



Ricerca di Sistema elettrico

# Caratterizzazione elettrochimica di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

S. Panero, M.A. Navarra, A. Tsurumaki, R. Poiana

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

S. Panero, M.A. Navarra, A. Tsurumaki, R. Poiana

Centro di Ricerca HYDRO-ECO, Sapienza Università di Roma

Settembre 2017

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: TRASMISSIONE E DISTRIBUZIONE DELL ENERGIA ELETTRICA

Progetto: SISTEMI DI ACCUMULO DI ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO

Obiettivo: MATERIALI E TECNOLOGIE PER L ACCUMULO D'ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Responsabile scientifico Centro HYDRO-ECO Sapienza: Prof. Stefania Panero

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 IL MATERIALE CATODICO $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : STUDIO MORFOLOGICO E STRUTTURALE .....	5
2.2 IL MATERIALE CATODICO $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI MATERIALI CATODICI .....	8
A) PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI COMPOSITI E ASSEMBLAGGIO DELLE SEMICELLE AL LITIO .....	8
B) STUDIO DELLA CICLABILITÀ DEGLI ELETTRODI COMPOSITI IN SOLUZIONI ELETTROLITICHE CONVENZIONALI .....	9
3 CONCLUSIONI .....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	11
5 APPENDICE .....	12

## Sommario

Si riportano i risultati delle attività volte alla caratterizzazione di materiali elettrodi commerciali e/o forniti da altri partner per dispositivi ad alta tensione operativa. In particolare la nostra attenzione si è soffermata sul  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  quale materiale catodico. Sono stati investigati due materiali di differente provenienza: il primo preparato nel centro di ricerca Zentrum für Sonnenenergie - und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Ulm, Germania, mentre il secondo era un prodotto commerciale (NANOMYTE® SP-10) acquistato dalla NEI Corporation. Lo scopo delle attività era di valutare il comportamento dei materiali quando ciclati in elettroliti organici tradizionali (soluzione LP30). Prima della caratterizzazione elettrochimica i due materiali sono stati analizzati da un punto di vista chimico-fisico tramite diffrazione ai raggi X e morfologico tramite microscopia elettronica. Con i materiali sono stati preparati degli elettrodi compositi che sono stati caratterizzati anche loro da un punto di vista morfologico tramite microscopia elettronica. Quindi con gli elettrodi sono state assemblate semicelle al litio metallico sulle quali è stato condotto uno studio elettrochimico preliminare. Entrambi gli elettrodi sono in grado di scambiare ad un regime di corrente di 1C una capacità pari a  $125 \text{ mAhg}^{-1}$ , valore che si mantiene pressoché costante per oltre 40 cicli per il NANOMYTE® SP-10, mentre tende a decrescere nel caso del materiale preparato dallo ZSW dopo 30 cicli. Anche l'efficienza Coulombica è buona in quanto raggiunge dopo 5 cicli il valore di circa il 100% per il NANOMYTE® SP-10, mentre si attesta ad un valore prossimo al 97% per il materiale preparato dallo ZSW.

## 1 Introduzione

In virtù della loro elevata efficienza energetica, le batterie a ioni litio si configurano come dispositivi preferenziali per l'accumulo stazionario, specie per centrali ad energia rinnovabile e discontinua (solare, eolico, ...). Le batterie a ioni litio attualmente in commercio, sebbene adatte per il mercato della elettronica di consumo (cellulari, computer, ...) richiedono miglioramenti strutturali ed operativi per soddisfare i requisiti imposti da applicazione a più elevato contenuto energetico. La chimica utilizzata per le batterie a ioni litio convenzionali adotta un elettrodo negativo (anodo) di grafite, un elettrodo positivo (catodo) di ossido di litio e cobalto,  $\text{LiCoO}_2$ , separati da un feltro (separatore) imbevuto da una soluzione di un sale di litio, es.  $\text{LiPF}_6$ , in una miscela di solventi organici, es. carbonato di etilene-carbonato di dimetile, EC-DMC (elettrolita).

Per estendere l'applicazione delle batterie a ioni litio è necessario diminuirne il costo e aumentarne la sicurezza operativa. L'elemento che condiziona il costo nelle batterie convenzionali è il materiale catodico basato su un elemento di scarsa abbondanza nel pianeta (cobalto). I rischi operativi sono associati ancora al materiale catodico e alla sua combinazione con il materiale elettrolitico: in condizioni accidentali di sovraccarica,  $\text{LiCoO}_2$  può rilasciare ossigeno che a seguito di surriscaldamenti localizzati, può portare alla combustione dei solventi elettrolitici con eventuale esplosione della cella. Incidenti di questo tipo si sono in effetti verificati in telefoni cellulari e computer portatili con danni relativamente modesti ma non possono essere accettati in moduli di batteria indirizzati all'accumulo stazionario e alla trazione.

La diminuzione dei costi e l'aumento della sicurezza operativa richiedono la modificazione della chimica di base della batteria con la sostituzione del catodo attuale con un materiale alternativo chimicamente più stabile e basato su elementi più comuni e la sostituzione dello instabile ed infiammabile elettrolita organico con un sistema termicamente più inerte.

Questa è la linea che è stata seguita nel presente progetto in cui si è proposto lo sviluppo di materiali catodici ed elettrolitici innovativi rispetto alla chimica convenzionale. In particolare lo studio è stato indirizzato verso l'uso come catodo dello spinello  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) e come separatore elettrolitico di una miscela di solventi contenenti anche opportuni additivi.

Come primo obiettivo abbiamo sviluppato nuove miscele di elettroliti in grado di assicurare un efficace trasporto ionico nella pila anche in regioni di potenziale di lavoro instabili termodinamicamente ricorrendo all'uso opportuni additivi (LiBOB, FEC, liquidi ionici).

Si prevede che la combinazione del materiale catodico  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (al posto dello instabile e costoso  $\text{LiCoO}_2$ ) con una membrana elettrolitica anche a base di liquido ionico (al posto della poco affidabile e infiammabile miscela di carbonati organici) possa portare a batterie al litio innovative caratterizzate da una elevata sicurezza operativa e da un basso costo. Inoltre è possibile prevedere che la configurazione polimerica della cella (elettrodi plastificati ed elettrolita a membrana) possa permettere la diversificazione della geometria costruttive della batteria secondo varie forme e disegni.

