



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e prestazioni di celle litio e sodio ione con elettroliti solidi reticolati non convenzionali

C. Gerbaldi¹, G. Lingua¹, S. Porporato¹, E. Maruccia¹, G. Meligrana¹,
M. Di Carli²



SVILUPPO E PRESTAZIONI DI CELLE LITIO E SODIO IONE CON ELETTROLITI SOLIDI RETICOLATI NON CONVENZIONALI

C. Gerbaldi¹, G. Lingua¹, S. Porporato¹, E. Maruccia¹, G. Meligrana¹, M. 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, Italia

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *(Tecnologie o Sistema Elettrico)*

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 75 Materiali elettrodici per batterie litio e sodio-ione (3)*

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 *"Sviluppo e ottimizzazione di anodi nanostrutturati innovativi, non convenzionali"*

Responsabile scientifico ENEA: *Dr.ssa Mariasole Di Carli*

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Claudio Gerbaldi

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI DEL LIQUIDO IONICO PROTICO (PIL)	6
2.2 PREPARAZIONE DELL'ELETTROLITA POLIMERICO A BASE DI PEO E LIQUIDO IONICO PROTICO	6
2.3 TECNICHE DI ANALISI E CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA.....	6
2.4 TECNICHE DI ANALISI E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	7
2.5 RISULTATI E DISCUSSIONE DELLA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI MATERIALI.....	8
2.6 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UNA CELLA AL LITIO METALLICO COMPLETAMENTE SOLIDA BASATA SU PEO_HPyr.....	15
2.7 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UN ELETTROLITA SOLIDO RETICOLATO A BASE DI PEO E LLZO	17
2.8 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UN EDLC COMPLETAMENTE SOLIDO A BASE DI PEO_HPyr	20
3 CONCLUSIONI	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	24

Sommario

In questo Rapporto Tecnico si riporta una sintesi concisa dei risultati ritenuti più significativi raggiunti nel corso della terza annualità (LA 2021) del PTR 2019-2021 relativamente allo sviluppo e caratterizzazione di elettroliti solidi reticolati non convenzionali per batterie agli ioni di metalli alcalini, litio in particolare, 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, si ritiene che i risultati ottenuti siano interessanti e d'impatto sulla comunità scientifica.

Nello specifico, nel corso del terzo anno di attività di ricerca si è proceduto a completare lo studio e caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica dei vari elettroliti solidi reticolati sviluppati nel corso delle precedenti annualità. I materiali sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrochimico in celle a ioni di litio e/o ioni sodio. In particolare, nel corso di questo rapporto tecnico si è deciso di focalizzarsi sui risultati ottenuti relativamente alla preparazione di un innovativo elettrolita polimerico reticolato che comprende liquidi ionici protici (PIL) che mostrano un alto livello di conducibilità ionica anche a bassa temperatura, ampia stabilità termica e chimica, elasticità, robustezza e non infiammabilità, quindi adatto all'uso in dispositivi di accumulo di energia sicuri e sostenibili. Si riporta il primo esempio di uso efficace di tale sistema in condizioni ambientali in celle prototipali al litio metallico e EDLC entrambi di tipo tutto solido su scala di laboratorio. I dispositivi ottenuti mostrano prestazioni elevate a temperatura ambiente ed eccellente stabilità. La cella al litio metallico su scala di laboratorio con elettrolita solido reticolato a base PIL, assemblata con un catodo di litio ferro fosfato fornisce una capacità reversibile vicina ai valori teorici (superiori a 150 mAh/g a C/20) e comportamento altamente reversibile alle ciclazioni in condizioni ambientali e a diverse velocità di corrente, grazie all'impiego di uno strato protettivo di vinilene carbonato elettropolimerizzato durante la fase iniziale di carica. Gli ottimi risultati ottenuti dimostrano chiaramente che gli elettroliti polimerici reticolati a base di PIL rappresentano una nuova e molto interessante classe di elettroliti solidi per dispositivi per l'accumulo di energia altamente performanti, sicuri e assemblati con materiali sostenibili a prezzi accessibili.

In aggiunta, abbiamo mostrato uno dei primi esempi di elettrolita composito polimerico-ceramico fotoreticolato che incorpora PEO e LLZO che ha mostrato ottime capacità specifiche quando sottoposto a ciclazione galvanostatica in celle stato solido a litio metallico su scala di laboratorio a varie temperature. La metodologia proposta è facilmente scalabile, sicura e sostenibile in quanto in assenza di solventi e materiali tossico-nocivi. Nel prossimo futuro, saranno necessari ulteriori sforzi per comprendere le proprietà di questi elettroliti solidi, ad esempio la mobilità ionica e le loro interazioni con i materiali elettrodi per migliorare ulteriormente le prestazioni di vari sistemi.

1 Introduzione

Dall'inizio della rivoluzione industriale fino ad oggi, la quantità in atmosfera di CO₂, gas serra causa dell'aumento delle temperature a livello globale, è passata da ca.300 ad oltre 420 ppm. Come conseguenza, la temperatura è aumentata di +1.2 °C, influenzando notevolmente su diversi fenomeni responsabili di drastici cambiamenti climatici. Dal XIX secolo, circa il 68% del totale delle emissioni sono imputabili alla combustione dei combustibili fossili. Una transizione energetica basata su fonti di energia rinnovabili è oggi più che mai necessaria se si vuole contrastare il riscaldamento globale. Tuttavia, anche le energie rinnovabili, compresi pannelli solari o turbine eoliche, hanno un discreto impatto ambientale. La loro produzione, così come il trasporto verso il luogo dell'installazione, richiedono fonti che non per forza sono rinnovabili. In questo contesto, considerata la necessità di continuità di queste fonti, dispositivi di stoccaggio come le batterie assumono un ruolo fondamentale [1].

Commercialmente, le batterie a ioni di litio (LIBs) sono i sistemi elettrochimici più efficienti e popolari nel mercato dei sistemi di accumulo, dando energia oggi alla maggior parte dei nostri dispositivi elettronici portatili. Sono dispositivi di accumulo di energia composti da due elettrodi ad inserzione/intercalazione ed un elettrolita conduttore di ioni litio contenuto in un separatore polimerico poroso. Durante la fase di carica, all'elettrodo positivo il materiale attivo contenuto in un ossido misto di metalli di transizione e litio viene ossidato; come conseguenza, gli ioni Li⁺ fuoriescono dal materiale attivo, passano attraverso l'elettrolita e si collocano tra gli strati di grafite dell'elettrodo negativo, con la reazione di riduzione di quest'ultimo. Durante la scarica, avviene il processo inverso. In entrambi i processi, un numero equivalente di elettroni viaggia attraverso il circuito esterno, producendo corrente utile. Tuttavia, i loro limiti in termini di densità di energia, sicurezza, costo e materie prime continuano ad ostacolare la completa transizione ai sistemi alimentati a batteria totalmente elettrificati [2]. 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. Uno dei problemi principali, causa del rallentamento dello sviluppo delle batterie a ioni di litio e post-litio, è fortemente legato alla sicurezza di questi dispositivi. Gli elettroliti organici non acquosi utilizzati sono basso bollenti, perciò, a seguito di cortocircuiti, si ha un aumento interno della temperatura e l'evaporazione di alcuni componenti dell'elettrolita, con possibile sviluppo di fiamma nella cella. Ad oggi, la sfida è quella di almeno raddoppiare la densità di energia dei dispositivi attuali e garantire maggiore sicurezza [3]. Innanzitutto, si vuole sostituire il carbonio di tipo grafite con il Li metallico, essendo il Li il materiale anodico più indicato per ottenere un accumulo di energia ad alta densità, grazie alla sua elevata capacità teorica gravimetrica (3860 mAh/g), al basso potenziale (-3,04 V) ed alla bassa densità (0.53 g/cm³). Il litio metallico è però ancora considerato "non sicuro" e "instabile", perché è estremamente reattivo e tende facilmente a formare dendriti, causa di scarsa capacità di ricarica e bassa sicurezza negli elettroliti a base di solventi organici liquidi. Per incorporare l'anodo di Li metallico in dispositivi commerciali, bisogna sopprimere la formazione e la crescita delle dendriti di litio, ottimizzare l'interfaccia litio/elettrolita ed accogliere e stabilizzare il cambio di volume agli elettrodi [4].

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), invece di quelli liquidi, oppure elettroliti liquidi altobollenti che abbiano elevate prestazioni a temperatura ambiente per evitare sviluppi di fiamma a seguito di cortocircuiti. In caso di problemi interni, la batteria così si può degradare e perdere in prestazioni, senza però comportare pericolo per l'ambiente esterno. Una grande parte dell'industria che tratta gli elettroliti solidi o quasi-solidi sono basati 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 intensa investigazione da parte dei gruppi di ricerca in tutto il mondo, includendo policarbonati, poliuretani, polimetacrilati, etc. [5].

Più recentemente, i liquidi ionici protici (PIL), che rappresentano un sottogruppo della famiglia dei liquidi ionici (IL) o liquidi ionici a temperatura ambiente (RTIL) caratterizzato dalla presenza di un protone acido nella loro struttura, hanno mostrato caratteristiche interessanti come elettroliti in dispositivi di

accumulo/conversione dell'energia. I PIL mostrano le proprietà tipiche degli IL, inclusa elevata stabilità termica e bassa infiammabilità, con il vantaggio di essere facilmente sintetizzabili attraverso semplici reazioni acido-base [6,7,8], caratteristica importante in termini di sostenibilità e contenimento dei costi di produzione. Sebbene meno popolari dei liquidi ionici aprotici (AIL), gli elettroliti a base di PIL sono stati considerati nelle applicazioni energetiche per molti anni. Inizialmente, i PIL sono stati utilizzati principalmente come elettroliti per le celle a combustibile [9,10]. Successivamente è stato studiato il loro utilizzo come elettroliti nell'elettrochimica dei condensatori e supercondensatori (o supercapacitori), e, solo recentemente sono stati proposti come elettroliti per batterie agli ioni di litio (LIB) [11,12,13]. Negli ultimi due anni, sono stati presi in considerazione anche per il loro impiego in celle a ioni di sodio (Na) e a ioni di potassio (K) [8,14,15]. I risultati preliminari mostrati in questi studi indicano che gli elettroliti a base di PIL consentono la realizzazione di batterie agli ioni di metalli alcalini con prestazioni promettenti. Inoltre, si è visto che i protoni acidi nella struttura dei PIL potrebbero essere utilizzati vantaggiosamente per modulare l'ambiente ionico e il processo di accumulo elettrochimico, dinamiche che si verificano in questi dispositivi. È stato dimostrato, ad esempio, che la presenza di questo protone acido influenza favorevolmente il coordinamento degli ioni litio nelle LIB, rendendo i PIL adatti per applicazioni ad alta potenza [16]. È stato anche dimostrato che soluzioni acquose contenenti alta concentrazione di PIL, che possono essere indicati come elettroliti "water in-PIL", mostrano proprietà uniche e si comportano come elettroliti aprotici e protici allo stesso tempo [17]. È evidente che le proprietà dei PIL e degli elettroliti a base di PIL sono fortemente influenzate dal protone acido e dall'ambiente in cui è presente il protone. PIL con contenuto di acqua inferiore a 50 ppm mostrano proprietà di trasporto e termiche paragonabili a quelle dei corrispondenti AIL. Tuttavia, la presenza del protone acido limita la finestra di stabilità elettrochimica (ESW) dei PIL, che risulta significativamente inferiore rispetto a quella dei AIL [18]. Nonostante ciò, è stato dimostrato che lo strato di passivazione che si forma per decomposizione di additivi all'interno della finestra di stabilità dei PIL consente l'uso di anodi carboniosi, ad esempio grafite e carboniosi di tipo hard/soft, in combinazione con elettroliti a base di PIL [19]. Ad oggi, sono stati dedicati numerosi studi scientifici relativi a elettroliti polimerici basati su IL a temperatura ambiente (RT), adatti per condensatori elettrochimici a doppio strato (EDLC) e LIB, ma tutte sono state realizzate utilizzando liquidi ionici aprotici [20,21,22]. Come esempio, sono stati usati elettroliti polimerici basati su membrane conduttive PIL nelle celle a combustibile [23,24,25]. Gruppi di ricerca in letteratura hanno implementato con successo una miscela di elettroliti polimerici a base di liquidi ionici protici e aprotici in un EDLC a base di carbone attivo, mentre altri autori hanno utilizzato un polimero gel a base di PIL in una batteria con una ragionevole finestra di stabilità [26,27]. Per quanto ne sappiamo, tuttavia, elettroliti polimerici sicuri, stabilizzati in membrane polimeriche autosupportate e robusti che inglobano una grande quantità di PIL, adatti per il funzionamento stabile in EDLC e LIB, non sono mai stati dimostrati nella letteratura scientifica. Ciononostante, lo sviluppo di questi elettroliti polimerici potrebbe essere interessante per diversi motivi. Innanzitutto, l'immobilizzazione dei PIL all'interno di un reticolo polimerico permetterebbe di ridurre i problemi di sicurezza legati all'uso di altri elettroliti liquidi, migliorando così ulteriormente la stabilità dei sistemi di accumulo e il loro ciclo di vita. Inoltre, l'uso di membrane elettrolitiche polimeriche potrebbe consentire l'uso di PIL in sistemi di accumulo flessibili e/o modellabili alla bisogna. Infine, l'uso di un elettrolita solido che incorpora un PIL potrebbe anche essere una strategia per superare i limiti relativi all'elevata reattività di questi IL nei confronti dei metalli alcalini, che è attualmente l'ostacolo all'uso pratico di elettroliti a base di PIL in batterie ad anodo di metallo alcalino (Li/Na) ad alta densità di energia/potenza, che limitano attualmente il campo di applicazione di questa famiglia di elettroliti. Quest'ultimo aspetto appare particolarmente interessante, perché l'uso del PIL potrebbe rendere possibile l'uso diretto del litio/sodio metallico nella prossima generazione di batterie ad alta densità di energia, ivi comprese ad esempio le batterie Li-S e Li-aria.

