



Ricerca di Sistema elettrico

Studio della stabilità elettrochimica degli elettroliti a base di liquidi ionici in celle litio-ione e litio-metallico ad elevata tensione

A. Tsurumaki, A. Gentili, M.A. Navarra



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Studio della stabilità elettrochimica degli elettroliti a base di liquidi ionici in celle litio-ione e litio-metallico ad elevata tensione

A. Tsurumaki, A. Gentili, M.A. Navarra

Cento di Ricerca HYDRO-ECO, Dipartimento di Chimica
Sapienza Università di Roma (UNIROMA1)

31 dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *WP1 - Accumulo elettrochimico*

Linea di attività: *LA54 - Sintesi di liquidi ionici a base di anioni ortoborato e studio delle proprietà chimico-fisiche e di trasporto 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali catodici ed elettrolitici ad alta tensione di lavoro"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Paoletti

Responsabile scientifico UNIROMA1-HydroEco: Maria Assunta Navarra

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 6 |
| 2.1 PREPARAZIONE DEI MATERIALI E METODI D'INDAGINE..... | 6 |
| 2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE..... | 7 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 11 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 12 |
| 5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI..... | 13 |

Sommario

Le attività di ricerca hanno portato al raggiungimento degli obiettivi declinati in relazione al Deliverable “Studio della stabilità elettrochimica degli elettroliti a base di liquidi ionici in celle litio-ione e litio-metallico ad elevata tensione” previsto per il mese 24.

Nello specifico tecnico, l'unità di ricerca HYDRO-ECO si è concentrata sullo sviluppo di elettroliti innovativi, sicuri e stabili, ottenuti dalla combinazione della soluzione commerciale LP71 con due nuovi liquidi ionici, i.e. N-metossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato)borato [$\text{Pip}_{1,201}\text{BOB}$] e N-metossietil-N-metilpiperidinio difluoro(ossalato)borato [$\text{Pip}_{1,201}\text{DFOB}$]. Gli elettroliti proposti sono stati studiati in celle con anodo di litio metallico e catodi con struttura spinello ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) ad elevata tensione di lavoro. Le prestazioni elettrochimiche delle celle così formate sono state studiate attraverso cicli galvanostatici di carica e scarica, ottenendo una capacità stabile in scarica di 120 mAh g^{-1} , con una ritenzione dopo 100 cicli del 99.2% e 98.1% per le miscele contenenti 0.3M $\text{Pip}_{1,201}\text{BOB}$ e $\text{Pip}_{1,201}\text{DFOB}$, rispettivamente. Misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica allo stato di carica totale hanno dimostrato, nella configurazione con il liquido ionico a base dell'anione BOB, la crescita di uno strato di passivazione sull'elettrodo positivo la cui composizione è stata investigata tramite spettroscopia IR.

1 Introduzione

La famiglia dei sali contenenti anioni ortoborati ha suscitato un notevole interesse nello sviluppo di elettroliti avanzati per accumulatori litio-ione operanti ad elevato potenziale. In particolare, gli anioni bis(ossalato)borato ([BOB⁻]) e di(fluoro)ossalato borato ([DFOB⁻]) sono stati oggetti di una notevole attenzione grazie alle loro abilità di formazione di film di passivazione molto stabili sulla superficie dei materiali elettrodici, noti come Solid Electrolyte Interface (SEI), fornendo così una maggiore protezione [1,2]. In particolare, i loro sali di litio sono stati impiegati in batterie litio-ione (LIBs) utilizzando diversi materiali catodici a base di Mn operanti ad elevato potenziale. Il LiBOB mostra una maggiore stabilità termica rispetto al convenzionale LiPF₆ e rappresenta un'alternativa "fluorine-free" che lo rende un candidato molto interessante per la soppressione del fenomeno di dissoluzione del manganese [3]. Il LiDFOB, grazie alla sua struttura asimmetrica, ha mostrato una maggiore conducibilità ionica alle basse temperature rispetto a sistemi elettrolitici a base di LiBOB [4], ed ottime capacità di formazione di film di passivazione su diversi tipi di materiali elettrodici, tra cui ossidi di metalli di transizione tramite la formazione di legami B-O tra l'atomo di boro presente nella struttura dell'anione e gli atomi di ossigeno presenti sulla superficie del materiale elettrodico [5].

Tuttavia, l'impiego di tali sali, a causa della loro scarsa solubilità nei convenzionali solventi aprotici, in particolare carbonati, risulta essere fortemente limitato al ruolo di additivi a bassa concentrazione [1,3]. Una prospettiva interessante è fornita dall'uso di liquidi ionici (IL), grazie alla loro elevata conducibilità ionica, trascurabile infiammabilità e possibilità di variarne struttura e composizione [6, 7]. In particolare, la scelta di liquidi ionici contenenti gli anioni BOB e DFOB consente di combinare le proprietà di *film-forming* degli anioni a quelle di stabilità e versatilità propria dei liquidi ionici. Inoltre, l'uso di cationi organici, proposti in questo studio, permette di superare la limitata solubilità dei borati, come il LiBOB, in soluzioni aprotiche di carbonati organici [8]. Obiettivo del presente lavoro è verificare l'efficacia dei nuovi liquidi ionici proposti come additivi per la protezione catodica ad elevato voltaggio, ampliando quindi i recenti studi in cui i sali ortoborato di litio hanno trovato applicazione con catodi di LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) ad alta tensione attraverso la formazione di un'opportuna interfaccia catodo-elettrolita (CEI) [9].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione dei materiali e metodi d'indagine