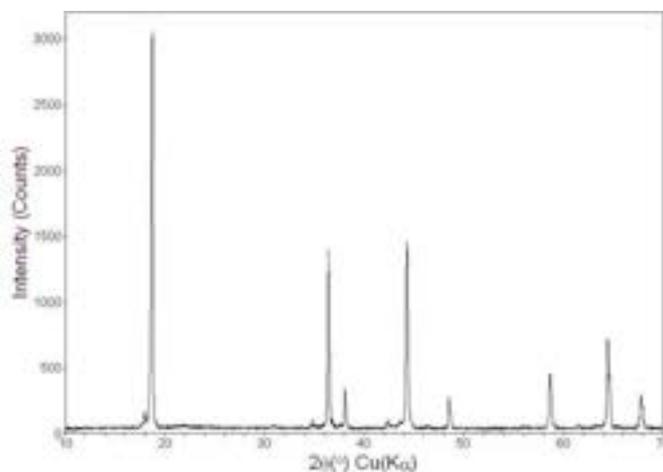
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 *Il materiale catodico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : Studio morfologico e strutturale*

Come materiale attivo per la realizzazione di semicelle al litio è stato utilizzato lo spinello  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LNMO) di differente provenienza:

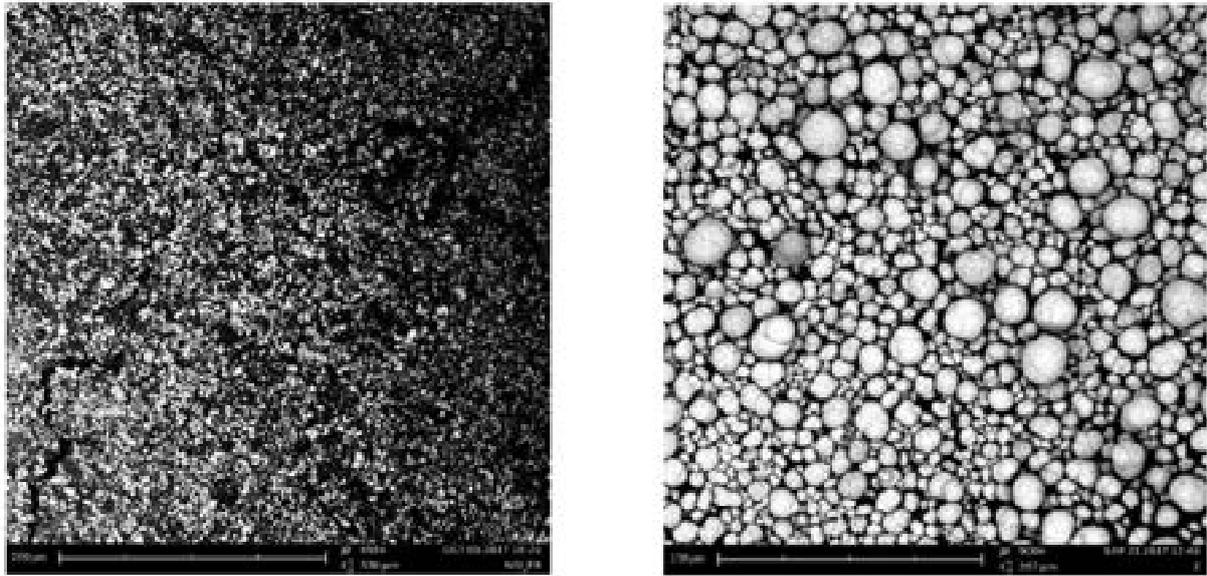
- LNMO ZSW (preparato e caratterizzato nel centro di ricerca Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Ulm, Germania, e fornito al nostro laboratorio nell'ambito del progetto europeo APPLES );
- LNMO NEI - NANOMYTE® SP-10 (prodotto commerciale acquistato per lo svolgimento del presente progetto presso l'azienda statunitense NEI Corporation [www.neicorporation.com](http://www.neicorporation.com)).

Il materiale LNMO ZSW possiede una struttura spinello a simmetria cubica ordinata (gruppo spaziale  $P4_332$ ) in cui gli ioni  $Ni^{2+}$  and  $Mn^{4+}$  occupano i siti 4b e 12d rispettivamente [1]. I risultati della caratterizzazione morfologico-strutturale riguardanti il prodotto commerciale LNMO NEI sono stati forniti direttamente dall'azienda produttrice. Viene dichiarato che la distribuzione dimensionale delle particelle è compresa tra 7.78 e 13.08 micron, mentre lo spettro di diffrazione ai raggi X, riportato in figura 1, è consistente con la struttura spinello da ricondursi al gruppo spaziale  $Fd3m$ , per l'assenza dei picchi posizionati a  $2\theta = 15.3^\circ$ ;  $39.7^\circ$ ;  $45.7^\circ$ ;  $57.5^\circ$  e  $65.68^\circ$ . Come riportato in letteratura, LNMO possiede struttura spinello ordinata oppure disordinata. In entrambi i casi gli ioni dell'ossido adottano una simmetria cubica. La struttura disordinata, in cui gli ioni  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{4+}$  occupano in maniera casuale le posizioni 16d, è caratterizzata dalla presenza di siti difettivi di ossigeno che rendono il materiale più conduttivo. La presenza nel reticolo di  $Mn^{3+}$  che ha un raggio ionico più grande di  $Mn^{4+}$  causa un ampliamento del volume della cella unitaria facilitando la diffusione del litio [2]. E ben noto che la presenza delle due differenti fasi dipende dal processo di preparazione del materiale e dai regimi di riscaldamento e raffreddamento a cui è sottoposto.



