



Ricerca di Sistema elettrico

# Elettroliti polimerici gelificati, contenenti i liquidi ionici a base di anioni ortoborato, e loro utilizzo in celle litio-ione e litio- metallico ad elevata tensione

A. Tsurumaki, C. Zamparelli, G. Di Donato, A. Gentili, M.A. Navarra



## ELETTROLITI POLIMERICI GELIFICATI, CONTENENTI I LIQUIDI IONICI A BASE DI ANIONI ORTOBORATO, E LORO UTILIZZO IN CELLE LITIO-IONE E LITIO-METALLICO AD ELEVATA TENSIONE

Akiko Tsurumaki, Corrado Zamparelli, Graziano Di Donato, Alessandra Gentili, Maria Assunta Navarra  
Cento di Ricerca HYDRO-ECO, Dipartimento di Chimica  
Sapienza Università di Roma (UNIROMA1)

31 dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: *LA69 - Elettroliti polimerici gelificati, contenenti i liquidi ionici a base di anioni ortoborato, e loro utilizzo in celle litio-ione e litio-metallico ad elevata tensione*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì

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

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Paoletti

Responsabile scientifico UNIROMA1-HydroEco: Maria Assunta Navarra

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PREPARAZIONE DEGLI ELETTROLITI POLIMERICI GELIFICATI (GPE) E METODI DI ANALISI .....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE FISICA E TEST D'INFIAMMABILITÀ .....	7
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	9
3 CONCLUSIONI .....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	14
5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI.....	15

## Sommario

Durante l'attività di ricerca, con l'intento di migliorare le caratteristiche di sicurezza delle batterie litio ione, sono stati sviluppati elettroliti polimerici gelificati (GPE) contenenti liquidi ionici (ILs). Nel dettaglio, è stata dapprima sviluppata una procedura facilmente applicabile e scalabile per ottenere membrane a base del polimero PVdF-HFP e, successivamente, queste membrane sono state rigonfiate in soluzioni elettrolitiche ottenute per dissoluzione di un liquido ionico in miscele commerciali, denominate LP30 e LP71. I liquidi ionici utilizzati, nello specifico il *N*-etossietil-*N*-metilpiperidinio bis(ossalato)borato, [Pip<sub>1,202</sub>BOB], e il *N*-butil-*N*-metilpirrolidinio esafluorofosfato, [Py<sub>1,4</sub>]PF<sub>6</sub>, sono stati selezionati in virtù della loro non infiammabilità e della loro ben nota capacità di stabilizzare le prestazioni elettrochimiche di celle al litio. Il carattere non infiammabile dei GPE ottenuti è stato dimostrato con test di infiammabilità. Inoltre, i cicli di carica e scarica in condizioni galvanostatiche condotti per celle al litio metallico con LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) come catodo ad alta tensione, hanno dimostrato un significativo miglioramento delle prestazioni elettrochimiche, raggiungendo efficienza coulombica superiore al 99% ed elevata capacità specifica, superiore a 110 mAh g<sup>-1</sup> a C/5 per 150 cicli.

Inoltre, sono state assemblate celle al Li costituite dagli elettroliti gelificati studiati e da catodi Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.4</sub>O<sub>4</sub> ("lithium-doped", LDNMO), presentati nelle attività del 2020 (LA 53). Lo studio delle prestazioni elettrochimiche di queste celle ha confermato l'utilizzo degli elettroliti gelificati proposti in celle al Li le cui applicazioni richiedano elevate tensioni operative.

## 1 Introduzione

Le batterie litio ione (LIBs) sono ad oggi considerate tra i dispositivi più performanti per l'accumulo di energia grazie alla loro elevata densità energetica, gravimetrica e volumetrica [1]. Nella loro configurazione convenzionale, le LIBs impiegano un anodo di grafite e un catodo di ossido di litio distanziati da un separatore imbevuto di una soluzione elettrolitica formata da un sale di litio, es  $\text{LiPF}_6$ , disciolto in una miscela di solventi organici, es. carbonato di etilene-carbonato di dimetile, EC-DMC [2]. Anche se, da una parte, sono stati fatti molti sforzi per aumentare la densità di energia delle LIBs, proponendo ad esempio lo spinello  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) come catodo ad alto potenziale, dall'altra, soluzioni elettrolitiche ottimizzate per applicazioni che necessitano di alta densità energetica sono ancora in fase di sviluppo [3, 4]. Gli elettroliti tradizionali soffrono di problemi di stabilità per valori di potenziale superiori a 4 V vs  $\text{Li/Li}^+$  e, inoltre, tendono a generare vapori esplosivi in seguito all'aumento di temperatura. Al fine di migliorare la stabilità dell'elettrolita, quindi, l'uso dei solventi carbonati e di sali termicamente instabili deve essere ridotto o preferibilmente eliminato.

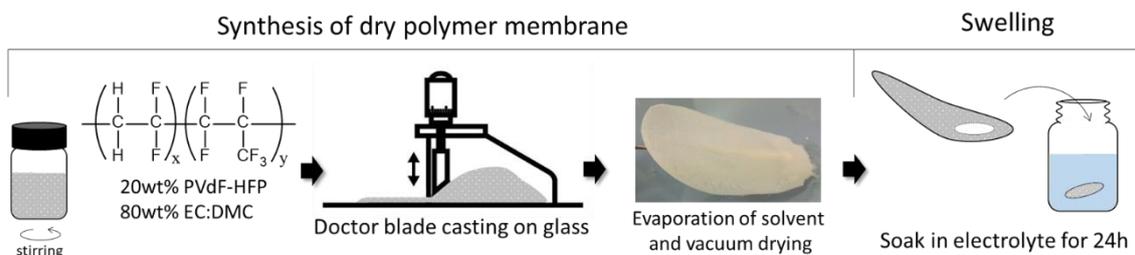
Un approccio interessante riguarda la sostituzione parziale dei solventi alchil-carbonati con opportuni liquidi ionici (ILs), dotati di stabilità intrinseca e in grado di mitigare la reattività ad alte tensioni di lavoro. Una delle applicazioni principali per i ILs riguarda il loro utilizzo come additivo di un elettrolita liquido in modo da ridurre significativamente l'inflammabilità dello stesso [5, 6]. Oltre a questo, alcuni ILs riescono a limitare la cristallizzazione dell'elettrolita così da mantenerlo in fase liquida, circostanza che facilita la conduzione degli ioni litio, in un ampio intervallo di temperatura [7]. Un'altra strategia per ridurre la pericolosità intrinseca delle soluzioni elettrolitiche è quella di usare una matrice polimerica porosa che, seppur rigonfia di elettrolita, ne limita la fuoriuscita e dunque la possibilità di generare incendi o esplosioni [8, 9]. Altro grande vantaggio è la soppressione del fenomeno della crescita di dendriti di litio dovuta alla deposizione disomogenea degli ioni Li che diffondono, attraverso l'elettrolita, all'elettrodo negativo di litio metallico [10]. Uno dei polimeri più utilizzati a questo scopo è il polifluoruro di vinilidene e suoi co-polimeri (es. polifluoruro di vinilidene-co-esafluoropropilene, PVdF-HFP) in virtù della sua elevata stabilità termica e stabilità elettrochimica.