La sintesi e le proprietà chimico-fisiche dei due liquidi ionici, N-metossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato)borato [Pip_{1,201}][BOB] e N-metossietil-N-metilpiperidinio difluoro(ossalato)borato [Pip_{1,201}][DFOB] (anche indicati come BOB-IL e DFOB-IL), sono state descritte nel report tecnico della prima annualità (RT-2019). Analogamente, è già stata riportata la composizione delle miscele preparate a partire dall'elettrolita commerciale LP71, formato da LiPF₆ 1M in etilen-carbonato (EC):dietil-carbonato (DEC):dimetil-carbonato (DMC) 1:1:1 vol.%, e additivato di liquido ionico in concentrazione 0.1M, 0.3M e 0.5M. Si evidenzia che simili concentrazioni non potrebbero essere raggiunte col corrispettivo sale di litio LiBOB, la cui solubilità massima in LP71 non supera 0.1M. La sostituzione del catione litio con quello piperidinico e/o l'inserzione di atomi di fluoro nella struttura anionica, migliorano quindi la solubilità e consentono un'aggiunta importante di questi liquidi ionici come additivi nell'elettrolita commerciale, al fine di enfatizzarne l'effetto. Nel lavoro presente, volto alle potenzialità di tali miscele in batterie ad alto voltaggio con catodi di LNMO, verranno considerate solo le composizioni indicate in Tabella 1, rivelatesi le più promettenti nello studio preliminare riportato nel RT-2019.

| CAMPIONE | ACRONIMO |
|--|---------------------|
| 1M LiPF ₆ in EC:DEC:DMC 1:1:1 vol.% | LP71 |
| 0.1M [Pip _{1,201}][BOB] in LP71 | 0.1M BOB-IL |
| 0.3M [Pip _{1,201}][BOB] in LP71 | 0.3M BOB-IL |
| 0.1M [Pip _{1,201}][DFOB] in LP71 | 0.1M DFOB-IL |
| 0.3M [Pip _{1,201}][DFOB] in LP71 | 0.3M DFOB-IL |

Tabella 1. Elettroliti in esame e relativi acronimi

Le prestazioni elettrochimiche degli elettroliti proposti sono state analizzate mediante misure galvanostatiche, accoppiate a spettroscopia d'impedenza, assemblando celle con anodo di metallo al litio e catodo LNMO. Il catodo viene preparato mescolando il materiale attivo (LNMO, NEI Corporation) con un carbone conduttore (Super P carbon della Timcal, 10% in peso) e con una polvere di polivinilidene difluoruro (PVdF, Solvay, 10% in peso) che funge da legante, in una giara di agata utilizzando N-Metil-2-Pirrolidone (NMP, Sigma Aldrich) come solvente. La sospensione liquida ottenuta viene quindi colata a lama su un foglio di alluminio e riscaldata a 70 ° C per ottenerne un film. Gli elettrodi vengono quindi tagliati in dischi (Ø = 10 mm) ed essiccati a 110 °C sottovuoto prima di riporli in una dry-box riempita di Argon (H₂O < 1 ppm, O₂ < 1 ppm) ed utilizzarli come elettrodi in cella.

Le ciclazioni galvanostatiche sono state eseguite con un galvanostato Maccor Serie 4000 in un intervallo di potenziale da 3V fino a 5V vs Li⁺/Li, impostando 100 cicli a densità di corrente costanti pari a 1C. La capacità nominale dell'elettrodo LNMO è considerata pari a 130 mAh g⁻¹, come da indicazioni del fornitore.

La resistenza associata all'interfaccia elettrodo/elettrolita è stata valutata durante le ciclazioni galvanostatiche attraverso spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Gli spettri di impedenza sono stati registrati ogni 10 cicli a 5 V vs Li⁺/Li tra 500 MHz e 1 Hz, utilizzando un segnale d'ingresso di 10 mV d'ampiezza, attraverso un potenziostato VSP Biologic.

La superficie del catodo LNMO, a contatto dell'elettrolita, è stata analizzata prelevando gli elettrodi dalle celle dopo cento cicli e registrando gli spettri infrarosso in riflettanza totale attenuata (ATR). Per tali analisi

è stato impiegato uno spettrometro Bruker Alpha utilizzando un cristallo di germanio nell'intervallo di $4000-400\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Tutti gli esperimenti sono stati condotti in una glove-box riempita di argon per non alterare il film di passivazione sulla superficie dell'elettrodo. Prima di ogni acquisizione, i catodi sono stati lavati tre volte con solvente DMC per rimuovere eventuali prodotti non appartenenti allo strato CEI.

2.2 Risultati e Discussione

Gli effetti dell'aggiunta di BOB-IL o DFOB-IL all'elettrolita LP71 sono analizzati in termini di ciclagioni galvanostatiche in celle $\text{Li} \parallel \text{LNMO}$. Come mostrato nei profili di potenziale in Figura 1, tutte le celle hanno il plateau atteso intorno a 4.7 e 4.1 V vs Li^+/Li associati rispettivamente alle coppie redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, con il plateau a 4.1 V che conferma una struttura reticolare cubica disordinata Fd-3m nel materiale catodico LNMO. La capacità più elevata è stata riscontrata con la cella contenente LP71 puro, probabilmente grazie alla maggiore concentrazione di Li^+ nella soluzione e anche alla minore resistenza complessiva associata all'elettrolita. Anche se l'aggiunta del liquido ionico porta ad una leggera riduzione della capacità massima, le rispettive celle mantengono una capacità desiderabile superiore a 120 mAh g^{-1} . Inoltre, la perdita di capacità dopo cento cicli di carica/scarica risulta fortemente ridotta dall'aggiunta del liquido ionico.

