



Ricerca di Sistema elettrico

Elettroliti innovativi solidi/quasi-solidi per batterie post litio-ione

C. Gerbaldi, F. Bella, F. Colò, G. Piana, G. Meligrana



POLITECNICO
DI TORINO

ELETTROLITI INNOVATIVI SOLIDI/QUASI-SOLIDI PER BATTERIE POST LITIO-IONE

C. Gerbaldi, F. Bella, F. Colò, G. Piana, G. Meligrana (Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino)

Settembre 2018

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 "Materiali elettrochimici ed elettroliti per batterie sodio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Claudio Gerbaldi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MATERIALI E PREPARAZIONE DEGLI ELETTROLITI.....	6
2.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE ED ELETTROCHIMICA	7
2.3 CARATTERIZZAZIONE E COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO DEGLI ELETTROLITI A BASE DI RTILS.....	9
2.4 CARATTERIZZAZIONE DELL'ELETTROLITA POLIMERICO RETICOLATO BASATO SU RTIL E COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO IN SEMICELLE CON LIR-NMC	15
2.5 CARATTERIZZAZIONE DI ELETTROLITI POLIMERICI PER BATTERIE AL SODIO.....	17
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	24

Sommario

In questa relazione viene presentato un nuovo elettrolita a base di liquidi ionici a temperatura ambiente (RTIL) da impiegare in sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia a base di ioni di metalli alcalini, elettrolita compatibile con catodi ad alto potenziale (come l'ossido di cobalto-nichel-manganese arricchito in litio, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ - LiR-NMC o il sodio vanadio fosfato $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$). Le caratteristiche fisiche ed elettrochimiche dei materiali sviluppati sono accuratamente dettagliate nei paragrafi che seguono, anche per mezzo di analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) post-ciclazione (>1200 cicli a corrente costante) condotta in celle su scala di laboratorio. Inoltre, è stato sviluppato nel corso del lavoro di ricerca un elettrolita polimerico innovativo, che ingloba la migliore miscela a base di RTIL selezionata nella fase preliminare del lavoro sperimentale; vengono proposti studi di caratterizzazione chimico-fisica, trasporto ionico e comportamento elettrochimico, attraverso EIS, voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica (a corrente costante) di tale sistema polimerico. L'elettrolita polimerico oggetto dello studio è stato ottenuto in maniera semplice, tramite la tecnica di polimerizzazione radicalica fotoindotta da luce UV (anche nota come reticolazione UV), metodologia rapida e facilmente scalabile, che costituisce altresì un approccio a basso costo e senza necessità di solvente rispetto ai tradizionali processi di formazione di film e membrane.

Nella parte finale del periodo di lavoro, e sulla base dei risultati ottenuti dalla miglior formulazione in cella al litio, è stata poi ottimizzata una formulazione contenente sale di sodio, che è stata a sua volta opportunamente caratterizzata. I risultati dei test elettrochimici in termini di conducibilità ionica e analisi di stabilità anodica in celle al sodio su scala da laboratorio possono essere riassunti come segue: elevata conducibilità a temperatura ambiente, stabilità all'ossidazione anodica complessivamente buona, notevole stabilità a lungo termine trattandosi di celle polimeriche a stato quasi solido.

Il metodo proposto per la preparazione degli elettroliti, unitamente alla selezione di opportuni componenti di cella, può essere una soluzione vincente e concreta quando vengono impiegati elettrodi ad alto voltaggio, elettroliti a stato solido e requisiti di prestazione ad alto numero di cicli; ciò dovrebbe ragionevolmente permettere alle batterie litio/sodio-polimero di diventare una realtà industriale nei prossimi anni.

1 Introduzione

Durante gli scorsi 25 anni, e a seguito dell'introduzione sul mercato della cella 18650 da parte di Sony nel 1991, le batterie a ioni litio (LIBs) si sono evolute rapidamente (per esempio, il contenuto in termini di densità energetica è stato più che duplicato) e adattate in molte grandezze e geometrie; ciò ha permesso ai dispositivi elettronici portatili di aumentare le loro prestazioni in maniera a tratti sorprendente. Il prossimo passo per lo sviluppo di questa tecnologia è la sua penetrazione su larga scala nel mercato dei veicoli ibridi ed elettrici (HEVs e EVs) [1-3]. Stesso dicasi per le batterie agli ioni sodio (Na-ione, NIB) che si prevede avranno larghissimo impiego nel mercato dell'accumulo da fonti rinnovabili su larga scala (e.g., eolico, solare, termico, etc.). È vitale capire che i progressi futuri riguardanti le prestazioni delle LIBs/NIBs saranno possibili solo attraverso l'uso selettivo e specifico di nuovi materiali, come gli elettrodi innovativi e gli elettroliti stabili [4], nonché attraverso l'ottimizzazione accurata delle loro caratteristiche per superare gli attuali problemi in termini di prestazioni e sicurezza. Negli ultimi anni, i miglioramenti in termini di chimica delle celle hanno incluso lo sviluppo di materiali nanostrutturati per elettrodi positivi con alto potenziale di lavoro [5,6], materiali sottoforma di nanoparticelle per elettrodi negativi con alta capacità specifica (e che possano operare ad alte correnti) [7], nuovi elettroliti e relativi additivi [8,9], trattamenti superficiali, speciali tecnologie per la sigillatura delle celle [10].

Lo sviluppo di materiali catodici nanostrutturati innovativi, a basso costo e rispettosi dell'ambiente, e che possano essere usati per operare in maniera stabile e sicura in ampi intervalli di temperatura e ad alti potenziali di lavoro, rappresenta un altro requisito fondamentale per superare l'obiettivo strategico fissato dalla Commissione Europea nell'Azione Chiave del SET plan (cioè, 350 Wh kg^{-1} a livello di cella entro il 2020). LiCoO_2 , il materiale catodico di riferimento negli ultimi 25 anni [11], ha un costo relativamente alto e scarsa abbondanza dei suoi precursori, in particolare quelli a base cobalto; inoltre, la sua tossicità e i suoi problemi di sicurezza ne pregiudicano un impiego in dispositivi per il trasporto veicolare e per l'immagazzinamento stazionario dell'elettricità. Pertanto, materiali per elettrodi positivi nanostrutturati, con maggiore capacità, basso costo, lunga durata e buone caratteristiche di sicurezza sono ancora molto ricercati e studiati a livello scientifico. Recentemente, gli ossidi a strati impilati (layered, con litio intercalato nei siti dei metalli di transizione) hanno attirato molta attenzione [12-14], e tra questi spicca il sistema basato su $\text{Li}[\text{NiMnCo}]\text{O}_2$ (NMC arricchito in litio) grazie al suo elevato potenziale operativo superiore a 4.8 V vs. Li, e ai valori molto alti di capacità in scarica (circa 240 mAh g^{-1}) [15]. Per quanto riguarda le celle al sodio, invece, l'attenzione è tutta puntata allo sviluppo di nuovi fosfati di sodio e vanadio del tipo $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$.

Sebbene il suo ruolo sia spesso considerato banale, l'elettrolita, ovvero - comunemente - una soluzione composta da sali di litio e solventi, è un componente chiave per realizzare batterie che garantiscano lunga durata operativa. Infatti, lo sviluppo di sistemi elettrolitici sostenibili è presumibilmente la principale soglia da superare per evitare il verificarsi di fenomeni di invecchiamento e per raggiungere i requisiti necessari in termini di sicurezza (cioè non-infiammabilità, stabilità in cicli a lungo termine, buona operatività in condizioni di stress termico o elettrochimico, etc.) per un dispositivo di stoccaggio di energia sfruttabile con successo nel mercato dell'elettrico, dell'ibrido e dell'accumulo da fonti rinnovabili [16]. Da quando i lavori pionieristici di Fenton et al. [17] e Armand et al. [18] hanno descritto in dettaglio la conduzione ionica negli elettroliti polimerici a base polietilene ossido, l'attività di ricerca nel campo degli elettroliti non liquidi ha esplorato uno svariato numero di sistemi [19], segnando il passaggio dallo stato tutto liquido a quello tutto solido o, almeno, realizzando un buon compromesso in forma di materiali di tipo gel [20]. L'obiettivo finale, comunque, è la completa sostituzione di elettroliti liquidi organici a base di carbonati con sistemi non infiammabili, caratterizzati da mobilità degli ioni alcalini sufficientemente alta, bassa reattività verso gli altri componenti di cella [21,22], e ampia finestra di stabilità elettrochimica [9]. A questo proposito, l'incorporazione di liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs) nei sistemi polimerici rappresenta un approccio molto promettente per superare l'inconveniente di bassa conduttività ionica tipicamente osservata per gli elettroliti polimerici a basse temperature [23]. Per esempio, è stato recentemente dimostrato che l'incorporazione di RTILs migliora la conducibilità ionica di elettroliti a base di poli(etilene ossido) (PEO) fino a $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 25 °C senza alcuna riduzione della stabilità elettrochimica [23,24], garantendo alle batterie litio-polimero prestazioni molto buone.

Considerando questo scenario generale, emerge come molto lavoro venga condotto a livello internazionale sugli elettroliti polimerici, che possono venir distinti nelle sottocategorie solidi, gel e compositi [25-27]. Nella maggior parte dei casi, questi componenti di cella sono preparati attraverso polimerizzazione radicalica termica e/o UV-indotta, e accuratamente caratterizzati per quanto riguarda le loro proprietà fisiche, chimiche ed elettrochimiche. Questo tipo di preparazione è semplice, eco-sostenibile e perfino adattabile ai metodi di fabbricazione industriali delle batterie, migliorando altresì il contatto interfacciale per mezzo della polimerizzazione diretta in situ [24-26]. La ricerca di RTILs idrofobici e performanti da impiegare come plastificanti in elettroliti polimerici ha portato allo sviluppo di sistemi adatti ad operare in batterie a ioni di metalli alcalini anche a basse temperature [28]. Per esempio, i cationi ciclici aromatici (imidazolo) o non aromatici (pirrolidinio) e gli anioni perfluorosulfonil imide idrofobici sono stati accuratamente considerati nel realizzare RTILs aventi varie strutture, così come loro miscele [29]. In questo lavoro di ricerca, i RTILs sono stati sintetizzati tramite una reazione che sfrutta l'acqua come unico solvente di processo al posto dei tradizionali composti organici tossici e volatili, quindi sostenibile ed eco-compatibile [30]. Membrane polimeriche contenenti i vari RTIL selezionati si sono rivelate interessanti perché in grado di agire simultaneamente da elettroliti e separatori, dimostrando inoltre una buona stabilità per più di 1200 cicli quando impiegate in semicelle a base di NMC arricchito in litio. Come risultato, questo studio evidenzia - in termini di proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche - le prospettive promettenti di questi sistemi solidi e performanti per la realizzazione di batterie ricaricabili al litio sicure. Nella parte finale del periodo di lavoro, e sulla base dei risultati ottenuti dalla miglior formulazione in cella al litio, è stata poi ottimizzata una formulazione contenente sale di sodio, che è stata a sua volta opportunamente caratterizzata. I risultati dei test elettrochimici in termini di ciclazione galvanostatica in celle al sodio su scala da laboratorio possono essere riassunti come segue: capacità specifica stabile a vari regimi di corrente imposta a temperatura ambiente, efficienza coulombica complessivamente buona, notevole stabilità a lungo termine trattandosi di una cella polimerica a stato quasi solido.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali e preparazione degli elettroliti

I materiali usati nel presente lavoro, come l'*N*-propil-*N*-metilpirrolidinio bis(trifluorometansolfonil) imide (PYR₁₃TFSI), l'etilene carbonato (EC), il dimetil carbonato (DMC), il fluoroetilene carbonato (FEC), il vinil carbonato (VC) e il litio bis(trifluorometansolfonil) imide (LiTFSI) sono stati forniti dalla Solvionic (*battery grade*). Le miscele di elettroliti a base di RTILs sono state preparate a temperatura ambiente mescolando in proporzioni opportune tutti i composti selezionati sotto l'atmosfera controllata di una glove-box alimentata ad Ar (Jacomex GP, [O₂] and [H₂O] < 1 ppm), come mostrato nella **Tabella 1**.