In questo lavoro, vengono proposti e studiati nuovi elettroliti polimerici gelificati per applicazioni ad elevato potenziale operativo. Nel dettaglio, dopo la preparazione di una matrice polimerica a base di PVdF-HFP e il rigonfiamento della stessa con alcune miscele elettrolitiche contenenti liquidi ionici in solventi carbonati, sono stati ottenuti i rispettivi GPE. Gli elettroliti sono stati quindi caratterizzati valutando la loro stabilità termica, la conducibilità ionica e la stabilità elettrochimica. Infine, si sono condotte ciclazioni galvanostatiche su celle al Li costituite, oltre che da litio metallico come anodo, da catodi LNMO o *Li-doped* LNMO (LDNMO) e da alcuni degli elettroliti liquidi e gelificati studiati.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1. Preparazione degli elettroliti polimerici gelificati (GPE) e metodi di analisi

L'elettrolita polimerico gelificato (GPE) è stato preparato attraverso le diverse fasi mostrate nella **Figura 1**. Per prima cosa la polvere di PVdF-HFP (21216 Solef® Solvay), la cui formula di struttura è mostrata nella sinistra della figura, viene aggiunta in una miscela equivolume di EC e DMC, in un rapporto in peso di 1:4. La miscela viene poi agitata in contenitore in vetro con tappo per circa 90 minuti ottenendo così una soluzione sempre più viscosa. Questa soluzione, comunemente chiamata *slurry*, viene quindi colata a lama su una superficie di vetro piatta utilizzando il metodo "doctor-blade". La deposizione ottenuta viene riscaldata in un forno ventilato a 70 °C per 40 min e lasciata in aria a RT per una notte intera (il processo di *drying* può essere accelerato ricorrendo ad una stufa da vuoto). La mattina seguente la membrana viene prima separata dal vetro e poi tagliata in piccoli dischi di diametro 14 mm o 10 mm servendosi di un punzone. I dischetti di membrana ottenuti vengono, infine, conservati in una *glove box* riempita di Ar dopo averli essiccati sotto vuoto per 5 ore a temperatura ambiente.



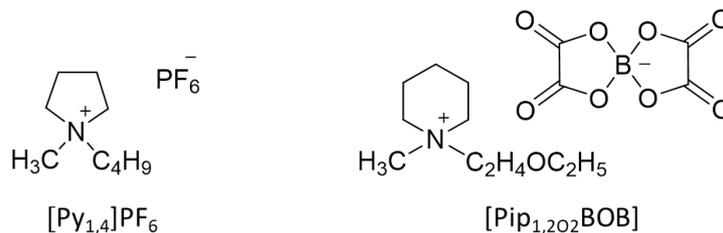
**Figura 1. Rappresentazione schematica del processo di preparazione dei GPEs.**

Prima del loro utilizzo finale come elettroliti gelificati le membrane ottenute devono essere rigonfiate in una soluzione elettrolitica. A tal fine, i dischetti vengono immersi per un tempo di 24h in una serie di elettroliti liquidi in modo da consentire la diffusione dell'elettrolita all'interno dei pori della membrana ed ottenere il GPE desiderato. Le soluzioni elettrolitiche utilizzate per la fase di rigonfiamento e la loro composizione, espressa come % in peso o come molarità dei componenti, vengono elencate nella **Tabella 1**:

**Tabella 1. Composizione (colonne centrali), nome (colonna di sinistra) degli elettroliti liquidi utilizzati per il rigonfiamento delle membrane e il nome dei campioni GPE ottenuti (colonna di destra).**

Elettrolita	Composizione		GPE
LP30	[Py <sub>1,4</sub> ]PF <sub>6</sub>	0 % wt	G-LP
	1M LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC (1:1 v/v)	100 % wt	
IL30/70	[Py <sub>1,4</sub> ]PF <sub>6</sub>	30 % wt	G-IL30
	1M LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC (1:1 v/v)	70 % wt	
IL50/50	[Py <sub>1,4</sub> ]PF <sub>6</sub>	50% wt	G-IL50
	1M LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC (1:1 v/v)	50% wt	
0.3M BOB	[Pip <sub>1,202</sub> BOB]	0.3 M	G-0.3 BOB
	1M LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC/DEC (1:1:1 v/v)		

Per maggior dettaglio sui liquidi ionici utilizzati per la formulazione delle miscele durante questo studio si fa riferimento alla **Figura 2** dove si riportano le strutture di  $[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$  e  $[\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}]$ :



**Figura 2: strutture Liquidi Ionici utilizzati.**

Riguardo le analisi termogravimetriche (TGA) queste sono state condotte utilizzando il Mettler-Toledo TGA/SDTA851. Per le misure sperimentali si è utilizzato flusso di aria (60 mL/min) ed è stata impostata una velocità di scansione di 5 °C/min in un intervallo di temperatura da 25 a 500 °C. Per le analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) si è utilizzato il Mettler-Toledo DSC821 e le misure sono state condotte sotto flusso di azoto (60 mL/min) ad una velocità di scansione di 5 °C/min in un intervallo di temperatura tra -130 e 80 °C. Per testare l'infiammabilità delle membrane ottenute sono stati condotti test d'infiammabilità in cui ai GPE è stata applicata intenzionalmente una fiamma servendosi di un accendino commerciale (> 800 °C) per circa 2 secondi.

La conducibilità ionica ( $\sigma$ ) dei GPE è stata valutata tramite misure EIS utilizzando un potenziostato VSP Biologic nell'intervallo di frequenza 75 kHz - 1 Hz. Per tali misure i dischi GPE ( $\varnothing = 10$  mm) sono stati collocati in celle a moneta con una configurazione simmetrica di elettrodi bloccanti in acciaio inossidabile ( $\varnothing = 15,5$  mm). Il sovrapotenziale durante la deposizione e lo stripping di  $\text{Li}^+$ , all'interfaccia tra i GPE e il Li metallico ( $\varnothing = 10$  mm), è stato testato polarizzando le celle simmetriche:  $\text{Li}|\text{GPE}|\text{Li}$ . Correnti selezionate di 0,01, 0,05 e 0,1 mA  $\text{cm}^{-2}$  sono state applicate per 1 h in positivo e per 1 h in negativo per ogni ciclo. Sono stati registrati 20 cicli per ciascun tasso di corrente.

