



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione e caratterizzazione dei sistemi elettrolitici compositi

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

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI SISTEMI ELETTROLITICI COMPOSITI

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

Centro di Ricerca HYDRO-ECO, Sapienza Università di Roma

Settembre 2017

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: TRASMISSIONE E DISTRIBUZIONE DELL'ENERGIA ELETTRICA

Progetto: SISTEMI DI ACCUMULO DI ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO

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

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SISTEMI ELETTROLITICI INNOVATIVI.....	5
2.2 STUDIO DELLA CICLABILITÀ DEGLI ELETTRODI COMPOSITI IN SISTEMI ELETTROLITICI INNOVATIVI	8
3 CONCLUSIONI	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
5 APPENDICE	13

Sommario

In questo rapporto tecnico sono riportati i risultati delle attività volte alla preparazione e caratterizzazione di materiali elettrodi ed elettrolitici per dispositivi ad alta tensione operativa. Come materiale elettrodo è stato utilizzato il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) e sono state preparate opportune ed efficaci soluzioni elettrolitiche per tale elettrodo. Sono stati investigati due LNMO di differente provenienza: il primo preparato nel centro di ricerca Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Ulm, Germania, mentre il secondo era un prodotto commerciale (NANOMYTE® SP-10) acquistato dalla NEI Corporation. Parallelamente sono state preparate nuove miscele elettrolitiche capaci da una parte di stabilizzare l'interfase elettrodo/soluzione e dall'altra di conferire un maggiore livello di sicurezza a tutto il dispositivo. L'uso di un particolare additivo della soluzione elettrolitica, il sale litio bis(ossalato) borato LiBOB, ha inoltre migliorato la capacità e la stabilità alle ciclazioni del LNMO. Nel presente progetto abbiamo realizzato e caratterizzato due nuove miscele elettrolitiche denominate RP01 e RP02, basate su una miscela binaria o ternaria di solventi, LiPF_6 quale sale di litio e LiBOB:

- ✓ RP01: LiPF_6 0.64M LiBOB 0.16M in EC:DMC (1:1 v:v)
- ✓ RP02: LiPF_6 0.8M LiBOB 0.2M in EC:PC:DMC (1:1:3 w:w:w)

Le miscele sono state caratterizzate tramite misure di conducibilità specifica mentre la caratterizzazione elettrochimica degli spinelli LNMO è stata condotta tramite ciclazioni galvanostatiche a temperatura ambiente. I risultati ottenuti ai diversi regimi di corrente confermano che le soluzioni elettrolitiche contenenti LiBOB garantiscono buone prestazioni alle celle al litio contenenti LNMO quale catodo. In particolare le celle a base della soluzione elettrolitica ternaria sono in grado di scambiare una capacità di oltre 40 mAh^{-1} ad un regime di corrente pari a 10C.

1 Introduzione

In virtù della loro elevata efficienza energetica, le batterie a ioni litio si configurano come dispositivi preferenziali per l'accumulo stazionario, specie per centrali ad energia rinnovabile e discontinua (solare, eolico, ...). Le batterie a ioni litio attualmente in commercio, sebbene adatte per il mercato della elettronica di consumo (cellulari, computer, ...) richiedono miglioramenti strutturali ed operativi per soddisfare i requisiti imposti da applicazione a più elevato contenuto energetico. La chimica utilizzata per le batterie a ioni litio convenzionali adotta un elettrodo negativo (anodo) di grafite, un elettrodo positivo (catodo) di ossido di litio e cobalto, LiCoO_2 , separati da un feltro (separatore) imbevuto da una soluzione di un sale di litio, es LiPF_6 , in una miscela di solventi organici, es. carbonato di etilene-carbonato di dimetile, EC-DMC (elettrolita).

Per estendere l'applicazione delle batterie a ioni litio è necessario diminuirne il costo e aumentarne la sicurezza operativa. L'elemento che condiziona il costo nelle batterie convenzionali è il materiale catodico basato su un elemento di scarsa abbondanza nel pianeta (cobalto). I rischi operativi sono associati ancora al materiale catodico e alla sua combinazione con il materiale elettrolitico: in condizioni accidentali di sovraccarica, LiCoO_2 può rilasciare ossigeno che a seguito di surriscaldamenti localizzati, può portare alla combustione dei solventi elettrolitici con eventuale esplosione della cella. Incidenti di questo tipo si sono in effetti verificati in telefoni cellulari e computer portatili con danni relativamente modesti ma non possono essere accettati in moduli di batteria indirizzati all'accumulo stazionario e alla trazione.

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

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

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

Si prevede che la combinazione del materiale catodico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (al posto dello instabile e costoso LiCoO_2) con una membrana elettrolitica anche a base di liquido ionico (al posto della poco affidabile e infiammabile miscela di carbonati organici) possa portare a batterie al litio innovative caratterizzate da una elevata sicurezza operativa e da un basso costo. Inoltre è possibile prevedere che la configurazione polimerica della cella (elettrodi plastificati ed elettrolita a membrana) possa permettere la diversificazione della geometria costruttive della batteria secondo varie forme e disegni.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione e caratterizzazione di sistemi elettrolitici innovativi

