



Elettroliti sicuri e ad elevata conducibilità per batterie sodio-ione

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



POLITECNICO
DI TORINO

ELETTROLITI SICURI E AD ELEVATA CONDUCIBILITÀ PER BATTERIE SODIO-IONE

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

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

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: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali elettrodi ed elettroliti per batterie sodio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Claudio Gerbaldi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MATERIALI IMPIEGATI.....	6
2.2 PREPARAZIONE DEGLI Elettroliti Polimerici Fotoreticolati a Base PEO.....	6
2.3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEGLI Elettroliti Polimerici Fotoreticolati a Base PEO.....	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEGLI Elettroliti Polimerici Fotoreticolati a Base PEO IN TERMINI DI CONDUcIBILITÀ, NUMERO DI TRASPORTO E STABILITÀ ELETTROCHIMICA.....	14
2.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI Elettroliti Polimerici Fotoreticolati a Base PEO IN CELLE AL SODIO SU SCALA DA LABORATORIO.....	18
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

Sommario

Nel corso di questo lavoro è stata sviluppata e ottimizzata una procedura molto semplice per la preparazione di elettroliti polimerici reticolati a base di poli(etilen ossido) - PEO per l'applicazione in batterie agli ioni di sodio (NIB). Tali elettroliti polimerici, contenenti il sale perclorato di sodio (NaClO_4) come fonte di ioni Na^+ , vengono realizzati, in un unico passaggio, sottoforma di film sottili fotoreticolati con la tecnica della fotopolimerizzazione radicalica, che è rapida, a basso costo e basso apporto energetico, e permette di lavorare in assenza di solventi, quindi altamente ecocompatibile. Gli elettroliti risultanti sono stati accuratamente caratterizzati in modo da definirne le proprietà termiche, meccaniche, morfologiche ed elettrochimiche. In questo report vengono discusse le caratteristiche del campione maggiormente performante, che ha mostrato una elevata conducibilità ionica ($> 1 \text{ mS cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), un'ampia finestra di stabilità ed un'ottima stabilità sia interfacciale che quando assemblato in cella al sodio su scala di laboratorio con elettrodo di lavoro a base di TiO_2 nanostrutturato. I risultati ottenuti in termini di comportamento elettrochimico a temperatura ambiente sono notevoli: capacità specifica massima di circa 250 mAh g^{-1} ad una densità di corrente di 0.1 mA cm^{-2} e stabilità complessiva davvero soddisfacente per una cella al sodio polimerica allo stato quasi solido, ovvero oltre 1000 cicli reversibili a 0.5 mA cm^{-2} , corrispondenti a $> 5000 \text{ h}$ di funzionamento continuo in laboratorio. Tali risultati dimostrano le promettenti prospettive di questa nuova classe di elettroliti polimerici quasi solidi, perché possano essere assemblati in NIB di prossima generazione concepite per l'accumulo di energia su larga scala, come quelle collegate ai campi fotovoltaici e/o eolici.

1 Introduzione

La società moderna risulta fortemente dipendente dall'energia elettrica, la cui domanda sempre crescente sta diventando sempre più correlata alla diffusione rapida di dispositivi portatili (ad es., laptop, telefoni cellulari, tablet, ecc.) su scala globale, a cui si stanno rapidamente aggiungendo i veicoli a trazione elettrica [1,2,3]. Allo stesso tempo, è enormemente aumentata l'attenzione verso le questioni ambientali e diversi paesi stanno ora riformulando seriamente le loro linee guida a riguardo in vista della graduale rinuncia all'uso di combustibili fossili per la produzione di energia e per i trasporti [4]. Ciò ha costretto la comunità scientifica a lavorare intensamente allo sviluppo di nuove tecnologie utili per riuscire a sfruttare al meglio le risorse rinnovabili, e questo ha portato recentemente ad ottimi risultati, specialmente nel campo della produzione di energia da impianti fotovoltaici ed eolici. Chiaramente, il principale inconveniente di queste tecnologie rinnovabili risiede nella loro natura intermittente, quindi devono essere accoppiate ad un adeguato sistema di accumulo per garantire una fornitura regolare e continua, che risulta fondamentale per l'utente finale. Ovviamente, un tale sistema di accumulo non può essere costoso o basato su materiali preziosi, costosi e/o tossico-nocivi che sono ad oggi presenti nella tecnologia allo stato dell'arte, ovvero le batterie agli ioni di litio, dal momento che ciò limiterebbe sicuramente la diffusione delle tecnologie di conversione/accumulo di energia rinnovabile su scala globale.

Al giorno d'oggi, le batterie agli ioni di litio (LIB) sono il sistema di accumulo dell'energia dominante nel mercato dei dispositivi elettronici portatili e, recentemente, anche dei sistemi di autotrasporto elettrico/ibrido-elettrico [5,6,7,8]. Di fatto, il litio offre numerosi vantaggi, che sono legati principalmente alla sua leggerezza ed al suo potenziale redox molto basso ($E^\circ (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04 \text{ V vs SHE}$), che garantisce lo sviluppo di celle elettrochimiche ad alta densità di energia [9,10,11,12]. Tuttavia, nell'ultimo decennio, la domanda di litio è aumentata rapidamente e il consumo di litio è cresciuto del 7-10% all'anno [13,14,15,16]. Nel complesso, la domanda di litio proveniente dal settore delle batterie rappresenta il 27% della domanda totale e il suo costo è di circa $6.000 \text{ \$ t}^{-1}$, vale a dire tre volte superiore rispetto all'inizio di questo secolo [17]. L'aumento dei costi è principalmente dovuto ad un approvvigionamento problematico e costoso, che purtroppo limita ad una bassa offerta anche a fronte di una notevole domanda; come esempio, ricordiamo che le "salamoie" di litio sono vincolate geograficamente nel cosiddetto "triangolo del litio" in Sud America (in particolare, Bolivia, Cile, Argentina), che sono anche paesi politicamente instabili.

In un simile scenario, risulta chiara la necessità di sviluppare chimiche alternative per sviluppare sistemi di stoccaggio dell'energia che siano basati su materie prime abbondanti ed economiche, da integrare poi in una strategia di sfruttamento sostenibile dell'energia da fonti rinnovabili [18,19]. Una delle alternative al litio più adatte ed attualmente in fase di intenso studio è il sodio. Il sodio è il metallo chimicamente più simile al litio, nonché il sesto elemento più abbondante sulla crosta terrestre. Le risorse di sodio sono praticamente infinite, se si considera l'acqua del mare, ed il processo di produzione è altamente economico rispetto a quanto avviene per il litio. Questo spiega perché le batterie agli ioni di sodio (NIB) sono rapidamente diventate una delle principali tematiche di ricerca nel campo dell'accumulo di energia da rinnovabili nel corso degli ultimi tre anni [20,21,22,23]: il database Scopus conta un aumento delle pubblicazioni su questi dispositivi di accumulo dell'energia davvero notevole, da 150 nel 2010 a 1100 nel 2016.

La sicurezza rimane ovviamente un requisito essenziale e i problemi legati all'uso di elettroliti liquidi a base di solventi organici (infiammabili, volatili, tossici) devono ancora essere affrontati anche per le batterie NIB. Una serie di elettroliti alternativi sono stati recentemente proposti per risolvere problemi di sicurezza e durata tipici delle soluzioni liquide a base di sali di sodio, tra i quali figurano i liquidi ionici [24,25,26,27,28,29,30,31], gli elettroliti polimerici e gel-polimerici [32,33,34], i conduttori di ioni singoli (single-ion conductors) [35], le soluzioni solide [36] e gli elettroliti compositi [37,38,39,40,41]. Tra gli altri, gli elettroliti polimerici rappresentano una soluzione estremamente efficace, che può assicurare allo stesso tempo un'elevata conducibilità ionica, buone proprietà meccaniche ed elevata stabilità termica, un'ampia finestra di stabilità elettrochimica ed un'adeguata compatibilità con la maggior parte dei materiali elettrodi attualmente in uso [42,43,44, 45]. Questi sono requisiti fondamentali per la nuova generazione

di sistemi di stoccaggio dell'energia su larga scala performanti, affidabili e sicuri. Tra i vari polimeri, il poli (etilen ossido) o ossido di polietilene (PEO) rappresenta un candidato ideale per questo scopo ed è stato recentemente utilizzato in miscele con sodio bis (trifluorometansolfonato) [o bis (fluorosulfonil) imide (NaTFSI)] [32,46,47], MoS₂ [48], TiO₂/NaClO₄ [39], liquidi ionici a base di pirrolidinio e/o metilimidazolio [49,50].

In questo lavoro, proponiamo lo sviluppo di elettroliti polimerici reticolati a base di PEO, che verranno qui di seguito indicati come XPE (dall'inglese "crosslinked polymer electrolytes") per celle NIB. Tali sistemi sono stati preparati mediante processo di fotopolimerizzazione radicalica indotta dalla luce ultravioletta (fotopolimerizzazione UV o UV curing). Tale processo si basa sulla trasformazione di una miscela reattiva inizialmente allo stato liquido in un film solido reticolato a seguito di un irraggiamento UV che va dai pochi secondi a qualche minuto. Dunque, un processo rapido, ad elevato risparmio energetico ed ecologico, dal momento che non vengono impiegati composti organici volatili, solventi tossico-nocivi e/o catalizzatori, quindi particolarmente adatto per una produzione su larga scala di batterie agli ioni sodio. Nel caso in studio, verranno presentati i dati relativi alla miscela reattiva che si è rivelata la più performante, ovvero quella a base di PEO, con NaClO₄ come sale di sodio disciolto in propilene carbonato (PC). L'elettrolita polimerico quasi-solido risultante in seguito a UV curing, quando assemblato in celle al sodio su scala di laboratorio ha dimostrato prestazioni elettrochimiche in linea rispetto a quelle della sua controparte liquida, il che ne dimostra le promettenti prospettive per lo sviluppo di dispositivi NIB sicuri ed affidabili.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali impiegati

Poli (etilen ossido) (PEO, PM medio: 100.000), perclorato di sodio (NaClO₄, battery grade), sodio metallico (99,8%, lingotti), sale sodico di carbosimetilcellulosa (Na-CMC, PM medio: 250.000) e 4-metossibenzofenone (fotoiniziatore) sono stati acquistati da Sigma-Aldrich.

Il solvente carbonato di propilene (PC, battery grade) è stato fornito da Solvionic (Francia).

Le nanoparticelle di TiO₂ (fase cristallina anatasio, UV100) utilizzate come elettrodo di lavoro sono state fornite da Hombikat.

Il nero di acetilene (Shawinigan Black® AB50%, Chevron Corporation) è stato utilizzato come additivo nella preparazione degli elettrodi per aumentare la conducibilità del materiale elettrodico.

2.2 Preparazione degli elettroliti polimerici fotoreticolati a base PEO

Nel corso di questo lavoro, abbiamo preparato tramite fotopolimerizzazione ultravioletta, e successivamente, caratterizzato dal punto di vista chimico-fisico ed elettrochimico, membrane elettrolitiche polimeriche quasi-solidi reticolate da impiegarsi in batterie a ioni di sodio [34]. Traendo ispirazione dai lavori precedenti sugli elettroliti polimerici per LIB, abbiamo selezionato il PEO come matrice polimerica per preparare i nostri sistemi fotoreticolati, in quanto è sicuramente uno dei materiali più estensivamente studiati nel corso degli ultimi anni [51,52,53].

Abbiamo preparato una serie di elettroliti polimerici a base PEO in cui abbiamo fatto opportunamente variare il contenuto di sale di sodio, PC e fotoiniziatore in modo da ottenere il film polimerico dalle prestazioni ottimizzate (denominato XPE) che viene presentato in questo report.

