



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione di diverse classi di elettroliti solidi reticolati per dispositivi di accumulo elettrochimico a base di metalli alcalini

*C. Gerbaldi¹, G. Lingua¹, M. Falco¹, E. Maruccia¹, G. Meligrana¹,
M. Di Carli²*

OTTIMIZZAZIONE DI DIVERSE CLASSI DI ELETTROLITI SOLIDI RETICOLATI PER DISPOSITIVI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO A BASE DI METALLI ALCALINI

Claudio GERBALDI¹, Gabriele LINGUA¹, MARISA FALCO¹, Elisa MARUCCIA¹, Giuseppina MELIGRANA¹, Mariasole DI CARLI²

¹ 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)

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

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: LA 60 - *Elettroliti stabili ad alta tensione di lavoro*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone-ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini-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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 ELETTROLITA POLIMERICO A DOPPIO STRATO CON RTIL PIRROLIDINIO PER ANODI NANOCOMPOSITI A BASE GRAFENE-GRAFITE E SILICIO PREPARATI SENZA LEGANTI, DA UTILIZZARE IN BATTERIE A IONI DI LITIO.....	7
2.2 SVILUPPO DI ELETTROLITI IBRIDI SOLIDI POLIMERICI PEO/LAGP PER BATTERIE AL LITIO A TEMPERATURA AMBIENTE CON UN PROCESSO DI PREPARAZIONE A SECCO E A SINGOLO STADIO	12
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	28

Sommario

Il Rapporto Tecnico in oggetto fornisce una sintesi concisa dei risultati raggiunti nel corso della seconda annualità (LA 2020) del PTR 2019-2021 relativamente allo sviluppo e relativa caratterizzazione di elettroliti solidi, stabili e sicuri ad elevata conducibilità ed alta tensione di lavoro per batterie agli ioni litio e sodio, che si è chiaramente inserita ed ha proseguito il solco tracciato nel corso delle annualità precedenti di collaborazione con ENEA e partecipazione ai precedenti PAR 2016/17/18. Nonostante le problematiche relative all'emergenza COVID-19, che ha chiaramente limitato il lavoro di ricerca in laboratorio per diversi mesi, i risultati ottenuti sono interessanti ed in linea con quanto programmato.

Si è, di fatto, portato avanti lo studio dei fenomeni di trasporto degli ioni alcalini nei materiali elettrolitici, procedendo di conseguenza alla selezione delle composizioni con più elevata conducibilità ionica, numero di trasporto, stabilità all'interfaccia e finestra di stabilità elettrochimica, da impiegarsi in celle su scala da laboratorio con catodi ad alto voltaggio e anodi ad elevata densità di energia. Lo studio di caratterizzazione ha permesso di confermare una volta di più che la reticolazione indotta dai raggi UV è una tecnica efficace per sopprimere la cristallinità della matrice polimerica e ridurre l'aggregazione ionica, in quanto migliora le caratteristiche strutturali/morfologiche della matrice polimerica. L'aggiunta di opportuni agenti plasticizzanti (nello specifico, liquidi ionici a temperatura ambiente) ha permesso di migliorare ancora di più le caratteristiche di mobilità ionica nei sistemi elettrolitici, con il risultato finale di aumento della conducibilità ionica (≥ 0.1 mS/cm anche a temperatura ambiente).

A seguito dei risultati ottenuti nel corso della precedente annualità, per mitigare i problemi di contatto all'interfaccia elettrodo/elettrolita, che limitano le prestazioni ad alti regimi di corrente, si è provveduto all'implementazione di un processo di reticolazione UV in situ, in cui l'elettrolita viene polimerizzato direttamente sulla superficie dell'elettrodo di lavoro. La tecnica di fotoreticolazione in situ degli elettroliti polimerici ha permesso di sviluppare assemblati elettrodo-elettrolita solidi, nello specifico elettrolita a base polietilenoossido e liquidi ionici polimerizzati su elettrodi nanostrutturati di silicio-grafite-grafene, dove le particelle di materiale attivo elettrodico sono state intimamente ricoperte di elettrolita fotoreticolato. Questa tecnica innovativa, a basso costo, a basso impatto ambientale e facilmente scalabile su larga scala a livello industriale ha permesso di garantire un effettivo aumento della capacità di trasporto all'interfaccia e, di conseguenza, una più elevata capacità specifica e stabilità ai cicli degli elettrodi a base silicio rispetto a quanto ottenibile senza fotopolimerizzazione in situ.

Nella seconda parte dell'annualità si è infine iniziato lo sviluppo di elettroliti polimerici solidi compositi con additivi quali ceramici superconduttori di ioni di metalli alcalini allo stato solido, nanostrutturati (nel caso specifico, del tipo NASICON LAGP), che hanno permesso di ottenere numeri di trasporto elevati (> 0.5) e, di conseguenza, correnti pratiche di utilizzo superiori a basse temperature (fino a 1C) e capacità specifiche pratiche vicine al valore teorico per catodi del tipo LiFePO_4 . Per garantire una compatibilità ottimale tra elettrolita ceramico e polimerico, si sono sperimentate varie famiglie di materiali polimerici (e.g., acrilati, metacrilati, policarbonati, poli-liquidi ionici). I risultati migliori in questo caso sono stati ottenuti con matrici a base polietilenoossido (PEO), soprattutto in termini di trasporto ionico e stabilità ai cicli alle basse temperature.

Ulteriori approcci verranno poi affrontati e sviluppati nel corso della prossima annualità, con relativa finalizzazione dell'assemblaggio di prototipi di celle metallo e metallo-ione su scala da laboratorio. 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 da impiegare in cella.

1 Introduzione

Le batterie a ioni di litio (LIBs) sono i sistemi elettrochimici più efficienti e popolari nel mercato dell'accumulo, e danno energia oggi giorno alla maggior parte dei nostri dispositivi elettronici portatili [1]. Però, i loro limiti in termini di densità di energia, sicurezza, costo e materie prime continuano ad ostacolare la completa transizione ad esempio ai sistemi di trasporto alimentati a batteria totalmente elettrificati. La comunità scientifica sta compiendo grandi sforzi per migliorare la capacità degli elettrodi, ottimizzare la loro superficie attiva e diminuire i loro costi, non solo nelle LIBs, ma anche in batterie avanzate alternative, come quelle a litio metallico, ioni di sodio, litio-aria e litio-zolfo. Ciò nonostante, l'innovazione in questo campo deve andare di pari passo con la progressiva evoluzione di elettrodi sostenibili, con un determinato rapporto energia/densità di potenza, stabilità operativa, durabilità, nonché con la sicurezza delle batterie [2,3].

Batterie sicure, economiche e, eventualmente, super-sottili con differenti forme geometriche potrebbero essere fabbricate attraverso l'uso di elettroliti allo stato solido (elettroliti solidi polimerici, SPE), al posto di quelli liquidi che invece sono infiammabili e richiedono la presenza di un separatore solido per evitare il fenomeno del corto-circuito [4]. Una grande parte dell'industria che sviluppa elettroliti solidi o quasi-solidi si focalizza su matrici polimeriche economiche, come ad esempio l'ossido di polietilene (PEO) e polivinilidene fluoruro (PVdF), anche se altre strutture macromolecolari (con e senza caratteristiche di conduzione a ione singolo) sono state proposte e sono sotto intenso studio, ricerca e sviluppo da parte dei gruppi di ricerca in tutto il mondo, includendo policarbonati, poliuretani, polimetacrilati, etc. [5]. Di fatto, 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. Le membrane fotoreticolate sviluppate nelle precedenti annualità hanno già dimostrato ottime finestre di stabilità elettrochimica, eccellente stabilità all'interfacci con elettrodi di litio-metallico, e ciclazione prolungata a temperatura ambiente con catodi a base di LiFePO_4 (LFP) [6-10]. Nel presente rapporto tecnico, riportiamo un nuovo sviluppo di questa tematica, relativa allo sviluppo di un network polimerico tridimensionale (3D) fotoreticolato tramite UV a base di PEO e liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs) con aggiunta di litio bis (trifluorometano) sulfonimide (LiTFSI), che è stato impiegato per la preparazione in situ di assemblati elettrodo/elettrolita altamente performanti. L'elettrolita polimerico è stato preparato sotto forma di doppio strato su elettrodi a base silicio-grafene-grafite, nuova frontiera in ambito LIB per raggiungere elevate densità di energia e i risultati ottenuti dimostrano le prospettive altamente promettenti non solo dei materiali innovativi sviluppati ma, soprattutto, della innovativa tecnica di preparazione [11].

Diversi altri 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. Più recentemente, gli elettroliti solidi cristallini di tipo inorganico con caratteristiche di conducibilità a ione singolo hanno attirato molta attenzione grazie ai loro vantaggi intrinseci in termini di stabilità elettrochimica e termica, oltre a grandi valori di mobilità ionica a temperatura ambiente. Infatti, questi materiali dimostrano conducibilità ioniche nell'ordine dei 10^{-4} a 10^{-2} S/cm a 25 °C, molto più alta dei comuni SPE (raramente superano 10^{-5} S/cm) e competono con la controparte degli elettroliti liquidi non acquosi [12]. Inoltre, sono dei conduttori a singolo ione con numeri di trasferimento di litio solitamente vicino a 1, importante per avere alti valori di potenza in uscita dal dispositivo. Alcuni materiali solidi sotto studio nelle LIBs sono: perovskite lithium lanthanum titanate $\text{Li}_{0.05-0.3x}\text{La}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ (LLTO), garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) e NASICON-type oxides come $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (dove M = Ge, Ti o Zr). Tra questi, oltre a possedere ottimi valori di conducibilità ionica a temperatura ambiente (circa 7×10^{-4} S/cm), i materiali del tipo NASICON sono stabili in presenza di umidità in atmosfera (miscela atmosferica). Gli elettroliti a base di Ge come $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)$ (LAGP) sono dei candidati promettenti per gli elettroliti di tipo solido, sono facilmente scalabili al livello industriale con le attuali tecnologie ad un prezzo competitivo, la loro sintesi non richiede un'atmosfera inerte in quanto meno inclini ai cambiamenti di fase, contrariamente ai più sensibili LLZO del tipo garnet [13]. Rispetto alla controparte LATP a base di Ti, LAGP

mostrano valori di conducibilità ionica inferiori, ma dovrebbero essere più stabili chimicamente con il litio metallico; infatti, gli elettroliti solidi a base di Ti sono conosciuti per subire la riduzione da Ti^{+4} a Ti^{+3} quando a contatto con il litio, che permette la creazione di un'interfaccia conduttiva di tipo misto (ionico e elettronico), che spesso causa instabilità. Diversamente gli elettroliti al Ge compresi i LAGP sono spesso riportati in letteratura come materiali piuttosto stabili, anche se il Ge^{4+} passa a Ge^{x+} , e ciò significa che il loro contatto diretto con il Li dovrebbe essere evitato.

A causa della loro caratteristiche intrinseche, i materiali del tipo NASICON sono fragili e mostrano un'elevata resistenza ai bordi di grano e scarso contatto all'interfaccia con gli elettrodi. Tutti questi problemi possono essere superati sviluppando degli elettroliti ibridi composti organici-inorganici che combinano una miscela solida di un polimero e di un ceramico, dove l'elasticità della matrice polimerica assicura una facile fabbricazione e limita i cambiamenti di volume che accadono durante le ciclazioni in cella, mentre mantiene un intimo contatto tra i componenti della cella. La soluzione ibrida potrebbe anche mitigare l'instabilità che si verifica quanto si ha il contatto con l'elettrodo di litio metallico [14].

Per queste ragioni, i materiali ibridi PEO/LAGP hanno acquistato popolarità negli ultimi anni, e molti studi hanno riportato la loro semplicità in termini di fabbricazione e il loro favorevole comportamento elettrochimico [9]. In un primo momento, il PEO era utilizzato come additivo (ca. 5 wt%) per legare le particelle dell'elettrolita solido ceramico e, contemporaneamente, migliorare le sue proprietà meccaniche e l'integrità durante il funzionamento. Le celle prive di dendriti sono state anche fabbricate aggiungendo $P(EO)_yLiTFSI$ o uno strato vetroso come tampone tra LAGP inorganico sinterizzato e litio metallico; sono state dimostrate proprietà elettrochimiche avanzate nelle celle al litio con efficienza migliorata. Film ibridi LAGP/PEO con un contenuto LAGP dallo 0 al 90% in peso sono stati preparati con successo mediante una soluzione di LAGP, PEO e $LiClO_4$; il più performante elettrolita in termini di ritenzione di capacità di in un $LiFePO_4/Li$ la cella con il 60% in peso di materiale ceramico e ha mostrato una conducibilità ionica di 8×10^{-6} S/cm e resistenza interfacciale stabile rispetto al litio metallico [4]. Con un metodo simile, si è investigato l'effetto della dimensione e della morfologia delle particelle di LAGP in elettroliti ibridi, dimostrando che, con lo stesso quantitativo di LAGP, particelle più piccole mostrano una maggiore conducibilità (6.76×10^{-4} S/cm a $60^\circ C$ con il 20 % in peso di LAGP), grazie alla struttura amorfa del PEO. Attraverso l'utilizzo di un simile elettrolita composito nel catodo di $LiFePO_4$, la cella al litio risultante ha mostrato un'ottima stabilità nei cicli di carica e scarica con una notevole riduzione della resistenza all'interfaccia.

Nel corso di questa seconda annualità, sono stati formulati degli elettroliti ibridi polimerico/ceramici (hybrid solid polymer electrolyte, HSPE) combinando vari quantitativi di polvere secca di LAGP nella miscela polimerica di PEO/LiTFSI, attraverso un processo rapido, semplice e completamente a secco (senza solvente) ideato e ideale per essere facilmente scalabile a livello industriale (attraverso semplice estrusione ad esempio). Come anticipato, la polvere di LAGP non è sensibile all'umidità dell'atmosfera, ciò rende facilmente processabile il materiale in una comune camera secca (dry-room, senza l'ausilio di un'atmosfera inerte come in glove-box) per ottenere gli HSPEs, che poi sono sottoposti ai vari test elettrochimici. Le celle a base di HSPE superano di gran lunga quelle a base SPE (PEO/LiTFSI) in termini di output di capacità specifica, "fading" limitato e un'eccellente efficienza coulombica anche a bassi regimi di corrente. Al meglio delle nostre conoscenze, questo lavoro rappresenta il primo esempio riportato nella letteratura scientifica del campo di processo a secco, rapido e scalabile, che non necessita in alcun modo di alcuno step di sinterizzazione per gli HSPE basati su una miscela del tipo PEO/LAGP, e apre nuovi orizzonti nello sviluppo di sistemi di accumulo allo stato solido altamente performanti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Elettrolita polimerico a doppio strato con RTIL pirrolidinio per anodi nanocompositi a base grafene-grafite e silicio preparati senza leganti, da utilizzare in batterie a ioni di litio*

La richiesta di LIB con alta densità di energia, soprattutto per applicazioni nel settore dei veicoli elettrici, spinge verso materiali anodici con una capacità specifica migliore rispetto alla capacità teorica della grafite (372 mAh/g). Il superamento delle limitazioni dovute all'uso di elettroliti organici a base policarbonato, dovute alla complessità della chimica all'interfaccia e all'inflammabilità, risulta fondamentale nel progettare LIB sicure. A questo proposito, gli sforzi della ricerca puntano alla sostituzione degli elettroliti liquidi con elettroliti solidi altamente conduttivi, che mirano a migliorare la durata, ad ottenere batterie compatte senza utilizzo di separatori e a ridurre le misure comunemente usate per garantirne la sicurezza [15].