A tal proposito, in questo lavoro, proponiamo l'uso di elettroliti polimerici a base di PIL idonei per l'applicazione in dispositivi di accumulo di energia. In particolare, abbiamo studiato un nuovo elettrolita polimerico basato su poli(etilenoossido) (PEO) reticolato tramite fotopolimerizzazione tramite raggi UV, che comprende il PIL 1-butilpirrolidinio bis(trifluorometansulfonil)immide (PyrH₄TFSI) ed il sale bis(trifluorometansulfonil)immide di litio (LiTFSI). Sono stati studiati nel dettaglio la conducibilità ionica, le proprietà termiche e la stabilità elettrochimica di questo nuovo elettrolita polimerico. Nella seconda parte di

questo studio, dimostriamo, per la prima volta, che gli elettroliti polimerici reticolati basati su PIL possono essere utilizzati con successo per la realizzazione sia di condensatori elettrochimici a doppio strato solidi che di batterie al litio metallico solide, in grado di mostrare prestazioni elevate anche a temperatura ambiente.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi del liquido ionico protico (PIL)

Il liquido ionico protico (PIL) utilizzato nell'ambito di questo studio è stato sintetizzato con una procedura simile a quella riportata in uno studio precedente [28]. In una prima fase, 10.55 g di precursore di 1-butilpirrolidina (98%, Aldrich) è stato distillato a 60 °C e 20 mbar. Dopo la distillazione, la risultante 1-butilpirrolidina incolore (7.55 g, 59.34 mmol) è stata posta in un pallone a due colli sotto agitazione magnetica. Il pallone è stato collegato nella parte superiore ad un condensatore a riflusso e un imbuto gocciolatore di 50 ml, che è stato riempito con 5.35 ml di HCl (35%). HCl è stato aggiunto goccia a goccia e lentamente sotto agitazione, mentre la miscela è stata raffreddata tramite l'impiego di un bagno di ghiaccio. A seguito di aggiunta completa, il bagno di ghiaccio è stato rimosso e la soluzione è stata agitata per 2 h. Acqua residua e reagenti sono stati rimossi lavorando a pressione ridotta, lasciando nel pallone solamente 1-butilpirrolidina cloruro sottoforma di solido. L'1-butilpirrolidina cloruro è stato successivamente sciolto in 8 mL di H₂O bidistillata e quindi posto nuovamente in un pallone a due colli, dotato di un condensatore a riflusso e un imbuto gocciolatore di 50 ml; 19.33 g di LiTFSI (99,95%, Aldrich) sciolto in 18 ml di H₂O sono poi stati inseriti all'interno dell'imbuto gocciolatore. La soluzione di LiTFSI è stata aggiunta goccia a goccia a 1-butilpirrolidina e la miscela è stata mescolata per 3 h. Durante questa reazione si sono formate due fasi: una organica contenente PyrH₄TFSI, che tende a stratificarsi in basso e una acquosa in alto. Per rimuovere la fase acquosa da quella organica, è stato utilizzato un imbuto separatore. Successivamente, il PIL è stato lavato da cinque a sei volte con acqua, per rimuovere l'eventuale presenza di cloruro di litio residuo. Per testare la rimozione completa, è stato aggiunto AgNO₃ all'acqua di lavaggio. Come ultimo passaggio, l'acqua residua è stata rimossa mediante riduzione di pressione e riscaldamento (60 °C, 3.0x10⁻³ mbar).

2.2 Preparazione dell'elettrolita polimerico a base di PEO e liquido ionico protico

Per preparare gli elettroliti polimerici, il sale di litio LiTFSI (Solvionic, battery grade) è stato dapprima accuratamente miscelato con PEO (M_n = 200000 Da, Merck, essiccato sottovuoto a 55 °C per due giorni prima dell'utilizzo), e la miscela è stata portata a fusione e miscelata a 80 °C fino a completa omogeneizzazione, portando alla formazione di una pasta altamente viscosa. La soluzione del fotoiniziatore BP (Merck) disciolto in PyrH₄TFSI è stata quindi aggiunta alla pasta. Tramite miscelazione continua a 80 °C si sono prodotte miscele altamente omogenee. Le percentuali in peso di PEO, PyrH₄TFSI, LiTFSI e BP sono 41, 41, 16 e 2%, rispettivamente. Il rapporto molare tra i componenti PEO:PyrH₄TFSI:LiTFSI è di circa 16.7:1.7:1. Le operazioni menzionate in precedenza sono state eseguite in una camera a guanti (glove box) che opera in atmosfera di argon (Jacomex GP, <1 ppm H₂O e <1 ppm O₂). La miscela è stata quindi trasformata in un film (da qui in avanti PEO_HPyr) mediante pressatura a caldo per 15 min a 10 bar e 70 °C tra due fogli di polipropilene utilizzando un semplice nastro adesivo di spessore 80 micron come distanziatore in buste trasparenti sigillate e reticolato tramite irraggiamento mediante luce UV (polimerizzazione UV) per 6 min a 40 mW/cm² utilizzando una lampada UV a vapori di mercurio a media pressione (Helios Quartz).

2.3 Tecniche di analisi e caratterizzazione chimico-fisica

Per l'analisi della morfologia dei campioni si è utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM): sono state scattate le immagini SEM e la mappatura EDX è stata eseguita utilizzando il software pro X di Phenom™.

Il profilo della superficie è stato misurato utilizzando un profilometro Zeiss SmartProof 5. I calcoli sono stati eseguiti utilizzando il software ZEN smartproof di Zeiss.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata eseguita con uno strumento PerkinElmer STA 6000 utilizzando azoto o ossigeno come gas vettore con una portata totale di 20 ml/min. Per ogni misura, circa 15 mg di elettrolita solido o liquido sono stati inseriti in un crogiolo di platino. I campioni sono stati riscaldati a 500 °C con un gradiente di 10 °C/min. Per le misurazioni isoterme, si è utilizzato un gradiente di 30 °C/min per raggiungere i 60 °C, che sono stati mantenuti per 24 h.

2.4 Tecniche di analisi e caratterizzazione elettrochimica

La conducibilità ionica dell'elettrolita polimerico è stata valutata mediante misure di impedenza elettrochimica (EIS) su celle simmetriche (celle di test del tipo ECC-Std acquistate dall'azienda EL-CELL GmbH, Germania) assemblate alloggiando un dischetto di PEO_HPy tra due elettrodi di acciaio inossidabile (SS-316). Gli spettri di impedenza sono stati registrati ad una tensione oscillante di 10 mV nella gamma di frequenza tra 3×10^5 e 1 Hz, utilizzando un potenziostato/galvanostato/impedenziometro multicanale VMP3 (Biologic). La prova è stata effettuata aumentando la temperatura tramite incrementi (step) di 10 °C da 20 a 80 °C utilizzando una camera climatica a controllo ambientale (BINDER, MK53 E2). La cella è stata mantenuta per almeno 90 minuti a ciascuna temperatura per raggiungere una corretta equilibratura interna della temperatura. Gli spettri di impedenza sono stati analizzati utilizzando il Software ECLab V10.44. Il valore della resistenza di bulk (R_b) è stata estratta dall'intercetta (sull'asse reale dell'impedenza) del segnale che si ottiene a causa del doppio strato di capacità a contatto con elettrodi bloccanti. Da qui, è stata calcolata la conducibilità ionica (σ) usando l'equazione: $\sigma = t/(AxR_b)$. Lo spessore (t) dei campioni è la media di tre misurazioni effettuate con un micrometro di precisione (Mitutoyo). L'area (A) dei campioni è 2.54 cm².

La finestra di stabilità elettrochimica (ESW) degli elettroliti è stato misurata in una cella Swagelok a tre elettrodi utilizzando un elettrodo di lavoro di platino, un elettrodo a carbone attivo sovradimensionato come contro elettrodo e un elettrodo di riferimento d'argento. Gli elettrodi di carbone attivo sono stati preparati seguendo una procedura identica a quella utilizzata da Krause et al. [29]. La composizione secca degli elettrodi è il 90% in peso di nero di acetilene (AC, DLC Super, Norit), il 5% in peso di additivo conduttore (Super C65, Imerys) e 5% in peso di legante (carbossimetilcellulosa, Dow). Il carico in massa (loading) degli elettrodi è compreso tra 2.6 e 3.5 mg/cm², e l'area dell'elettrodo è pari a 1.13 cm². Dopo 12 ore di stabilizzazione alla tensione di circuito aperto (OCV) per raggiungere l'equilibrio, le celle sono state ciclizzate da OCV verso una potenziale anodici o catodici a 0.1 mV/s fino a un potenziale rispettivamente di ± 6 V vs. OCV. Queste misure sono state effettuate a 40 °C, sia per l'elettrolita liquido che per quello solido, per garantire che il primo fosse fuso, così da ottenere risultati comparabili.

Il comportamento elettrochimico degli EDLC a temperatura ambiente è stato valutato in una cella Swagelok a tre elettrodi utilizzando elettrodi di carbone attivo preparati come descritto in precedenza. Sono state effettuate le misure di voltammetria ciclica (CV) a diverse velocità di scansione (ovvero 0.5, 1, 5, 2.5 e 10 mV/s) e gli esperimenti a corrente costante (CC, galvanostatici) sono stati condotti a diverse densità di corrente (ovvero 0.1, 0.5, 1, 2, 5 e 10 mA/g). I test di stabilità sono stati eseguiti anche tramite misurazioni CC con una corrente specifica di 1 mA/g. In primo luogo, sono stati eseguiti 5000 cicli CC per le prove caratteristiche di float (voltage float testing method) sono stati misurati solo 50 cicli ma con 20 h di mantenimento della cella alla tensione operativa designata in seguito. Questo è stato ripetuto finché non si è raggiunto un periodo di circa 600 h alla massima tensione, calcolando la capacità dopo ogni 50° ciclo del test a CC. Relativamente alle prove in LIB, sono state assemblate celle su scala di laboratorio con anodi di litio metallico e catodi a base di LiFePO₄ (LFP) semplicemente alloggiando i componenti in celle ECC-Std (EL-Cell GmbH). L'area dei dischetti di elettrodo di LFP (Clariant-LP2) e Li metallico (200 μm, Albemarle) è di 2.54 cm². Le prove CC sono state eseguite tramite ciclatore multicanale ARBIN BT2000. Le celle sono state ciclizzate nell'intervallo di potenziale tra 2.7 e 3.7 V vs. Li⁺/Li. I catodi sono stati preparati con un metodo standard da un impasto liquido in N-metil pirrolidone (NMP; Merck) contenente LFP, carbonio conduttivo (AC) e polivinilidene fluoruro (PVdF, M_n = 534000, Merck) con rapporto in peso 70:20:10, rispettivamente. L'impasto

liquido è stato depositato su un supporto di alluminio, essiccato sottovuoto a 120 °C per un giorno prima dell'uso per rimuovere l'acqua e tracce di solvente NMP residui. Il loading (CA) risultante è di ca. 1.0 mg/cm². In tutti i casi, le celle elettrochimiche a base di elettroliti polimerici reticolati autosupportati sono state assemblate senza nessun distanziatore o separatore aggiuntivo. La cella prototipo solida a litio metallico su scala di laboratorio è stata assemblata posizionando la membrana di elettrolita polimerico direttamente a contatto con l'anodo di litio metallico, mentre l'altro lato è stato posto a contatto con l'elettrodo a base LFP, impilando i componenti della cella in una configurazione standard di tipo "a sandwich". Per la cella Li-metal con la configurazione Li/PEO_HPyr-VC/LFP, abbiamo seguito la stessa procedura riportata in precedenza, con l'aggiunta del pretrattamento sull'anodo: la superficie dell'elettrodo di litio metallico è stata bagnata con poche gocce di una soluzione di PyrH₄TFSI e LiTFSI (aventi un rapporto molare PIL:sale pari a 4:1) contenenti 10% in peso di carbonato di vinilidene (VC). Le celle con elettrolita liquido sono state dotate di filtri in microfibra di vetro (Whatman, 150 µm) come separatori, intrisi di ca. 150 µl di elettrolita. Tutte le celle sono state assemblate in una dry box in atmosfera di argon (MBraun LABmaster pro ECO, <1 ppm H₂O e <1 ppm O₂) e testate in condizione ambientali di laboratorio.

