Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle con anodo protetto da membrana polimerica

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici

POLITECNICO DI TORINO

R. POLITECNICO TORINO Laboratorio di Elettrochimica

Report RdS/PAR2017/166

REALIZZAZIONE DI CELLE CON ANODO PROTETTO DA MEMBRANA POLIMERICA.

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia)

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 "Ottimizzazione dell'elettrolita ed elettrodo negativo in batterie Li-Aria"
Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Margherita Moreno
Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Silvia Bodoardo

Indice

1 SOMMARIO 4

2 INTRODUZIONE 4

3 PREPARAZIONE DELLA MEMBRANA PWC_NS (SELF-STANDING) 6

3.1 PROCEDURA DI CARATTERIZZAZIONE DELLA MEMBRANA- CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA/CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA... 6

3.2 RISULTATI SPERIMENTALI 7

4 MEMBRANE COMPOSITE A BASE DI METACRILATI OTTENUTE ATTRAVERSO TECNICA UV-CURING 14

4.1 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE DI METACRILATO VIA UV-CURING 15

4.2 DESCRIZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI OTTENUTI 16

4.3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 19

5 CONCLUSIONI 21

1 Sommario

Un aspetto cruciale nelle celle Li/O_2 è il cross-over dell'ossigeno perché accelera i fenomeni di decomposizione sia dell'anodo sia dell'elettrolita. I normali separatori per batteria non sono in grado di prevenire la diffusione dell'ossigeno dal catodo verso l'anodo attraverso l'elettrolita. L'ossigeno disciolto nell'elettrolita prende parte alla formazione di uno strato SEI (solid electrolyte interphase) altamente instabile sul litio metallico, accompagnata da una severa decomposizione dell'elettrolita (sia quelli a base di eteri che quelli a base di zolfo, come DMSO). Per esempio, si osserva un veloce deterioramento del litio metallico quando immerso in una soluzione di DMSO satura di ossigeno, mentre il litio metallico risulta stabile nello stesso elettrolita in assenza di ossigeno. Per questo motivo è necessaria la presenza di una membrana protettiva per l'anodo che limiti i fenomeni di crossover dell'ossigeno e stabilizzi l'interfaccia anodo/elettrolita. La membrana deve possedere una buona conducibilità ionica, deve essere compatibile con gli elettroliti utilizzati e con un'elevato "electrolyte uptake", inoltre deve garantire un'interfaccia stabile con il litio metallico.

La protezione del litio può essere realizzata con membrane ceramiche, conduttive per ioni di litio, che hanno il difetto di essere molto fragili e per questo non creano l'isolamento desiderato. In questo programma si propone la preparazione di membrane polimeriche partendo da eteri e tioeteri sfruttando la presenza di un iniziatore che garantisce la polimerizzazione per irraggiamento UV (UV-Curing). Tale metodo di preparazione ha il vantaggio di depositare un sottile strato di polimero direttamente sulla superficie del litio metallico garantendo una maggior adesione e protezione dell'anodo stesso.

Inoltre sono state preparate membrane polimeriche "self-standing". Tali membrane sono state preparate a partire precursori polimerici ma caricate con particelle ceramiche, per migliorare principalmente le proprietà meccaniche della membrana e ridurre ulteriormente il crossover dell'ossigeno. Inoltre si riportano i risultati di un nuovo tipo di membrana, che prevede l'utilizzo di nuovi polimeri, le nanospugne, di struttura tridimensionale ottenute attraverso il cross-linking di destrine e ciclodestrine. Anche in questo caso si riporta l'attività sperimentale volta alla caratterizzazione delle membrane, in particolare:

-analisi TGA per studiare la stabilità della membrana, determinazione dell'angolo di contatto e dell'electrolyte uptake

-caratterizzazione al FESEM per studiarne la morfologia

-EIS per lo studio della conducibilità ionica a temperatura ambiente e alle varie temperature

-determinazione della stabilità interfacciale tramite EIS in celle simmetriche.

Si riporta inoltre una caratterizzazione all'interno della cella e l'analisi post-mortem della membrana e dei componenti della cella dopo un certo numero di cicli di scarica e di carica.

2 Introduzione

La batteria Li-O_2 è composta da un catodo a diffusione di ossigeno e un anodo di litio metallico. La densità di energia teorica della batteria è molto alta, circa 3500 Wh / kg per la configurazione "aprotica" Li-O_2. Idealmente, le reazioni di scarica / carica riguardano la formazione / decomposizione reversibile di Li_2O_2 nel catodo O_2. In pratica una bassa efficienza energetica e una scarsa durata del ciclo influenzano il comportamento della cella [1]. Sono necessari miglioramenti nella selezione di elettroliti adatti, design di cella [2, 3] e nello sviluppo di materiali avanzati per il catodo O_2, principalmente elettro-catalizzatori [4]. La cinetica lenta associata ad entrambe le reazioni di riduzione / evoluzione di O_2 (ORR, OER), è stata significativamente migliorata con i catalizzatori bi-funzionali [5, 6]. Risultati interessanti si sono ottenuti con l'utilizzo di ossidi di metalli di transizione [7]. Tali studi hanno chiarito il verificarsi di processi parassiti che accompagnano le principali reazioni elettrochimiche. Questi sono principalmente dovuti a componenti della batteria inattivi come elettrolita [8], carbonio [9] e leganti [10]. L'estensione dei processi irreversibili è stata oggetto di un intenso screening del catodo, essendo l'elemento critico che porta ad una progressiva diminuzione della capacità [11]. Poche relazioni riguardano gli effetti dannosi causati dagli elettroliti

ossigenati verso l'anodo di metallo Li. Schroeder *et al.* [12] hanno dimostrato il recupero delle prestazioni di catodo O_2 ciclato, in seguito alla sostituzione di un nuovo anodo di Li, rafforzando l'idea che il progressivo deteriorarsi delle prestazioni della cella sia dovuto a reazioni collaterali che avvengono principalmente all'anodo. La maggior parte dei separatori non è adatta ad impedire la diffusione di O_2 dal catodo al lato dell'anodo e il crossover O_2 [13] accelera le reazioni collaterali all'interfase Li / elettrolita. Si riporta ad esempio la formazione di LiOH sull'anodo dovuta alla decomposizione riduttiva di elettroliti eterei per il crossover O_2. L'analisi XRD [14] ha mostrato una continua espansione di tale strato di idrossido. Attualmente oltre ai solventi eterei, dimetilsolfossido (DMSO) [15-17] e N, N-dimetilacetammide (DMA) [18] sono considerati tra i migliori per le formulazioni elettrolitiche. DMSO è una base di Lewis che diminuisce l'acidità del Li^+ stabilizzando l'intermedio superossido durante la scarica [16]. Sfortunatamente, nel DMSO saturo di ossigeno [19], si verifica una grave decomposizione dell'anodo, accompagnata dalla formazione di dendriti con strato di elettrolita solido (SEI) instabile [20]. Il deterioramento chimico del Li in DMSO ossigenato è stato osservato [20] immergendo per 30 giorni l'anodo di litio in una soluzione DMSO/O_2. Tale fenomeno non si osserva quando il litio è immerso in DMSO puro. La composizione dello strato di SEI [21] si evolve durante il funzionamento della cella, tale SEI instabile determina un aumento significativo della resistenza interna nelle celle esposte a O_2. Inoltre è stata osservata una deposizione sul litio metallico di specie che derivano dalla decomposizione del catodo, indicando una forte comunicazione tra i due elettrodi durante l'operatività della cella [12]. La ricerca indica che gli anodi richiedono strategie di protezione [22]. Ne consegue che l'additivo $LiNO_3$ è stato utilizzato per formare un rivestimento passivante stabile sulla superficie di Li in DMSO [23]. L'aggiunta di fluoroetilene carbonato (FEC) all'elettrolita è anche vantaggiosa poiché FEC forma un film stabile contenente LiF sul Li [24]. I vantaggi del FEC sono stati sfruttati in celle due compartimenti, in cui gli elettroliti fluorurati sono situati nel compartimento anodico separati da una membrana vetroceramica a conduzione ionica [25] dal lato del catodo. Nell'anodo Li, è stata anche impedita la riduzione chimica dei mediatori redox confinati nel catolita, attraverso l'utilizzo di separatori modificati [26]. Altre strategie per proteggere Li riguardano l'adozione di elettroliti LiTFSI-DMSO altamente concentrati [27] e la formazione in situ di SEI a base di ionomeri bromuro legati all'anodo Li [28]. Quest'ultimo ha fornito stabilità chimica in elettroliti quali DMA / $LiNO_3$ e stabilità fisica durante l'elettrodeposizione dendritica del litio. Si sono inoltre studiati anodi Li protetti con vetro-ceramica al litio-alluminio-germanio-fosforo (LAGP) [29] in combinazione con nanotubi di carbonio / catodi LAGP per batterie litio/aria a stato solido [30].