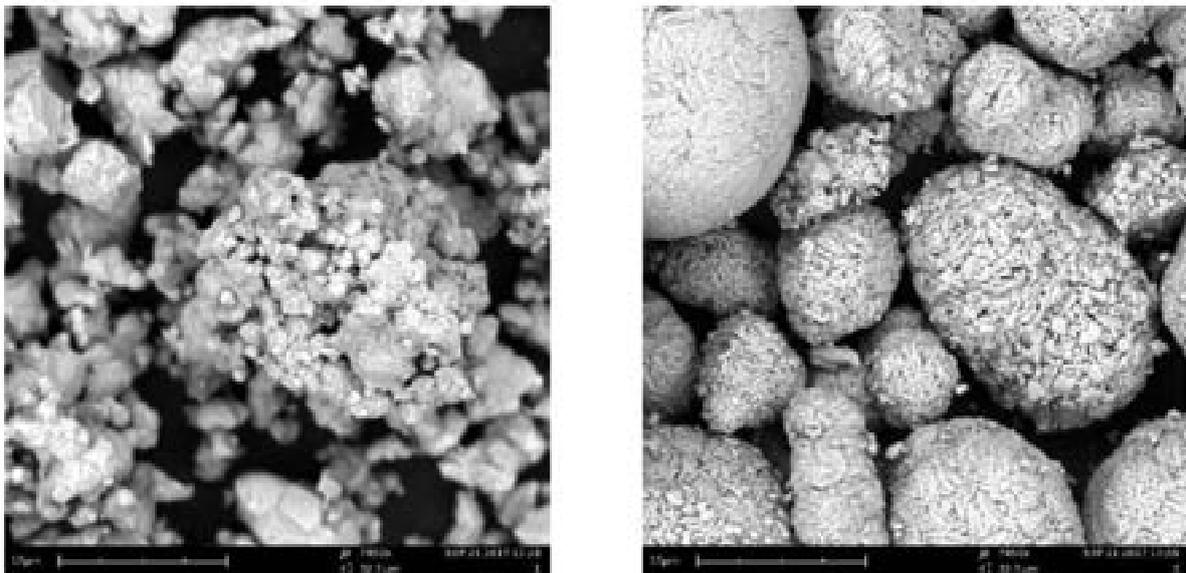
**Figura 1** Spettro di diffrazione ai raggi X del campione commerciale LNMO NEI

Le indagini morfologiche condotte sulle due tipologie di spinello sono state effettuate tramite osservazioni al microscopio a scansione elettronica SEM (Phenom<sup>TM</sup> FEI, model MVE005517387). La struttura delle polveri native è mostrata in figura 2. La polvere commerciale NEI, riportata in figura 2 (a sinistra) presenta una dimensionalità molto ridotta rispetto al prodotto di laboratorio della ZSW (a destra) e questa caratteristica si evidenzia già a ingrandimenti modesti.



**Figura 2** Immagini SEM delle due polveri native: la polvere LNMO NEI (a sinistra) e la polvere LNMO ZSW (a destra).

Le architetture di queste due tipologie di spinello sono nettamente differenti, come mostrano chiaramente le immagini ottenute a ingrandimenti maggiori (figura 3). In particolare la polvere LNMO NEI mostra la presenza di particelle ottaedrali di dimensioni di circa  $1\mu\text{m}$ , mentre il composto LNMO ZSW evidenzia una struttura costituita da particelle sferiche di circa  $5-8\mu\text{m}$  densamente impacchettate a base di cristalliti primari nanostrutturati.



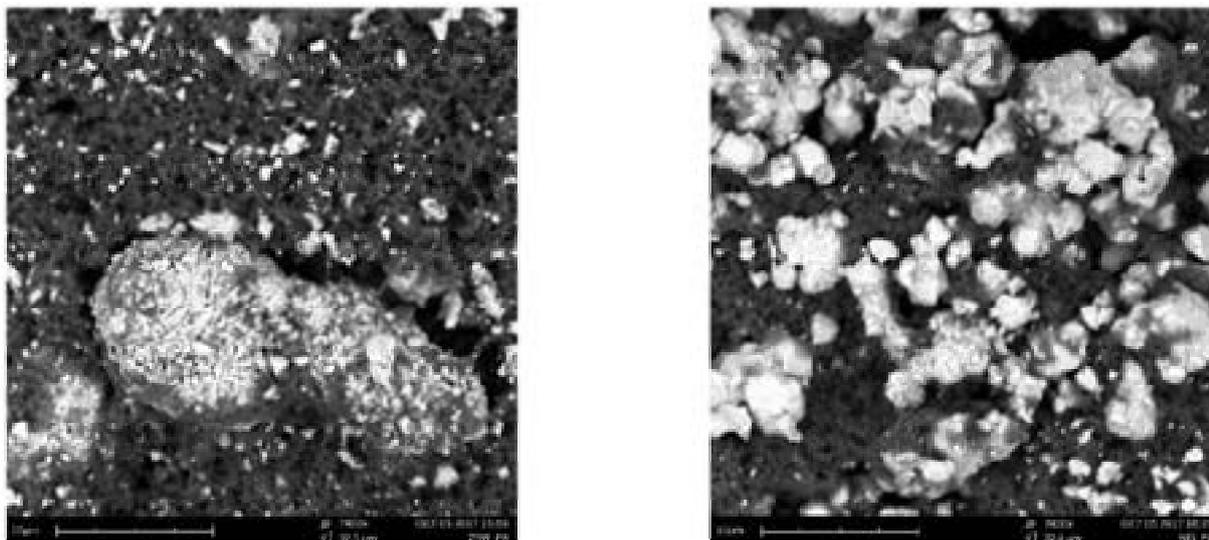
**Figura 3** - Immagini SEM (7450 ingrandimenti) delle due polveri attive: la polvere LNMO NEI (a sinistra) e la polvere LNMO ZSW (a destra).