Tabella 1. Elenco e composizioni delle diverse miscele di elettroliti in studio, preparate adottando diverse proporzioni di RTILs, solventi a base carbonato, sale di litio e additivi in glove-box ad atmosfera controllata di Ar.

Nome campione	Composizione elettrolita
RT-1	0.3M LiTFSI in PYR ₁₃ TFSI
RT-2	0.3M LiTFSI in [EC/DMC + PYR ₁₃ TFSI] (50:50)
RT-VC-3	0.3M LiTFSI in [EC/DMC + PYR ₁₃ TFSI+VC] (45:45:10)
RT-FEC-4	0.3M LiTFSI in [EC/DMC + PYR ₁₃ TFSI+FEC] (45:45:10)

I carbonati organici EC e DMC sono stati mescolati con un rapporto in peso 1:1, a cui è stato aggiunto - sotto agitazione - il sale LiTFSI in quantità opportuna per indurre una completa solubilizzazione. Questi componenti sono risultati solubili e facilmente miscibili, quindi non si è osservata separazione di fase o torbidità.

La preparazione degli elettroliti polimerici è stata condotta a partire dalla formulazione di un miscuglio pre-polimerico, contenente un agente reticolante a base di dimetacrilato (bisfenolo A etossilato (15 EO/fenolo) dimetacrilato, BDM, $M_n = 1700 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich), un poli(liquido ionico) [poli(dialildimetilammonio bis(fluorosulfonyl)immide), $(C_{10}H_{16}F_2N_2O_4S_2)_n$, PDDA-FSI, $M_n = 100.000 \text{ g mol}^{-1}$], una fonte di litio (LiTFSI) e un iniziatore di radicali liberi sensibili alla luce ultravioletta (UV) (2-idrossi-2-metil-1-fenil-propan-1-one, D1173, Ciba Speciality Chemicals). Salvo diversa indicazione, tutti i componenti sono stati acquistati *battery-grade* e utilizzati senza ulteriori trattamenti. L'elettrolita polimerico reticolato è stato preparato miscelando accuratamente la miscela pre-polimerica con il miscuglio elettrolitico costituito da RTILs (aventi le migliori prestazioni) nelle proporzioni appropriate di 20:20:10:50 in BDM, PDDA-FSI, LiTFSI e RT-FEC-4, oltre al 2% in peso di D1173. Nel dettaglio, inizialmente è stato aggiunto PDDA-FSI al RT-FEC-4 a 60 °C, sotto vigorosa agitazione per consentire il corretto scioglimento; dopodiché, la temperatura è stata ridotta fino a temperatura ambiente e i componenti rimanenti sono stati aggiunti gradualmente. La miscela reattiva liquida viscosa risultante è stata depositata sotto forma di un film, è stata poi posta in un tubo di quarzo e irradiata con raggi UV per 3 minuti al fine di ottenere una membrana elettrolitica polimerica flessibile, autoportante e completamente trasparente, di spessore circa $90 \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ (vedi **Figura 8A**) [24,26]. La procedura di preparazione del campione è stata eseguita sotto atmosfera controllata (*dryroom*) con un'umidità relativa inferiore al 2% (20 °C, 10 m², Soimar, Italia).

Il $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ (LiR-NMC) è stato sintetizzato mediante un metodo di co-precipitazione e successiva reazione allo stato solido impiegando i corrispondenti acetati metallici $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) e $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), nonché $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar) come precursore, secondo una strategia di sintesi precedentemente pubblicata [31]. In breve, un eccesso di $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.18 moli) è stato solubilizzato in acqua deionizzata. Successivamente, una soluzione acquosa contenente 0.042 mol di $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.012 mol di $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0.006 mol di $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ è stata aggiunta goccia a goccia sotto atmosfera di argon. Il rapporto molare complessivo Mn:Ni:Co è pertanto risultato essere 56:16:8. La soluzione è stata successivamente filtrata ed il precipitato è stato risciacquato a fondo con acqua deionizzata per rimuovere il LiOH in eccesso. Dopo essiccamento del precipitato, sono stati aggiunti 1.23 eq di LiOH e la miscela solida è stata dispersa mediante macinazione a palle. La pre-calcinazione è stata condotta a 480 °C per 5 ore in muffola, seguita dalla calcinazione dei pellet pressati (ciascuno di peso circa uguale a 0.5 g) a 900 °C per 24 h. Successivamente, i pellet sono stati trattati in azoto liquido, prima di macinarli e setacciarli, scegliendo in questa fase particelle secondarie con una dimensione inferiore ai 45 μm . I catodi sono stati preparati con composizione complessiva all'88% in peso di LiR-NMC, 7% in peso di additivo conduttivo a base di carbonio (C-ENERGY™ Super C45, Imerys) e 5% in peso di carbossimetilcellulosa di sodio (CMC; Dow Wolff Cellulosics, Walocel CRT 2000). Quest'ultima è stata inizialmente posta in acqua deionizzata, prima dell'aggiunta del carbonio conduttivo e del materiale attivo. La miscelazione della sospensione risultante è stata eseguita mediante macinazione per 3 h utilizzando un mulino a sfere planetario (Pulverisette 4, Fritsch). Si è così ottenuta una pasta, successivamente stesa su un foglio di alluminio utilizzando una lama ad altezza regolabile utile a ricavare un film elettrodico con spessore di 60 μm . Il supporto col catodo, dopo essere stato essiccato, è stato tagliato in dischi con un diametro di 18 mm e, successivamente, questi sono stati essiccati a 170 °C per 12 h sottovuoto. La quantità di materia attiva risultante sull'elettrodo era di circa 4 mg cm^{-2} .

2.2 Tecniche di caratterizzazione morfologica e strutturale ed elettrochimica

La morfologia superficiale è stata studiata utilizzando un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM, ZEISS Supra 40) dotato di uno spettrometro a dispersione di raggi X (EDX). I campioni sono stati metallizzati (con uno strato Cr di 10 nm) mediante un processo di sputtering prima della misura

FESEM, con lo scopo di minimizzare l'effetto dannoso dell'irradiazione del fascio di elettroni ed evitare effetti di carica. I pattern di diffrazione a raggi X (XRD) sono stati raccolti mediante uno strumento Siemens D5000 (Cu-K α : $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA; $2\theta = 30\text{-}50^\circ$, step = 0.02° , passo = 0.02 s). Il software Jade (v 2.1) accoppiato con i database JCPDS e ICDD (versione 2001) è stato utilizzato per analizzare i dati XRD. Per l'analisi XRD ex situ, gli elettrodi ciclati sono stati risciacquati con DMC, al fine di rimuovere eventuali residui di elettrolita (in particolare composti del litio) ed essiccati sottovuoto prima di eseguire gli esperimenti. La frazione insolubile dell'elettrolita polimerico reticolato è stata studiata come una procedura riportata in letteratura [25]. La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata valutata mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) durante il ciclo di riscaldamento del campione tra -70 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizzando uno strumento DSC 204 F1 Phoenix[®] (Netzsch). Per il test, ogni campione è stato tenuto in un portacampione di alluminio, sigillato all'interno della glove-box e successivamente testato sotto flusso continuo di N_2 ad una velocità di riscaldamento di $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

La conducibilità ionica degli elettroliti basati su RTILs è stata determinata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Per l'analisi della conducibilità sono state utilizzate celle di laboratorio (ECC-Std, EL-Cell, Germany) con area di 2.54 cm^2 , comprendenti due elettrodi bloccanti in acciaio inossidabile (SS-316) e separatori in lana di vetro (Whatman GF/A) impregnati con la soluzione elettrolitica. Un potenziostato/galvanostato PARSTAT-2273 F.R.A. (Princeton Applied Research, USA) è stato utilizzato per le misure effettuate tra 1 Hz e 100 kHz al potenziale di circuito aperto (OCV). Per un controllo preciso della temperatura, le celle sono state collocate in una camera climatica (BINDER MK-53, $\Delta T \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Il campo di temperatura studiato è compreso tra -40 e $100 \text{ }^\circ\text{C}$, con un intervallo di temperatura di $10 \text{ }^\circ\text{C}$ tra una misura e l'altra. Le misure di conducibilità sono state eseguite alloggiando i campioni di elettrolita liquido in celle di vetro sigillate al fine di evitare l'evaporazione dei componenti organici. Nel caso degli elettroliti polimerici reticolati, le prove sono state effettuate tra 0 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizzando la stessa configurazione di cella, in cui il separatore di lana di vetro impregnato di elettrolita liquido è stato sostituito dall'elettrolita polimerico. La conducibilità ionica è stata calcolata tramite la seguente equazione:

$$\sigma = L A^{-1} Rb^{-1} \quad \text{Eq. 1}$$

dove σ è la conducibilità ionica (S cm^{-1}), Rb la resistenza di bulk, L e A sono rispettivamente lo spessore e l'area del campione studiato.

La finestra di stabilità elettrochimica (ESW) è stata valutata a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante voltammetria a scansione lineare (LSV), utilizzando una cella di prova a tre elettrodi (ECC-Ref, EL-Cell, Germania) e un potenziostato CHI600E. Celle fresche sono state utilizzate per tutti i test di voltammetria, effettuati sia per i campioni di elettrolita liquido che di polimero, per determinare separatamente i limiti di stabilità catodica e anodica. Le misurazioni sono state effettuate portando il potenziale di cella dall'OCV verso valori più negativi (limite catodico, fino a -0.5 V vs. Li) o positivi (limite anodico, fino a 6.0 V vs. Li). Le seguenti configurazioni di cella sono state impiegate per le scansioni (i) catodiche o (ii) anodiche, rispettivamente: (i) Foglio di Cu e Li metallico o (ii) Foglio di Al e Li metallico come elettrodo di lavoro e contro elettrodo, rispettivamente, e lana di vetro imbevuta nell'elettrolita a base RTILs o nell'elettrolita polimerico come separatore. La velocità di scansione applicata è stata di 0.1 mV s^{-1} in entrambi i casi. Il fenomeno di current onset di ogni cella è stato associato alla decomposizione (riduttiva o ossidativa) dell'elettrolita.

Gli studi di voltammetria ciclica (CV) sono stati eseguiti tra 2.5 V e 4.8 V vs. Li ad una velocità di scansione di 0.1 mV s^{-1} e a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ per i catodi basati su LiR-NMC, utilizzando il litio metallico come anodo e un separatore di lana di vetro imbevuto con elettroliti liquidi selezionati. Per tutti gli esperimenti qui riportati, gli elettrodi, il separatore di lana di vetro, l'elettrolita polimerico e la lamina metallica di litio (spessore di $50 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$) sono stati tagliati in dischi aventi area pari a 2.54 cm^2 . Il comportamento elettrochimico e le caratteristiche delle celle sono stati studiati a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ attraverso cicli di carica/scarica a corrente costante e a vari regimi di corrente, utilizzando uno strumento Arbin BT-2000, ciclatore galvanostatico multicanale. Le prestazioni sono state valutate in termini di capacità specifica, efficienza di carica/scarica e mantenimento della capacità per numerosi cicli di carica/scarica. I potenziali di cut-off sono stati fissati a 4.8 V vs. Li (fase di carica, cioè deinserzione del litio) e 2.5 V vs. Li (fase di scarica, cioè inserzione del litio). Prima di ogni test, le celle sono state mantenute a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la notte per raggiungere l'equilibrio termico e un contatto

intimo tra gli elettrodi e l'elettrolita. Salvo diversa indicazione, tutte le procedure di assemblaggio delle celle sopra descritte sono state eseguite in dry room ad atmosfera controllata.

2.3 Caratterizzazione e comportamento elettrochimico degli elettroliti a base di RTILs

Varie composizioni di elettroliti basati su RTILs sono state studiate in termini di conducibilità ionica nell'intervallo di temperatura da -40 a 100 °C. La composizione di queste miscele di elettroliti, inclusi gli additivi selezionati (indicate come RT-1, RT-2, RT-VC-3 e RT-FEC-4), è elencata nella **Tabella 1**. I grafici di Arrhenius risultanti sono mostrati in **Figura 1**. Tra le varie miscele di elettroliti, RT-2, composto da PYR13TFSI e EC/DMC nel rapporto 50:50, mostra la più alta conducibilità ionica nell'intero intervallo di temperatura. Sorprendentemente, questo elettrolita ha raggiunto una conducibilità ionica superiore a 1 mS cm^{-1} a -30 °C, indicando una mobilità degli ioni alta anche molto al di sotto delle condizioni tipiche di esercizio di una batteria. La conducibilità di RT-1 è influenzata dalla sua elevata viscosità e cristallinità a basse temperature, che è evidente considerando il repentino calo della conducibilità ionica sotto i 10 °C, associato alla cristallizzazione di PYR13TFSI (tipicamente osservata sotto i 12 °C) [32]. Infatti, l'aggiunta della miscela EC:DMC al RTIL evita questo effetto e garantisce una migliore ritenzione del suo comportamento simile a un liquido, anche a temperature molto basse di -40 °C.