In questo lavoro, proponiamo una nuova membrana polimerica che funziona da strato protettivo per l'anodo Li. La membrana è stata ottenuta per incorporazione nanospugne (NS) in una matrice polimerica di polietereterchetone modificato, noto come PEEK-WC, (PWC) [31]. Il PWC è caratterizzata dalla presenza del gruppo lattonico che riduce il grado di cristallinità, rendendo così il precursore PWC più solubile del PEEK in solventi polari, come il DMF. Di conseguenza, la preparazione delle membrane PWC risulta facilitata. La membrana PWC è chimicamente e termicamente stabile e presenta una permeabilità all'O_2 piuttosto bassa [32], risultando adeguata per limitare il crossover O_2 nelle celle Li-O_2. Tuttavia, la solubilità della membrana PWC in DMSO è piuttosto alta, impedendo il suo utilizzo in celle Li-O_2 con elettrolita DMSO. L'aggiunta di riempitivi o agenti modificanti alla soluzione precursore di polimero è la scelta migliore per modificare le caratteristiche della membrana in un unico passaggio. Diversi tipi di riempitivi includono ossidi inorganici, argille di silice e polimeri tridimensionali come nanospugne. Abbiamo scelto di utilizzare le nanospugne, per diminuire la solubilità della membrana PWC in DMSO (vedere Fig. 2). Inoltre, abbiamo osservato che la nanospugna in PWC ha la capacità di diminuire la permeabilità O_2 della membrana e di modificare profondamente le sue caratteristiche. Una volta collocata all'anodo, la membrana non interferisce essenzialmente con la formazione / decomposizione del Li_2O_2 nella cella Li-O_2. Possiamo dimostrare la capacità della membrana a proteggere l'anodo Li nel DMSO ossigenato e la sua capacità di ridurre i dendriti su Li durante il funzionamento. Come prova del concetto, le buone caratteristiche della membrana si traducono in una prolungata vita del ciclo con catodi non catalizzati.

3 Preparazione della membrana PWC_NS (self-standing)

Elenco dei prodotti chimici: Kleptose® Linecaps 17 Lab 4118 (LC), (Roquette Frères, Lestrem, Francia, Mw = 12000 Da), β-ciclodestrina (β-CD), (Roquette Frères, Lestrem, Francia). PEEK-WC (PWC) è stato fornito dal Chanchung Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica. I prodotti chimici erano per lo più forniti da Sigma-Aldrich tranne l'elettrolita fornito da Solvionic.
La nanospugna (NS) contiene destrine-ciclodestrine è stata preparata solubilizzando 21,00 g di LC (linear caps dextrines), 2,10 g di β-CD (beta-ciclodestrine), 5,00 g di sodio ipofosfito monoidrato e 71,00 g di acido citrico in 50 ml di acqua deionizzata, come si riporta in [44] per la preparazione della nanospugna. L'acido citrico è l'agente di cross-linking. La soluzione è stata posta in forno (Memmert VO500) e riscaldata a 100 ha 80 ° C a bassa pressione (30 mbar). La nanospugna ottenuta è stata tritata in mortaio, lavata con eccesso di acqua deionizzata, risciacquata con acetone attraverso la filtrazione su filtro Buchner.
La membrana PWC-NS è stata preparata usando N, N dimetilformammide (DMF, Sigma-Aldrich) come solvente. Una soluzione di 1,0 g PWC e 50 mg di nanospugna in 4,0 ml di DMF è stata agitata magneticamente a temperatura ambiente fino alla completa dissoluzione di PWC. La soluzione è stata stesa a film con un applicatore (Elcometer 4340 automatico) impostando uno spessore di 400 micron. La membrana è stata lasciata asciugare a 40 ° C durante la notte. La membrana è stata ulteriormente essiccata sotto vuoto a 120 ° C per 6 ore e conservata in glovebox prima di eseguire il test nella cella Li-O_2. La membrana così ottenuta viene indicata con PWC_NS, uno schema della preparazione è riportato in **Figura 1**.

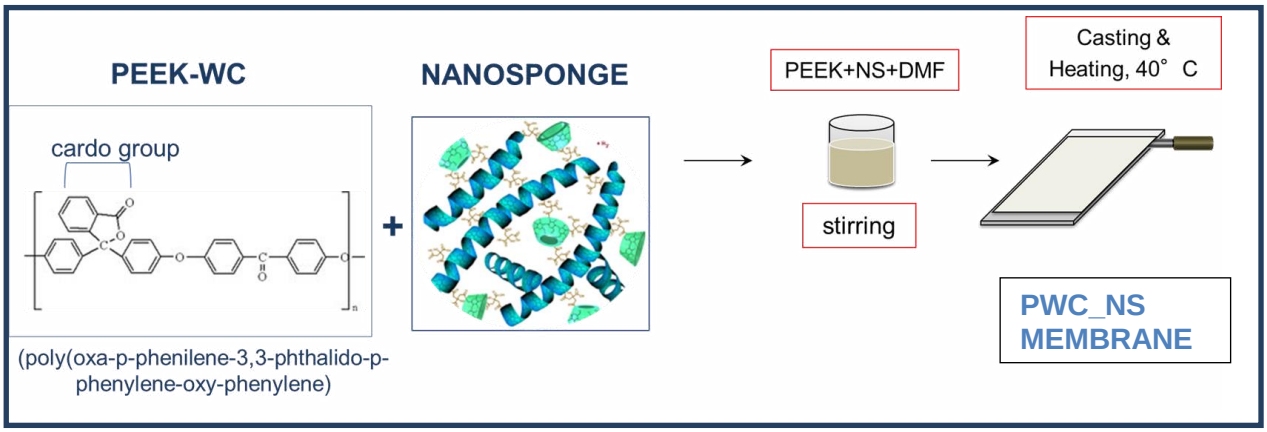


Figura 1. Stadi di preparazione della membrana PWC_NS

3.1 Procedura di caratterizzazione della membrana- caratterizzazione morfologica/ caratterizzazione elettrochimica.

L'analisi di diffrazione dei raggi X è stata effettuata utilizzando un diffrattometro per polvere Philips X'pert MPD ad alta risoluzione, dotato di radiazione Cu Kα (V = 40 kV, I = 30 mA) e un monocromatore secondario in grafite. I profili di diffrazione sono stati raccolti nell'intervallo 2θ compreso tra 15 ° e 90 °, con una fase di acquisizione di 0,018 ° e un tempo per fase di 10 s utilizzando un rivelatore PIXcel-1D a stato solido con 255 canali attivi. Le morfologie dei campioni sono state esaminate utilizzando un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM, JEOL-JSM-6700F) e microscopia elettronica a scansione (SEM FEI ispeziona S50 accoppiato con EDAX GENESIS SUTW Sapphire Detector). Isoterme di adsorbimento di azoto a 77 K sono state effettuate da ASAP 2020 Instrument (Micromeritrics). La superficie specifica (SSA) dei campioni è stata calcolata con il metodo Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizzando il modello di Langmuir. Le misurazioni degli angoli di contatto sono state eseguite a temperatura ambiente utilizzando un

analizzatore Drop Shape DSA 100 Krüss. Inizialmente, gocce di circa 10 ml sono state depositate sulla superficie della membrana con una siringa stretta. Sono state ripetute cinque misurazioni consecutive e sono stati calcolati sia il valore medio sia la deviazione standard. La permeabilità all'ossigeno è stata misurata con uno strumento Extrasolution MultiPerm. La membrana è stata montata sullo strumento con un telaio di riduzione della superficie per realizzare una superficie esposta di 2,27 cm^2. Le analisi sono state eseguite utilizzando una pressione di 1,0 atm, a 25 ° C con un tasso di umidità dell'85%. L'assorbimento dell'elettrolita è stato ottenuto misurando il peso della membrana secca e della membrana saturata dopo l'immersione per 12 h nell'elettrolita (0,5 M LiTFSI in DMSO, Solvionic). L'assorbimento dell'elettrolita è stato calcolato secondo l'equazione: assorbimento elettrolitico = ($[M_e$-$M_0]$ / M_0) x 100; dove M_0 e M_e sono i pesi della membrana prima e dopo l'immersione, rispettivamente. La conducibilità ionica della membrana è stata determinata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) nella gamma di frequenze 100 kHz e 1 Hz a potenziale di circuito aperto utilizzando uno strumento potenziostato CHI (Cambria Instruments). Dischi di 2,54 cm^2 sono stati tagliati (dopo immersione della membrana nell'elettrolita) e inseriti tra due elettrodi di in acciaio inossidabile. La conduttività ionica è stata ricavata dall'equazione: σ = (l / A) x (1 / RΩ) dove l è lo spessore della membrana, A è l'area superficiale della membrana e RΩ è il valore di resistenza all'intercetta ad alta frequenza. Le proprietà interfacciali della membrana preparata con elettrodo di Li e la corrispondente variazione di resistenza con il tempo di contatto sono state misurate monitorando l'evoluzione temporale della risposta di impedenza (EIS) in una cella simmetrica Li / membrana / Li (cella ECC-Std). La cella è stata mantenuta a OCV a temperatura ambiente. Per i cosiddetti esperimenti galvanici di "placcatura/strippatura", la cella simmetrica Li / membrana / Li è stata sottoposta a cicli di corrente di ±0,1 mA cm^{-2} per la durata di 2,0 ore per ciclo. L'assemblaggio di celle "di controllo" consisteva in Li / separatore / cella Li simmetrica. In entrambe le celle si è utilizzato l'elettrolita era 0,5 M LiTFSI / DMSO, la quantità dell'elettrolita era 200 µl.