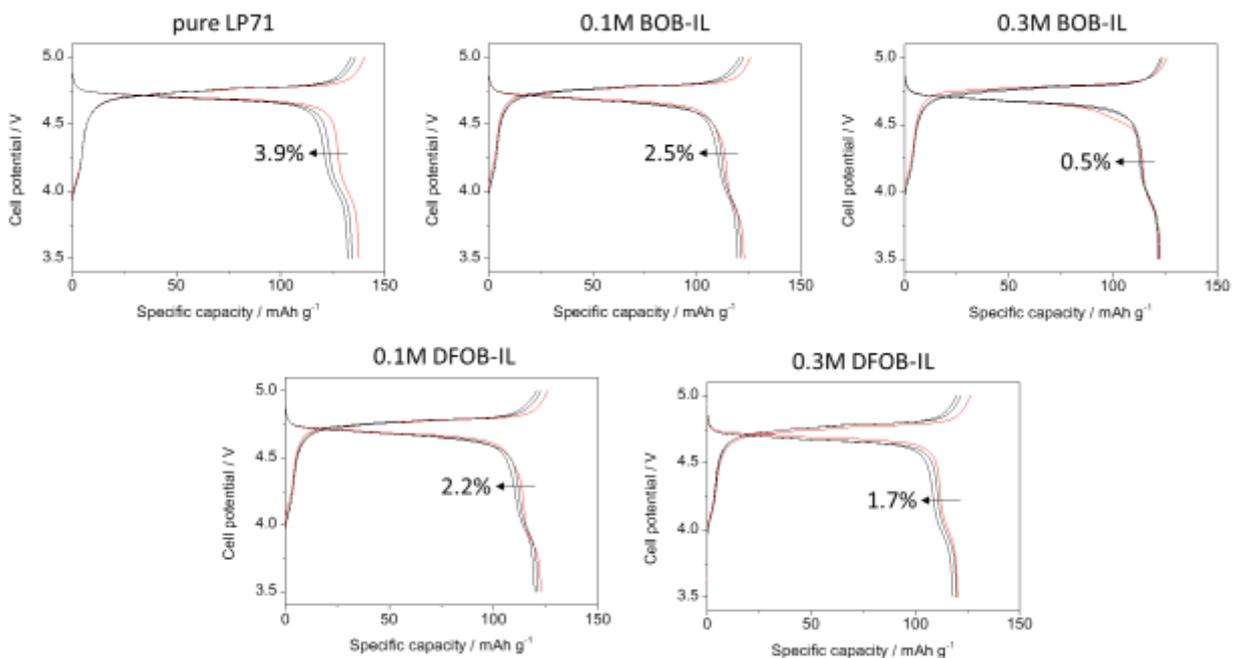


Figura 1. Profilo di potenziale di celle $\text{Li} \parallel \text{LNMO}$ contenenti gli elettroliti a base di LP71 additivato di liquido ionico. Sono mostrati solo il 10°, 50° e 100° ciclo. Il numero indicato dalla freccia riporta la perdita di capacità dal decimo al centesimo ciclo. Corrente di scarica: 1C.

La perdita di capacità percentuale in scarica è stata calcolata normalizzando la capacità ad ogni ciclo rispetto alla capacità del 10° ciclo (D10). La capacità al 10° ciclo è stata utilizzata come valore di riferimento nominale poiché la capacità è aumentata gradualmente nei primi cicli (Figura 2). Si ritiene che ciò sia dovuto al miglioramento della bagnabilità del catodo LNMO da parte dell'elettrolita al trascorrere dei cicli. L'aggiunta di liquido ionico 0.3 M migliora la ritenzione di capacità da 96.1% per LP71 a 99.5% per BOB-IL e 98.3% per DFOB-IL. La stessa analisi è stata eseguita per le celle contenenti liquido ionico 0.1 M (dati non mostrati qui), ottenendo una ritenzione di capacità pari al 98.2% e 98.5%, rispettivamente per BOB-IL e

DFOB-IL. Si sottolinea che in studi precedenti la ciclabilità è stata migliorata anche con l'aggiunta di sali di litio borato. Tuttavia, a causa della solubilità limitata di questi in LP71, l'effetto era meno pronunciato rispetto a quello ottenuto con la miscela 0.3M BOB-IL.