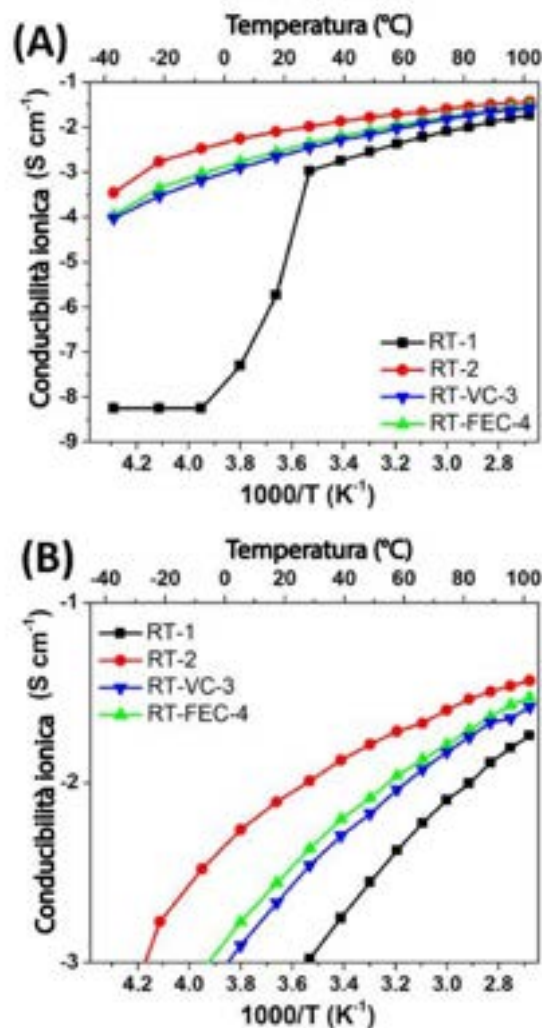


Figura 1. Dipendenza dalla temperatura della conducibilità ionica degli elettroliti basati su RTIL (nero RT-1, rosso RT-2, blu RT-VC-3, simboli verdi RT-FEC-4, rispettivamente) in fase di studio. Il pannello B ingrandisce il regime di conducibilità sopra i $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Complessivamente, RT-2, RT-VC-3 e RT-FEC-4 hanno mostrato conducibilità ionica dell'ordine di 0.1 mS cm^{-1} a $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ e superiore a 1 mS cm^{-1} al di sopra dei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, il che indica come questi elettroliti garantiscano una mobilità ionica sufficiente per l'applicazione pratica in un ampio intervallo di temperature, mentre l'aggiunta di additivi ha solo un lieve effetto negativo sui valori di conducibilità. La presenza di EC:DMC nella formulazione elettrolitica migliora le prestazioni complessive degli elettroliti sia a basse che ad alte temperature, mantenendo bassa la viscosità dell'elettrolita e ostacolando la solidificazione del PYR13TFSI. In tutti i campioni, la conducibilità ionica aumenta con la temperatura, avvicinandosi a valori di circa 6 e 40 mS cm^{-1} per RT-1 (più basso) e RT-2 (più alto) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Il PYR13TFSI ha dimostrato di essere termicamente stabile, senza subire reazioni esotermiche fino a temperature superiori a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Secondo una recente pubblicazione di Kalhoff et al. [9], le miscele di RTIL e alchil-carbonati offrono una sicurezza elevata, sia in termini di stabilità termica che di non infiammabilità. Tuttavia, si considera generalmente che gli elettroliti misti organici-RTIL funzionino bene sotto i $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in condizioni operative di celle reali, quindi ben al di sotto del limite della temperatura superiore che è stato adottato nel presente lavoro sperimentale per dimostrare la stabilità delle nuove miscele di elettroliti in esame. Gli spettri di impedenza, registrati su celle simmetriche, mostrano un semicerchio a frequenze medio-alte per temperature inferiori a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, suggerendo una separazione di fase probabilmente dovuta al congelamento del liquido ionico. A $T \geq 0 \text{ }^\circ\text{C}$, i profili di impedenza sono fondamentalmente linee rette, il che spiega la natura altamente omogenea delle miscele di elettroliti.

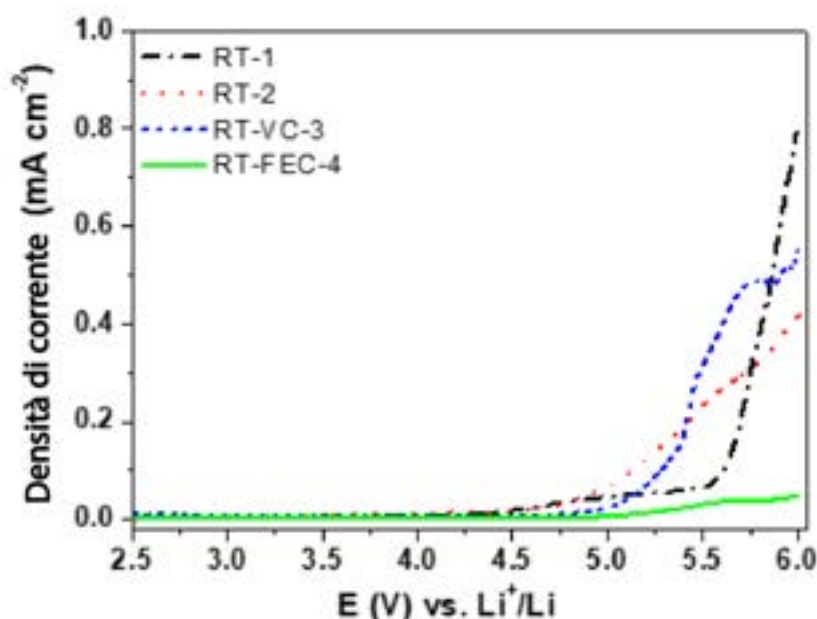


Figura 2. Profili ottenuti tramite voltammetria a scansione lineare, eseguita a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, per gli elettroliti basati su RTILs oggetto di studio; velocità di scansione: 0.1 mV s^{-1} .

Oltre all'alta conducibilità ionica, le miscele di elettroliti basate su RTILs sono state valutate in termini di stabilità elettrochimica in ossidazione usando la tecnica LSV (Figura 2). Tutti i campioni dimostrano un'elevata stabilità (largamente superiore a 4.5 V vs. Li), che è una proprietà molto interessante in vista della loro applicazione in batterie concepite per operare ad elevato potenziale. Sorprendentemente, gli elettroliti con additivi come VC (RT-VC-3) e FEC (RT-FEC-4) hanno mostrato una stabilità anodica notevolmente migliorata. Questo è in accordo con i precedenti studi di Tornheim et al. [33], che riportavano un notevole miglioramento delle prestazioni per elettroliti basati su VC, o studi di Bolloli et al. [34] e Xia et al. [35] che riportavano una maggiore stabilità anodica per il FEC rispetto all'EC, ascrivibile alla diminuzione dei livelli di HOMO/LUMO come risultato dell'incorporazione del fluoruro. Le curve mostrano un plateau molto piatto, con corrente residua molto bassa prima del potenziale di degradazione, che

conferma come tutte le miscele di elettroliti e il metodo di preparazione adottato siano altamente puri e privi di umidità (assenza di picchi intorno a 4.0 V vs. Li), in quanto il sistema è, in generale, sensibile all'ossigeno, all'acqua e ad altre impurezze [24,25,36].

Successivamente, sono stati effettuati studi di voltammetria ciclica (CV) su catodi di LiR-NMC in celle a tre elettrodi aventi litio metallico sia come controelettrodo che come elettrodo di riferimento, usando varie miscele basate su RTILs come elettroliti. I risultati sono mostrati in **Figura 3** e suggeriscono che RT-FEC-4 è la composizione più promettente, come risulta dalla valutazione dell'area di picco (vale a dire la quantità di carica) relativa ai processi redox nella regione del potenziale studiato negli esperimenti di CV. Generalmente, durante la prima scansione verso potenziali anodici, due picchi dominanti appaiono a circa 4.2 V e sopra i 4.6 V, insieme a una spalla a circa 3.6 V vs. Li, che appare nei cicli successivi. I picchi a circa 3.6 e 4.0 V sono stati ascritti all'ossidazione di Ni^{2+} e Co^{3+} a Ni^{4+} e Co^{4+} , rispettivamente. Il terzo processo di ossidazione corrispondente al segnale superiore a 4.6 V è stato assegnato al processo di attivazione iniziale correlato alla presenza di Li_2MnO_3 , come generalmente osservato per il materiale $Li[Li_{0.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}]O_2$ in fase di studio (vedi anche analisi XRD nella **Figura 6**) [31].

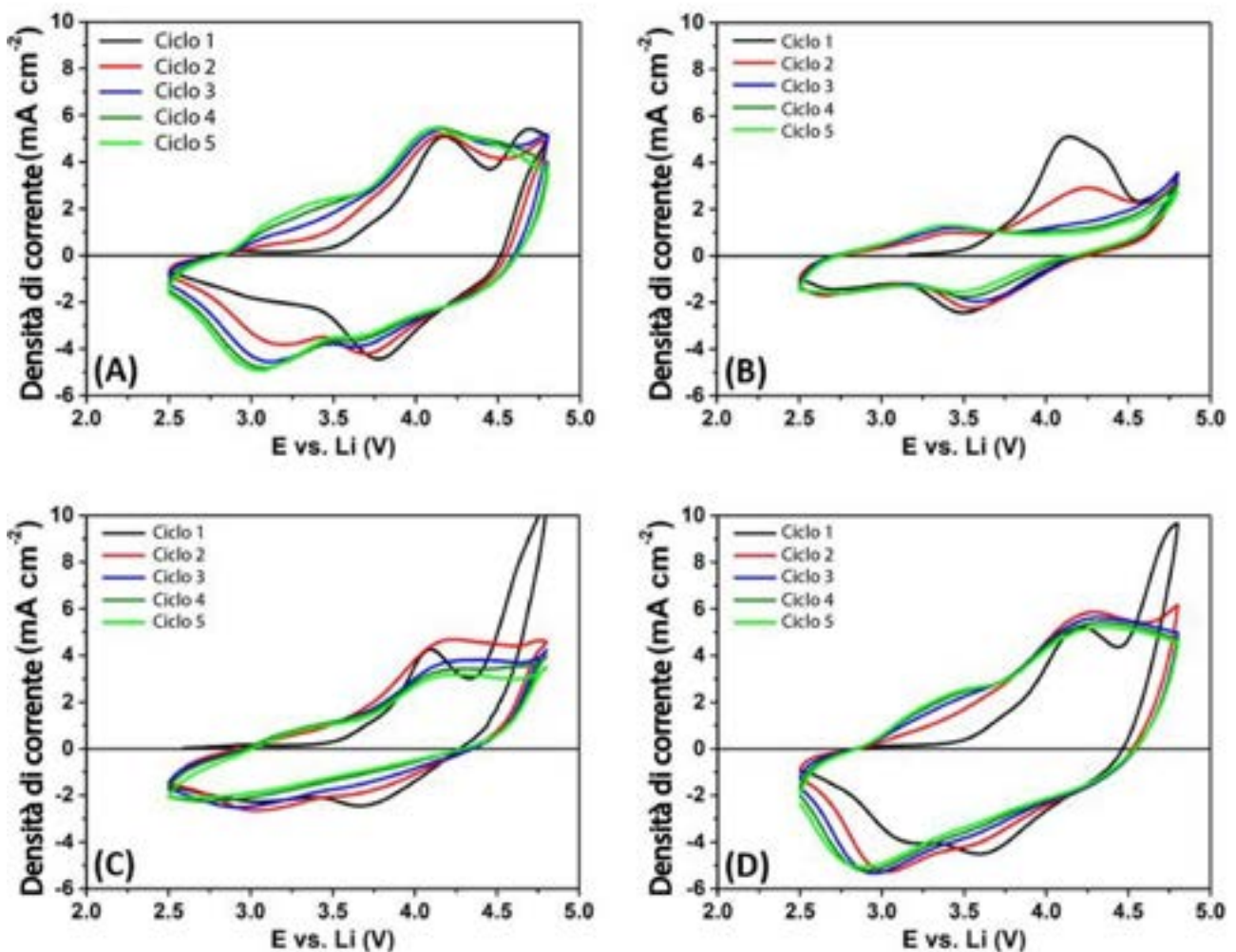


Figura 3. Profili di voltammetria ciclica selezionati per celle a tre elettrodi assemblate con catodo LiR-NMC e le diverse miscele di elettroliti a base di RTILs: A) RT-1, B) RT-2, C) RT-VC-3 e 4) RT-FEC-4. Le celle sono state ciclizzate a 45 °C nell'intervallo di potenziale tra 2.5 e 4.8 V vs. Li, a 0.1 mV s⁻¹.