Per affrontare questi problemi, proponiamo qui l'uso di un elettrolita multistrato costituito da un polimero sicuro e ad elevata conducibilità ionica che ingloba al loro interno un liquido ionico a temperatura ambiente (RTIL) a base pirrolidinio e sale di litio accoppiato con un anodo composto da silicio inglobato in una matrice a base grafite-grafene ad alta capacità (capacità teorica di 3579 mAh/g). Lo sviluppo di anodi a base di silicio presenta dei grossi problemi correlati alla elevata variazione volumica nel processo di litiazione/delitiazione (>300%) che causa polverizzazione, perdita di contatto elettrico, distruzione dell'interfaccia solido elettrolita (SEI) e, in alcuni casi, cessato funzionamento della cella. Per ovviare a tali problemi, il silicio in forma nanometrica, combinato con il carbonio a formare compositi Si-C, è largamente studiato per innalzare la conducibilità elettronica ed evitare la polverizzazione nel corso dei cicli. Tra i componenti a base carbonio, i materiali con struttura 2D elettricamente conduttivi ed elastici, come il grafene, sono particolarmente efficaci nel contenere estreme variazioni di volume [16]. Qui proponiamo un metodo semplice per la preparazione di elettrodi compositi che comprende l'incapsulamento di particelle nanometriche di silicio (Si-NP) in pochi fogli di grafene (FLG). Gli elettrodi Si-FLG privi di leganti che ne risultano hanno mostrato eccellenti prestazioni elettrochimiche, raggiungendo alte capacità specifiche (>1800 mAh/g_{Si}) e di efficienza Coulombica (CE = 99%) in celle su scala di laboratorio. Questi risultati sono stati ottenuti con un elettrolita di riferimento (LP30: 1M LiPF₆ in miscela 50:50 con DMC/EC) addizionato con il 10% in volume di fluoretilen carbonato (FEC) [17].

FEC è un agente efficace che promuove la formazione di SEI per anodi a base Si, grazie alla sua capacità di formare un film di passivazione sottile e denso, ricco di fluoruri inorganici. A questo proposito, è stato osservato che RTIL con anione bis(trifluorosulfonil)imide (TFSI) mostrano una scarsa capacità di formare film, soprattutto se comparati con la loro controparte di RTIL basati su bis(fluorosulfonil)imide (FSI). RTIL sono molto studiati come componenti degli elettroliti nelle celle LIB, a causa della loro non inflammabilità, elevata conducibilità ionica ed eccellenti stabilità sia elettrochimica che termica. Di conseguenza, avanzamenti nei metodi di sintesi stanno portando a processi a basso costo e sostenibili che possono essere scalati su larga scala a livello industriale.

In questa sezione, si descrive il lavoro svolto nel corso di questa seconda annualità sullo sviluppo e relativa caratterizzazione di un elettrolita a doppio strato (BLPE) che combina un RTIL a base pirrolidinio Pyr₁₄TFSI a LiTFSI con un polimero a base polietilenoossido (PEO) fotoreticolato, che ha permesso di ottenere una cella a ioni di litio polimerica a stato solido. In questo lavoro, una innovativa tecnica di reticolazione diretta sull'elettrodo Si-FLG senza leganti viene sfruttata per raggiungere una più intima interfaccia elettrodo/elettrolita che garantisce più elevate prestazioni ed efficienze. È altresì da notare che, grazie a questa tecnica innovativa, si può evitare di utilizzare gli additivi comunemente usati per gli anodi a base silicio, come FEC e carbonato di vinilene (VC), con evidenti vantaggi in termini di costi. La deposizione diretta e la reticolazione in situ sono state condotte per aumentare le prestazioni elettrochimiche rispetto a quelle di un liquido Pyr₁₄TFSI/LiTFSI e i risultati positivi a riguardo sono dimostrati e discussi nelle prossime pagine.

Materiali, preparazione degli elettroliti e procedure sperimentali

Gli elettrodi compositi Si-FLG sono stati preparati usando Si-NP (<100 nm, Alfa Aesar) e fogli di grafene ottenuti per esfoliazione di grafite (+100 mesh, Aldrich) mediante fresatura a getto umido, secondo una procedura riportata in precedenza [17]. In breve, masse uguali di Si-NP, FLG e acido poliacrilico (PAA) vengono dispersi in etanolo e sottoposti a ultrasuoni per 90 minuti. La dispersione ottenuta viene poi depositata su un disco di rame (diametro 18 mm) goccia a goccia ed essiccata in aria. Il film risultante viene quindi piroilizzato in un forno tubolare in atmosfera riducente (vuoto + 5 sccm di H₂) per 30 minuti a 750 °C (rampa di riscaldamento 15 °C/min fino a 700 °C e 5 °C/min per arrivare a 750 °C). L'elettrodo composito risultante ha un contenuto di silicio del 57 % in peso, corrispondente ad un carico (loading) di materia attiva (silicio) di 0.28±0.04 mg/cm².

Per preparare l'elettrolita liquido a base RTIL (IL-Liq), Pyr₁₄TFSI e LiTFSI (battery grade, Solvionic) sono stati miscelati in rapporto molare 6:1. Per ottenere lo strato di elettrolita polimerico "soft" (definito PEO-SL), IL-Liq, PEO (Mn 200000 Da, Aldrich, essiccato in vuoto a 50 °C per 48h) e benzofenone (BP, Aldrich) sono stati omogeneizzati fino ad ottenere la consistenza di una pasta a 70 °C. BP è un fotoiniziatore a estrazione di idrogeno, che induce la reticolazione tra le catene polimeriche. La percentuale in peso di IL-liq, PEO e BP è 78.3, 20.7 e 1.0, rispettivamente. Per ottenere il composito elettrodo/elettrolita (Si-FLG/PEO-SL), la pasta PEO-SL è stata depositata sull'elettrodo Si-FLG e pressata a caldo (10 bar, 70 °C) tra due fogli di polipropilene (PP), usando spaziatori di ca. 60 µm per il controllo dello spessore. Il composito Si-FLG/PEO-SL è stato reticolato per 90 secondi sotto radiazione UV (UV-curing) usando una lampada Helios Italquartz e, quindi, staccato dai fogli di PP. Per preparare il film elettrolitico polimerico "hard" (PEO-HL), LiTFSI, Pyr₁₄TFSI, PEO e BP (15.8, 41.1, 41.1 e 2.0 wt%, rispettivamente) sono stati omogeneizzati a 70 °C. In entrambi i materiali PEO-HL e PEO-SL, il rapporto molare EO/Li è 17. La pasta di PEO-HL è stata posta tra due fogli di PP con opportuni spaziatori, e processata in un film mediante pressatura a caldo (70 °C, 20 bar) e sottoposta a UV-curing per 90 secondi. Il film PEO-HL è stato assemblato con il composito elettrodo/elettrolita Si-FLG/PEO-SL, e l'assemblata risultante Si-FLG/BLPE è stato sigillato sottovuoto per garantire un contatto ottimale tra i componenti. Si-FLG/BLPE è stato sottoposto a UV per 3 minuti per fare aderire gli strati di polimero e infine tagliato in dischi di 20 mm di diametro (per evitare corto circuiti visto che Si-FLG ha un diametro di 18 mm). Il BLPE per le misure di conducibilità ionica è stato preparato seguendo la stessa procedura usata per Si-FLG/BLPE, ma in questo caso non è stato utilizzato nessun elettrodo. Si-FLG/BLPE è stato assemblato in una cella ECC-Std (EL-cell, Germania) con un anodo costituito da un disco di litio metallico di 18 mm di diametro (200 µm di spessore, Albemarle) in una configurazione a due elettrodi. La cella Li/Si-FLG con IL-liq è stata assemblata usando un separatore in lana di vetro Whatman imbevuto con 200 µL di elettrolita. Le celle di test sono state sottoposte a ciclazione galvanostatica (GC) a 80 °C con uno strumento Arbin BT2000 (ciclatore multicanale per batterie), tra 0.01 e 2 V (primo ciclo) e 0.1-1 V (cicli successivi), a 250 mA/g_{Si}, basandosi sulla capacità pratica massima del materiale elettrodico (ca. 2500 mAh/g_{Si} nell'intervallo 0.1-1V). Le capacità specifiche sono basate sulla quantità (loading) di Si negli elettrodi. La conducibilità ionica è stata ottenuta mediante spettroscopia di impedenza (EIS, intervallo di frequenza 300 KHz-1 KHz, V_{AC} = 20 mV) su una stazione di lavoro VMP3 (Biologic) utilizzando elettrodi di acciaio inossidabile (SS) in celle simmetriche del tipo SS/PEO-HL/SS (ECC-Std). Gli spettri di impedenza sono stati raccolti a intervalli di 10 °C tra -20 e 80 °C, con celle contenute all'interno di una camera di simulazione climatica (MK-53, Binder), con un tempo di equilibramento di 1.5 h per ogni temperatura. La preparazione dell'elettrolita e l'assemblaggio delle celle è stato eseguito in una glove-box in atmosfera di Ar (Jacomex GP2, O₂/H₂O <1 ppm). La pressatura a caldo e il trattamento UV sono stati condotti in bag trasparenti sigillate sottovuoto. Le misure di viscosità (η) sono state condotte su un dispositivo Anton Paar MCR in modalità di rotazione usando un cono (15 mm) e una tecnica planare (60 °C a 100 rpm). La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata valutata tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) durante il secondo ciclo di riscaldamento tra -150 e 220 °C (sotto flusso di N₂, rampa di riscaldamento 10 °C/min) usando uno strumento DSC 2500 di TA instruments. Le analisi morfologiche sono state condotte con un microscopio a scansione elettronica (SEM) VEGA3 TESCAN equipaggiato con un apparato Energy-Dispersive X-Ray (EDX).

Risultati e discussione delle caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche

Il grafico (a) in **Figura 1** mostra i dati di conducibilità ionica ottenuti tramite EIS su celle simmetriche SS/BLPE/SS. Il film di BLPE mostra una elevata conducibilità ionica di 0.1 e 1.4 mS/cm rispettivamente a 30 e a 60 °C.

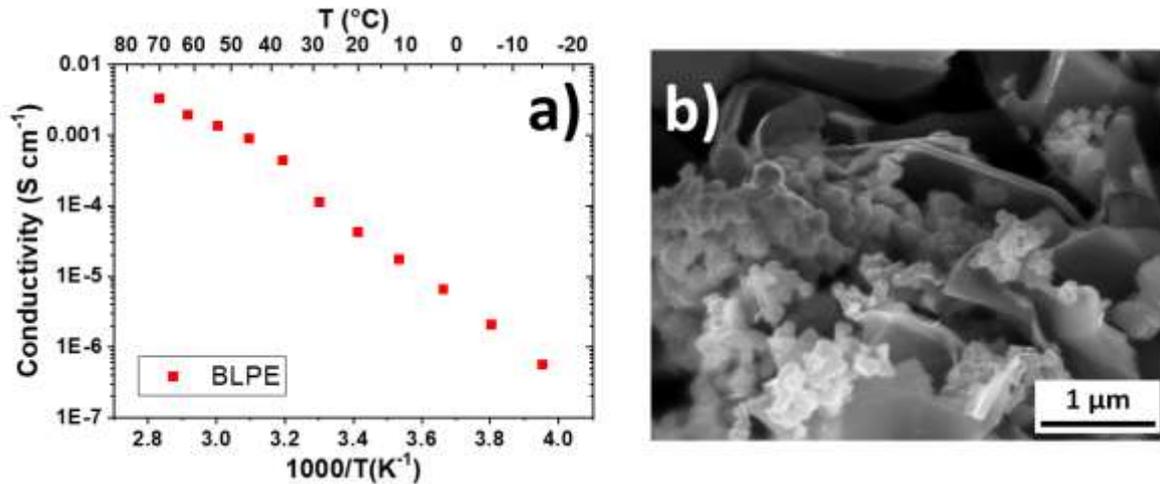


Figura 1. a) Plot di Arrhenius di conducibilità ionica al variare della temperatura (da -20 a 80 °C) dell'elettrolita polimerico BLPE a doppio strato, e b) immagine SEM dell'elettrodo Si-FLG.

La preparazione dell'elettrodo Si-FLG include un trattamento termico in condizioni riducenti, che dà luogo alla pirolisi (carbonizzazione) di PAA, in modo da incrementare la conducibilità elettronica e il legame tra Si NP e i fogli di FLG.

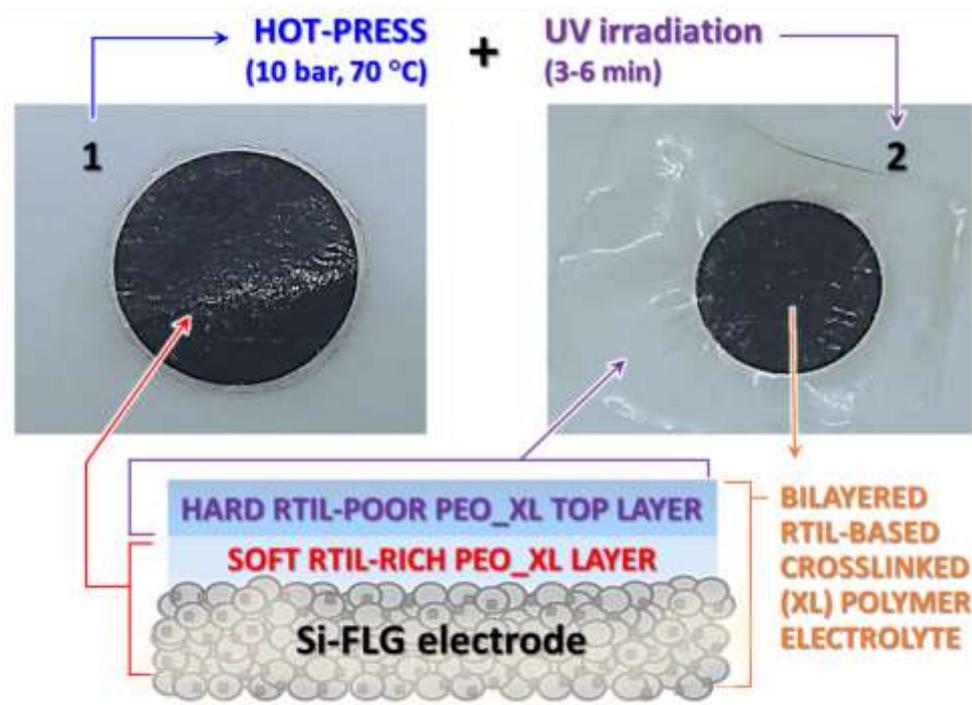


Figura 2. Fotografie digitali ad alta risoluzione dei vari sistemi elettrodo/elettrolita sviluppati in questo lavoro: assemblato elettrodo/elettrolita di tipo "soft" Si-FLG/PEO-SL (1) e assemblato finale elettrodo / elettrolita doppio strato (2), con il relativo schema di preparazione e composizione sottostante.

Il composito nanostrutturato privo di leganti Si-FLG comprende fogli di FLG orientati orizzontalmente che intrappolano le Si-NP (**Figura 1b**, maggiori dettagli e la caratterizzazione completa dell'elettrodo Si-FLG sono riportati in un lavoro precedente [17]).

Per aumentare l'utilizzo della materia attiva abbiamo tentato di sviluppare un innovativo concetto di elettrolita polimerico a due strati. Entrambi gli strati di elettrolita polimerico consistono di PEO, Pyr₁₄TFSI, LiTFSI e un fotoiniziatore; il componente "soft" PEO-SL contiene più RTIL (70.3 %wt) della controparte "hard" PEO-HL (41.1wt%). La viscosità al di sotto dei 60°C inferiore per il precursore PEO-SL (31.6 Pa s) rispetto al PEO-HL (200 Pa s), permette la deposizione diretta sopra l'elettrodo Si-FLG e la reticolazione in situ. Lo schema di preparazione e relativa composizione dell'assemblato finale è mostrato in **Figura 2(1)**.

