



Ricerca di Sistema elettrico

Miglioramento interfaccia e ciclabilità a temperatura ambiente

C. Gerbaldi, F. Colò, F. Bella, G. Piana, E. Maruccia,
G. Meligrana, M. Di Carli

MIGLIORAMENTO INTERFACCIA E CICLABILITÀ A TEMPERATURA AMBIENTE

C. Gerbaldi¹, F. Colò¹, F. Bella¹, G. Piana¹, E. Maruccia¹, G. Meligrana¹, M. Di Carli²

¹ Dipartimento di Scienza Applicata E Tecnologia – DISAT, Politecnico Di Torino

² ENEA

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Miglioramento interfaccia e ciclabilità a temperatura ambiente"

Responsabile scientifico ENEA: Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico Politecnico Di Torino, DISAT: Claudio Gerbaldi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MATERIALI E PREPARAZIONE DI ELETTROLITI ED ELETTRODI.....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA ED ELETTROCHIMICA.....	7
2.3 PREPARAZIONE DEI COMPOSITI ELETTRODO/ELETTROLITA.....	9
2.4 RISULTATI ELETTROCHIMICI IN CELLE AL SODIO DEGLI ELETTROLITI A BASE DI RTILS.....	11
3 CONCLUSIONI.....	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	13
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14

Sommario

Facendo riferimento alle Relazioni Tecniche conclusive delle attività del PAR precedente, la sostituzione del classico elettrolita liquido a base di solventi organici infiammabili e tossici con un elettrolita polimerico solido ha permesso di migliorare la sicurezza delle celle ricaricabili a ioni di litio e sodio, le loro prestazioni elettrochimiche e, nondimeno, la loro processabilità in vista di un futuro sviluppo su scala industriale.

Nel corso dell'attività di ricerca di questo PAR, che viene presentata in questa relazione tecnica, il sistema polimerico fotoreticolato a base PEO che ha mostrato caratteristiche ottimali in termini di conducibilità ionica e finestra di stabilità elettrochimica in cella al sodio su scala da laboratorio, è stato ottimizzato con diverse percentuali di liquidi ionici a temperatura ambiente (Room Temperature Ionic Liquid - RTIL) a base pirrolidinio (PYR₁₃TFSI, nello specifico) allo scopo di migliorarne la stabilità termica, la stabilità interfacciale e la ciclabilità a corrente costante in celle su scala da laboratorio a temperatura ambiente. L'elettrolita polimerico è stato ottenuto tramite polimerizzazione radicalica fotoindotta da luce UV (reticolazione UV) prodotta da una lampada a media pressione di mercurio. Tale metodologia è rapida e facilmente scalabile a livello industriale, che costituisce altresì un approccio a basso costo e che avviene senza necessità di solvente, il che la rende molto più ecosostenibile rispetto ai tradizionali processi di formazione di film e membrane, quali casting con solvente o fusione ad alta temperatura. Inoltre, per ottimizzare le proprietà di interfaccia elettrodo-elettrolita e, di conseguenza, la capacità effettiva della cella su scala da laboratorio, si è proceduto alla preparazione di elettrodi compositi ottenuti tramite procedura di fotopolimerizzazione radicalica condotta in situ (in assenza di solventi) direttamente sulla superficie del film elettrodo.

Come già mostrato nelle attività svolte nel corso dei precedenti PAR, il metodo da noi sviluppato e proposto per la preparazione degli elettroliti e, a seguire, dei compositi elettrodo/elettrolita, risulta una soluzione vincente e concreta sia con anodi classici a base di materiali carboniosi, sia quando vengono impiegati elettrodi ad alto voltaggio, in particolare in termini di stabilità e di prestazione ad alto numero di cicli.

1 Introduzione

Rispetto a quelle tradizionali, le batterie agli ioni di litio (LIB) si caricano più velocemente, durano di più e hanno una densità energetica superiore. Le LIB ricaricabili sono l'attuale standard dei gadget hi-tech ed hanno sostituito da qualche anno quelle al nichel (NiCd, NiMH). Negli scorsi anni, le LIBs si sono evolute rapidamente in termini di caratteristiche prestazionali, di adattamento in varie grandezze e geometrie [1-3]. Stesso discorso si può fare per le batterie agli ioni sodio (Na-ione, NIB) che si prevede avranno larghissimo impiego nel mercato dell'accumulo da fonti rinnovabili su larga scala (e.g., eolico, solare, termico, etc.).