Effettivamente, questo processo è chiaramente evidente per RT-1 e ancora più importante per le celle assemblate con gli elettroliti RT-VC-3 e RT-FEC-4. Durante la successiva scansione verso potenziali catodici, i picchi che appaiono a circa 3.7 V e 3.0 V vengono assegnati ai processi di riduzione di Co^{4+} e Ni^{4+} . La spalla a

circa 4.4 V è probabilmente correlata al coinvolgimento del manganese nel processo redox [37,38]. Infatti, questa spalla è presente solo nelle celle contenenti RT-1 e RT-FEC-4, confermando l'importanza del processo di attivazione iniziale per far sì che le successive reazioni redox siano maggiormente efficienti [38]. Nel caso di RT-2, si può concludere che la decomposizione dell'elettrolita all'anodo, in linea con i precedenti risultati sulla stabilità elettrochimica (vedi **Figura 2**), si sovrappone e addirittura ostacola qualsiasi processo di attivazione elettrochimica; infatti, anche se un picco molto debole è presente attorno ai 4.6 V, si può presumere che il processo di attivazione non sia abbastanza prominente per garantire prestazioni soddisfacenti.

La **Figura 4** riassume il comportamento in termini di ciclazione galvanostatica delle celle a base di litio metallico, assemblate con il catodo composito LiR-NMC e con le diverse miscele di elettroliti basate su RTILs; le misure si riferiscono a processi di carica e scarica a diverse velocità (da C/40 per i cicli di attivazione iniziale, fino a 1C) entro i valori di potenziale di *cut-off* di 2.5 e 4.8 V vs. Li (45 °C).

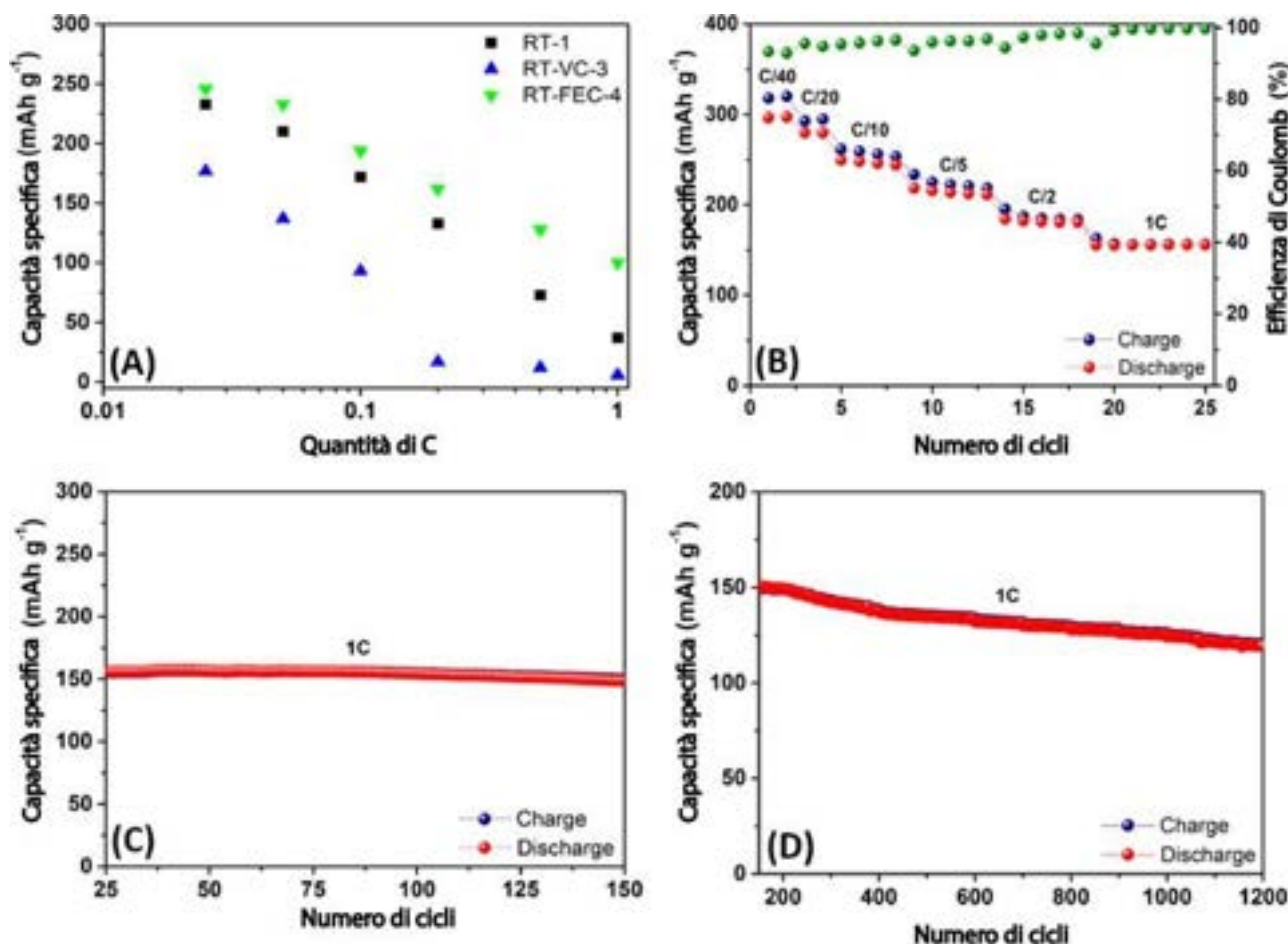


Figura 4. Risultati dei test di ciclazione galvanostatica delle celle al litio metallico assemblate con catodo LiR-NMC e diverse miscele di elettroliti basati su RTILs (RT-1, RT-VC-3 e RT-FEC-4) a 45 °C: A) con capacità specifica tracciata rispetto alla C-rate applicata; B) capacità specifica contro numero di cicli per la cella LiR-NMC/RT-FEC-4/Li a diversi regimi di corrente (da C/40 a 1C), e C)/D) la corrispondente ciclazione a lungo termine (> 1200 cicli) a 1C.

La cella basata su RT-2 ha fornito prestazioni insufficienti anche a bassi valori di corrente imposta, come previsto dai dati di CV precedentemente discussi. Pertanto, i risultati corrispondenti non sono inclusi nella trattazione. In particolare, il grafico A) confronta il mantenimento della capacità delle diverse celle e la migliore risposta elettrochimica dei campioni RT-1 e RT-FEC-4 è chiaramente evidente rispetto al campione RT-VC-3. Ai fini del presente lavoro sperimentale, e anche sulla base dei risultati generali discussi in precedenza, si è deciso di concentrarsi sulla miscela di elettrolita RT-FEC-4 per effettuare ulteriori studi.

Come mostrato nel grafico B) di **Figura 4**, le capacità specifiche erogate superano 300 mAh g^{-1} nei primi cicli di attivazione a C/40, per poi scendere a 290, 255, 220, 175 e 153 mAh g^{-1} a C/20, C/10, C/5, C/2 e 1C, rispettivamente [31]. I valori di capacità specifica sono ben mantenuti nei successivi cicli a 1C effettuati nel test di ciclazione prolungata a cui è stato sottoposto il materiale: solo una lieve perdita di capacità di 4 mAh g^{-1} (cioè 3% rispetto al valore iniziale di 1C) è stata osservata dopo 150 cicli. Ciò è particolarmente notevole se paragonato ai materiali che in letteratura hanno mostrato di avere ottime stabilità quando sottoposti a ciclazioni ad elevato *C-rate* [39]. Dopo il 150° ciclo, la diminuzione della capacità inizia a essere leggermente più significativa, ma con l'uso della nuova formulazione di elettrolita a base di RTILs con additivo FEC, si sono ottenuti più di 1200 cicli reversibili, che - per quanto a nostra conoscenza - rappresenta uno dei migliori risultati finora riportati in letteratura, a dimostrazione che questo materiale (e la sua corretta combinazione con la formulazione elettrolitica basata su RTILs) è un buon candidato per l'utilizzo in celle con elettrodi che operano in condizioni di corrente piuttosto flessibili, anche se la capacità di mantenere le prestazioni a lungo termine deve ancora essere migliorata.

Un'indagine morfologica FESEM comparativa degli elettrodi basati su LiR-NMC e dei catodi basati su LiR-NMC a seguito di ciclazione galvanostatica è mostrata in **Figura 5**. Nel campione di elettrodo iniziale non ciclato (A), le nanoparticelle LiR-NMC di forma sferica sono ben evidenti, di forma omogenea e con dimensione media di circa 200 nm (area superficiale BET: $7.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), che supportano percorsi di diffusione più brevi degli ioni Li^+ e, quindi, de/inserzione rapida degli ioni di litio da e nella struttura [40]. Inoltre, si osserva che le particelle di materiale attivo sono ben collegate dalle nanoparticelle di carbonio conduttivo e dal legante. È evidente dalle micrografie FESEM dei catodi post-ciclazione (**Figura 5B-D**) che le nanoparticelle e gli altri componenti sono generalmente ancora ben interconnessi. Solo il campione ciclato con elettrolita RT-VC-3 appare leggermente più degradato, il che spiega le prestazioni inferiori durante il test di ciclazione galvanostatica.

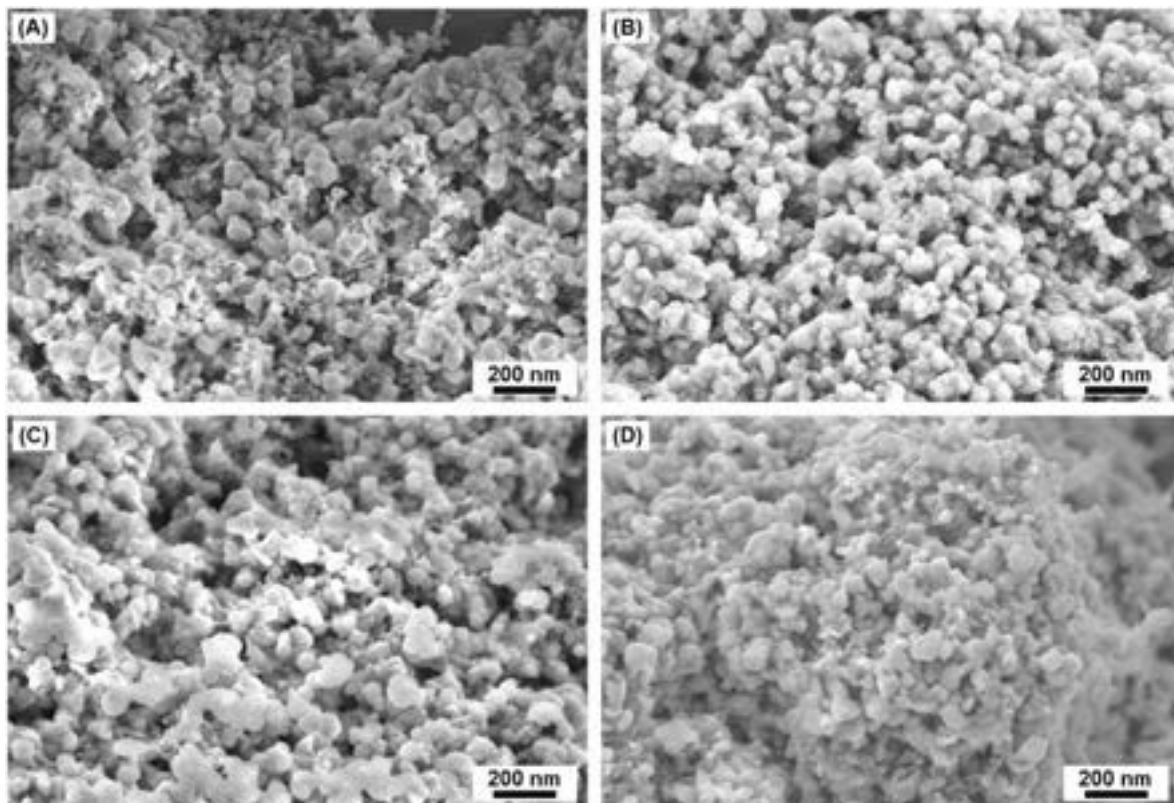


Figura 5. Micrografie FESEM (ingrandimento 100kX) degli elettrodi LiR-NMC prima e dopo ciclazione galvanostatica con varie miscele di elettroliti a base RTILs: A) elettrodo composito a base di LiR-NMC, B) dopo ciclazione con RT-1 per 25 cicli, C) dopo ciclazione con RT-VC-3 per 25 cicli e D) dopo ciclazione con RT-FEC-4 per > 1200 cicli a corrente di 1C.

