



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di miscele elettrolitiche contenenti LiBOB quale sale di litio e loro caratterizzazione

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

## SVILUPPO DI MISCELE ELETTROLITICHE CONTENENTI LIBOB QUALE SALE DI LITIO E LORO CARATTERIZZAZIONE

S. Panero, M.A. Navarra, M. Branchi, A. Tsurumaki, R. Poiana (Centro di Ricerca HYDRO-ECO, Sapienza  
Università di Roma)

Settembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Preparazione e caratterizzazione di materiali elettrodi ad alta tensione e di adatte soluzioni elettrolitiche"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Paola Gislou

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma, Hydro-ECO: Prof.ssa Stefania Panero

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE MEMBRANA GELIFICATA PVDF-HFP.....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE SOLUZIONI DI LP71 ADDITIVATE CON SALI DI LITIO ORTOBORATI.....	8
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	13

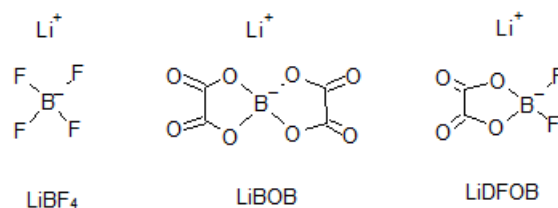
## Sommario

Si riportano i risultati relativi alla preparazione di soluzioni elettrolitiche e membrane gelificate per applicazioni in batterie al litio ad alta tensione di lavoro. Nella prima parte del lavoro viene descritta la realizzazione di una membrana gelificata a base di un copolimero fluorurato di PVdF-HFP, secondo un percorso di sintesi innovativo volto all'ottenimento di un elettrolita polimerico ottimizzato. Nella seconda parte del presente report vengono descritte alcune miscele elettrolitiche composite ottenute aggiungendo sali di litio aventi anioni ortobati a sistemi elettrolitici commerciali, con l'intento di studiarne le proprietà di trasporto e l'efficacia dei sali additivati nel proteggere le superfici elettrode anodiche e catodiche ad opera di film passivanti.

## 1 Introduzione

Le batterie Li-ione (LIBs) nonostante abbiano un'ampia diffusione nel mercato dei dispositivi mobili, non hanno ancora raggiunto gli standard di sicurezza e le performance adeguate per le applicazioni a più alta densità di energia quali l'autotrazione e l'accumulo stazionario.

Nella loro configurazione convenzionale, le LIBs impiegano un anodo di grafite, un catodo di litio metallo ossido e una soluzione elettrolitica contenente una miscela di solventi organici carbonati. Fino ad oggi, sono stati fatti molti sforzi per aumentare la densità di energia delle LIBs e contemporaneamente migliorare gli standard di sicurezza di tutto il dispositivo. Il primo obiettivo può essere raggiunto con l'utilizzo di catodi in grado di lavorare ad alto potenziale, anche avvalendosi di processi di sintesi dei materiali tesi all'ottenimento di fasi nanostrutturate. E' altresì ben noto che le soluzioni elettrolitiche convenzionalmente utilizzate per applicazioni in dispositivi ad elevata densità di energia soffrono di problemi di stabilità per valori di potenziale superiori a 4 V vs Li<sup>+</sup>/Li, dovuti alla degradazione delle componenti elettrolitiche a base di LiPF<sub>6</sub> e miscele di alchil-carbonati [1]. In letteratura vengono riportate differenti strategie volte a sviluppare nuovi e più idonei sistemi elettrolitici, compatibili sia nei confronti dei materiali anodici che di quelli catodici operanti ad elevato potenziale. Nel presente lavoro proponiamo due approcci volti a mitigare i processi di degradazione degli elettroliti, proponendo l'uso di sistemi gelificati oppure di soluzioni contenenti opportuni additivi capaci di modificare la chimica superficiale del catodo assicurando alla LIB elevata stabilità se sottoposta a ciclazioni prolungate. L'uso di sistemi elettrolitici gelificati riveste un ruolo tecnologico di rilievo soprattutto nelle batterie litio-ione che operano ad elevate tensioni, per le quali si richiede il raggiungimento di elevati standard di sicurezza. Gli elettroliti gelificati combinano i vantaggi dei materiali polimerici in termini di proprietà meccaniche e prestazioni elettrochimiche comparabili con quelle delle soluzioni liquide [2, 3]. Un secondo approccio per migliorare la stabilità dell'interfase elettrodo/soluzione ha previsto l'utilizzo di additivi a base di sali di litio con anioni borati, in particolare tra il litio tetrafluoro borato (LiBF<sub>4</sub>), il litio bisossalato borato (LiBOB) e litio difluoro(ossalato) borato (LiDFOB), le cui strutture sono riportate in Figura 1. Questi sali sono stati studiati da alcuni anni per il loro ruolo quali additivi delle soluzioni elettrolitiche convenzionali perché capaci di creare un film di passivazione sull'anodo di grafite, sebbene siano stati poco caratterizzati per applicazioni in LIBs a base di catodi operanti ad alto potenziale. [4, 5].