Il catodo ad ossigeno è stato preparato come strato sottile su strato di diffusione del gas di carta carbone (GDL-24BC, SIGRACET SGL Technologies). Una slurry a base di N-metil-2-pirrolidone (NMP) di carbonio mesoporoso (nanopolveri, grafitizzato, dimensione delle particelle <500 nm, Aldrich) e fluoruro di polivinilidene (Kynar® 761, Arkema), sono stati miscelati nel rapporto ponderale di 90:10 con un miscelatore del tipo Retsch, MM 400.
La sospensione è stata depositata sul GDL-24BC utilizzando un doctor blade. Il film è stato essiccato a 70 ° C per una notte per ottenere catodi compositi con una massa di carbonio mesoporoso di 0,75 - 0,01 mg cm^{-2}. Prima di eseguire il test in una cella Li-O_2, i catodi sono stati essiccati sotto vuoto a 120 ° C per 6 ore. L'area geometrica dei catodi era di 2,54 cm^2. Un disco di litio (18 x 0,2 mm, Chemetall s.r.l.) costituiva l'anodo e un disco di fibra di vetro (18 x 0,65 mm, ECC1-01-0012-A / L) costituiva il separatore. Una soluzione di 0,5 M LiTFSI in DMSO (Solvionic) costituiva l'elettrolita. In questo lavoro, "la cella di controllo" si riferisce a una cella con Li non protetta mentre la cella "cella PWC-NS" include la membrana, inserita tra Li e il separatore. La quantità di elettrolita è stata fissata a un valore di 200 µl nelle due celle "control" e "PWC-NS". Le celle sono state assemblate nella glove-box (Mbraun Labstar) utilizzando un design di cella elettrochimica ECC-Air (EL-Cell, GmbH). Le celle sono state scaricate galvanostaticamente e caricate da un tester per batterie Arbin BT-2000 a temperatura ambiente, tra 2,25 - 4,4 V rispetto a Li^+ / Li a 0,1 mA cm^{-2}. Durante le misurazioni, l'O_2 puro con una portata di 3,0 ml min^{-1} è stato flussato. Le prove di ciclostatica galvanostatica sono state eseguite in modalità tempo / potenziale controllato in un intervallo di potenziale di 2,25 V e 4,4 V rispetto a Li^+ / Li con un tempo limite di 10 ore di scarica e 10 ore di carica, con una densità di corrente di 0,075 mA cm^{-2}. Prima di ogni test, le celle sono state mantenute sotto flusso di ossigeno per 6 ore a OCV.

3.2 Risultati sperimentali

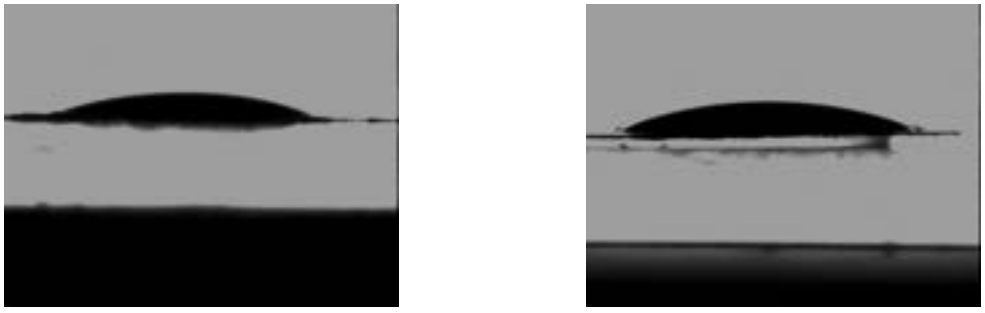
La Tabella 1 riporta la permeabilità all'O_2, gli angoli di contatto, l'assorbimento dell'elettrolita e la conduttività ionica delle membrane con e senza incorporazione di nanospugna (NS). La membrana, qui indicata con PWC-NS, presentava una permeabilità all'ossigeno molto bassa e un assorbimento elevato di

elettrolita. La permeabilità di O_2 per PWC era di circa 0,41 Barrer quella della membrana PWC-NS era solo 0,0123 Barrer. Come confronto, la permeabilità di O_2 del nitrato di cellulosa è nell'intervallo 0,5-1,5 Barrer [33] e quella di Nafion essiccato è 1,43 Barrer a 30 ° C [34]. Le nanospugne cambiano chiaramente la morfologia e la struttura della membrana PWC che si prevede aumenterà la densità, riducendo così la permeabilità dell'O_2 [35].

Membrane	*O_2 permeability (Barrer*)*	*Contact angle (°)*	*Ionic conductivity** (Scm^{-1})*	*Electrolyte uptake (wt%)*
PWC	0.4056	26.92±2.74	$2.57 \cdot 10^{-4}$	75
PWC-NS	0.0123	22.12±3.03	$4.06 \cdot 10^{-4}$	305

Tabella 1. Permeabilità dell'ossigeno, angoli di contatto, assorbimento dell'elettrolita, conduttività ionica delle membrane che non contengono (PWC) o che contengono (PWC-NS) le nanospugne.

Per PWC, l'angolo di contatto era di circa 27 ° con DMSO, simile a quello di PEEK con alchil carbonati [36]. PWC-NS presenta un angolo di contatto inferiore di 22 ° che indica una maggiore affinità di PWC-NS verso l'elettrolita (**Figura 2**). L'assorbimento dell'elettrolita di PWC-NS è stato del 305% superiore a quello di PWC (75%).



a) b)

Figura 2. Angoli di contatto per la membrana (a) PWC e per la membrana (b) PWC-NS.

Per PWC-NS, la conduttività ionica era di 4,06 x 10^{-4} S cm^{-1}, circa 1,5 volte superiore a quella di PWC (2,57 x 10^{-4} S cm^{-1}) (**Figura 3**). Ciò significa che il trasporto di ioni è più semplice in PWC-NS, a causa del maggiore assorbimento di elettrolita, poiché un assorbimento dell'elettrolita da parte della membrana che sia rapido ed uniforme si traduce in una migliore conduttività ionica. Nelle membrane conduttive protoniche per celle a combustibile si prevede che le ciclodestrine (CD) migliorino la conduttività ionica a causa della loro capacità di adsorbire H_2O [35]. Tuttavia, è stato osservato che l'aggiunta di ciclodestrine (CD) in elettroliti polimerici cristallini di polietilene ossido (PEO) forma dei nano-canali favorevoli ai moti Li^+, mentre la dimensione della cavità del CD impediva l'accesso degli anioni, risultando in una buona separazione del Li^+ e degli anioni del sale elettrolitico [37]. In particolare, la conduttività ionica di beta-CD-PEO / Li^+ è molto superiore a quella di beta-CD-PEO / Li^+ a causa della maggiore cavità di beta-CD che facilita il trasporto di ioni. [37]. Attualmente stiamo cercando di studiare questo comportamento e la possibilità di un ruolo diretto di nanospugna / beta-CD sulla conduttività ionica nella nostra membrana PWC-NS.

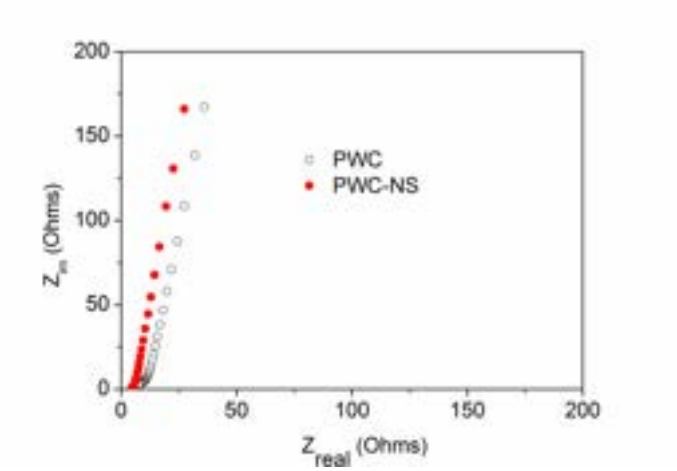


Figura 3. Misure di impedenza (EIS) a circuito aperto per la determinazione delle conduttività ioniche per la membrana (cerchio nero) PWC e per la membrana (cerchio rosso) PWC-NS.

La solubilità della membrana PWC in DMSO è piuttosto alta, impedendo il suo utilizzo in celle Li-O_2 con elettrolita DMSO. L'aggiunta di nanospugne diminuisce notevolmente la solubilità della membrana in questo tipo di elettrolita e impartisce maggiore stabilità chimica e meccanica come dimostrato dalla **Figura 4**.

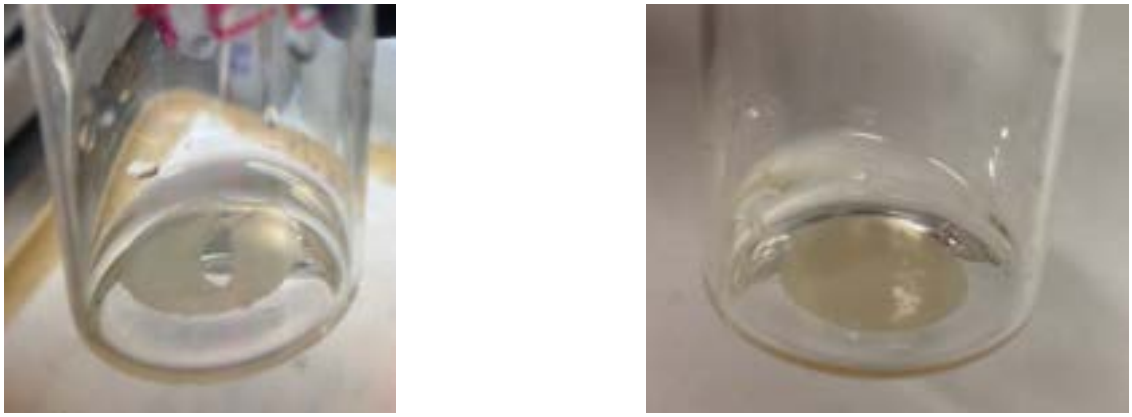


Figura 4. Immagine della membrana (sinistra) PWC immersa per 120 ore in DMSO, si osserva un progressivo degrado della membrana fino a rottura. Immersione della membrana (destra) PWC-NS per 30 giorni in DMSO, la membrana appare ancora intatta.

La **Figura 5** mostra le immagini FESEM della nanospugna (a) insieme a quelle della membrana PWC-NS (b-d). La nanospugna si presenta sotto forma di aggregati di particelle di morfologia irregolare, con una dimensione media delle particelle di alcuni micron. La superficie specifica (SSA) della nanospugna era 4,0 m^2 / g utilizzando il modello Langmuir (**Figura 6**). Lo spessore della membrana PWC-NS era di circa 37 µm. La superficie superiore è densa si osserva dalle immagini FESEM, mentre l'immagine della sezione trasversale presenta una struttura interna spugnosa con pori di pochi micrometri di dimensione.