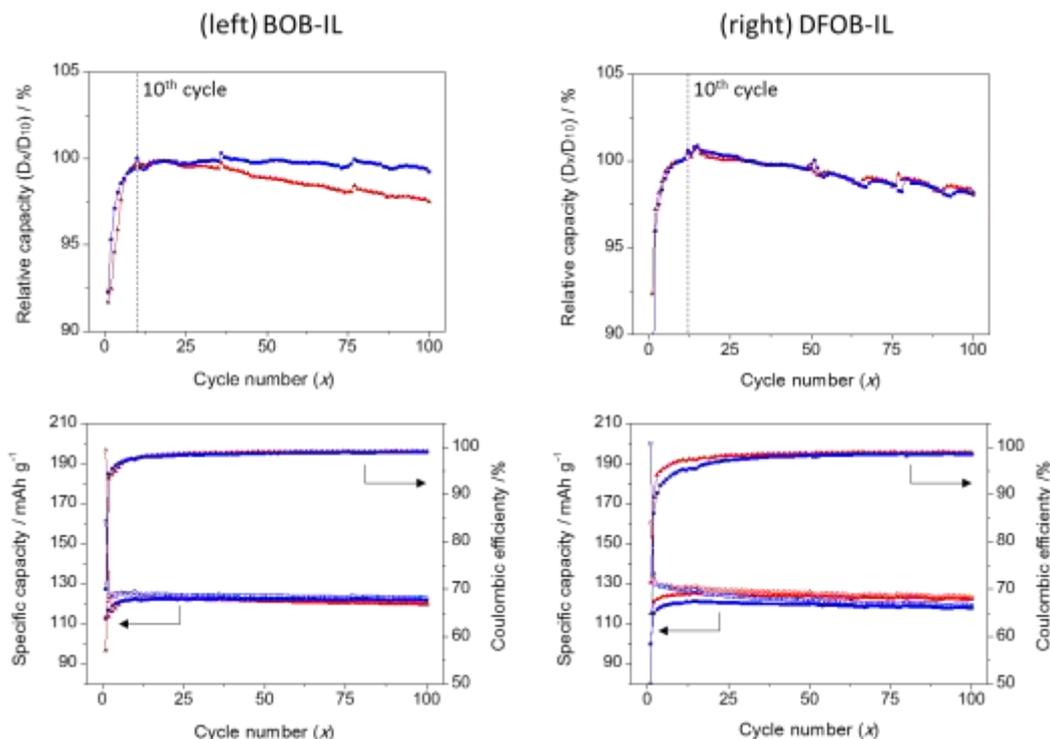


Figura 2. Perdita di capacità (pannello superiore) e capacità specifica (pannello inferiore) durante i cicli di carica-scarica galvanostatica registrati a 1C delle celle Li|LNMO contenenti BOB-IL o DFOB-IL in LP71. Concentrazione del liquido ionico: 0.1 M in rosso e 0.3 M in blu. La perdita di capacità è stata calcolata utilizzando la capacità in scarica al decimo ciclo (D10) come valore di riferimento. Nelle figure inferiori sono mostrate la capacità in carica (simboli vuoti/asse y sinistro) e la capacità in scarica (simboli pieni/asse y sinistro), nonché l'efficienza coulombica (asse y destro).

Per una migliore interpretazione dei processi redox, viene riportata la capacità differenziale in funzione della tensione di cella (Figura 3). All'ossidazione del Ni, attesa intorno a 4.7 V vs Li⁺/Li, corrispondono tre picchi a 4.71, 4.75 e 4.77 V (si veda la curva rossa in Fig. 3 riferita al 10° ciclo della cella contenente LP71). Il primo e il terzo picco sono correlati ai processi redox a singolo elettrone di Ni 2⁺/3⁺ e Ni 3⁺/4⁺, rispettivamente [10], con una differenza potenziale di 0.06 V, confermando la loro attribuzione alle strutture Fd-3m. Al contrario, il secondo picco è probabilmente attribuito ad altre fasi cristalline ordinate P4332 o con diverso rapporto Ni/Mn [11]. Quando DFOB-IL è aggiunto a LP71, le curve dQ/dV non risultano alterate in termini di numeri di picco e loro differenze di potenziale, ad eccezione del decimo ciclo della soluzione 0.3M. Al contrario, l'uso di BOB-IL come additivo, il picco di ossidazione al potenziale più basso compare a 4.76 V al decimo ciclo e si sposta a 4.72 V al procedere delle ciclazioni. Questo effetto è visibile anche nell'ossidazione del Mn (vedi inserto in Fig. 3). Tenendo conto di questi risultati, ulteriori indagini sono apparse necessarie per chiarire l'evoluzione e la natura chimica delle interfacce elettrodo/elettrolita.