Il campione XPE a base PEO è stato preparato all'interno di una camera secca (dry-room) a controllo ambientale (10 m², RH < 2 % ±1 a 20 °C, prodotta dal Gruppo Soimar) come segue. Per prima cosa, si ottiene una miscela reattiva liquida, miscelando NaClO₄, PC e PEO (rapporto in peso 5:50:45, rispettivamente), a cui si aggiunge il 4% in peso di fotoiniziatore. Dopo la formazione di un gel viscoso omogeneo, la miscela reattiva viene posta tra due fogli di polipropilene (PP) trasparenti all'UV e, quindi, tra

le piastre di una pressa a caldo. Viene utilizzato un distanziatore sottile in polipropilene in modo da ottenere un film polimerico con uno spessore di 150 μm quando il campione viene pressato a caldo a 90 °C per 15 minuti. In seguito, il film polimerico risultante viene trasferito all'interno di un sistema di fotopolimerizzazione dotato di una lampada UV a media pressione ai vapori di mercurio (Helios Italquartz) e irradiato ad un'intensità di 30 mW cm^{-2} per 3 min su entrambi i lati. Il processo di fotoreticolazione viene effettuato a temperatura ambiente sotto atmosfera inerte di N_2 per evitare l'inibizione dell'ossigeno. Dopo 6 minuti complessivi si ricava un film polimerico self-standing che può essere facilmente rimosso dai fogli di PP. Riassumendo, mediante polimerizzazione UV otteniamo un elettrolita polimerico reticolato pronto all'uso, senza che siano necessari ulteriori passaggi e ciò, chiaramente, garantisce notevoli vantaggi rispetto alle procedure di polimerizzazione classiche quali ad esempio il solvent casting. Il campione XPE risulta essere una membrana piuttosto sottile ($\sim 90 \pm 2 \mu\text{m}$), autoportante e flessibile, come mostrato in **Figura 1**. Nella stessa Figura 1, si possono apprezzare le caratteristiche altamente elastiche dell'elettrolita polimerico sviluppato il quale, una volta applicata una forza di trazione, dopo l'allungamento può facilmente tornare alla sua forma iniziale senza alcun danno e/o deformazione visibili. Inoltre, XPE risulta altamente trasparente, il che rappresenta una prima indicazione della corretta amorficizzazione della matrice di polietilene ossido (il PEO cristallino risulta infatti opaco) a seguito della fotoreticolazione ultravioletta in presenza del fotoiniziatore.

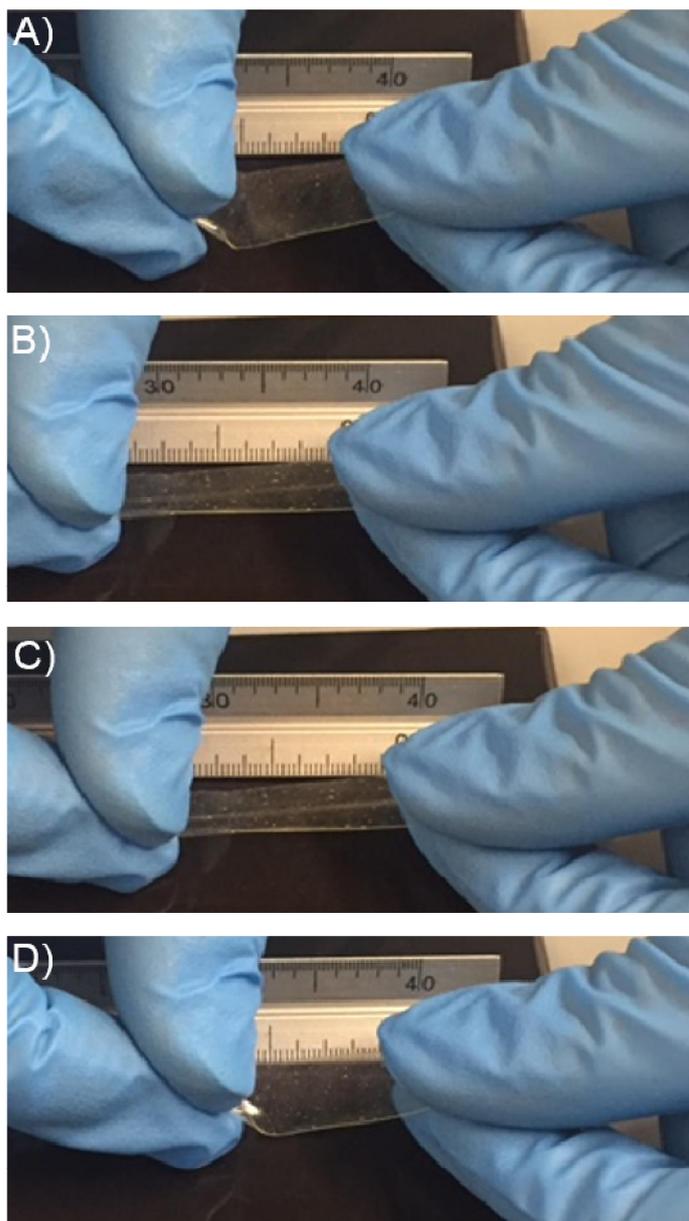


Figura 1. Fotografie digitali dell'elettrolita polimerico fotoreticolato, che risulta trasparente e flessibile. Le immagini mostrano il campione prima di applicare una forza di trazione (A), sotto trazione (B, C) e in modalità nuovamente rilassata (D), dimostrando la sua elasticità e robustezza meccanica.

2.3 Caratterizzazione chimico-fisica degli elettroliti polimerici fotoreticolati a base PEO

Il meccanismo previsto per la reazione di reticolazione fotoindotta dell'elettrolita polimerico XPE viene schematizzato in **Figura 2**, che riporta anche le formule chimiche del fotoiniziatore e dei diversi reagenti impiegati. In sintesi, sotto irraggiamento di raggi UV, il fotoiniziatore viene eccitato in uno stato ad energia superiore il che gli permette di estrarre un protone acido da un gruppo metilene; in questo modo, si genera un radicale libero su ognuna delle catene di PEO [51], che possono combinarsi con un altro radicale libero sulla stessa catena o su una catena adiacente, promuovendo così la reticolazione tra le catene di natura termoplastica del PEO, trasformandolo in un materiale termoindurente.

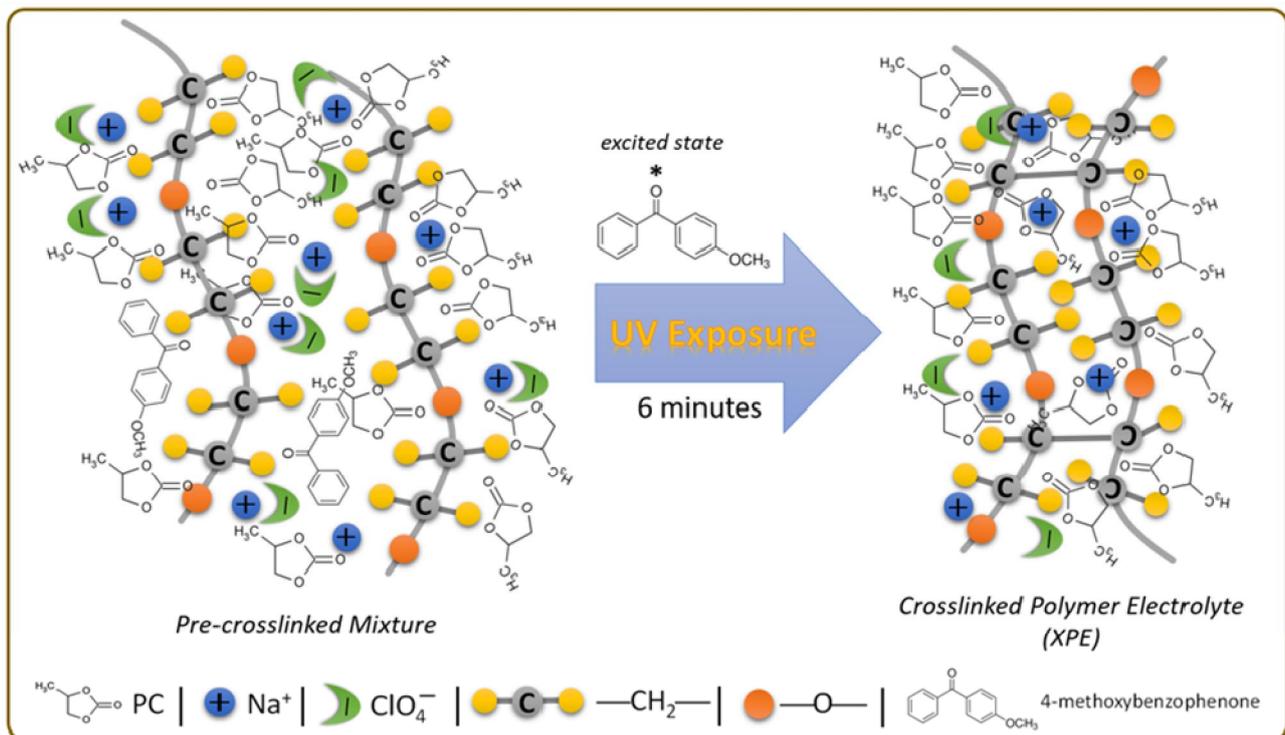


Figura 2. Schema del meccanismo previsto per la reazione di reticolazione fotoindotta che porta alla formazione dell'elettrolita polimerico XPE.

La **Figura 3** mostra lo spettro ATR-FTIR dell'elettrolita polimerico XPE in fase di studio. Le bande osservabili a 2872, 1451, 1351-1388, 948 e 847 cm^{-1} sono state assegnate rispettivamente a *stretching*, *scissoring*, *wagging doublet*, *rocking simmetrico* ed *asimmetrico* delle varie frazioni di metilene $-\text{CH}_2-$ contenuti nella catena di ossido di polietilene. La terzina di picchi osservabili tra 1000 e 1200 cm^{-1} viene assegnata allo *stretching* C–O–C delle catene di PEO. La banda a 616 cm^{-1} è assegnata allo *stretching* dell'anione ClO_4^- [39]. La banda a 1789 cm^{-1} viene assegnata allo stretching simmetrico C=O del PC, mentre lo *stretching* del suo anello è visibile a 777 cm^{-1} [52]. La chiara presenza di tutti questi segnali nello spettro ATR-FTIR confermano con successo la co-presenza di PEO, NaClO_4 e PC nel campione XPE che risulta estremamente omogeneo in composizione.