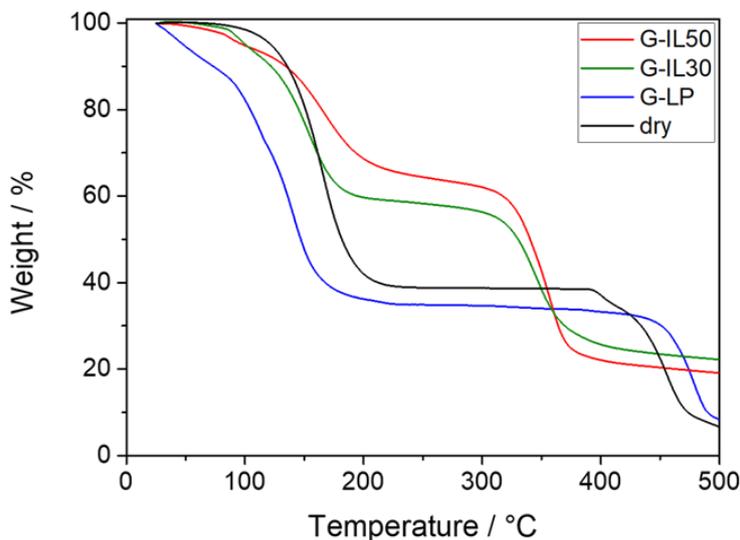
La finestra di stabilità elettrochimica (ESW) dei GPE è stata analizzata per mezzo di voltammetrie cicliche e lineari con il potenziostato VSP Biologic. I GPE con un diametro di 14 mm sono stati collocati tra elettrodi di Li metallico (usato sia come contro-elettrodo che come riferimento) ed elettrodi di lavoro in carbone Super P ( $\varnothing = 10$  mm) [11]. La voltammetria ciclica è stata registrata ad una velocità di scansione di 0,1 mV  $\text{s}^{-1}$  in un intervallo di potenziale da OCV a 0,01 V contro  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , mentre la voltammetria lineare è stata eseguita alla stessa velocità di scansione da OCV a 5,5 V contro  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

Le analisi dei cicli galvanostatici sono state eseguite con un sistema di test per batterie Maccor Series 4000. Un disco di GPE ( $\varnothing = 14$  mm) è stato inserito tra un anodo di Li metallico ( $\varnothing = 12$  mm) e un catodo, costituito a seconda dei casi da LNMO o LDNMO ( $\varnothing = 10$  mm), in modo da realizzare una cella nella configurazione a bottone. Il catodo è stato preparato mescolando l'80 wt% di materiali attivi con il 10 wt% di carbone Super P (Timcal) e il 10 wt% di PVdF in NMP, e lo slurry risultante è stato depositato tramite "doctor Blade" su un foglio di Al. Gli elettrodi sono stati infine tagliati in dischi ed essiccati a 110 °C per 12 ore sotto vuoto. Le celle al litio metallico sono state testate in un intervallo di potenziale di 3,5-5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  a 0.2 C di corrente, con  $1\text{C} = 146,5$  mA  $\text{g}^{-1}$ .

## 2.2 Caratterizzazione Fisica e test d'Infiammabilità

La composizione degli elettroliti polimerici gelificati è stata valutata attraverso l'analisi TGA dei campioni GPE (**Figura 3**). Le perdite di peso sotto i 250 °C, tra 250 °C e 400 °C, e il residuo a 400 °C sono assegnati all'evaporazione dei carbonati, alla decomposizione dei composti ionici negli elettroliti e alla

matrice PVdF-HFP, rispettivamente. Sulla base del termogramma è possibile assumere che la maggior parte del componente EC presente nella membrana “dry” prima del rigonfiamento sia stato sostituito con l'elettrolita liquido (LP30, IL30/70 o IL50/50) per due motivi; 1) la quantità di EC nella membrana “dry” (61%) è sufficientemente ridotta in seguito al rigonfiamento e 2) i rapporti tra carbonati e i composti ionici sono trovati essere 43:33 (57:43 se riportati al 100%) e 36:45 (44:56 se riportati al 100%) in G-IL30 e G-IL50, rispettivamente. La **tabella 2** riassume la perdita di peso sotto i 250 °C, tra 250 °C e 400 °C, e il residuo a 400 °C.



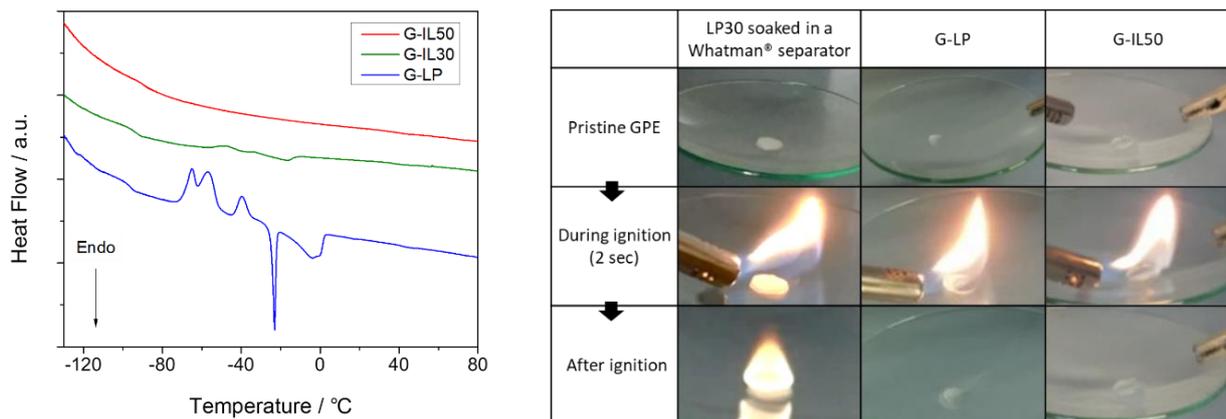
**Figura 3:** Curve TGA della membrana “dry” prima del rigonfiamento (nero), G-LP (blu), G-IL30 (verde), e G-IL50 (rosso).

**Tabella 2:** Perdita di peso a diverse temperature e residuo a 400 °C nella membrana prima del rigonfiamento e nei vari campioni GPE, risultanti dalle curve TGA in Figura 3.

	Perdita di peso / %		Residuo a 400 °C / % (matrice polimerica)
	T < 250 °C (carbonati)	250 °C < T < 400 °C (composti ionici)	
dry	61	-	39
G-LP	68	-	32
G-IL30	43	33	24
G-IL50	36	45	19

Successivamente, sono state valutate le proprietà termiche tramite calorimetria differenziale a scansione. Il grafico DSC in **Figure 4 (sx)** evidenzia l'effetto della presenza del liquido ionico sul comportamento di cristallizzazione dei GPE analizzati. L'elettrolita G-LP presenta due picchi esotermici a circa -65.3 °C e -44.3 °C, oltre a un forte picco endotermico a -23.0 °C seguito da un picco minore a -5,0 °C [7]. I picchi endotermici della curva G-LP (blu), la più bassa nel grafico, sono quasi identici a quelli della miscela liquida LP30 pura con la differenza che i picchi esotermici sono divisi in tre e subiscono un leggero spostamento verso temperature più alte. Con l'aggiunta dell'IL, le transizioni caratteristiche dell'LP30 sono soppresse e diventano appena visibili. Questo perché la cristallizzazione dell'LP30 è rallentata dalle interazioni, cioè dai legami fisici incrociati tra i componenti dei GPE. La transizione vetrosa (Tg) del G-LP è osservata a -97 °C. La Tg si sposta leggermente a una temperatura più alta con la presenza di IL; tuttavia, il cambiamento è piccolo e può essere considerato trascurabile anche quando la concentrazione di IL è alta.