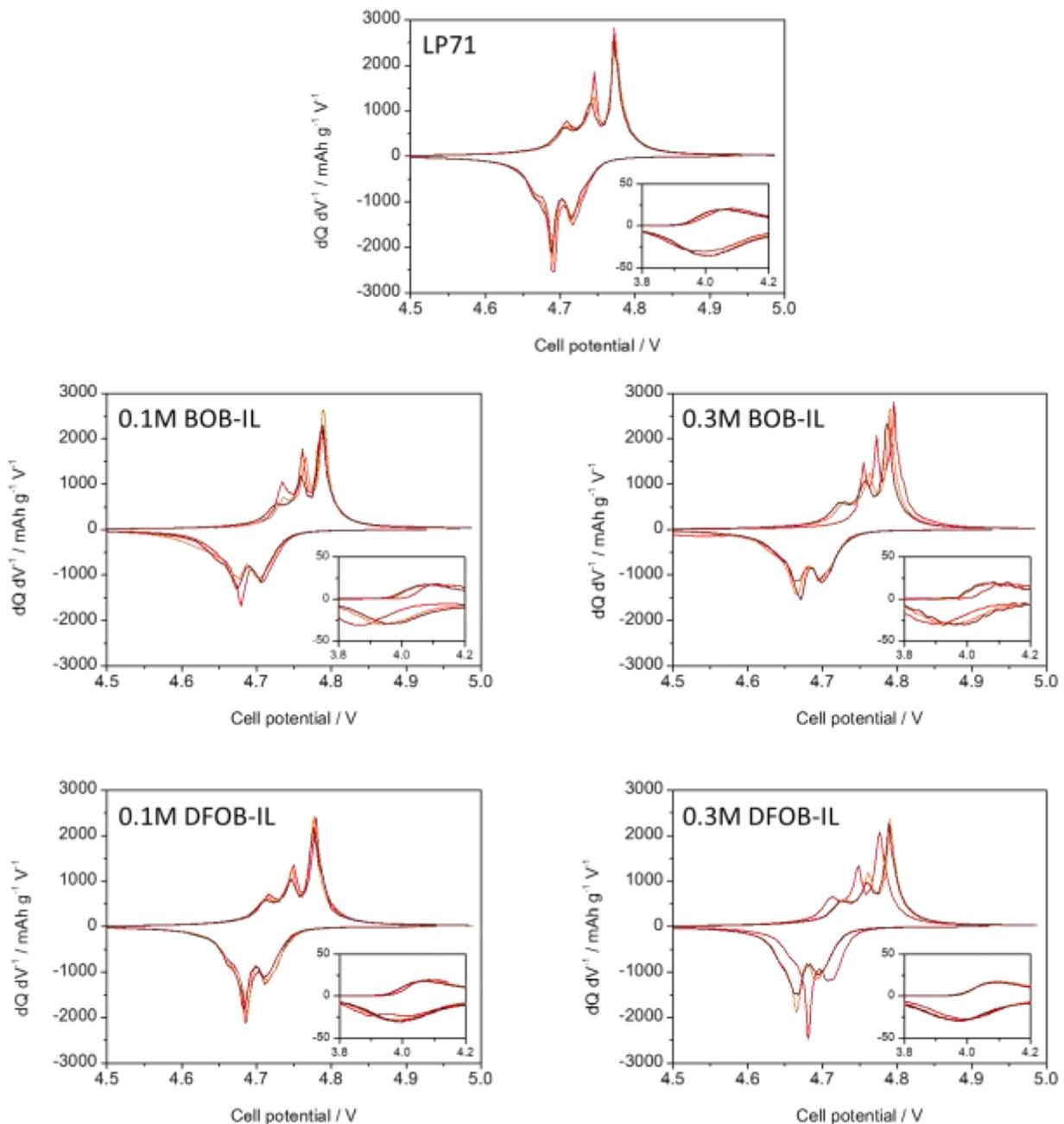


Figura 1. Curve dQ/dV ottenute a 1C nell'intervallo di 3.5 – 5.0 V vs Li^+/Li per celle $\text{Li}|\text{LNMO}$ contenenti elettroliti a base di LP71 additivato di liquido ionico. Le linee nere, arancioni e rosse si riferiscono rispettivamente al decimo, cinquantesimo e centesimo ciclo.

Per comprendere meglio l'evoluzione delle resistenze associate alle interfacce elettrolita/elettrodo (R_{SEI}), misure EIS sono state eseguite dopo ogni dieci cicli di carica-scarica galvanostatica. I valori di resistenza, riportati in Figura 4, sono stati calcolati considerando l'ampiezza del semicerchio nei grafici di Nyquist (pannello di destra in Fig. 4). Le due celle contenenti LP71 e 0.3M DFOB-IL hanno mostrato un'evoluzione limitata del valore R_{SEI} nel tempo rispetto alla soluzione 0.3MBOB-IL. Si noti che, sebbene il valore R_{SEI} aumenti continuamente nel caso di 0.3M BOB-IL, questa soluzione aveva mostrato una migliore ritenzione della capacità di cella. Ciò suggerisce che l'aumento della resistenza associata all'interfaccia elettrolita/elettrodo è dovuto alla formazione di film protettivi, che stabilizzano l'elettrodo in superficie ma non impediscono la diffusione del litio.

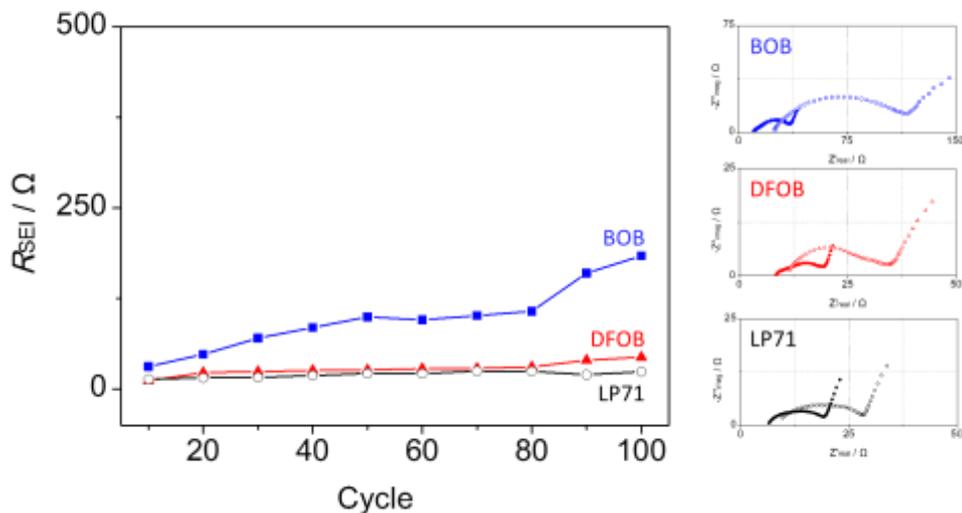


Figura 4. Variazione della R_{SEI} al 100% dello stato di carica, durante la ciclazione delle celle Li | LNMO contenenti LP71 additivato di liquido ionico 0.3 M. Gli spettri di Nyquist al ciclo n.10 (simboli pieni) e n.100 (simboli vuoti) sono mostrati a destra.