**Figura 1. Strutture dei principali sali di litio ortoborati**

La linea di ricerca seguita in questo progetto si è articolata quindi in due fasi; nella prima è stata sviluppata una procedura innovativa per la preparazione di una membrana gel a base di PVdF-HFP, ottenuta tramite la tecnica di deposizione (casting) di film sottili. Nella seconda fase sono state realizzate miscele elettrolitiche addizionate dei sali LiBOB e LiDFOB il cui ruolo è stato studiato in semicelle al litio aventi come catodo lo spinello LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO).

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione e caratterizzazione di membrane gelificate a base di PVDF-HFP

La preparazione è stata progettata per essere condotta all'aria secondo passaggi che non risentono di particolari limitazioni tecnologiche. L'idea alla base della progettazione ha inteso sviluppare una metodologia facilmente scalabile su scala industriale, che possa essere assimilata al processo roll-to-roll ampiamente applicato industrialmente per la realizzazione di celle solari.

Di seguito si riporta brevemente la procedura di preparazione della membrana e delle successive fasi di rigonfiamento che consentono di ottenere un elettrolita polimerico gelificato (GPE)

Per la realizzazione dei film polimerici è stato impiegato il copolimero PVDF-HFP 2126 (SOLEF – SOLVAY). Una quantità appropriata di PVdF-HFP viene disciolta a 50°C in una soluzione costituita dal 20% in peso di polimero e 80% di una miscela di solventi (carbonato di etilene e dimetil carbonato EC : DMC 1:1 in volume). Al fine di ottenere una membrana di spessore uniforme, la soluzione è colata su una lastra di vetro e stesa tramite la tecnica di spalmatura a singola lama (doctor Blade). La formazione del film polimerico avviene per evaporazione del DMC presente in membrana dopo riscaldamento a 70°C per circa un'ora. A tale temperatura il carbonato di etilene (EC) rimane intrappolato nella matrice polimerica e cristallizza durante il successivo raffreddamento conferendo alla membrana la caratteristica opalescenza (Figura 2a). Il film polimerico può essere facilmente maneggiato all'aria e sagomato in dischetti da 1 cm di diametro (area=0.785 cm<sup>2</sup>) prima delle successive fasi che prevedono l'essiccamento sottovuoto per togliere le eventuali tracce di acqua e di solvente residuo e infine l'introduzione in dry-box. La procedura di sintesi qui descritta consente di ottenere membrane essiccate e pronte per essere successivamente rigonfiate con una opportuna soluzione elettrolitica.

Il processo di rigonfiamento viene condotto in dry-box, immergendo per tempi definiti il film polimerico nella soluzione elettrolitica selezionata. Nel presente lavoro abbiamo utilizzato inizialmente la soluzione elettrolitica commerciale LP30 composta dal sale di litio LiPF<sub>6</sub> (1M) disciolto nella miscela solventi EC : DMC (1:1 in volume). Abbiamo potuto controllare il processo di rigonfiamento monitorando nel tempo le variazioni di peso dei campioni fino ad arrivare a costanza di peso. Abbiamo potuto valutare come già dopo le prime 6 ore è possibile ottenere membrane stabili e rigonfiate. Nei test condotti in triplicato abbiamo potuto valutare un grado di rigonfiamento medio di circa il 10%. L'elettrolita assorbito dal polimero consente la gelificazione della membrana che diventa trasparente e priva di difetti come mostrato in Figura 2b.

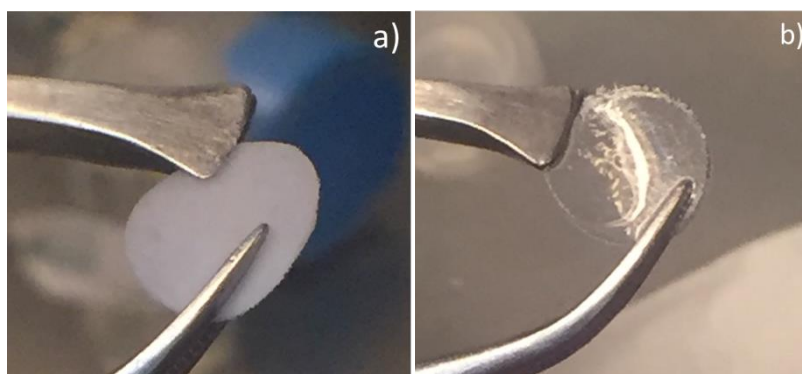
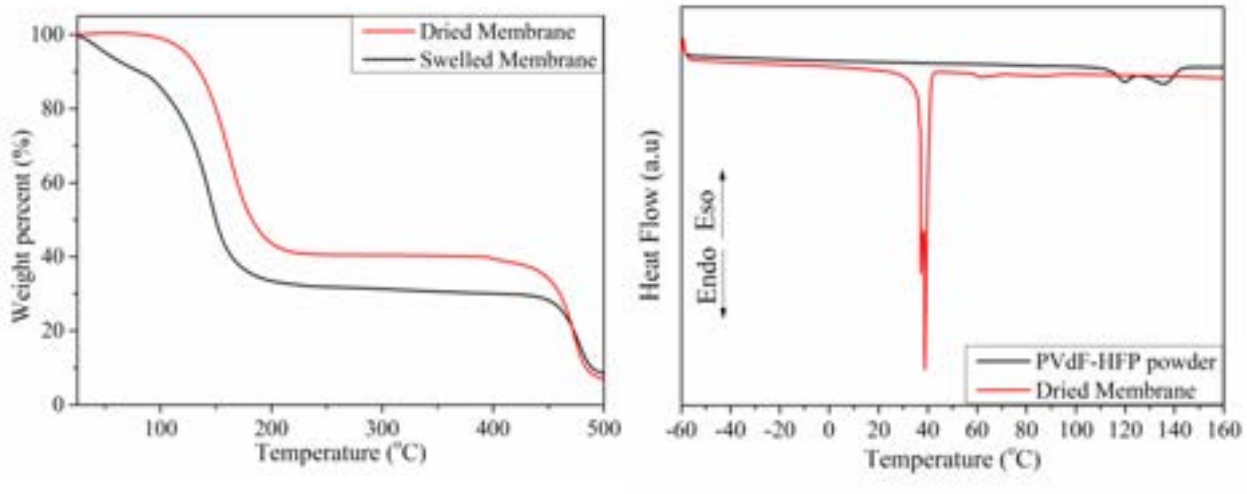