2.5 Risultati e discussione della caratterizzazione chimico-fisica dei materiali

L'elettrolita polimerico a base di PEO reticolato che comprende PyrH₄TFSI, ovvero PEO_HPyr, è stato preparato mediante una semplice procedura, in assenza di solventi, quindi ecosostenibile, a basso costo e di facile scalabilità a livello industriale. Tale procedura include una fase di pressatura a caldo (15 min) per la realizzazione di un film polimerico di spessore controllato (ca. 80 micron), a cui segue una rapida (6 min) reazione di fotopolimerizzazione radicalica indotta dalla luce UV (polimerizzazione UV) per far avvenire la reticolazione. Ciò si traduce nella realizzazione di una membrana elettrolitica polimerica facile da maneggiare e pronta all'uso. L'elettrolita polimerico contiene quantità uguali in peso di PEO e PyrH₄TFSI (ovvero, 41%), 16% di LiTFSI e 2% di benzofenone (BP), utilizzato come fotoiniziatore di estrazione di un atomo di idrogeno dalla catena di PEO che innesca il processo di reticolazione fotoindotta. La fase di reticolazione, illustrata in **Figura 1**, consente di ottenere un film trasparente, autoportante, elastico e che mantiene la forma e le caratteristiche di elasticità e manipolabilità in un ampio range di temperature e condizioni operative, come mostrato nella **Figura 2**.

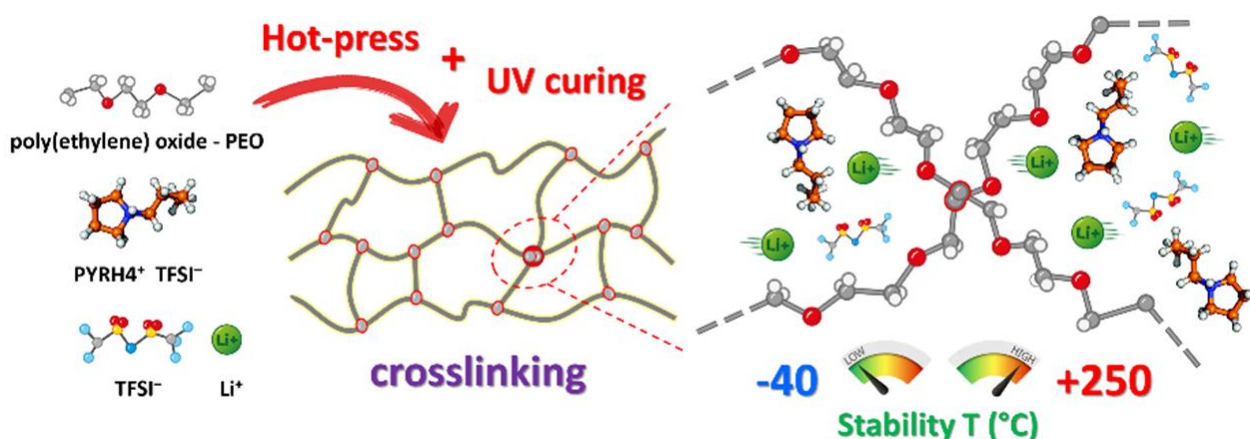


Figura 1. Schema dei materiali impiegati e della preparazione dell'elettrolita polimerico reticolato, con indicazione del range di temperatura di stabilità.

Come dimostrato nei precedenti rapporti tecnici relativi allo sviluppo di membrane polimeriche fotoreticolate, la fase di reticolazione è fondamentale per ottenere elettroliti amorfi a base di PEO con

elevata conducibilità ionica che permettano di inglobare un'elevata quantità di IL senza alcuna perdita, e che mantengano buone proprietà meccaniche e integrità [23,30].



Figura 2. Fotografie digitali della membrana polimerica fotoreticolata PEO_HPyr oggetto di studio, con indicazione dell'elasticità e stabilità meccanico-strutturale.

Le immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM), la spettroscopia a dispersione di raggi X (EDX) e l'analisi e mappatura del profilo della superficie indicano che queste membrane sono altamente omogenee (vedasi in particolare **Figura 3** e **Figura 4**).

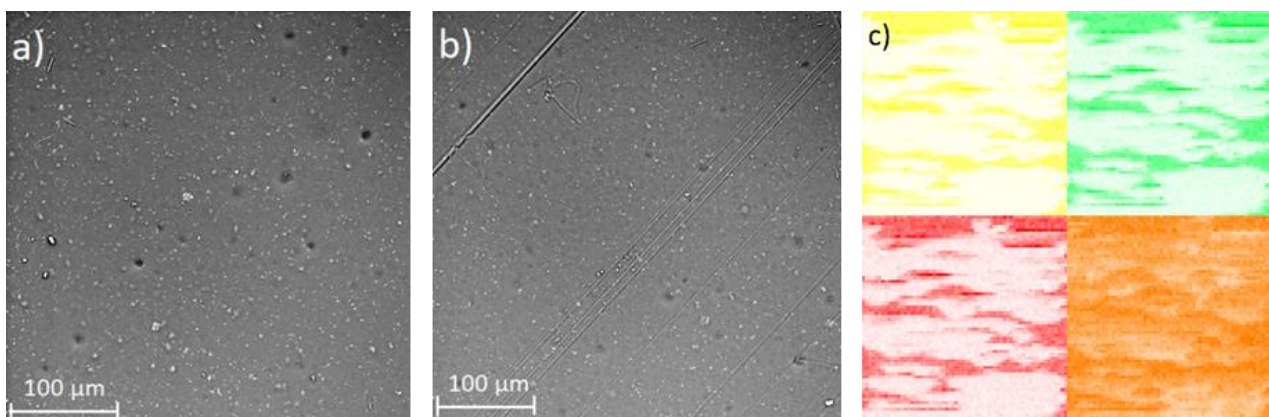


Figura 3. A) e B) Immagini SEM di PEO_HPyr. C) Mappatura EDX della stessa membrana dei segnali di F (giallo), C (verde), O (rosso) e S (arancione).

Per completare la caratterizzazione ed ottenere maggiori dettagli in profondità dei sistemi in fase di sviluppo, è stata eseguita l'analisi al microscopio elettronico a scansione a emissione di campo per caratterizzare la morfologia degli elettroliti polimerici fotopolimerizzati. Le immagini al microscopio SEM più rappresentative sono mostrate in **Figura 5**, e sono state realizzate in sezione trasversale per mostrare meglio la morfologia dei campioni reticolati.

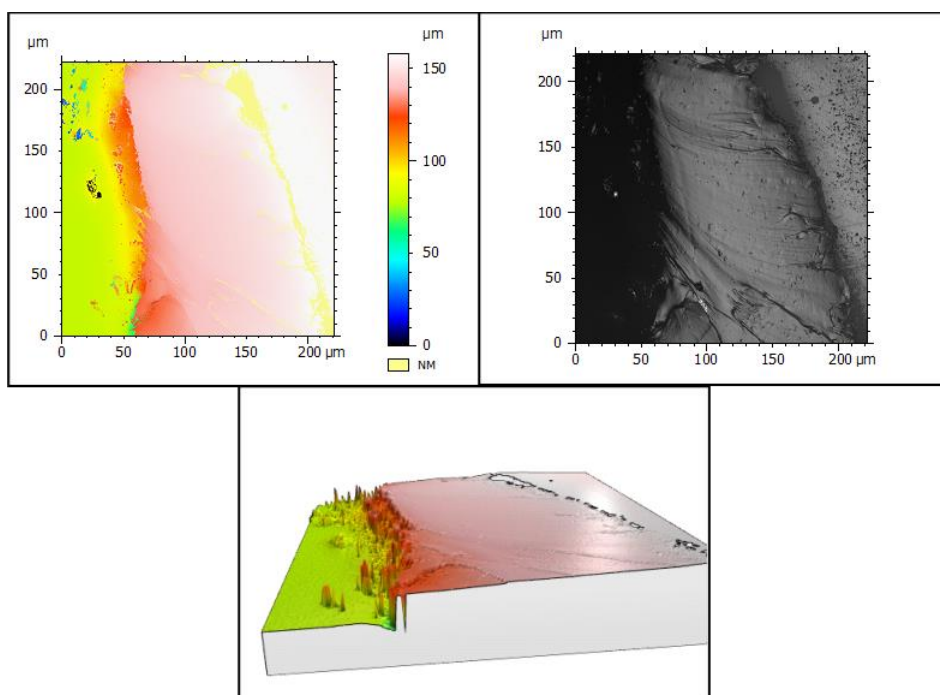


Figura 4. Profili di superficie della membrana PEO_HPy, che ne mostra l'omogeneità. Lo spessore complessivo della membrana è di circa 150 μm .

Come già riportato in studi precedenti a questo [31,32], la superficie dell'elettrolita polimerico mostra caratteristiche tessiturali rugose uniformi, a causa della reticolazione delle catene di PEO sotto irraggiamento di luce UV in presenza del fotoiniziatore BP.

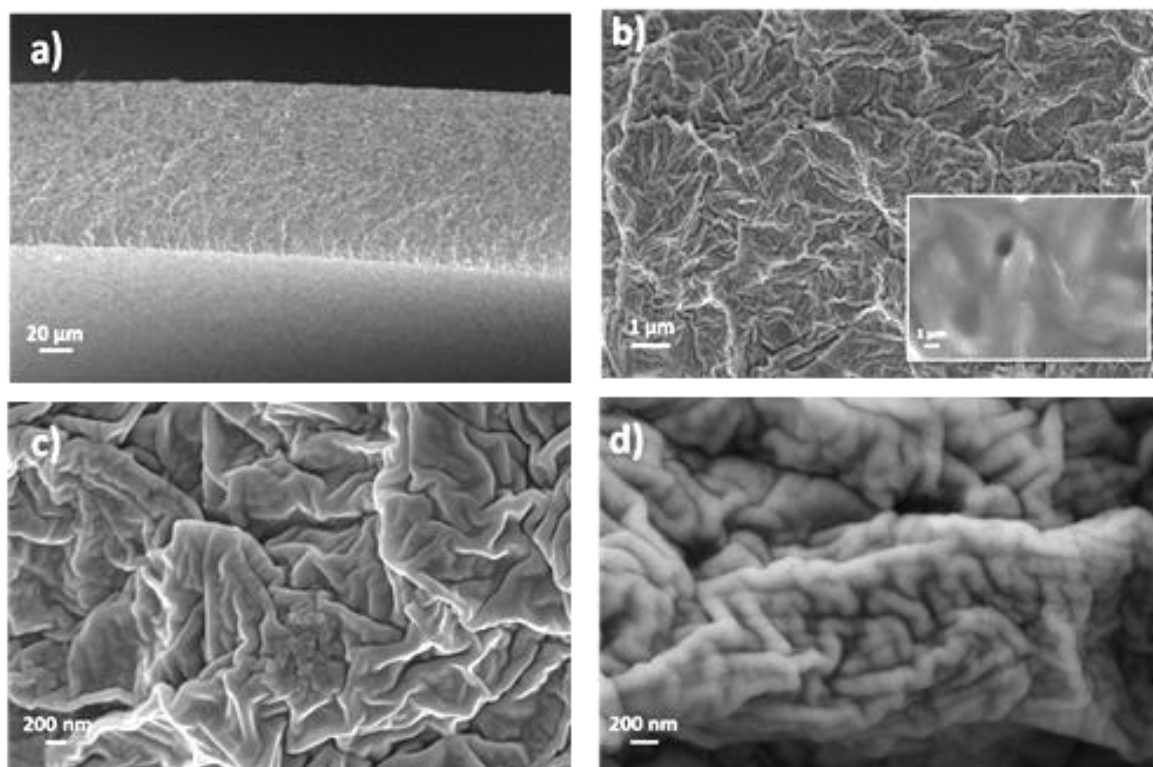


Figura 5. Immagini al SEM dell'elettrolita polimerico PEO_HPy reticolato, che mostrano la sua microstruttura a ingrandimento crescente (da a a d); l'inset dell'immagine b) mostra l'aspetto di un elettrolita polimerico non reticolato UV ottenuto con la stessa miscela di precursori.

All'interno di questi si alternano domini PEO amorfi ed alcuni domini con ordine residuo (semicristallino). Nel caso la stessa miscela di precursori venga lavorata solo tramite pressatura a caldo e in assenza di irraggiamento UV finale, il campione risultante mostra caratteristiche tessiturali non uniformi e una polimerizzazione poco omogenea (vedasi il riquadro/inset della **Figura 5b**). Al contrario, la reticolazione indotta dai raggi UV consente di conglobare all'interno della membrana polimerica quantità elevate di PIL e sale, portando allo sviluppo di un materiale con caratteristiche morfologiche decisamente diverse in termini di omogeneità e robustezza. Infatti, lo sviluppo di un reticolo amorfo a base di PEO ottenuto tramite polimerizzazione UV è in grado di trattenere efficacemente il PIL senza perdite (vedasi anche, per maggiori dettagli, uno studio pubblicato precedentemente [30]).

Le membrane elettrolitiche polimeriche del tipo PEO_HPyr mostrano un punto di infiammabilità superiore a 300° C e, se esposti a fiamme libere, non prendono fuoco (vedasi fotografie in **Figura 6**).