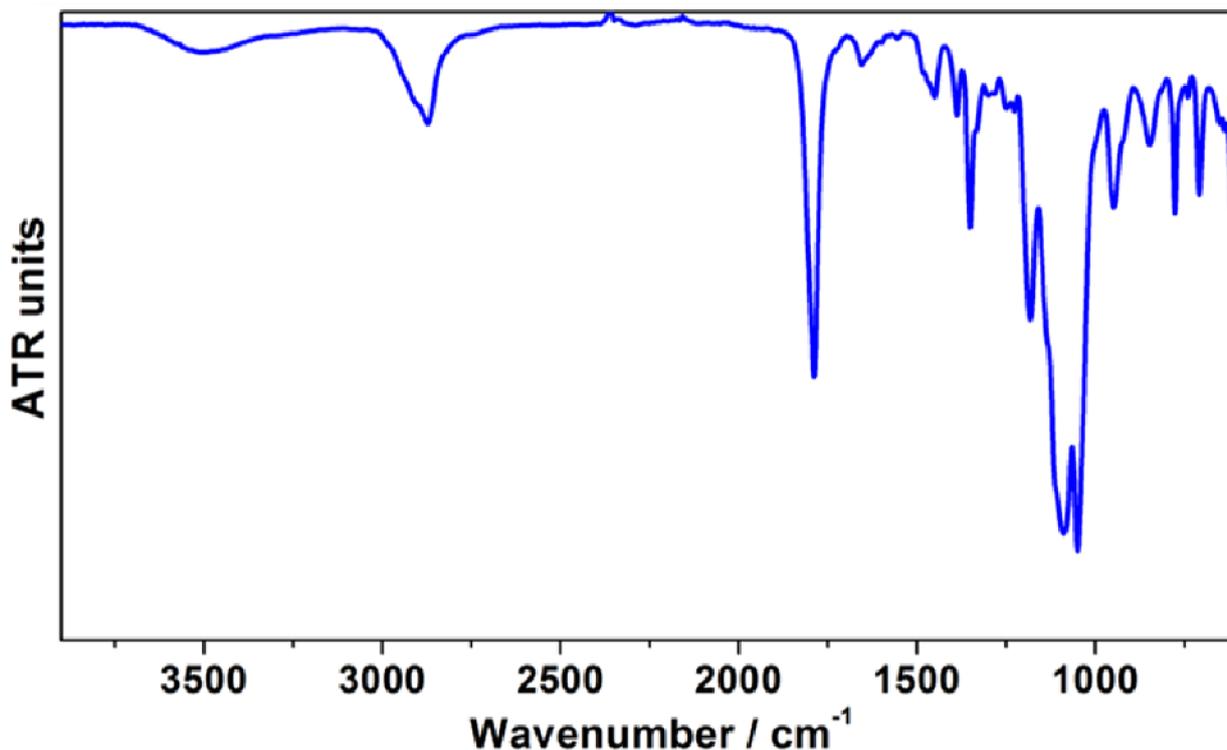


Figura 3. Spettro ATR-FTIR dell'elettrolita polimerico fotoreticolato XPE.

Le proprietà termiche dell'elettrolita polimerico XPE sono state studiate mediante analisi termogravimetrica (TGA) e analisi termica dinamico-meccanica (DMTA).

In particolare, la stabilità termica è stata valutata mediante TGA con uno strumento Libra® TG 209 F1 prodotto da Netzsch; l'analisi è stata eseguita tra 25 e 800 °C sotto flusso di N₂ e ad una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹. Il termogramma relativo all'elettrolita polimerico XPE è riportato in **Figura 4A**, confrontato nello stesso grafico con i termogrammi relativi ai vari componenti puri, ovvero PC, PEO e NaClO₄. Nello stesso grafico viene anche mostrata la prima derivata della risposta termica dell'elettrolita polimerico XPE, che indica chiaramente l'evaporazione del PC sopra 120 °C e la seconda perdita di peso sopra 350 °C corrispondente alla degradazione della matrice di ossido di polietilene. La decomposizione del sale NaClO₄ non è chiaramente visibile nel termogramma di XPE e ciò è imputabile alla sua stabilità termica molto elevata, generalmente superiore a 550 °C. È interessante notare che il PC puro evapora ad una velocità molto più elevata e a temperatura nettamente inferiore rispetto al PC contenuto all'interno delle catene di PEO nell'XPE, il che indica chiaramente che, a seguito delle fotoreticolazione, la matrice di PEO diventa altamente viscosa e più capace di trattenere le molecole del PC, ritardando così la loro fuoriuscita dal sistema elettrolitico. Infatti, il PC in XPE è più stabile di almeno 25 °C rispetto al PC puro nelle stesse condizioni di analisi. Ciò conferma che il processo di reticolazione è decisamente utile per mantenere la stabilità dimensionale e la stabilità termica dell'elettrolita polimerico quasi-solido. Come ulteriore conferma, quando il test è stato eseguito su un campione di PEO-PC non reticolato (**Figura 4B**), viene osservata con chiara evidenza la perdita di solvente dalla matrice polimerica. Le fasi di decomposizione del termogramma XPE sono altamente conformi alla proporzione in termini composizionali dei vari materiali utilizzati per la sua preparazione.

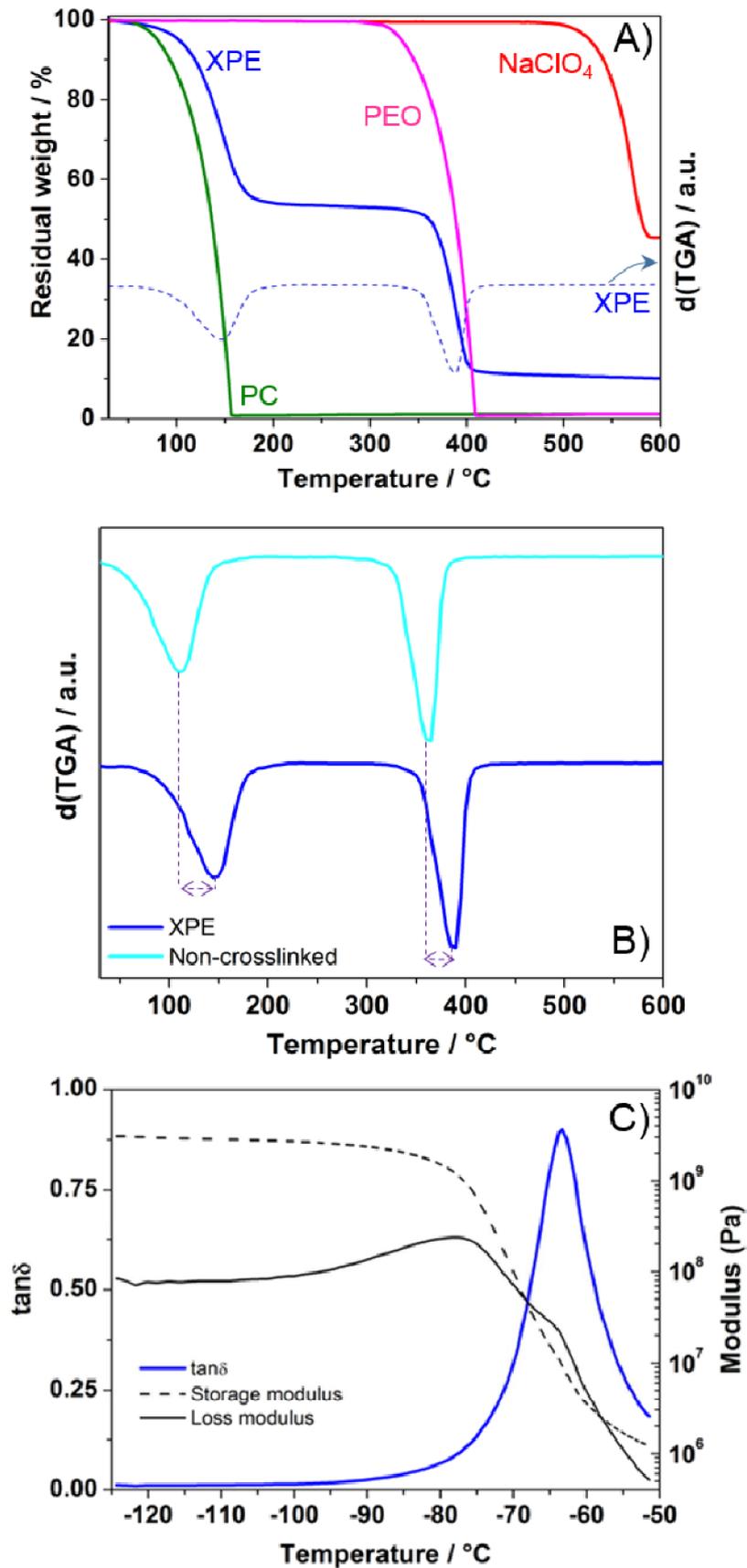


Figura 4. Caratterizzazione termo-meccanica dell'elettrolita polimerico XPE oggetto di studio: A) TGA (e sua derivata prima, linee tratteggiate) di XPE e dei suoi vari componenti puri; B) Confronto tra le tracce TGA dell'elettrolita fotoreticolato e non reticolati; C) traccia DMTA di XPE.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata valutata mediante analisi termica dinamico-meccanica (DMTA) con uno strumento TTDMA (Triton Technology Ltd) nell'intervallo di temperatura da $-120\text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura ambiente con una velocità di riscaldamento di $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sotto flusso di N_2 . La traccia per l'elettrolita polimerico XPE è mostrata in **Figura 4C**. Il valore di T_g ottenuto per XPE è stato di circa $-63\text{ }^\circ\text{C}$ (per il PEO puro è di circa $-58\text{ }^\circ\text{C}$ [41]). Durante la preparazione del campione, il PC e il sale NaClO_4 sono stati aggiunti alla matrice PEO e il PC ha agito da agente plasticizzante, riducendo la T_g ; questo è comunemente spiegato considerando che l'aggiunta di piccole molecole facilita il movimento delle catene polimeriche, aumentando il volume libero all'interno della matrice polimerica stessa. La T_g misurata di $-63\text{ }^\circ\text{C}$ indica che l'XPE alla temperatura di funzionamento di $25\text{ }^\circ\text{C}$ risulta ben $89\text{ }^\circ\text{C}$ al di sopra della sua T_g , e questo favorisce un elevato grado di movimento segmentale delle catene polimeriche [53,54,55]. Lo spostamento della T_g su valori nettamente inferiori rispetto al PEO puro indica una maggiore elasticità delle catene polimeriche, il che dovrebbe chiaramente favorire il trasporto ionico nell'elettrolita polimerico.

Il processo di fotoreticolazione migliora ulteriormente le caratteristiche amorfe limitando il processo di ricristallizzazione, che a sua volta aumenta le caratteristiche amorfe portando ad una matrice polimerica reticolata ma morbida ed estremamente elastica. Caratteristiche simili sono state osservate anche in altri sistemi a base litio ottenuti tramite procedure simili [56,59].

Questi risultati indicano che l'XPE può essere utilizzato in totale sicurezza in batterie ricaricabili a base di ioni sodio nell'intervallo di temperatura tra -50 e $100\text{ }^\circ\text{C}$, che è ben al di sopra della loro temperatura operativa in condizioni standard di utilizzo.

La morfologia superficiale dell'elettrolita polimerico è stata studiata mediante analisi al microscopio elettronico a scansione di campo (FESEM) utilizzando uno strumento ZEISS Supra® 40VP, dotato di uno spettrometro a diffrazione di raggi X (EDX) a dispersione di energia. Prima di eseguire l'analisi, il campione è stato sottoposto a metallizzazione mediante deposizione (*sputtering*) di uno strato di Cr molto sottile ($\approx 10\text{ nm}$) per minimizzare l'effetto dell'irradiazione del fascio di elettroni in termini di carica e/o combustione della matrice polimerica. Le immagini ottenute mediante analisi FESEM sono riportate in **Figura 5A-B** e rivelano un elevato grado di omogeneità strutturale agli alti ingrandimenti. Ciò conferma che l'elettrolita polimerico XPE è completamente reticolato e le molecole di PC sono omogeneamente inglobate all'interno della matrice polimerica fotoreticolata. In particolare, le immagini A e B in Figura 5 mostrano come la struttura della membrana è omogenea senza alcuna evidenza di aggregati, cristalliti, formazione di vescicole o pori di liquidi, sia in configurazione top-view che in sezione trasversale.

Per verificare l'efficacia (ed efficienza) del processo di polimerizzazione UV nel portare alla completa reticolazione delle catene di ossido di polietilene, la frazione insolubile di elettrolita polimerico (contenuto di gel o "*gel content*") è stata determinata misurando la perdita di peso del campione, contenuto all'interno di un retino metallico, dopo essere stato immerso per 24 h in acetonitrile a temperatura ambiente. La frazione di polimero reticolata è stata calcolata dividendo il peso del campione essiccato dopo la sua permanenza in acetonitrile per il peso del campione originale. L'elettrolita polimerico XPE ha mostrato un contenuto di gel del 100 % rispetto alla quantità effettiva di PEO nella matrice reticolata. Questo risultato indica che le molecole di PC non hanno preso parte al processo di reticolazione e la reticolazione si è verificata tra le catene PEO, come già dimostrato anche in altri lavori precedenti [59,64]. Vale la pena ricordare che l'elettrolita polimerico riusciva a mantenere la sua struttura anche dopo il processo di estrazione (vedi il riquadro in Figura 5B), il che indica che il 45% in peso di PEO è più che sufficiente per conferire un'eccellente stabilità meccanica e integrità alla matrice polimerica.