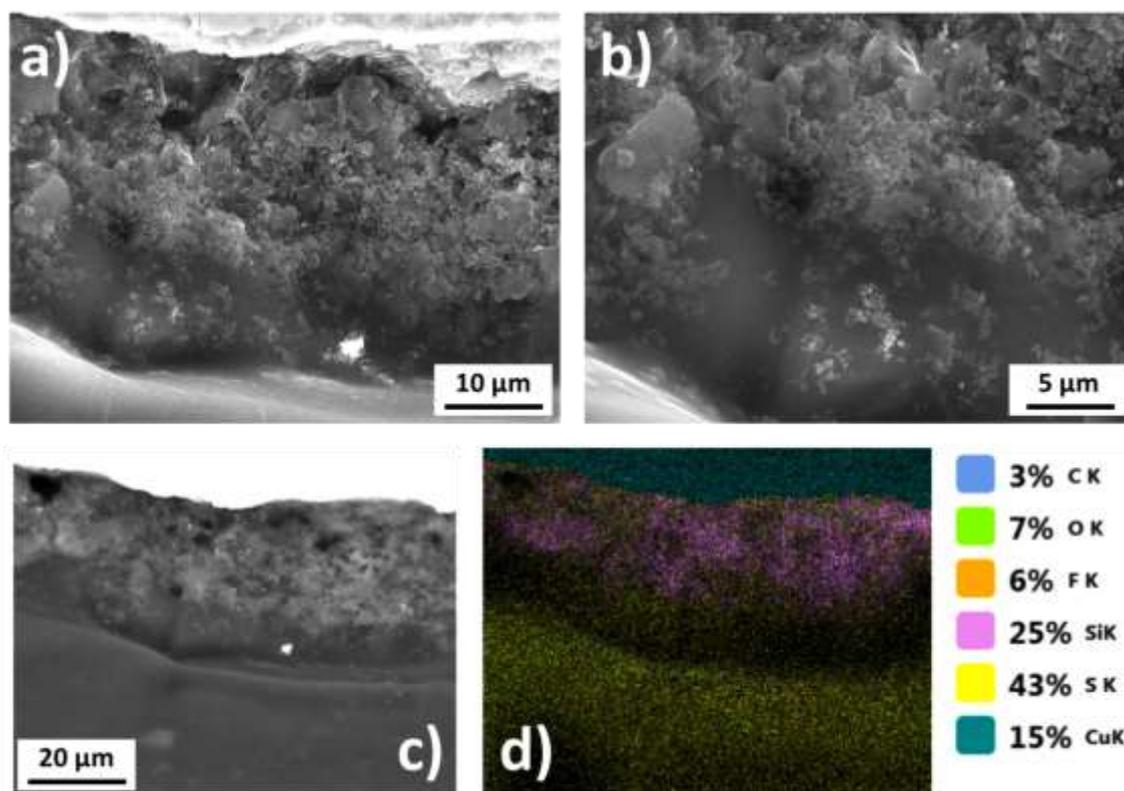


Figura 3. a,b) Immagini SEM a differenti ingrandimenti della sezione trasversale dell'assemblato finale elettrodo / elettrolita reticolato a doppio strato, e d,c) mappe di densità elettronica elementare ottenute tramite tecnica EDX.

Il risultato è che si permette la penetrazione della pasta attraverso la struttura aperta e gli spazi vuoti del film elettrodico, come confermato dalle analisi SEM in sezione trasversale (**Figura 3a,b**) e dalla mappa elementare (**Figura 3c,d**). A causa dell'elevata quantità di Pyr₁₄TFSI, il film PEO-SL (EO/RTIL = 10/3.5 mol, Tg = -77.4 °C) è appiccicoso e perde le sue proprietà meccaniche sotto elongazione, in accordo con la letteratura sui sistemi reticolati a base PEO e alto contenuto di RTIL (e.g., EO/RTIL = 10/4 mol) [18]. Lo strato di PEO-HL (EO/RTIL = 10/1 mol, Tg = -63.2°C) è infine integrato sopra Si-FLG/PEO-SL e successivamente sottoposto a UV curing, per conferirgli integrità meccanica, rendendo stabile e autosupportato l'assemblato Si-FLG/BLPE (**Figura 2**), come dettagliato nella sezione precedente. Dopo UV-curing esso risulta come un termoindurente che mantiene la forma di film elastico con capacità autosupportanti, come mostrato in **Figura 2(2)**.

La **Figura 4** mostra i profili di voltaggio vs. capacità specifica in GC della cella di verifica teorica Si-FLG/BLPE/Li. Durante il primo ciclo, il voltaggio di cut-off inferiore di 0.01 V garantisce una appropriata amorfizzazione del Si policristallino. La spalla a ca. 0.7 V (inset **Figura 4a**) durante la prima carica (litiazione) è probabilmente dovuta alla parziale degradazione dei componenti dell'elettrolita, portando a una CE di 32% nel primo ciclo

(Figura 4b). L'intercalazione di Pyr_{14}^+ in FLG può avvenire, in maniera analoga a ciò che accade a 0.9 e 0.5 V nelle celle Li//grafite con elettrolita $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}/\text{LiTFSI}$, in accordo con la letteratura [18]. Tuttavia, la capacità specifica ottenuta dopo scarica (delitiazione) è di $1637 \text{ mAh/g}_{\text{Si}}$. Nonostante il lavoro addizionale di ottimizzazione, è chiaramente necessario migliorare la CE iniziale con l'elettrolita polimerico, benché sotto le stesse condizioni di ciclazione, la cella con IL-Liq dia $687 \text{ mAh/g}_{\text{Si}}$ in scarica, con una CE iniziale del 7% (Figura 4c). In quest'ultimo caso, il profilo della prima scarica (inset Figura 4c) mostra un plateau irregolare a ca. 0.2 V, che suggerisce un processo di degradazione prolungato.

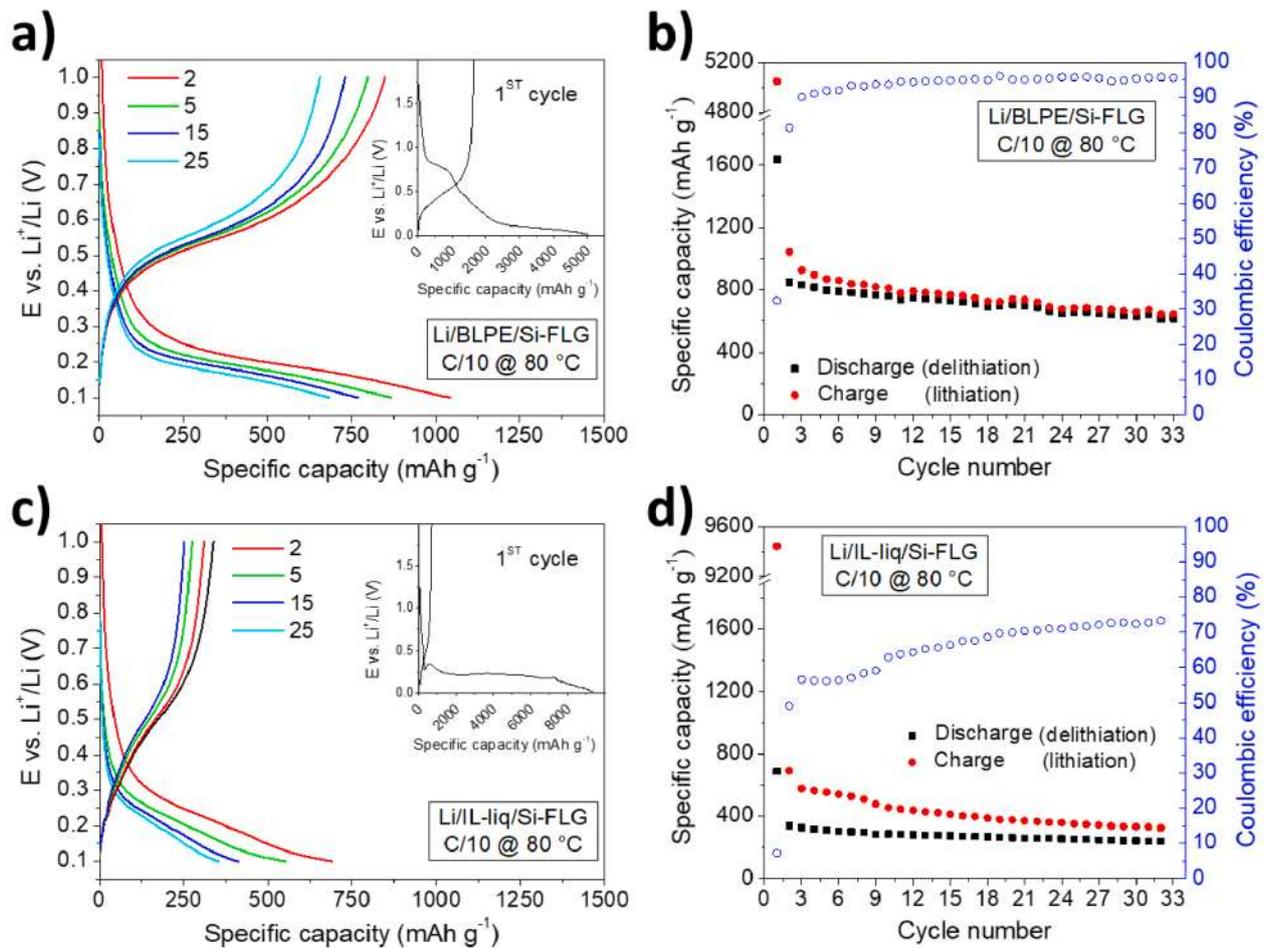


Figura 4. Profili di voltaggio vs. capacità specifica per alcuni cicli selezionati delle celle Si-FLG|BLPE|Li (a) e Si-FLG|IL_liq|Li (c) e loro rispettive capacità specifiche e CE vs. numero di cicli (b,d).

Nei cicli successivi, la finestra di voltaggio di cut-off di Si-FLG/BLPE/Li è stata ridotta a 0.1-1 V per migliorare la capacità di ciclazione a spese della capacità specifica pratica (da 3500 a ca. 2300 mAh/g_{Si}). In questo intervallo, la cella Si-FLG/BLPE/Li dà un massimo di capacità di scarica di $1044 \text{ mAh/g}_{\text{Si}}$, con una capacità di ritenzione del 65% dopo oltre 30 cicli (Figura 4b). La CE è stabilizzata a >95% dopo 10 cicli. Nelle stesse condizioni di ciclazione, la cella basata su IL-liq mostra valori di capacità di carica di 692 e 334 mAh/g_{Si} , con CE di 49 e 72% al secondo e al trentesimo ciclo, rispettivamente (Figura 4d). Questo risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura che riporta basse prestazioni di ciclazione per gli anodi a base silicio con RTIL contenenti TFSI⁻. Qui, la matrice di PEO reticolato svolge una funzione protettiva, prevenendo importanti processi di degradazione dovuti a RTIL. Probabilmente ciò è collegato alla formazione di uno strato di passivazione SEI più efficace in presenza di PEO. Alternativamente, l'effetto del PEO potrebbe essere correlato al cambio di coordinazione degli ioni Li^+ , che smorza la decomposizione irreversibile dell'elettrolita

dovuta alle interazioni con FLG, in maniera simile a quanto osservato con i leganti contenenti ossigeno che prevengono l'intercalazione di Pyr_{14} nella grafite, in accordo con la letteratura [19].

Riassumendo, abbiamo presentato il primo esempio di elettrolita polimerico a base PEO a doppio strato contenente $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ combinato con un elettrodo nanostrutturato privo di leganti comprendente Si-NP incapsulate all'interno di fiocchi di grafene di pochi strati. Il concetto di doppio strato rende possibile la polimerizzazione diretta in situ che permette di raggiungere un'eccellente interpenetrazione tra la materia attiva e l'elettrolita polimerico garantendo la capacità di mantenere la forma sotto stress termico, e garantendo al contempo un'aumentata sicurezza.

Come risultato più rilevante, nonostante l'assenza di qualunque additivo che promuova la formazione del SEI, il prototipo di cella polimerica al Li metallico che abbiamo sviluppato ha dimostrato una capacità specifica reversibile di $1044 \text{ mAh/g}_{\text{Si}}$ in carica, con una più elevate CE, capacità specifica e di ritenzione rispetto alla sua controparte basata su RTIL liquido. Il concetto di BLPE reticolato attraverso UV si dimostra efficace nel prevenire la notevole degradazione osservata con elettroliti basati su RTIL liquido, che assieme ai risultati elettrochimici preliminari degni di nota che si sono qui ottenuti, dimostra il suo potenziale nell'applicazione in batterie a litio metallico polimeriche con alte prestazioni e versatilità di utilizzo.

2.2 Sviluppo di elettroliti ibridi solidi polimerici PEO/LAGP per batterie al litio a temperatura ambiente con un processo di preparazione a secco e a singolo stadio

In questa sezione, si descrive il lavoro svolto relativamente allo sviluppo e relativa caratterizzazione di una nuova tipologia di elettrolita ibrido solido polimerico (HSPE) ottenuto attraverso un processo scalabile, rapido e a secco (o "solvent-free"). La composizione di HSPE è molto semplice: consiste in una matrice polimerica di ossido di polietilene (PEO) e sale di litio (LiTFSI) che comprende un $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (in breve, LAGP) del tipo NASICON cioè un superconduttore ceramico a base di ioni di litio. Omogenei, self-standing e meccanicamente robusti, i film di elettrolita solido sono ottenuti semplicemente miscelando i vari precursori in un singolo stadio e pressando con energia le polveri secche a temperature moderate ($<120 \text{ }^\circ\text{C}$). Degno di nota, diversamente da diversi altri super conduttori ionici usati per gli elettroliti compositi, il LAGP è relativamente stabile all'atmosfera e può essere processato in una dry-room, metodo che è più favorevole, economico e scalabile rispetto ad una camera a guanti (glove-box) inertizzata con Argon per la produzione industriale in sicurezza di batterie a ioni di litio. La giusta e omogenea miscelazione di polvere di LAGP, PEO e LiTFSI permette all'HSPE di raggiungere interessanti prestazioni elettrochimiche in celle al litio su scala di laboratorio, specialmente ad alti regimi di corrente anche a temperatura ambiente. Le celle a base di HSPE superano di gran lunga la loro controparte basata su PEO-LiTFSI, in termini di capacità specifica in uscita (circa il 70% del valore teorico mantenuto a valori molto alti 2C rate), limitano il "fading" e hanno una incredibile efficienza coulombica ($>99.5\%$) anche a bassi voltaggi. I problemi riguardanti la stabilità all'interfaccia rimangono da risolvere, e sono principalmente legati alla reattività del LAGP in contatto con il litio metallico, ma i risultati qui proposti rappresentano un passo verso la realizzazione di batterie totalmente allo stato solido adeguate alle tecnologie che richiedono un alto rapporto energia/potenza, assicurando nello stesso tempo sicurezza e prestazioni in un'ampia gamma di condizioni operative.