Al fine di ottimizzare le prestazioni di celle basate sull'uso di $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ quale catodo in grado di lavorare ad elevate tensioni, abbiamo inteso sviluppare nel presente progetto nuove miscele elettrolitiche capaci da una parte di stabilizzare l'interfase elettrodo/soluzione e dall'altra di conferire un maggiore livello di sicurezza a tutto il dispositivo. È ben noto come l'elevato potenziale di lavoro delle celle porti alla decomposizione dei componenti dell'elettrolita nelle regioni di potenziale superiori a 4.5 V vs. Li/Li^+ con la formazione di uno strato superficiale sul catodo noto come cathode electrolyte interface CEI. Il controllo

delle reazioni all'interfase rappresenta quindi il fattore chiave per ottenere buone prestazioni elettrochimiche, dal momento che lo strato di decomposizione può diventare il componente più resistivo nella cella [1]. Attualmente vengono proposti differenti composti quali agenti di ricopertura superficiale in grado di mitigare i problemi legati alla formazione del CEI, tra questi ZnO [2], Al₂O₃ [3] e ossido di grafene [4] che agendo da film superficiali proteggono il catodo dal contatto diretto con l'elettrolita diminuendo la formazione del CEI e la dissoluzione di Mn²⁺. Alternativamente vengono proposti differenti additivi della soluzione elettrolitica, tra cui il sale litio bis(ossalato) borato LiBOB che si è dimostrato capace di migliorare la capacità e la stabilità alle ciclazioni di batterie a base di LNMO [5].

Nel presente progetto abbiamo realizzato e caratterizzato due nuove miscele elettrolitiche denominate RP01 e RP02, basate su una miscela binaria o ternaria di solventi, LiPF₆ quale sale di litio e LiBOB:

- ✓ RP01: LiPF₆ 0.64M LiBOB 0.16M in EC:DMC (1:1 v:v)
- ✓ RP02: LiPF₆ 0.8M LiBOB 0.2M in EC:PC:DMC (1:1:3 w:w:w)

Le due soluzioni sono state opportunamente preparate nei nostri laboratori utilizzando litio bis(ossalato) borato (LiBOB, Chemetall), litio esafluorofosfato (LiPF₆, Merck), etilen-carbonato (EC, Sigma-Aldrich), dimetil-carbonato (DMC, Sigma-Aldrich) e propilen-carbonato (PC, Sigma-Aldrich). I sali di litio sono stati preventivamente seccati sotto vuoto a 120°C per 48 ore, mentre le miscele di solventi sono state mantenute su setacci molecolari per una settimana. Le soluzioni elettrolitiche sono state preparate in atmosfera inerte all'interno della dry box.

Le miscele RP01 e RP02 sono state caratterizzate tramite misure di conducibilità specifica nell'intervallo di temperatura 25°C - 60°C secondo scansioni di 5°C ogni 12 ore in riscaldamento e in raffreddamento. I risultati sono stati confrontati con quelli precedentemente ottenuti per la soluzione commerciale LP30. La cella per la misura della conducibilità è ad elettrodi bloccanti in platino e costante di cella K=0.95 cm (AMEL). Le prove sono state condotte tramite misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica, utilizzando il potenziostato/galvanostato (VSP, Biologic) applicando al sistema elettrolitico un potenziale sinusoidale di ampiezza ±10 mV nell'intervallo di frequenza compresa tra 75 kHz e 1 Hz. Per ogni temperatura sono stati registrati tre spettri di impedenza. Utilizzando la rappresentazione di Nyquist è stato possibile osservare come gli spettri di impedenza ottenuti avessero l'andamento tipico di un sistema elettrochimico ad elettrodi bloccanti. La conducibilità specifica delle due soluzioni elettrolitiche è stata calcolata tramite la relazione:

$$\sigma = \frac{1}{K R_e} \left[\frac{R_e}{R_e} \right]$$

in cui K rappresenta la costante di cella ed R_e è il valore dell'intercetta sull'asse reale che si ottiene da ciascuno spettro d'impedenza. In figura 1 si riporta a titolo d'esempio lo spettro d'impedenza della soluzione RP01.

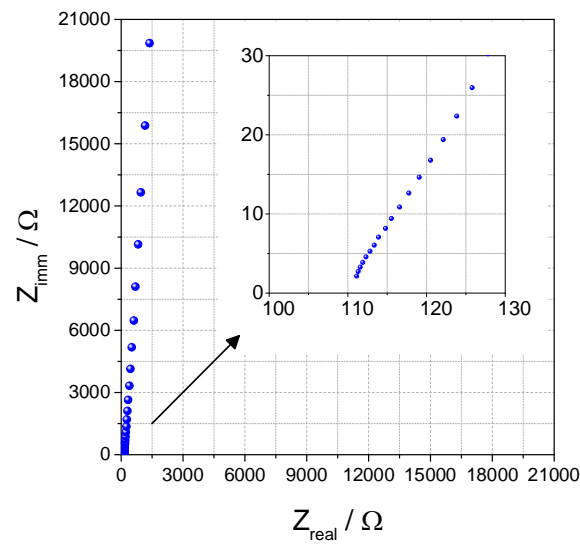


Figura 1 Spettro di impedenza ottenuto alla temperatura di 28.7 °C dalla soluzione elettrolitica RP01

I dati di conducibilità specifica alle differenti temperature dei sistemi RP01 e RP02 sono riportati in forma di grafico di Arrhenius nella figura 2 e confrontati con i risultati della soluzione LP30.