## 2.2 Il materiale catodico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : Caratterizzazione elettrochimica dei materiali catodici

### a) Preparazione degli elettrodi compositi e assemblaggio delle semicelle al litio

Le due differenti polveri sono state utilizzate per realizzare elettrodi compositi da utilizzare come catodi in semicelle al litio. È stata seguita una procedura standard per la preparazione delle miscele catodiche, costituite da LNMO quale materiale attivo (80% in peso), da Carbon SuperP quale additivo carbonioso (Timcal, 20% in peso) e polivinilidene fluoruro PVdF quale additivo polimerico per assicurare la buona coesione tra le particelle (Solef 6020, 20% in peso). Le polveri sono state miscelate in un solvente (N-Metil pirrolidone NMP, Aldrich) e successivamente disperse su un supporto metallico (lamina di alluminio precedentemente pulita) con la tecnica di spalmatura a singola lama. Dopo essere stato asciugato all'aria ( $T=60^\circ\text{C}$ ) per 4 ore, il film elettrodico è stato tagliato in dischetti aventi una superficie di  $0.785\text{ cm}^2$ . Gli elettrodi realizzati con lo spinello LNMO ZSW avevano una massa elettrodica di  $2.5\text{-}3\text{ mg cm}^{-2}$  mentre quelli preparati con la polvere LNMO NEI avevano una massa di  $4.5\text{-}4.8\text{ mg cm}^{-2}$ . Prima di essere utilizzati come materiali catodici in celle al litio, gli elettrodi sono stati essiccati sotto vuoto a  $T=120^\circ\text{C}$  per 12 ore. Tutte le successive manipolazioni sono state eseguite all'interno di dry-box (MBraun con contenuto di umidità e  $\text{O}_2$  inferiori a 1ppm).

In figura 4 sono riportate le immagini SEM di due elettrodi compositi realizzati con LNMO ZSW (a destra) e con LNMO NEI (a sinistra). Si evidenzia come la miscela a base di  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  ZSW abbia mantenuto le sue caratteristiche morfologiche, presentando le particelle di materiale attivo originali disperse nella matrice carboniosa. Al contrario l'elettrodo composito a base di  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  NEI mostra una migliore dispersione delle particelle originali nella matrice carboniosa e una migliore interconnessione tra i grani.



**Figura 4 - Immagini SEM (7450 ingrandimenti) dei due elettrodi compositi: elettrodo a base di LNMO ZSW (a sinistra) e elettrodo a base di LNMO NEI (a destra).**

I test elettrochimici sono stati eseguiti assemblando celle di tipo Swagelok in ambiente controllato, accoppiando un dischetto di Li (spessore  $200\ \mu\text{m}$ , Chemetall) come contro-elettrodo, due dischetti di separatore in fibra di vetro (Whatman) imbevuti di soluzione elettrolitica ed il dischetto con il materiale attivo quale elettrodo di lavoro. Le ciclazioni galvanostatiche sono state eseguite a temperatura ambiente

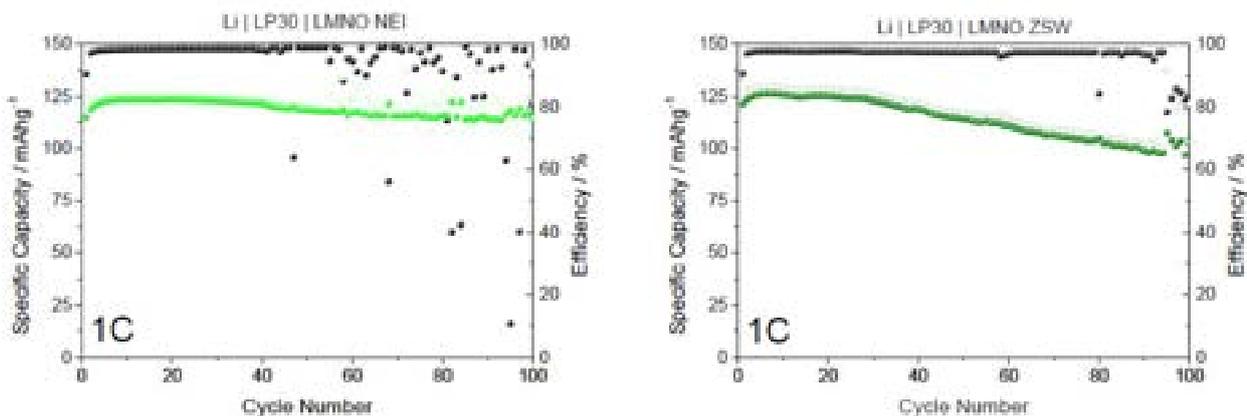
usando il ciclatore Maccor (serie 4000). I test sono stati condotti a differenti regimi di corrente, definendo come 1C una corrente pari a  $146.5 \text{ mA g}^{-1}$ .

#### b) Studio della ciclabilità degli elettrodi compositi in soluzioni elettrolitiche convenzionali

È stato condotto uno studio elettrochimico preliminare sui catodi a base di  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  utilizzando inizialmente una soluzione elettrolitica convenzionale e sviluppando successivamente nuove miscele elettrolitiche composite, con l'intento di mitigare i processi degradativi indotti dalle soluzioni elettrolitiche all'interfase elettrodo/elettrolita ad elevate tensioni operative. I risultati riportati in questo report corrispondono a test elettrochimici eseguiti in triplicato.

La soluzione elettrolitica convenzionale inizialmente utilizzata (LP30, Solvionic) è costituita da una miscela di solventi aprotici (etilene carbonato EC e dimetil carbonato DMC) e da un sale di litio ( $\text{LiPF}_6$  1M nei due solventi) in grado di assicurare un ottimo trasporto ionico nella cella elettrochimica.

Le ciclagioni galvanostatiche sono state eseguite nell'intervallo di potenziale di 3–5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  utilizzando una corrente di 1C. In figura 5 sono riportate le prestazioni dei dispositivi in termini di capacità ed efficienza coulombica al procedere delle ciclagioni.