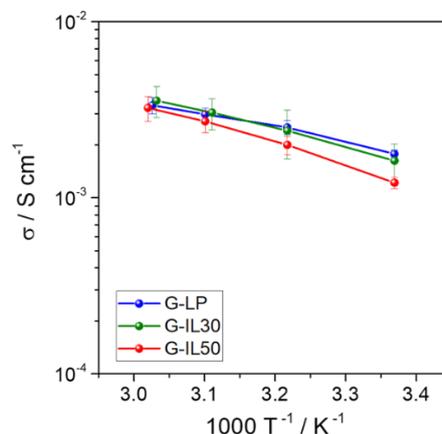
La stabilità termica dei GPE è stata valutata per mezzo di test di infiammabilità. Come mostrato nella **Figura 4 (dx)**, i GPE non sono infiammabili per effetto dell'applicazione della fiamma. Per il separatore Whatman® in fibra di vetro imbevuto di LP30 (seconda colonna da sinistra) si osserva che anche dopo aver rimosso la fiamma, esso continua comunque a bruciare. Per i campioni G-LP e G-IL50 (ultime due colonne a destra, rispettivamente), invece, dopo la rimozione della fiamma si osserva una piccola quantità di fumo senza però che essi prendano fuoco. In tal modo, il test di infiammabilità dimostra che i GPE basati su PVdF-HFP e liquido ionico  $[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$  sono stabili termicamente anche se contengono soluzioni infiammabili.



**Figura 4:** sx) Curve DSC di G-IL50, G-IL30, G-LP. dx) Immagini durante i test di infiammabilità di LP30 imbevuto in un separatore di fibre di vetro Whatman® (seconda colonna da sinistra) [7], G-LP (terza colonna da sinistra), e G-IL50 (ultima colonna a destra).

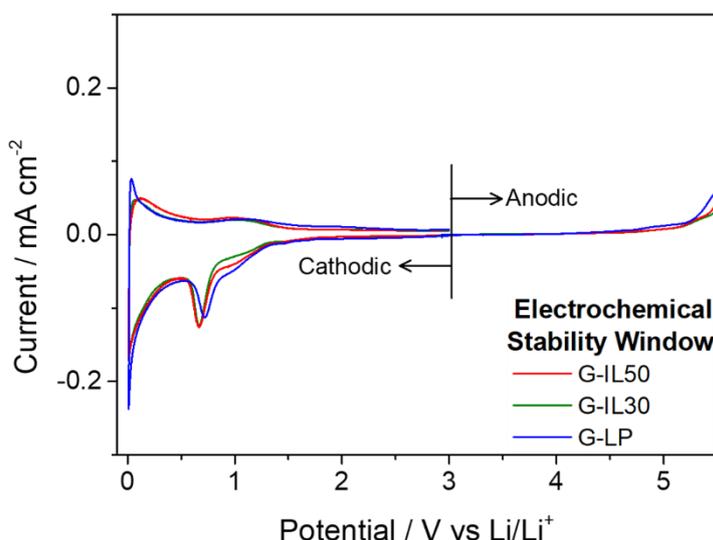
### 2.3 Caratterizzazione elettrochimica

La **Figura 5** mostra la dipendenza dalla temperatura della conducibilità ionica dei GPE. Tutti i campioni hanno mostrato una conducibilità ionica a temperatura ambiente (valori sulla destra del grafico, in corrispondenza di  $x=3.35 \text{ K}^{-1}$ ) superiore a  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , valore sufficientemente elevato per giustificare un eventuale applicazione in batterie. Sebbene il campione G-IL50 contenga una maggiore quantità del liquido ionico e ci si aspetta che intervengano interazioni fisiche rinforzate tra le specie ioniche, come spiegato nella sezione precedente, il campione mantiene comunque un valore di conducibilità superiore a  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Aumentando la temperatura, la conducibilità ionica aumenta per tutti i campioni e le differenze in termini di conducibilità ionica tra i campioni diminuiscono a temperature più elevate, fin quasi ad annullarsi a circa  $80^\circ\text{C}$ .



**Figura 5:** Plot di Arrhenius della conducibilità ionica ( $\sigma$ ) dei campioni G-LP, G-IL30 e G-IL50.

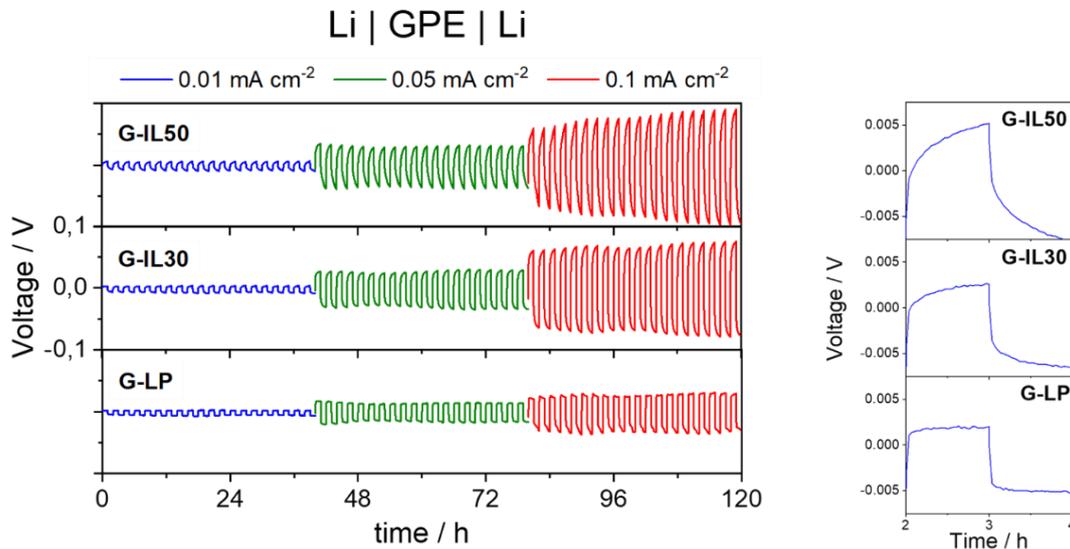
La **Figura 6** riporta la finestra di stabilità elettrochimica (ESW) dei GPE. Si riporta solo il 1° ciclo della scansione catodica (parte sinistra del grafico). La finestra di stabilità dei GPE è definita in base alla regione di potenziale in cui la densità di corrente è inferiore a  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ . L'ESW si allarga con l'aumento del contenuto di IL; in particolare, l'intervallo di stabilità di G-LP, corrispondente a  $1,52 \div 4,87 \text{ V}$  (ovvero  $3,35 \text{ V}$ ), si estende a  $1,45 \div 5,14 \text{ V}$  (ovvero  $3,69 \text{ V}$ ) per G-IL30 e a  $1,37 \div 5,14 \text{ V}$  (ovvero  $3,77 \text{ V}$ ) per G-IL50. Le correnti di reazione di riduzione al di sotto di circa  $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  sono dovute alla tipica decomposizione dei solventi a base di carbonati e alla formazione dell'interfase dell'elettrolita-solido (SEI). Nei cicli successivi questi picchi scompaiono (grafici non qui riportati), confermando la formazione di uno strato SEI protettivo e stabile durante il primo ciclo. Le correnti di riduzione e ossidazione vicino a  $0 \text{ V vs. Li/Li}^+$  sono associate ai processi di intercalazione/de-intercalazione del litio all'elettrodo di lavoro Super P, e queste correnti sono coerenti durante i cicli successivi. Nella regione anodica, nessun aumento di corrente fino a circa  $5 \text{ V vs Li/Li}^+$  può essere osservato, denotando l'alta stabilità dei GPE contro l'ossidazione. Aggiungendo l'IL, la corrente di ossidazione sopra i  $5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  è ridotta (curve rossa e verde nel lato destro del grafico). Dalla finestra ESW è quindi possibile confermare la possibilità di utilizzare questi GPE come elettroliti per batterie LIBs ad elevate tensioni operative.