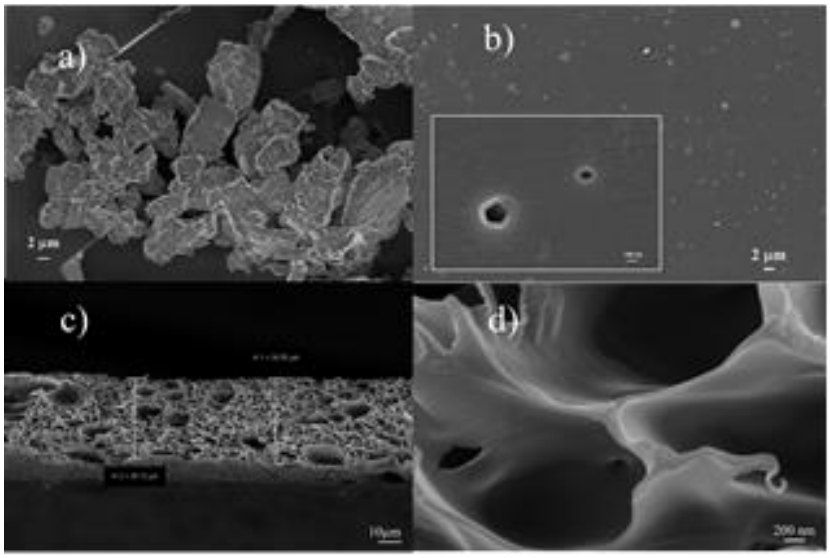


Figura 5. Immagini FESEM della nanospugna (a); della superficie della membrana PWC-NS (b) e della sua cross-section (c,d), lo spessore della membrana risulta essere 37 micrometri.

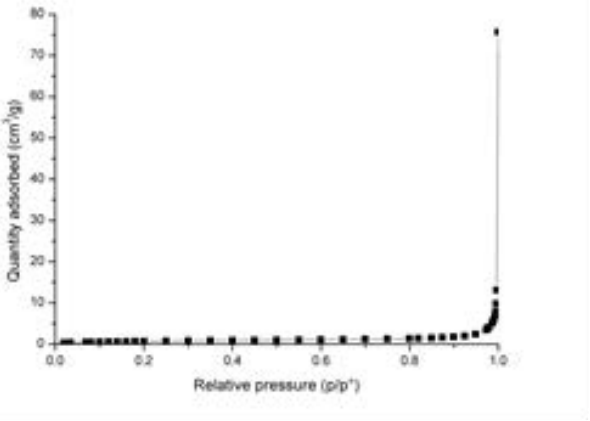


Figura 6. Isoterma di adsorbimento (N_2 a 77K) della nanospugna, da cui si è calcolato il valore dell'area BET di 4,0 m^2 / g.

La membrana PWC-NS è stata inserita tra sottili dischi di metallo al litio in una cella simmetrica (Li / membrana / Li) per verificarne la compatibilità con l'anodo. Le curve EIS risultanti sono illustrate nella **Figura 7**, in cui è mostrata l'evoluzione della resistenza interfacciale in 20 giorni. Il diametro del semicerchio è correlato all'impedenza interfacciale complessiva, mentre l'intercetta con l'asse *x* ad alta frequenza descrive la resistenza dell'elettrolita [38]. Il valore della resistenza interfacciale è aumentato durante i primi giorni di stoccaggio, ma dopo 4 giorni è risultato stabile nel tempo e in accordo con le tendenze osservate per la formazione dello strato SEI da parte di $LiNO_3$ in DMSO [23, 28]. Inoltre, i risultati hanno indicato che non si sono verificate forti reazioni collaterali indesiderate, essendo la membrana in contatto interfacciale intimo con l'elettrodo di Li.

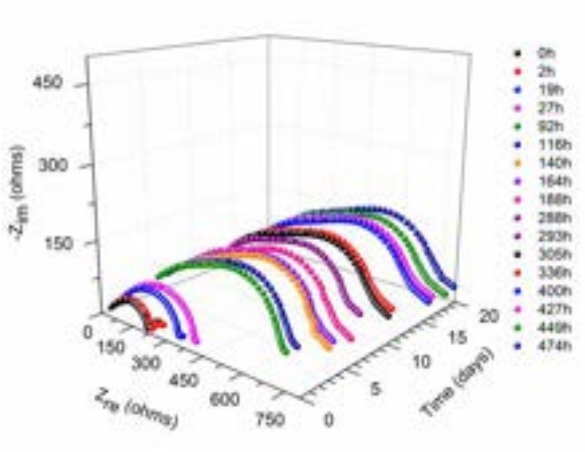


Figura 7. Diagramma di Nyquist in 3D ottenuto attraverso misure di impedenza (EIS) in tempi successivi per una durata complessiva di 20 giorni, utilizzando una cella simmetrica Li/membrana/Li in condizioni di circuito aperto.

Abbiamo inoltre studiato lo "strippaggio" del Li protetto dalla membrana in elettrolita LiTFSI / DMSO utilizzando celle simmetriche [Li | membrane | Li] in cui il litio è stato strippato per 2 ore per ciclo a corrente fissa (±0,1 mA cm^{-2}) in modo da simulare il "plating-stripping" nelle celle Li-O_2 (**Figura 8**). La misurazione è stata utile per esplorare la durata di vita dell'anodo protetto dalla membrana. Qui con "controllo" ci riferiamo ad una cella simmetrica assemblata senza membrana sul Li, mentre "PWC-NS" si riferisce a una cella simmetrica assemblata con la membrana PWC-NS inserita tra i due dischi Li.

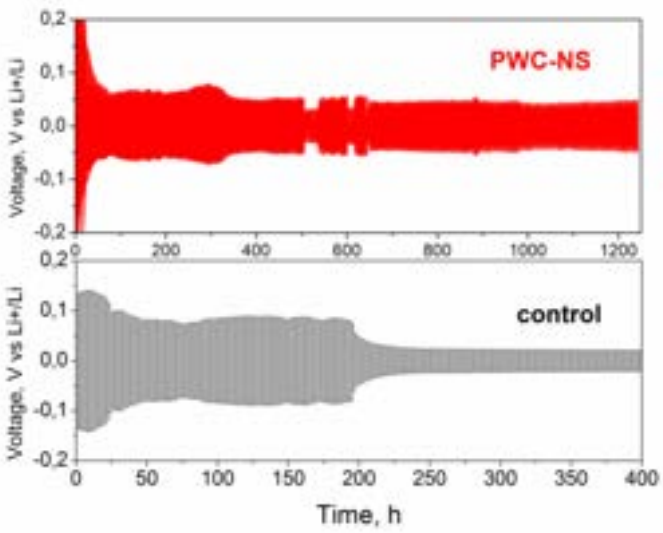


Figura 8. Strippaggio del Litio in presenza (curva rossa) e in assenza della membrana, in una cella simmetrica, densità di corrente applicata ±0,1 $mAcm^{-2}$ per un tempo di due ore per ciclo, su un tempo complessivo di 1200 ore

La **Figura 8** mostra che la cella di "controllo", che non contiene la membrana protettiva, presenta una caduta di tensione grande e irreversibile dopo 200 ore di funzionamento. Ciò è coerente con la formazione di dendriti o di una superficie estremamente porosa dovuta a una deposizione irregolare di Li sull'anodo [39]. Tale morfologia superficiale dovuta a uno strato SEI irregolare e che cambia nel tempo è stata già osservata su anodi di Li non protetti durante strippaggio / placcatura in DMSO [20]. Al contrario, la cella

contenente la membrana PWC-NS rimane stabile per più di 1.200 h prima di presentare un decremento delle prestazioni. Ciò è coerente con la stabilizzazione dell'interfase Li da parte della membrana PWC-NS durante l'elettrodeposizione di Li, che limita la formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo.

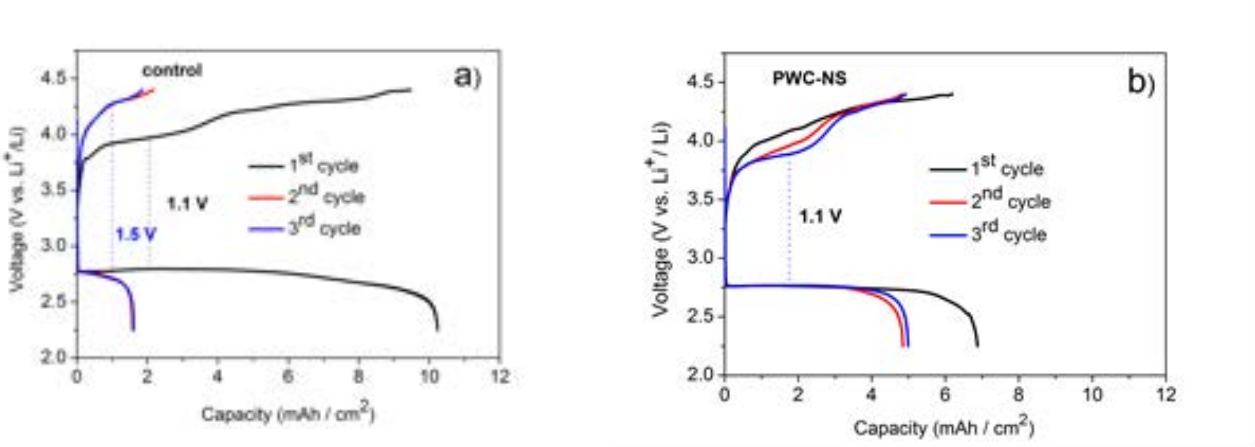


Figura 9. Scariche e ricariche complete a 0.1 $mAcm^{-2}$ per (a) cella senza membrana, (b) cella contenente la membrana; si osservi che la cella contenente la membrana mantiene una capacità più alta e costante nel passaggio dal primo al secondo ciclo di scarica/carica