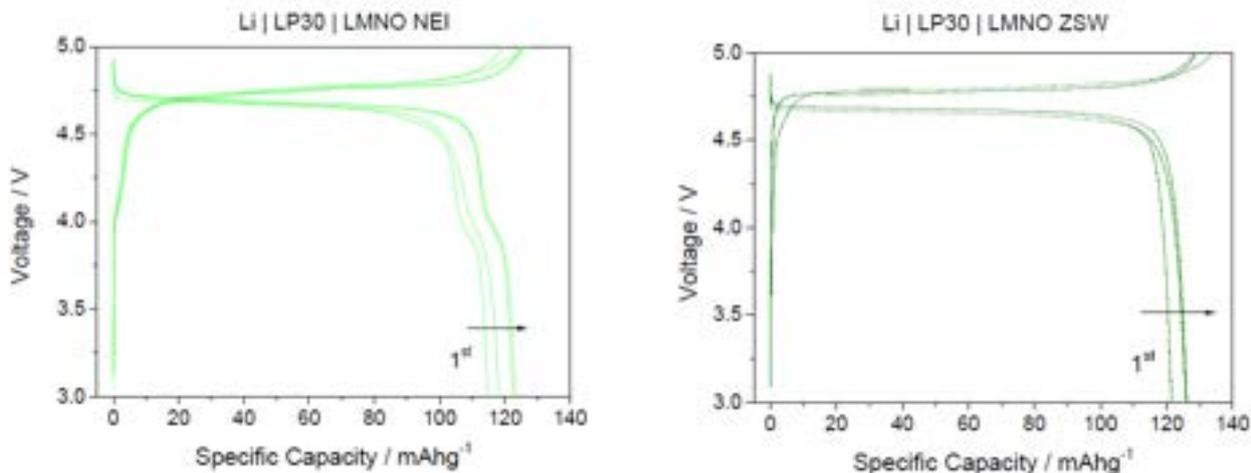


**Figura 5** Capacità specifica scambiata ed efficienza coulombica durante il test galvanostatico per i due elettrodi compositi: cella a base di LNMO NEI (a sinistra) e cella a base di LNMO ZSW (a destra). Corrente 1C per la cella LNMO NEI= 0.609 mA. Corrente 1C per la cella LNMO ZSW = 0.457 mA

I dati riportati in figura 5 confermano come entrambi gli elettrodi siano in grado di scambiare ad un regime di corrente di 1C una capacità pari a  $125 \text{ mAh g}^{-1}$ , valore che si mantiene pressoché costante per oltre 40 cicli nel caso di celle a base di LNMO NEI, mentre tende a decrescere nel caso di celle a base di LNMO ZSW dopo 30 cicli. Nel primo dispositivo l'efficienza coulombica raggiunge dopo 5 cicli il valore di circa 100%, mentre il secondo dispositivo si attesta ad un valore prossimo al 97%. Possiamo notare inoltre come entrambe le celle mostrino fenomeni di instabilità, al 60° ciclo nel caso di elettrodi LNMO NEI o a partire dal 95° ciclo per LNMO ZSW. Tali comportamenti sono da ricondursi alla differente morfologia degli elettrodi compositi, caratterizzati da un più elevato sviluppo superficiale nel caso dello spinello LNMO NEI a confronto di quello ZSW. Come già riportato in letteratura, bassi valori della superficie specifica dello spinello LNMO possono rallentare i processi irreversibili tra l'elettrodo e l'elettrolita durante i cicli di carica e scarica, assicurando quindi una migliore ciclabilità al dispositivo [3, 4].

La figura 6 riporta i profili di potenziale dei cicli 1, 5, 10, e 50 delle due tipologie di elettrodi sottoposti a test galvanostatici nella soluzione LP30. Dal confronto dei profili di potenziale possiamo osservare che le due

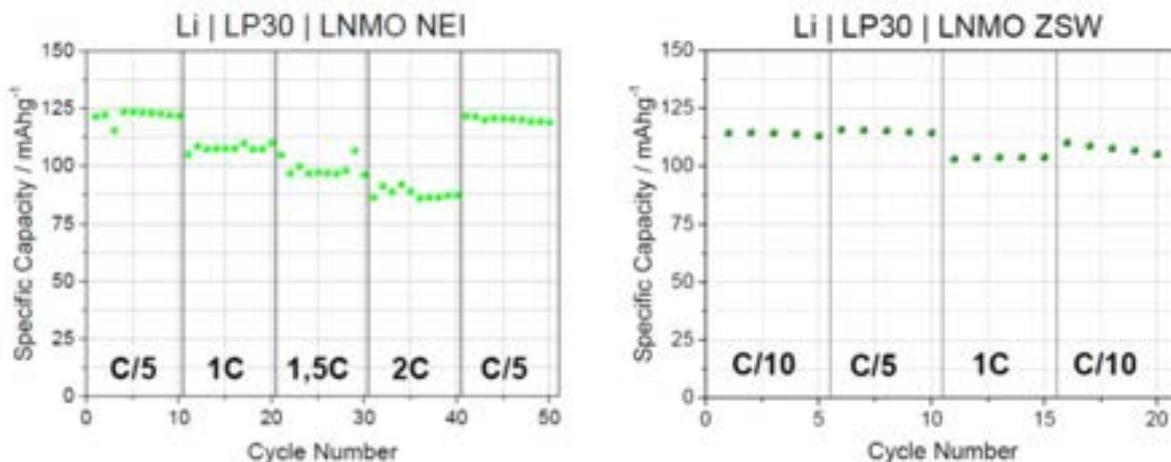
celle mostrano andamenti simili, sebbene l'elettrodo LNMO NEI evidenzia durante la scarica al di sotto di 4V il tipico andamento dovuto alla presenza di ioni  $Mn^{3+}$  nella struttura di uno spinello disordinato.



**Figura 6** Profili di potenziale durante i test galvanostatici dei due elettrodi compositi: cella a base di LNMO NEI (a sinistra) e cella a base di LNMO ZSW (a destra). Corrente 1C. Limiti di potenziale 3-5V vs.  $Li/Li^+$

Le due celle, che raggiungono valori stabili di capacità dopo alcuni cicli di attivazione, si differenziano anche per i differenti valori della sovratensione elettrodica che risulta meno elevata nel caso dell'elettrodo LNMO ZSW. Per limitare gli effetti dovuti al processo redox  $Mn^{3+} / Mn^{2+}$  che può influenzare la stabilità chimica degli elettrodi, abbiamo fissato i limiti di potenziale dei successivi test galvanostatici nella soluzione LP30 tra 3.5 e 5V vs.  $Li/Li^+$ .