Per approfondire la componente legata all'interfaccia catodo-elettrolita (CEI), sono state eseguite analisi FTIR-ATR della superficie dell'elettrodo LNMO dopo le ciclazioni galvanostatiche. Gli spettri ottenuti sono riportati in Figura 5, confrontati con quello di un elettrodo LNMO non-ciclato assunto come riferimento. Rispetto agli altri, campione ciclato con elettrolita BOB-IL ha mostrato diversi picchi caratteristici. Le bande caratteristiche dei composti del boro sono visibili a circa 1852, 1829, 1776, 1769, 1225 e 990 cm^{-1} , suggerendo la presenza di derivati del borato [12], mentre il picco a 1741 cm^{-1} è dovuto a specie policarbonato (PC); infine, segnali di Li-carbonato sono visibili a 1335 e 1449 cm^{-1} [13,14]. Questo dimostra la presenza di CEI più appetibile e complesso in BOB-IL rispetto al campione DFOB-IL, che mostra solo deboli picchi relativi a PC e Li-carbonato [15]. Per l'elettrolita commerciale LP71, non si evidenziano picchi significativi, a parte i segnali del legante polimerico PVDF ad intensità ridotta, dimostrando quindi che in assenza di liquido ionico BOB non si forma un CEI stabile sulla superficie del catodo.

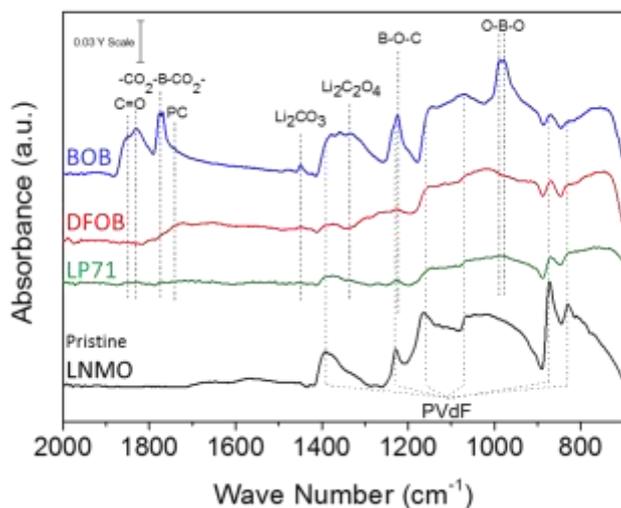


Figura 5. Spettri FTIR-ATR di elettrodi LNMO, invecchiati durante i cicli galvanostatici di carica-scarica in presenza dei diversi elettroliti e poi risciacquati con DMC.