In generale, il differente comportamento elettrochimico riflette chiaramente le diverse caratteristiche delle miscele di elettroliti basate su RTILs. In particolare, l'elettrodo ciclato con l'elettrolita RT-FEC-4 (parte D della figura) mostra un mantenimento straordinario delle caratteristiche morfologiche anche dopo 1200 cicli a corrente di 1C, superficie che risulta solo leggermente più liscia e con una sorta di strato superficiale che ricopre le particelle di materiale attivo. Di conseguenza, il fenomeno di diminuzione di prestazioni a lungo termine dopo il 150° ciclo non porta a una degradazione del materiale attivo elettrodo, ma piuttosto a una degradazione della morfologia dell'elettrodo composito e a processi di invecchiamento standard, che influenzano la capacità specifica complessiva misurata ottenuta nel corso del test di ciclazione.

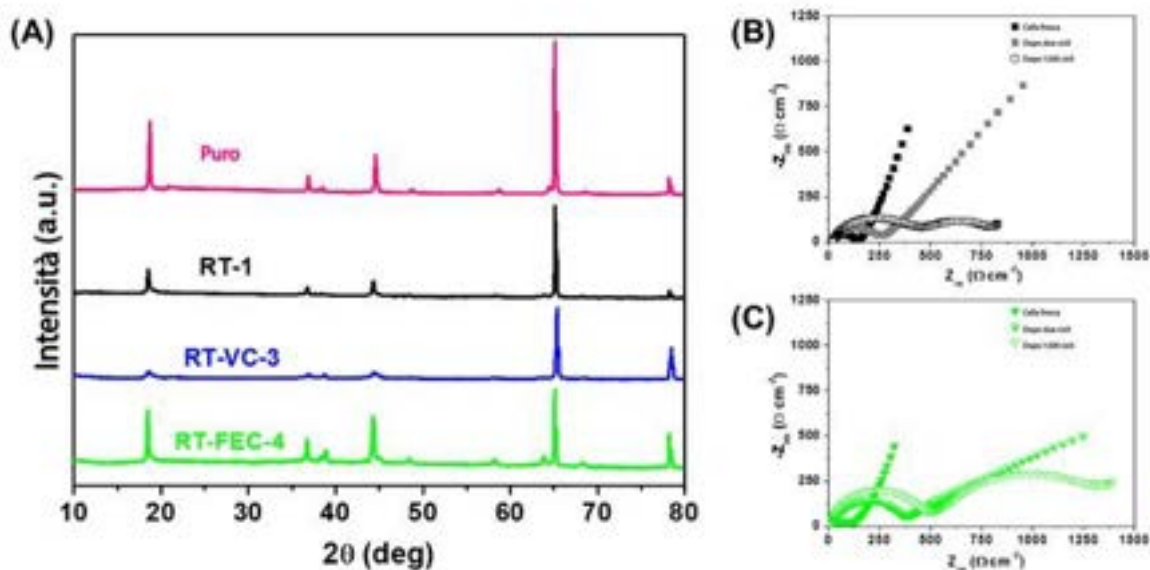


Figura 6. A) Pattern XRD dei catodi a base di LiR-NMC prima e dopo ciclazione galvanostatica con varie miscele di elettroliti a base RTILs per 1200 cicli a regime di corrente di 1C. Dati EIS delle semicelle basate su LiR-NMC prima e dopo ciclazione con miscele di elettroliti RT-1 (B) e RT-FEC-4 (C).

Al fine di ottenere ulteriori informazioni sulle reazioni che si verificano in cella, è stata eseguita un'analisi XRD ex situ dei catodi LiR-NMC freschi e post-ciclazione, mirando alla determinazione di eventuali trasformazioni di fase e/o evoluzioni cristalline dopo la ciclazione. La **Figura 6A** mostra i pattern XRD per gli elettrodi LiR-NMC dopo ciclazione nei diversi sistemi elettrolitici, rispetto al campione puro non ciclato. Nel profilo di diffrazione dei raggi X del film di elettrodo composito pre-ciclazione, i segnali più intensi sono (003), (101), (104) e (110), attribuiti a $[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ con gruppo spaziale R3m [31]. Vale la pena notare che la struttura originale degli elettrodi ciclati con elettroliti liquidi diversi viene mantenuta senza alcuna prova di sostanziali modifiche strutturali, tranne in presenza di RT-VC-3, che porta alla maggiore degradazione strutturale, come già osservato dalle immagini FESEM. Nel complesso, tutti i principali picchi di diffrazione sono osservabili dopo la ciclazione, mentre le leggere modifiche nella posizione dei picchi e nelle loro intensità relative possono essere correlate ai diversi spessori del film di passivazione degli elettrodi e a tracce di elettrolita rimasto sulla superficie dell'elettrodo dopo la ciclazione. Sono stati inoltre effettuati studi EIS post-ciclazione per comprendere l'effetto dell'invecchiamento sugli elettrodi e i risultati sono mostrati nei grafici di **Figura 6B-C**. Spettri di impedenza sono stati registrati a titolo di esempio per RT-1 (B) e RT-FEC-4 (C) sulle celle fresche, dopo i primi 2 cicli di carica/scarica e dopo 1200 cicli (campioni invecchiati). In entrambi i casi, dopo 1200 cicli si osserva un secondo semicerchio oltre ad un cambiamento nei valori di resistenza al trasferimento di carica. Nel complesso, i plot di Nyquist dei campioni invecchiati mostrano un arco ad alta frequenza, un secondo arco a frequenze medie e una piccola impedenza di Warburg alle basse frequenze. Il primo arco ad alta frequenza corrisponde alla migrazione di ioni Li^+

attraverso il film sulla superficie dell'elettrodo [41], il secondo arco a media frequenza probabilmente corrisponde al trasferimento di carica e la piccola impedenza di Warburg è caratteristica della diffusione allo stato solido di ioni Li^+ attraverso il LiR-NMC. Nel caso di RT-1, l'impedenza ad alta frequenza aumenta con l'invecchiamento, il che indica il cambiamento nella conducibilità dell'elettrolita. Al contrario, non vi è alcun cambiamento sostanziale per le caratteristiche ad alta frequenza osservate per RT-FEC-4. Vale la pena notare dallo studio EIS che quando le celle sono invecchiate per 1200 cicli con elettroliti RT-1 e RT-FEC-4, la frequenza del semicerchio cambia rispetto alle celle fresche, ovvero le frequenze corrispondenti diminuiscono con l'invecchiamento. Poiché i valori di frequenza sono inversamente proporzionali alle costanti di tempo dei processi elettrochimici [42], questo cambiamento di frequenza è un'indicazione del rallentamento della cinetica dei fenomeni di cella con l'invecchiamento, che è apparentemente più pronunciato per RT-1 che per RT-FEC-4.

2.4 Caratterizzazione dell'elettrolita polimerico reticolato basato su RTIL e comportamento elettrochimico in semicelle con LiR-NMC

Elettroliti polimerici conduttori di ioni di litio basati su BDM, PDDA-FSI, LiTFSI e RT-FEC-4 (cioè la migliore formulazione elettrolitica a base di RTILs) sono stati preparati utilizzando un processo di polimerizzazione indotto da luce UV, che è economico ed eco-sostenibile, in quanto non richiede l'uso di solventi nocivi, catalizzatori costosi, riscaldamento, raffreddamento o procedure di purificazione. Il procedimento dettagliato di preparazione dell'elettrolita polimerico è descritto nel Paragrafo 2.1. Il risultato è un elettrolita polimerico flessibile, autoportante, non appiccicoso al tatto, secco e completamente trasparente, in cui il reticolo a base di metacrilati è in grado di trattenere in modo efficiente i RTILs senza perdite (vedasi la fotografia in **Figura 8**).

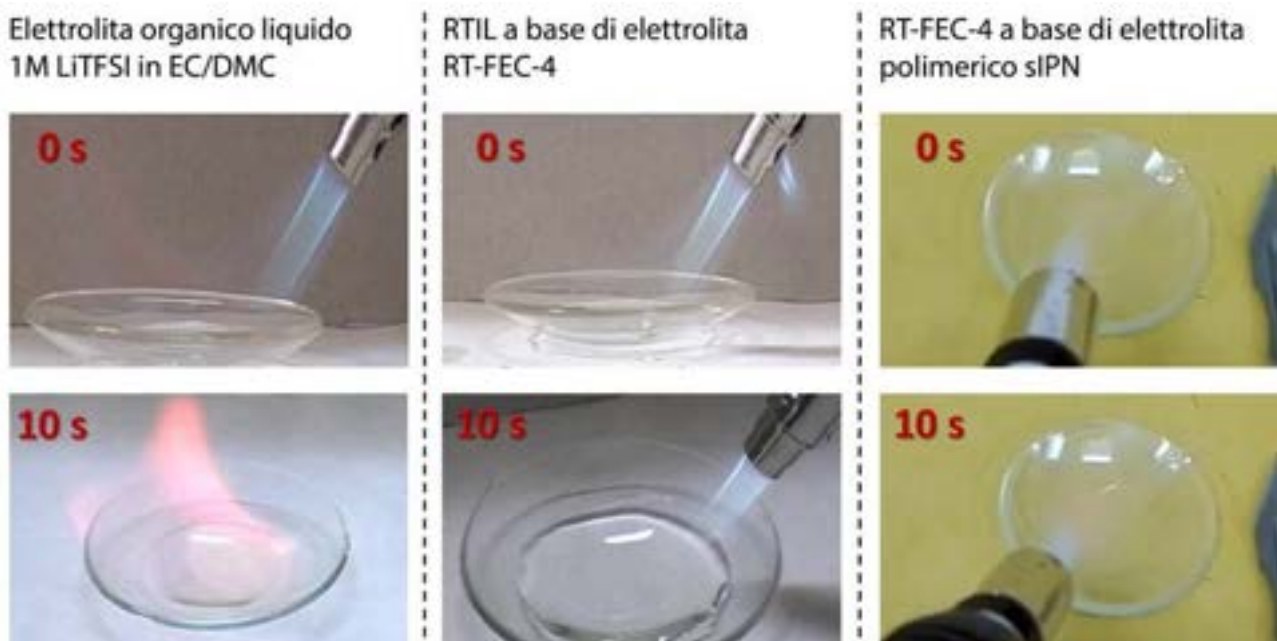


Figura 7. Test di infiammabilità dei diversi sistemi di elettroliti in esame.