Figura 2. a) Membrana secca contenente EC cristallizzato, b) membrana rigonfiata nella soluzione elettrolitica.



**Figura 3. TGA delle membrane secca e rigonfiata (sinistra). Profili DSC della polvere PVdF-HFP e della membrana nativa secca( destra)**

Una verifica della composizione delle membrane è stata condotta tramite le tecniche calorimetriche quali TGA e DSC. Nella Figura 3 (grafico di sinistra), sono riportati a confronto i termogrammi della membrana secca contenente l'EC cristallizzato e della membrana rigonfiata con la soluzione elettrolitica. Le misure sono state effettuate in flusso d'aria tramite riscaldamento a 5°C/min da temperatura ambiente fino a 500°C. La membrana secca evidenzia due distinti processi di decomposizione, il primo a circa 110°C legato alla perdita in peso dell'EC intrappolato nella matrice (circa il 50%), mentre intorno a 450°C inizia la decomposizione dello scheletro polimerico. Il termogramma della membrana gelificata mostra diversi processi di decomposizione dovuti all'allontanamento dei differenti componenti della miscela. Il primo step, che comincia già alla temperatura ambiente, è dovuto all'evaporazione del DMC; tale processo si sovrappone a quello dovuto alla decomposizione del sale LiPF<sub>6</sub> (intorno a 100°C). Infine il termogramma mostra i profili termici dovuti alla perdita dell'EC ed alla decomposizione della catena polimerica.. Queste analisi confermano come il grado di rigonfiamento della GPE corrisponda al 10% in peso; inoltre possiamo notare l'elevato contenuto di EC che è in grado di assicurare alla membrana un'elevata stabilità meccanica ed eccellenti proprietà quale solvente per il sale LiPF<sub>6</sub> che rimane totalmente disciolto e non segregato all'interno del film polimerico.

In Figura 3 (grafico di destra) vengono riportate le curve DSC in riscaldamento della membrana secca e della polvere del polimero PVdF-HFP. La membrana mostra un picco endotermico di fusione dell'EC a 40°C ed un secondo picco meno evidente a 60°C dovuto all'effetto plasticizzante dell'EC nei confronti del copolimero. Nel profilo termico del polimero si evidenziano invece due picchi endotermici tipici del processo di fusione del polimero (tra 120-140°C) mentre sono assenti quelli legati alla presenza di EC.

Un'ulteriore indagine condotta sulle membrane gelificate ci ha consentito di valutarne le proprietà di trasporto ionico tramite misure di conducibilità specifica. Queste sono state condotte utilizzando celle ad elettrodi bloccanti in configurazione coin cell, con la tecnica dell'impedenza elettrochimica.

La conducibilità della membrana gelificata è elevata, pari a  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente, sebbene inferiore di circa un ordine di grandezza rispetto a quella dell'elettrolita di rigonfiamento LP30 ( $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ). Il valore misurato nel caso della GPE, tipico per questa tipologia di membrane elettrolitiche [5] è in grado di assicurare ad un dispositivo al litio buone prestazioni e limitate polarizzazioni anche in regimi di corrente elevati.

Le prestazioni di semicelle al litio che adottano le GPE quali sistemi elettrolitici sono state valutate in termine di capacità specifica scambiata al procedere delle ciclagioni galvanostatiche, utilizzando come materiale catodico lo spinello LNMO (prodotto NEI). Le misure sono state condotte nell'intervallo di

potenziale 3.5-5V impostando una corrente pari ad 1C (corrente specifica=146.5 mA $g^{-1}$ ) per oltre 100 cicli consecutivi. In Figura 4 si riporta il confronto di celle elettrochimiche a base di GPE e di LP30 quali sistemi elettrolitici. Le capacità scambiate dalle celle contenenti l'elettrolita liquido risultano essere superiori rispetto a quelle con la membrana gelificata (120 mA $h g^{-1}$  al 20° ciclo nel caso di LP30 e 116 mA $h g^{-1}$  nel caso di GPE) legate alla migliore conducibilità ionica della soluzione liquida. In ogni caso le capacità scambiate sono elevate e corrispondono all'80% della capacità specifica teorica del materiale LNMO, valori che si mantengono elevati anche dopo 100 cicli (capacity retention=79% nel caso LP30 e 70% nel caso di GPE). Dai risultati ottenuti possiamo inoltre affermare che l'efficienza coulombica nel caso di celle a base di GPE risulta più elevata e prossima al 100%, a conferma dell'ottima capacità di ritenzione della fase liquida all'interno della matrice polimerica e alla formazione di un film di passivazione ottimizzato sulla superficie elettrodica.