3 Conclusioni

I due liquidi ionici sintetizzati, BOB-IL e DFOB-IL, sono stati utilizzati come additivi in LP71 allo scopo di stabilizzare le interfacce elettrolita/elettrodo, in particolare con catodi ad alto potenziale. Usando le miscele contenenti BOB-IL o DFOB-IL, le celle Li|LNMO hanno mostrato capacità specifica di 120 mAh g⁻¹ al decimo ciclo con una ritenzione di capacità al centesimo ciclo del 99.2% e del 98.1% rispettivamente. Le analisi di impedenza condotte sulle celle allo stato carico, durante cicli successivi di carica-scarica, hanno confermato che l'osservata ritenzione di capacità è accompagnata dalla formazione di film interfacciali. Gli spettri infrarosso, registrati sugli elettrodi LNMO dopo 100 cicli, hanno evidenziato la presenza massiccia di composti borato utilizzando l'elettrolita BOB-IL 0.3 M. Questo attribuisce all'additivo BOB-IL un importante ruolo stabilizzante, dovuto alla straordinaria capacità di formare strati interfacciali durevoli ed efficaci, consentendo la ciclabilità prolungata delle celle ad alto voltaggio.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Z. Liu, J. Chai, G. Xu, Q. Wang, G. Cui; "Functional lithium borate salts and their potential application in high performance lithium batteries". *Coord. Chem. Rev.* (2015), 292, 56–73.
- [2] I. A. Shkrob, Y. Zhu, T. W. Marin, D. P. Abraham; "Mechanistic Insight into the Protective Action of Bis(oxalato)borate and Difluoro(oxalato)borate Anions in Li-Ion Batteries". *J. Phys. Chem. C* (2013), 117 (45), 23750–23756.
- [3] N. P. W. Pieczonka, L. Yang, M. P. Balogh, B. R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, M. Liu, J.-H. Kim; "Impact of Lithium Bis(oxalato)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries". *J. Phys. Chem. C* (2013), 117 (44), 22603–22612.
- [4] S. S. Zhang; "An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery". *Electrochem. Commun.* (2006), 8 (9), 1423-1428.
- [5] J. Liu, Z. Chen, S. Busking, K. Amine; "Lithium difluoro(oxalato)borate as a functional additive for lithium-ion batteries". *Electrochem. Commun.* (2009), 9 (3), 475-479.
- [6] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati; "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future", *Nat. Mater.* 8 (2009) 621-629.
- [7] G.G. Eshetu, M. Armand, H. Ohno, B. Scrosati, S. Passerini, Ionic liquids as tailored media for the synthesis and processing of energy conversion materials, *Ener. Environ. Sci.* 9 (2016) 49-61.
- [8] M.S. Ding, K. Xu, T.R. Jow, Conductivity and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBOB, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A132-A140.
- [9] S.-Y. Ha, J.-G. Han, Y.-M. Song, M.-J. Chun, S.-I. Han, W.-C. Shin, N.-S. Choi, Using a lithium bis(oxalato) borate additive to improve electrochemical performance of high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes at 60°C, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 170-17.
- [10] L. Wang, H. Li, X. Huang, E. Baudrin, A comparative study of Fd-3m and P4332 " $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ", *Solid State Ionics* 193 (2011) 32-38.
- [11] H. Duncan, B. Hai, M. Leskes, C.P. Grey, G. Chen, Relationships between Mn^{3+} content, structural ordering, phase transformation, and kinetic properties in $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode materials, *Chem. Mater.* 26 (2014) 5374-5382.
- [12] G.V. Zhuang, K. Xu, T.R. Jow, P.N. Ross, Study of SEI layer formed on graphite anodes in PC/LiBOB electrolyte using IR spectroscopy, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004) A224.
- [13] B.S. Parimalam, B.L. Lucht, Reduction reactions of electrolyte salts for lithium ion batteries: LiPF_6 , LiBF_4 , LiDFOB , LiBOB , and LiTFSI , *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A251-A255.
- [14] M.S. Milien, H. Beyer, W. Beichel, P. Klose, H.A. Gasteiger, B.L. Lucht, I. Krossing, Lithium bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate $\text{Li}[\text{O}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]$: a high voltage additive for LNMO/graphite cells, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2569-A2576.
- [15] L. Yang, T. Markmaitree, B.L. Lucht, Inorganic additives for passivation of high voltage cathode materials, *J. Power Sources* 196 (2011) 2251-2254.

5 Abbreviazioni e acronimi

| | |
|--|---|
| [BOB ⁻] | bis(ossalato) borato anione |
| [DFOB ⁻] | di(fluoro)ossalato borato anione |
| [Pip _{1,201} ⁺] | N-metossietil-N-metilpiperidinio catione |
| [Pip _{1,201}][BOB] | N-metossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato) borato liquido ionico |
| [Pip _{1,201} ⁺][Br ⁻] | N-metossietil-N-metilpiperidinio bromuro |
| [Pip _{1,201}][DFOB] | N-metossietil-N-metilpiperidinio di(fluoro)ossalato borato liquido ionico |
| BOB-IL | liquido ionico costituito dall'anione BOB |
| CEI | interfaccia catodo-elettrolita (cathode-electrolyte interface) |
| DFOB-IL | liquido ionico costituito dall'anione DFOB |
| EIS | spettroscopia di impedenza elettrochimica |
| IL | liquido ionico |
| Li | elemento chimico Litio |
| LNMO | LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ |
| LP71 | elettrolita commerciale (1M LiPF ₆ in etilen-carbonato:dietil-carbonato:dimetil-carbonato 1:1:1 in peso) |
| M | molarità |
| Mn | elemento chimico Manganese |
| Ni | elemento chimico Nichel |
| O | elemento chimico Ossigeno |
| R | resistenza |
| SEI | interfaccia elettrodo elettrolita (solid-electrolyte interface) |

Output del Progetto (articoli, tesi di laurea, presentazioni orali a convegni).

Tesi:

- Dottorato: Ruggero Poiana, Dottorato in Scienze Chimiche, XXXIII ciclo, Sapienza Università di Roma.
- Laurea Magistrale: Rossella Rettaroli (matricola n.1586258), Laurea in Chimica Industriale, Gennaio 2020, Sapienza Università di Roma.

Articoli:

- Ruggero Poiana, Ernestino Lufrano, Akiko Tsurumaki, Cataldo Simari, Isabella Nicotera and Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, submitted:
"Stable and Versatile Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Li-batteries"
- Giovanna Maresca, Akiko Tsurumaki, Naoki Suzuki, Koji Yoshida, Fausto Croce, Stefania Panero, Yuichi Aihara, Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, submitted:
"Enhanced cycling performances of Sn-C composite anodes in all-solid-state batteries with sulfide-based glass electrolytes"
- M.A. Navarra, A. Tsurumaki, F. M. Vitucci, A. Paolone, O. Palumbo, S. Panero, *Batteries & Supercaps*, 2020, 3, 1112-1119:
"A novel Li⁺-conducting polymer membrane gelled by fluorine-free electrolyte solutions for Li-ion batteries"

Presentazioni a convegni:

- ISE 2020 "71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry", Belgrado, Serbia, 30 Agosto – 4 Settembre 2020 (trasformato in on-line meeting, a causa dell'emergenza COVID-19). Ruggero Poiana, Akiko Tsurumaki, Ernestino Lufrano, Cataldo Simari, Isabella Nicotera, Maria Assunta Navarra:
"Preparation and properties of a versatile gel polymer electrolyte for safer high voltage lithium batteries". Poster.
- Seminario su invito del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", nell'ambito del Progetto "Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022". Università di Bologna (on-line meeting). 13 Luglio 2020. Maria Assunta Navarra:
"Lithium ion batteries for a sustainable energy storage". Orale.
- Nano Innovation 2020, Roma, Italia, 15-18 Settembre 2020. Maria Assunta Navarra:
"Ca-batteries: an emerging storage technology". Orale.