Figura 6. Test di infiammabilità degli elettroliti polimerici fotoreticolati, che incorporano il PIL non infiammabile PyrH₄TFSI. Sono visibili solo cambiamenti di colore e dimensioni, ma nessuno sviluppo di fiamma proveniente dalla membrana stessa.

La **Figura 7** confronta la stabilità termica del liquido ionico protico PyrH₄TFSI puro e della miscela binaria LiTFSI:PyrH₄TFSI (rapporto molare 1:4, indicato come HPyr) e PEO_HPyr.

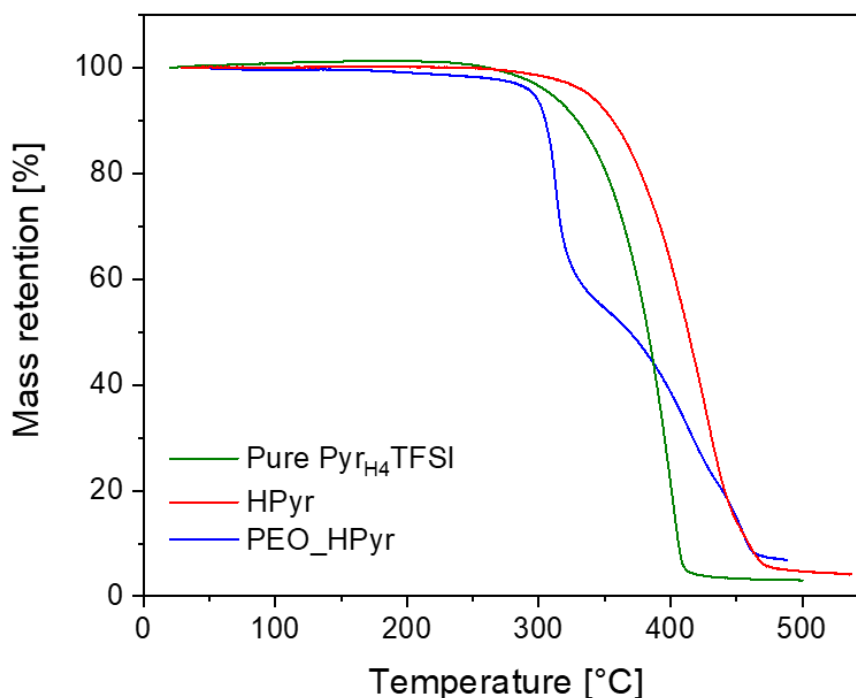


Figura 7. Analisi termogravimetrica di PyrH₄TFSI puro (curva verde), HPyr (curva rossa) e PEO_HPyr (curva blu) ottenute con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min.

Come mostrato nel grafico, la stabilità termica dei tre elettroliti è molto simile, e tutti iniziano a decomporsi intorno ai 300 °C. Al di sopra di questo valore di temperatura, i liquidi si decompongono costantemente, mentre HPyr mostra una maggiore stabilità rispetto al PyrH₄TFSI puro. Ciò può essere attribuito alla presenza, nel primo materiale, di LiTFSI, un sale con una maggiore stabilità termica. La membrana elettrolitica polimerica si comporta in modo diverso. Come mostrato in figura, il materiale mostra una chiara decomposizione tra 300 °C e 330 °C. La perdita di peso in questo intervallo di temperatura può essere attribuita alla decomposizione di PyrH₄TFSI, che corrisponde a circa il 40% della massa totale del campione di PEO_HPyr. Al di sopra dei 330 °C, il PEO inizia a decomporsi e a 460 °C rimangono solo i composti di litio, quali ad esempio ossido di litio e altri residui non volatili. La **Figura 8** mostra la stabilità termica del campione di PEO_HPyr durante misure isoterme effettuate a 60 °C per 24 h sia in atmosfera di azoto (profilo blu) che di ossigeno (profilo nero). In queste condizioni, la membrana elettrolitica polimerica risulta estremamente stabile, e perde solo l'1–2% del suo peso iniziale. Questa piccola perdita in peso è facilmente ascrivibile alla presenza di una piccolissima quantità di acqua residua che viene assorbita prima della prova nel momento in cui si prepara il campione e lo si inserisce all'interno dello strumento, in quanto, come descritto nei paragrafi precedenti, le diverse fasi di preparazione vengono eseguite in atmosfera controllata e utilizzando solo materiali battery grade e/o essiccati con molta cura.

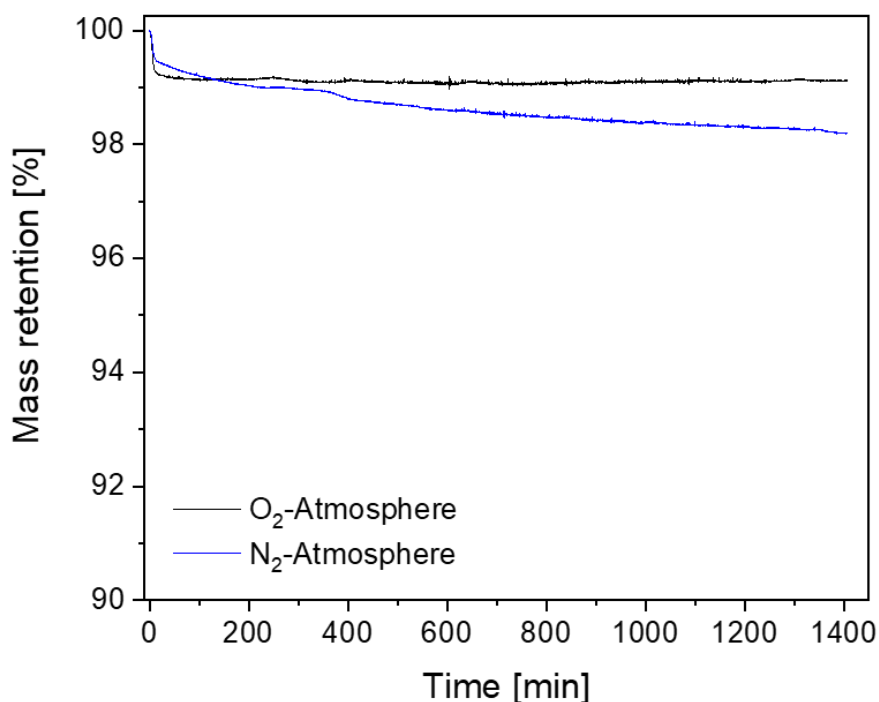


Figura 8. Perdita di massa isoterma (60 °C) di PEO_HPyr sotto atmosfera di O₂ e N₂.

La **Figura 9** mostra un confronto della variazione di conducibilità a diverse temperature di PyrH₄TFSI, HPyr e PEO_HPyr. Come mostrato, PyrH₄TFSI puro mostra una conducibilità di 3.5 mS/cm a 30 °C. Al di sotto di questa temperatura, invece, il PIL oggetto di studio non mostra valori sufficientemente elevati da garantire una conducibilità pratica a causa della sua cristallizzazione. HPyr, che è una miscela binaria di PyrH₄TFSI e LiTFSI, mostra una conducibilità ionica inferiore rispetto al PIL puro (1.3 mS/cm a 30 °C) ma, allo stesso tempo, un maggiore intervallo di temperatura in cui l'elettrolita mostra una discreta conducibilità (0.03 mS/cm a 10 °C), dovuta alla diminuzione del punto di fusione indotta dalla presenza del sale LiTFSI. La conducibilità ionica di PEO_HPyr a 30 °C è 0.14 mS/cm, che è un valore decisamente elevato per un elettrolita polimerico solido, specialmente a temperature vicine a quella ambiente [25]. Considerando questi risultati, la finestra di temperatura praticabile di PEO_HPyr è più ampia rispetto agli elettroliti liquidi standard utilizzati in commercio, e questo rappresenta un vantaggio sostanziale offerto dall'elettrolita polimerico, sia in termini pratici che di scalabilità a livello industriale.

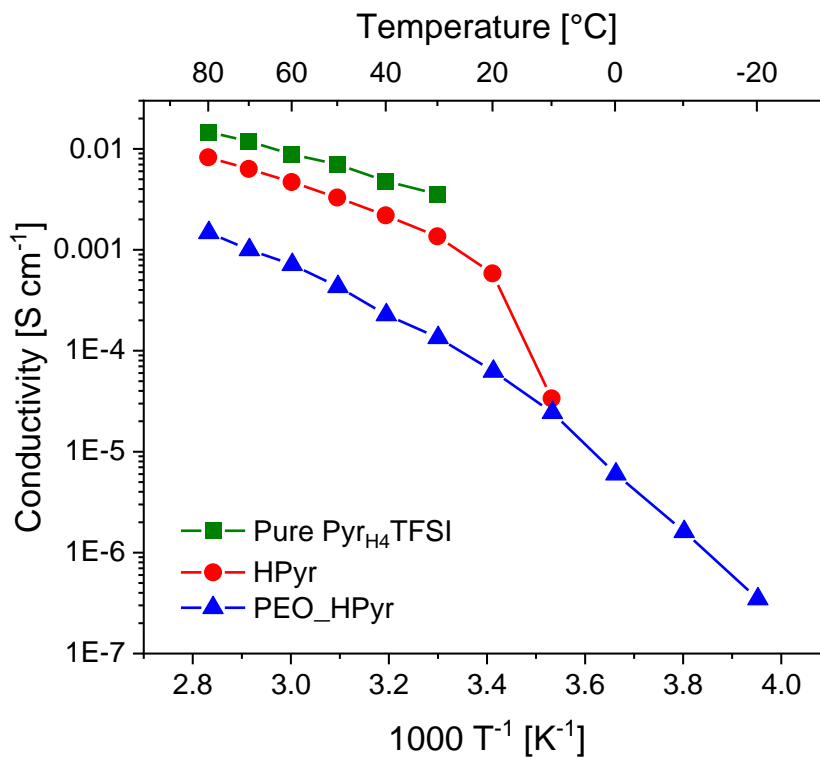


Figura 9. Plot di Arrhenius della conducibilità ionica nell'intervallo di temperatura -20/+80 °C dell'elettrolita polimerico PEO_HPyr reticolato confrontato sia con l'elettrolita liquido HPyr che con PyrH₄TFSI puro.

Il carattere completamente amorfo del film ottenuto dalla reticolazione indotta dai raggi UV delle catene polimeriche è dimostrato dalla mancanza di un chiaro cambiamento nel valore dell'energia di attivazione (E_a) nell'intorno dei 40-60 °C, come normalmente si osserva nel caso di elettroliti semicristallini a base di PEO, ottenuti da procedure di solvent-casting standard e/o stampaggio a caldo, a causa della transizione di fase del PEO cristallino [23,24]. Questo risultato è coerente con le misure di calorimetria a scansione differenziale (DSC) riportate in Figura 10, dove non si osservano picchi evidenti di fusione e/o cristallizzazione. Allo stesso modo, altri report di letteratura sui film PEO-LiTFSI-IL reticolati mostrano che la cristallizzazione dei complessi PEO e P(EO)_nLiTFSI può essere ostacolata nel caso di elettroliti ternari [33,34]. Tuttavia, a seconda della composizione, in questi sistemi può verificarsi la cristallizzazione dell'eccesso di IL presente [35].

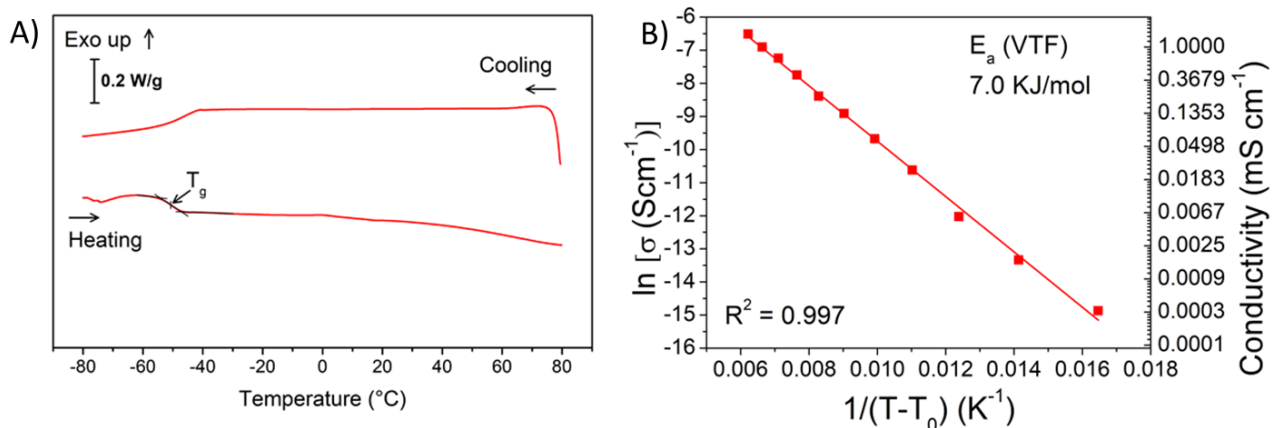


Figura 10. A) Scansioni di riscaldamento e raffreddamento DSC di PEO_HPyr. B) Grafico VTF e adattamento lineare del logaritmo della conducibilità rispetto a $1/(T-T_0)$ per PEO_HPyr.