Gli elettroliti a base di Ge come $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) sono dei candidati promettenti come elettroliti di tipo solido, sono facilmente scalabili al livello industriale ad un prezzo competitivo con le attuali tecnologie, la loro sintesi non richiede un'atmosfera inerte in quanto meno inclini al passaggio di fase, contrariamente ai sensibili LLZO del tipo garnet. Rispetto alla controparte LATP a base di Ti, LAGP mostrano valori di conducibilità ionica inferiori, ma dovrebbero essere più stabili chimicamente all'interfaccia con il litio metallico; infatti, gli elettroliti solidi a base di Ti sono noti per subire la riduzione da Ti^{+4} a Ti^{+3} quando a contatto con il litio, che permette la creazione di un'interfaccia conduttiva di tipo misto (ionico e elettronico), che spesso causa instabilità. Diversamente gli elettroliti al Ge compresi i LAGP sono spesso riportati nella letteratura scientifica come materiali piuttosto stabili, anche se il Ge^{4+} va a Ge^{x+} come descritto da Hartmann et al. attraverso la spettroscopia a raggi X con fotoelettroni, ciò significa che il loro contatto diretto con il Li

dovrebbe essere evitato [20]. A causa della loro natura intrinseca, i materiali del tipo NASICON sono fragili e soffrono di alta resistenza e scarso contatto superficiale tra i grani (contatto intergrano). Tutti questi problemi possono essere superati sviluppando degli elettroliti ibridi composti organici-inorganici che combinano una miscela solida formata da un polimero e da un ceramico, dove l'elasticità della matrice polimerica assicura una facile fabbricazione e limita i cambi di volume che hanno luogo durante il funzionamento di cella, mentre mantiene un intimo contatto tra i componenti della cella. La soluzione della membrana ibrida potrebbe anche mitigare l'instabilità che si verifica a contatto con l'elettrodo di litio metallico.

Per queste ragioni, i materiali ibridi PEO/LAGP hanno acquistato popolarità negli ultimi anni, a molti studi hanno riportato la loro semplicità di fabbricazione e il loro favorevole comportamento elettrochimico. In un primo momento, PEO era utilizzato come additivo (5 wt% o meno) per legare le particelle dell'elettrolita solido ceramico in un pellet di LAGP, e contemporaneamente migliorare le sue proprietà meccaniche e l'integrità durante il funzionamento [21]. Celle prive di dendriti sono state anche fabbricate aggiungendo $P(EO)_yLiTFSI$ o uno strato vetroso come buffer tra LAGP inorganico sinterizzato e litio metallico; sono state dimostrate proprietà elettrochimiche avanzate nelle celle al litio con efficienza migliorata [22]. Attraverso l'aggiunta di cristalli plastici (plastic crystal) di succinonitrile (SN), alcuni ricercatori hanno migliorato sia la conducibilità ionica che il comportamento sul ciclo dell'elettrolita, grazie a uno strato più stabile ed efficiente di SEI (Solid Electrolyte Interface) [23]. Con un metodo simile, Zhao et al. hanno studiato l'effetto della dimensione e della morfologia delle particelle di LAGP in elettroliti ibridi e hanno dimostrato che, con lo stesso quantitativo di LAGP, particelle più piccole danno una maggiore conducibilità ionica ($6.76 \times 10^{-4} S/cm$ a $60^\circ C$ con il 20 % in peso di LAGP), grazie alla struttura amorfa del PEO. Attraverso l'utilizzo di un simile elettrolita composito nel catodo di $LiFePO_4$, la cella al litio ha mostrato una stabilità operativa notevole con una minimizzazione della resistenza all'interfaccia [24].

In questo lavoro, sono stati formulati degli elettroliti ibridi polimerici/ceramici (hybrid solid polymer electrolyte, HSPE) combinando varie quantità di polvere secca di LAGP nella miscela secca polimerica di PEO/LiTFSI, attraverso un processo rapido, semplice e a secco (solvent-free) creato per essere facilmente scalabile a livello industriale (per esempio attraverso semplice estrusione). Al meglio delle nostre conoscenze, questo lavoro rappresenta il primo esempio di processo solvent-free, rapido e scalabile, senza nessuno step di sinterizzazione per gli HSPE basati sulla miscela PEO/LAGP, e apre nuovi orizzonti nello sviluppo di sistemi di accumulo allo stato solido.

Materiali e preparazione degli elettroliti ibridi solidi

L'ossido di polietilene (PEO, peso molecolare medio: 150.000, seccato sottovuoto a $60^\circ C$ per 24h prima dell'uso) e il litio bistrifluorosulfonilimide (LiTFSI, seccato sottovuoto a $120^\circ C$ per 24h prima dell'uso) sono stati acquistati rispettivamente da Sigma Aldrich e Solvonic. La polvere ceramica di LAGP è stata acquistata da Toshiba (Giappone), con tre differenti composizioni aventi le seguenti dimensioni delle particelle: 0.6, 1.5 e $28 \mu m$ (in accordo ai dati ricevuti dal fornitore).

La composizione sotto studio consiste semplicemente in PEO, LiTFSI e LAGP in differenti quantitativi come descritto nella **Tabella 1**.

Tabella 1. Composizione dei diversi elettroliti in studio.

Materiali	PEO (% peso)	LAGP (% peso)	LiTFSI (% peso)	y (EO:Li)	r (Li:EO) = $1/y$
$P(EO)_{20}LiTFSI$	76	0	24	20	0.050
$P(EO)_{15}LiTFSI$	70	0	30	15	0.067
LA-20	56	20	24	15	0.067
LA-40	42	40	18	15	0.067
LA-60	28	60	12	15	0.067

Il LiTFSI secco e la polvere di LAGP sono miscelati in laboratorio a temperatura ambiente, e successivamente viene aggiunto alla miscela il PEO, il tutto è macinato in un mortaio di quarzo. In seguito, le polveri miscelate sono riscaldate a 80°C e delicatamente miscelate fino all'ottenimento di una pasta soffice; questa è poi compressa fino alla formazione di un film solido omogeneo a 80 °C a 15 bar tra due foglietti di carta solforizzati non viscosi, per permettere un facile peeling a temperatura ambiente, separati da uno "spaziatore" per riuscire a controllare lo spessore finale a circa 200 µm. Tutti i passaggi della preparazione sono effettuati in una camera secca (20 °C, 10 m²; Soimar, Italia) con un grado di umidità inferiore al 2%. La procedura permette di ottenere delle membrane di HSPE bianche, omogenee, autosupportate (self-standing) e meccanicamente robuste, che sono poi seccate a vuoto alla temperatura di 50 °C per 24h e stoccate in un ambiente inerte secco di Argon (Jacomex GP2 Concept, O₂ < 5ppm, H₂O < 1ppm) per essere poi sottoposti alle successive caratterizzazioni.

A fini di confronto, HSPEs sono confrontati con i corrispondenti SPEs solo a base PEO e sale di litio, senza LAGP, ovvero P(EO)_yLiTFSI (dove y corrisponde al rapporto molare EO:Li), ottenuti impiegando lo stesso processo rapido e solvent-free.

Metodologie di caratterizzazione sperimentale, assemblaggio celle e testing

Le stabilità termiche dei differenti elettroliti solidi sono state valutate attraverso un'analisi termogravimetrica (TGA) nel range di temperature tra 40 e 700 °C, sotto un flusso di N₂, con una rampa di temperatura di calore di 10 °C/min, su uno strumento TG 209 F1 Libra (Netzsch).

La scansione calorimetrica differenziale (DSC) è stata condotta in atmosfera di N₂ con uno strumento DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) con una sonda a bassa temperatura. I campioni vengono sistemati in contenitori di alluminio, raffreddato dalla temperatura ambiente fino a -80 °C e, successivamente, riscaldati a 10 °C/min fino a 90 °C. Dopo il primo ciclo di riscaldamento, i campioni sono raffreddati nuovamente fino a -80 °C (rampa -10 °C/min) e riscaldati di nuovo con lo stesso programma. Qui mostriamo la seconda scansione di temperatura. La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata valutata all'inizio della curva e corrisponde al punto a metà altezza del flusso di calore.

La conducibilità ionica è stata misurata attraverso la spettroscopia di impedenza (EIS, Electrochemical impedance spectroscopy) e l'analisi è stata condotta in celle di test ECC-Std simmetriche prodotte da EL-CELL (Germania), assemblate in glove box. Ogni campione di elettrolita è stato posto tra due dischi di acciaio inossidabile separati da un anello spaziatore per mantenere perfettamente il diametro e lo spessore del campione (diametro interno = 14 mm e spessore = 200 µm). Lo spettro EIS è stato registrato su un Bio-Logic VMP3, un potenziostato multicanale con una differenza di potenziale di 10 mV e frequenze tra 660 kHz e 1 Hz. Prima delle misurazioni, le celle sono state tenute durante la notte a 80° C e, poi, la temperatura è stata stabilizzata a 25 °C in una camera di simulazione ambientale controllata (BINDER MK-53, ΔT ± 1 °C) per ottenere un controllo preciso della temperatura. La conducibilità ionica è stata misurata tra 25 e 80 °C, dopo almeno 2h di stabilizzazione per ogni test per permettere alle celle di raggiungere l'equilibrio termico. La resistenza di bulk dell'elettrolita è calcolata al più basso valore del -Im(Z) del diagramma di Nyquist, che rappresenta la parte destra del semicerchio ad alta frequenza. La conducibilità ionica (σ, S/cm) è calcolata tramite la seguente equazione:

$$\sigma = L / A \times R_b$$

dove R_b è la resistenza del bulk, e L e A sono rispettivamente lo spessore e l'area del campione preso in considerazione. Il numero di trasporto del litio è stato misurato in celle simmetriche Li/elettrolita/Li, assemblate in maniera tale da avere l'elettrolita campione tra due dischi di elettrodi di litio metallico (diametro = 18 mm), nuovamente è stato utilizzato un anello spaziatore per avere un controllo preciso del diametro e dello spessore dell'elettrolita. Prima della misurazione, le celle sono state stoccate in condizioni di circuito aperto in una camera a 80 °C per 24h. La resistenza della cella è stata misurata con la spettroscopia EIS e le misurazioni sono iniziate solo quando l'interfaccia si era stabilizzata. Una differenza di potenziale costante di 20 mV è stata applicata per 5 h e sono state misurate le correnti risultanti. Per avere un controllo preciso della corrente iniziale, lo strumento ha misurato un punto ogni 0.2 s per i primi 10 s e, poi, ogni 1 s

per il resto del tempo di misura. Lo spettro EIS è stato acquisito immediatamente prima e dopo una misura di cronoamperometria (10 mV, range di frequenza da 600 kHz a 0.1 Hz).

Le proprietà dell'interfaccia sono state valutate per lo stesso sistema descritto precedentemente, cioè Li/elettrolita/Li e il processo di deposizione /stripping è stato effettuato a 60 °C a una densità di corrente costante di $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ con cicli di un'ora.

La finestra di stabilità elettrochimica è stata valutata a 60 °C tramite voltammetria ciclica (CV) per valutare l'eventuale passivazione dell'interfaccia dopo una serie di cicli; i limiti dei potenziali catodici e anodici sono stati ottenuti separatamente attraverso uno scanning del potenziale di cella da parte del OCV (open circuit potential) prima verso il basso (potenziale inferiore) -0.3 V vs. Li⁺/Li e, poi, verso l'alto (potenziale superiore) fino a 2.5V vs. Li⁺/Li (finestra di stabilità catodica) e poi verso l'alto 5.0 V vs. Li⁺/Li e, poi, verso il basso fino a 2.5V vs. Li⁺/Li (finestra di stabilità anodica). Gli elettrodi utilizzati per le scansioni sono costituiti da foglietti di alluminio e rame (catodo e anodo), con i dischi metallici di Li che fungono da contro-elettrodi e da elettrodi di riferimento.

Tutti le celle a Li metallico assemblate in laboratorio comprese quelle con l'elettrolita solido sono poste tra il Li metallico all'anodo (200 μm , Chemetall, ora Albemarle) e LiFePO₄ (LFP) composito come catodo, entrambi in forma di dischi con 2.54 cm² di area; l'assemblaggio viene posto in una cella di test ECC Std nella seguente configurazione LFP/elettrolita/Li. Il processo ciclico di carica-scarica è stato condotto in tester per batterie del tipo ARBIN BT2000, a differenti regimi di corrente (da C/10 a 2C) utilizzando potenziali limite di 2.5 e 4 V vs. Li⁺/Li. I catodi compositi LFP sono stati preparati attraverso tecnica standard di doctor blading su un foglio di Al come collettore di corrente, di una sospensione di LFP (Clariant-LP2), carbone conduttivo (Shawinigan Black AB50, Chevron Corp) e PVdF (peso molecolare = 534.000, Sigma Aldrich) nel rapporto in peso 70:20:10 e successivamente dissolto in NMP (N-methylpyrrolidone, Sigma Aldrich). Dopo averli seccati per una notte, gli elettrodi sono stati tagliati in dischi e seccati sottovuoto alla temperatura di 120 °C per 24h prima di essere assemblati nelle celle di test all'interno di una dry box.

Discussione dei risultati di caratterizzazione dei materiali e relativo testing elettrochimico in celle su scala da laboratorio

E' noto dalla letteratura che l'effetto della concentrazione salina nelle miscele PEO-LiTFSI (P(EO)_yLiTFSI, con $y = \text{EO:Li}$ con rapporto molare da 2 a 50), e il PEO con peso molecolare (tipicamente in un range tra 1 e 100 kg/mol), sia tra i principali fattori che influenzano il trasporto ionico e le proprietà meccaniche degli SPEs.

Nei nostri esperimenti, il peso molecolare del PEO è stato mantenuto costante a 150 kg/mol. A causa del ruolo "plasticizzante" del sale nel polimero, abbiamo dimostrato che l'integrità meccanica si deteriorava in maniera proporzionale all'incremento del contenuto di LiTFSI, e i campioni impiegati non erano self-standing a temperatura ambiente per valori di y inferiori circa a 15. Come conseguenza, i campioni preparati senza LAGP (SPE), denominati P(EO)₁₅LiTFSI e P(EO)₂₀LiTFSI, sono stati impiegati come elettroliti polimerici di riferimento per finalità comparative. Per lo stesso motivo, il contenuto di LAGP è stato limitato al 60%, in maniera tale da ottenere un ottimo compromesso tra la mobilità ionica e le proprietà elettrochimiche e meccaniche; mentre, una quantità maggiore ha poi portato ad una pasta polimerica HSPE, difficilmente ottenibile sotto forma di film omogeneo, autosupportante, e che non conserva la propria integrità meccanica durante la fase di testing.

HSPE e SPE (spessore 200 μm) sottoposte a studio risultano omogenee e autosupportanti, come è mostrato nella **Figura 5**. L'aggiunta di LAGP favorisce un aumento dell'opacità e, soprattutto, della densità del materiale. Paragonandola al campione senza LAGP P(EO)₁₅LiTFSI, la serie "LA" di HSPE risulta essere più robusta e più maneggevole a temperatura ambiente, pur mantenendo inalterate integrità meccanica, elasticità e, in parte, flessibilità.