Tramite analisi DSC si è dimostrata una T_g molto bassa, pari a circa -60 °C. Ciò indica che la membrana si trova ad almeno 85 °C sopra la T_g quando utilizzata a temperatura ambiente, quindi il reticolo polimerico si trova nel suo stato gommoso e i vari segmenti di polimero possono facilitare la mobilità degli ioni Li^+ . La

conducibilità ionica è stata determinata nell'intervallo di temperatura da 0 a 80 °C: l'elettrolita polimerico a base RTILs dimostra una conducibilità ionica decisamente interessante pari a 0.1 mS cm^{-1} a 0 °C, che aumenta con la temperatura, superando infine 3.5 mS cm^{-1} a 80 °C. Un valore di conducibilità ionica che superi la soglia prevista di 1 mS cm^{-1} a 45 °C è un risultato fondamentale per un elettrolita polimerico di nuova concezione, e che avvalorava chiaramente la potenziale applicazione in dispositivi pratici a livello commerciale. L'idoneità in combinazione con catodi ad alto potenziale di lavoro è stata ulteriormente corroborata tramite misure di stabilità elettrochimica, che si è dimostrata particolarmente elevata in ossidazione. Infatti, un elettrolita polimerico con un'eccellente stabilità anodica ($> 5 \text{ V vs. Li}$) rappresenta un risultato molto importante; infatti, gli elettroliti polimerici allo stato dell'arte - basati su PEO - sono intrinsecamente limitati all'impiego con catodi a bassa tensione di lavoro, come V_2O_5 o LiFePO_4 , a causa della loro stabilità anodica relativamente bassa [43,44].

Per approfondire ulteriormente i materiali in esame in termini di sicurezza operativa, sono stati effettuati test di infiammabilità sui diversi sistemi di elettroliti (liquidi e solidi/quasi solidi per batterie sodio polimerici). In **Figura 7** sono mostrate le fotografie dei risultati ottenuti sui vari materiali. Una fiamma ad alta temperatura è stata utilizzata per trattare i campioni posti su un vetrino da orologio in una dry room ad atmosfera controllata. L'elettrolita liquido organico di riferimento (a base di EC:DMC) ha preso fuoco e bruciato direttamente in meno di 10 secondi quando stato sottoposto a fiamma diretta $< 10 \text{ s}$. Al contrario, ciascuno dei sistemi di elettroliti basati su RTIL-FEC-4 (liquido e polimerico) non ha subito accensione tramite fiamma e non è stata osservata alcuna combustione, il che consente chiaramente di classificarli come sicuri, non infiammabili in caso di contatto diretto con una fiamma libera.

Motivati dalle promettenti caratteristiche in termini di conducibilità e stabilità all'ossidazione e dall'intrinseca sicurezza dei materiali elettrolitici, abbiamo quindi testato questo elettrolita polimerico a base di RTIL in una semicella di litio metallico con catodo a base di LiR-NMC, lo stesso studiato in precedenza con le diverse composizioni di elettroliti a base di RTILs. I risultati ottenuti tramite voltammetria ciclica e ciclazione a corrente costante (C/10) sono mostrati in **Figura 8** (entrambi i test sono stati condotti a 45 °C). Il grafico di CV (pannello B, 10 cicli) mostra profili altamente reversibili e stabili, che ricordano molto bene i risultati mostrati in **Figura 3D** per il corrispondente elettrolita liquido RT-FEC-4. I profili estratti dal test di ciclazione di carica/scarica a corrente costante sono mostrati in **Figura 8C**, ottenuti a potenziali di *cut-off* di 2.75-4.75 V vs. Li. La cella polimerica fornisce una capacità specifica media di circa 110 mAh g^{-1} nella prima carica e 103 mAh g^{-1} nella prima scarica; quest'ultima diminuisce poco per volta, ma costantemente, durante la ciclazione, con una buona ritenzione della capacità dell'85% dopo i primi 50 cicli (**Figura 8D**).

La capacità complessiva è inferiore rispetto alla corrispondente cella con elettrolita liquido a base RT-FEC-4 (**Figura 4**). Ciononostante, la differenza tra le capacità di carica e scarica è piuttosto ridotta, infatti l'efficienza di Coulomb (coulombica) supera il 99% dopo il primo ciclo, il che è ascrivibile ad una resistenza interna di cella sufficientemente bassa. Le buone prestazioni elettrochimiche ($\sim 90\%$ di ritenzione di capacità specifica dopo 50 cicli di carica/scarica consecutivi) possono essere attribuite alla efficiente conduzione degli ioni litio attraverso il separatore polimerico ed al trasporto di carica favorevole all'interfaccia tra gli elettrodi e l'elettrolita nella cella. Una serie di esempi è già stata riportata in letteratura utilizzando varie classi di elettroliti polimerici; tuttavia, tutti questi si riferiscono all'uso di catodi di LiFePO_4 a basso voltaggio [45-48]. Al contrario, in questo lavoro di ricerca sono stati condotti test di ciclazione con catodi NMC arricchiti di Li, una classe completamente diversa di materiali catodici che richiede elettroliti molto più stabili in termini di decomposizione all'interfaccia indotta dall'attività catalitica delle particelle di ossido di metallo ad elevati potenziali di lavoro. Un'analisi approfondita delle prestazioni di questa cella è ancora nelle sue fasi iniziali e, chiaramente, dovrebbero essere apportati alcuni miglioramenti, in particolare in termini di spessore e caratteristiche interfacciali. Di fatto, la leggera ma progressiva perdita di capacità rende conto di un contatto interfacciale non ottimale tra le particelle di materiale attivo dell'elettrodo e l'elettrolita, che è anche confermato dall'aumentata polarizzazione che si riscontra nei profili di potenziale vs. tempo dopo 50 cicli. Si prevede ragionevolmente che questo problema possa essere risolto, ad esempio applicando un rivestimento protettivo sulle particelle catodiche, ottimizzando la fabbricazione e la composizione dell'elettrodo, nonché realizzando substrati catodici polimerici, o anche

introducendo ulteriori additivi funzionali. Inoltre, la tecnica di fotopolimerizzazione diretta in situ potrebbe essere utilizzata al fine di migliorare la bagnabilità delle particelle di materiale attivo e le relative prestazioni, soprattutto in termini di capacità specifica e stabilità ad alti numeri di cicli [49-53].

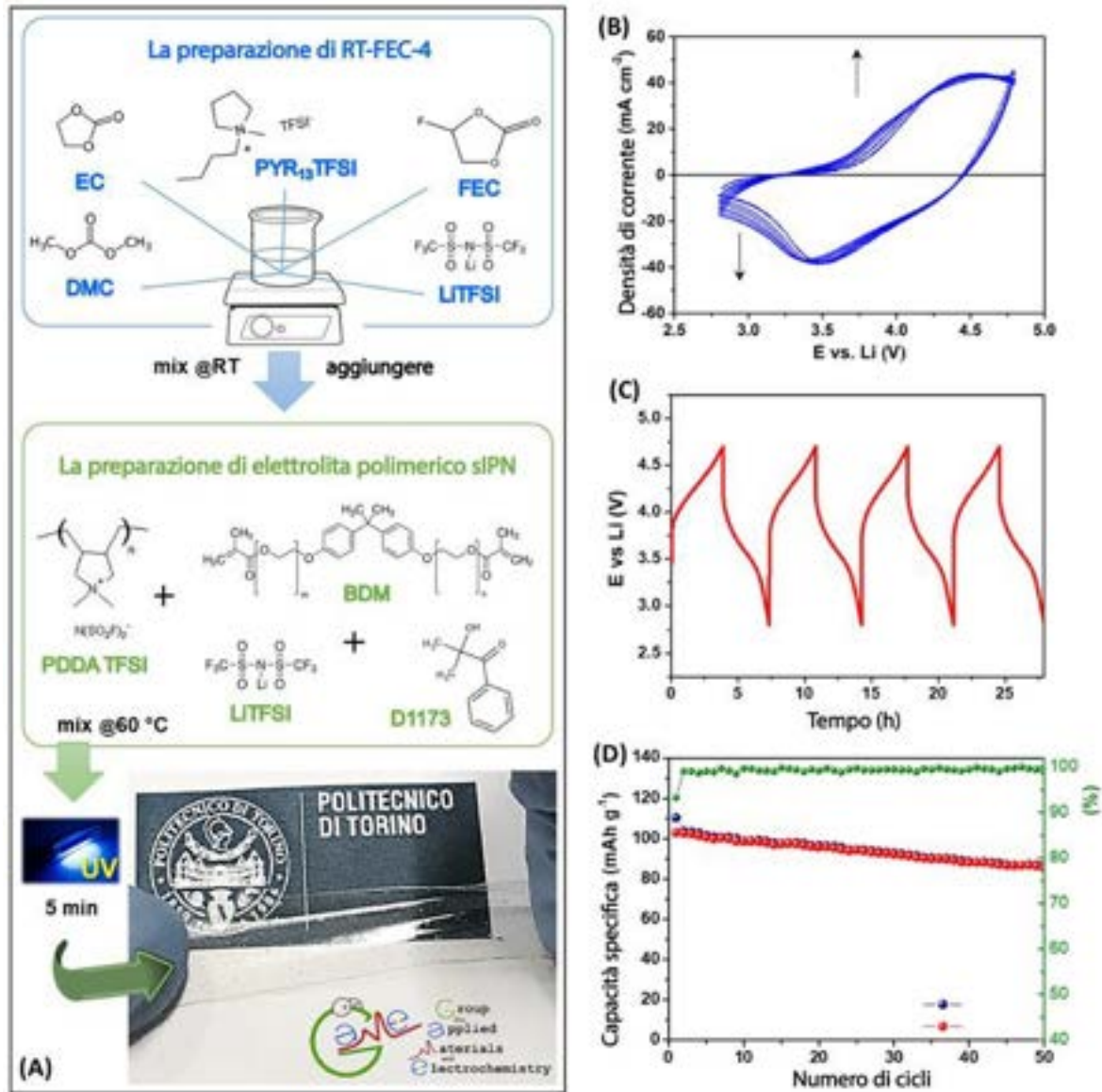


Figura 8. Schema di preparazione dell'elettrolita polimerico reticolato basato su RTIL, e relativa fotografia (A) e comportamento elettrochimico a 45 °C in termini di voltammetria ciclica (diagramma B, velocità di scansione potenziale: 0.1 mV s⁻¹) e ciclazione a corrente costante (potenziale rispetto ai profili temporali nel diagramma C e capacità specifica rispetto al numero di cicli in D) al regime C/10 nella cella Li-polimero assemblata con il catodo LiR-NMC.

Complessivamente, questi risultati preliminari dimostrano chiaramente la fattibilità dell'uso di questa tipologia di membrane polimeriche reticolate a base di cocktail di RTILs come elettroliti in celle a ioni di litio con catodi ad alto potenziale operativo; si tratta di uno dei primi lavori sperimentali a questo riguardo, che verrà portato avanti ulteriormente nei prossimi anni attraverso l'ottimizzazione di celle polimeriche ad alto potenziale e tramite l'aggiunta di vari componenti e additivi specifici [54].

2.5 Caratterizzazione di elettroliti polimerici per batterie al sodio

Gli elettroliti polimerici realizzati sono composti da membrane di PEO reticolato tramite UV, da un sale di sodio e da un solvente organico preparati con la stessa procedura ottimizzata per gli elettroliti reticolati per le batterie al litio.

Il protocollo viene realizzato interamente in atmosfera inerte (argon) o in camera secca (dry-room) e comprende una fase di miscelazione del polimero PEO ($M_w = 200\ 000$) con il sale di sodio, il solvente scelto e il fotoiniziatore astrattore di idrogeno (benzofenone). La miscela viene portata a 60 °C e miscelata accuratamente un paio di volte in un mortaio. Dopodiché, la membrana viene pressata a 60 °C tra due fogli trasparenti all’UV separati con uno spaziatore e successivamente irradiata con luce UV (potenza 32 mWcm⁻²) per 3 min ad ogni lato. Le membrane ottenute sono trasparenti, elastiche e hanno uno spessore di circa 100 µm.

Nel caso di membrane contenenti solventi carbonati, il PEO viene fatto reticolare in assenza dei solventi che ne pregiudicherebbero la fotoreticolazione. Dopo la reticolazione del polimero, la membrana viene quindi immersa e lasciata rigonfiare nel solvente contenente il sale di sodio ad una concentrazione di 1M prima di essere assemblata in cella elettrochimica e testata.