Nel presente rapporto tecnico, quest'ultimo fenomeno non è stato osservato né dalle analisi SEM né da quelle DSC riportate in questa sezione. La conducibilità ionica mostra una dipendenza del tipo Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) tipica degli elettroliti polimerici completamente amorfi [34,35]. Nel plot B di **Figura 10** è mostrato il grafico VTF del logaritmo della conducibilità plottato rispetto a $(T-T_0)$ per PEO_HPyr.

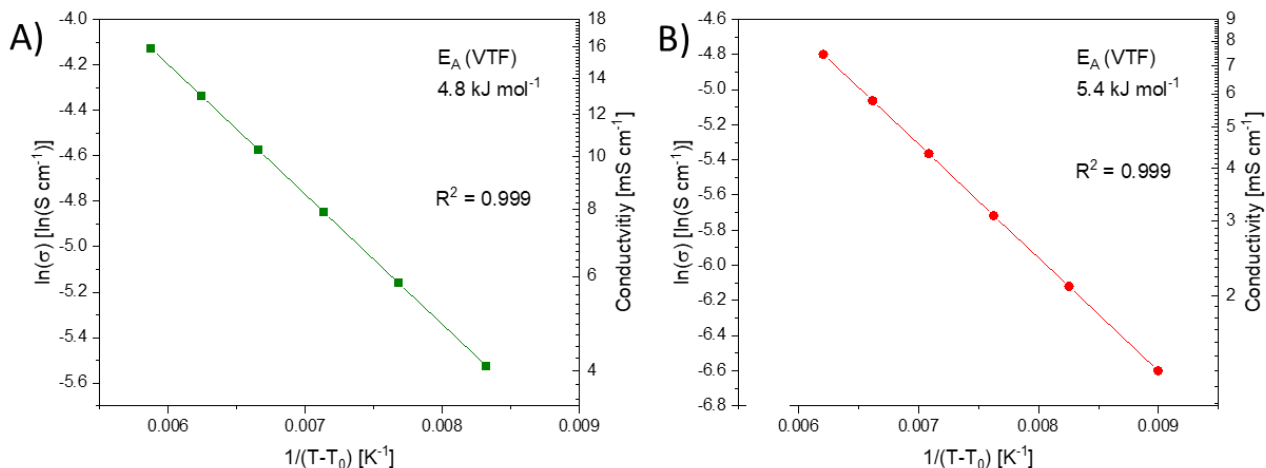


Figura 11. Plot VTF e adattamento lineare del logaritmo della conducibilità vs. $(T-T_0)^{-1}$ per A) PyrH₄TFSI e B) HPyr.

La **Figura 11** mostra il grafico VTF della conducibilità ionica di PyrH₄TFSI (plot A) e HPyr (plot B). Il valore apparente dell'energia di attivazione (E_a) può essere estratto dall'interpolazione lineare dei dati di conducibilità ionica secondo l'equazione seguente [36]:

$$\ln \sigma = A + E_a / R(T - T_0)$$

dove, A è un fattore che dipende dalla conducibilità ionica a temperatura infinita, R è la costante universale del gas e T_0 è un parametro di temperatura normalmente posizionato 30 K al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (T_g), che è correlata allo zero configurazionale di entropia del sistema [36].

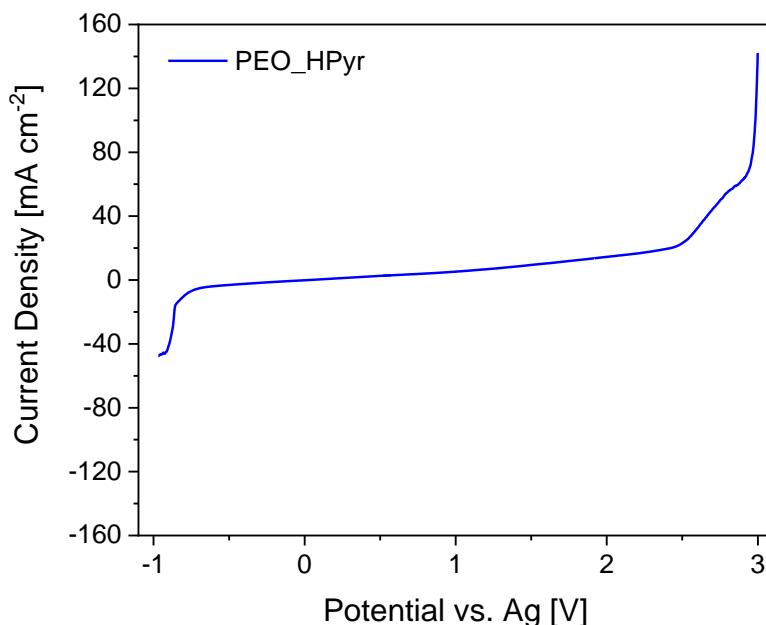


Figura 12. ESW di PEO_HPyr misurata tramite voltammetria a scansione lineare con un elettrodo di lavoro in platino, un elettrodo di riferimento in argento e un contro elettrodo in carbonio sovradimensionato a RT e 0.1 mV/s.

Sulla base della prima scansione di riscaldamento DSC, il valore di T_g si colloca a 50.7 °C. Dal fitting lineare, sono stati calcolati valori di E_a apparente di 4.8, 5.4 e 7.0 kJ/mol, rispettivamente, per i campioni PyrH₄TFSI, HPyr e PEO_HPyr. Questi valori indicano che il valore di energia di attivazione di PEO_HPyr è abbastanza ben paragonabile a quello del PIL liquido, ed è anche simile ai valori riportati nella letteratura scientifica relativamente a soluzioni Pyr₁₄TFSI/LiTFSI [36].

La **Figura 12** mostra la finestra di stabilità elettrochimica (ESW) di PEO_HPyr a RT (velocità di scansione di 0.1 mV/s). L'elettrolita reticolato PEO_HPyr mostra un valore di finestra di stabilità complessiva di circa 3.5 V (con limiti catodici e anodici di 0.9 e 2.6 V vs. Ag, rispettivamente). Questo valore è inferiore a quello osservato per molti elettroliti polimerici a base di AIL, ma è assolutamente in linea e piuttosto ben paragonabile a quella del PIL liquido (vedi **Figura 13**), indicando che l'immobilizzazione di PyrH₄TFSI in una matrice PEO non influisce in modo significativo sulla stabilità elettrochimica di questo PIL.

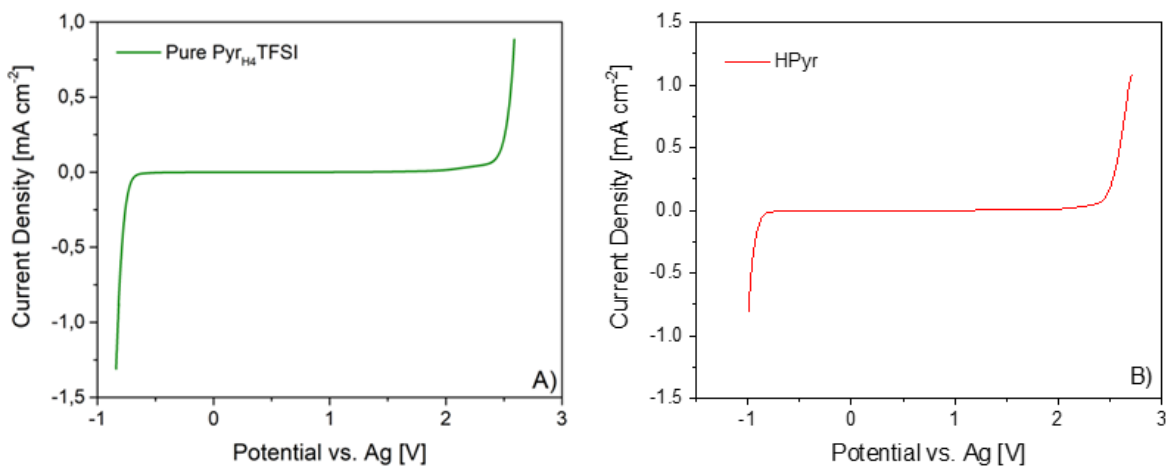


Figura 13. ESW di A) PyrH₄TFSI puro (40 °C, 0.1 mV/s) e B) elettrolita liquido HPyr (40 °C, 0.1 mV/s), ottenuti tramite voltammetria a scansione lineare con un elettrodo di lavoro in platino, un elettrodo di riferimento in argento e un contro elettrodo in carbonio sovradimensionato.

Considerando i risultati riportati in questa sezione, la membrana elettrolitica fotoreticolata, acronimo PEO_HPyr, appare come un elettrolita con un interessante insieme di proprietà di trasporto ionico, di stabilità termico-meccaniche ed elettrochimiche. Queste proprietà rendono tale elettrolita polimerico solido reticolato a base di PIL, sviluppato nel corso della terza annualità e di cui si riportano le caratteristiche salienti in questo rapporto tecnico, adatto per la realizzazione di dispositivi elettrochimici di accumulo di energia sicuri e che lavorino a temperatura ambiente.

2.6 Realizzazione e caratterizzazione di una cella al litio metallico completamente solida basata su PEO_HPyr

Come previsto, considerando l'intervallo di finestra di stabilità del liquido ionico protico HPyr liquido, la deprotonazione del catione [PyrH₄]⁺, seguita dalla degradazione dell'elettrolita e l'evoluzione dell'idrogeno per riduzione all'anodo di litio metallico, provoca un profilo di tensione irregolare durante la prima carica ed il completo fallimento della cella in circa quattro cicli galvanostatici di CC per una cella in configurazione LFP/PEO_HPyr/Li a regime di corrente di C/10 a temperatura, come si evince chiaramente dai profili mostrati in **Figura 14**. Impedire il contatto diretto dell'anodo con il PIL è fondamentale per evitare l'evoluzione dell'idrogeno molecolare H₂. I risultati mostrati in **Figura 14** dimostrano chiaramente come il confinamento del PIL nella matrice polimerica reticolata non è sufficiente al 100% per evitare questo fenomeno; pertanto, è fondamentale riuscire a garantire uno strato protettivo efficace sull'anodo di litio metallico per consentire una ciclazione galvanostatica sufficientemente prolungata e di lunga durata con un elettrolita a base di PIL.

A questo proposito, il vinilene carbonato (VC) è stato, qui sperimentato come additivo per consentire la formazione di uno strato di passivazione protettivo sull'anodo di litio metallico. L'uso di VC come additivo è piuttosto diffuso negli elettroliti per celle LIB [25,26]. Questo carbonato ciclico contiene un doppio legame facilmente polimerizzabile, consentendo la formazione di uno strato protettivo sull'anodo durante la riduzione elettrochimica nella prima carica. Questo processo si verifica a potenziali relativamente alti rispetto alla coppia redox Li^+/Li se confrontati ad altri componenti negli elettroliti comuni, promuovendo la formazione di uno strato di passivazione, che evita ulteriori reazioni indesiderate di decomposizione e garantisce una prestazione elettrochimica stabile e di lunga durata.

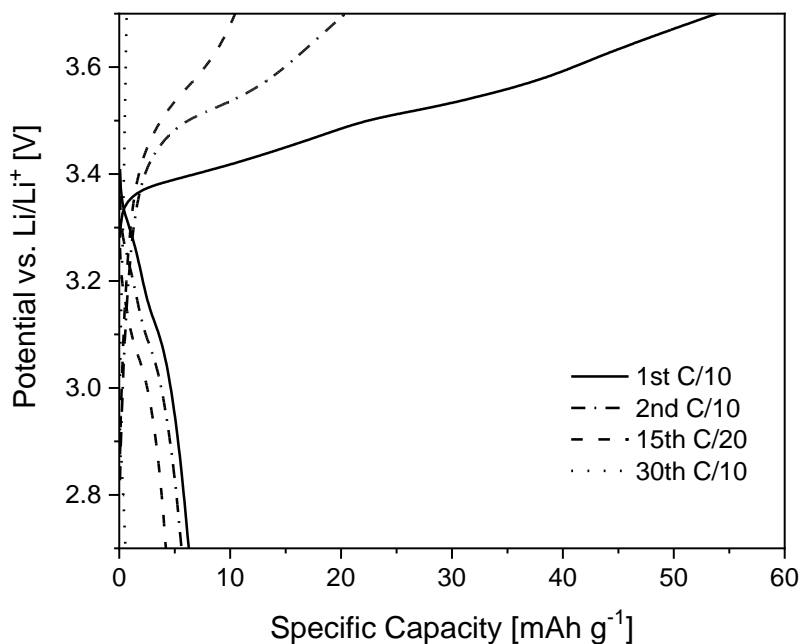


Figura 14. Profili di tensione vs. capacità specifica durante (misura CC) di una cella Li/PEO_HPyr/LFP a C/10 e RT.