La **Figura 9** mostra i test di carica della carica di carica galvanostatica alla densità di corrente di 0,1 mA cm^{-2} tra 2,25 - 4,4 V rispetto a Li^+ / Li per le celle Li-O_2 "controllo" e "PWC-NS". Le celle sono state mantenute per 6 ore a circuito aperto prima delle misurazioni in presenza di flusso di O_2 di portata di 3,0 ml min^{-1}. La 1ª capacità di scarica per la cella di controllo era di circa 10,25 mA h cm^{-2}. Tale valore di capacità elevata è coerente con l'uso dell'elettrolito a base di DMSO [27] e con il verificarsi di reazioni collaterali principalmente correlate alla decomposizione dell'elettrolito [40]. Quest'ultima ipotesi è confermata dall'andamento dei cicli successivi. Come previsto, la capacità di scarica scende a un valore di 1,61 mA h cm^{-2} al 2 ° ciclo e si osserva un aumento della capacità di carica rispetto alla capacità di scarica, attribuito decomposizione dell'elettrolita durante la carica che si trova in eccesso nei pori del catodo [41]. In condizioni sperimentali in cui c'è un flusso continuo di O_2 che accelera i meccanismi di decomposizione e gli effetti di evaporazione dell'elettrolita, il comportamento ciclico della cella PWC-NS con Li protetto appare migliore di quello "di controllo". La cella ha riscontrato un valore inferiore della capacità di scarica iniziale (6,88 mA h cm^{-2}). Ma dopo il 1 ° ciclo, solo il 28% della capacità di scarica iniziale viene persa. Al 2 ° ciclo, la cella presenta una maggiore ritenzione di capacità e la diminuzione del plateau della tensione di carica sta ad indicare che vengono formate quantità inferiori di prodotti collaterali sul catodo. Ciò consente una più facile conversione dei prodotti di scarica durante la successiva ricarica, che avviene a potenziali inferiori [27]. Tali risultati supportano l'ipotesi che la decomposizione di DMSO si verifichi ad entrambi gli elettrodi, ma principalmente all'interfaccia Li / elettrolita [20]. Pertanto, la membrana può effettivamente alleviare, in una certa misura, tali reazioni collaterali.

Per dimostrare la possibile applicazione della membrana proposta come protezione anodica, la ciclabilità della cella è un parametro fondamentale che determina le prestazioni complessive, in particolare la stabilità ciclica e la reversibilità. La stabilità ciclica a lungo termine delle celle in elettrolita LiTFSI-DMSO 0,5 M è stata studiata riducendo la capacità a 0,75 mA h / cm^2 (**Figura 10**). Entrambe le celle di controllo e PWC-NS sono state ciclate alla stessa densità di corrente di 0,075 mA / cm^2, limitando il tempo di scarica / carica a 10 ore, con una tensione di interruzione di 2,5 V per la scarica e di 4,4 V rispetto a Li^+ / Li per la carica. Entrambe le celle hanno mostrato un plateau di tensione di scarica (2,80 V vs. Li^+ / Li) vicino al

valore teorico di formazione di Li_2O_2 e coerente con l'andamento della tensione di scarica nell'elettrolito basato su DMSO [42]. Questo indica il verificarsi dello stesso processo durante la scarica. In tali condizioni sperimentali la cella "di controllo", senza la membrana sull'anodo, non ha ottenuto più di 40 cicli stabili e reversibili. Dopo 45 cicli, si osserva la totale perdita di capacità della cella. Un tale numero limitato di cicli può essere correlato a un più elevato crossover O_2 sull'anodo, che aumenta le reazioni collaterali (decomposizione dell'elettrolita) all'interfase anodo / elettrolita causando una prematura perdita di capacità. Al contrario, la cella PWC-NS ha dimostrato una durata di ciclo più lunga nell'elettrolita DMSO ossigenato, per oltre 70 cicli. In tal caso, si sono osservati dei profili di tensione diversi, si osserva che la cella PWC-NS ricarica a tensioni più basse. Meno sovratensioni sulla carica sono indicative di una maggiore stabilità del sistema con l'anodo protetto.

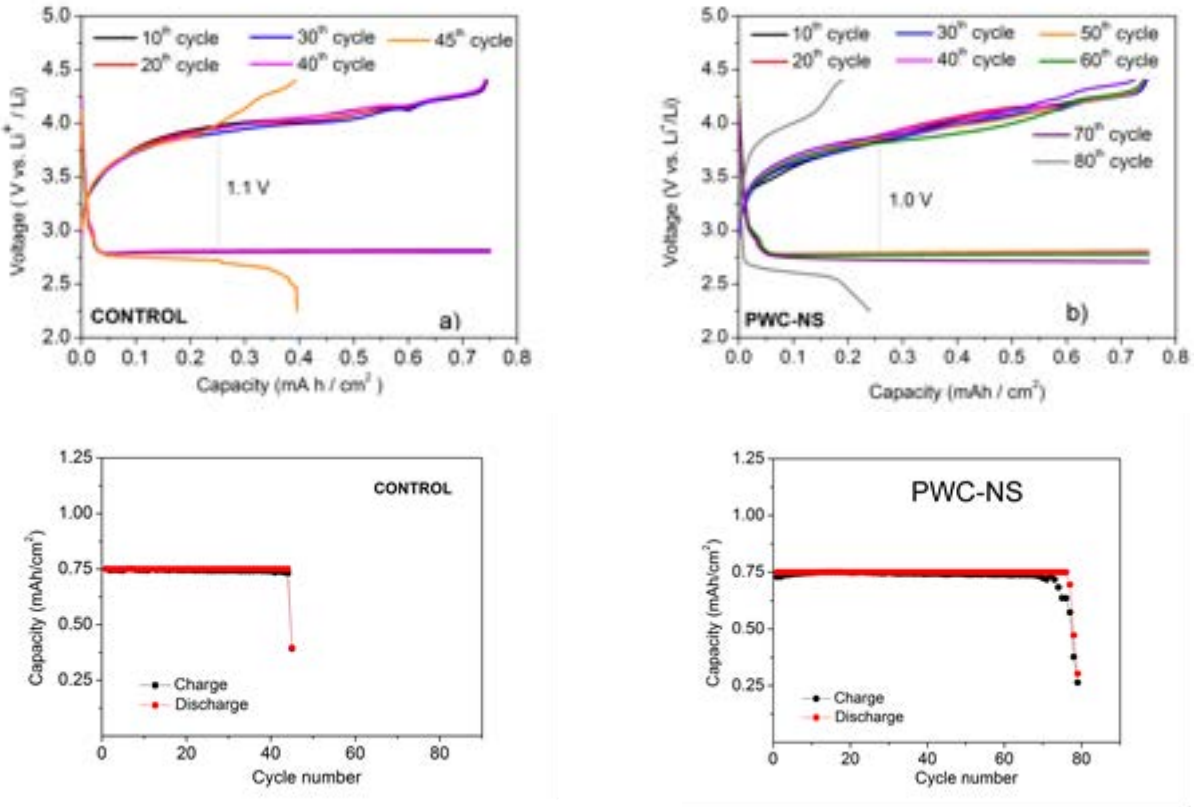


Figura 10. Profili di scarica e ricarica a capacità limitata per le celle con anodo protetto (PWC-NS) e con anodo non protetto (CONTROL).

Abbiamo analizzato la superficie dei catodi ciclati per scoprire se i processi elettrochimici in entrambe le celle sono coerenti con la formazione e la decomposizione di Li_2O_2 come previsto. L'analisi postmortem XRD dei catodi ottenuta dissemblando le celle "control" e quella PWC-NS, dopo 10 cicli di scarica / carica consecutivi, sono mostrate in **Figura 11**. Vale la pena notare che la quantità di Li_2O_2 cristallino che si forma è pochissima lavorando in condizioni di capacità limitata. Ciò nonostante, in entrambe le celle si osserva la formazione di Li_2O_2 (codice di riferimento: 01-074-0115) durante la scarica [43]. I risultati XRD dei due catodi scaricati sono simili, ciò indica che non esiste alcuna interferenza da parte della membrana PWC-NS sulla formazione di Li_2O_2 durante il processo di scarica. In entrambe le celle, i picchi attribuiti a Li_2O_2 scompaiono durante la carica come previsto dalla reazione di evoluzione di ossigeno.

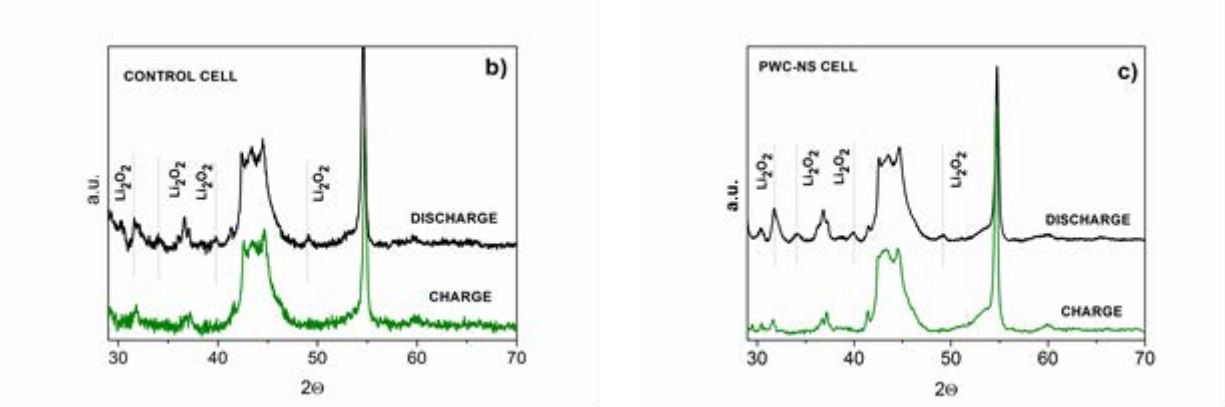


Figura 11. Profili XRD dei catodi ottenuti dopo dieci cicli di scarica (curva nera) e dieci cicli di carica (curva verde) per catodi ciclati in celle senza la membrana sull'anodo (CONTROL) o incorporando la membrana sull'anodo (PWC-NS cell).