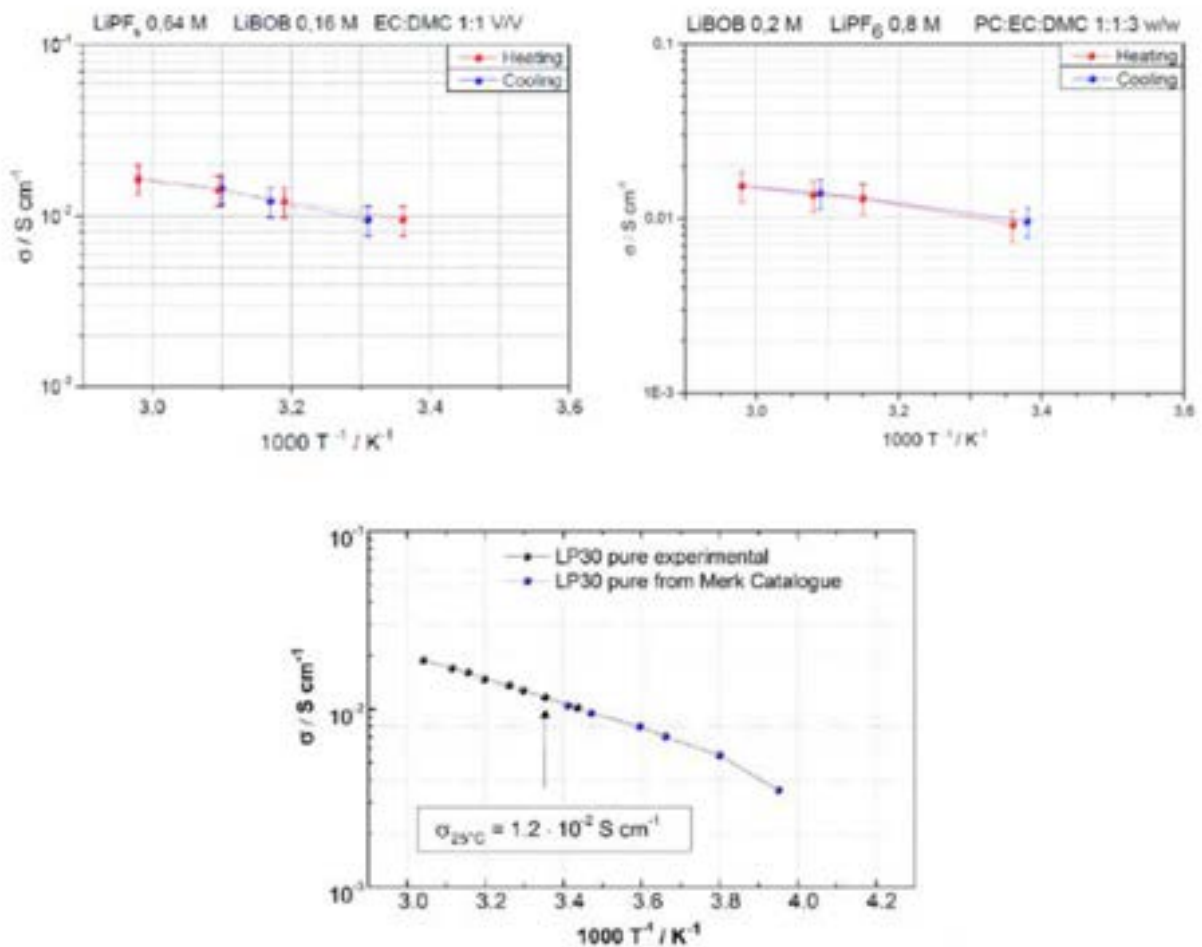


Figura 2 Grafico di Arrhenius delle soluzioni elettrolitiche RP01 (in alto a sinistra), RP02 (in alto a destra) a confronto con quello della soluzione LP30 (in basso)

In tabella 1 sono riassunti tali i valori.

Tabella 1. Valori di conducibilità in riscaldamento ed in raffreddamento delle soluzioni RP01 e RP02.

Riscaldamento	Sale	Solventi	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$, S cm^{-1}	$\sigma_{40^{\circ}\text{C}}$, S cm^{-1}	$\sigma_{50^{\circ}\text{C}}$, S cm^{-1}	$\sigma_{60^{\circ}\text{C}}$, S cm^{-1}
RP01	LiPF ₆ 0,64 M LiBOB 0,16 M	EC:DMC 1:1 V/V	0,0096	0,0122	0,0143	0,0165
RP02	LiPF ₆ 0,8 M LiBOB 0,2 M	PC:EC:DMC 1:1:3 w/w	0,0092	0,013	0,0136	0,0154

Raffreddamento	Sale	Solventi	$\sigma_{60^{\circ}\text{C}}$	$\sigma_{50^{\circ}\text{C}}$	$\sigma_{40^{\circ}\text{C}}$	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$
RP01	LiPF ₆ 0,64 M LiBOB 0,16 M	EC:DMC 1:1 V/V	0,0165	0,0145	0,0122	0,0095
RP02	LiPF ₆ 0,8 M LiBOB 0,2 M	PC:EC:DMC 1:1:3 w/w	0,0154	0,014	0,013	0,0096

Le soluzioni RP01 e RP02 mostrano valori di conducibilità specifica tra loro confrontabili, sebbene leggermente inferiori rispetto al valore mostrato da LP30 ($\sigma_{25^{\circ}\text{C}}=1.2 \cdot 10^{-2}\text{S/cm}$). Le differenze, che si mantengono in tutto l'intervallo di temperature analizzato, sono legate alla natura dei conduttori ionici che partecipano al trasporto le cui interazioni di tipo elettrostatico ne influenzano la mobilità e il numero di trasferimento.