**Figura 6: ESW di G-LP (blu), G-IL30 (verde) e G-IL50 (rosso). Le scansioni sono state raccolte nell'intervallo di potenziale di 0.01-3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> per la scansione catodica e di 3-5.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> per la scansione anodica.**

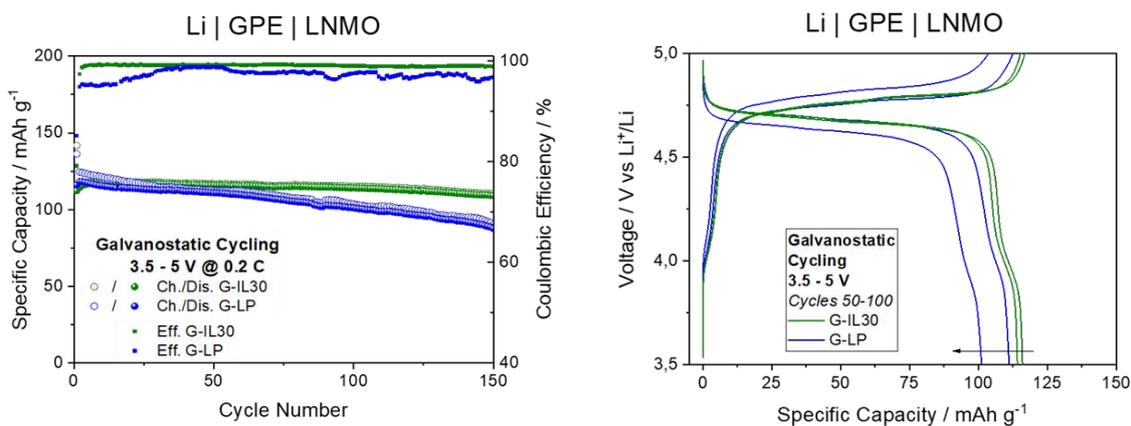
Le proprietà interfacciali tra il Li metallico e il GPE sono valutate attraverso le misure di *stripping-deposition* di celle simmetriche Li|Li (**Figura 7**). G-LP mostra la più piccola sovratensione, e la curva raggiunge un plateau di tensione subito dopo la polarizzazione della cella quando la densità di corrente applicata è  $0.01$  e  $0.05 \text{ mA cm}^{-2}$  (vedi la Figura di destra a titolo di esempio). Alla densità di corrente di  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ , la cella con G-IL30 mostra valori di sovratensione comparabili a quelli della cella con G-LP. Aumentando la densità di corrente, la differenza di sovratensione diventa più significativa. Nel caso di G-IL50, la sovratensione ad ogni densità di corrente risulta 2-3 volte superiore a quella di G-LP. Considerando che ci sono solo piccole differenze nella conducibilità ionica tra i GPE, la differenza nella sovratensione è attribuita principalmente alle resistenze interfacciali tra GPE e il Li metallico. La spettroscopia d'impedenza elettrochimica è stata eseguita prima delle misure di stripping e deposizione, e le resistenze interfacciali sono risultate essere  $19.9, 36.9, 54.9 \Omega$  per G-LP, G-IL30, e G-IL50, rispettivamente. Inoltre, durante il ciclo di stripping-deposizione del litio, è necessario prendere in considerazione una resistenza al trasferimento di carica legata alla solvatazione e desolvatazione dello ione litio. L'aggiunta di IL a LP30 aumenta la resistenza interfacciale soprattutto ad elevate densità di corrente. Questo è probabilmente dovuto al fatto che  $\text{Li}^+$ , in presenza di IL, è soggetto a un'energia di solvatazione più forte. Tuttavia, il comportamento simile tra G-LP

e G-IL30 a  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$  indica che la sovratensione delle celle può essere controllata ottimizzando la concentrazione di liquido ionico e la velocità di stripping-deposizione.



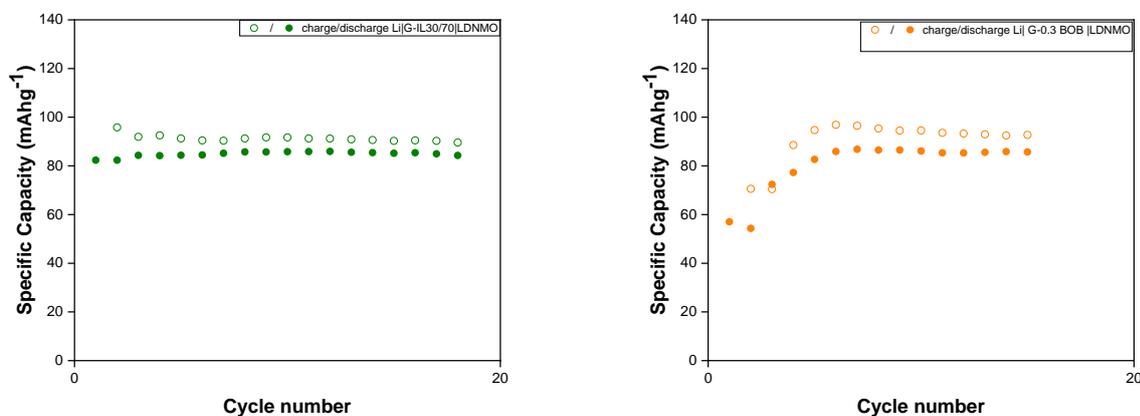
**Figura 7. Sx) Analisi di stripping-deposizione, espressa attraverso l'andamento della sovratensione al procedere dei cicli galvanostatici, di celle simmetriche Li|Li che adottano G-IL50 (in alto), G-IL30 (al centro), e G-LP (in basso). Dx) Ingrandimento del profilo di potenziale per il 2° ciclo (a  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Le densità di corrente sono  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$  (blu),  $0.05 \text{ mA cm}^{-2}$  (verde), e  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  (rosso).**