Come test per verificare l'efficacia dello strato protettivo basato su VC nel prevenire la decomposizione del PIL, un film polimerico reticolato di poli(vinilene carbonato) è stato ottenuto partendo da VC puro mediante polimerizzazione indotta da radicali innescata da azobisisobutirronitrile (AIBN). Il film è stato pesato e poi rigonfiato tramite immersione nel PIL per una notte. Non è stato possibile rilevare alcun cambiamento di peso dopo lo step di rigonfiamento (swelling), ciò conferma che l'assorbimento della fase liquida è risultato assolutamente trascurabile. Pertanto, i film polimerizzati basati su VC si sono rivelati qualitativamente ottimi candidati per impedire la diffusione di $[\text{PyrH}_4]^+$ verso l'anodo di litio metallico. Poiché PEO_HPyr è ottenuto mediante un processo di reticolazione tramite radicali liberi, la semplice aggiunta di VC nel polimero a base di PIL nella miscela precursore dell'elettrolita darebbe come risultato polimerizzazione di VC direttamente sulla superficie dell'anodo metallico, garantendo così la formazione di un efficace pellicola protettiva a base di VC sul litio metallico [27]. Per confermare le suddette ipotesi e considerazioni preliminari, si è proceduto alla fabbricazione di cella prototipale al litio metallico di tipo tutta solida su scala di laboratorio simile a quella presentata in precedenza in cui la superficie dell'elettrodo di litio metallico è stata semplicemente bagnata con poche gocce di una soluzione di PyrH_4TFSI e LiTFSI (aventi un rapporto molare PIL:sale pari a 4:1). In questo caso, si è proceduto ad aggiungere circa 10% in peso di VC prima del contatto con l'elettrolita polimerico reticolato PEO_HPyr e si è poi proceduto ad assemblare i componenti della cella in una configurazione standard Li/PEO_HPyr-VC/LFP a sandwich. La cella è stata ciclata a velocità C/20 e C/10 (ovvero, rispettivamente 0.01 e 0.02 mA/cm^2), in base al contenuto di materiale attivo LFP (AC) e la sua capacità teorica (170 mAh/g) a temperatura ambiente. I risultati sono mostrati in Figura 15. Diversamente dalla cella con il solo PEO_HPyr, nel plot A di Figura 15 si osservano chiaramente profili di potenziale piatti e plateau tipici del materiale catodico di tipo LFP, con un sovrapotenziale piuttosto limitato (inferiore a 100 mV

a regime di C/20), considerando la quantità di VC utilizzata, lo spessore dell'elettrolita polimerico (ca. 120 μm) e che la cella è stata ciclata a temperatura costante e, soprattutto, a temperatura ambiente. L'efficienza Coulombica (CE) al primo ciclo si attesta attorno a 97.5 %, probabilmente limitata dai processi che si verificano all'interfaccia elettrolita/elettrodo, inclusa la formazione dello strato protettivo sulla superficie del Li metallico promossa dalla presenza di VC.

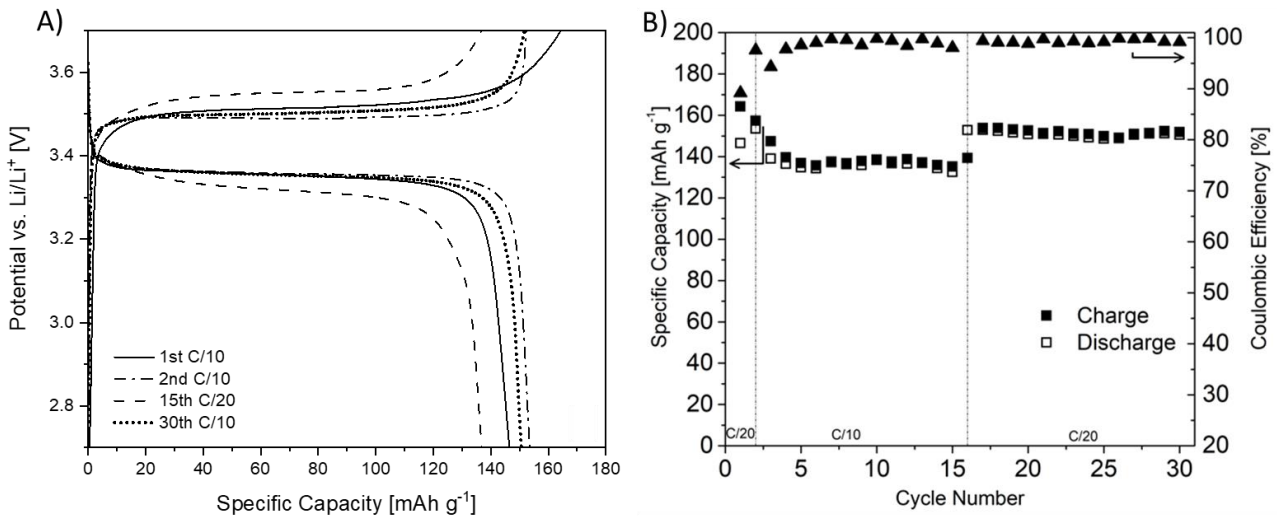


Figura 15. A) Profili di tensione vs. capacità specifica (misura CC) di una cella Li/PEO_HPyr-VC/LFP di tipo tutto solido su scala da laboratorio a C/20 e C/10 e RT. B) Capacità specifica ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della stessa cella in cui la superficie dell'elettrodo di metallo al litio è stata bagnata con poche gocce di una soluzione di PyrH₄TFSI e LiTFSI (con un rapporto molare PIL:sale pari a 4:1) e aggiunta del 10% in peso di VC prima di contattare l'elettrolita polimerico PEO_HPyr reticolato sul litio metallico.

Dal secondo ciclo a regime di corrente di C/10 in poi, il valore di CE aumenta, raggiungendo valori $\geq 98.5\%$ e $\geq 99.2\%$, rispettivamente a C/10 e C/20, il che spiega l'elevata reversibilità dei processi di carica/scarica. La capacità specifica di scarica a corrente di C/20 risulta essere di circa 154 mAh/g dopo 2 cicli e rimane intorno a 151 mAh/g dopo 30 cicli. Questi valori sono vicini alla capacità specifica pratica (circa 158 mAh/g) del materiale catodico commerciale di tipo LFP utilizzato per assemblare la cella in oggetto [26]. A C/10, la capacità di scarica specifica fornita dalla cella è di circa 136 mAh/g e il sovrapotenziale è di circa 200 mV, a causa delle chiare limitazioni associate alla resistenza interna della cella. Tale valore può comunque essere facilmente ridotto a seguito di un'ulteriore ottimizzazione; stiamo lavorando attualmente nei nostri laboratori per ottimizzare materiali e processi e per garantire i necessari miglioramenti che verranno mostrati nel corso del prossimo futuro. Tuttavia, è importante sottolineare che le prestazioni di questa cella prototipale che riteniamo utile rimarcare essere il primo esempio di elettrolita polimerico solido a base di PIL che opera reversibilmente e stabilmente con un elettrodo a litio metallico, sono già attualmente paragonabili a quelle riportate per celle con elettrodi analoghi (nel nostro caso, inoltre, abbiamo utilizzato un elettrodo LFP standard, senza impiego di specifici dopanti né preparato sottoforma di catolita contenente una porzione di elettrolita come legante) ed elettroliti solidi a base di liquidi ionici aprotici, classicamente più stabili delle controparti protiche.

2.7 Realizzazione e caratterizzazione di un elettrolita solido reticolato a base di PEO e LLZO

Gli elettroliti solidi a base di ossidi ceramici, quali ad esempio $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con struttura di tipo garnet (LLZO), hanno una conduttività ionica globale agli ioni di litio dell'ordine di 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente, elevata stabilità chimica ed elettrochimica in condizioni ambientali a contatto con il litio metallico. I ceramici solidi del tipo LLZO, se opportunamente drogati con uno o più cationi (ad esempio, Al^{3+}) per stabilizzare la

fase cubica a temperatura ambiente, mostrano valori migliorati di conducibilità ionica e più semplice sinterizzazione. LLZO è un promettente materiale candidato per l'uso come elettrolita a stato solido all'interno di LIB di nuova generazione [37], in quanto possiede elevate stabilità termica e meccanica, che lo rendono un componente ideale per l'accumulo di energia su larga scala. Tuttavia, solo la fase cubica ottenuta per sinterizzazione ad alta temperatura ha una conducibilità agli ioni di litio significativa a livello degli elettroliti liquidi convenzionali. LLZO viene comunemente lavorato a lungo ad alta temperatura per produrre un elettrolita solido poroso sottoforma di pellet, fragile e spesso con scarso contatto interfacciale con i materiali attivi elettrodici e un'elevata resistenza di bordo grano.

Sebbene l'elettrolita di tipo garnet abbia suscitato notevole interesse negli ultimi anni per la sua potenziale applicazione in LIB allo stato solido, è necessario ridurre significativamente la resistenza interfacciale per garantirne l'applicabilità pratica; oltretutto, LLZO può reagire con l'umidità atmosferica e la CO₂ producendo carbonato di litio, il che è dannoso per la conducibilità. Al fine di sfruttare gli aspetti positivi sia dell'elettrolita ceramico e sia di quello polimerico fotoreticolato a base polietilenossido (PEO), di cui si è mostrato un esempio ottenuto tramite aggiunta di liquidi ionici protici, nel corso di questa annualità si è valutata l'opzione di preparare un elettrolita solido composito ceramico-polimerico [38] tramite polimerizzazione UV indotta. L'idea è che l'elettrolita solido ceramico garantisce un'elevata sicurezza, buone proprietà meccaniche ed elevata conducibilità, mentre il polimero crea un rivestimento sulle particelle ceramiche che permette di avere un'interfaccia ottimale con gli elettrodi, anche se essi sono rugosi. In determinate condizioni, inoltre, questi materiali possono essere preparati sulla superficie dell'elettrodo, andando così a creare un continuum conduttivo tra l'elettrolita e l'elettrodo. Rispetto alle loro controparti puramente polimeriche, gli elettroliti compositi sono più stabili, preservando la flessibilità, e spesso mostrano migliori proprietà di trasporto ionico. Inoltre, mediante trattamenti ad alta temperatura correlati, si evita la pellettizzazione di LLZO; il contatto interfacciale con gli elettrodi è notevolmente migliorato e il basso modulo elastico aiuta a migliorare la variazione di volume dei materiali attivi durante i cicli di carica/scarica.

Qui di seguito si riportano brevemente alcuni risultati dello studio, che è ancora in fase preliminare, relativo allo sviluppo di elettroliti compositi ceramico-polimerico (CPE) basati su garnet cubico (LLZO) e una matrice di ossido di polietilene (PEO), tetra(glicole etilenico dimetiletere (G4) e sale di litio LiTFSI fatta reticolare tramite irraggiamento UV grazie ad un fotoinziatore e realizzata sottoforma di film composito autosupportato. Tutto ciò al fine di ottenere un migliore trasporto ionico, migliori caratteristiche interfacciali con gli elettrodi e, di conseguenza, una maggiore ciclabilità anche a temperatura ambiente.

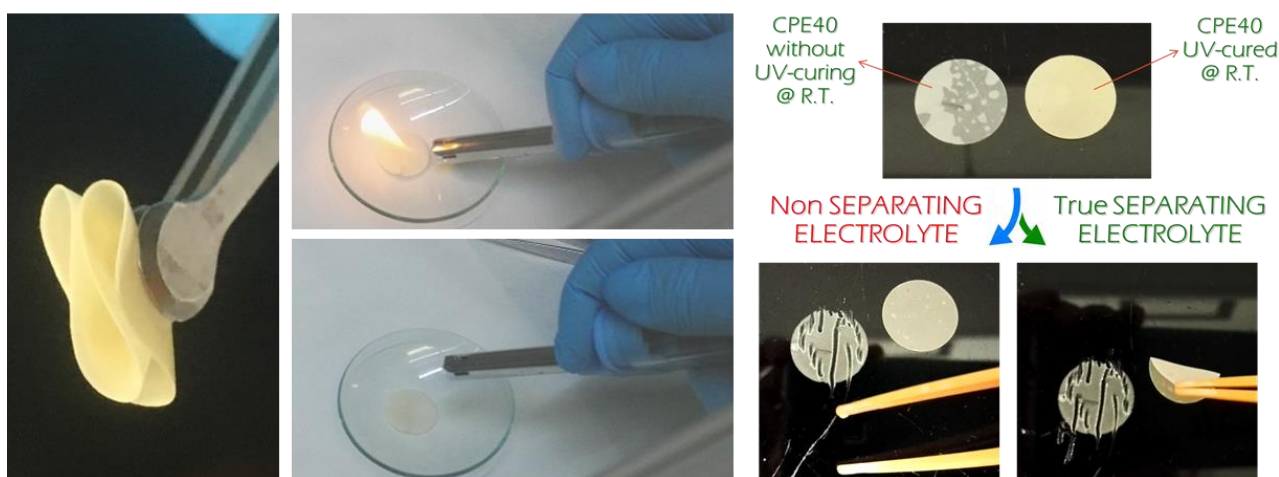


Figura 16. Aspetto, caratteristiche meccanico-strutturali, di elasticità e di infiammabilità dell'elettrolita solido composito ottenuto inglobando il 40% in peso di LLZO nella matrice polimerica reticolata.