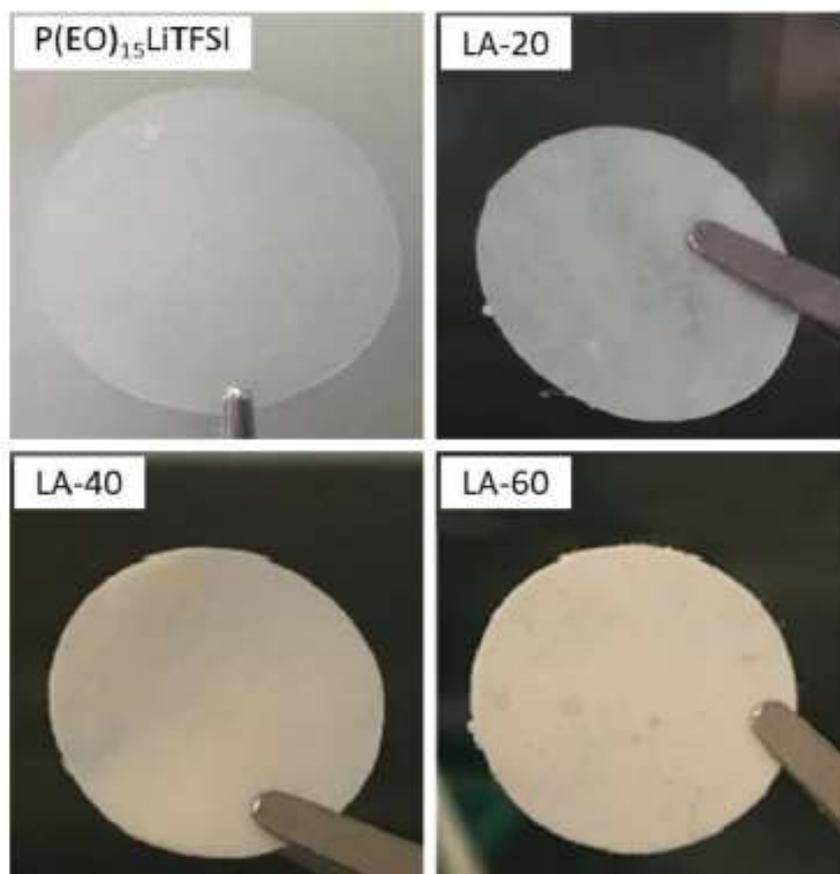


Figura 5. Immagine del polimero solido P(EO)₁₅LiTFSI e della serie di elettroliti polimerici ibridi solidi LA-20, LA-40 e LA-60 in studio (dischi di diametro di 18 mm).

La degradazione termica dei campioni HSPE, misurata tramite esperimenti del tipo TGA, è mostrata in **Figura 6**. La limitata riduzione di peso a 100 °C è attribuibile alla perdita di umidità, che è stata assorbita durante la preparazione e l’allestimento dei campioni in laboratorio. Non sono state identificate ulteriori riduzioni di peso fino alla decomposizione irreversibile iniziata a temperature molto più alte. La degradazione termica, arbitrariamente identificata quando la riduzione di peso eccede il 10%, avviene a temperature inferiori all’aumentare di contenuto LAGP all’interno dei campioni.

Nei campioni senza LAGP P(EO)₁₅LiTFSI, la degradazione ha inizio all’incirca a 350 °C, mentre in LA-20, LA-40, LA-60, le temperature a cui si innesca la degradazione risultano gradualmente ridotte rispettivamente a 291, 270 e 274 °C. Questa prima riduzione di peso è ascrivibile alla degradazione termica della matrice PEO e la riduzione di temperatura sottolinea le variazioni della fase cristallina che nel polimero si avvia quando sono introdotte le nanoparticelle inorganiche, così come confermato dalle misurazioni di tipo DSC mostrate in seguito. Se comparate al classico polimero PEO e sale di litio (LiX), la presenza di particelle ceramiche, come ad esempio Al₂O₃ e ZrO₂, ritardano il processo di degradazione tramite un fenomeno definito effetto “scudo”. Questa degradazione dilatata nel tempo è generalmente attribuita all’intercalazione ed esfoliazione delle catene macromolecolari di polimero in presenza di particelle ceramiche. Tali interazioni provocano un forte effetto barriera che previene la degradazione termica della matrice polimerica. Comunque, nel caso in questione, l’interazione tra le catene polimeriche che possono condurre alla esfoliazione o intercalazione può non avvenire, a causa della notevole dimensione (micrometrica) delle particelle ceramiche. Inoltre, le impurità che possono essere presenti sulla superficie delle particelle ceramiche (per esempio precursori come carbonato di litio o ammonio diidrogeno fosfato) possono catalizzare la decomposizione della catena polimerica in presenza di umidità assorbita dal polimero o dall’ambiente circostante.

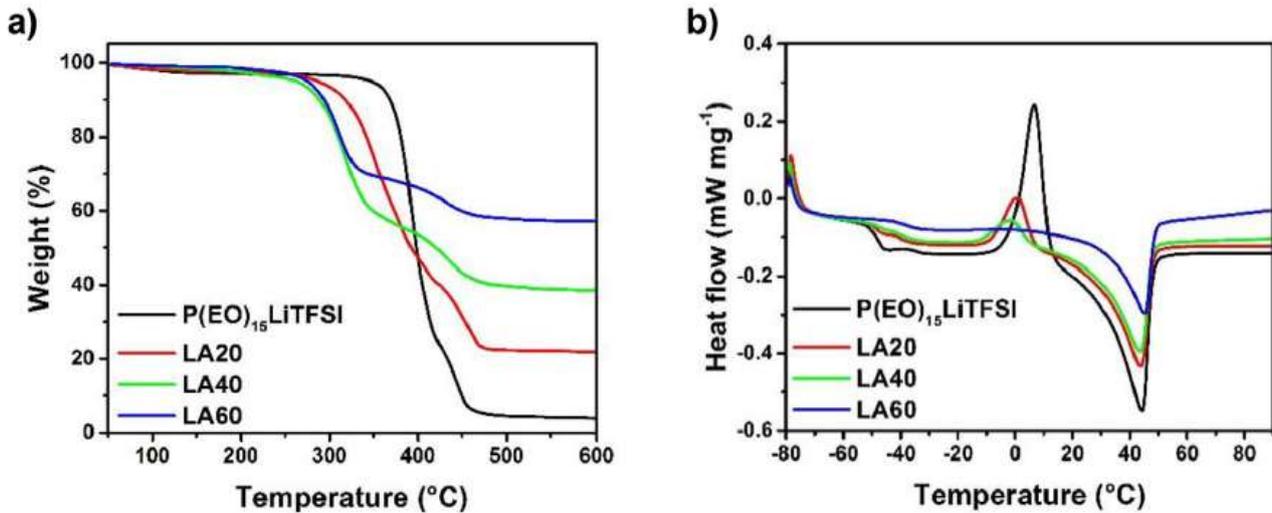


Figura 6. (a) Curve TGA in flusso di N₂ (10 °C/min) e (b) DSC sempre in N₂ (10 °C/min) dei campioni HSPE and SPE; le curve DSC mostrate qui sono state registrate nel corso del secondo ciclo di riscaldamento.

Superati i 400 °C, è visibile una seconda perdita di peso, corrispondente alla degradazione del sale LiTFSI. Il peso residuo del campione è stato identificato in quanto è direttamente proporzionale alla fase ceramica introdotta nella formulazione iniziale, come prova della stabilità termica e chimica del composto LAGP durante l'intera fase di testing. I grafici ottenuti tramite DSC sono mostrati nella **Figura 6b**. Possono essere osservati tre distinti passaggi di fase, linearmente correlati con il quantitativo di LAGP contenuto nei campioni. La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata fissata a -48.8 °C per i campioni senza LAGP, in accordo con quello trovato in letteratura per materiali aventi la stessa concentrazione di sale. In linea di principio, LiTFSI è uno dei migliori sali in termini di dissociazione in PEO e si comporta anche come plasticizzante, grazie alla sua abilità di far decrescere la fase cristallina nel polimero. Però, è noto che l'interazione ionica tra Li⁺ e gli atomi di ossigeno è così forte che le catene diventano meno mobili all'interno della matrice solida e inoltre la T_g aumenta con il crescere del quantitativo di sale. Analogamente, la presenza di LAGP negli HSPEs porta ad avere una T_g più alta attorno ai -39.9 °C nel campione LA-60.

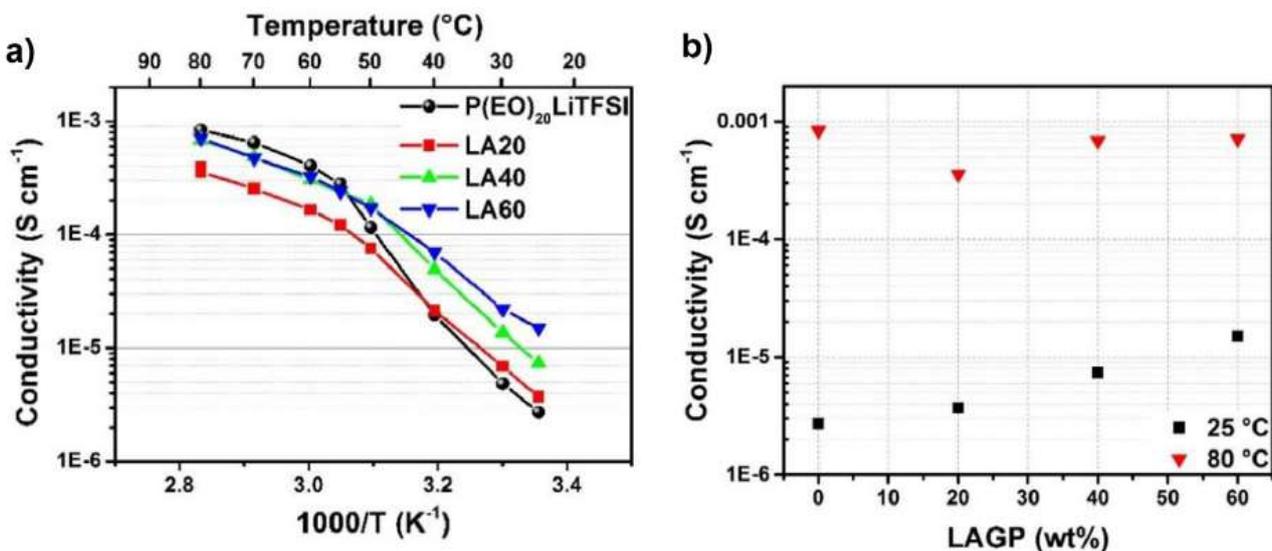


Figura 7. (a) Dipendenza dalla temperatura della conducibilità ionica (Arrhenius plot) dei diversi elettroliti SPE e HSPE in studio, e (b) evoluzione della conducibilità ionica al variare del contenuto di LAGP (misurata a 25 e a 80 °C) in differenti HSPEs.

Queste evoluzioni probabilmente spiegano la formazione di un network continuo del solido ibrido nel quale sono immobilizzate le catene polimeriche anche se è possibile che questo sia legato al fatto che non è possibile realizzare una perfetta analisi DSC su degli elettroliti polimerici compositi. D’altro canto, sopra gli 0 °C, la presenza di particelle di LAGP ostacolano la ricristallizzazione della catena polimerica. Un elettrolita polimerico totalmente amorfo non riesce ad essere ottenuto attraverso il metodo di preparazione adottato in questo lavoro, neanche dopo l’aggiunta di 15 e 60 wt% di LiTFSI e LAGP rispettivamente. È visibile un solo picco di fusione (tra 42 e 48 °C), ciò dimostra che è presente un’unica fase organica, indice che non avviene alcuna segregazione di fase nei campioni, invece evidenzia la buona dissociazione del sale promossa dal PEO. Dal confronto con un classico composito contenente PEO, LiX e Al₂O₃ o ZrO₂ la soppressione della cristallizzazione è meno sensibile nel caso del LAGP, a causa delle grandi dimensioni delle particelle. L’evoluzione della conducibilità ionica in funzione della temperatura tra i 25 °C e gli 80 °C è riportata nella **Figura 7a**. Il campione senza LAGP P(EO)₂₀LiFSI (EO:Li = 20:1) mostra il tipico profilo di un elettrolita a base PEO, con una transizione di fase a circa 50-60 °C, temperatura alla quale la fase cristallina inizia a fondere. A 25 °C, la conducibilità ionica aumenta con il contenuto di LAGP (come si vede in **Figura 7b**) al quale è attribuito l’effetto positivo del composto ceramico nell’elettrolita polimerico (da notare che il pellet a base di LAGP presenta una conducibilità ionica del litio attorno 2x10⁻⁴ S/cm a 25 °C). In aggiunta, il contributo in termini di amorfizzazione della fase cristallina del polimero per mezzo delle particelle ceramiche può anche contribuire all’accrescimento di conducibilità, come confermano i risultati DSC e la variazione di pendenza a circa 50-60 °C all’incremento del contenuto LAGP nei campioni. Il campione contenente 60% in peso di LAGP mostra la miglior conducibilità ionica con valore di 1.6x10⁻⁵ S/cm a temperature inferiori a 0 °C, circa un ordine di grandezza maggiore rispetto al campione SPE a base PEO.

Considerando che LA-60 ha una maggiore robustezza meccanica rispetto al semplice SPE basato su PEO-LiTFSI, che può contenere anche una maggiore quantità di sale di litio senza perdere la sua integrità meccanica, si può notare come questo abbia valori di conducibilità ionica notevolmente alti per un elettrolita ibrido solido a temperatura ambiente; il risultato è perfino più apprezzabile se si considera la procedura di preparazione che risulta rapida, semplice, ecologica, scalabile se confrontata alla convenzionale procedura di casting. La risposta in termini di impedenza è registrata su due celle simmetriche di elettrodi, che mostrano un debole semicerchio ad alte frequenze, in particolare a temperature inferiori ai 40 °C (**Figura 8**), per il campione LA-40 (rappresentativo di tutti i campioni preparati), che suggerisce una separazione di fase probabilmente dovuta all’indurimento della matrice polimerica. A temperature T ≥ 40 °C, i profili di impedenza sono tendenzialmente lineari, tenendo conto della natura omogenea delle miscele elettrolitiche.

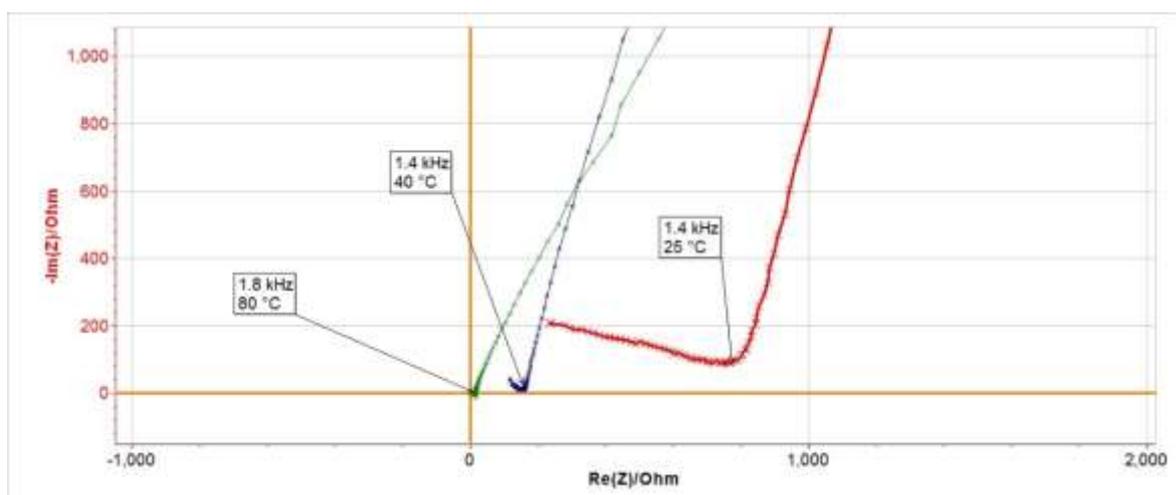


Figura 8. Plot di Nyquist di una cella simmetrica SS/LA-40/SS a diverse temperature.