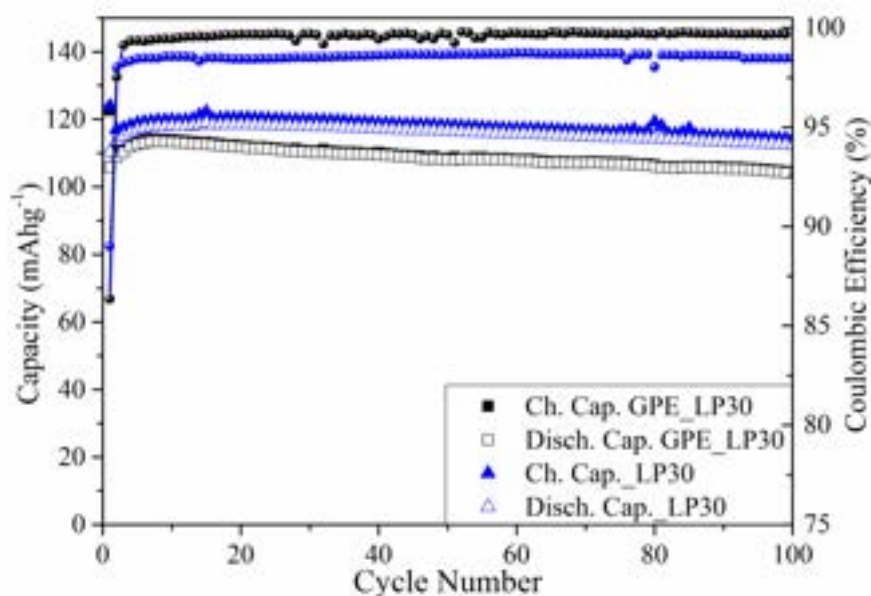


Figura 4. Capacità specifiche scambiate ed efficienza coulombica di celle Li/LNMO durante ciclazioni galvanostatiche prolungate. Rate 1C, limiti di potenziale 3.5-5V. Temperatura ambiente.

## 2.2 Caratterizzazione delle soluzioni di LP71 additivate con sali di litio ortoborati

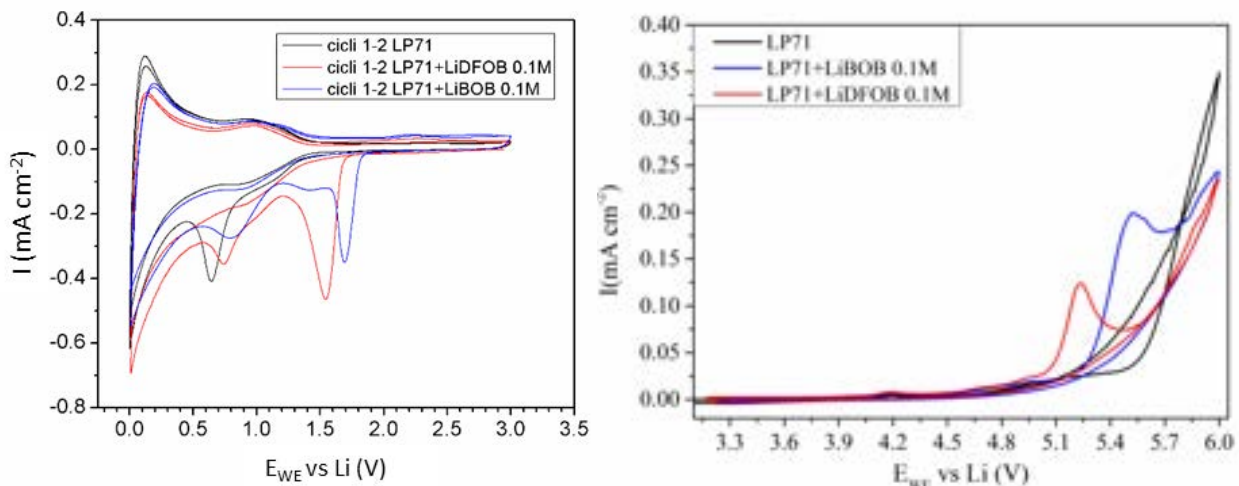
Al fine di migliorare l'interfaccia elettrolita-materiale catodico sono state preparate e caratterizzate alcune miscele elettrolitiche contenenti anche i sali LiBOB e LiDFOB. La preparazione di soluzioni ad elevate concentrazioni di additivo risultano difficili, in particolare per il LiBOB, poiché tali sali mostrano una scarsa solubilità nei solventi organici comunemente impiegati. Pertanto, si è deciso di continuare lo studio partendo da una differente soluzione iniziale basata sul sistema LP71 costituito da LiPF<sub>6</sub> 1M in una miscela ternaria di solventi (EC-DEC-DMC 1:1:1). In questo modo sono state realizzate due soluzioni aventi una concentrazione di additivi pari a 0.1M. Le proprietà delle nuove miscele sono state studiate e confrontate con quelle dell'elettrolita commerciale in termini di stabilità elettrochimica, conducibilità specifica e performance in semicelle Li/LNMO sottoposte a ciclazione prolungata.