Lo scopo di questa attività di ricerca deriva dal fatto che attualmente le batterie ricaricabili ampiamente diffuse commercialmente utilizzano come vettore di trasporto degli ioni (litio o sodio) elettroliti liquidi. L'utilizzo di tali elettroliti talvolta può portare a spiacevoli eventi, infatti essi vengono preparati usando solventi organici che sono tossici e volatili. Il problema che li accomuna riguarda la sicurezza, perché il liquido è infiammabile e in grado di generare prodotti di decomposizione anche esplosivi durante la normale attività di utilizzo di una batteria. Per porre rimedio a questo problema, la ricerca sugli elettroliti si sta spostando verso l'utilizzo di elettroliti solidi che chiaramente, rispetto ad un sistema liquido, non presentano le stesse complicazioni correlate alla sicurezza [4]. Ovviamente il motivo per cui fino ad ora si utilizzino degli elettroliti liquidi è dettato dal fatto che essi presentano delle caratteristiche a livello elettrochimico migliori da un punto di vista di capacità di immagazzinamento e rilascio di energia da parte di una batteria. Pertanto un elettrolita solido dovrà incontrare in maniera il più possibile conforme le caratteristiche di un elettrolita liquido [5,6].

Scovare elettroliti a stato solido e produrli in maniera semplice, competitiva a livello di sviluppo industriale e rispettosa dell'ambiente, non è impresa facile. Storicamente ne sono stati proposti svariati, ma, o sono difficili/costosi da produrre, o non sono stabili a sufficienza per garantire un impiego sicuro, oppure non garantiscono prestazioni comparabili agli elettroliti liquidi [7]. Gli elettroliti basati sui polimeri plastici sono promettenti perché molto resistenti ed economici da realizzare, ma le proprietà elettriche sono inadeguate. Pertanto quello che la ricerca in questo ambito si pone come scopo è quello di cercare di aumentare le prestazioni elettrochimiche, che siano più simili possibile a quelle ottenute finora con i liquidi. Quello che gioca molto a vantaggio di questi sistemi elettrolitici è la sicurezza che possono garantire al dispositivo finale.

Il materiale principale scelto come matrice polimerica è stato il poli-etilenossido (PEO), in quanto fra le matrici polimeriche di possibile utilizzo è quello che garantisce buone prestazioni ed inoltre permette di poterlo modificare in maniera efficace tramite l'uso di tecniche semplici e scalabili. L'obiettivo finale, comunque, è la completa sostituzione di elettroliti liquidi organici a base di carbonati con sistemi non infiammabili, caratterizzati da mobilità degli ioni alcalini sufficientemente alta, bassa reattività verso gli altri componenti di cella [8,9], e ampia finestra di stabilità elettrochimica [6]. A questo proposito, l'aggiunta di liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs) nei reticoli polimerici risulta molto promettente per superare l'inconveniente di bassa conducibilità ionica tipicamente dimostrata dagli elettroliti polimerici a basse temperature [10]. Per esempio, è stato recentemente dimostrato che l'incorporazione di RTILs migliora la conducibilità ionica di elettroliti a base di poli(etilene ossido) (PEO) fino a 10^{-4} S cm⁻¹ a 25 °C senza alcuna riduzione della stabilità elettrochimica [10,11], garantendo alle batterie litio/sodio-polimero prestazioni molto buone.

Come dettagliato nelle prossime slide, l'opportuna aggiunta di RTILs permette di elevare notevolmente i valori di conducibilità ionica a temperatura ambiente tipica degli elettroliti polimerici, allo stesso tempo innalzando notevolmente i limiti di sicurezza dei dispositivi di accumulo normalmente legati all'infiammabilità degli elettroliti liquidi organici. I RTILs qui utilizzati vengono ottenuti tramite reazione in solvente esclusivamente acquoso, quindi sostenibile ed eco-compatibile [12]. Membrane polimeriche contenenti i vari RTIL selezionati si sono rivelate interessanti perché in grado di agire simultaneamente da elettroliti e separatori, dimostrando stabilità al ciclaggio in semicelle su scala da laboratorio a temperatura ambiente. Tutti i materiali sono stati opportunamente caratterizzati nelle loro proprietà fisiche ed elettrochimiche, anche per mezzo di analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) di celle su

scala da laboratorio. Inoltre, per ottimizzare le proprietà di interfaccia elettrodo-elettrolita e, di conseguenza, la capacità effettiva della cella su scala da laboratorio, si è proceduto alla preparazione di elettrodi compositi ottenuti tramite procedura di fotopolimerizzazione radicalica condotta in situ (in assenza di solventi) direttamente sulla superficie del film elettrodico. I risultati dei test elettrochimici in termini di ciclazione galvanostatica a temperatura ambiente in celle al sodio su scala da laboratorio possono essere riassunti come segue: buona stabilità a vari regimi di corrente, elevata efficienza coulombica e durabilità.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali e preparazione di elettroliti ed elettrodi