In breve, è stata preparata una nuova membrana di PEEK-WC (PWC) con l'incorporazione di nanospugne a base di ciclodestrine / destrine. La membrana è stata caratterizzata e utilizzata nelle celle litio ossigeno per proteggere l'anodo Li dal crossover O_2 in elettrolita a base di DMSO. Le nanospugne sono essenziali per conferire sufficiente stabilità al PWC in DMSO. Le caratteristiche della membrana appaiono interessanti, si osserva un assorbimento di elettrolita elevato, una buona conduttività ionica e una bassa permeabilità di O_2 che hanno permesso di ottenere migliori prestazioni elettrochimiche, quali una maggior ciclabilità (durata) delle celle e un mantenimento della capacità superiore.
La cella con litio protetto ha mostrato una durata quasi del doppio in quanto la membrana ha limitato l'eccessiva formazione di dendriti all'anodo di litio. Si noti che non è stato utilizzato alcun catalizzatore sul catodo e si è alimentata la cella con un flusso continuo di O_2 al catodo. Sebbene sia necessario un ulteriore lavoro verso formulazioni elettrolitiche più stabili, le strategie di protezione per l'anodo Li sono significative e la ricerca dovrebbe affrontare questo problema fondamentale al fine di progettare batterie Li-O_2 altamente resistenti e più sicure.

4 Membrane composite a base di metacrilati ottenute attraverso tecnica UV-Curing

Dal 1973 [44], sono stati condotti molti studi sugli elettroliti polimerici come miscelazione, copolimerizzazione, reticolazione e aggiunta di nanoriempitivi per modificare il polimero e aumentarne la conduttività ionica. Poli (ossido di etilene) (PEO), poli (vinilidene fluoruro) (PVDF), poli (vinilidene fluoruro) - hefafluoropropilene (PVDF-HFP) e poli (metilmetacrilato) (PMMA) sono stati ampiamente utilizzati come matrice polimerica comprendente elettroliti liquidi tradizionali e / o cariche inorganiche. Tuttavia, la fabbricazione di questi GPE a base di polimeri generalmente porta al consumo di una grande quantità di solventi [45]. Un altro metodo consiste nel polimerizzare uno o più monomeri / polimeri su un separatore commerciale per risolvere problemi di proprietà meccaniche [46]. Il problema principale a parte la complessità, è il peso del sistema di elettrolita ottenuto, che riduce la densità energetica totale della cella. Sono stati anche proposti elettroliti a polimeri solidi a doppia rete, che combinano le buone proprietà di due diverse reti polimeriche (ad esempio buona conduttività ionica e buone proprietà meccaniche) e la diminuzione della cristallinità [46]. Pur essendo molto interessante e intrigante, questo approccio non consente ancora il conseguimento di un alto numero di cicli a temperatura ambiente.

È stata anche studiata la polimerizzazione diretta di liquidi ionici [47], tuttavia le condizioni di preparazione sono molto restrittive e complicate, i processi richiedono molto tempo e le conduttività del polimero ottenuto non sono superiori a 10^{-4} S / cm a 30 ° C. Aggiungendo una piccola quantità di monomero a un liquido ionico (IL), ad esempio monomeri vinilici che possono essere polimerizzati in IL mediante polimerizzazione radicalica indotta termicamente, è possibile ottenere un polimero caratterizzato da conduttività ioniche superiori [48, 49] tuttavia, ancora una volta, la sintesi complicata e rigorosa ostacola la produzione su larga scala. Tuttavia, l'elevata stabilità chimica, termica ed elettrochimica dei liquidi ionici li rende un ottimo candidato per questo tipo di applicazione.
Qui proponiamo la preparazione di un elettrolita composito polimerico (PCE) mediante fotopolimerizzazione a radicali liberi, esente da solventi ma che incorpora un liquido ionico e un materiale ceramico, attraverso un trattamento UV a temperatura ambiente. La formulazione reattiva per la preparazione delle membrane polimeriche è basata su un oligomero dimetacrilico (BEMA). Le membrane di elettrolita polimerico sono state sintetizzate mediante radiazione UV di una miscela di BEMA e un adeguato foto-iniziatore radicalico, con N-propil-N-metilpirrolidinio bis (trifluorometansolfonil) immide) (Pyr13TFSI), LiTFSI come fonte di litio e $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP) come additivo inorganico.

4.1 Preparazione e caratterizzazione delle membrane di metacrilato via UV-curing

Le soluzioni precursori contengono: il dimetacrilico oligomero bisfenolo A etossilato (15 EO / fenolo) dimetacrilato (BEMA, Mn = 1700, Aldrich), LiTFSI (litio bistrifluorometano-solfonimmide, $CF_3SO_2NLiSO_2CF_3$, Aldrich) sale, Pyr13TFSI (N-propil-N-metilpirrolidinio bis (trifluorometansolfonil) immide, $C_{10}H_{18}F_6N_2O_4S_2$, Solvionic) IL, polvere ceramica LAGP con 2-idrossi-2-metil-1-fenil-propano-1-one (Darocur 1173, Ciba Specialty Chemicals) come foto-iniziatore. Tutti i reagenti sono stati essiccati e degasati sotto vuoto prima di essere trasferiti in glove-box (contenuto di O_2 e H_2O <0,5 ppm). La fotopolimerizzazione è stata eseguita utilizzando una lampada UV a media tensione di vapore Hg (Helios Italquartz, Italia), con un'intensità di radiazione di 28 mW cm^{-2}.
Le soluzioni dei precursori sono state ponderate e preparate all'interno del glovebox. Un primo polimero (PCE) era composto da BEMA: PYR13TFSI: LiTFSI in proporzione 40wt%: 50wt%: 10wt%. Il secondo PCE era composto da BEMA: PYR13TFSI: LiTFSI: LAGP in proporzione 35wt%: 50wt%: 10wt%: 5wt% e, in entrambi i casi, 3wt% di fotoiniziatore. Entrambe le soluzioni sono state agitate magneticamente fino a ottenere una dispersione omogenea. Successivamente, le soluzioni sono poste su un vetrino o direttamente su un foglio di litio (Chemetall, spessore 0,2 mm), chiuso all'interno di un tubo di quarzo e portato all'interno della lampada UV. La soluzione è stata irradiata ai raggi UV per 3 min.

La stabilità termica è stata valutata mediante analisi TGA, effettuata tra 25 ° C e 800 ° C ad una velocità di 10 ° C / minuto, in aria (strumento TGA / SDTA-851, METTLER, Svizzera).
La conducibilità ionica delle membrane è stata determinata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) come precedentemente descritto. Le celle assemblate sono state mantenute in un intervallo di temperatura tra 25 e 70 ° C. La resistenza dell'elettrolita è stata data dall'intercetta ad alta frequenza determinata analizzando la risposta di impedenza. La conducibilità ionica è stata calcolata come riportato in precedenza.
Le proprietà interfacciali delle membrane con l'elettrodo di metallo Li e la corrispondente variazione di resistenza con il tempo di contatto, sono state misurate monitorando l'evoluzione temporale della risposta di impedenza (EIS) di una cella simmetrica Li / Li con la membrana corrispondente inserita tra (ECC-Std). Le celle sono state mantenute a temperatura ambiente in condizioni di circuito aperto.
La stessa configurazione simmetrica di cella è stata utilizzata per studiare l'effetto della membrana sul fenomeno della placcatura e strippaggio del litio. Una cella di controllo è stata assemblata come segue Li / Celgard2500 + Pyr13TFSI / Li (ECC-Std).

La stabilità elettrochimica è stata valutata mediante voltammetria a scansione lineare (LSV) eseguita con una cella SS / a membrana / Li (ECC-Std) a una velocità di scansione di 0,5 $mV.s^{-1}$ da 0 a 6 V rispetto a Li + / Li.

4.2 Descrizione e discussione dei risultati ottenuti

Le immagini del PCE ottenuto, con e senza ceramica sono riportate in **Figura 12**. La PCE senza ceramico è una membrana sottile perfettamente trasparente, mentre quella con il ceramico è bianca e mostra una distribuzione omogenea del ceramico. Entrambe sono state reticolate su un vetrino. Le soluzioni dei precursori con e senza ceramico sono state anche reticolate direttamente su litio, Figura 12. Non si osserva nessun segno macroscopico di degradazione di Li, ciò indica una stabilità apparentemente buona del materiale con Li. L'interfase tra elettrolita solido e elettrodo solido è cruciale perché determina le proprietà elettrochimiche delle batterie allo stato solido. Pertanto, questa specifica proprietà è stata ulteriormente studiata monitorando l'evoluzione temporale della risposta di impedenza (EIS) di una cella simmetrica Li / Li con la corrispondente PCE inserita tra due elettrodi di acciaio. Le celle sono state mantenute a temperatura ambiente a circuito aperto. Senza il ceramico il valore della resistenza di trasferimento della carica aumenta durante i primi giorni di stoccaggio, il che indica la formazione di uno strato passivante sulla superficie del metallo di litio a causa della reattività con la membrana polimerica. Dopo 10 giorni, la resistenza al trasferimento di carica è risultata stabile per 20 giorni, solo leggermente fluttuante entro il ± 3% di quest'ultimo valore. Tale stabilizzazione dell'interfaccia può essere spiegata ipotizzando che la morfologia del film di passivazione cambi leggermente durante il tempo iniziale per acquisire infine una struttura più stabile. Con il ceramico, il valore di impedenza (parte reale) è inizialmente bassa (giorno 0) e si osserva una stabilizzazione dopo alcuni giorni dimostrando la formazione di un'interfaccia stabile. Al contrario, per entrambi i campioni, la variazione con il tempo della resistenza dell'elettrolita (cioè il valore di impedenza della parte reale ad alta frequenza) era quasi trascurabile a temperatura ambiente. Ciò dimostra che il liquido ionico contenuto nella rete polimerica non perde le sue proprietà, principalmente a causa della sua natura non volatile, e mostra una buona compatibilità con il litio. Quindi, possiamo concludere che entrambi i PCE sono in grado di formare strati di elettroliti solidi (SEI) densi e stabili sulla superficie dell'elettrodo di Li in breve tempo. Questo strato di SEI inibisce le reazioni chimiche che continuano a verificarsi sulla superficie dell'elettrodo Li attivo e quindi contribuisce a migliorare le proprietà correlate della cella.