La stabilità elettrochimica delle soluzioni di LP71 con gli additivi di LiBOB e LiDFOB è stata valutata tramite misure di voltammetria ciclica (CV) in celle a tre elettrodi in cui l'elettrodo di lavoro è costituito da grafite SuperP su supporto di rame (nel caso di scansioni catodiche) oppure grafite SuperP su supporto di

alluminio (nel caso di scansioni anodiche), mentre due elettrodi di Li sono stati impiegati come elettrodo di riferimento e contro elettrodo. I risultati delle misure sono mostrati nei grafici di Figura 5.

Le scansioni nella regione catodica (Figura 5, grafico di sinistra), mostrano la presenza di più picchi di riduzione esclusivamente durante il primo ciclo di misura; tali picchi appaiono ai valori di potenziale di circa 1.7, 1.4, 0.7V vs Li<sup>+</sup>/Li e sono da ricondursi alla riduzione degli anioni BOB<sup>-</sup> e DFOB<sup>-</sup> e alla reazione di decomposizione dei solventi a base di alchil carbonati che concorrono alla formazione di un film di passivazione (SEI) sull'elettrodo [7, 8]. È importante notare come tali picchi siano presenti soltanto nel primo ciclo, a confermare come questi processi portino alla formazione di un film di passivazione sull'elettrodo che inibisce l'ulteriore decomposizione dell'elettrolita nei cicli voltammetrici successivi. Come previsto, nelle celle aventi LP71 quale elettrolita appare soltanto il tipico picco di formazione del SEI a circa 0.7V vs Li<sup>+</sup>/Li.

Le scansioni lineari nella regione anodica (Figura 5, grafico di destra) confermano per entrambe le soluzioni a base di LiBOB e LiDFOB la presenza di picchi di ossidazione degli anioni oltre i 5V prima della decomposizione dell'elettrolita, picchi che tuttavia sono assenti nel ciclo di ritorno. Da questi risultati possiamo affermare che gli anioni BOB<sup>-</sup> e DFOB<sup>-</sup> sono coinvolti in processi di ossidazione che portano alla formazione di film di passivazione anche sulla superficie di un catodo (CEI) se sottoposti ad elevati potenziali di lavoro.



**Figura 5. Voltammetrie cicliche delle soluzioni additivate con LiBOB e LiDFOB nella regione catodica (sinistra). Scansione voltammetrica lineare nella regione anodica. Velocità di scansione 0.2mV/s**

La determinazione della conducibilità ionica è stata effettuata tramite misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica adoperando una cella di conducibilità simmetrica ad elettrodi bloccanti di platino. Tali misure sono state condotte in ambiente controllato (gloves box) in un intervallo di temperatura da 60°C alla temperatura ambiente, mantenendo il sistema in condizioni isoterme per almeno 6 ore per ogni misura. L'intervallo di frequenze impiegato va da 1MHz fino a 100KHz mentre l'ampiezza della tensione sinusoidale applicata è pari a  $\pm 10$ mV. I valori di conducibilità ionica estrapolati dai grafici di Nyquist risultano essere molto simili per le tre soluzioni analizzate e assumono valori nell'intorno di  $10^{-2}$  Scm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente (Figura 6). I valori di conducibilità ottenuti risultano dello stesso ordine di grandezza e ciò è da attribuire alla scarsa concentrazione degli additivi che non sembra influenzare né il grado di dissociazione dei sali né la mobilità ionica.

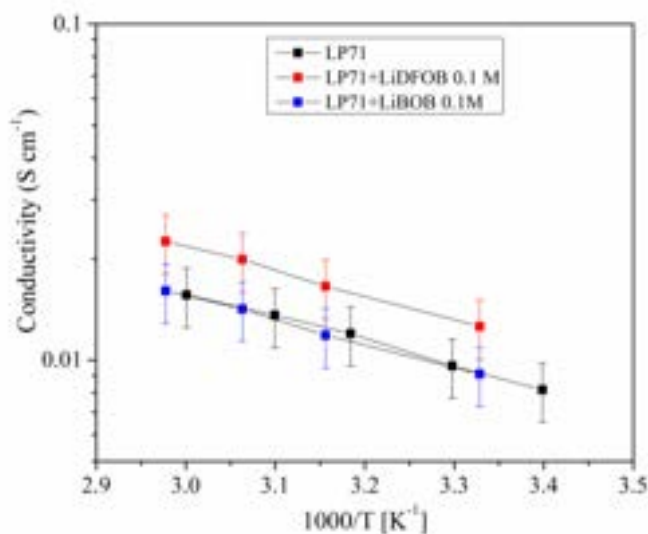


Figura 6. Plot di Arrhenius delle soluzioni elettrolitiche LP71, LP71+LiDFOB, LP71+LiBOB

I test di ciclazione galvanostatica sono stati effettuati caricando e scaricando le celle fra 3.5-5V per 100 cicli alla corrente di 1C. In Figura 7 sono riportati i profili di potenziale delle celle contenenti le soluzioni additate con LiBOB e LiDFOB rispettivamente.. I profili ottenuti sono associati ai processi delle coppie redox di Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup> e Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> che cadono rispettivamente a 4.7 V e 4 V vs vs Li<sup>+</sup>/Li. Si.evidenzia inoltre la presenza di una elevata capacità irreversibile al primo ciclo che tuttavia tende a diminuire al progredire delle ciclazioni. I bassi valori di efficienza raggiunti al primo ciclo sono da ricollegarsi ai noti processi di decomposizione dell'elettrolita che conducono alla formazione di CEI sulla superficie del catodo. I processi redox associati all'ossidazione dei sali LiBOB e LiDFOB contribuiscono ad aumentare la capacità irreversibile del primo ciclo e di conseguenza a diminuire il valore dell'efficienza coulombica ,che risulta essere 77% nelle celle contenenti LiBOB e 68% nel caso di celle con LiDFOB, rispetto a 77.6% nel caso dell'elettrolita LP71.