Facendo riferimento a quanto già dettagliato nel precedente rapporto tecnico relativo al PAR 2017, i materiali impiegati nel presente lavoro, come l'*N*-propil-*N*-metilpirrolidinio bis(trifluorometansolfonil)immide (Pyr₁₃TFSI), ed il sodio bis(trifluorometansolfonil)immide (NaTFSI) sono stati forniti dalla Solvionic (*battery grade*). Le miscele di elettroliti a base di RTILs sono state preparate a temperatura ambiente mescolando in proporzioni opportune tutti i composti selezionati sotto l'atmosfera controllata di una glove-box alimentata ad Ar (Jacomex GP, [O₂] and [H₂O] < 1 ppm).

Gli elettroliti polimerici sono composti da membrane di PEO (M_w = 200 000) reticolato tramite UV, da un sale di sodio e da un solvente organico preparati con la stessa procedura ottimizzata per gli elettroliti reticolati per le batterie al litio. Il materiale principale scelto come matrice polimerica è stato il PEO, in quanto fra le matrici polimeriche di possibile utilizzo è quello che garantisce buone prestazioni ed, inoltre, può essere modificato in maniera semplice ed efficace tramite l'uso di radiazione ultravioletta ed un opportuno iniziatore astrattore di idrogeno (benzofenone). Le membrane polimeriche sono state preparate sciogliendo il sale di sodio e l'iniziatore all'interno del polimero. Ciò che ne risulta è l'ottenimento di una pasta viscosa bianca che può essere stesa su un supporto per poi essere fotopolimerizzata. I supporti per il processo di casting sono stati preparati usando due fogli di mylar, i quali vengono distanziati con degli spaziatori ad altezza nota (~ 100 μm). Al centro dei fogli viene depositato il preparato polimerico. Il tutto viene poi pressato a 25 bar ad una temperatura di 70 °C, e poi posto sotto la lampada ultravioletta (Helios Italquartz) usando una camera saturata di azoto (è necessario evitare che la pasta polimerica durante il processo di fotopolimerizzazione si trovi in presenza di ossigeno, in quanto è noto che quest'ultimo funge da "spegnitore" degli iniziatori che vengono usati, e che quindi non permetta una polimerizzazione completa del materiale; il protocollo viene quindi realizzato interamente in atmosfera inerte (argon) o in camera secca (dry-room)). Il campione viene quindi irradiato per 3 minuti su entrambe le facce del supporto, per un tempo totale di 6 minuti di irraggiamento UV. Ciò che risulta a seguito di tale procedura è la formazione di una membrana solida trasparente e con eccellenti proprietà meccaniche in termini di elasticità e resistenza alla trazione. A seguito delle caratterizzazioni eseguite nelle precedenti attività di ricerca, la composizione dell'elettrolita polimerico preparato utilizzando diverse proporzioni di PEO, RTILs e sale di sodio risulta essere la seguente: PEO : Pyr₁₃TFSI : NaTFSI = 40 : 45 : 15 in percentuale in peso.

Gli elettrodi per i test in cella su scala da laboratorio vengono preparati con composizione complessiva all'88% in peso di materiale elettrodico, 7% in peso di additivo conduttivo a base di carbonio (C-ENERGY™ Super C45, Imerys) e 5% in peso di carbossimetilcellulosa di sodio (CMC; Dow Wolff Cellulosics, Walocel CRT 2000). Quest'ultima viene inizialmente posta in acqua deionizzata, prima dell'aggiunta dell'additivo conduttivo e del materiale attivo. La miscelazione della sospensione risultante è stata eseguita mediante macinazione per 3 h utilizzando un mulino a sfere planetario (Pulverisette 4, Fritsch). Si ottiene così una pasta che viene poi stesa su un foglio di alluminio utilizzando una lama ad altezza regolabile utile a ricavare un film elettrodico con spessore di 60 μm che, dopo essere stato essiccato, viene tagliato in dischi con un diametro di 18 mm. Successivamente, questi vengono essiccati a 170 °C per 12 h sottovuoto (BUCHI). La quantità di materia attiva risultante sugli elettrodi varia generalmente tra i 3 e i 4 mg cm⁻².

2.2 Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica

Le membrane preparate sono state quindi caratterizzate a livello elettrochimico in termini di: conducibilità ionica, finestra di stabilità elettrochimica, stabilità interfacciale contro elettrodo di sodio metallico e numero di trasporto.