2.2 Studio della ciclabilità degli elettrodi composti in sistemi elettrolitici innovativi

La caratterizzazione elettrochimica degli spinelli LNMO NEI e LNMO ZSW nella soluzione RP01 è stata condotta tramite ciclagioni galvanostatiche a temperatura ambiente, ad una rate pari a 1C nei limiti di potenziale 3-5 V vs. Li/Li⁺. La figura 3 riporta i valori della capacità scambiata e l'efficienza coulombica al procedere dei cicli di semi- celle al litio aventi LNMO NEI oppure LNMO ZSW come materiali catodici.

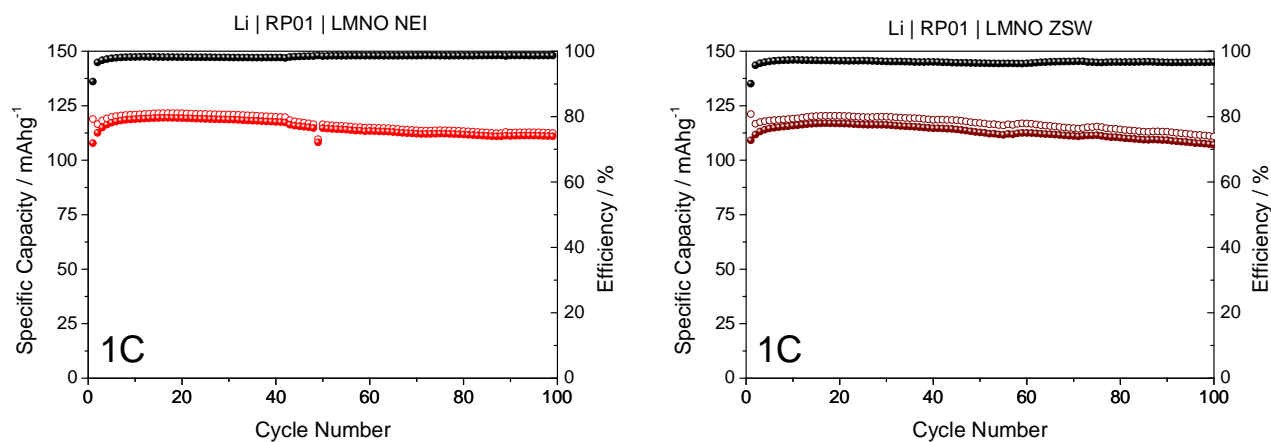


Figura 3 Capacità specifica scambiata ed efficienza coulombica durante il test galvanostatico di due celle aventi RP01 quale elettrolita. Cella a base di LNMO NEI (a sinistra) e cella a base di LNMO ZSW (a destra). Corrente 1C.

Dal confronto dei risultati ottenuti dalle due celle nelle differenti soluzioni elettrolitiche LP30 e RP01 (si confrontino la figura 5 del rapporto "Caratterizzazione elettrochimica di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ " e 3 di questo rapporto) possiamo affermare che la presenza del sale LiBOB nella miscela elettrolitica ha notevolmente aumentato la ciclabilità degli elettrodi, che mostrano valori di capacità specifica elevata anche dopo 100 cicli (112 mAhg^{-1} per LNMO NEI e 105 mAhg^{-1} per LNMO ZSW) pari rispettivamente a circa il 90% e 84% della capacità specifica pratica (125 mAhg^{-1}). L'efficienza coulombica della cella a base di LNMO NEI si attesta su valori prossimi al 100%, mentre quella a base di LNMO ZSW rimane stabile intorno al 97%. In figura 4 si riportano a confronto i profili di potenziale relativi ai cicli 1, 5, 10 e 50 delle celle base di LNMO NEI e LNMO ZSW rispettivamente. I risultati mostrano che le celle a base di RP01 quale elettrolita sono in grado di scambiare valori di capacità inferiori rispetto ai sistemi a base di LP30, sebbene tali valori si mantengano costanti anche dopo 100 cicli.

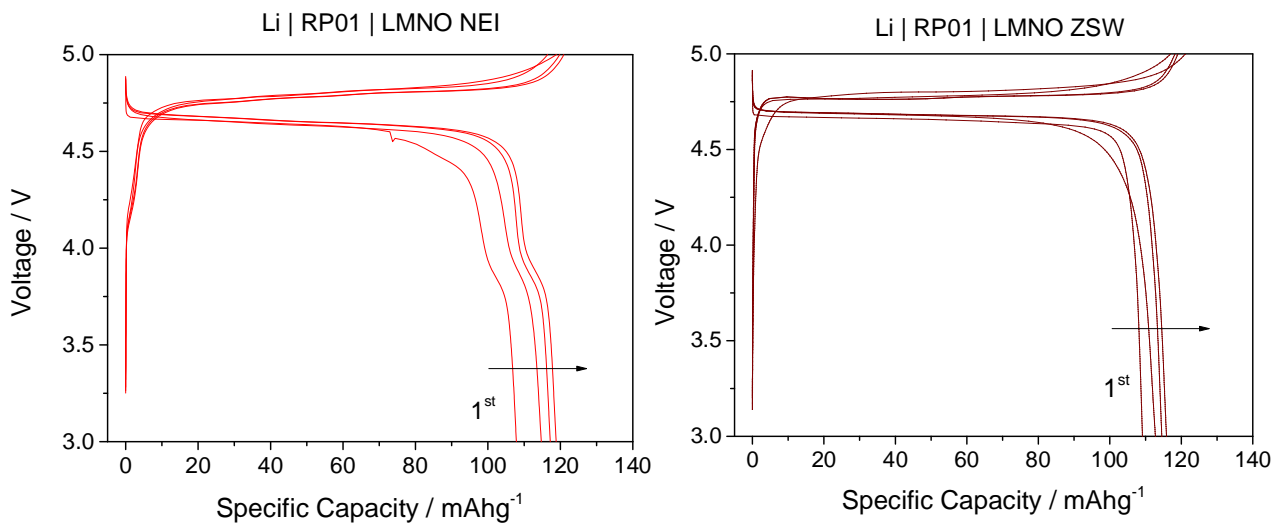


Figura 4 - Profili di potenziale delle celle a base di RP01 quale elettrolita: cella a base di LNMO NEI (a sinistra) e cella a base di LNMO ZSW (a destra). Corrente 1C