Nella figura 7 vengono riportati i test galvanostatici eseguiti tra 3.5 e 5 V vs.  $Li/Li^+$  a differenti regimi di corrente (rate capability test) per le due tipologie di elettrodi. Le prestazioni delle celle, sebbene confrontabili, evidenziano le migliori prestazioni dell'elettrodo LNMO NEI, in grado di scambiare  $87 \text{ mAhg}^{-1}$  per valori di corrente di 2C e oltre  $110 \text{ mAhg}^{-1}$  ad 1C, mentre l'elettrodo LNMO ZSW supera di poco ad 1C il valore di  $100 \text{ mAhg}^{-1}$ .



**Figura 7** Capacità specifica erogata durante misure galvanostatiche a differenti regimi di corrente: cella a base di LNMO NEI (a sinistra) e cella a base di LNMO ZSW (a destra). Limiti di potenziale 3.5-5V

### 3 Conclusioni

In questa attività di ricerca prettamente preliminare è stato condotto lo studio morfologico ed elettrochimico di uno spinello commerciale, confrontandone le prestazioni con un omologo spinello realizzato in scala di laboratorio. In questa prima fase sono state definite le migliori condizioni per valutare le prestazioni del materiale catodico in semicelle al litio, in termini di geometria di cella (cella a bottone tipo Swagelok) natura dell'elettrolita (la soluzione LP30), regimi di corrente e limiti di potenziale nei test galvanostatici. I risultati confermano che il materiale  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  è in grado di ciclare a regimi di corrente elevati (1C) mostrando un elevato potenziale di lavoro, buona stabilità ed efficienza Coulombica. Questo studio è propedeutico per la seconda fase della ricerca in cui saranno messe a punto differenti soluzioni elettrolitiche con lo scopo di migliorare le prestazioni del materiale catodico sottoposto a ciclagioni galvanostatiche prolungate ed estese fino a 5 V. Queste formulazioni saranno costituite da una miscela di alchil-carbonati, un sale di litio ed un additivo che consente la formazione di uno strato superficiale stabile sul catodo noto come cathode electrolyte interface (CEI) durante i primi cicli di carica e scarica.

L'implementazione tecnologica necessaria per garantire l'uso di nuovi materiali elettrodi per pile litio-ione richiede lo sviluppo di processi di sintesi scalabili su scala industriale. L'eliminazione completa dei solventi nei processi chimici è la tappa fondamentale per uno sviluppo sostenibile nel segno della chimica verde. Nel caso dello spinello LNMO una strategia di sintesi vincente deve assicurare accanto alla formazione della fase anche il raggiungimento di quelle proprietà morfologiche, strutturali e di superficie in grado aumentare le prestazioni in celle al litio e ridurre al minimo la degradazione dell'elettrolita. Questa attività di ricerca sarà sviluppata nel prossimo anno in cui il LNMO sarà preparato per via meccano-chimica a partire dagli ossidi degli elementi costituenti (nichel, manganese) e da LiOH, per l'ottenimento di una fase amorfa nanostrutturata che sarà successivamente calcinata in un opportuno intervallo di temperatura al fine di assicurare il raggiungimento della fase spinello. La tecnica del ball milling consente di aumentare la velocità di formazione della fase assicurando un intimo contatto tra le polveri dei precursori. Il materiale finale presenterà difetti di struttura che da una parte miglioreranno le proprietà elettroniche dello spinello, dall'altra ne aumenteranno la reattività elettrochimica, favorendo al tempo stesso i processi degradativi all'interfase elettrodo/soluzione elettrolitica. Lo studio descritto in questo rapporto tecnico servirà quindi anche per comparare i risultati elettrochimici che si otterranno con il materiale preparato per via meccano-chimica con quelli ottenuti utilizzando materiali commerciali o provenienti da sintesi da laboratorio.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. P. Axmann, G. Gabrielli, M. Wohlfahrt-Mehrens. Tailoring high-voltage and high-performance  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material for highenergy lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 301 (2016) 151-159
2. R. Santhanam, B. Rambabu. Research progress in high voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  material. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5442-5451
3. Jun-Chuan Fang, Yue-Feng Xu, Gui-Liang Xu, Shou-Yu Shen, Jun-Tao Li, Ling Huang, Shi-Gang Sun. Fabrication of densely packed  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material with excellent long-term cycleability for high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 304 (2016) 15-23
4. M. Mancini, P. Axmann, G. Gabrielli, M. Kinyanjui, U. Kaiser, M. Wohlfahrt-Mehrens. A High-Voltage and High-Capacity  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathode Material: From Synthesis to Full Lithium-Ion. *Cells. ChemSusChem* 9 (2016) 1843-1849

## 5 Appendice

### Presentazione del gruppo di lavoro

L unità di ricerca opera da anni nel settore oggetto dello studio, comprovata da numerose pubblicazioni e brevetti. Il gruppo operante presso il Centro di Ricerca di Sapienza HYDRO-ECO vanta esperienze in ambito internazionale e nazionali con la partecipazione a progetti finanziati dalla comunità europea (FP7), dal ministero (PRIN) e da accordi di attività con centri di ricerca ed industrie ( IIT; Newness S.P.A; Samsung). Il gruppo, coordinato dalla Prof.ssa Stefania Panero, è composto dalla Dott.ssa Maria Assunta Navarra PhD, dalla Dott.ssa Akiko Tsurumaki PhD, e dal Dr. Ruggero Poiana. Di seguito si riportano i curricula dei partecipanti al progetto.

#### **CURRICULUM VITAE Prof. Stefania Panero**



<http://orcid.org/0000-0002-9779-1050>

Stefania Panero received her Laurea in Chemistry Magna cum Laude in 1978 at the University of Rome. She has been working at the University of Rome La Sapienza since 1979 with an Accademia Nazionale dei Lincei grant and a CNR fellowship. She is Associate Professor of Physical Chemistry at the Faculty of Science of Sapienza University of Rome. She obtained the scientific national habilitation (ASN 2012) as Full Professor in Physical Chemistry (Chim/02 03/A2)

Stefania Panero is Director of the Research Centre of Sapienza "Hydrogen, Fuel Cells & Batteries-HYDRO-ECO", involving four departments from the Faculties of Science and Engineering. Its mission is to develop scientific and technological activities, focused on the study of materials and processes for energy storage, conversion and utilization, possibly from renewable sources.