È importante notare che il meccanismo di trasporto ionico varia in base alla composizione (in particolare, la percolazione del litio nelle specie ibrido ceramiche/PEO non è del tutto chiaro, e ulteriori studi sono in corso

nei nostri laboratori per meglio interpretare questo fenomeno). Superati i 55 °C, per il PEO si ha un passaggio di fusione (come dimostrato anche dalle misure DSC) e la conducibilità dell'elettrolita puro P(EO)₁₅LiTFSI (LA-0) risulta maggiore rispetto alla controparte HSPE. In queste condizioni, la mobilità delle catene è ancor più favorita in assenza di polvere di LAGP e gli ioni trovano un percorso molto più rapido attraverso la matrice polimerica amorfa. Tuttavia, a 80 °C, non abbiamo osservato un andamento prevedibile della conducibilità in funzione della quantità di LAGP nell'elettrolita. In queste condizioni, il trasporto di litio può preferenzialmente verificarsi attraverso catene PEO piuttosto che attraverso i canali del ceramico LAGP.

Per approfondire lo studio del meccanismo di trasporto di litio nel HSPE, abbiamo fatto un tentativo di calcolo del numero di trasporto di litio attraverso un'analisi elettrochimica combinata. Le misurazioni cronoamperometriche consistono nell'applicazione di potenziale costante in una cella simmetrica Li/Li sino a che tutti i fenomeni diffusivi raggiungano lo stadio stazionario (stabile). Le analisi EIS sono state eseguite per valutare le resistenze interfacciali del sistema immediatamente prima (tempo 0) e dopo (stadio stazionario) della cronoamperometria. Questa tecnica prende in considerazione un elettrolita semplificato con ioni di litio completamente dissociati ed è normalmente applicato a elettroliti P(EO)_yLiTFSI quando EO:Li è superiore a 30, o a soluzioni elettrolitiche molto diluite. Nel caso in esame, il sale di lito è più concentrato nell'elettrolita solido ed è più probabile che si formino complessi ionici o neutri che possano influenzare il risultato. Ad ogni modo, a 80 °C si sono ottenuti risultati riproducibili in tre differenti repliche per ciascuna delle diverse composizioni HSPE.

La loro evoluzione con diversi contenuti di LAGP è rappresentata in **Figura 9**. Per calcolare il valore del numero di trasporto di litio, abbiamo usato due differenti equazioni: l'equazione di Bruce e Vincent (BV) (eq.2) che misura il rapporto tra la corrente iniziale e la corrente allo stadio stazionario, corretta con il contributo della resistenza del bulk dell'elettrolita e la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia [25], e in aggiunta l'equazione (eq.3) proposta da Watanabe et al. [26], la quale è comparabile all' eq.2 se si assume che non ci siano reazioni collaterali indesiderate durante la fase di misura. Il vantaggio dell'eq.3 è che non risulta necessario misurare il valore di I_0 , la quale dipende da entrambi i parametri di misurazione e di strumentazione (poiché è correlata alla precisione di acquisizione nell'intervallo 0).

$$t_{+BV} = \frac{I_{SS}R_{b,SS}(\Delta V - I_0R_{ct,0})}{I_0R_0(\Delta V - I_{SS}R_{ct,SS})} \quad (2)$$

$$t_{+BV} = \frac{I_{SS}R_{b,0}}{(\Delta V - I_{SS}R_{ct,SS})} \quad (3)$$

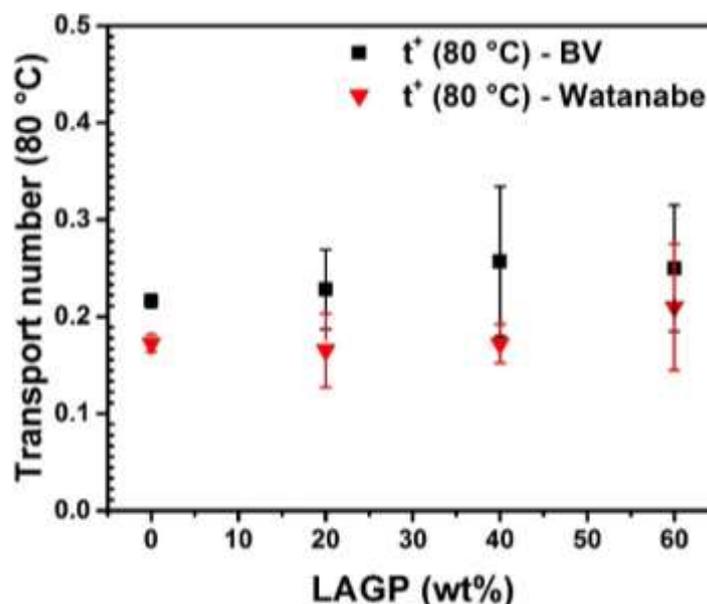


Figura 9. Variazione del numero di trasporto in funzione del contenuto di LAGP per HSPE; sono proposte due diverse equazioni per calcolare i valori dei numeri di trasporto.

In entrambi i casi, ΔV è il potenziale DC applicato (espresso in V), I_0 e I_{ss} si riferiscono alla corrente che attraversa la cella (in A) quando il potenziale è applicato a t_0 e quando è raggiunto lo stadio stazionario, rispettivamente. R_b e R_{ct} sono i valori di carico e la resistenza al trasferimento di carica della cella, misurati con metodo EIS immediatamente prima ($R_{b,0}$ e $R_{ct,0}$) e dopo ($R_{b,ss}$ e $R_{ct,ss}$) l'applicazione del potenziale. Se il sistema è in equilibrio prima dell'inizio dell'esperimento (interfaccia chimica e temperatura), i valori di resistenza sono quasi immutati. (specialmente R_b). In caso contrario, la misurazione necessita di essere ripetuta. LAGP è un conduttore a singolo ione dove l'unica specie (elemento) conduttore è Li^+ , e il numero di trasporto del litio è pertanto prossimo ad 1. Nei campioni $P(EO)_yLiTFSI$, il numero di trasporto è generalmente in un intervallo tra 0.15-0.45, con variazioni legate al processo di preparazione scelto e alla concentrazione del sale disciolto. Nei nostri esperimenti, i campioni senza LAGP mostrano un numero di trasporto uguale a 0.21 (calcolato con metodo BV, lievemente più alto se calcolato con l'equazione Watanabe), in accordo con quanto riporta la letteratura scientifica a riguardo [27]. Questo numero di trasporto è leggermente più alto in presenza di LAGP, sebbene l'effetto risulti essere piuttosto limitato. Ciò conferma l'ipotesi precedente: a temperature superiori quella di fusione del PEO e il trasporto di litio avvengono principalmente nella fase polimerica. Da notare che il contenuto LiTFSI in LA-60 (12 wt%) è più di tre volte inferiore rispetto al campione puro, senza cioè LAGP, SPE (39 wt%), ma il numero di trasporto non è influenzato negli elettroliti corrispondenti, evidenziando il ruolo svolto da LAGP nel trasporto ionico nei campioni HSPE.

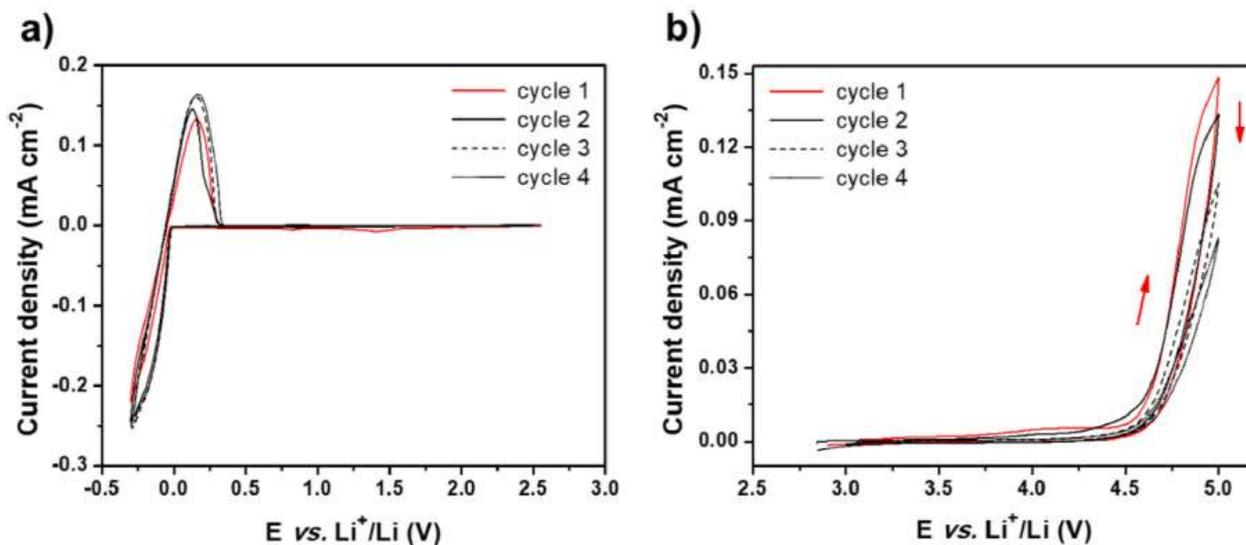


Figura 10. (a) Finestra di stabilità elettrochimica, potenziali catodici (a) e anodici (b), del campione LA-60 rappresentativo per i vari HSPE preparati.

La **Figura 10** mostra la finestra di stabilità elettrochimica del campione LA-60 valutata in termini di voltammetria ciclica (CV) nelle celle Li/LA-60/Cu attraverso valori di potenziale catodici (finestra di stabilità catodica fino a -0.3 V vs. Li^+/Li , **Figura 10a**) e nelle celle Li/LA-60/Carbonio attraverso valori potenziali anodici (finestra di stabilità anodica fino a 5.0 V vs. Li^+/Li , **Figura 10b**) a 60 °C. Oltre 4.5V vs. Li^+/Li , può manifestarsi l'ossidazione di alcuni componenti elettrolitici. Nella serie di campioni HSPE in studio, la stabilità del PEO verso potenziali anodici è ancora il fattore limitante, che in realtà è stato parzialmente migliorato con l'aggiunta di LAGP. In effetti, gli elettroliti polimerici a base PEO sono solitamente stabili fino a 4.1-4.2V vs. Li^+/Li . La degradazione osservata nel nostro sistema è molto ridotta (con densità di corrente sotto 10^{-6} A/cm² a 0.1 mV/s) e l'interfaccia sembra passivata dopo il primo ciclo fino a 5.0 V vs. Li^+/Li , come confermato dall'assenza di reazioni rilevabili in cicli successivi. Quest'ultimo, effetto positivo è importante per garantire una relativa stabilità con elettrodi ad alto potenziale impiegati senza alcun ulteriore additivo passivante. La finestra di stabilità catodica è quella tipica per un elettrolita PEO-LiTFSI e nessun effetto lineare dovuto alla presenza di LAGP può essere osservato nelle condizioni sperimentali adottate.

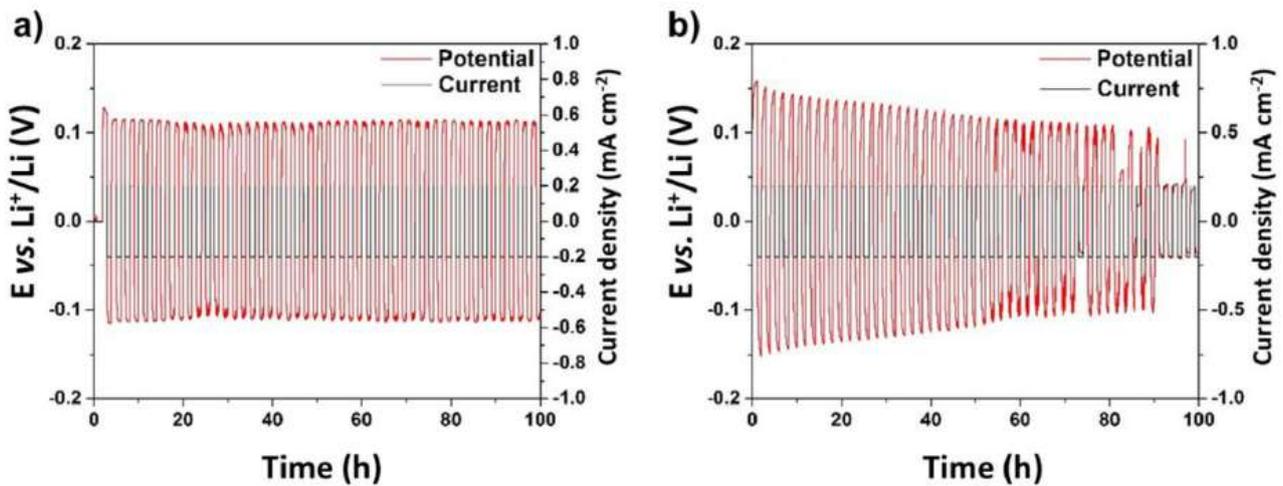


Figura 11. Processi di plating/stripping del litio in campione HSPE (a) e SPE (b).

Nel grafico a) della **Figura 11**, è mostrato il processo di plating/stripping del litio, con processi poco reversibili durante il primo ciclo nell'intervallo 0.5-1.6V vs. Li^+/Li che producono correnti inferiori a $5 \mu\text{A}/\text{m}^2$ attribuite all'attività elettrochimica della matrice polimerica e che non influenzano il comportamento complessivo del HSPE, il quale dimostra invece poi ottima capacità di plating/stripping reversibile in tutti i cicli successivi (**Figura 11a**).

La stabilità elettrochimica è stata valutata anche a temperatura ambiente, confermando un'ampia finestra di potenziale anodico (come mostrato in **Figura 12**).

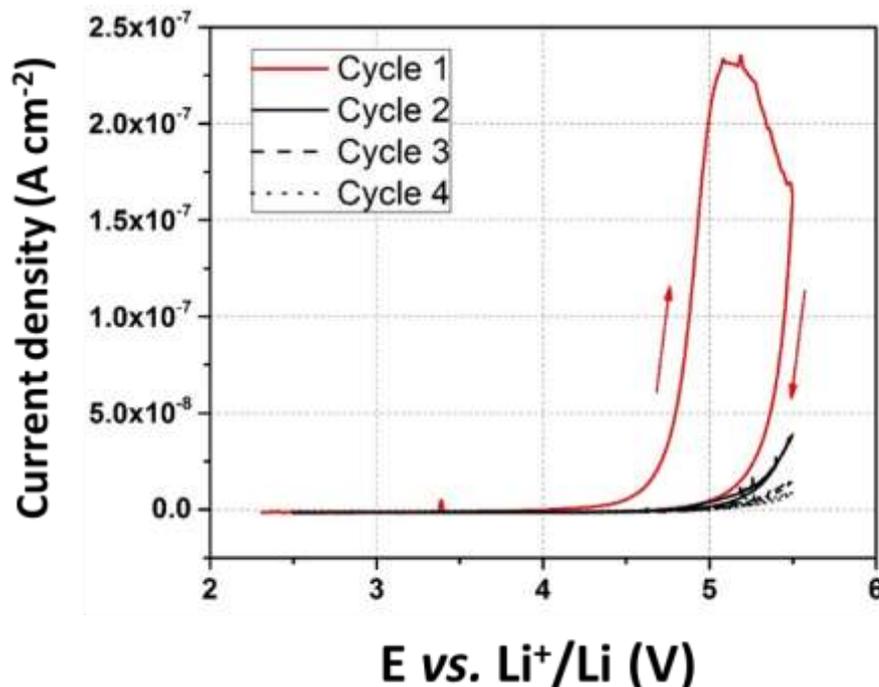


Figura 12. Finestra di stabilità elettrochimica verso i valori di potenziale anodici ottenuta mediante voltammetria ciclica a temperatura ambiente (potential scan rate of 0.1 mV s^{-1} per 4 cicli tra 2.5 and 5.5 V vs. Li^+/Li).