Come mostrato in **Figura 16**, i sistemi ottenuti sono flessibili, manipolabili e ripiegabili senza problemi, assolutamente sicuri in quanto non infiammabili e mantengono la loro forma anche se sottoposti a cicli termici ad alta temperatura. Presentano valori di conducibilità ionica a temperatura ambiente superiore a

0.1 mS/cm, con un numero di trasporto degli ioni di litio superiore a 0.5 (molto maggiore degli 0.2 di un elettrolita polimerico solido a base PEO).

La specificità dell'approccio di cui qui si presentano i primi risultati sta nella combinazione delle caratteristiche interessanti di un elettrolita polimerico solido altamente amorfo, ottimizzato correttamente per il funzionamento a temperatura ambiente, insieme all'aggiunta di un ceramico superconduttore di ioni di litio in grado di consentire un miglioramento nel trasporto degli ioni Li^+ . Allo scopo di preparare le membrane CPE, diverse quantità di garnet cubico LLZO sono state agitate in una soluzione composta da PEO, G4, LiTFSI e benzofenone (BP) come fotoiniziatore. Il PEO è stato portato a fusione a 70 °C e la miscela prodotta, dall'aspetto simile ad una pasta dentifricia, è stato macinato a mano prima di esser trasformato in un film mediante pressatura a caldo. Sono in fase di sviluppo diversi campioni che si diversificano per la differente quantità di LLZO (dal 20 al 60% in peso, etichettati corrispondentemente CPE20, CPE40 e CPE60). Lo spessore delle membrane è stato regolato dall'uso di opportuni spaziatori/distanziali, ottenendo valori finali di 185 ± 15 micron. Le membrane risultanti sono state reticolate tramite fotoreticolazione indotta dai raggi UV, producendo film omogenei, autosupportati e flessibili. Questo processo è semplice e tutto avviene in assenza di solventi e consiste nella compressione a caldo e nella reticolazione mediante irradiazione con luce UV in presenza di un fotoiniziatore, che permette di produrre film meccanicamente robusti, non infiammabili, non viscosi e veramente a stato solido (vedasi **Figura 16**), che risultano notevolmente sicuri per l'impiego in LIB a stato solido a temperatura ambiente e anche a temperature relativamente elevate.

I valori di conducibilità ionica dei CPE più promettenti risultano intorno a 10^{-4} - 10^{-3} S/cm nell'intervallo di temperatura da 20 a 80 °C. I risultati preliminari in cella al litio metallico con un elettrodo di lavoro basato su LFP e CPE40, che contiene il 40% in peso di LLZO, ha dimostrato le prestazioni più stabili, garantendo circa 160 mAh/g a corrente di C/10 e dimostrando prestazioni notevoli in termini di capacità specifica e stabilità ai cicli a temperatura ambiente (vedasi risultati preliminari mostrati in **Figura 17**).

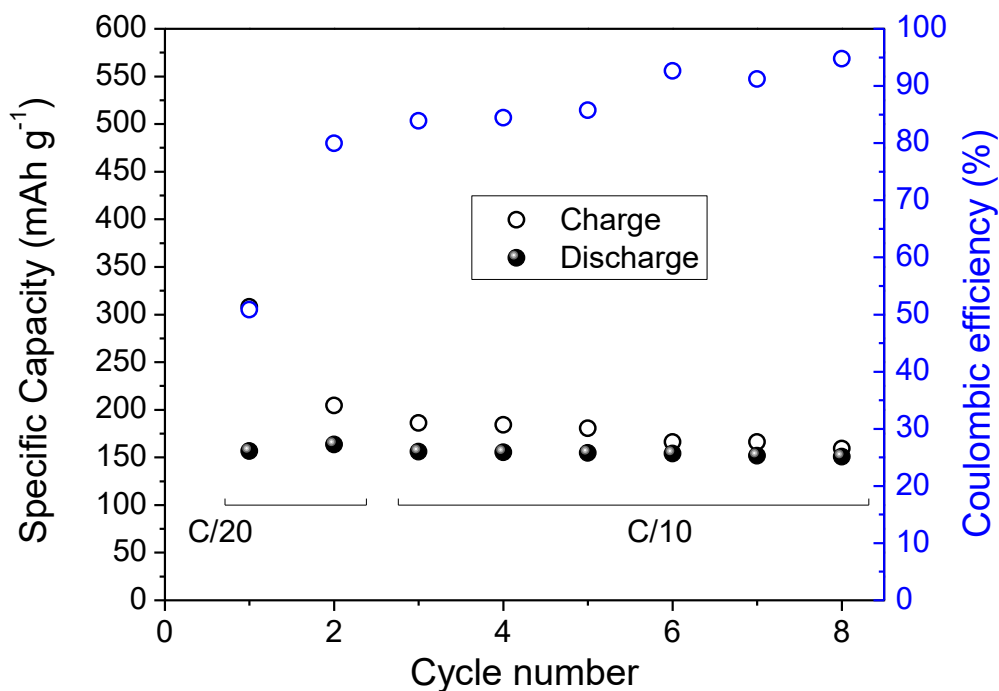


Figura 17. Capacità specifica ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella al litio metallico con un elettrodo di lavoro basato su LFP e CPE40, che contiene il 40% in peso di LLZO, ciclata a CC a temperatura ambiente e vari regimi di corrente.

Ciò indica chiaramente una strategia praticabile per la comunità scientifica che permetta di sviluppare dispositivi ad alta densità di energia e potenza di prossima generazione resistenti all'invecchiamento, sicuri e ad alte prestazioni in svariate condizioni di temperatura e pressione.

2.8 Realizzazione e caratterizzazione di un EDLC completamente solido a base di PEO_HPyr

Benché non strettamente legato a questo rapporto tecnico, focalizzato principalmente sullo sviluppo di elettroliti solido reticolati non convenzionali per batterie a ioni alcalini, il PEO_HPyr è stato anche utilizzato per la realizzazione di un prototipo di EDLC tutto solido su scala di laboratorio. Tale sezione è aggiunta in quanto i risultati ottenuti si sono rilevati estremamente interessanti e decisamente d’impatto sulla comunità scientifica. L’EDLC in questione è stato assemblato con elettrodi di carbone attivo e avente una tensione di esercizio di 2 V. Questa è stata selezionata come tensione di esercizio, perché è operabile in sicurezza con il liquido HPyr senza aggiunte di additivi specifici [17]. Come mostrato nel ciclovoltammogramma in **Figura 18A**, questo EDLC tutto solido mostra un comportamento di tipo capacitivo senza segni di reazioni redox irreversibili.

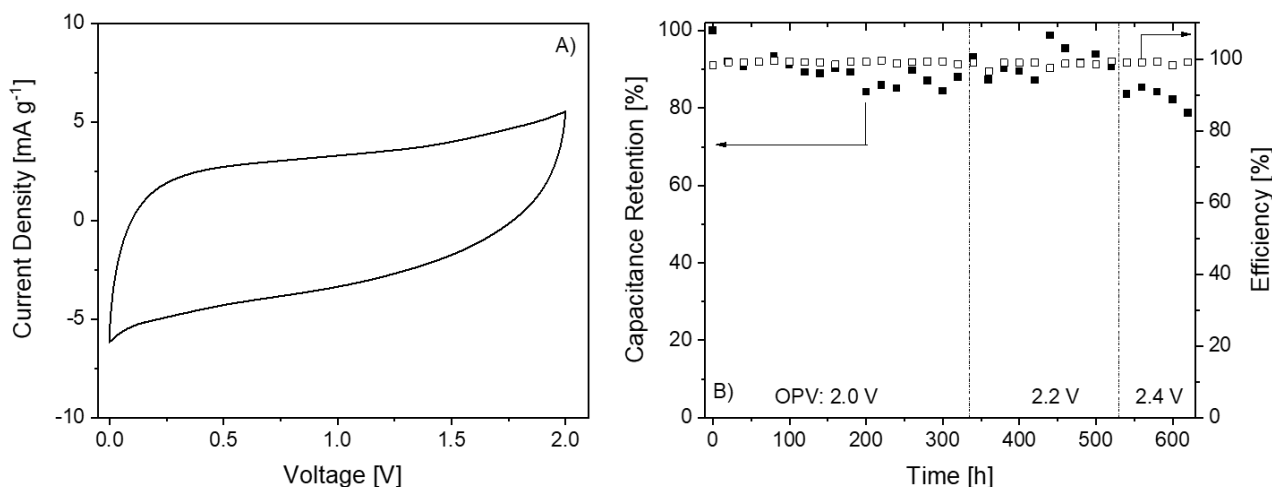


Figura 18. Profilo di voltammetria ciclica a 0.5 mV/s e B) profili CC a 10 mA/g del prototipo di EDLC tutto solido con elettrodi a base di carbone attivo ed elettrolita PEO_HPyr. Il test di floating è stato eseguito a diverse tensioni operative a 1 mA/g a temperatura ambiente.

Chiaramente, a causa della conducibilità ionica limitata rispetto ad un classico elettrolita liquido, il sistema mostra una resistenza piuttosto elevata. Tuttavia, questa resistenza appare paragonabile a quella osservata con altri IL (sia protici che aprotici), ed è certamente accettabile per un dispositivo su scala di laboratorio, in particolare considerando che l'EDLC in studio è allo stato solido ed è stato testato a temperatura ambiente [39]. Con l'obiettivo di valutare le prestazioni complessive del EDLC completamente solido, sono state effettuate anche prove di CC a densità di corrente e float test a diverse tensioni. Il plot in **Figura 18B** mostra il comportamento dell'EDLC in studio quando sottoposto a ca. 650 ore di misura in CC. Durante i cicli a 1 mA/g, la capacità del dispositivo è stabile e costante. È molto importante notare che l'EDLC tutto solido è in grado di fornire una capacità di 12 F/g. Per confronto, un dispositivo con gli stessi elettrodi utilizzati in combinazione con un elettrolita liquido a base di PIL è in grado di erogare a capacità di 18-20 F/g [17,40]. Considerando il fatto che il sistema investigato non è stato ottimizzato e il EDLC è di tipo tutto solido, la capacità fornita dal dispositivo investigato in condizioni operative ambientali si può certamente considerare molto promettente. Per comprendere meglio la stabilità di questo innovativo EDLC, sono state anche variate le tensioni operative dell'EDLC (float test). La tensione, infatti, è stata mantenuta costante a 2 V per i primi cicli, in cui il dispositivo è stato in grado di mantenere il 90% della sua capacità iniziale. Successivamente, la tensione della cella è stata aumentata a 2.2 V, che è la massima tensione operativa possibile utilizzando HPyr liquido. Anche a questa tensione, l'EDLC tutto solido mostra una stabilità molto elevata per 240 h con una ritenzione di capacità del 90%. Infine, la tensione della cella è stata aumentata a 2.4 V. A questa tensione, il dispositivo con PEO_HPyr è meno stabile, e la sua capacità diminuisce più velocemente, scendendo già dopo 50 h al di sotto dell'80% della sua capacità iniziale. Lo stesso

comportamento si osserva con HPyr liquido [17]. È importante sottolineare che a livello industriale, uno dei target di stabilità degli EDLC è quello di ottenere una capacità di ritenzione dell'80% dopo 500 h quando sottoposto a float test alla massima tensione operativa [39,41]. Considerando i risultati del float test, l'EDLC tutto solido investigato, sebbene non ottimizzato, sembra mostrare una stabilità davvero notevole. Vale anche la pena ricordare che i grafici di Nyquist del dispositivo non cambiano drasticamente durante il float test (vedi **Figura 19**).

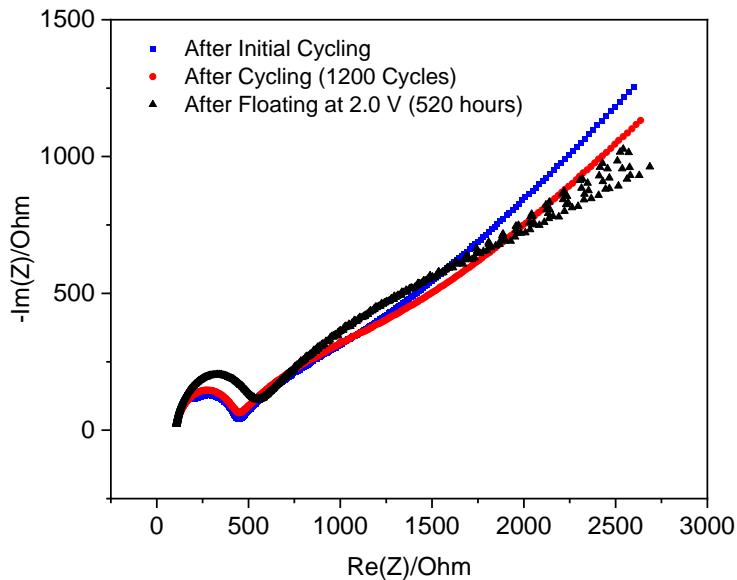


Figura 19. Plot di Nyquist dell'EDLC tutto solido assemblato con PEO_HPyr reticolato come elettrolita.