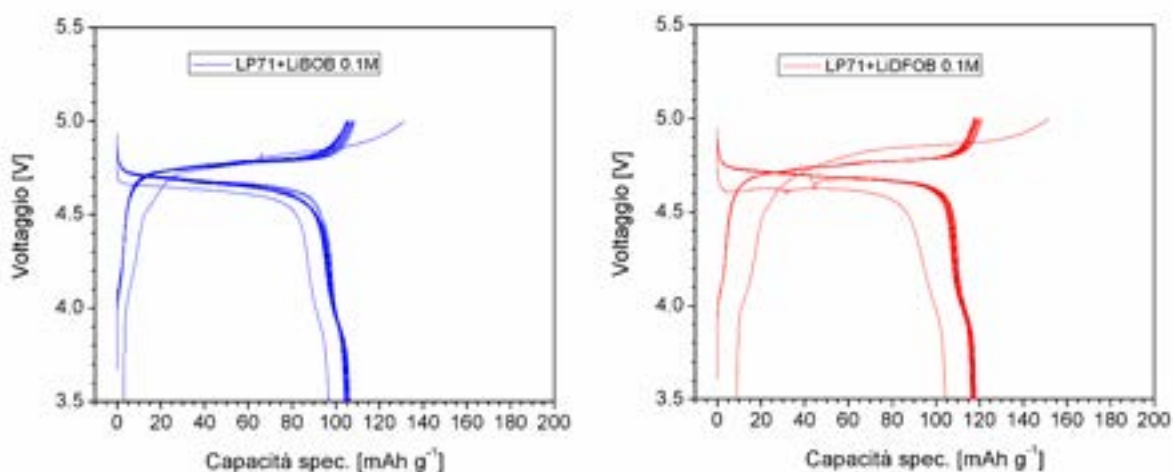
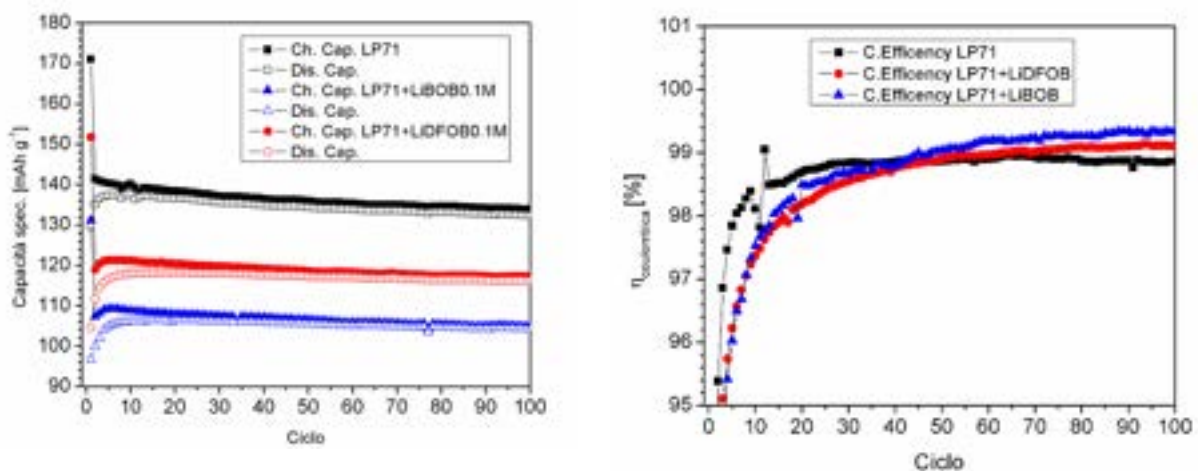


Figura 7. profili di scarica-carica delle celle nell'intervallo di potenziale: 3.5V – 5V alla corrente di 1C.

I valori delle capacità misurate e le relative efficienze coulombiche sono riportate in funzione del numero dei cicli effettuati nel grafico in Figura 8. I risultati delle misure di ciclazione galvanostatica confermano le

buone prestazioni delle celle contenenti LP71 quale elettrolita, che raggiungono valori di capacità scambiata al 100° ciclo pari a  $130 \text{ mAhg}^{-1}$  (88.73% del valore della capacità specifica teorica). In modo differente, le celle a base di soluzioni contenenti LiBOB e LiDFOB quali additivi mostrano valori di capacità al 100° ciclo inferiori, pari a  $102 \text{ mAhg}^{-1}$  e  $116 \text{ mAhg}^{-1}$  rispettivamente.