Le compatibilità (stabilità interfacciale) degli elettroliti vs. litio metallico sono state valutate in celle simmetriche Li/elettrolita/Li tramite esperimenti di plating/stripping di litio a densità di corrente di 0.2 mA/m² per 1h a 60 °C (**Figura 11**). I valori di stabilità registrati per le interfacce elettrolita/litio metallico, sono piuttosto limitati. Questo è noto dalla letteratura scientifica che evidenzia la reattività degli elettroliti del tipo NASICON a contatto con il litio metallico. Generalmente, la protezione del litio è fondamentale per garantire operazioni stabili con elettroliti basati su LAGP. Nel nostro lavoro attuale, abbiamo usato elettrodi litio metallici puri, senza alcun rivestimento protettivo, e i risultati degli esperimenti di plating/stripping condotti sono mostrati in **Figura 11a**, comparando nello specifico i risultati di LA-60 (rappresentativi della serie di HSPE in studio) e P(EO)₁₅LiTFSI SPE. Una maggiore quantità di LAGP (LA-40 e LA-60) negli elettroliti solidi ha causato una sostanziale riduzione del potenziale durante il ciclo, che probabilmente è responsabile di un continuo accrescimento del contatto interfacciale tra gli elettroni conduttori (Li metallico) e gli ioni conduttori (PEO-LAGP). Questo è evidente anche nei test di plating/stripping dei campioni LA-40 e coincide con lo spettro EIS registrato ogni 10 cicli di plating-stripping (20h), mostrato in **Figura 13** la riduzione della resistenza di trasferimento di cariche è chiaramente evidente, mentre la resistenza alle alte frequenze (RHF) rimane immutata. Dopo 40h, RHF diminuisce significativamente, ciò potrebbe essere indice della formazione di SEI stabile. La buona performance a cicli prolungati è associata ad un'eccellente efficienza coulombica, la quale risulta essere fondamentale per garantire prestazioni ottimali in configurazione reale di cella. Dopo circa 60h consecutive di ciclazione, la sovratensione degli elettrodi di Li metallico nella cella simmetrica basata su LA-60 è inferiore a quella del Li metallico nella cella basata su SPE P(EO)₁₅LiTFSI; ciò è dichiaratamente riconducibile ad un aumento del trasporto ionico del conduttore superionico di tipo NASICON e del film di separatore elettrolitico HSPE.

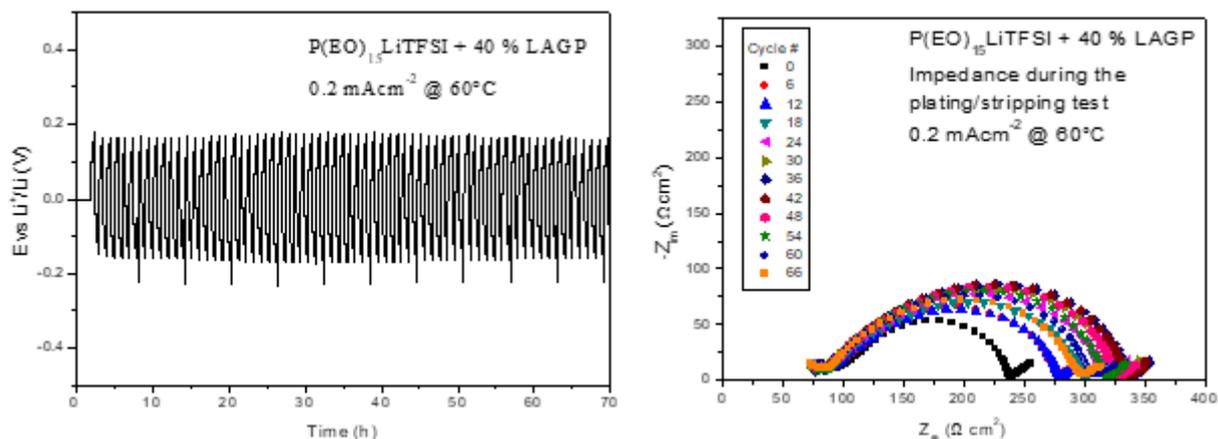


Figura 13. A sinistra i profili di potenziale vs. tempo ottenuti negli esperimenti di plating/stripping del litio condotti in cella simmetrica Li/elettrolita/Li assemblata con elettrolita LA-40 completamente solido (densità di corrente di $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ fissando ogni ciclo da 1 h a 60 °C) e, a destra, diagramma di Nyquist di Li/LA-40/Li prima e durante gli esperimenti di plating e stripping.

Sfortunatamente, dopo 80-90h, le prestazioni di cella collassano gradualmente, come se fosse coinvolta da multipli micro-cortocircuiti, vale a dire che l'elettrodo Li metallico nella cella a stato solido basata su HSPE non è esente dalla formazione di dendriti e/o problemi di reattività superficiale. Questo risultato è coerente con quanto riportato nella letteratura scientifica in merito agli elettroliti strutturati a base NASICON nei quali si è osservato degrado della cella dopo circa 80h a contatto con elettrodi in litio metallico non trattato. Anzi, differenti studi hanno confermato la tipologia di decomposizione dei prodotti, come Li₂O, Li₂O₂, Li₂CO₃, quando il litio metallico è a contatto con particelle di LAGP. La formazione di Li₂O richiede ossigeno, che può derivare dalle particelle ceramiche o persino dal polimero stesso. Questo potrebbe comportare complicazioni molteplici alla superficie che possano coincidere con una interfaccia scadente, formazione di crepe e/o

limitata resistenza dendritica. Qui, malauguratamente, la presenza di una fase polimerica PEO pare non essere sufficiente per passivare l'elettrodo di litio metallico, evitando così la reattività superficiale con LAGP. Vari studi affrontano questo problema di instabilità, introducendo per esempio uno strato tampone inerte (vetro conduttivo, polimero elettrolitico, livello sottile ALD, SEI artificiale, etc.) o un composito sale-polimero per contrastare la degradazione della cella [28], ma questo non è argomento del nostro studio. Nei nostri esperimenti, con lo scopo di comprendere effettivamente la stabilità interfacciale sotto ciclazione prolungata, non abbiamo protetto in alcuna maniera il litio metallico e, chiaramente, i risultati necessitano ancora di essere ottimizzati adeguatamente in termini di formazione di dendriti di litio, ma i dati preliminari sono incoraggianti se si considera la procedura di fabbricazione del HSPE priva di solventi, economica e scalabile.

A tal proposito, la sezione che segue dimostra che la ciclazione galvanostatica è stata ottenuta con successo con una durata di oltre 1200h (approssimativamente, 50 gg) in una cella tutta allo stato solido LFP-HSPE con un anodo al litio metallico. Inizialmente, la ciclazione a corrente costante (galvanostatica) è stata condotta a 80 °C e diverse correnti (da C/10 a 2C), così da poter comprendere l'effetto del LAGP nell'elettrolita polimerico. A questa temperatura, le conducibilità ioniche di LAGP-free SPE e LA-60 HSPE sono molto simili tra loro; malgrado ciò, la **Figura14a** mostra un chiaro miglioramento della capacità specifica durante la ciclazione per le celle litio assemblate con HSPE LAGP. I primi tre cicli di ogni cella sono stati completati a bassi valori C/10, corrispondenti a densità corrente di circa 4×10^{-5} A/cm² (calcolati su una massa di materiale attivo di LiFePO₄ di circa 2.0 mg/cm²). Tutte le celle HSPE mostrano un output specifico iniziale molto elevato nell'intervallo di 140 (LA-20) e 166 (LA-60) mAh/g, considerando sia la compatibilità e idoneità degli elettroliti ibridi proposti per operare con i catodi LFP compositi e, più importante, la buona interpenetrazione dell'elettrolita con l'elettrodo. Ciò è imputabile al rammollimento della fase organica a 80 °C, la quale fornisce un contatto interfacciale ottimale (perfino se i catodi LFP sono preparati senza alcun conduttore ionico) e porta ad un uso efficiente delle particelle di materiale attivo nell'intero spessore dell'elettrodo, che risulta quasi a piena capacità (capacità teorica specifica di LFP circa 170 mAh/g) per la cella LA-60. Da notare che, la preparazione degli elettroliti ibrido ceramici/polimeri a stato solido proposti in questo lavoro garantisce compatibilità interfacciali e operabilità con elettrodi porosi aventi superficie ruvida, a differenza di ciò che si osserva normalmente con LAGP solidi interamente lisci sotto forma di pastiglie.

I profili di potenziale vs. tempo ricavati dai test sui cicli galvanostatici di celle LFP/LA-60/Li, mostrati in **Figura14b,c**, sono netti e mostrano un plateau di conversione ben definito, tipico del catodo a base LFP, con una ridotta sovratensione. Perfino a corrente 1C, il plateau è ancora chiaramente visibile e piano, con limitata sovratensione per una cella interamente solida di Li metallico. È interessante notare che la capacità è effettivamente migliorata tramite l'impiego di elettrolita ibrido che contiene LAGP. In particolare, LA-60 composto dal 60% in peso di polvere LAGP, eroga la massima capacità specifica di 125 mAh/g a 2C dopo 50 cicli di carica/scarica, con efficienza coulombica eccellente e superiore al 99.8%. Allo stesso regime, le celle LA-40 e LA-20 forniscono rispettivamente 91 e 71 mAh/g. Al contrario, le celle senza LAGP assemblate direttamente con PEO-LiTFSI manifestano un output molto inferiore di capacità specifica, in particolare ad alti regimi di corrente; questo è un'ulteriore indicazione dell'incremento di trasporto ionico garantito da LAGP. In aggiunta, la comparazione tra le due miscele P(EO)_yLiTFSI, con EO:Li = 15 e 20, sottolinea che un maggior contenuto LiTFSI nello SPE garantisce prestazioni di poco migliori ad alti regimi, laddove una più bassa concentrazione salina causa una improvvisa caduta a zero della capacità a regime di 1C. Questo è imputabile all'effetto plasticizzante del sale e alla maggiore efficienza di salto ionico (ion hopping) tra le catene polimeriche, come riporta la letteratura in merito a elettroliti polimerici super concentrati o sistemi di polimeri con sale disciolto [29].

Dopo 50 cicli, tutte le celle (eccetto quella assemblata con SPE P(EO)₂₀LiTFSI) non manifestano alcuna mutazione anomala durante i cicli ad alta densità di corrente, come confermato dal completo ripristino della capacità quando la corrente viene riportata a C/10, questo a dimostrazione della stabilità strutturale e della integrità meccanica dell'assemblato elettrodo/elettrolita durante i cicli. Il comportamento elettrochimico delle celle HSPE è ancor più notevole, se si considera che il carico di materiale attivo nel catodo composito è parecchio elevato per una cella interamente solida; in aggiunta va considerato che le celle Li metalliche in scala da laboratorio impiegate per questo lavoro, sono state assemblate attraverso un "sandwich" standard

di elettrodi ed elettroliti solidi e nessun precursore elettrolitico (conduttore ionico) è stato usato per congiungere e legare le particelle di materiale attivo [30].

I cicli di carica/scarica sono stati condotti a differenti intervalli di temperatura, da 80 °C fino alla temperatura ambiente del laboratorio (circa 25 °C), per testare la capacità del HSPE sottoposto a studio di lavorare nelle condizioni operative standard di una batteria. Le celle al litio metallico sono state assemblate con elettrolita LA-60, che mostra le migliori performance ad 80 °C. La **Figura14d** mostra i profili di potenziale vs. capacità specifica delle celle LFP/LA-60/Li alle differenti temperature e correnti di C/10. La cella ha fornito valori di capacità specifica prossimi al valore teorico sia a 80 °C che a 60 °C, e di oltre 100 mAh/g a 40 °C, e dimostra il corretto funzionamento con un plateau di scarica piatto, chiaramente visibile e circa 45 mAh/g anche a 25 °C, con una sovratensione limitata a circa 0.25 V ed alta efficienza, notevole per un elettrolita polimerico solido/ibrido ceramico; ancora una volta, è evidenziato il miglioramento che apporterebbe l'uso di LAGP nelle matrici polimeriche per quel che riguarda l'incremento di performance elettrochimiche, le quali non possono essere solamente attribuite all'effetto plasticizzante del ceramico, ma anche ad un migliorato, anche se non ancora ben identificato, meccanismo di trasporto in entrambe le fasi organica e inorganica dell'ibrido [30].

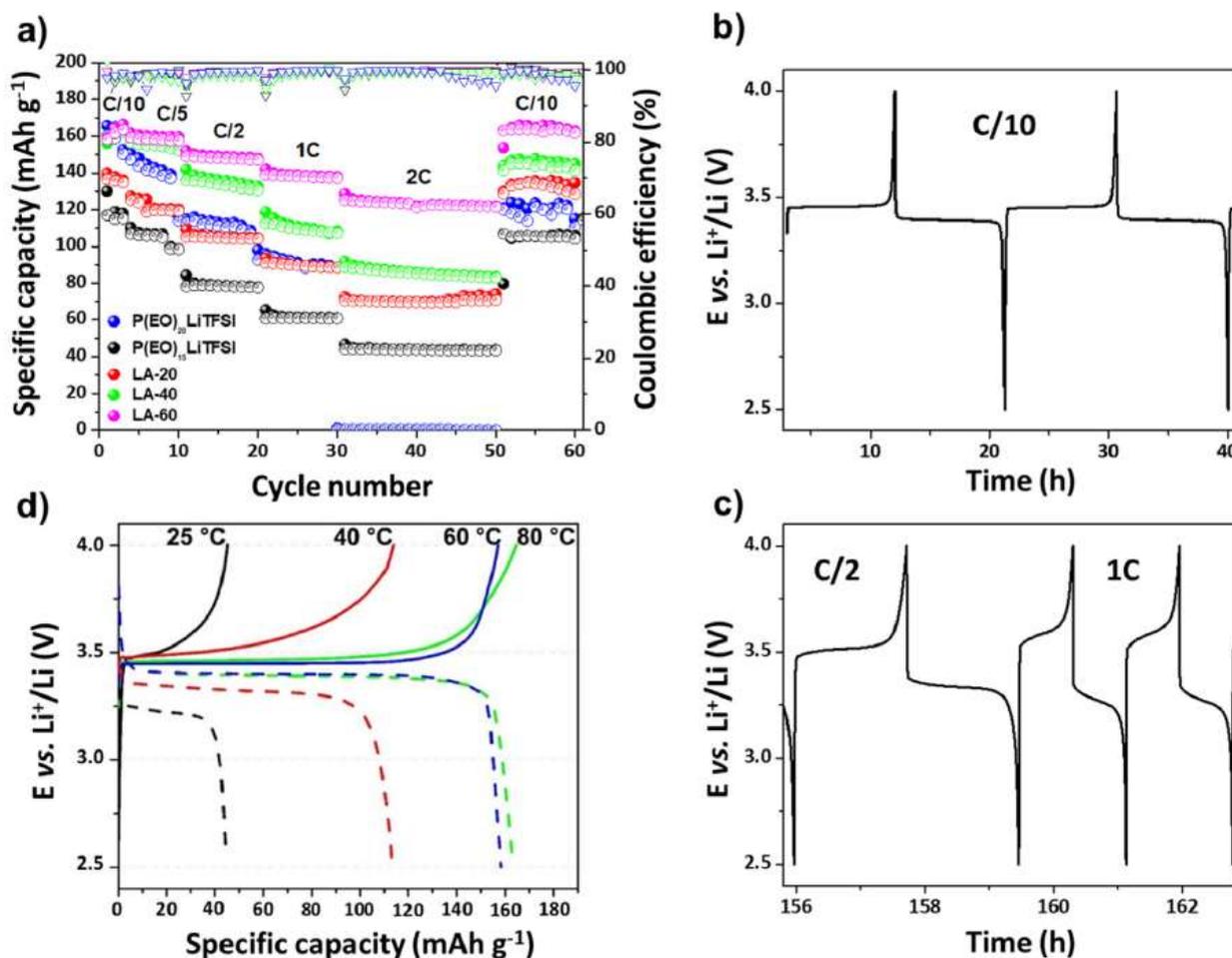


Figura 14. Profilo elettrochimico in cicli a corrente costante (galvanostatici) di una cella LFP/(HSPE o SPE)/Li: (a) capacità specifiche di carica/scarica a 80 °C e a differenti regimi di corrente (da C/10 a 2C), con i corrispondenti valori di CE, (b) profili di potenziale vs. tempo a regime di corrente di C/10 della cella LFP/LA-60/Li, (c) profili di potenziale vs. tempo a regimi di C/2 e 1C della cella LFP/LA-60/Li, (d) profili di potenziale vs. capacità specifica della cella LFP/LA-60/Li a diverse temperature (80-25 °C) e a regime di corrente di C/10 (i profili di carica e scarica sono rappresentati dalle linee solida e a trattini, rispettivamente).