Come ulteriore conferma, quando il test è stato condotto su un campione non reticolato, dopo il processo di estrazione la matrice di ossido di polietilene risultava completamente dissolta in acetonitrile. Ciò dimostra l'importanza del processo di fotopolimerizzazione UV indotta e l'efficienza del processo indotto dalla luce nel mantenere le caratteristiche fisiche dell'elettrolita polimerico XPE risultante. È interessante notare che una volta estratti gli agenti plasticizzanti (inserto di Figura 5B) dalla XPE, la membrana è meno flessibile, traslucida e più dura/rigida rispetto alla XPE pre-estrazione. Ciò conferma ulteriormente che PC e NaClO_4 sono vitali per plasticizzare la matrice polimerica e svolgono un ruolo cruciale nell'aumentarne la flessibilità, l'elasticità e, di conseguenza, la conducibilità ionica che verrà discussa nel paragrafo seguente.

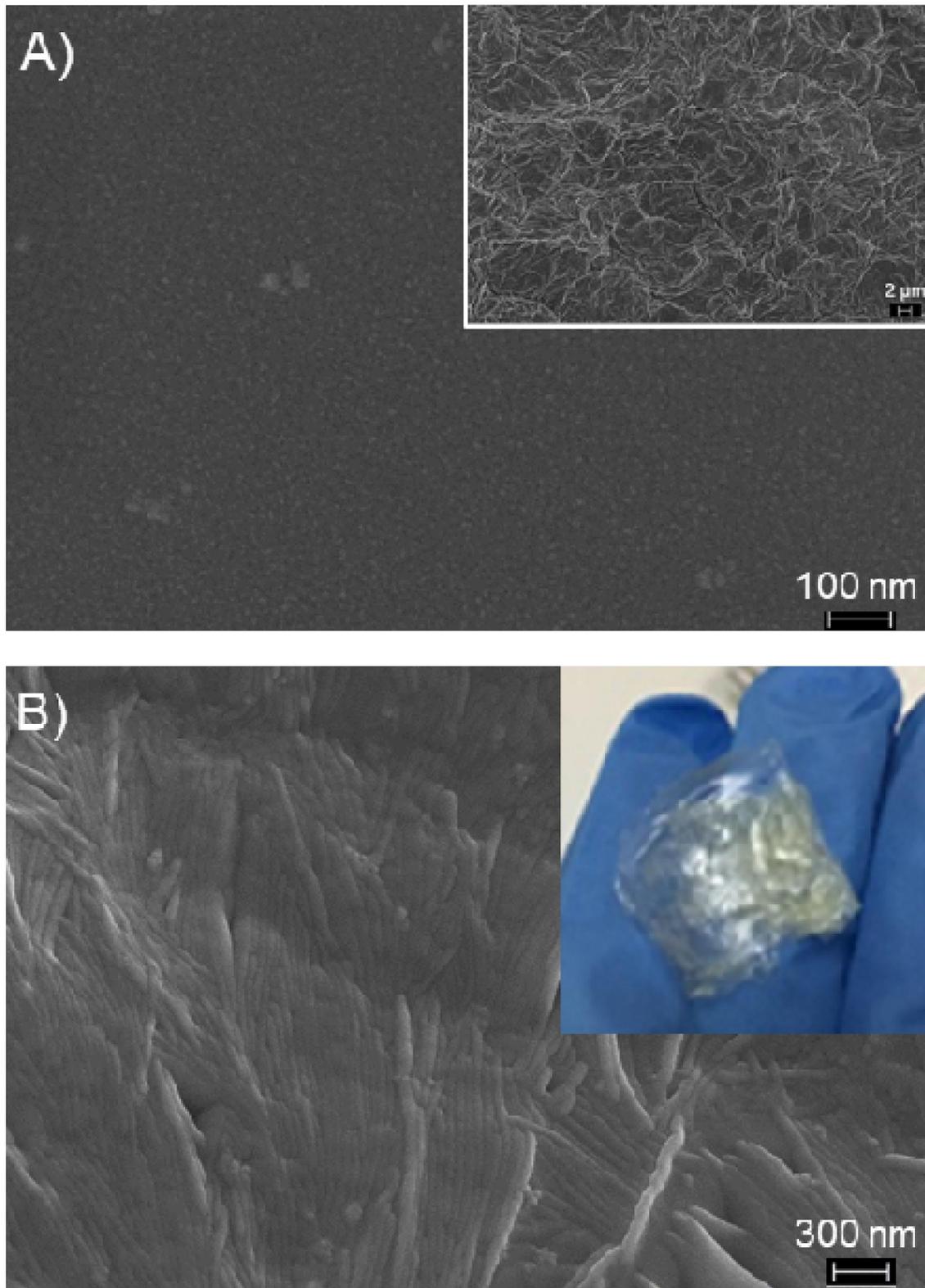


Figura 5. Immagini FESEM del campione XPE prima (A in *top-view*, nell'inserto in sezione trasversale) e dopo (B) lo studio del contenuto di gel. L'immagine digitale (inserto in B) mostra l'XPE dopo il processo di estrazione in cloroformio effettuato per determinare il contenuto di gel.

2.4 Caratterizzazione degli elettroliti polimerici fotoreticolati a base PEO in termini di conducibilità, numero di trasporto e stabilità elettrochimica

La conducibilità ionica dell'XPE è stata determinata mediante analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) tra 100 kHz e 1 Hz al potenziale di circuito aperto (OCV) utilizzando un potenziostato PARSTAT® 2273 (Princeton Applied Research). Per l'analisi, un disco da 2.54 cm² di XPE è stato tagliato e inserito tra due elettrodi bloccanti in acciaio inossidabile (del tipo SS 316) in una cella di test modello ECC-Std (EL-CELL® GmbH, Germani). La cella è stata collocata all'interno di una camera climatica a simulazione ambientale (modello BINDER MK-53, con controllo della temperatura di ± 1 °C) e testata nell'intervallo di temperatura da -40 a +90 °C; la misurazione EIS è stata eseguita ogni 10 °C dopo aver fatto equilibrare termicamente la cella di test. Il profilo di Arrhenius ottenuto per l'elettrolita polimerico XPE è mostrato in **Figura 6**. La membrana XPE ha mostrato valori di conducibilità ionica vicini a 1 mS cm⁻¹ a temperatura ambiente, che risultano chiaramente tra i valori più alti riportati finora in letteratura relativamente ad elettroliti fotoreticolati proposti per NIB [35,58,59,60]. Per un elettrolita polimerico, la natura delle sue fasi è della massima importanza, specialmente quando si consideri che l'aumento della frazione di fase amorfa sulla sua controparte cristallina aumenta la mobilità ionica [61]. Nel sistema fotoreticolato oggetto di studio, la presenza di PC (e sale di sodio) come plasticizzante e diluente reattivo, di concerto con la fotoreticolazione tra le catene polimeriche, garantisce la corretta amorfizzazione del sistema polimerico. Infatti, la dipendenza dalla temperatura della conducibilità ionica mostra il comportamento Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), che è tipicamente associato ad elettroliti polimerici amorfi. Inoltre, considerando i notevoli valori ottenuti per un sistema effettivamente quasi-solido (a temperatura ambiente il valore era 0.8 mS cm⁻¹), abbiamo anche studiato il comportamento della conduttività ionica dell'XPE fino a temperatura molto bassa di -40 °C. E' degno di nota che XPE ha dimostrato valori di conducibilità ionica superiori a 0.1 mS cm⁻¹ attorno a 0 °C e superiori a 10⁻⁶ S cm⁻¹ anche a -40 °C. Chiaramente questo permetterebbe l'utilizzo del sistema in studio anche in aree geografiche in cui le fluttuazioni tra le alte e basse temperature sono estremamente rilevanti.

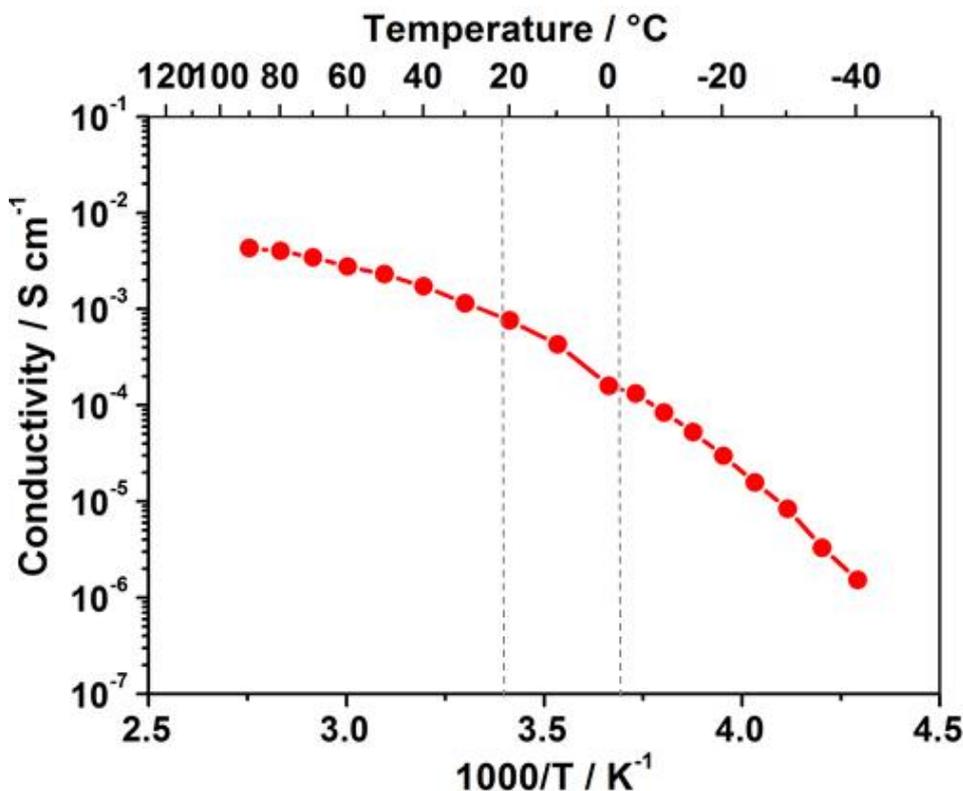


Figura 6. Plot di Arrhenius che mostra la conducibilità ionica di XPE nell'intervallo di temperature da -40 a 90 °C.