Le differenti capacità scambiate nelle tre differenti tipologie di cella elettrochimica sono da attribuire ai particolari processi di formazione di film protettivi sugli elettrodi in seguito alla decomposizione anodica degli elettroliti a base di carbonati e  $\text{LiPF}_6$  a valori di potenziale superiori a  $4.3 \text{ V vs Li/Li}^+$ , che da un lato limitano le capacità ciclizzate mentre dall'altro migliorano la stabilità degli elettrodi al procedere delle ciclazioni. Le celle contenenti gli additivi risentono anche dei processi di decomposizione anodica dei sali ortoborati capaci di modificare la chimica superficiale dei materiali catodici, assicurando in ogni caso ottime prestazioni ai dispositivi. L'efficienza coulombica dei tre sistemi analizzati è elevata e supera il valore del 99% nelle celle contenenti gli additivi.



**Figura 8. Capacità specifiche scambiate ed efficienza coulombica delle celle nel corso delle ciclazioni galvanostatiche. Regime di corrente 1C.**

Da una ulteriore analisi effettuata sui valori delle capacità scambiate al procedere delle ciclazioni, sono state calcolate le perdite di capacità percentuale nei tre sistemi analizzati. Possiamo osservare che le celle contenenti LiBOB e LiDFOB perdono circa lo 0.02% di capacità per ciclo al contrario di quelle a base di LP71 che perdono lo 0.04%. Tutto ciò conferma il ruolo attivo degli anioni di  $\text{BOB}^-$  e  $\text{DFOB}^-$  nei processi di formazione del SEI anche sul lato catodico, che aumentano la resistenza totale della cella ma che inibiscono ulteriori reazioni di decomposizione e la dissoluzione del catodo.

Per meglio comprendere l'evolversi dei processi all'interfase, è stata condotta un'analisi di spettroscopia d'impedenza elettrochimica delle celle aventi come elettrolita la soluzione LP71 e le soluzioni contenenti LiBOB e LiDFOB. Gli spettri d'impedenza sono stati acquisiti a cicli determinati in celle al loro massimo stato di carica. In Figura 9 sono riportate in forma di grafico di Nyquist le impedenze delle celle e la variazione dei valori della resistenza interfacciale valutate al procedere dei cicli.

Come mostrato nei grafici, il valore iniziale dell'impedenza associata alla formazione di film superficiali ( $R_{\text{interfase}}$ ) è bassa nel caso di celle contenenti LP71 (circa  $9.5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) mentre in presenza delle soluzioni additivate con LiBOB e LiDFOB le celle mostrano valori di impedenza superiori ( $32.2 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  e  $18 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  rispettivamente). Possiamo inoltre osservare come al procedere delle ciclazioni le impedenze associate alle interfasi crescano in maniera modesta nelle celle contenenti LP71 e LP71+LiDFOB, mentre raggiungono valori elevati nel caso di celle contenenti LP71+LiBOB.

I risultati ottenuti dai test di spettroscopia d'impedenza si allineano con quelli delle capacità scambiate dalle celle, che risultano inferiori nelle celle con additivi a causa della formazione di SEI e CEI passivanti sugli elettrodi che causano un aumento delle sovratensioni elettrodiche.