Stefania Panero focalised her attention on nanotechnology for the development of new types of electrode and electrolyte materials for chemical energy conversion and storage, using advanced batteries and fuel cells. Her studies provide consistent evidence that new, morphologically optimized materials approach performance levels required for batteries and fuel cells designed for electric vehicle applications.

Her publications include over 221 papers in international journals, four chapters on books and six patents. Her publications have been cited over 7184 times and her H-index is 46 (SCOPUS).

In recognition of her work, she has been awarded the 2009 Research Award of Sapienza University of Rome.

She is component of the Academic staff and responsible for developing teaching and research programmes in the field of energy conversion and storage. Moreover, she holds a Materials Chemistry course in the framework of the European high education programme Erasmus Mundus Plus.

As a teacher, she has been responsible of over 80 students during their Bachelor and Master Research internships, and supervisor of many PhD students. She also mentored more than 20 new generation researchers in the field material science and electrochemistry.

Since 1998 Stefania Panero has been local responsible in six European Research Projects. In the FP7 programmes:

- i) APPLES (Advanced, High Performance, Polymer Lithium batteries for Electrochemical Storage) (2011-2014) Member of the Steering Committee and responsible of two work packages
- ii) LISSEN (Lithium Sulfur Superbattery Exploiting Nanotechnology) (2012-2015). Member of the Steering Committee and responsible of two work packages

Stefania Panero has been responsible in different National Research Projects. The most recent projects are:

- a) SEED Project (Rechargeable, Advanced, Nanostructured, Lithium Batteries with high storage capability) (2010-2013) from the Italian Institute of Technology IIT

- b) PRIN 2010-2011 (Advanced nanocomposite membranes and innovative electrocatalysts for durable polymer electrolyte membrane fuel cells) (2013-2016). She is National Coordinator.

Stefania Panero collaborates with different international Universities and Research Centres. She takes part in a collaborative project with the Zentrum fuer Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm, Germany for joint activities in the field of materials for lithium batteries and fuel cells. She collaborates

with the Department of Applied Physics at Chalmers, University of Goteborg, Sweden; with the Department of Biotechnology of Tokyo University, Japan, and with the Institut Charles Gerhardt, Equipe Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, University of Montpellier, France.

Since 2008, she has been in the organizing committee of the meetings Ionic Liquids for Electrochemical Devices-ILED .

Stefania Panero is currently referee for many scientific journals in the field of Electrochemistry and Materials Science.

#### **Selected Publications**

- i. Derrien, G., Hassoun, J., Panero, S., Scrosati, B. Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion. *Advanced Materials*, Volume 19, Issue 17( 2007) 2336-2340
- ii. Hassoun, J. Derrien, G., Panero, S., Scrosati, B. A nanostructured Sn-C composite lithium battery electrode with unique stability and high electrochemical performance. *Advanced Materials* Volume 20, Issue 16 (2008) 3169-3175
- iii. Hassoun, J., Panero, S., Reale, P., Scrosati, B. A new, safe, high-rate and high-energy polymer lithium-ion battery. *Advanced Materials* Volume 21, Issue 47 (2009) 4807-4810
- iv. Hassoun, J., Bonaccorso, F., Agostini, M., Angelucci, M., Betti, M.G., Cingolani, R., Gemmi, M., Mariani, C., Panero, S., Pellegrini, V., Scrosati, B. An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode *Nano Letters*, 14 ,8 (2014) 4901-4906.
- v. Gentili, V., Panero, S., Reale, P., Scrosati, B. Composite gel-type polymer electrolytes for advanced, rechargeable lithium batteries *Journal of Power Sources*, 170, 1 (2007). 185-190.

#### **CURRICULUM VITAE Dr. Maria Assunta Navarra PhD**

##### **Current position and titles**

Researcher at the Università di Roma La Sapienza Department of Chemistry (February 2014 today, RTD according to the Italian Law n.240/2010, art. 24, comma 3, lettera A)

Assistant Professor (professore aggregato) since a.a. 2012-2013

Scientific national habilitation (ASN 2012 and 2013) as associate professor in Physical Chemistry (Chim/02- 03/A2) and Chemistry for Technologies (Chim/07 - 03/B2)

Charter member of Eco Recycling , spin-off of Sapienza University of Rome (2008).

Member of HYDRO-ECO Hydrogen as an alternative and ecological energy carrier , a Research Centre of Sapienza (2009).

Professional Memberships (2002-today): Ordine Interregionale dei Chimici di Lazio, Umbria, Abruzzo e Molise (LUAM) and Consiglio Nazionale dei Chimici (CNC); Italian Chemical Society (SCI): Divisions of Electrochemistry and Physical Chemistry, ENERCHEM (Chemistry for Renewable Energy Member of the Executive Board); the Electrochemical Society (ECS); the International Society of Electrochemistry (ISE).

##### **Main previous work experiences**

2002-2005: PhD Scholarship - Supervisor: Prof. B. Scrosati - Dipartimento di Chimica - Università di Roma La Sapienza. Title of the PhD Thesis: Study of electrolytic and electrodic materials for low temperature fuel cell applications .

2006: 1-year contract (Co.Co.Pro. funded by FILAS S.p.A) on the recovery of exhausted alkaline batteries, Chemistry Department (CD) of Sapienza University of Rome.

2007: 2-year contract (Post-Doc) at CD of Sapienza University of Rome on Development of proton membranes and innovative electrode configurations for polymer electrolyte membrane fuel cells .

2009: 1-year contract on new materials for lithium ion batteries, CD of Sapienza University of Rome.

2010: 3-year faculty position as Researcher (RTD, Italian Law 230/2005), Sapienza University of Rome.

2013: 1-year contract (Assegno di Ricerca) on Development of gelled polymer electrolytes for advanced lithium-ion batteries , CD of Sapienza University of Rome.

### **Appointments as Visiting Researcher**

2003: Chalmers University of Technology (Sweden) for IR and Raman investigations on ion-conducting polymers.