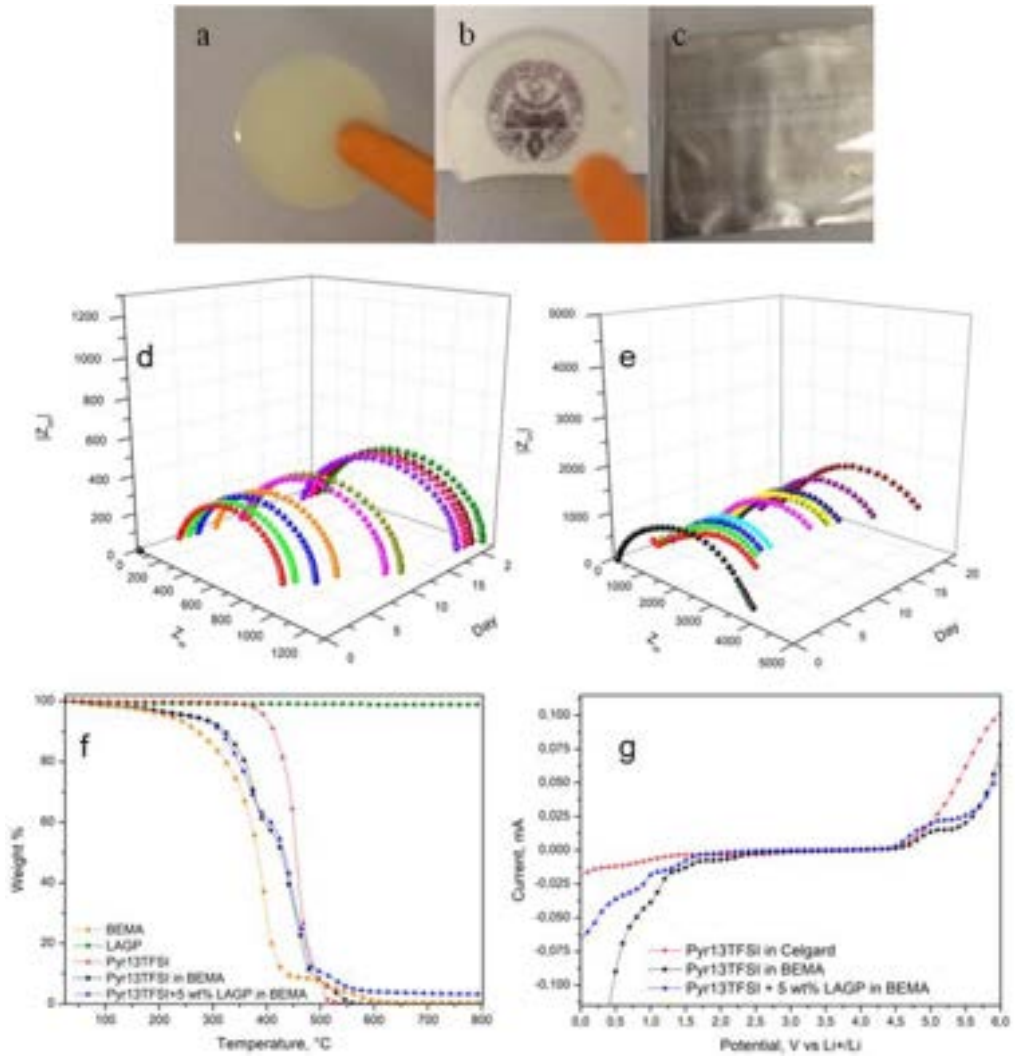


Figura 12. Aspetto delle membrane senza ceramico (a), con ceramico (b) e (c) polimerizzazione diretta sul litio metallico; spettri di impedenza (EIS) per la determinazione della stabilità interfacciale (d) senza ceramico (e) con ceramico; TGA delle membrane (f) e finestra di stabilità delle membrane polimeriche (g).

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata condotta per valutare la stabilità termica delle PCE come mostrato in Fig.12. La perdita di peso era inferiore al 10% in peso per entrambe le PCE fino a 300 ° C (T_{90} intorno a 315 ° C). Tipicamente, gli elettroliti liquidi organici commerciali hanno un potenziale rischio di esplosione a temperature superiori a 100 ° C. Ma una caratteristica insolita del sistema riportato è che la fase liquida nelle PCE, cioè l'IL ha pressioni di vapore pressoché nulle. Ciò significa che la sua stabilità termica è eccezionale e che rende i PC più stabili rispetto al polimero sfuso. Inoltre, è stato riportato che la struttura anionica influenza la stabilità termica e, in particolare, è stata dimostrata la stabilità elettrochimica superiore del liquido ionico a base di pirrolidonio rispetto a quello a base di imidazolio. La combinazione di questi fattori conferma che i PCE ottenuti sono potenzialmente candidati ad essere utilizzate in sicurezza nelle batterie al litio ad alte temperature, ad esempio fino a 300 ° C.
Gli elettroliti polimerici che presentano una ridotta finestra elettrochimica non possono essere usati in celle ad alta tensione, quindi questo parametro è fondamentale per questo tipo di applicazione. La finestra di stabilità delle PCE preparate è riportata in Fig.12, mostra che tali polimeri hanno un'elevata stabilità elettrochimica fino a 4,5 V, dimostrando che la matrice polimerica non ostacola la stabilità intrinseca dell'IL.

La conduttività ionica è un parametro chiave per valutare le prestazioni dell'elettrolita. Diagrammi di Arrhenius di conduttività ionica in un intervallo di temperatura da temperatura ambiente a 70 ° C per entrambi i PCE e per IL supportato su separatore commerciale (Celgard 2010) sono mostrati in **Figura 13**.

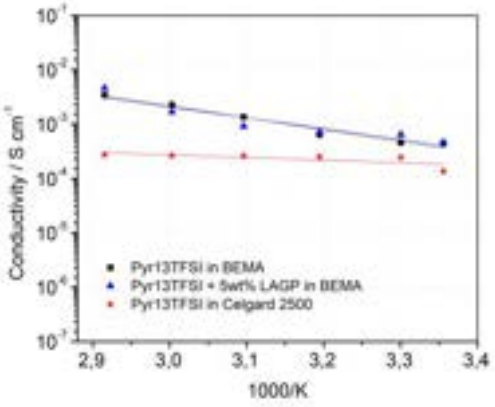


Figura 13. Conducibilità ionica dei vari elettroliti polimerici (PCE) ottenuta attraverso misure di spettroscopia di impedenza alle varie temperature.

Come si può vedere, la conduttività ionica delle PCE indica che l'aumento della temperatura porta all'aumento della conduttività ionica. Inoltre, la presenza di LAGP non modifica affatto la conduttività ionica della PCE, che raggiunge 0,45 mS / cm a temperatura ambiente. È interessante notare che la conducibilità dei PCE è superiore a quella di IL, supportata su separatore Celgard. Una spiegazione potrebbe essere che la dispersione di liquido ionico nell'elettrolita composito produca gonfiore multidirezionale delle catene molecolari polimeriche, formando più regioni amorfe e fornendo quindi canali efficaci per la migrazione Li^+.

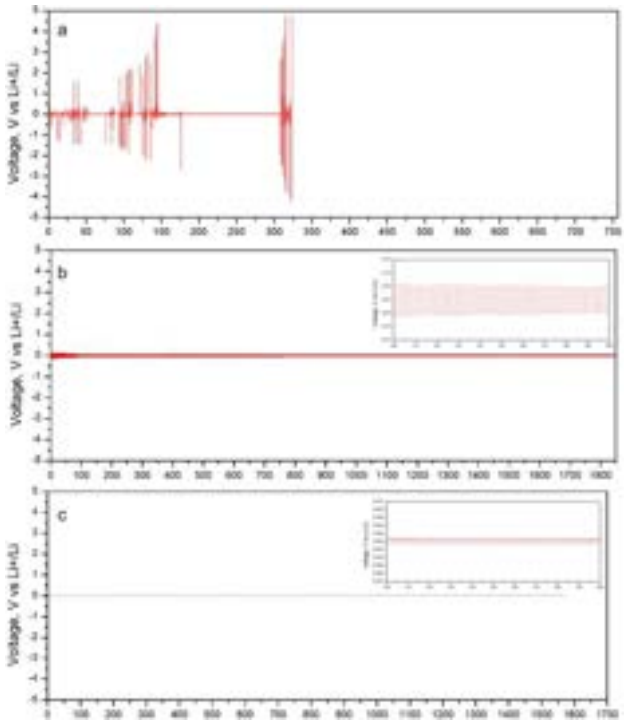


Figura 14. Placcatura/strippaggio del litio in presenza dei vari elettroliti polimerici

Sono stati eseguiti studi di stripping / platting di entrambi i PCE in celle simmetriche e i risultati sono stati confrontati con il liquido ionico su Celgard; i profili di tensione sono riportati in **Figura 14**. La curva di tensione per IL su Celgard (**Figura 14.a**) mostra fluttuazioni significative. Questo comportamento può essere spiegato da variazioni notevolmente accentuate nella morfologia superficiale degli elettrodi durante il processo di placcatura / stripping, con conseguente instabilità dell'interfaccia Li / elettrolita. Al contrario, le celle con PCE forniscono plateau di tensione estremamente piatta e stabile per più di 1500 ore nelle stesse condizioni (Fig. 14 b), indicando una reversibilità altamente stabile della placcatura e dello stripping del litio e una crescita di dendriti significativamente contenuta. Per la cella con PCE ceramici (Fig.14 c), la polarizzazione è ancora più piccola. Questa eccellente prestazione potrebbe trarre beneficio dalla cooperazione tra il blocco delle particelle di LAGP e la penetrazione dei dendriti di litio unitamente a una leggera tensione all'interazione di polimeri di dendriti con interfaccia Li / polimero. Inoltre, il confronto tra le celle con PCE e la cella con IL supportato su Celgard dimostra chiaramente che i PCE possono ridurre efficacemente la densità di corrente locale all'interfaccia con Li, stabilizzando così lo stripping di Li. In tal modo, l'aumento della sinergia dell'additivo ceramico e della matrice polimerica dovrebbe fornire un anodo di litio privo di dendriti.