La finestra di stabilità elettrochimica (ESW) dell'elettrolita polimerico XPE è stata valutata a temperatura ambiente mediante voltammetria a scansione lineare (LSV) utilizzando una workstation elettrochimica CHI-660 (CH Instruments, Inc). Sono state eseguite misurazioni LSV separate per valutare i limiti di stabilità elettrochimica a range di potenziali catodici e anodici. Per quanto riguarda l'analisi della stabilità elettrochimica a potenziali catodici (*cathodic stability window*, C.S.W.), un dischetto di XPE è stato inserito tra un elettrodo di lavoro in rame ed un contro elettrodo di sodio metallico, e testata dal potenziale a circuito aperto (OCV) fino a -0.5 V rispetto alla coppia redox Na^+/Na . La finestra di stabilità anodica (*anodic stability window*, A.S.W.) è stata determinata utilizzando un foglio di alluminio come elettrodo di lavoro ed un contro elettrodo di sodio metallico, e testata dal potenziale a circuito aperto (OCV) fino a 5.2 V rispetto alla coppia redox Na^+/Na . Entrambi gli esperimenti sono stati eseguiti ad una velocità di scansione di 0.100 mV s^{-1} a temperatura ambiente. Lo studio della finestra di stabilità elettrochimica (ESW) è necessario per valutare la stabilità dell'elettrolita polimerico in termini di ossidazione ad alti valori di potenziale e di riduzione ai bassi valori di potenziale, in modo che possa essere utilizzato in sicurezza in vari sistemi di accumulo dell'energia operanti in un ampio intervallo di potenziale. La **Figura 7** mostra le reazioni di riduzione catodica (C.S.W., curva rossa) e ossidazione anodica (A.S.W., curva blu) per l'elettrolita polimerico XPE in fase di studio. L'XPE si è dimostrato stabile a potenziali catodici inferiori a 0.0 V rispetto a Na^+/Na , dove la deposizione di Na inizia a verificarsi e facilita le reazioni di *plating* e *stripping* degli ioni sodio verso e dalla superficie dell'elettrodo di sodio metallico. Non sono stati osservati picchi estranei che possano essere ricondotti a reazioni collaterali indesiderate, confermando così che l'elettrolita risulta privo di impurezze e stabile nei confronti del sodio metallico. XPE è risultato stabile anche durante la scansione verso potenziali anodici, dove non si osserva alcun picco di corrente fino ad elevati valori di potenziale di 4.7 V vs. Na^+/Na . Il grafico risulta nel complesso pulito, senza picchi estranei, il che indica che XPE risulta privo di umidità, confermando così la validità del processo di preparazione adottato in dry room. Si può notare una reazione di degradazione al di sopra di 4.7 V. Si può quindi concludere che XPE possiede un'ampia finestra di stabilità di circa 4.7 V e può essere tranquillamente utilizzato in batterie NIB operanti in un ampio intervallo di potenziale.

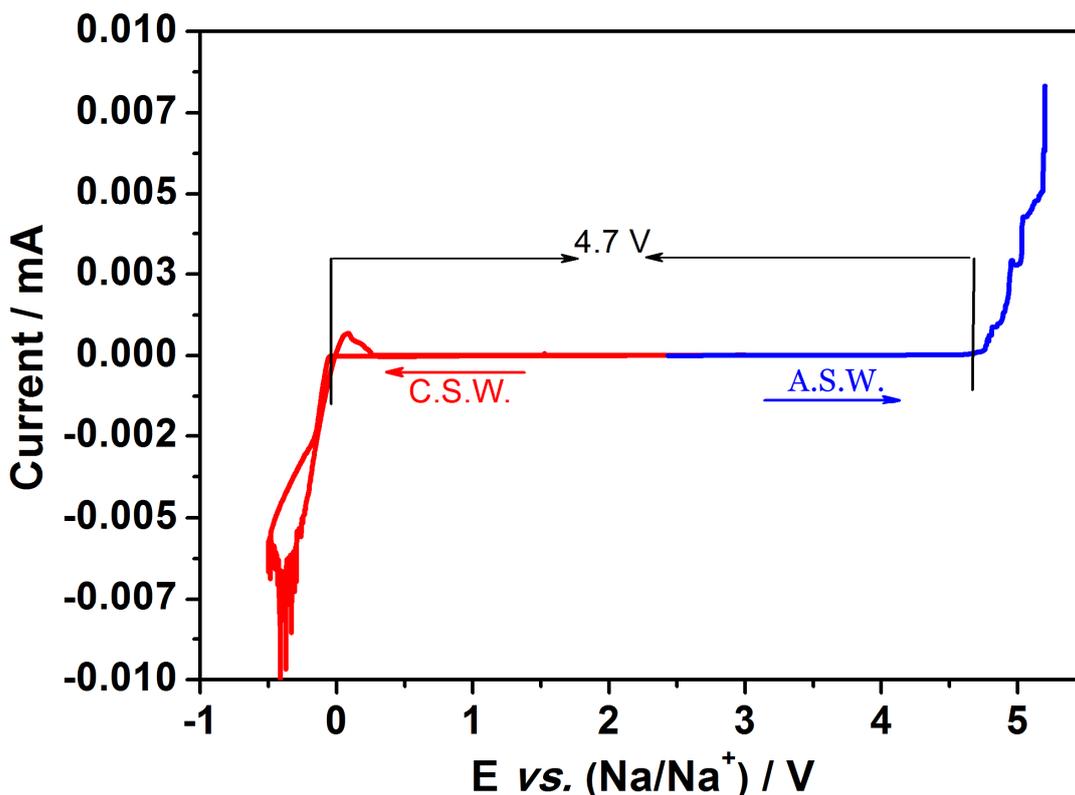


Figura 7. Finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrolita polimerico XPE. Il ramo di curva di colore rosso indica la scansione di potenziale catodica (riduzione, C.S.W.), mentre il ramo blu è relativo alla scansione del potenziale anodico (ossidazione, A.S.W.). I dati sono stati registrati a temperatura ambiente.

Il numero di trasporto di ioni Na^+ (t_{Na^+}) è stato determinato combinando una misura in corrente alternata (AC) ed una polarizzazione in corrente continua (DC) come descritto nel lavoro di Bruce ed Evans [57]. Il metodo si basa sull'applicazione di un impulso di corrente in una cella simmetrica ($\text{Na}/\text{XPE}/\text{Na}$), misurando sia i valori di corrente iniziale che quelli di stato stazionario (I_0 e I_{ss}) che passano attraverso la cella. L'analisi EIS viene eseguita prima e dopo l'applicazione del potenziale DC ($\Delta V = 20$ mV nel caso in studio) al fine di ottenere i valori di resistenza iniziali (R_{b-0}) e finali (R_{b-ss}) dell'elettrolita, ed i valori di resistenza al trasferimento di carica iniziali (R_{ct-0}) e finali (R_{ct-ss}) degli strati interfacciali tra elettrolita polimerico ed elettrodo di sodio metallico.

Il valore di t_{Na^+} viene quindi calcolato come segue:

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{R_{ct-0} \cdot \Delta V \cdot I_{ss}}{R_{b-0} \cdot I_0 - R_{ct-0} \cdot I_{ss}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Questo parametro è molto importante per testare le prestazioni di un elettrolita polimerico in vista della sua applicazione in batterie ricaricabili. Secondo la tecnica proposta da Bruce ed Evans [51], per una cella simmetrica del tipo $\text{Na}/\text{XPE}/\text{Na}$, è stato applicato un ΔV di 20 mV per 4000 s al fine di monitorare i valori di corrente iniziale e stazionaria in funzione del tempo. Il metodo include anche la misurazione dell'impedenza AC prima e dopo la polarizzazione delle celle ed i valori delle resistenze di contatto elettrodo-elettrodo sono stimati dai corrispondenti grafici di Nyquist. Utilizzando l'Eq. 1, il valore di t_{Na^+} per XPE è risultato essere ≈ 0.32 a temperatura ambiente. Un valore di questo tipo può assicurare un trasporto di ioni sodio decisamente veloce all'interno dell'elettrolita polimerico.

Oltre alla conducibilità ionica, alla finestra di stabilità elettrochimica ed al numero di trasporto degli ioni sodio, la stabilità interfacciale è un altro parametro che fornisce importanti informazioni sulle caratteristiche di un elettrolita polimerico relativamente alla sua compatibilità con gli elettrodi. La

compatibilità dell'elettrolita polimerico XPE nei confronti dell'elettrodo di sodio metallico è un parametro fondamentale per garantire prestazioni accettabili nei dispositivi elettrochimici, specialmente in termini di stabilità ai cicli e affidabilità a lungo termine. Questo è ben noto nelle LIB, e in un recente lavoro abbiamo dimostrato che la reattività dell'elettrolita nei confronti dell'elettrodo di sodio metallico dovrebbe essere limitata allo stesso modo per ottenere una stabilità sufficiente [34,41]. Infatti, quando un elettrolita (liquido o solido) è in contatto con un elettrodo metallico, si forma un'interfaccia elettrolitica solida (*SEI – Solid Electrolyte Interface layer*): tale strato di passivazione è attribuibile alla reattività di alcuni componenti dell'elettrolita con la superficie metallica. Il comportamento dell'interfaccia è stato valutato seguendo l'evoluzione della resistenza complessiva di una cella simmetrica Na/XPE/Na a temperatura ambiente in condizioni di OCV [62]. La cella è stata conservata a temperatura ambiente in condizioni di OCV e l'evoluzione della resistenza di contatto (interfacciale) è stata valutata ogni giorno per diversi giorni, registrando la risposta EIS ogni 12 ore tramite un potenziostato PARSTAT® 2273. La superficie degli elettrodi metallici di sodio è stata ripulita e “messa a nudo” usando un bisturi prima dell'assemblaggio delle celle di test. In questo esperimento, le resistenze interfacciali sono tipicamente ottenute dall'intercetta ad alte frequenze dell'asse reale nel diagramma di Nyquist che corrisponde alla resistenza di trasferimento di carica (R_{ct}).

Il comportamento complessivo è mostrato in [Figura 8](#), in cui viene rappresentata l'evoluzione temporale della resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) [63]. La formazione dello strato di passivazione (SEI layer) è un punto chiave per la conservazione dell'elettrodo di sodio metallico nel corso di ripetuti cicli di carica/scarica; l'assenza di un opportuno strato di passivazione spesso induce ad una crescita dendritica che, con il procedere dei cicli, può portare a cortocircuiti dannosi per la durata del dispositivo. Si è notato che inizialmente il valore di R_{ct} aumentava leggermente, indicando l'inizio della formazione dello strato di passivazione. Dopo 24 ore, R_{ct} è progressivamente diminuito attestandosi vicino ai valori iniziali ed è poi rimasto stabile fino a 200 ore, quando è stato fermato il test. I valori di resistenza R_{ct} si sono stabilizzati attorno a 1 k Ω . Come già riportato da Slater et al. [71], la reattività del sodio metallico nei confronti di solventi elettrolitici organici è più problematica rispetto all'elettrodo di litio metallico. In effetti, è molto difficile ripulire accuratamente la superficie dell'elettrodo di sodio, a causa del suo complicato processo di manipolazione per ridurre i lingotti in fogli sottili in modo che possa poi essere contattato al collettore di corrente in acciaio inossidabile. Di conseguenza, a nostro avviso la stabilità interfacciale dimostrata utilizzando il nostro nuovo elettrolita polimerico è apprezzabile e ne permette l'uso in celle ricaricabili NIB [64] e le fluttuazioni possono essere molto probabilmente attribuite alla superficie dell'elettrodo di sodio che risulta rugosa in seguito alle ripetute manipolazioni.