Nel complesso, i risultati sono molto interessanti, in quanto l'EDLC a stato solido mostra una buona capacità complessiva e un'elevata stabilità ai cicli, quest'ultima addirittura più elevata rispetto ad un EDLC operante con HPyr liquido [17,42,43]. Se combiniamo ciò con i vantaggi generali di un EDLC a stato solido, come nessun rischio di perdite, compattezza, e la possibilità di progettare e realizzare dispositivi flessibili, tali risultati appaiono ancora più attraenti. È anche importante notare che questi risultati sono stati ottenuti utilizzando elettrodi con un carico di materia attiva (loading, ca. 3 mg/cm²) piuttosto elevato per un sistema a stato solido, che i dispositivi esaminati non sono stati ottimizzati (ad esempio, in termini di bilanciamento degli elettrodi e superficie attiva elettrodo-elettrolita) e che tutte le prove sono state eseguite a temperatura ambiente di laboratorio. Considerando questi punti, è ragionevole supporre che le prestazioni dei sistemi studiati possono essere significativamente migliorate nel prossimo futuro, così da portare alla realizzazione di un EDLC tutto solido ottimizzato.

3 Conclusioni

In questo rapporto tecnico si riporta, per la prima volta, la preparazione e caratterizzazione di una miscela elettrolitica polimerica reticolata a base di PIL e sale di litio PyrH₄TFSI/LiTFSI e il suo uso efficace in condizioni ambientali in celle prototipali al litio metallico e EDLC entrambi di tipo tutto solido su scala di laboratorio. Abbiamo mostrato che questo nuovo elettrolita solido mostra elasticità, robustezza e sicurezza grazie alla non infiammabilità, insieme all'elevata conduttività ionica a bassa temperatura e stabilità termica in un ampio intervallo di temperatura. Come nel caso dei PIL liquidi, la finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrolita polimerico è limitata dal protone acido caratteristico dei PIL. Tuttavia, ciò non ostacola l'applicazione di questo innovativo elettrolita solido nei dispositivi di accumulo di energia. Si è altresì dimostrato che si possono realizzare dispositivi che mostrino prestazioni eccellenti in termini di output di capacità a temperatura ambiente, assolutamente paragonabili a quella ottenibile con il PIL liquido. Inoltre, il

primo esempio di cella al litio metallico basata su un PIL assemblata con un catodo LFP e un anodo di litio metallico. È stato realizzato proteggendo l'anodo di litio metallico con un elettrolita contenente VC come additivo, che viene polimerizzato elettrochimicamente durante il processo di carica iniziale. Il sistema mostra una capacità specifica vicina al valore teorico del catodo impiegato e stabilità ai cicli a diversi regimi di corrente a temperatura ambiente. L'uso di un elettrolita solido che incorpora un PIL appare, quindi, come una strategia efficace per sopprimere l'elevata reattività di questi liquidi ionici così da consentirne l'impiego in batterie ad anodo metallico, che ne apre la possibilità d'impiego in celle post-litio quali litio zolfo e litio aria. Sviluppi internazionali a livello di Unione Europea (UE) per ridurre l'inquinamento atmosferico e la produzione di CO₂ stanno spingendo verso una rapida implementazione dell'elettrificazione dei trasporti, e la corsa per una tecnologia migliore richiede di conseguenza sistemi di batterie per trazione elettrica migliorate e sicure che funzionino in un ampio intervallo di temperatura. Sotto questo aspetto, le batterie al litio metallico, stabili, a basso costo, a stato solido sono una tecnologia chiave che fornisce alta densità di energia/potenza, e che può essere facilmente accoppiata con EDLC anch'essi a stato solido in un'architettura integrata. I risultati riportati in questo rapporto tecnico chiariscono che gli elettroliti polimerici reticolati a base di PIL sono una nuova e molto interessante classe di elettroliti solidi sicuri, stabili, a basso costo che possono sicuramente servire allo scopo. Chiaramente, siamo ancora nella fase di proof-of-concept e, nel prossimo futuro, saranno necessari ulteriori sforzi per comprendere le proprietà di questi elettroliti solidi, ad esempio la mobilità ionica e le loro interazioni con i materiali elettrodici per migliorare ulteriormente le prestazioni di sistemi basati su PIL. Il lavoro futuro sarà anche dedicato allo studio sullo strato protettivo formato da VC sulla superficie del litio metallico e la modifica della procedura di preparazione dell'elettrolita polimerico, per incorporare direttamente la giusta quantità di VC nella miscela di reazione e ottenere un film sottile che consenta il funzionamento della cella anche a densità di corrente più elevate.

In aggiunta, abbiamo mostrato uno dei primi esempi di elettrolita composito polimerico-ceramico fotoreticolato che incorpora PEO e LLZO che ha mostrato ottime capacità specifiche quando ciclato galvanostaticamente in celle litio metallico su scala di laboratorio a varie temperature. La metodologia proposta rappresenta un promettente approccio pratico per l'incorporazione di ceramici superconduttori di ioni litio nelle batterie al litio metallico, conferendo a queste ultime flessibilità e attributi di mantenimento strutturale anche in condizioni estreme di temperatura e pressione. Ulteriori miglioramenti sono previsti passando a nanoparticelle e maglie ceramiche nanostrutturate, o combinando una maglia ceramica nanostrutturata e un elettrolita polimerico a conduzione di ione singolo, in modo da combinare al meglio le proprietà del conduttore ceramico e della matrice polimerica garantendone un funzionamento ottimale.

4 Riferimenti bibliografici

1. R. Schmuch, R. Wagner, G. Hoerpel, T. Placke, M. Winter, *Nature Energy* 4 (2018) 267-278.
2. F.H. Gandoman, J. Jaguemont, S. Goutam, R. Gopalakrishnan, Y. Firouz, T. Kalogiannis, N. Omar, J. Van Mierlo, *Appl. Energy* 251 (2019) 113343.
3. E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, Y. Gogotsi, *Science* 366 (2019) 8285.
4. J.R. Nair, L. Imholt, G. Bruncklaus, M. Winter, *Electrochem. Soc. Interface* 28 (2020) 55-61.
5. J. Schnell, T. Günther, T. Knoche, C. Vieider, L. Köhler, A. Just, M. Keller, S. Passerini, G. Reinhart, *J. Power Sources* 382 (2018) 160-175.
6. M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 13335-13343.
7. D. M. Fox, J. W. Gilman, A. B. Morgan, J. R. Shields, P. H. Maupin, R. E. Lyon, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6327-6332.
8. H. Sun, G. Zhu, X. Xu, M. Liao, Y.-Y. Li, M. Angell, M. Gu, Y. Zhu, W. H. Hung, J. Li, *Nature Commun.* 10 (2019) 3302.
9. M. A. Susan, M. Yoo, H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Lett.* 32 (2003) 836-837.
10. H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 24 (2007) 2539-2541.
11. L. Timperman, H. Galiano, D. Lemordant, M. Anouti, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1112-1115.

12. X. Lu, G. Burrell, F. Separovic, C. Zhao, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 9160-9170.
13. N. Böckenfeld, M. Willeke, J. Pires, M. Anouti, A. Balducci, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A559-A563.
14. T. Vogl, C. Vaalma, D. Buchholz, M. Secchiaroli, R. Marassi, S. Passerini, A. Balducci, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 10472-10478.
15. M. Arnaiz, A. Bothe, S. Dsoke, A. Balducci, J. Ajuria, J. Electrochem. Soc. 166 (2019) A3504-A3510.
16. T. Vogl, S. Menne, R.-S. Kühnel, A. Balducci, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 8258-8265.
17. T. Stettner, S. Gehrke, P. Ray, B. Kirchner, A. Balducci, ChemSusChem 12 (2019) 3827-3836.
18. P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, R. S. Gonçalves, J. Braz. Chemical Society 13 (2002) 106.
19. S. Menne, M. Schroeder, T. Vogl, A. Balducci, J. Power Sources 266 (2014) 208-212.
20. Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 2719-2743.
21. S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, D. Golberg, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 11631-11663.
22. F. Ma, Z. Zhang, W. Yan, X. Ma, D. Sun, Y. Jin, X. Chen, K. He, ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019) 4675-4683.
23. A. Martinelli, A. Matic, P. Jacobsson, L. Börjesson, A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, H. Ohno, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 12462-12467.
24. S.-Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 9764-9773.
25. U. A. Rana, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, Electrochim. Acta 84 (2012) 213-222.
26. K. Mishra, S. Hashmi, D. Rai, J. Solid State Electrochem. 18 (2014) 2255-2266.
27. T. J. Trivedi, D. Bhattacharjya, J. S. Yu, A. Kumar, ChemSusChem 8 (2015) 3294-3303.
28. L. Timperman, P. Skowron, A. Boisset, H. Galiano, D. Lemordant, E. Frackowiak, F. Béguin, M. Anouti, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 8199-8207.
29. A. Krause, P. Kossyrev, M. Oljaca, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, J. Power Sources 196 (2011) 8836-8842.
30. M. Falco, C. Simari, C. Ferrara, J. R. Nair, G. Meligrana, F. Bella, I. Nicotera, P. Mustarelli, M. Winter, C. Gerbaldi, Langmuir 35 (2019) 8210-8219.
31. J. Nair, L. Porcarelli, F. Bella, C. Gerbaldi, Appl. Mater. Interf. 7 (2015) 12961-12971.
32. L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella, J. Nair, Sci Rep. 6 (2016) 19892.
33. J.-H. Shin, W. A. Henderson, C. Tizzani, S. Passerini, S.-S. Jeong, K.-W. Kim, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1649.
34. G.-T. Kim, G. B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, J. Power Sources 171 (2007) 861-869.
35. G.-T. Kim, G. B. Appetecchi, M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, J. Power Sources 195 (2010) 6130-6137.
36. G. A. Elia, U. Ulissi, F. Mueller, J. Reiter, N. Tsiouvaras, Y. K. Sun, B. Scrosati, S. Passerini, J. Hassoun, Chem. Eur. J. 22 (2016) 6808-6814.
37. Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao, L.A. Archer, Nature Reviews Materials 5 (2020) 229-252.
38. M. Falco, L. Castro, J.R. Nair, F. Bella, F. Bardè, G. Meligrana, C. Gerbaldi, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 1600-1607.
39. A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, MRS Bull. 38 (2013) 554-559.
40. A. Brandt, J. Pires, M. Anouti, A. Balducci, Electrochim. Acta 108 (2013) 226-231.
41. A. Brandt, A. Balducci, J. Power Sources 250 (2014) 343-351.
42. Z. Lin, E. Goikolea, A. Balducci, K. Naoi, P.-L. Taberna, M. Salanne, G. Yushin, P. Simon, Mater. Today 21 (2018) 419-436.
43. N. Handa, T. Sugimoto, M. Yamagata, M. Kikuta, M. Kono, M. Ishikawa, J. Power Sources 185 (2008) 1585-1588.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AC = nero di acetilene

AIL = liquido ionico aprotico

BP = benzofenone

CA = a volte impiegato per indicare il loading di materia attiva elettrodica

CC = corrente costante

CG = ciclazione a corrente costante, galvanostatica

CMC = carbossimetil cellulosa

CPE = elettrolita solido composito polimerico-ceramico

CV = voltammetria ciclica

DTG = termogravimetria differenziale

EC = etilencarbonato

EDLC = condensatore elettrochimico a doppio strato

EDX = dispersione di energia a raggi X

EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica

ESW = finestra di stabilità elettrochimica

FESEM = microscopia elettronica a scansione

FTIR = spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

G4 = tetra(etilen glicole dimetiletere)

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standard

LFP = litio ferro fosfato

LIB = batterie agli ioni di litio

LLZO = $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ con struttura di tipo garnet

Na-CMC = sale sodico di carbossimetilcellulosa

NASICON = materiali conduttori super ionici di ioni sodio

NIB = batterie agli ioni di sodio

NMP = N-metilpirrolidone

PC = carbonato di propilene

PIL = liquido ionico protico

PVdF = polivinilidene fluoruro

RTIL = liquido ionico a temperatura ambiente

SEI = Solid Electrolyte Interface layer

SEM = microscopio elettronico a scansione

SOC = stato di carica

TGA = analisi termogravimetrica

UE/EU = Unione Europea

VC = vinilene carbonato

XRD = diffrazione di raggi X

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

Fondato nel 1859, il Politecnico di Torino è un'istituzione leader in Italia e in Europa nel campo della ricerca tecnico-scientifica, con un budget annuale di circa 300M€ e >33.000 studenti iscritti a corsi accademici di vari livelli, inclusi dottorato di ricerca e master di I e II livello (15% di studenti internazionali). Il Politecnico è un centro di eccellenza per l'educazione e la ricerca in ingegneria, architettura, design e progettazione e lavora in stretta collaborazione con il sistema socioeconomico. E' 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. E' docente titolare da 11 anni di corsi di Chimica al primo anno di ingegneria (8 CFU, >250 studenti l'uno), di Chimica Organica e di Tecnologie di accumulo elettrochimico dell'energia. 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 (12), ricercatori (3) e dottorandi (15), 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 (28) e magistrale (15). 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 elettrodi 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-B, 1 RTD-A, 1 tecnico laureato, 2 ricercatori Post-Doc, 5 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 ca. 160 articoli di ricerca scientifica su riviste ISI (> 8000 citazioni totali, h-index 59, fonte SCOPUS 03/2022), 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 è Chair del Centro di Riferimento Nazionale INSTM per l'accumulo Elettrochimico dell'Energia (GISEL).

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.