Dal confronto possiamo nuovamente osservare come l'elettrodo LNMO ZSW si in grado di ciclare con minore sovratensione rispetto all'elettrodo LNMO NEI, sebbene con minore efficienza.

Una possibile spiegazione di tale comportamento risiede nel differente impacchettamento del materiale attivo sul supporto elettrodico a base di alluminio. Come possiamo osservare nelle immagini SEM dei catodi dopo ciclazione (figura 5) l'elettrodo LNMO ZSW mostra la presenza di particelle disgregate e poco adese al substrato. Al contrario l'elettrodo LNMO NEI presenta una buona distribuzione superficiale delle particelle e limitata aggregazione.

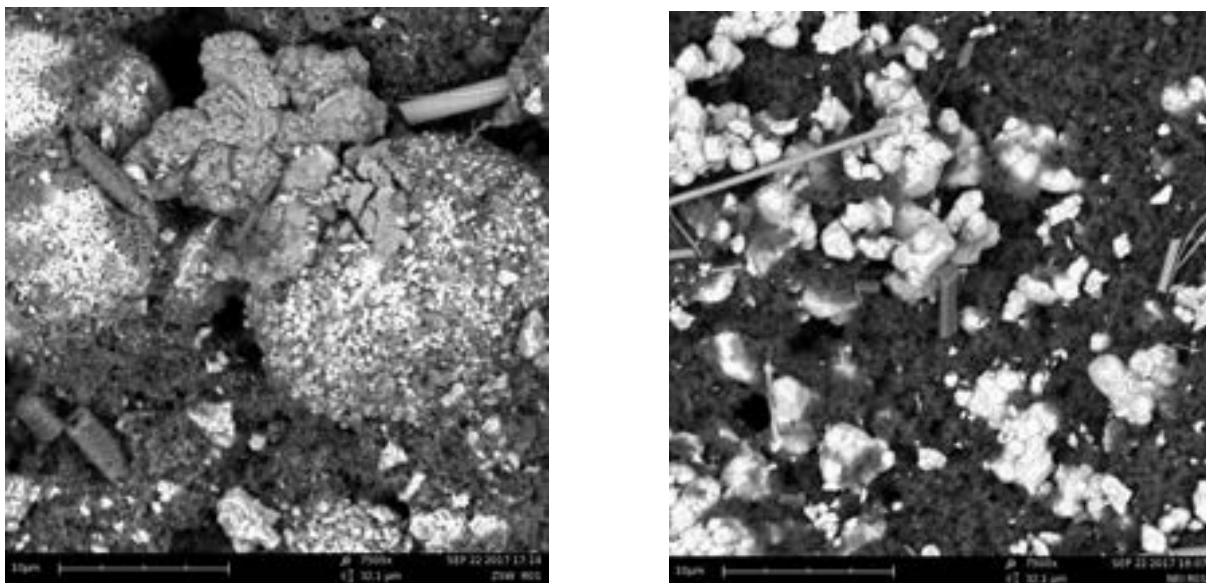


Figura 5 - Immagini SEM (7500 ingrandimenti) dei due elettrodi compositi dopo ciclazione galvanostatica nella soluzione RP01: elettrodo a base di LNMO ZSW (a sinistra) e elettrodo a base di LNMO NEI (a destra).

Ulteriori test condotti utilizzando LNMO NEI quale materiale catodico hanno previsto l'uso della soluzione elettrolitica RP02. In figura 6 vengono riportati i profili di potenziale di una semicella al litio sottoposta a ciclazione galvanostatica a 1C tra i limiti di potenziale di 3-5V vs. Li/Li^+ , mentre in figura 7 sono riportate le prestazioni in termini di capacità scambiata ed efficienza coulombica.

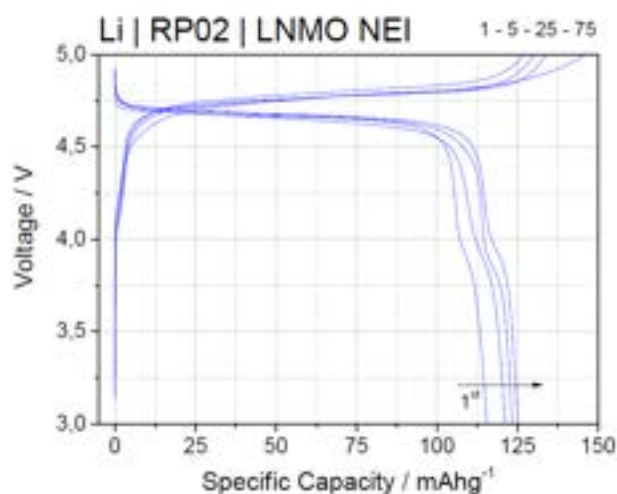


Figura 6 - Profili di potenziale della cella Li/ RP02/LNMO NEI sottoposta a ciclazione galvanostatica a 1C tra i limiti di potenziale 3-5V vs. Li/Li^+ .