Come atteso, le celle a base SPE con elettroliti standard $P(EO)_{15}LiTFSI$ non forniscono nessuna risposta elettrochimica al di sotto della temperatura di fusione del PEO, ovvero approssimativamente $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, poiché gli ioni di litio risultano immobilizzati nella fase cristallina.

I risultati descritti sopra dimostrano che, tramite l'impiego di elettroliti ibridi polimerico/ceramici e attraverso l'ottimizzazione della loro composizione, le celle al litio metallico completamente allo stato solido possono operare con prestazioni stabili e alta efficienza in un vasto intervallo di temperature, perfino al di sotto delle condizioni ambientali. Risulta chiaramente necessario un ulteriore lavoro di ottimizzazione per migliorare e affinare la ricerca, ma già al momento abbiamo evidenziato una serie di progressi direzionati verso la fabbricazione di un sistema di accumulo di energia allo stato solido pratico e funzionale a più alte densità di energia e minori costi di produzione.

3 Conclusioni

Nel corso del secondo anno di attività di ricerca si è portato avanti lo studio dei fenomeni di trasporto degli ioni alcalini nei materiali elettrolitici, procedendo di conseguenza alla selezione delle migliori composizioni (in termini di conducibilità ionica, numero di trasporto, stabilità all'interfaccia e finestra di stabilità elettrochimica), che sono state caratterizzate e testate approfonditamente con vari materiali attivi elettrodici, sia anodici (e.g., TiO_2 , silicio e suoi composti con grafite/grafene, materiali carboniosi) che catodici (e.g., $LiFePO_4$, $LiNiMnCoO_2$, $Na_3V_2(PO_4)_3$ e la sua variante fluorurata $Na_3V_2(PO_4)_3F$) lasciando alla prossima annualità, anche e soprattutto a causa dei notevoli ritardi causati dall'emergenza COVID e relative chiusure dei laboratori di ricerca, la fabbricazione ed assemblaggio di veri e propri prototipi su scala da laboratorio di celle a ioni di litio e sodio complete con anodo e catodo nanostrutturati ed elettrolita polimerico fotoreticolato. Lo studio di caratterizzazione, i cui risultati principali sono descritti in questo rapporto tecnico, ha permesso di confermare una volta di più che la reticolazione indotta dai raggi UV è una tecnica efficace per sopprimere la cristallinità della matrice polimerica e ridurre l'aggregazione ionica, in quanto migliora le caratteristiche strutturali/morfologiche della matrice polimerica. L'aggiunta di opportuni plasticizzanti (nello specifico vari tipi di liquidi ionici a temperatura ambiente) ha permesso di migliorare ancora di più le caratteristiche di mobilità ionica nei sistemi elettrolitici, con il risultato finale di aumento del numero di trasporto degli ioni all'interno del sistema e della conducibilità ionica (superiore a 0.1 mS/cm anche a temperatura ambiente nei sistemi a migliori prestazioni).

A seguito dei risultati ottenuti nel corso della precedente annualità, per mitigare i problemi di contatto all'interfaccia elettrodo/elettrolita, che limitano le prestazioni ad alti regimi di corrente, si è provveduto all'implementazione di un processo di reticolazione UV in situ, in cui l'elettrolita viene polimerizzato direttamente sulla superficie dell'elettrodo di lavoro. La tecnica di fotoreticolazione in situ degli elettroliti polimerici ha permesso di sviluppare assemblati elettrodo-elettrolita solidi, nello specifico elettrolita a base polietilenossido e liquidi ionici e elettrodi nanostrutturati di silicio-grafite-grafene, dove le particelle di materiale attivo elettrodico sono state intimamente ricoperte di elettrolita fotoreticolato. Questo ha permesso di garantire un effettivo aumento della capacità di trasporto all'interfaccia e, di conseguenza, una più elevata capacità specifica rispetto a quanto ottenibile senza fotopolimerizzazione in situ.

Nella seconda parte dell'annualità si è infine iniziato lo sviluppo di elettroliti polimerici solidi composti con additivi quali ceramici superconduttori di ioni di metalli alcalini allo stato solido, nanostrutturato (e.g., garnet LLZO, LATP, LAGP, LAGTP, perovskiti), con l'idea di ottenere numeri di trasporto elevati e, di conseguenza, correnti pratiche di utilizzo superiori a basse temperature. Per garantire una compatibilità ottimale tra elettrolita ceramico e polimerico, si sono sperimentate varie famiglie di materiali polimerici (e.g., acrilati, metacrilati, policarbonati, poli-liquidi ionici) in modo da ottenere i migliori risultati, soprattutto in termini di trasporto ionico e stabilità ai cicli. A tal proposito, in questo rapporto tecnico sono stati presentati degli efficienti elettroliti solidi ibridi di tipo polimerico/ceramico, che sono stati preparati attraverso un processo rapido e, per la prima volta, totalmente a secco (solvent-free) e a singolo stadio (one-pot). A riguardo, PEO-LiTFSI e LAGP sono facilmente miscelati e pressati ad altre pressioni e temperature moderate in una camera secca (procedura facilmente scalabile a livello industriale per la produzione di batterie a stato solido).

Gli elettroliti ibridi contenenti il 60 % in peso di LAGP hanno dimostrato la massima conducibilità ionica (1.6×10^{-5} S/cm) a basse temperature, un ordine di grandezza maggiore rispetto ai campioni senza LAGP PEO-LiTFSI. L'aggiunta del LAGP amplia la finestra stabilità elettrochimica e migliora le capacità di trasporto del materiale. Prestazioni interessanti sono state raggiunte nelle celle a litio allo stato solido, soprattutto ad alti regimi di corrente (70% della capacità specifica teorica del LiFePO_4 a 2C e 80 °C) con una perdita limitata di capacità e un'alta efficienza coulombica (>99.5%) anche a bassi regimi di corrente. Le celle a base di LAGP sono anche state provate a 25°C con C/10 ed è stata dimostrata la stabilità anche in tali condizioni; al contrario, gli elettrodi senza LAGP non sono capaci di lavorare reversibilmente al di sotto della temperatura di fusione del PEO (circa 55°C). Rimangono irrisolti alcuni problemi legati alla stabilità all'interfaccia, principalmente correlabili alla reattività del LAGP in contatto con il litio metallico, che saranno oggetto di studio e ricerca nei nostri laboratori nella prossima annualità, ma i risultati qui proposti rappresentano un passo avanti verso le batterie totalmente allo stato solido concepite per le tecnologie ad alta energia/potenza, assicurando sicurezza e performance in un ampio "spettro" di condizioni operative. Infine, comprendere il trasporto degli ioni dei metalli alcalini (in particolare degli ioni sodio) nei liquidi ionici è fondamentale per progettare nuovi materiali elettrolitici per batterie ricaricabili, siano esse agli ioni di litio o agli ioni di sodio. In questo contesto, in collaborazione con l'unità di Napoli guidata dal Prof. Michele Pavone, si è iniziato a combinare la simulazione di dinamica molecolare e i dati sperimentali, in particolare di conducibilità ionica e trasporto, per studiare come le interazioni molecolari e l'ordinamento locale influenzino le proprietà fisico-chimiche rilevanti di un sistema elettrolitico. Nello specifico, si sono studiati elettroliti composti da sale di sodio disciolti in liquidi ionici a temperatura ambiente, modellizzati per mezzo di simulazioni avanzate di dinamica molecolare utilizzando un campo di forza polarizzabile. Il risultato principale che si vuole ottenere è quello di mostrare che includere esplicitamente gli effetti di polarizzazione nelle simulazioni molecolari è necessario per ottenere una descrizione affidabile delle proprietà di trasporto degli ioni sodio all'interno della soluzione elettrolitica. Tali approcci verranno affrontati e sviluppati nel corso della prossima annualità.

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. Dühren, 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. Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao, L.A. Archer, Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries, *Nature Reviews Materials* 5 (2020) 229-252.
5. Y. Zheng, Y. Yao, J. Ou, M. Li, D. Luo, H. Dou, Z. Li, K. Amine, A. Yu, Z. Chen, A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 8790-8839.
6. R.W. Schmitz, P. Murmann, R. Schmitz, R. Müller, L. Krämer, J. Kasnatscheew, P. Isken, P. Niehoff, S. Nowak, G.-V. Röschenthaler, 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.

7. D. Larcher, J.-M. Tarascon, "Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage", *Nat. Chem.*, 7 (2015), 19-29.
8. 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.
9. E. Quartarone, P. Mustarelli, "Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives", *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 2525-2540.
10. 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.
11. M. Falco, S. Palumbo, G. Lingua, L. Silvestri, M. Winter, R. Lin, V. Pellegrini, F. Bonaccorso, J.R. Nair, C. Gerbaldi, A bilayer polymer electrolyte encompassing pyrrolidinium-based RTIL for binder-free silicon few-layer graphene nanocomposite anodes for Li-ion battery, *Electrochem. Commun.* 118 (2020) 106807
12. R. Schmich, R. Wagner, G. Höpkel, T. Placke, M. Winter, "Performance and Cost of Materials for Lithium-based Rechargeable Automotive Batteries", *Nat. En.*, 3 (2018) 267-278.
13. Y. Zheng, Y. Yao, J. Ou, M. Li, D. Luo, H. Dou, Z. Li, K. Amine, A. Yu, Z. Chen, A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 8790-8839.
14. M. Falco, S. Ferrari, G.B. Appetecchi, C. Gerbaldi, Managing transport properties in composite electrodes/electrolytes for all-solid-state lithium-based batteries, *Mol. Syst. Des. Eng.* 4 (2019) 850–871.
15. J.R. Nair, L. Imholt, G. Brunklau, M. Winter, Lithium metal polymer electrolyte batteries: opportunities and challenges, *Electrochem. Soc. Interface* 28 (2020) 55.
16. S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung, J. Cho, Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 110–135.
17. S. Palumbo, L. Silvestri, A. Ansaldo, R. Brescia, F. Bonaccorso, V. Pellegrini, Si few layer graphene nanocomposite as high-capacity and high-rate anode in Li-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 1793-1802.
18. Q. Yang, Z. Zhang, X.-G. Sun, Y.-S. Hu, H. Xing, S. Dai, Ionic liquids and derived materials for Li and Na batteries, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2020-2064.
19. E. Simonetti, M. De Francesco, M. Bellusci, G.T. Kim, F. Wu, S. Passerini, G.B. Appetecchi, A more sustainable and cheaper one-pot route for the synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrolyte applications, *ChemSusChem* 12 (2019) 4946-4952.
20. P. Hartmann, T. Leichtweiss, M.R. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, J. Janek, Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21064-21074.
21. M. Keller, A. Varzi, S. Passerini, Hybrid electrolytes for lithium metal batteries, *J. Power Sources* 392 (2018) 206-225.
22. C. Wang, Y. Yang, X. Liu, H. Zhong, H. Xu, Z. Xu, H. Shao, F. Ding, Suppression of lithium dendrite formation by using LAGP-PEO (LiTFSI) composite solid electrolyte and lithium metal anode modified by PEO (LiTFSI) in all-solid-state lithium batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 13694-13702.
23. Y.C. Jung, M.S. Park, C.H. Doh, D.W. Kim, Organic-inorganic hybrid solid electrolytes for solid-state lithium cells operating at room temperature, *Electrochim. Acta* 218 (2016) 271-277.
24. Y. Zhao, Z. Huang, S. Chen, B. Chen, J. Yang, Q. Zhang, F. Ding, Y. Chen, X. Xu, A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries, *Solid State Ionics* 295 (2016) 65-71.
25. P.G. Bruce, J. Evans, C.A. Vincent, A dc technique for measurement of solid electrolyte conductivity, *Solid State Ionics* 25 (1987) 255-262.

26. M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, Estimation of Li^+ transport number in polymer electrolytes by the combination of complex impedance and potentiostatic polarization measurements, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 911-917.
27. K. Pożyczka, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Ionic conductivity and lithium transference number of poly(ethylene oxide):LITFSI system, *Electrochim. Acta* 227 (2017) 127-135.
28. H. Chung, B. Kang, Mechanical and thermal failure induced by contact between a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and Li metal in an all solid-state Li cell, *Chem. Mater.* 29 (2017) 8611-8619.
29. Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, *Green Energy Environ* 1 (2016) 18-42.
30. G. Piana, F. Bella, F. Geobaldo, G. Meligrana, C. Gerbaldi, PEO/LAGP hybrid solid polymer electrolytes for ambient temperature lithium batteries by solvent-free, "one pot" preparation, *Journal of Energy Storage* 26 (2019) 100947.

5 Abbreviazioni ed acronimi

BLPE = elettrolita a doppio strato	NIB = batterie agli ioni di sodio
BP = benzofenone	NPs = nanoparticelle
CE = efficienza coulombica	NVPF = catodo ad alto voltaggio operativo
CG = ciclazione a corrente costante (galvanostatica)	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$
CMC = carbossimetilcellulosa di sodio	PC = carbonato di propilene
CV = voltammetria ciclica	PEO = ossido di polietilene
DSC = calorimetria a scansione differenziale	PEO-HL = strato di elettrolita polimerico "hard"
EDX = dispersione di energia a raggi X	PEO-SL = strato di elettrolita polimerico "soft"
EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica	PET = polietilene tereftalato (Mylar)
EO = etilen ossido	PFG-NMR = risonanza magnetica nucleare a gradiente di campo pulsato
ESW = finestra di stabilità elettrochimica	PP = poli(propilene)
FESEM = microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo	PYR ₁₃ TFSI = l' <i>N</i> -propil- <i>N</i> -metilpirrolidinio bis(trifluorometansolfonil) imide
FLG = few layer graphene, pochi fogli di grafene	RTILs = liquidi ionici a temperatura ambiente
FT-IR = spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier	SEI = Solid Electrolyte Interface layer
G4 = tetra(etilenglicole)dimetiletere, glima	Si-NPs = nanoparticelle di silicio
HSPE = hybrid solid polymer electrolyte	SPE = elettrolita solido polimerico
LAGP = $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	T_g = temperatura di transizione vetrosa
LFP = litio ferro fosfato, LiFePO_4	TGA = analisi termogravimetrica
LIB = batterie agli ioni di litio	VC = vinilene carbonato
LiTFSI = litio bis(trifluorometansolfonil) imide	XRD = diffrazione di raggi X
NaTFSI = sodio bis(trifluorometansolfonil) imide	

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 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 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 >154 articoli di ricerca scientifica su riviste ISI (> 6700 citazioni totali, h-index 53, fonte SCOPUS 04/2021), 5 brevetti internazionali, 6 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 (Politenico) 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: EU H2020 "SUNRISE" (2021-2025, GA under agreement) MSCA ITN-ETN "POLY STORAGE" (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.