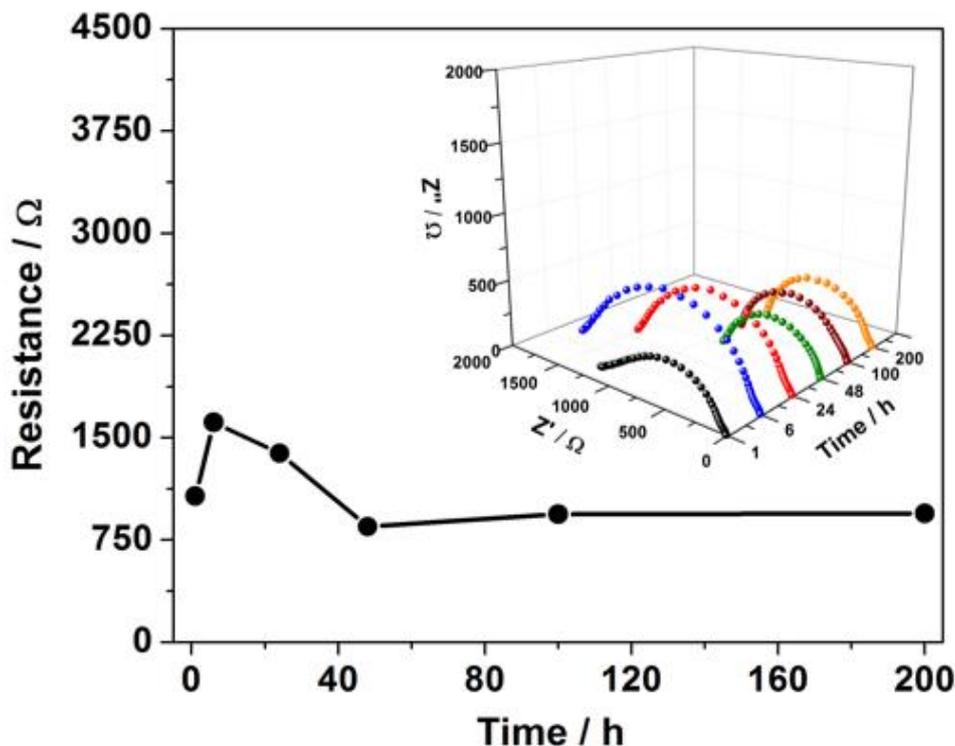


Figura 8. Evoluzione della stabilità interfacciale (R_{ct}) dell'elettrolita polimerico XPE a temperatura ambiente in configurazione di cella simmetrica Na/XPE/Na. I valori di resistenza sono stati estrapolati dai singoli grafici di Nyquist delle misurazioni EIS, come mostrato nell'insero in alto a destra.

2.5 Caratterizzazione elettrochimica degli elettroliti polimerici fotoreticolati a base PEO in celle al sodio su scala da laboratorio

Dopo essere stato ampiamente caratterizzato in termini di proprietà chimico-fisiche, morfologico-strutturali, conducibilità e stabilità (elettrochimica ed interfacciale) l'elettrolita polimerico ottimizzato XPE è stato assemblato in cella al sodio polimerica su scala di laboratorio, sottoposta poi a cicli di carica/scarica a corrente costante (galvanostatica) a temperatura ambiente utilizzando diverse velocità di corrente (fino a 0.5 mA cm^{-2}) e registrando i risultati tramite un battery tester modello BT2000 di Arbin Instruments [65,66,67,68]; anche la risposta elettrochimica a lungo termine (> 5000 h di funzionamento in continuo) della cella è stata valutata. A questo scopo, è stato preparato un elettrodo di lavoro composito a base di nanoparticelle di TiO_2 come materiale attivo (74% in peso) con 8% in peso di Na-CMC come legante e 18% in peso di carbon black come additivo conduttore. La configurazione della cella per la valutazione del comportamento galvanostatico dell'XPE era $\text{TiO}_2/\text{XPE}/\text{Na}$, dove la membrana polimerica fotoreticolata agisce come elettrolita e separatore.

L'assemblaggio di celle per le varie caratterizzazioni elettrochimiche è stato eseguito in atmosfera inerte (Ar 6.0 purissimo) all'interno di una Dry Glove Box modello GP di Jacomex (contenuto di O_2 e H_2O <0.1 ppm).

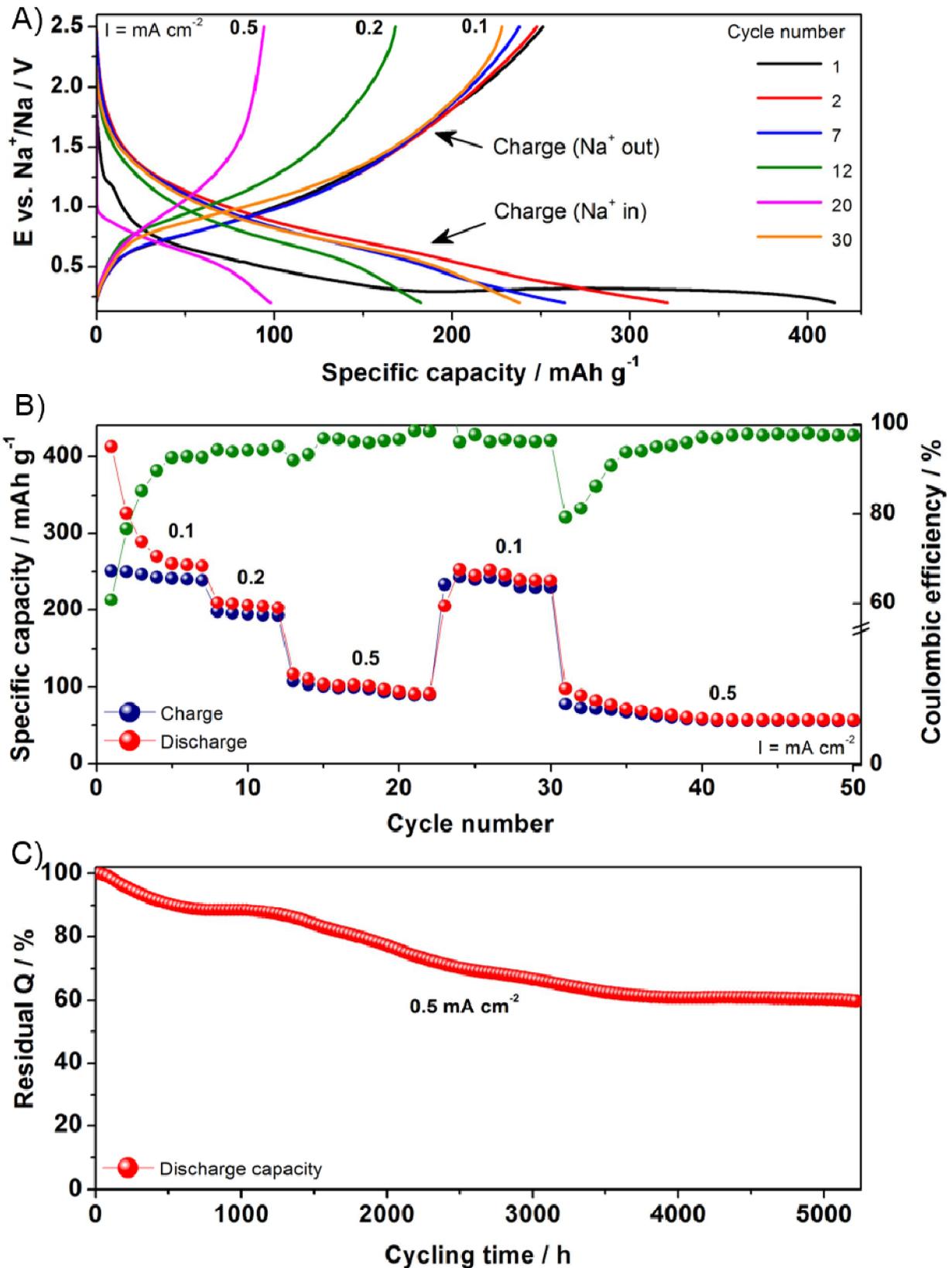


Figura 9. Risultati del test di ciclazione a corrente costante (galvanostatico) a temperatura ambiente della cella su scala di laboratorio $\text{TiO}_2|\text{XPE}|\text{Na}$ a diverse densità di corrente (da 0.1 a 0.5 mA cm^{-2}): A) Profili di potenziale di scarica/carica vs. capacità specifica, B) Capacità specifica ed efficienza Coulombica (sfere verdi, asse destro) vs. numero di cicli di carica/scarica, C) Capacità di scarica residua a lungo termine (circa 1000 cicli corrispondenti a circa 5250 h di funzionamento continuo) registrata a temperatura ambiente e 0.5 mA cm^{-2} .

La **Figura 9** mostra la risposta della cella polimerica su scala di laboratorio, che si è dimostrata in grado di erogare un'elevata capacità specifica di circa 410 mAh g^{-1} nel corso del primo ciclo di scarica (che si riducono a circa 250 mAh g^{-1} durante la prima carica); all'inizio del test si è utilizzata una densità di corrente piuttosto bassa di 0.1 mA cm^{-2} , che corrisponde a circa 0.04C rispetto al peso del materiale attivo TiO_2 . L'eccessivo consumo di capacità durante la prima scarica causa la classica perdita di capacità irreversibile tipica degli elettrodi a base di metalli di transizione [69]. Infatti, durante questa fase - come atteso sulla base dei risultati del test di stabilità interfacciale precedentemente discusso (vedasi Figura 8 e relativa discussione) - si verifica la formazione SEI e, di conseguenza, il tempo di scarica è molto più lungo del valore teorico riportato in letteratura per una completa sodiazione dell'elettrodo di lavoro di TiO_2 [70,71]. Anche se una tale perdita di capacità irreversibile può essere considerata dannosa dal punto di vista del test complessivo di ciclazione galvanostatica, rappresenta altresì un punto importante per l'applicazione pratica di queste batterie. Infatti, la formazione dello strato di SEI protegge la superficie dell'elettrodo metallico di sodio dalle reazioni parassite (e di passivazione) che normalmente si verificano tra la superficie metallica e il mezzo elettrolitico nel corso di una ciclazione a lungo termine.

La capacità di scarica ha mostrato una diminuzione dopo il ciclo iniziale, raggiungendo un regime quasi stabile a circa 260 mAh g^{-1} dopo 5 cicli, il che indica la necessità di un processo di "attivazione" piuttosto breve prima del raggiungimento dell'equilibrio in cella [73]; nel complesso, la cella polimerica è risultata in grado di fornire una capacità specifica piuttosto stabile di circa 245 mAh g^{-1} quando sottoposta ad un regime di carica/scarica basso di 0.1 mA cm^{-2} , il che è notevole per una cella al sodio polimerica a tutti gli effetti quasi solida. La diminuzione dei valori di capacità specifica sono in linea rispetto a quanto riportato in letteratura ad oggi [75]. Dopo la graduale perdita di capacità nel corso dei primi cicli iniziali, cosiddetti di attivazione, a regime di bassa corrente, che è probabilmente riconducibile alle reazioni superficiali e ai riarrangiamenti strutturali che avvengono a seguito dell'inserzione/deinserzione degli ioni di sodio "grandi" nelle/dalle particelle di materiale attivo (TiO_2/C), la cella ha dimostrato stabilità nella risposta elettrochimica a ciascuna delle densità di corrente testate ed un'eccellente ciclabilità reversibile complessiva a temperatura ambiente. In particolare, si è notata una diminuzione del 15% in capacità specifica raddoppiando la densità di corrente; ciononostante, è stata ottenuta ancora una capacità sufficiente e stabile leggermente superiore a 100 mAh g^{-1} ad una densità di corrente relativamente elevata di 0.5 mA cm^{-2} , che corrisponde a circa 0.2C (occorre qui ricordare che con C-rate si intende la corrente necessaria caricare/scaricare la totalità del materiale attivo presente in 1 ora = 1C, 10 ore = 0.01C, ½ ora C/2, e così di seguito).

E' importante notare che la cella non ha mostrato alcuna deriva anomala dopo una serie di cicli di carica/scarica a densità di corrente più elevata, come confermato dal fatto che i valori di capacità vengono completamente ripristinati ai valori iniziali (fino a 250 mAh g^{-1}) quando la corrente viene ridotta a 0.1 mA cm^{-2} dopo circa 25 cicli, il che rende chiaramente conto della stabilità strutturale e dell'integrità meccanica dei vari materiali impiegati, vedasi nanoparticelle di TiO_2 ed elettrolita polimerico fotoreticolato, dopo il completamento dei riarrangiamenti strutturali ed interfacciali iniziali. Successivamente, la densità di corrente è stata nuovamente aumentata a 0.5 mA cm^{-2} , e la cella al sodio polimerica è stata comunque in grado di fornire ancora poco più di 60 mAh g^{-1} dopo 50 cicli. Prestazioni sufficienti anche a un regime di corrente più elevato possono essere attribuite alla efficiente mobilità ionica ed al trasporto degli ioni Na^+ all'interno del mezzo elettrolitico polimerico, nonché ad un ottimale trasporto di carica all'interfaccia tra elettrodi ed elettrolita nella cella. Nel complesso, l'efficienza Coulombica si avvicina al 99% a densità di corrente più elevate, fornendo così una chiara visione della buona reversibilità del processo elettrochimico nella cella e della stabilità dello strato di SEI formato all'interfaccia elettrodo/elettrolita polimerico, nonché delle eccellenti proprietà strutturali/morfologiche e fisico-chimiche dei materiali impiegati [73].