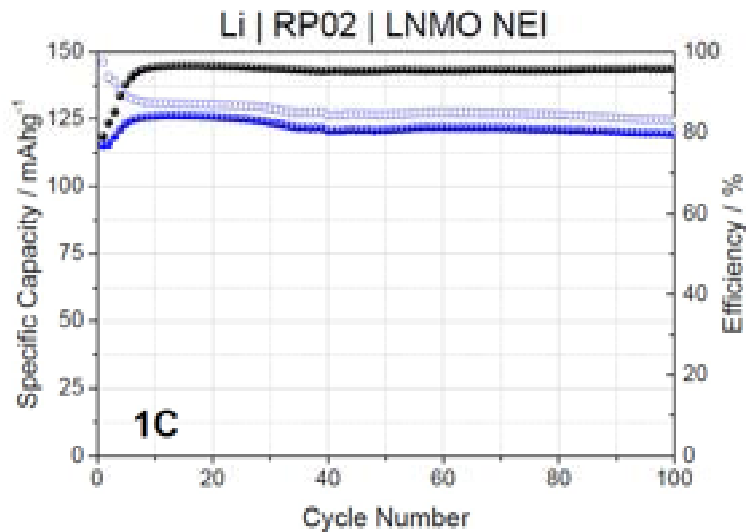


Figura 7 Capacità specifica scambiata ed efficienza coulombica durante il test galvanostatico della cella Li/ RP02/LNMO NEI Corrente 1C.

I profili di potenziale sono confrontabili con quelli ottenuti dal materiale LNMO NEI negli altri elettroliti e le capacità scambiate risultano elevate e superiori a 125 mAhg^{-1} fino al 30° ciclo, raggiungendo il valore di 120 mAhg^{-1} al 100° ciclo. Tuttavia l'efficienza coulombica non raggiunge mai il 100% attestandosi al valore di 96%.

L'elettrodo LNMO NEI è stato infine sottoposto a ciclagioni galvanostatiche secondo differenti regimi di corrente in celle elettrochimiche contenenti RP01 oppure RP02 quali elettroliti.

In figura 8 sono riportate le prestazioni delle celle in termine di capacità erogata al terzo ciclo ai differenti valori di corrente.

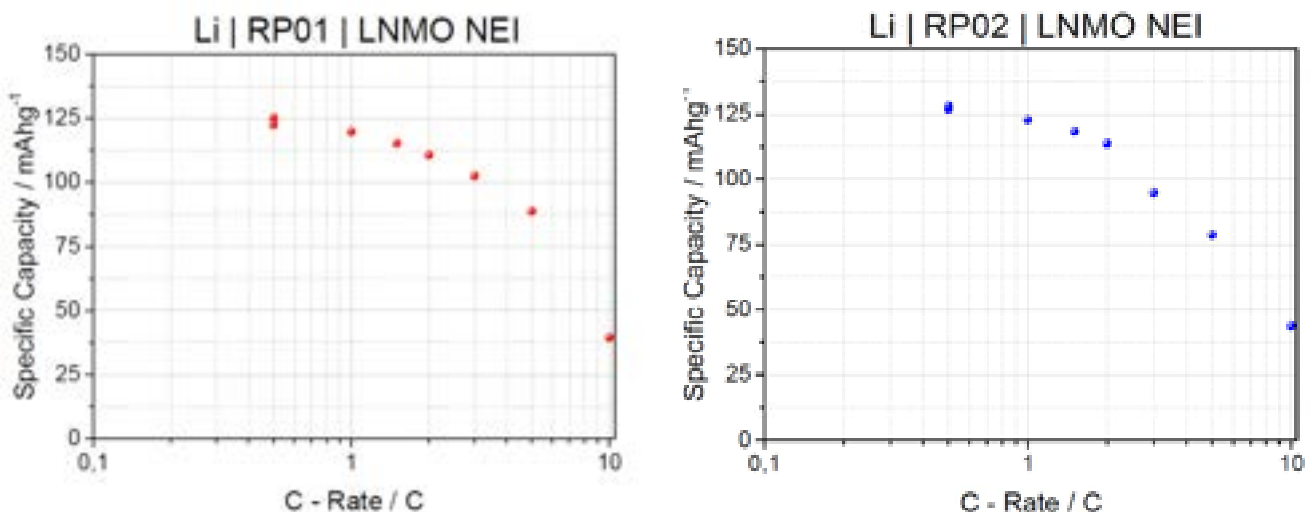


Figura 8 Capacità specifica erogata durante misure galvanostatiche a differenti regimi di corrente: cella a base di RP01 (a sinistra) e cella a base di RP02 quali elettroliti (a destra). Limiti di potenziale 3.5-5V

I risultati ottenuti ai diversi regimi di corrente confermano che le soluzioni elettrolitiche contenenti LiBOB garantiscono buone prestazioni alle celle al litio contenenti LNMO quale catodo. In particolare le celle a base della soluzione elettrolitica ternaria sono in grado di scambiare una capacità di oltre 40 mAhg⁻¹ ad un regime di corrente pari a 10C.

I risultati ottenuti dai test galvanostatici aventi LNMO NEI quale catodo di celle contenenti le due differenti soluzioni elettrolitiche sono riassunti nelle figure 9 e 10 in termini di densità di energia e densità di potenza alle differenti unità di rate, riferite alla massa del solo materiale attivo.