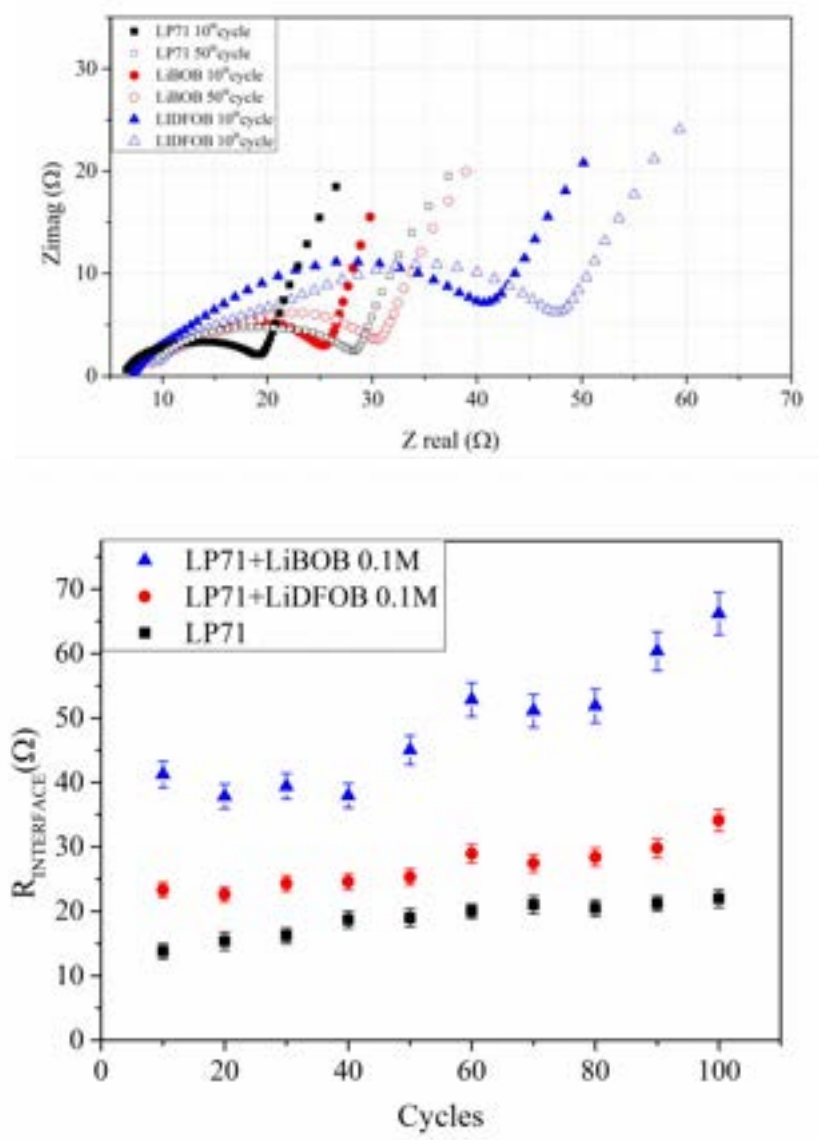


Figura 9. Grafico di Nyquist delle celle sottoposte a misure EIS (sopra). Evoluzione della resistenza associata alla formazione del film di passivazione al procedere delle ciclazioni galvanostatiche (sotto).

### 3 Conclusioni

Lo sviluppo di sistemi elettrolitici avanzati, capaci di formare un film superficiale solido sia sul catodo che sull'anodo e formulati con solventi aventi migliore stabilità anodica, rimane un obiettivo primario per lo sviluppo di batterie litio ione ad alta densità d'energia.

Nell'attività di ricerca qui riportata è stato perseguito questo scopo secondo due approcci differenti. Con il primo è stata sviluppata una nuova membrana polimerica, ottenuta secondo una procedura preparativa facilmente scalabile su scala industriale basata sulla realizzazione all'aria di un film polimerico a base di

PVdF-HFP dotato di ottime proprietà quali capacità di rigonfiamento, stabilità termica e meccanica. Infatti, è stata formulata una particolare miscela di solventi carbonati per la formazione del film polimerico che è risultato essere omogeneo e privo di difetti anche allo stato secco. La membrana polimerica è in grado di essere rigonfiata dalla soluzione elettrolitica convenzionale LP30 e mostrare valori di conducibilità specifica elevati ( $\sigma = 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente).

Le ciclazioni galvanostatiche di celle a base dello spinello LNMO quale catodo hanno dimostrato che la membrana è in grado di lavorare anche al regime di corrente 1C, mantenendo una buona capacità in scarica e migliorando l'efficienza coulombica del sistema che raggiunge valori prossimi al 100%.

Il secondo approccio seguito nel presente lavoro ha riguardato lo studio di miscele elettrolitiche additivate di sali ortoborati capaci di formare film di passivazione sugli elettrodi e di modificare la chimica superficiale del catodo quando questo lavora ad elevato potenziale. I test galvanostatici e le misure di impedenza elettrochimica hanno dimostrato come la presenza di film passivanti faccia aumentare l'impedenza complessiva delle celle ma limiti la perdita di capacità dovuta alla dissoluzione del materiale catodico e all'estendersi dei processi di decomposizione dell'elettrolita al procedere delle ciclazioni.

Riteniamo che un ulteriore avanzamento della stabilità del sistema elettrolitico per dispositivi ad alto potenziale possa essere raggiunto aggiungendo alle miscele elettrolitiche fin qui proposte, sia liquide che gelificate, un adatto liquido ionico. Abbiamo precedentemente dimostrato come i liquidi ionici siano in grado di aumentare il grado di sicurezza di una batteria ad elevato contenuto di energia, diminuendo i rischi di innesco di processi termici. Un ulteriore sviluppo del presente progetto riguarderà la possibilità di progettare nuovi liquidi ionici a base di anioni  $\text{BOB}^-$  e  $\text{DFOB}^-$  che hanno dimostrato possedere ottime caratteristiche quali additivi per la formazione di film passivanti e per la protezione della superficie del catodo che lavora ad elevato potenziale.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. N.S. Choi, J.G. Han, S.Y. Ha, I. Park, C.K. Back, "Recent advances in the electrolytes for interfacial stability of high-voltage cathodes in lithium-ion batteries" *RSC Adv.*, 5 (2015) 2732-2748
2. C. Fasciani, S. Panero, J. Hassoun, B. Scrosati, "Novel configuration of poly(vinylidene difluoride)-based gel polymer electrolyte for application in lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 294 (2015), 180-186.
3. R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, "A review of advanced and practical lithium battery materials" *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 9938-9954
4. M. Xu, L. Zhou, Y. Dong, Y. Chen, A. Garsuch, B. L. Lucht, "Improving the Performance of Graphite/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cells at High-Voltage and Elevated Temperature with Added Lithium Bis(oxalato) Borate (LiBOB)" *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013), A2005-A2013.
5. Y. Dong, J. Demeaux, Y. Zhang, M. Xu, L. Zhou, A. D. MacIntosh, B. L. Lucht, "Improving the Performance at Elevated Temperature of High Voltage Graphite/ LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cells with Added Lithium Catechol Dimethyl Borate" *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017), A128-A136.
6. J. Hassoun, P. Reale, B. Scrosati, "Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries" *J. Mater. Chem.*, 17 (2007), 3668-3677.
7. Z. Liu, J. Chai, G. Xu, Q. Wang, G. Cui, "Functional lithium borate salts and their potential application in high performance lithium batteries" *Coord. Chem. Rev.*, 292(2015), 56-73.
8. J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries" *J. Power Sources*, 147 (2005), 269-281.