Infine, i GPE sono stati testati in celle con anodo di Li metallico utilizzando LNMO come catodo, che è stato scelto per la sua alta tensione di lavoro ( $4.7 \text{ V vs Li/Li}^+$ ). La capacità specifica e i profili di tensione al procedere dei cicli galvanostatici di carica e scarica sono riportati in **Figura 8**. Durante i primi 20 cicli delle celle Li|LNMO, si osserva una migliore capacità specifica per G-LP (in blu nel grafico) rispetto a G-IL30 (in verde nel grafico). I valori di capacità della prima scarica sono risultati essere  $116.1 \text{ mAhg}^{-1}$  e  $112.3 \text{ mAhg}^{-1}$  per le celle con G-LP e G-IL30, rispettivamente. Tuttavia, la capacità della cella con G-LP diminuisce gradualmente, e il suo calo di capacità è accelerato soprattutto dopo il 150° ciclo. Come mostrato in **Figura 8 (dx)**, la diminuzione della capacità specifica è accompagnata dall'aumento delle sovratensioni nella cella (deducibile da una maggior distanza tra la curva di scarica e quella di carica). Considerando che l'efficienza coulombica della cella è del 90-95%, si suppone che la decomposizione dell'elettrolita avvenga continuamente in un ampio range di potenziale, e i prodotti di decomposizione vadano a passivare la superficie del catodo LNMO. G-IL30 dimostra risultati migliori in termini di durata mantenendo alta capacità ( $> 110 \text{ mAhg}^{-1}$ ) e alta efficienza coulombica ( $> 99\%$ ) su 150 cicli. Test simili sono stati eseguiti anche in celle Li|LNMO usando G-IL50 (i dati non sono riportati qui). Nonostante sia stato dimostrato [7] che l'IL50 possa essere usato come elettrolita liquido in celle Li|LNMO utilizzando due separatori Whatman®, l'utilizzo dell'elettrolita gelificato G-IL 50 porta a valori di capacità limitati (c.a.  $75 \text{ mAhg}^{-1}$ ) e bassa efficienza coulombica. Tale svantaggio riteniamo possa essere dovuto alla ridotta mobilità dello ione  $\text{Li}^+$  e alla minore concentrazione di  $\text{Li}^+$  in G-IL50. Di conseguenza, G-IL30 dimostra le prestazioni più promettenti per celle Li|LNMO soprattutto per cicli prolungati grazie alla migliore stabilità nei confronti delle reazioni di ossidazione, come confermato dallo studio di voltammetria.



**Figura 8: Ciclazione galvanostatica di celle Li|LNMO che adottano G-LP (blu) e G-IL30 (verde). La figura (sx) riassume la capacità specifica (cerchi vuoti: carica; cerchi pieni: scarica) e l'efficienza coulombica (quadrati) durante 150 cicli di carica/scarica e la figura (dx) riporta i profili di tensione per i cicli 50° e 100°.**

Oltre alle prove con il catodo LNMO, spinti dai risultati in parallelo ottenuti per i catodi nel corso della seconda annualità (LA53) e come apporto innovativo che riduce la presenza di sali fluorurati, abbiamo effettuato ciclagioni galvanostatiche, in un intervallo fra 3.5-5V e a correnti 0.2C, con celle al Li metallico, elettroliti gelificati G-IL30 (rigonfiato dalla miscela IL30/70) e G-0.3M BOB (rigonfiato dalla miscela 0.3M Pip<sub>1,202</sub>BOB in LP71, ovvero 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC:DEC 1:1:1 v/v), utilizzando l'elettrodo "lithium-doped" LDNMO. I risultati sono riportati in **Figura 9** dove a sx si osservano i primi 18 cicli per la cella Li|G-IL30|LDNMO mentre a dx i primi 15 cicli per la cella Li|G-0.3M BOB|LDNMO.



**Figura 9: Cicli galvanostatici di carica (pallini vuoti) e scarica (pallini pieni) a correnti 0.2C di celle Li|G-IL30|LDNMO (sx) e Li|G-0.3 BOB|LDNMO (dx).**

In entrambi i casi le prestazioni mostrano la necessità di ulteriori ottimizzazioni, sia in termini di capacità che efficienze coulombiche, probabilmente a carico dell'interfaccia tra il materiale catodico LDNMO sintetizzato in laboratorio e gli elettroliti gelificati proposti. Per il campione G-IL30 (grafico di sinistra) si ottiene una capacità specifica in scarica stabile a circa 85 mAhg<sup>-1</sup>. Per l'elettrolita G-0.3 BOB si assiste ad un'iniziale attivazione sino allo stabilizzarsi, dal ciclo 7, ad una capacità specifica superiore a 85 mAhg<sup>-1</sup>.

### 3 Conclusioni

I GPE basati sul copolimero PVdF-HFP sono stati ottenuti attraverso una procedura semplice, scalabile ed attuabile in condizioni ambientali. Dopo una prima fase di *mixing* del polimero e della miscela EC/DMC, lo *slurry* ottenuto viene “steso” e, dopo essiccazione e punzonatura, i dischetti vengono semplicemente lasciati a rigonfiare con l’elettrolita desiderato in dry box per un tempo sufficiente. Nell’ambito di questo lavoro le membrane sono state rigonfiate con LP30 puro e con le miscele IL 30/70, IL 50/50, e 0.3M BOB ottenendo rispettivamente G-LP, G-IL30, G-IL50, e G-0.3 BOB. Per gli elettroliti rigonfiati con le miscele IL30/70 e IL 50/50 le caratterizzazioni effettuate in termini di conducibilità ionica, infiammabilità, e stabilità elettrochimica, hanno dimostrato che il gel G-IL30 esibisce caratteristiche ottimali sia al livello di sicurezza che come prestazioni elettrochimiche. Le ciclazioni galvanostatiche a correnti 0.2C di celle al litio metallico adottando il catodo LNMO e l’elettrolita G-IL30 hanno mostrato una capacità specifica di 110.4 mAh g<sup>-1</sup> e un'efficienza coulombica del 99.0% al ciclo 150. Inoltre, le sovratensioni sono più piccole per l’elettrolita G-IL30 rispetto a G-LP, suggerendo che [Py<sub>1,4</sub>]PF<sub>6</sub> è un additivo adatto a migliorare la stabilità dell’elettrolita per elevati valori di potenziale.