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:

NAVARRA Maria Assunta / PhD / Ricercatore / Responsabile scientifico: si laurea in Chimica con lode (2002) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza dei Materiali (2006) presso Sapienza Università di Roma. Riceve due importanti riconoscimenti: il Premio di Dottorato 2007 "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora", della Divisione di Electrochimica della Società Chimica Italiana e il Premio Eni Italgas "Debutto nella Ricerca", XIX edizione. Svolge lunghi periodi di formazione all'estero presso Chalmers University of Technology (Göteborg, Svezia), Hunter College of CUNY (New York City, USA), Case Western Reserve University (Cleveland, USA), Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW, Ulm, Germania), instaurando proficue e durature collaborazioni. E' titolare degli insegnamenti "Chimica dei Beni Culturali e Metodi Electrochimici" (LM Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali) e "Sistemi di Produzione e Accumulo dell'Energia" (LM Chimica Industriale). E' membro del comitato direttivo del Centro di Ricerca HYDRO-ECO di Sapienza e del collegio del Dottorato in Modelli Matematici per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e Nanoscienze. E' afferente al CNR ITAE, ad INSTM, all'associazione GISEL (Gruppo Italiano Sistemi di accumulo Electrochimico di energia) e socio fondatore di "Eco Recycling", SPIN OFF di trasferimento tecnologico di Sapienza. In possesso di Abilitazione Scientifica Nazionale nei settori 03/A2 - Modelli e Metodologie per le Scienze Chimiche (I e II fascia), 03/B1 - Fondamenti delle Scienze Chimiche e dei Sistemi Inorganici (I e II fascia) e 03/B2 - Fondamenti chimici delle Tecnologie (II fascia). Ha un'esperienza pluridecennale nello studio di materiali funzionali per l'accumulo e la produzione electrochimica d'energia. Autore di 85 articoli scientifici in riviste internazionali, 4 proceeding, 4 articoli in riviste nazionali, 1 capito di libro e 1 brevetto (EU/USA). 1800 citazioni, H-index 24 (Scopus).

GENTILI Alessandra / PhD / Professore Associato: è Professore Associato di Sapienza Università di Roma dal 2005. Presso la stessa Università, si laurea con lode in Chimica Industriale, consegue il titolo di Dottore in Scienze Chimiche e svolge attività come ricercatore (1999-2004). Consegue l'ideoneità nazionale come Professore di I fascia, CHIM 01 (tornata 2012 e 2019). E' Direttore del centro di ricerca interdisciplinare HYDRO-ECO di Sapienza. Ricopre l'insegnamento di "Chimica Analitica III con laboratorio" (LT in Chimica, canale AL) ed è membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in "Scienze Chimiche" e del Comitato di Monitoraggio-Didattica della Facoltà di SMFN. Fa parte dell'Editorial Board di Journal of Chromatography A, Molecules and CAC. È stata valutatore internazionale delle attività di Ricerca dell'Accademia delle Scienze della Repubblica Ceca (2010-2014) e revisore internazionale di progetti di ricerca (Kuwait Foundation for the Advancement of Science; Ghent University; Chilean Government FONDECYT Program) e Tesi di Dottorato (Universidad de La Laguna, Spain). Ha stabilito collaborazioni nazionali e internazionali. Nel 2006, è stata invitata dal IIQAB-CSIC (Proff. Barcelo e Petrovic) ad unirsi alla rete europea di laboratori di riferimento GC-MS e LC-MS, nell'ambito del progetto NORMAN (Network of Reference Laboratories for Monitoring of Emerging Environmental Pollutants; 2006-2008). È autrice di 98 pubblicazioni e 10 capitoli di libri. 3500 citazioni, H-index 31 (Scopus).

TSURUMAKI Akiko / PhD / Assegnista di Ricerca: ha conseguito la laurea in Ingegneria nel marzo del 2012 presso Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT) in Giappone, con una tesi intitolata "Evaluation of Compatibility Between Ionic Liquids and Polymers for the Design of Ion Conductive Materials". Durante il periodo di studi universitari ha ottenuto la borsa di studio "ITP International Program for Training Pre-Tenure-Track: Young Researchers in Nano-Materials", che le ha permesso di trascorrere un periodo in Italia presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Nel marzo 2015 ha conseguito il titolo di dottore di ricerca in Ingegneria presso TUAT, con una tesi intitolata "Basic Studies and Functional Design of Fluorinated Polymer/Ionic Liquid Composites". Durante il suo dottorato ha ottenuto la prestigiosa borsa di studio "Japan Society for the Promotion of Science Research Fellow (DC2)". In seguito, ha iniziato a lavorare presso TUAT come post doc. Da maggio 2016 è assegnista di ricerca presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Ha partecipato a numerosi convegni con presentazioni orali, anche su invito, e ottenuto due premi per il miglior poster. Autore di 21 articoli scientifici in riviste internazionali. 211 citazioni, H-index 10 (Scopus).