I tipici profili di potenziale di carica/scarica rispetto ai valori di capacità specifica della cella al sodio polimerica su scala da laboratorio sono mostrati nel grafico A) di Figura 8. Danno una chiara indicazione di processi notevolmente reversibili e sono chiaramente in accordo con i dati di letteratura su elettrodi TiO_2 nanostrutturati [73,74,76,77], come dimostrano le curve a forma di S centrate mediamente a circa $0.92 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$, riproducibili e ragionevolmente ben definite. Come già sottolineato nell'articolo scientifico di Ruffo e collaboratori, tale valore è decisamente inferiore se confrontato con il corrispondente potenziale di

inserzione/intercalazione degli ioni di litio in elettrodi di titania amorfa/cristallina/titanati vari [78], e risulta in realtà ben confinato nella finestra di stabilità dell'elettrolita polimerico selezionato e rende ancora maggiormente interessanti le caratteristiche delle nanostrutture di TiO_2 come anodi sicuri ed efficienti in NIB. Il test di ciclazione galvanostatica a lunghissimo termine, mostrato nel grafico C) di Figura 8, dimostra ancora di più le promettenti prospettive dell'elettrolita polimerico fotoreticolato XPE sviluppato nel corso di questo progetto. I risultati sono qui riportati in termini di capacità di scarica residua normalizzata rispetto al numero di ore di ciclazione continua; i dati riportati ci consentono di evidenziare la notevole stabilità del nuovo elettrolita polimero quasi solido oggetto di studio in connessione con l'elevata stabilità delle particelle di materiale attivo elettrodico nanostrutturato a base di TiO_2 , che sono risultate in grado di fornire quasi il 60% della capacità specifica iniziale dopo circa 5250 h di funzionamento continuo di cella risultante da 1000 cicli reversibili a 0.5 mA cm^{-2} .

3 Conclusioni

Nel corso di questo studio, è stato proposto un elettrolita polimerico reticolato per batterie agli ioni di sodio sicure concepite per l'accumulo di energia su larga scala, dispositivi attualmente altamente richiesti per essere accoppiati con grossi impianti fotovoltaici ed eolici. L'elettrolita polimerico proposto è stato ottenuto mediante reticolazione indotta dalla luce di una matrice di poli(etilene ossido), che è un processo rapido e privo di solventi facilmente scalabile per la grande produzione industriale.

In questo report sono stati mostrati solamente i risultati del sistema che ha mostrato le migliori caratteristiche chimico-fisiche, morfologico-strutturali, di conducibilità ionica, di stabilità elettrochimica/interfacciale e di reversibilità ai cicli galvanostatici.

Oltre a mostrare eccellenti proprietà termiche ($T_g = -63 \text{ }^\circ\text{C}$, primo picco TGA $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$), l'elettrolita polimerico fotoreticolato ottimizzato è anche caratterizzato da una conducibilità ionica superiore a 1 mS cm^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.1 mS cm^{-1} a $0 \text{ }^\circ\text{C}$) e da una finestra di stabilità elettrochimica superiore a $4.7 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$, molto importanti in termini di applicazione pratica di questo sistema.

L'elettrolita polimerico fotoreticolato ottimizzato (XPE) è stato assemblato in celle polimeriche al sodio su scala di laboratorio basate su elettrodi nanostrutturati di TiO_2 , che hanno fornito una capacità specifica stabile di circa 250 mAh g^{-1} a temperatura ambiente e a corrente costante di 0.1 mA cm^{-2} . La stabilità dell'elettrolita polimerico fotoreticolato è stata anche confermata da un test di ciclazione galvanostatica a lunghissimo termine che ha superato le 5200 ore di funzionamento continuo, il che è sicuramente notevole se consideriamo che si tratta di un sistema realmente di tipo quasi solido.

I risultati ottenuti dimostrano che i sistemi fotoreticolati basati su una matrice semplice, ma efficiente, di poli (etilene ossido), possono risultare una soluzione intrigante alla richiesta sempre crescente di elettroliti polimerici industrialmente processabili per batterie a ioni di sodio sicure e sostenibili. L'idea per lo sviluppo futuro è sicuramente quella di sostituire la frazione di policarbonati aggiunta con diluenti reattivi che possano aumentare ulteriormente la conducibilità ionica e la finestra di stabilità elettrochimica, ad esempio liquidi ionici a temperatura ambiente, e/o di aggiungere una frazione di additivi (ad esempio ceramici o bioderivati) che possano migliorare ulteriormente le caratteristiche meccaniche e, di conseguenza, la sicurezza in termini di blocco della crescita di dendriti e relativi cortocircuiti.

4 Riferimenti bibliografici

1. Y. Li, J. Yang, J. Song, "Design structure model and renewable energy technology for rechargeable battery towards greener and more sustainable electric vehicle", *Renewable Sustainable Energy Rev.* 74 (2017) 19-25.
2. M.S. Guney, Y. Tepe, "Classification and assessment of energy storage systems", *Renewable Sustainable Energy Rev.* 75 (2017) 1187-1197.
3. B. Muruganantham, R. Gnanadass, N. P. Padhy, "Challenges with renewable energy sources and storage in practical distribution systems", *Renewable Sustainable Energy Rev.* 73 (2017) 125-134.
4. S. Bellekom, R. Benders, S. Pelgröm, H. Moll, "Electric cars and wind energy: two problems, one solution? A study to combine wind energy and electric cars in 2020 in The Netherlands", *Energy* 45 (2012) 859-866.
5. J.M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature* 414 (2001) 359-367.
6. B. Scrosati, J. Hassoun, Y.K. Sun, "Lithium-ion batteries. A look into the future", *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3287-3295.
7. L. Zolin, J.R. Nair, D. Beneventi, F. Bella, M. Destro, P. Jagdale, I. Cannavaro, A Tagliaferro, D. Chaussy, F. Geobaldo, C. Gerbaldi, "A simple route toward next-gen green energy storage concept by nanofibres-based self-supporting electrodes and a solid polymeric design", *Carbon* 107 (2016) 811-822.
8. N.N.M. Radzir, S.A. Hanifah, A. Ahmad, N.H. Hassan, F. Bella, "Effect of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide salt-doped UV-cured glycidyl methacrylate", *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 3079-3085.
9. D. Mohanty, B. Mazumder, A. Devaraj, A.S. Sefat, A. Huq, L.A. David, E.A. Payzant, J. Li, D.L. Wood, C. Daniel, "Resolving the degradation pathways in high-voltage oxides for high-energy-density lithium-ion batteries; alternation in chemistry, composition and crystal structures", *Nano Energy* 36 (2017) 76-84.
10. T. Bibienne, L. Maillaud, S. Rousselot, L.W. Taylor, M. Pasquali, M. Dollé, "Eco-friendly process toward collector- and binder-free, high-energy density electrodes for lithium-ion batteries", *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 1407-1416.
11. G. Ren, S. Li, Z.X. Fan, J. Warzywoda, X. Fan, "Soybean-derived hierarchical porous carbon with large sulfur loading and sulfur content for high-performance lithium-sulfur batteries", *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 16507-16515.
12. P.Y. Zhai, H.J. Peng, X.B. Cheng, L. Zhu, J.Q. Huang, W. Zhu, Q. Zhang, "Scaled-up fabrication of porous-graphene-modified separators for high-capacity lithium-sulfur batteries", *Energy Storage Mater.* 7 (2017) 56-63.
13. J. Cao, R. He, T. Kyu, "Fire retardant, superionic solid state polymer electrolyte membranes for lithium ion batteries", *Curr. Opin. Chem. Eng.* 15 (2017) 68-75.
14. K. Pozyczka, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, "Ionic conductivity and lithium transference number of poly(ethylene oxide):LiTFSI system", *Electrochim. Acta* 227 (2017) 127-135.
15. J. Huang, Y. Sun, Y. Wang, Q. Zhang, "Review on advanced functional separators for lithium-sulfur batteries", *Acta Chim. Sinica* 75 (2017) 173-188.
16. A. Chamaani, N. Chawla, M. Safa, B. El-Zahab, "One-dimensional glass micro-fillers in gel polymer electrolytes for Li-O₂ battery applications", *Electrochim. Acta* 235 (2017) 56-63.
17. G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, "Lithium market research – global supply, future demand and price development", *Energy Storage Mater.* 6 (2017) 171-179.
18. Y. Zhu, Y. Yang, L. Fu, Y. Wu, "A porous gel-type composite membrane reinforced by nonwoven: promising polymer electrolyte with high performance for sodium ion batteries", *Electrochim. Acta* 224 (2017) 405-411.
19. A. Bitner-Michalska, G.M. Nolis, G. Zukowska, A. Zalewska, M. Poterala, T. Trzeciak, M. Dranka, M. Kalita, P. Jankowski, L. Niedzicki, J. Zachara, M. Marcinek, W. Wieczorek, "Fluorine-free electrolytes for

- all-solid sodium-ion batteries based on percyano-substituted organic salts”, *Sci. Rep.* 7 (2017) art. no. 40036.
20. D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, “The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 3432-3448.
 21. Y. Li, Y. Lu, C. Zhao, Y.S. Hu, M.M. Titirici, H. Li, X. Huang, L. Chen, “Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage”, *Energy Storage Mater.* 7 (2017) 130-151.
 22. A. Ponrouch, D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, M.R. Palacín, “Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries”, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22-42.
 23. B.L. Ellis, L.F. Nazar, “Sodium and sodium-ion energy storage batteries”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 168-177.
 24. C.Y. Chen, T. Kiko, T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, “Ionic liquid electrolytes with high sodium ion fraction for high-rate and long-life sodium secondary batteries”, *J. Power Sources* 332 (2016) 51-59.
 25. H. Usui, Y. Domi, M. Shimizu, A. Imoto, K. Yamaguchi, H. Sakaguchi, “Niobium-doped titanium oxide anode and ionic liquid electrolyte for a safe sodium-ion battery”, *J. Power Sources* 329 (2016) 428-431.
 26. A. Basile, H. Yoon, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, “Investigating non-fluorinated anions for sodium battery electrolytes based on ionic liquids”, *Electrochem. Commun.* 71 (2016) 48-51.
 27. D. Monti, A. Ponrouch, M.R. Palacín, P. Johansson, “Towards safer sodium-ion batteries via organic solvent/ionic liquid based hybrid electrolytes”, *J. Power Sources* 324 (2016) 712-721.
 28. F. Wu, N. Zhu, Y. Bai, L. Liu, H. Zhou, C. Wu, “Highly safe ionic liquid electrolytes for sodium-ion battery: wide electrochemical window and good thermal stability”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 21381-21386.
 29. T. Carstens, A. Lahiri, N. Borisenko, F. Endres, „[Py1,4]-FSI-NaFSI-based ionic liquid electrolyte for sodium batteries: Na⁺ solvation and interfacial nanostructure on Au(111)”, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 14736-14741.
 30. L. Wu, A. Moretti, D. Buchholz, S. Passerini, D. Bresser, “Combining ionic liquid-based electrolytes and nanostructured anatase TiO₂ anodes for intrinsically safer sodium-ion batteries”, *Electrochim. Acta* 203 (2016) 109-116.
 31. A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, “Performance validation of sodium-ion batteries using an ionic liquid electrolyte”, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 487-496.
 32. X. Qi, Q. Ma, L. Liu, Y.S. Hu, H. Li, Z. Zhou, X. Huang, L. Chen, “Sodium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolytes for sodium-ion batteries”, *ChemElectroChem* 3 (2016) 1741-1745.
 33. H. Gao, W. Zhou, K. Park, J.B. Goodenough, “A sodium-ion battery with a low-cost cross-linked gel-polymer electrolyte”, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) art. no. 1600467.
 34. F. Bella, F. Colò, J.R. Nair, C. Gerbaldi, “Photopolymer electrolytes for sustainable, upscalable, safe, and ambient-temperature sodium-ion secondary batteries”, *ChemSusChem* 8 (2015) 3668-3676.
 35. Q. Pan, Z. Li, W. Zhang, D. Zeng, Y. Sun, H. Cheng, „Single ion conducting sodium ion batteries enabled by a sodium ion exchanged poly(bis(4-carbonyl benzene sulfonyl)imide-co-2,5-diamino benzenesulfonic acid) polymer electrolyte”, *Solid State Ionics* 300 (2017) 60-66.
 36. M. Guin, F. Tietz, O. Guillon, “New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of Na_{3+x}Sc₂Si_xP_{3-x}O₁₂”, *Solid State Ionics* 293 (2016) 18-26.
 37. Z. Zhang, Q. Zhang, J. Shi, Y.S. Chu, X. Yu, K. Xu, M. Ge, H. Yan, W. Li, L. Gu, Y.S. Hu, H. Li, X.Q. Yang, L. Chen, X. Huang, “A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life”, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) art. no. 1601196.
 38. Z. Zhang, Q. Zhang, C. Ren, F. Luo, Q. Ma, Y.S. Hu, Z. Zhou, H. Li, X. Huang, L. Chen, “A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries”, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 15823-15828.
 39. Y.L. Ni'Mah, M.Y. Cheng, J.H. Cheng, J. Rick, B.J. Hwang, “Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO₂/PEO/NaClO₄ for sodium ion batteries”, *J. Power Sources* 278 (2015) 375-381.