4.3 Riferimenti bibliografici

[1] D. G. Kwabi, N. Ortiz-Vitoriano, S. A. Freunberger, Y. Chen, N. Imanishi, P. G. Bruce, Y. Shao-Horn, *MRS Bulletin*, **2014**, *39*, 443-452

[2] M. Balaish, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 2800-2822

[3] H. G. Jung, J. Hassoun, J. B. Park, Y. K. Sun, B. Scrosati, *Nature Chemistry*, **2012**, *4*, 579–585

[4] X. Yang, J. Xu, D. Bao, Z. Chang, D. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1700378

[5] X-Y. Yang, J-J. Xu, Z-W. Chang, D. Bao, Y-B. Yin, T. Liu, J-M. Yan, D-P. Liu, Y. Zhang, X-B. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 1702242

[6] F. Cheng, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2172–2192

[7] Z. Chang, J. Xu, X. Zhang, Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1700875

[8] Z. Wang, Y. You, J. Yuan, Y. X. Yin, Y. T. Li, S. Xin, D. Zhang, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2016**, *8 (10)*, 6520-6528

[9] C. Sun, F. Li, C. Ma, Y. Wang, Y. Ren, W. Yang, Z. Ma, J. Li, Y. Chen, Y. Kim, L. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 7188-7196

[10] J-J. Xu, Z-W. Chang, Y-B. Yin, X-B. Zhang, *ACS Cent. Sci.*, **2017**, *3*, 598−604

[11] J-J. Xu, X-B. Zhang, *Nat. Energy*, **2017**, *2*, 17133

[12] R. Black, J. H. Lee, B. Adams, C. A. Mims, L. F. Nazar, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 410–414

[13] E. M. Erickson, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, D. Hirshberg, E. De la Llave, I. Shterenberg, A. Rozenman, A. Frimer, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162 (14)*, A2424-A2438

[14] D. M. Itkis, D. A. Semenenko, E. Y. Kataev, A. I. Belova, V. S. Neudachina, A. P. Sirotina, M. Havecker, D. Teschner, A. Knop-Gericke, P. Dudin, A. Barinov, E. A. Goodilin, Y. Shao-Horn, L. V. Yashina, *Nano Lett.*, **2013**, *13*, 4697−4701

[15] E. Nasybulin, W. Xu, M. H. Engelhard, Z. Nie, X. S. Li, J. G. Zhang, *J. of Power Sources*, **2013**, *243*, 899-907

[16] R. Black, S. H. Oh, J. H. Lee, T. Yim, B. Adams, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2902−2905

[17] M. A. Schroeder, A. J. Pearse, A. C. Kozen, X. Chen, K. Gregorczyk, X. Han, A. Cao, L. Hu, S. B. Lee, G. W.

Rubloff, M. Noked, *Chem. Mater*., **2015**, *27*, 5305−5313

[18] R. S. Assary, J. Lu, P. Du, X. Luo, X. Zhang, Y. Ren, L. A. Curtiss, K. Amine, *ChemSusChem*., **2013**, *6*, 51–55

[19] J. L. Shui, J. S. Okasinski, P. Kenesei, H. A. Dobbs, D. Zhao, J. D.Almer, D. J. Liu, *Nature Commun.*, **2013**, *4*, 2255

[20] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, P. G. Bruce, *Science*, **2012**, *337*, 563-565

[21] M. J. Trahan, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160 (2)*, A259-A267

[22] V. S. Bryantsev, *Chem. Phys. Lett*., **2013**, *558*, 42-47

[23] F. Lepoivre, A. Grimaud, D. Larcher, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163 (6)*, A923-A929

[24] G. Bieker, M. Winter, P. Bieker, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2015**, *17*, 8670- 8679

[25] H. Lee, D. J. Lee, J. N. Lee, J. Song, Y. Lee, M. H. Ryou, J. K. Park, Y. M. Lee, *Electrochim. Acta*, **2014**, *123*, 419–425

[26] R. Younesi, M. Hahlin, M. Roberts, K. Edström, *J. Power Sources*, **2013**, *225*, 40-45

[27] L. Grande, E. Paillard, J. Hassoun, J. B. Park, Y. J. Lee, Y. K. Sun, S. Passerini, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 784–800

[28] B. Sun, X. Huang, S. Chen, J. Zhang, G. Wang, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 11115-11120

[29] Q. C. Liu, J. J. Xu, S. Yuan, Z. W. Chang, D. Xu, Y. B. Yin, L. Li, H. X. Zhong, Y. S. Jiang, J. M. Yan, X. B. Zhang, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 5241–5247

[30] W. J. Kwak, H. G. Jung, D. Aurbach, Y. K. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1701232

[31] S. H. Lee, J. B. Park, H. S. Lim, Y. K. Sun, *Adv. Energy Mater*., **2017**, *7*, 1602417

[32] B. Liu, W. Xu, P. Yan, S. T. Kim, M. H. Engelhard, X. Sun, D. Mei, J. Cho, C. M. Wang, J. G. Zhang, *Adv. Energy Mater*., **2017**, *7*, 1602605

[33] C. Choudhury, T. C. Wan, W. I. Al Sadat, Z. Tu, S. M. J. Zachman, L. F. Kourkoutis, L. A. Archer, *Sci. Adv.*, **2017**, *3*, 1602809

[34] G. Y. Aleshin, D. A. Semenenko, A. I. Belova, T. K. Zakharchenko, D. M. Itkis, E. A. Goodilin, Y. D. Tretyakov, *Solid State Ionics*, **2011**, *184*, 62-64

[35] Y. Liu, B. Li, H. Kitaura, X. Zhang, M. Han, P. He, H. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7 (31)*, 17307–17310

[36] A. Gordano, G. Clarizia, A. Torchia, F. Trotta, Drioli, *Desalination*, **2002**, *145*, 47-52

[37] E. Tocci, E. Bellacchio, N. Russo, E. Drioli, *J. Membrane Sci.*, **2002**, *206*, 389-398

[38] L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **1991**, *62*, 165-185

[39] T. Sakai, H. Takenaka, E. Torikai, *J. Electrochem. Soc*., **1986**, *133*, 88-92

[40] M. F. Hakim, T. D. Kusworo, *Adv. Sci. Lett*., **2017**, *23, (6)*, 5765-5767

[41] F. Trotta, R. Cavalli, K. Martina, M. Biasizzo, J. Vitillo, S. Bordiga, P. Vavia, K. Ansari, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*., **2011**, *71*, 189–194

[42] S. Femminò, C. Penna, F. Bessone, F. Caldera, N. Dhakar, D. Cau, P. Pagliaro, R. Cavalli, F. Trotta, *Polymers*, **2018**, *10*, 211.

[43] D. Li, D. Shi, K. Feng, X. Li, H. Zhang, *J. Membrane Sci*., **2017**, *530*, 125-131

[44] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Polymer 14, 1973, 589

[45] Juan Shi, Yifu Yang, Huixia Shao, Journal of Membrane Sciences 547 (2018) 1-10

[46] Huiping Du, Shizhen Li, Hongtao Qu, Boyang Lu, Xiaogang Wang, Jingchao Chai, Huanrui Zhang, Jun Ma, Zhonghua Zhang, Guanglei Cui, Journal of Membrane Science 550 (2018) 399-406

[47] H.P. Zhang, P. Zhang, Z.H. Li, M. Sun, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Electrochemistry Communications 9 (2007) 1700-1703

[48] Wataru Ogihara, Satoko Washiro, Hiromitsu Nakajima, Hiroyuki Ohna, Electrochimica Acta 51 (2006) 2614-2619

[49] Akihiro Noda, Masayoshi Watanabe, Electrochimica Acta 45 (2000) 1265-1270

5 Conclusioni

La preparazione mediante polimerizzazione UV di una matrice polimerica a base di metacrilato, in un unico metodo senza solvente, comprendente un liquido ionico e un additivo ceramico ha permesso di ottenere PCE con caratteristiche eccezionali per le batterie con anodo di litio. L'uso di RTIL ha permesso di evitare i rischi legati all'elettrolito liquido tradizionale mentre le particelle ceramiche hanno migliorato le proprietà meccaniche evitando la nucleazione dei dendriti di litio e stabilizzando lo stripping / plating di Li. È interessante notare che la conduttività ionica della matrice polimerica IL + del sistema è superiore a quella di IL supportato su Celgard, indicando un effetto sinergico sul trasporto ioni litio.