innovativi per sistemi di accumulo, produzione e conversione dell'energia quali, in particolare, batterie agli ioni di litio/sodio, celle a combustibile e, più recentemente, celle solari di terza generazione (e.g., celle solari sensibilizzate a colorante - DSSC e a perovskite), dispositivi fotoelettrocromici e integrati DSSC-EDLC. In questo contesto, la ricerca è stata rivolta allo studio e allo sviluppo di materiali innovativi con elevate prestazioni e basso impatto ambientale ottenuti attraverso l'uso e l'ottimizzazione di procedure preparative originali, pulite, semplici, economiche e facilmente scalabili a livello industriale. Attualmente, CG è il coordinatore/responsabile del Gruppo di ricerca per i Materiali Applicati e l'Elettrochimica (GAME Lab, vedasi la pagina Facebook in cui i risultati del gruppo sono aggiornati tempestivamente e

costantemente - <https://it-it.facebook.com/GAMELabPolito/>) presso il Dipartimento DISAT del Politecnico di Torino, gruppo composto attualmente da 1 RTD-A, 1 tecnico laureato, 3 ricercatori Post-Doc, 3 dottorandi e numerosi studenti di tesi di laurea triennale/magistrale.

La missione specifica del GAME Lab è sviluppare e caratterizzare in maniera completa e approfondita sistemi innovativi di conversione ed accumulo dell'energia elettrochimica, che si dimostrano fondamentali al giorno d'oggi per sfruttare appieno il potenziale delle future tecnologie che richiedano elevate prestazioni, come l'elettronica smart, l'accumulo da fonti rinnovabili ed il trasporto elettrico. Gli interessi e le competenze del GAME Lab includono lo sviluppo di materiali ecocompatibili (elettrodi nanostrutturati ed elettroliti polimerici sicuri), la loro caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica, e lo studio di sistemi innovativi per dispositivi ad alte prestazioni, leggeri e a basso costo, come batterie ricaricabili a base di ioni litio/sodio, celle litio-zolfo, dispositivi fotovoltaici di nuova generazione (celle solari sensibilizzate a colorante - DSSC e a perovskite) e dispositivi fotoelettrocromici, in stretta collaborazione con università e centri di ricerca in tutto il mondo e con collegamenti efficaci con l'industria e l'UE. Le strutture di ricerca del GAME Lab sono disponibili e visualizzabili al seguente [link](#).

Dal 2011 ad oggi, CG è membro effettivo del collegio di dottorato in scienza e tecnologia dei materiali e membro effettivo del Collegio dei Docenti in Ingegneria energetica. Dal 2016 ad oggi, è membro permanente del Collegio dei Docenti in ingegneria dei materiali. Dal 2019 ad oggi, è membro effettivo del collegio elettorale DISAT, in carica per l'elezione di: i) capo dipartimento, ii) membro del CPD, iii) membro del Consiglio della Scuola Master, iv) membri del Consiglio di Dipartimento. Dal 2016 ad oggi, è membro (delegato per l'Istituto di Chimica) delle Commissioni dipartimentali per le relazioni media e comunicazioni, per la ricerca e per il trasferimento tecnologico.

CG è autore di >135 articoli di ricerca scientifica su riviste ISI (> 5200 citazioni totali, h-index 46, fonte SCOPUS 03/2020), 5 brevetti internazionali, 4 capitoli di libri. Tra gli altri, è stato visiting scientist presso MIT (USA), Hunter College-CUNY (USA), Cambridge Graphene Centre (Regno Unito) e ha partecipato a >60 conferenze nazionali/internazionali (> 80 comunicazioni orali e/o poster), 12 invited/keynote speaker. CG è consigliere eletto della divisione di elettrochimica della società chimica italiana, in carica per i trienni 2017-2019 e 2020-2022. CG è affiliato al consorzio INSTM, partecipante alla GRAPHENE Flagship ICT e partner (Politecnico) dell'imminente nuova iniziativa di ricerca dell'UE BATTERY 2030+, membro dell'associazione EERA-AMPEA nell'area di ricerca sull'accumulo dell'energia. CG è stato organizzatore e chair del congresso GEI 2018 (Giornate dell'elettrochimica italiana, Sestriere, 21-25/01/2018), membro dei comitati scientifico e organizzatore della Scuola Internazionale di Elettrochimica (ISSE 2019, 19-23/05/2019, Castellammare del Golfo, TP) e Symposium Organizer del Symposium 6 "Batteries into the Future: from Advanced Lithium-Ion Systems to Novel Chemistries and Architectures" del ISE 2018 meeting annuale della International Society of Electrochemistry (2-7/09/2018, Bologna). CG è membro dell'Editorial Board delle riviste internazionali ISI Materials Today Sustainability (Elsevier) e Polymers (MDPI) e Associate Editor di Batteries (MDPI). CG vanta numerose collaborazioni con università e centri di ricerca italiani, tra cui: IIT, Univ. Napoli "Federico II", Univ. Milano "Bicocca", Univ. Roma "La Sapienza", ENEA Casaccia. CG collabora attivamente e/o partecipa a progetti di ricerca con università e centri di ricerca internazionali di alto livello, sia europei che extra europei, quali: CEA-Leti/Liten, POLYMAT, Max Planck Inst. Solid State Research, EPFL, Univ. Uppsala, Univ. Limerick, Univ. Wien, College de France Paris, Tyndall, CUNI Univ. New York, CIDETEC, TOYOTA Motor Europe, Solvay Specialty Polymers, ENI EniProgetti, CRF, Lithops-FAAM (Gruppo SERI).

CG è coordinatore scientifico (PI) dell'unità di ricerca del Politecnico di Torino nei seguenti progetti di ricerca nazionali/internazionali, finanziati attraverso un processo di peer review: MSCA ITN-ETN "POLYSTORAGE" (2020-2024), PRIN 2017 "TRUST" (2019-2022), EU H2020 "Si-DRIVE" (2019-2023, GA 814464), EU H2020 "ENABLES" (2018-2022, GA 730957), nonché di una serie di progetti/contratti di ricerca nazionali e internazionali con ENIProgetti, TOYOTA MOTOR EUROPE, SOLVAY ed ENEA (PAR 2016/17/18 e PTR 2019-21).

Presso il Politecnico di Torino, CG può usufruire della rinomata competenza nella sintesi e caratterizzazione/modellizzazione di materiali polimerici e miscele funzionali polimerizzabili con una vasta gamma di additivi organici/inorganici per applicazioni in batterie/supercapacitori e dispositivi fotovoltaici.

*Infrastrutture, conoscenze e attrezzature di laboratorio sono adatte ai compiti proposti nell'attività di ricerca in oggetto.*