40. H. Gao, B. Guo, J. Song, K. Park, J.B. Goodenough, "A composite gel-polymer/glass-fiber electrolyte for sodium-ion batteries", *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) art. no. 1402235.
41. F. Colò, F. Bella, J.R. Nair, M. Destro, C. Gerbaldi, "Cellulose-based novel hybrid polymer electrolytes for green and efficient Na-ion batteries", *Electrochim. Acta* 174 (2015) 185-190.
42. Q. Ma, H. Zhang, C. Zhou, L. Zheng, P. Cheng, J. Nie, W. Feng, Y. S. Hu, H. Li, X. Huang, L. Chen, M. Armand, Z. Zhou, "Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a super-delocalized polyanion", *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 2521-2525.
43. W. Cai, Y. Zhang, J. Li, Y. Sun, H. Cheng, "Single-ion polymer electrolyte membranes enable lithium-ion batteries with a broad operating temperature range", *ChemSusChem* 7 (2014) 1063-1067.
44. Y. Zhang, W. Cai, R. Rupesh, M. Pan, Y. Liu, X. Liu, C. Li, Y. Sun, H. Cheng, "Toward ambient temperature operation with all-solid-state lithium metal batteries with a sp^3 boron-based solid single ion conducting polymer electrolyte", *J. Power Sources* 306 (2016) 152-161.
45. R. Bouchet, S. Maria, R. Mezziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J. P. Bonnet, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, "Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries", *Nat. Mater.* 12 (2013) 452-457.
46. J.S. Moreno, M. Armand, M.B. Berman, S.G. Greenbaum, B. Scrosati, S. Panero, "Composite PEO_n:NaTFSI polymer electrolyte: preparation, thermal and electrochemical characterization", *J. Power Sources* 248 (2014) 695-702.
47. A. Boschin, P. Johansson, "Characterization of NaX (X: TFSI, FSI) - PEO based solid polymer electrolytes for sodium batteries", *Electrochim. Acta* 175 (2015) 124-133.
48. Y. Li, Y. Liang, F.C. Robles Hernandez, H. Deog Yoo, Q. An, Y. Yao, "Enhancing sodium-ion battery performance with interlayer-expanded MoS₂-PEO nanocomposites", *Nano Energy* 15 (2015) 453-461.
49. A. Boschin, P. Johansson, Plasticization of NaX-PEO solid polymer electrolytes by Pyr₁₃X ionic liquids, *Electrochim. Acta* 211 (2016) 1006-1015.
50. V.K. Singh, S.L. Shalu Chaurasia, R.K. Singh, "Development of ionic liquid mediated novel polymer electrolyte membranes for application in Na-ion batteries", *RSC Adv.* 6 (2016) 40199-40210.
51. J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce, "Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes", *Polymer* 28 (1987) 2324-2328.
52. Q. Ma, J. Liu, X. Qi, X. Rong, Y. Shao, W. Feng, J. Nie, Y.S. Hu, H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Zhou, "A new Na[(FSO₂)_n(n-C₄F₉SO₂)N]-based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries", *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 7738-7743.
53. H. Che, S. Chen, Y. Xie, H. Wang, K. Amine, X.Z. Liao, Z.F. Ma, "Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries", *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1075-1101.
54. X. Liu, G. Ding, X. Zhou, S. Li, W. He, J. Chai, C. Pang, Z. Liu, G. Cui, "An interpenetrating network poly(diethylene glycol carbonate)-based polymer electrolyte for solid state lithium batteries", *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11124-11130.
55. Y. Zhou, G. Hu, W. Zhang, Q. Li, Z. Zhao, Y. Zhao, F. Li, F. Geng, "Cationic two-dimensional sheets for an ultralight electrostatic polysulfide trap toward high-performance lithium-sulfur batteries", *Energy Storage Mater.* 9 (2017) 39-46.
56. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, "Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts", *Solid State Ionics* 11 (1983) 91-95.
57. M. Armand, "The history of polymer electrolytes", *Solid State Ionics* 69 (1994) 309-319.
58. C.A. Vincent, "Polymer electrolytes", *Prog. Solid State Chem.* 17 (1987) 145-261.
59. J.R. Nair, L. Porcarelli, F. Bella, C. Gerbaldi, "Newly elaborated multipurpose polymer electrolyte encompassing RTILs for smart energy efficient devices", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 12961-12971.
60. V.P. Indran, A.S. Haji Saud, G.P. Maniam, M.M Yusoff, Y.H. Taufiq-Yap, M.H. Ab. Rahim, "Versatile boiler ash containing potassium silicate for the synthesis of organic carbonates", *RSC Adv.* 6 (2016) 34877-34884.

61. D. Bamford, A. Reiche, G. Dlubek, F. Alloin, J.Y. Sanchez, M.A. Alam, "Ionic conductivity, glass transition, and local free volume in poly(ethylene oxide) electrolytes: single and mixed ion conductors", *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 9420-9432.
62. M. Forsyth, P. Meakin, D.R. MacFarlane, A.J. Hill, "Free volume and conductivity of plasticized polyether-urethane solid polymer electrolytes", *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) art. no. 003.
63. M. Forsyth, J. Sun, D.R. Macfarlane, A.J. Hill, "Compositional dependence of free volume in PAN/LiCF₃SO₃ polymer-in-salt electrolytes and the effect on ionic conductivity", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 38 (2000) 341-350.
64. L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella, J.R. Nair, "Super soft all-ethylene oxide polymer electrolyte for safe all-solid lithium batteries", *Sci. Rep.* 6 (2016) art. no. 19892.
65. R.J. Sengwa, S. Sankhla, S. Choudhary, "Effect of melt compounding temperature on dielectric relaxation and ionic conduction in PEO-NaClO₄-MMT nanocomposite electrolytes", *Ionics* 16 (2010) 697-707.
66. A. Chandra, A. Chandra, K. Thakur, "Synthesis and characterization of hot pressed ion conducting solid polymer electrolytes: (1-x) PEO: x NaClO₄", *EPJ Appl. Phys.* 69 (2015) art. no. 20901.
67. J. Mindemark, R. Mogensen, M.J. Smith, M.M. Silva, D. Brandell, "Polycarbonates as alternative electrolyte host materials for solid-state sodium batteries", *Electrochemistry Communications* 77 (2017) 58-61.
68. M. Stainer, L. Charles Hardy, D.H. Whitmore, D.F. Shriver, "Stoichiometry of formation and conductivity response of amorphous and crystalline complexes formed between poly(ethylene oxide) and ammonium salts: PEO_x·NH₄SCN and PEO_x·NH₄SO₃CF₃", *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 784-790.
69. E. Quartarone, P. Mustarelli, "Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives", *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2525-2540.
70. G.B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, "Kinetics and stability of the lithium electrode in poly(methylmethacrylate)-based gel electrolytes", *Electrochim. Acta* 40 (1995) 991-997.
71. M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, "Sodium-ion batteries", *Adv. Function. Mater.* 23 (2013) 947-958.
72. F. Bella, A.B. Muñoz-García, G. Meligrana, A. Lamberti, M. Destro, M. Pavone, C. Gerbaldi, "Resolving the controversial mechanism of Na⁺ reversible storage in TiO₂ nanotube arrays: amorphous versus anatase TiO₂", *Nano Res.* 10 (2017) 2891-2903.
73. G. Longoni, R.L. Pena Cabrera, S. Polizzi, M. D'Arienzo, C.M. Mari, Y. Cui, R. Ruffo, "Shape-controlled TiO₂ nanocrystals for Na-ion battery electrodes: the role of different exposed crystal facets on the electrochemical properties", *Nano Lett.* 17 (2017) 992-1000.
74. M.N. Tahir, B. Oschmann, D. Buchholz, X. Dou, I. Lieberwirth, M. Panthöfer, W. Tremel, R. Zentel, S. Passerini, "Extraordinary performance of carbon-coated anatase TiO₂ as sodium-ion anode", *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) art. no. 1501489.
75. X. Zhu, Q. Li, Y. Fang, X. Liu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, "Graphene-modified TiO₂ microspheres synthesized by a facile spray-drying route for enhanced sodium-ion storage", *Part. Part. Syst. Char.* 33 (2016) 545-552.
76. H. Tao, M. Zhou, K. Wang, S. Cheng, K. Jiang, "Glycol derived carbon-TiO₂ as low cost and high performance anode material for sodium-ion batteries", *Sci. Rep.* 7 (2017) art. no. 43895.
77. S. Li, L. Xie, H. Hou, H. Liao, Z. Huang, X. Qiu, X. Ji, "Alternating voltage induced ordered anatase TiO₂ nanopores: an electrochemical investigation of sodium storage", *J. Power Sources* 336 (2016) 196-202.
78. A. Lamberti, N. Garino, A. Sacco, S. Bianco, A. Chiodoni, C. Gerbaldi, "As-grown vertically aligned amorphous TiO₂ nanotube arrays as high-rate Li-based micro-battery anodes with improved long-term performance", *Electrochim. Acta* 151 (2015) 222-229.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LIB = batterie agli ioni di litio

NIB = batterie agli ioni di sodio

PEO = ossido di polietilene, poli(etilen ossido)

XPE = elettrolita polimerico fotoreticolato

PC = carbonato di propilene

Na-CMC = sale sodico di carbossimetilcellulosa

PP = polipropilene

TGA = analisi termo-gravimetrica

DMTA = analisi termica dinamico-meccanica

Tg = temperatura di transizione vetrosa

EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica

OCV = potenziale di circuito aperto

ESW = finestra di stabilità elettrochimica

LSV = voltammetria a scansione lineare

C.S.W. = cathodic stability window

A.S.W. = anodic stability window

t_{Na^+} = numero di trasporto di ioni Na^+

AC = corrente alternata

DC = corrente continua

SEI = Solid Electrolyte Interface layer

R_{ct} = resistenza al trasferimento di carica