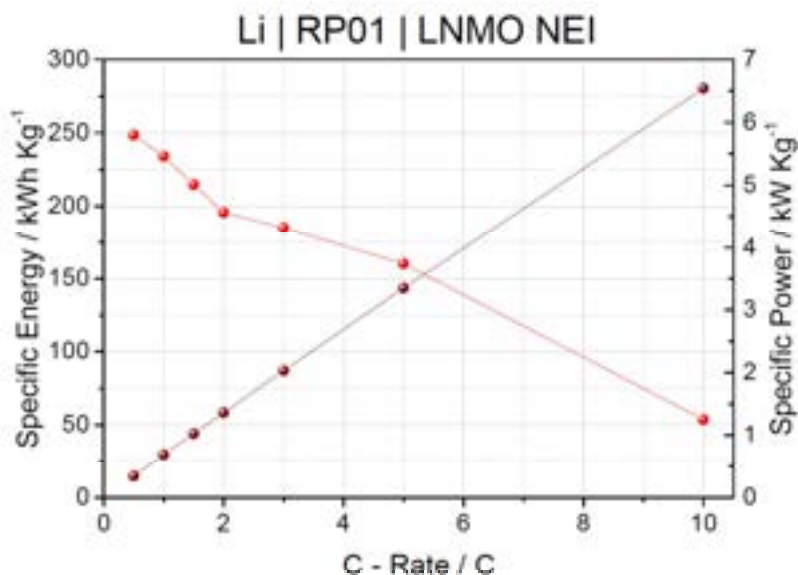


Figura 9 Energia specifica e potenza specifica erogate dall'elettrodo LNMO durante le ciclagioni galvanostatiche a differenti regimi di corrente nella cella a base di RP01 quale elettrolita. Limiti di potenziale 3.5-5V

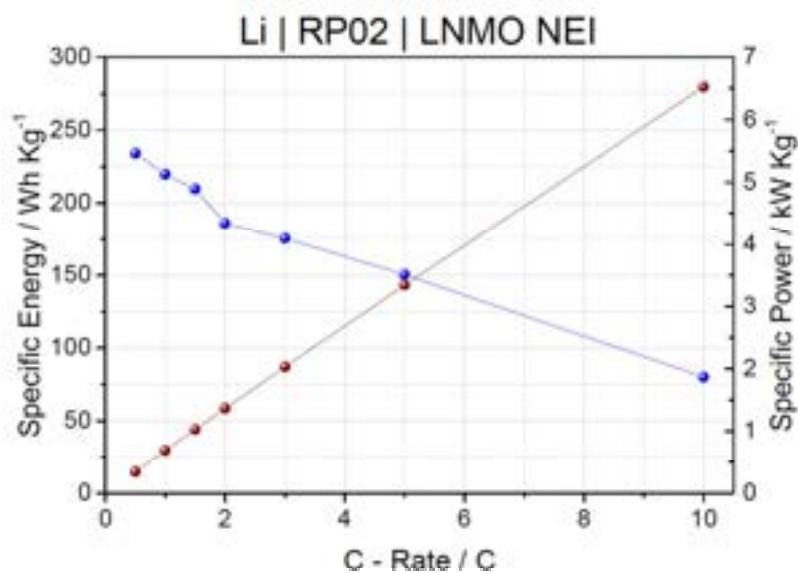


Figura 10 Energia specifica e potenza specifica erogate dall'elettrodo LNMO durante le ciclagioni galvanostatiche a differenti regimi di corrente nella cella a base di RP02 quale elettrolita. Limiti di potenziale 3.5-5V

3 Conclusioni

La combinazione del materiale catodico $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ con nuovi sistemi elettrolitici consentono di giungere a dispositivi al litio e litio-ione innovativi caratterizzati da un'elevata energia specifica e notevoli livelli di sicurezza operativa. In questa fase della ricerca sono state messe a punto due differenti soluzioni elettrolitiche con lo scopo di migliorare le prestazioni del materiale catodico sottoposto a ciclagioni galvanostatiche prolungate ed estese fino a 5 V. A tale scopo sono state formulati e caratterizzati dei sistemi elettrolitici costituiti da una miscela di alchil-carbonati, un sale di litio ed un additivo che consente la formazione di uno strato superficiale stabile sul catodo noto come cathode electrolyte interface (CEI) durante i primi cicli di carica e scarica. I risultati ottenuti in questa seconda fase del lavoro hanno consentito di migliorare le prestazioni del materiale catodico, soprattutto durante le ciclagioni prolungate ed i test a differenti regimi di corrente. In particolare l'elettrodo LNMO è stato in grado di scambiare una capacità specifica elevata anche dopo 100 cicli (112 mAhg^{-1}) con un'efficienza coulombica pari a 100%.

In un possibile ulteriore sviluppo si dovrà tenere in considerazione l'esigenza di aumentare il grado di sicurezza della batteria. Questo sarà possibile ricorrendo alla progettazione ed uso di sistemi elettrolitici gelificati contenenti anche opportuni additivi che consentono la formazione del CEI e la realizzazione di una interfase elettrodo/soluzione ottimizzata.