Nell’ultima fase dell’attività, spinti dai risultati ottenuti dalla linea di ricerca sui catodi, si è fatto un ulteriore passo avanti effettuando ciclazioni galvanostatiche tra 3.5-5V e a correnti 0.2C su celle al Li in cui all’utilizzo di nuovi elettroliti gelificati (G-IL 30 e G-0.3 BOB) si è associata la scelta di uno spinello drogato con un eccesso di Li (LDNMO). In entrambi i casi i valori di capacità si assestano intorno a 85 mAhg<sup>-1</sup>. Nonostante la necessità di ulteriori ottimizzazioni, tali risultati suggeriscono la possibilità di accoppiare elettroliti gelificati stabili a basso contenuto di sali fluorurati con catodi ad elevato potenziale redox.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 Years of Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, (2018) e1800561.
- [2] G.G. Eshetu, H. Zhang, X. Judez, H. Adenusi, M. Armand, S. Passerini, E. Figgemeier, Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes, *Nat. Commun.*, 12 (2021) 5459.
- [3] J. Alvarado, M.A. Schroeder, M. Zhang, O. Borodin, E. Gobrogge, M. Olguin, M.S. Ding, M. Gobet, S. Greenbaum, Y.S. Meng, K. Xu, A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries, *Materials Today*, 21 (2018) 341-353.
- [4] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N.J. Dudney, Solid Electrolyte: the Key for High-Voltage Lithium Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1401408.
- [5] L. Lombardo, S. Brutti, M.A. Navarra, S. Panero, P. Reale, Mixtures of ionic liquid – Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 227 (2013) 8-14.
- [6] T. Abdallah, D. Lemordant, B. Claude-Montigny, Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances?, *J. Power Sources*, 201 (2012) 353-359.
- [7] A. Tsurumaki, M. Agostini, R. Poiana, L. Lombardo, E. Lufrano, C. Simari, A. Matic, I. Nicotera, S. Panero, M.A. Navarra, Enhanced safety and galvanostatic performance of high voltage lithium batteries by using ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 316 (2019) 1-7.
- [8] H. Yong, H. Park, C. Jung, Quasi-solid-state gel polymer electrolyte for a wide temperature range application of acetonitrile-based supercapacitors, *J. Power Sources*, 447 (2020) 227390.
- [9] M.A. Navarra, A. Tsurumaki, F.M. Vitucci, A. Paolone, O. Palumbo, S. Panero, A Novel Li<sup>+</sup> - Conducting Polymer Membrane Gelled by Fluorine - Free Electrolyte Solutions for Li - Ion Batteries, *Batteries & Supercaps*, 3 (2020) 1112-1119.
- [10] W. Fan, N.W. Li, X. Zhang, S. Zhao, R. Cao, Y. Yin, Y. Xing, J. Wang, Y.G. Guo, C. Li, A Dual-Salt Gel Polymer Electrolyte with 3D Cross-Linked Polymer Network for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries, *Adv. Sci.*, 5 (2018) 1800559.
- [11] A. Tsurumaki, H. Ohno, S. Panero, M.A. Navarra, Novel bis(fluorosulfonyl)imide-based and ether-functionalized ionic liquids for lithium batteries with improved cycling properties, *Electrochim. Acta*, 293 (2019) 160-165.

## 5 Abbreviazioni e acronimi

LDLNMO .....	catodo di $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LNMO .....	catodo di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
$[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$ .....	liquido ionico N-butyl-N-metilpirrolidinio esafluorofosfato
$[\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}]$ .....	liquido ionico N-etossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato)borato
LP30 .....	soluzione commerciale a base di $\text{LiPF}_6$ , dimetil carbonato, etilen carbonato
LP71 .....	soluzione commerciale a base di $\text{LiPF}_6$ , dimetil carbonato, etilen carbonato, dietilcarbonato
IL30/70 .....	miscela elettrolitica contenente $[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$ disciolto in LP 30 in rapporti 30:70% in peso
0.3M BOB .....	miscela elettrolitica contenente $[\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}]$ a concentrazione 0.3M in LP71
OCV .....	tensione a circuito aperto (open circuit voltage)

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

### Tesi di Laurea:

Il presente lavoro è in parte collegato alla ricerca svolta da Corrado Zamparelli durante la sua tesi di laurea magistrale in Chimica Industriale, Sapienza Università di Roma.

### Articoli:

- Ruggero Poiana, Ernestino Lufrano, Akiko Tsurumaki, Cataldo Simari, Isabella Nicotera and Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, 401 (2022) 139470, doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139470:  
"Stable Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Li-Batteries".
- Giovanna Maresca, Akiko Tsurumaki, Naoki Suzuki, Koji Yoshida, Stefania Panero, Yuichi Aihara, Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, 2021, 395, 139104, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139104:  
"Sn-C anodes for bulk-type all-solid-state batteries"
- Pier Giorgio Schiavi, Robertino Zanoni, Mario Branchi, Camilla Marcucci, Corrado Zamparelli, Pietro Altimari, Maria Assunta Navarra and Francesca Pagnanelli, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 13303–13311, doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04690:  
"Upcycling Real Waste Mixed Lithium-Ion Batteries by Simultaneous Production of rGO and Lithium-Manganese-Rich Cathode Material"

### Presentazioni a convegni:

- NanoInnovation 2021, Roma, Italia, 21-23 settembre 2021, A. Tsurumaki, R. Poiana, E. Lufrano, C. Simari, I. Nicotera, M.A. Navarra:  
"Safe Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Lithium Batteries" Orale
- XXVII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (SCI2021), online, 14-23 settembre 2021, A. Tsurumaki, R. Poiana, E. Lufrano, C. Simari, I. Nicotera, M.A. Navarra:  
"Highly Versatile Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Lithium Batteries" Orale
- Simposio "Bridging two centuries of electrochemical energy storage and conversion - in honor of Roberto Marassi", Camerino, Italia, 4-5 February 2021 (modalità online). Maria Assunta Navarra:  
"Electrode and Electrolyte Materials for Fuel Cells and Lithium Batteries". Invited Lecture.
- The 72<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry - ISE, Symposium 7 "Next-generation Batteries: Novel chemistry and design", 29 Agosto – 3 Settembre 2021, Jeju Island, Korea ed on-line (a causa dell'emergenza COVID-19). Maria Assunta Navarra, Ruggero Poiana, Akiko Tsurumaki, Ernestino Lufrano, Cataldo Simari, Isabella Nicotera:  
"Safe Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Lithium batteries". Invited Lecture.

**Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:**

**NAVARRA Maria Assunta / PhD / Ricercatore / Responsabile scientifico:** si laurea in Chimica con lode (2002) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza dei Materiali (2006) presso Sapienza Università di Roma. Riceve due importanti riconoscimenti: il Premio di Dottorato 2007 "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora", della Divisione di Electrochimica della Società Chimica Italiana e il Premio Eni Italgas "Debutto nella Ricerca", XIX edizione. Svolge lunghi periodi di formazione all'estero presso Chalmers University of Technology (Göteborg, Svezia), Hunter College of CUNY (New York City, USA), Case Western Reserve University (Cleveland, USA), Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW, Ulm, Germania), instaurando proficue e durature collaborazioni. E' titolare degli insegnamenti "Chimica dei Beni Culturali e Metodi Electrochimici" (LM Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali) e "Sistemi di Produzione e Accumulo dell'Energia" (LM Chimica Industriale). E' membro del comitato direttivo del Centro di Ricerca HYDRO-ECO di Sapienza e del collegio del Dottorato in Modelli Matematici per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e Nanoscienze. E' afferente ad INSTM, all'associazione GISEL (Gruppo Italiano Sistemi di accumulo Electrochimico di energia) e socio fondatore di "Eco Recycling", SPIN OFF di trasferimento tecnologico di Sapienza. In possesso di Abilitazione Scientifica Nazionale nei settori 03/A2 - Modelli e Metodologie per le Scienze Chimiche (I e II fascia), 03/B1 - Fondamenti delle Scienze Chimiche e dei Sistemi Inorganici (I e II fascia) e 03/B2 – Fondamenti chimici delle Tecnologie (II fascia). Ha un'esperienza pluridecennale nello studio di materiali funzionali per l'accumulo e la produzione elettrochimica d'energia. Autore di 89 articoli scientifici in riviste internazionali, 4 proceeding, 4 articoli in riviste nazionali, 2 capitoli di libro e 1 brevetto (EU/USA). 2000 citazioni, H-index 24 (Scopus).

**GENTILI Alessandra / PhD / Professore Associato:** è Professore Associato di Sapienza Università di Roma dal 2005. Presso la stessa Università, si laurea con lode in Chimica Industriale, consegue il titolo di Dottore in Scienze Chimiche e svolge attività come ricercatore (1999-2004). Consegue l'idoneità nazionale come Professore di I fascia, CHIM 01 (tornata 2012 e 2019). E' Direttore del centro di ricerca interdisciplinare HYDRO-ECO di Sapienza e del Master di II livello "Tecniche scientifiche di indagine nel settore alimentare". Ricopre l'insegnamento di "Chimica Analitica III con laboratorio" (LT in Chimica, canale AL; LM in Chimica Industriale) ed è membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in "Scienze Chimiche" e del Comitato di Monitoraggio-Didattica della Facoltà di SMFN. Fa parte dell'Editorial Board di Journal of Chromatography A, Molecules and CAC. È stata valutatore internazionale delle attività di Ricerca dell'Accademia delle Scienze della Repubblica Ceca (2010-2014) e revisore internazionale di progetti di ricerca (Kuwait Foundation for the Advancement of Science; Ghent University; Chilean Government FONDECYT Program) e Tesi di Dottorato (Universidad de La Laguna, Spain). Ha stabilito collaborazioni nazionali e internazionali. Nel 2006, è stata invitata dal IIQAB-CSIC (Proff. Barcelo e Petrovic) ad unirsi alla rete europea di laboratori di riferimento GC-MS e LC-MS, nell'ambito del progetto NORMAN (Network of Reference Laboratories for Monitoring of Emerging Environmental Pollutants; 2006-2008). È autrice di 123 pubblicazioni e 10 capitoli, 3700 citazioni, H-index 32 (Scopus).

**TSURUMAKI Akiko / PhD / Assegnista di Ricerca:** ha conseguito la laurea in Ingegneria nel marzo del 2012 presso Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT) in Giappone, con una tesi intitolata "Evaluation of Compatibility Between Ionic Liquids and Polymers for the Design of Ion Conductive Materials". Durante il periodo di studi universitari ha ottenuto la borsa di studio "ITP International Program for Training Pre-Tenure-Track: Young Researchers in Nano-Materials", che le ha permesso di trascorrere un periodo in Italia presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Nel marzo 2015 ha conseguito il titolo di dottore di ricerca in Ingegneria presso TUAT, con una tesi intitolata "Basic Studies and Functional Design of Fluorinated Polymer/Ionic Liquid Composites". Durante il suo dottorato ha ottenuto la prestigiosa borsa di studio "Japan Society for the Promotion of Science Research Fellow (DC2)". In seguito, ha iniziato a lavorare presso TUAT come post doc. Da maggio 2016 è assegnista di ricerca presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Ha partecipato a numerosi convegni con presentazioni orali, anche su invito, e ottenuto due premi per il miglior poster. Autore di 24 articoli scientifici in riviste internazionali. 213 citazioni, H-index 11 (Scopus).

**ZAMPARELLI Corrado / tesista (poi Assegnista di Ricerca):** ha conseguito la laurea triennale in Chimica Industriale nel 2018 presso il dipartimento di Chimica dell'Università di Roma la Sapienza. Presso la stessa università, nel 2021, ha conseguito anche la laurea Magistrale in Chimica Industriale, indirizzo A.R.E.S. (ambiente, risorse, energia e sicurezza) difendendo la tesi dal titolo "Sintesi e Caratterizzazione di materiali elettrodi a partire da una polvere di batterie Li-ione a fine vita". Durante la formazione accademica ha acquisito competenze sia sui processi di riciclo di batterie Li-ione esauste tramite processi idrometallurgici che, sullo sviluppo e caratterizzazione di nuovi materiali elettrodi ed elettrolitici. Vincitore di un assegno di ricerca finanziato dal centro di ricerca HYDRO-ECO è attualmente coinvolto nel progetto "Materiali ligno-cellulosici per la realizzazione di batterie al Litio green". Autore di 1 articolo scientifico pubblicato in rivista internazionale.

**DI DONATO Graziano / Dottorando:** ha conseguito la Laurea triennale in Chimica Industriale nell'A.A. 2015/2016 presso l'Università di Roma "La Sapienza", con un lavoro di tesi in Processi e Impianti industriali riguardante il "Risanamento di acqua di falda contaminate da 1,1,2,2-Tetracloroetano mediante processo bio-elettrochimico", sotto la supervisione del Prof. Mauro Majone. Ha quindi ottenuto nell'A.A. 2018/2019, presso lo stesso Ateneo, la Laurea Magistrale con votazione di 110/100 e lode difendendo una tesi sullo "Studio di sistemi anodici carboniosi ed elettroliti innovativi per batterie litio-ione" sotto la supervisione della Prof.ssa Maria Assunta Navarra. Da Novembre 2020 è iscritto al XXXVI Ciclo di Dottorato in Scienze Chimiche presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza" e svolge la propria attività di ricerca nei laboratori del gruppo ENAM (Electrochemistry and Nanotechnologies for Advanced Materials) su un progetto riguardante lo studio di catodi ed elettroliti ibridi, includendo applicazioni in batterie allo stato solido litio-zolfo.