Tabella 2. Composizione degli elettroliti polimerici preparati utilizzando diverse proporzioni di PEO, RTILs, solventi a base carbonato, sale di litio e additivi in glove-box ad atmosfera controllata di Ar.

Nome	Processo	Sale	EO:Na	Solvente	Solvente: PEO wt%	Tipo solvente
PEO_Na	Solvent-free	NaClO ₄	15		0	Liquido ionico
PEO_Pyr025	Solvent-free	NaClO ₄	15	Pyr ₁₄ TFSI	0.25	
PEO_Pyr05	Solvent-free	NaClO ₄	15	Pyr ₁₄ TFSI	0.5	
PEO_EMI05	Solvent-free	NaClO ₄	15	EMITFSI	0.5	
PEO_Pyr1_CIO	Solvent-free	NaClO ₄	15	Pyr ₁₄ TFSI	1	
PEO_Pyr1_TFSI	Solvent-free	NaTFSI	15	Pyr ₁₄ TFSI	1	
PEO_G4_1	Solvent-free	NaClO ₄	14.4	TEGDME (G4)	1	Oligomero
PEO_ECDEC_FSI	Solvent-free	NaFSI	24	EC/DEC (1:1 vol)	1	Carbonato
PEO_ECDEC_FSI_swell	swell	NaFSI 1M		EC/DEC (1:1 vol)		
PEO_PC_swell	swell	NaClO ₄ 1M	15	PC		

Le conducibilità ioniche ottenute sono molto elevate per degli elettroliti quasi solidi, e sono paragonabili a quelle di elettroliti liquidi standard (Figura 9).

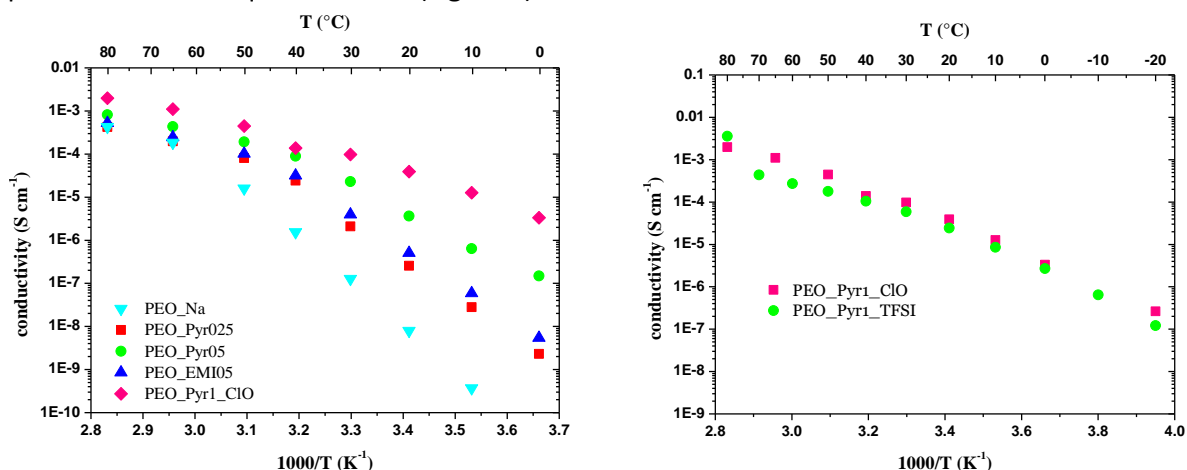


Figura 9. Conducibilità ionica (Arrhenius plots) da 0 ad 80 °C per la serie di elettroliti polimerici a base di ioni sodio oggetto di studio (sinistra); confronto tra elettroliti polimerici preparati con sali diversi da -20 a 80 °C (destra).

Analizzando le membrane contenenti RTILs, possiamo osservare come l’aggiunta di solvente permetta di raggiungere conducibilità maggiori, già alle basse temperature. Il valore di conducibilità più alto a temperatura ambiente (e a 50 °C) è ottenuto con il liquido ionico Pyr14TFSI in quantità 1:1 rispetto al PEO e

con il sale NaClO_4 . In effetti, il liquido EMITFSI e il sale NaTFSI sembrano meno favorevoli perché permettono di ottenere una conducibilità dell'elettrolita più bassa.

Grazie ad una viscosità inferiore, i campioni contenenti solventi TEGDME e carbonati presentano una migliore conducibilità ionica (**Figura 10** e **Tabella 3**). Le proprietà risultano ancora migliori quando la membrana viene rigonfiata di solvente dopo la reticolazione.

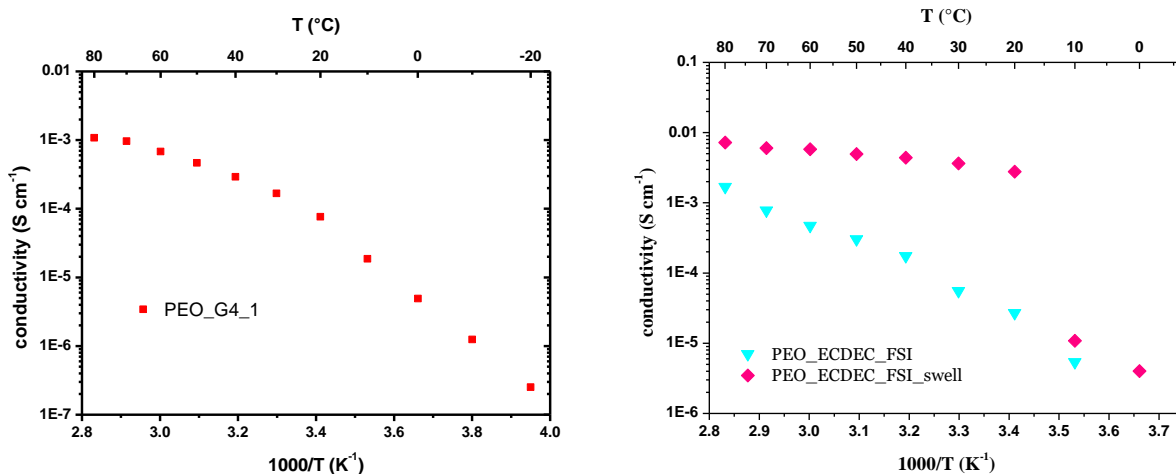


Figura 10. Conducibilità ionica (Arrhenius plots) da -20 ad 80 °C per l'elettrolita polimerica a base di TEGDME (G4) e ioni sodio (sinistra); confronto tra elettroliti polimerici preparati tramite procedura standard o tramite procedura di rigonfiamento successiva alla reticolazione (swell) da -20 a 80 °C (destra).

La presenza di solventi molto stabili elettrochimicamente come i RTILs permette di aumentare la finestra di stabilità del PEO nell'elettrolita (**Figura 11**). Nel primo ciclo di ossidazione della voltammetria ciclica avviene una passivazione che permette di raggiungere una stabilità elettrochimica fino a 4.9 V vs Na^+/Na . In presenza dell'anione FSI^- nel sale NaFSI, il collettore di corrente in alluminio si corrode e non è utilizzabile.

Tabella 3. Valori di conducibilità ionica a 20 e 50 °C e di stabilità anodica per i vari elettroliti polimerici oggetto di studio.

Nome	σ 20 °C (S cm ⁻¹)	σ 50 °C (S cm ⁻¹)	Eox vs Na ⁺ /Na (C2)
PEO_Na	8.0E-09	1.6E-05	4.2
PEO_Pyr025	2.6E-07	8.1E-05	4.6
PEO_Pyr05	3.6E-06	1.9E-04	4.6
PEO_EMI05	5.1E-07	1.0E-04	4.4
PEO_Pyr1_CIO	3.9E-05	4.5E-04	4.7
PEO_Pyr1_TFSI	2.4E-05	2.7E-04	4.9
PEO_G4_1	7.6E-05	4.7E-04	4.6
PEO_ECDEC_FSI	2.7E-05	3.6E-04	4.6 (corrosione)
PEO_ECDEC_FSI_swell	2.8E-03	5.8E-03	4.6 (corrosione)

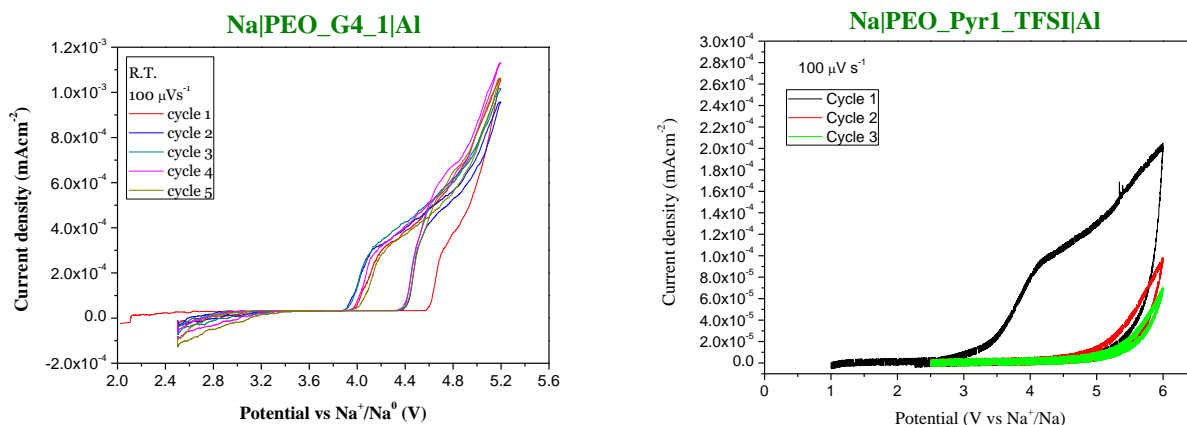


Figura 11. Profili ottenuti tramite voltammetria a scansione lineare, eseguita a 20 °C, per gli elettroliti basati su RTILs e Sali di sodio oggetto di studio (con tetraglyme a sinistra e RTILs a destra); velocità di scansione: 0.1 mV s⁻¹.

Le proprietà di trasporto e di stabilità elettrochimica di questi elettroliti gelificati quasi solidi permettono di prevedere un funzionamento in cella molto promettente a seguito di opportuna ottimizzazione.

3 Conclusioni

Nuovi elettroliti basati su liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs) opportunamente selezionati, idrofobi e ad alte prestazioni, che possono essere sintetizzati tramite procedure ecocompatibili e adattati per l'uso in batterie a ioni di metalli alcalini polimeriche, rappresentano una piattaforma di sviluppo e ottimizzazione fondamentale per la comunità scientifica che opera nel campo dello stoccaggio elettrochimico dell'energia. In questa attività di ricerca, è stato dimostrato come combinazioni di elettroliti a base di pirrolidinio possano essere utilizzate con catodi ad alto voltaggio, come il LiR-NMC, anche grazie all'aggiunta di additivi a base di fluoroetilene carbonato. La conducibilità ionica di tali elettroliti è molto elevata in un ampio intervallo di temperature, da -40 a 100 °C. Inoltre, tali sistemi offrono un'ampia finestra di stabilità elettrochimica e risultano sicuri e non infiammabili in caso di contatto diretto con fiamma libera. I risultati in celle con anodo a base di litio metallico e con catodi a base di LiR-NMC sono risultati decisamente incoraggianti, soprattutto in termini di ciclazioni galvanostatiche che mostrano ottime prestazioni a corrente costante per oltre 1200 cicli, ovvero un'eccellente resistenza all'invecchiamento (vedi studi di aging tramite FESEM, XRD, EIS prima/dopo ciclazione); ciò è perfettamente in linea con l'obiettivo fissato dalla Commissione Europea nell'Azione Chiave 7 del SET plan. L'elettrolita polimerico reticolato, ottenuto inglobando il cocktail a base di RTILs e FEC che ha mostrato le prestazioni più elevate, mostra un'elevata conducibilità e stabilità all'ossidazione. Le sue promettenti caratteristiche sono state poi dimostrate tramite ciclazione galvanostatica in semicelle a base di litio metallico a 45 °C per 50 cicli a corrente di C/10.