4 Riferimenti bibliografici

1. K. Xu, Chem. Rev. 2014, 114, 11503-11618.
2. S. Brutti, G. Greco, P. Reale, S. Panero. Insights about the irreversible capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials in lithium batteries. Electrochimica Acta 106 (2013) 483-493
3. J. Liu, A. Manthiram. Kinetics study of the 5 V spinel cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ before and after surface modifications. J. Electrochem. Soc. 156 (2009) A833
4. X. Fang, M. Y. Ge, J. P. Rong, C. W. Zhou. Graphene-oxide-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as high voltage cathode for lithium ion batteries with high energy density and long cycle life. J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 4083-4088
5. Z. Chen, W. Q. Lu, J. Liu, K. Amine. $\text{LiPF}_6/\text{LiBOB}$ blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries Electrochim. Acta 51 (2006) 3322.

5 Appendice

Presentazione del gruppo di lavoro

L'unità di ricerca opera da anni nel settore oggetto dello studio, comprovata da numerose pubblicazioni e brevetti. Il gruppo operante presso il Centro di Ricerca di Sapienza HYDRO-ECO vanta esperienze in ambito internazionale e nazionali con la partecipazione a progetti finanziati dalla comunità europea (FP7), dal ministero (PRIN) e da accordi di attività con centri di ricerca ed industrie (IIT; Newness S.P.A; Samsung).

Il gruppo, coordinato dalla Prof.ssa Stefania Panero, è composto dalla Dott.ssa Maria Assunta Navarra PhD, dalla Dott.ssa Akiko Tsurumaki PhD, e dal Dr. Ruggero Poiana. Di seguito si riportano i curricula dei partecipanti al progetto.

CURRICULUM VITAE Prof. Stefania Panero



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

Stefania Panero received her Laurea in Chemistry Magna cum Laude in 1978 at the University of Rome. She has been working at the University of Rome La Sapienza since 1979 with an Accademia Nazionale dei Lincei grant and a CNR fellowship. She is Associate Professor of Physical Chemistry at the Faculty of Science of

Sapienza University of Rome. She obtained the scientific national habilitation (ASN 2012) as Full Professor in Physical Chemistry (Chim/02 03/A2)

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

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

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

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

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

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

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

i) APPLES (Advanced, High Performance, Polymer Lithium batteries for Electrochemical Storage) (2011-2014) Member of the Steering Committee and responsible of two work packages

ii) LISSEN (Lithium Sulfur Superbattery Exploiting Nanotechnology) (2012-2015). Member of the Steering Committee and responsible of two work packages

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

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

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

Stefania Panero collaborates with different international Universities and Research Centres. She takes part in a collaborative project with the Zentrum fuer Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm, Germany for joint activities in the field of materials for lithium batteries and fuel cells. She collaborates with the Department of Applied Physics at Chalmers, University of Goteborg, Sweden; with the Department of Biotechnology of Tokyo University, Japan, and with the Institut Charles Gerhardt, Equipe Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, University of Montpellier, France.

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

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

Selected Publications

- i. Derrien, G., Hassoun, J., Panero, S., Scrosati, B. Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion. *Advanced Materials*, Volume 19, Issue 17(2007) 2336-2340
- ii. Hassoun, J. Derrien, G., Panero, S., Scrosati, B. A nanostructured Sn-C composite lithium battery electrode with unique stability and high electrochemical performance. *Advanced Materials* Volume 20, Issue 16 (2008) 3169-3175
- iii. Hassoun, J., Panero, S., Reale, P., Scrosati, B. A new, safe, high-rate and high-energy polymer lithium-ion battery. *Advanced Materials* Volume 21, Issue 47 (2009) 4807-4810

- iv. Hassoun, J., Bonaccorso, F., Agostini, M., Angelucci, M., Betti, M.G., Cingolani, R., Gemmi, M., Mariani, C., Panero, S., Pellegrini, V., Scrosati, B. An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode *Nano Letters*, 14, 8 (2014) 4901-4906.
- v. Gentili, V., Panero, S., Reale, P., Scrosati, B. Composite gel-type polymer electrolytes for advanced, rechargeable lithium batteries *Journal of Power Sources*, 170, 1 (2007). 185-190.

CURRICULUM VITAE Dr. Maria Assunta Navarra PhD

Current position and titles

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

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

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

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

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

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

Main previous work experiences

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

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

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

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

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

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

Appointments as Visiting Researcher

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

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

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

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

Awards and honors

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

Eni Italgas Prize Debut in Research , XIX edition.

Main Funded research projects

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Publications

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

Selected publications: Maria Assunta Navarra, Ionic liquids as safe electrolyte components for Li-metal and Li-ion batteries, MRS Bulletin, 38 (2013) 548 (42 citations); L. Lombardo, S. Brutti, M.A. Navarra, S. Panero, P. Reale, Mixtures of ionic liquid - Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries, J. Power Sources, 227 (2013) 8 (82 citations).

CURRICULUM VITAE Dr. Akiko Tsurumaki PhD

Educational Background

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

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

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

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

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

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

Professional Experiences

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

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

Apr 2015 Apr 2016 Project Assistant Professor, Global Innovation Research Organization,

Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

Project: Development of Novel Energy Conversion Technology with Ionic Liquids

May 2012 – Mar 2013 Research Assistant, TUAT

Project: Evaluation of compatibility between ionic liquids and polymers

Apr 2010 – Mar 2011 Adjunct Research Assistant, Ohno-Nakamura Laboratory,

Department of Biotechnology and Life Science, TUAT

Project: Construction of database of ionic liquids

Apr 2010 – Feb 2011 Teaching Assistant, TUAT

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

Publications

Publications: 11, h-index: 5

CURRICULUM VITAE Dr. Ruggero Poiana

Education

2017 – Current PhD Scholar at University of Rome Sapienza

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

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

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

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

Work Experience

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

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

Technical Skills

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