2005, 2008, 2010: diffusion and relaxation analyses by NMR on Li<sup>+</sup>- and H<sup>+</sup>-conducting materials at Hunter College of City University of New York, USA.

2005: Case Western Reserve University, Cleveland (USA) for research activities on fuel cell prototypes.

2006: "Center for Solar Energy and Hydrogen Research-ZSW", Ulm (Germany) for hydrogen and methanol fuel cell tests.

### **Awards and honors**

Doctoral Thesis Prize 2007, Italian Chemical Society (SCI), Electrochemistry Division.

Eni Italgas Prize Debut in Research , XIX edition.

### **Main Funded research projects**

2017: Preparation and characterization of samples of gel polymer electrolytes with certain selected PVDF grades . Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A. 25.000,00 (4 months). Principal Investigator (PI).

2016/17 and 2017/18: Solid-State batteries using novel composite anodes . Samsung R&D Institute Japan. 45.000,00/year. PI.

2017: BattEl Stabilizing the performance of high-voltage lithium Batteries by new generation composite Electrolytes . Sapienza University of Rome. 12 months. 13.000,00. PI.

2015: Polymer electrolyte membrane water electrolyzers: innovative, cost-effective electrocatalysts with enhanced durability . Sapienza University of Rome. 12 months. 11.000,00. PI.

2014: Advanced nano-composite hybrid membranes and innovative electrocatalysts for fuel cell applications . Sapienza University of Rome. 12 months. 9.000,00. PI.

2011: BORS "Bioinspired Organic Redox Shuttles as additives to increase lithium ion batteries efficiency and lifecycle". Sapienza University of Rome. 12 months. Participant ( 14.000,00).

2010: "Synthesis and physical chemical characterizations of proton conducting, nano-composite polymer electrolytes for fuel cell applications". Sapienza University Rome. 12 months. 85.000,00. PI.

2012: LiSSEN "Lithium Sulfur Superbattery Exploiting Nanotechnology". 7th EU Framework Programme. 3 years. Participant.

2011: APPLES "Advanced, High Performance, Polymer Lithium batteries for Electrochemical Storage". 7th EU Framework Programme. 3 years. Participant.

2013: NAMED-PEM "Advanced nanocomposite membranes and innovative electrocatalysts for durable polymer electrolyte membrane fuel cells". Italian Ministry of Education, University and Research, PRIN 2010-2011. 3 years. Participant.

**National and International Conferences:** 11 invited lectures, over 50 oral or poster presentations; member of the scientific / organizing committee of 11 International Meetings.

**Invited speaker at (selected):** European Materials Research Society, E-MRS, Spring Meeting (2009); 5th Annual International Symposium, in conjunction with the 4th Australasian Symposium, on Ionic Liquids (2010); 14th Ulm Electrochemical Talks (2014); 7th and 8th German-Italian-Japanese Meeting of Electrochemists (2014 and 2016); 21st International Conference on Solid State Ionics (2017).

### **Publications**

Author and co-author of 58 papers published on peer-reviewed international journals, 1 paper on national journal and 1 encyclopedia chapter. H-index 19 and 1033 total citations (Database: Scopus).

Selected publications: Maria Assunta Navarra, Ionic liquids as safe electrolyte components for Li-metal and Li-ion batteries, MRS Bulletin, 38 (2013) 548 (42 citations); 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 (82 citations).

### **CURRICULUM VITAE Dr. Akiko Tsurumaki PhD**

### **Educational Background**

Mar 2015 Ph.D., Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

Thesis title: Basic studies and functional design of fluorinated polymer/ionic liquid composites

Mar 2012 Master of Engineering, Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, TUAT

Thesis title: Evaluation of compatibility between ionic liquids and polymers for the design of ion conductive materials (written in Japanese)

Mar 2010 Bachelor of Engineering, Department of Biotechnology and Life Science, Faculty of Engineering, TUAT

Thesis title: Factors to control solubility of poly(ethylene oxide)s in ionic liquids (written in Japanese)

### **Professional Experiences**

May 2016 present Temporary research associate, Department of Chemistry, Sapienza University of Rome

Project: Sviluppo di elettroliti solidi e gelificati per batterie litio e sodio ione avanzate

Apr 2015 Apr 2016 Project Assistant Professor, Global Innovation Research Organization, Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

Project: Development of Novel Energy Conversion Technology with Ionic Liquids

May 2012 Mar 2013 Research Assistant, TUAT

Project: Evaluation of compatibility between ionic liquids and polymers

Apr 2010 Mar 2011 Adjunct Research Assistant, Ohno-Nakamura Laboratory, Department of Biotechnology and Life Science, TUAT

Project: Construction of database of ionic liquids

Apr 2010 Feb 2011 Teaching Assistant, TUAT

**Courses taught:** Experiment of Biotechnology and Life Science III & IV

### **Publications**

Publications: 11, h-index: 5

### **CURRICULUM VITAE Dr. Ruggero Poiana**

#### **Education**

2017 Current PhD Scholar at University of Rome Sapienza

2014 2017 M. Sc. in Photochemistry and Molecular Materials, University of Bologna Alma Mater Studiorum Graduated with 110/110

Thesis Project: Electrogenenerated chemiluminescence of nanostructured systems for sensor applications . Investigation on the use of nanotechnologies in electrochemiluminescence analysis. Reference: Prof. Francesco Paolucci

2010 2014 B. Sc. in Chemistry University of Rome Sapienza Graduated with 101/110

Thesis Project: Investigation on Copper (I) Oxide as a thin film for Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) . Research on DSSC materials and focus on preparation and assembly of all DSSC components. Reference: Prof. Danilo Dini

#### **Work Experience**

2017 Post graduation work on Electrolyte preparation for energy storage devices in the group of prof. Stefania Panero at the University of Rome Sapienza

2013 Annual assistant fellowship at the G. Illuminati library of the Chemistry Department, University of Rome Sapienza

#### **Technical Skills**

Electrochemical characterization analysis: cyclic voltammetry, chronoamperometry, impedance spectroscopy. Photochemical characterization analysis: absorption and emission spectra