Nella parte finale del periodo di lavoro, e sulla base dei risultati ottenuti dalla miglior formulazione in cella al litio, è stata poi ottimizzata una formulazione contenente sale di sodio, che è stata a sua volta opportunamente caratterizzata. I risultati dei test elettrochimici in termini di conducibilità ionica e analisi di stabilità anodica in celle al sodio su scala da laboratorio possono essere riassunti come segue: elevata conducibilità a temperatura ambiente, stabilità all'ossidazione anodica complessivamente buona, notevole stabilità a lungo termine trattandosi di celle polimeriche a stato quasi solido.

Complessivamente, le conoscenze e l'esperienza acquisite sui materiali sviluppati saranno molto utili alla comunità scientifica per poter fabbricare batterie a ioni di litio e sodio di nuova generazione ad alta energia e densità, resistenti all'invecchiamento, sicure e ad alte prestazioni.

4 Riferimenti bibliografici

1. J.-M. Tarascon, "Key challenges in future Li-battery research", *Phil. Trans. R. Soc. A* 368 (2010) 3227-3241.
2. B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future", *J. Power Sources* 195 (2010) 2419-2430.
3. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243-3262.
4. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Mater. Today*, 18 (2015) 252-264.
5. F. Wu, G. Yushin, "Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries", *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 435-459.
6. D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati, "Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review", *Chem. Commun.* 49 (2013) 10545-10562.
7. S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries", *J. Power Sources* 257 (2014) 421-443.
8. T. F. Miller, Z-G. Wang, G. W. Coates, N. P. Balsara, "Designing Polymer Electrolytes for Safe and High Capacity Rechargeable Lithium Batteries", *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 590-593.
9. J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, "Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives", *ChemSusChem* 13 (2015) 2154-2175.
10. M. Herrman, "Packaging - Materials review", *AIP Conference Proceedings* 1597 (2014) 121-133.
11. Y. Nishi, "The Development of Lithium Ion Secondary Batteries", *Chem. Rec.* 5 (2001) 406-413.
12. P. Rozier, J. M Tarascon, "Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-ion Batteries: Chances and Challenges", *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2490-A2499.
13. J.H. Lim, H. Bang, K.S. Lee, K. Amine, Y.K. Sun, "Electrochemical characterization of Li_2MnO_3 - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{-O}_2$ - LiNiO_2 cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries", *J. Power Sources* 189 (2009) 571-575.
14. J. Wang, X. He, E. Paillard, N. Laszczynski, J. Li, S. Passerini, "Lithium- and Manganese-Rich Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.* 21 (2016) 1600906.
15. A. Birrozzì, N. Laszczynski, M. Hekmatfar, J. von Zamory, G. A. Giffin, S. Passerini, "Beneficial effect of propane sultone and tris(trimethylsilyl) borate as electrolyte additives on the cycling stability of the lithium rich nickel manganese cobalt (NMC) oxide", *J. Power Sources* 325 (2016) 525-533.
16. J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dubé, "A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures", *Appl. Energy* 164 (2016) 99-114.
17. D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, "Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)", *Polymer* 14 (1973) 589.
18. M. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, "Poly-ethers as solid electrolytes, in Fast ion transport in solids" (Eds. P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy), North Holland, Amsterdam, the Netherlands (1979) 131-134.

19. A.M. Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries", *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 21-42.
20. J.-M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren, "Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries", *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 49-54.
21. J. Bobnar, M. Lozinšek, G. Kapun, C. Njel, R. Dominko, "Fluorinated reduced graphene oxide as a protective layer on the metallic lithium for application in the high energy batteries", *Sci. Rep.* 8 (2018) 5819.
22. X. Liang, Q. Pang, I.R. Kochetkov, M. Safont Sempere, H. Huang, X. Sun, L.F. Nazar, "A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode", *Nat. Energy* 2 (2017) 17119.
23. J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, "An Elegant Fix for Polymer Electrolytes", *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A125-A127.
24. Jijeesh R. Nair, L. Porcarelli, F. Bella, C. Gerbaldi, "Newly Elaborated Multipurpose Polymer Electrolyte Encompassing RTILs for Smart Energy-Efficient Devices", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 12961-12971.
25. Jijeesh R. Nair, M. Destro, F. Bella, G. B. Appetecchi, C. Gerbaldi, "Thermally cured semi-interpenetrating electrolyte networks (s-IPN) for safe and aging-resistant secondary lithium polymer batteries", *J. Power Sources* 306 (2016) 258-267.
26. L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella, J. R. Nair, "Super soft all-ethylene oxide polymer electrolyte for safe all solid lithium batteries", *Sci. Rep.* 6 (2016) 19892.
27. E. Simonetti, M. Carewska, M. Di Carli, M. Moreno, M. De Francesco, G.B. Appetecchi, "Towards improvement of the electrochemical properties of ionic liquid-containing polyethylene oxide-based electrolytes", *Electrochim. Acta* 235 (2017) 323-331.
28. G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, "Ionic Liquid-based Electrolytes for High-Energy Lithium Batteries, in *Ionic Liquids Science and Applications*", ACS Symposium Series 1117 (Eds. A.E. Visser, N.J. Bridges and R.D. Rogers), Oxford University Press Inc., American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2013.
29. G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, "Ionic Liquids: Science and Applications, Ionic Liquid-Based Electrolytes for High Energy, Safer Lithium Batteries", *ACS Symp. Ser.* 1117 (2012) 67-128.
30. M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, G.B. Appetecchi, "Water-based synthesis of hydrophobic ionic liquids for high-energy electrochemical devices", *Electrochim. Acta* 96 (2013) 124-133.
31. J. Li, R. Klöpsch, M.C. Stan, S. Nowak, M. Kunze, M. Winter, S. Passerini, "Synthesis and electrochemical performance of the high voltage cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ with improved rate capability", *J. Power Sources* 196 (2011) 4821-4825.
32. M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Winter, S. Passerini, "Melting Behavior of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 12364-12369.
33. A. Tornheim, M. He, C.-C. Su, Z. Zhang, "The Role of Additives in Improving Performance in High Voltage Lithium-Ion Batteries with Potentiostatic Holds", *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A6366-A6372.
34. M. Bolloli, F. Alloin, J. Kalhoff, D. Bresser, S. Passerini, P. Judeinstein, J.-C. Leprêtre, J.-Y. Sanchez, "Effect of carbonates fluorination on the properties of LiTFSI-based electrolytes for Li-ion batteries", *Electrochim. Acta* 161 (2015) 159-170.
35. J. Xia, R. Petibon, A. Xiao, W.M. Lamanna, J.R. Dahn, "The effectiveness of electrolyte additives in fluorinated electrolytes for high voltage $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ /graphite pouch Li-ion cells", *J. Power Sources* 330 (2016) 175-185.

36. F. Croce, S. Sacchetti, B. Scrosati, "Advanced, lithium batteries based on high-performance composite polymer electrolytes", *J. Power Sources* 162 (2006) 685-689.
37. M.N. Ates, Q. Jia, A. Shah, A. Busnaina, S. Mukerjee, K.M. Abraham, "Mitigation of Layered to Spinel Conversion of a Li-Rich Layered Metal Oxide Cathode Material for Li-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A290-A301.
38. M.N. Ates, S. Mukerjee, K.M. Abraham, "A high rate Li-rich layered MNC cathode material for lithium-ion batteries", *RSC Adv.* 5 (2015) 27375-27386.
39. S.H. Kang, M.M. Thackeray, "Enhancing the rate capability of high capacity $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Mn, Ni, Co) electrodes by Li-Ni- PO_4 treatment", *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 748-751.
40. X.Y. Zhang, W.J. Jiang, A. Mauger, L. Qi, F. Gendron, C.M. Julien, "Minimization of the cation mixing in $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$ as cathode material", *J. Power Sources* 195 (2010) 1292-1301.
41. X. Li, J. Liu, M. N. Banis, A. Lushington, R. Li, M. Cai, X. Sun, "Atomic layer deposition of solid-state electrolyte coated cathode materials with superior high voltage cycling behaviour for lithium ion battery application", *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 768-778.
42. J.A. Gilbert, J. Bareno, T. Spila, S.E. Trask, D.J. Miller, B. J. Polzin, A.N. Jansen, D.P. Abraham, "Cycling behavior of NCM523/graphite lithium-ion cells in the 3–4.4 V range: diagnostic studies of full cells and harvested electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A6054-A6065.
43. M. Wetjen, G. T. Kim, M. Joost, G. B. Appetecchi, M. Winter and S. Passerini, "Thermal and electrochemical properties of PEO-LiTFSI-Pyr14TFSI-based composite cathodes, incorporating 4 V-class cathode active materials", *J. Power Sources* 246 (2014) 846–857.
44. Y. Lin, Y. Cheng, J. Li, J. D. Miller, J. Liu and X. Wang, "Biocompatible and biodegradable solid polymer electrolytes for high voltage and high temperature lithium batteries", *RSC Adv.* 7 (2017) 24856-24863.
45. S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Fagnoni, S. Protti, C. Gerbaldi, A. Spinella, "Lithium ion conducting PVdF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid", *J. Power Sources* 195 (2010) 559-566.
46. J. Mindemark, B. Sun, E. Törmä, D. Brandell, "High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature", *J. Power Sources* 298 (2015) 166-170.
47. Y. Zhang, Y. Chen, Y. Liu, B. Qin, Z. Yang, Y. Sun, D. Zeng, A. Varzi, S. Passerini, Z. Liu, H. Cheng, "Highly porous single-ion conductive composite polymer electrolyte for high performance Li-ion batteries", *J. Power Sources* 397 (2018) 79-86.
48. S.-H. Kim, K.-H. Choi, S.-J. Cho, S. Choi, S. Park, S.-Y. Lee, "Printable Solid-State Lithium-Ion Batteries: A New Route toward Shape-Conformable Power Sources with Aesthetic Versatility for Flexible Electronics", *Nano Lett.* 15 (2015) 5168-5177.
49. A. Jurkane, S. Gaidukov, "On PEO-based MWCNT and graphene composite electrolyte structure", *Key Eng. Mater.* 762 (2018) 209-214.
50. H. Xu, A. Wang, X. Liu, D. Feng, S. Wang, J. Chen, Y. An, L. Zhang, "A new fluorine-containing star-branched polymer as electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries", *Polymer* 146 (2018) 249-255.
51. M. Huang, S. Feng, W. Zhang, L. Giordano, M. Chen, C. V. Amanchukwu, R. Anandakathir, Y. Shao-Horn, J. A. Johnson, "Fluorinated Aryl Sulfonimide Tagged (FAST) salts: Modular synthesis and structure-property relationships for battery applications", *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1326-1334.

52. R. J. Sengwa, P. Dhatarwal, S. Choudhary, "Study of time-ageing effect on the ionic conduction and structural dynamics in solid polymer electrolytes by dielectric relaxation spectroscopy", *Solid State Ionics* 324 (2018) 247-259.
53. K. Deng, J. Qin, S. Wang, S. Ren, D. Han, M. Xiao, Y. Meng, "Effective Suppression of Lithium Dendrite Growth Using a Flexible Single-Ion Conducting Polymer Electrolyte", *Small* 14 (2018) art. no. 1801420.
54. J.R. Nair, F. Colò, A. Kazzazi, M. Moreno, D. Bresser, R. Lin, F. Bella, G. Meligrana, S. Fantini, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, S. Passerini, C. Gerbaldi, "Room temperature ionic liquid (RTIL)-based electrolyte cocktails for safe, high working potential Li-polymer batteries", *J. Power Sources* 412 (2019) 398–407.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CV = voltammetria ciclica

DEC = dietilen carbonato

DMC = dimetil carbonato

EDX = dispersione di energia a raggi X

ESS = efficiente sistema di stoccaggio dell'energia

EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica

FEC = fluoroetilene carbonato.

FESEM = microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

G4 = TEGDME, tetraglyme

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standard

LIB = batterie agli ioni di litio

LiR-NMC = Lithium rich nickel manganese cobalt oxide

NIB = batterie agli ioni di sodio

PC = carbonato di propilene

PEO = ossido di polietilene

RTILs = liquidi ionici a temperatura ambiente

SEI = Solid Electrolyte Interface layer

VC = viniliden cloruro

XRD = diffrazione a raggi X