La cinetica del processo di fotopolimerizzazione è stata studiata utilizzando la spettroscopia FT-IR in tempo reale (raccoglie gli spettri in tempo reale, mentre il campione è irradiato dalla luce UV), in seguito alla variazione dell'area della banda attribuibile ai gruppi etossilici. La reattività del precursore etossilico nella miscela reattiva è molto elevata nelle fasi iniziali della polimerizzazione UV e la velocità di polimerizzazione è molto rapida, con la conversione massima raggiunta in meno di 240 secondi.

Dalle misure di stabilità termica, si evidenzia che l'elettrolita polimerico risulta stabile fino ad oltre 250 °C, grazie all'impiego del RTIL ed, inoltre, la temperatura di transizione vetrosa è estremamente bassa (< 55 °C), decisamente inferiore rispetto ad una membrana a base PEO non fotopolimerizzato. Questi risultati sono molto importanti, dato che oltre a dare un'indicazione della stabilità termica che in genere nelle batterie commerciali è decisamente inferiore, è stato ottenuto un valore di T_g ottimale.

La conducibilità ionica a diverse temperature è stata determinata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (intervallo di frequenza da 1 Hz a 100 kHz a potenziale di circuito aperto). Le celle sono alloggiare in un forno per il controllo preciso della temperatura. La resistenza dei campioni è data dall'intercetta ad alta frequenza determinata analizzando la risposta di impedenza mediante un programma di fitting.

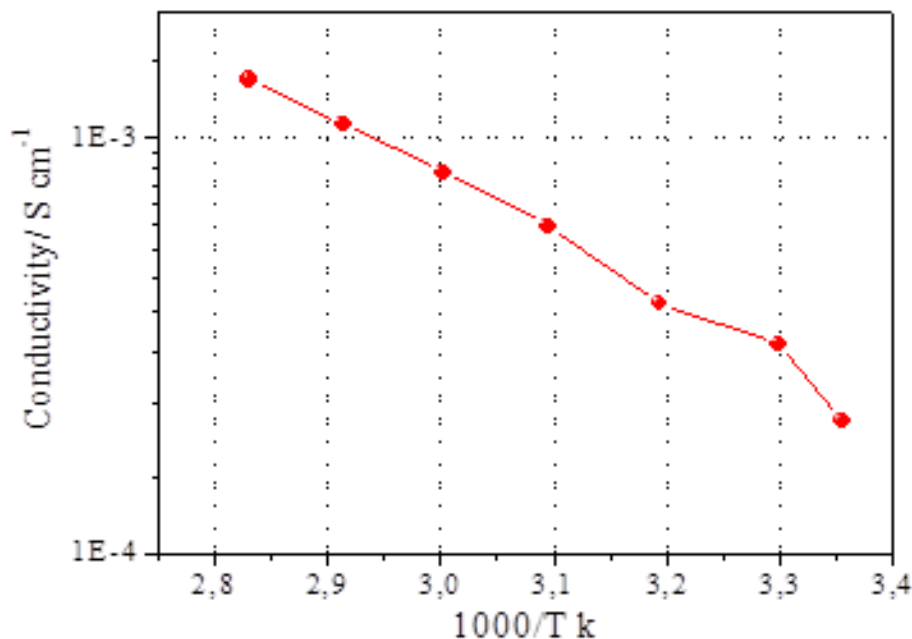


Figura 1. Dipendenza dalla temperatura della conducibilità ionica dell'elettroliti a base PEO e RTIL in fase di studio.

La membrana polimerica fotoreticolata a base PEO e $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ ha mostrato valori di conducibilità ionica che superano abbondantemente i 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente, nonché i 10^{-3} S/cm a 80 °C (**Figura 1**), a livello degli elettroliti convenzionali. Tale risultato è estremamente promettente per un possibile impiego pratico in batteria ricaricabile.

La finestra di stabilità elettrochimica (ESW, 0.100 mV s⁻¹, **Figura 2**) supera i 4.6 V vs Na⁺/Na, ciò significa che tale elettrolita polimerico può essere usato eventualmente in batterie che utilizzino catodi a medio-alto potenziale di lavoro. Le stabilità interfacciali contro sodio metallico, misurate monitorando l'evoluzione temporale della risposta di impedenza di una cella simmetrica formata contattando il campione sotto

studio tra due elettrodi di sodio metallico sono piuttosto soddisfacenti, soprattutto se si tiene conto della elevata reattività del sodio metallico che rende tale misura sempre piuttosto complicata da effettuare. Durante tutta la misura, le celle sono state conservate a temperatura ambiente in condizioni di circuito aperto. Questo test è stato eseguito utilizzando un potenziostato/galvanostato multicanale PARSTAT-2273.

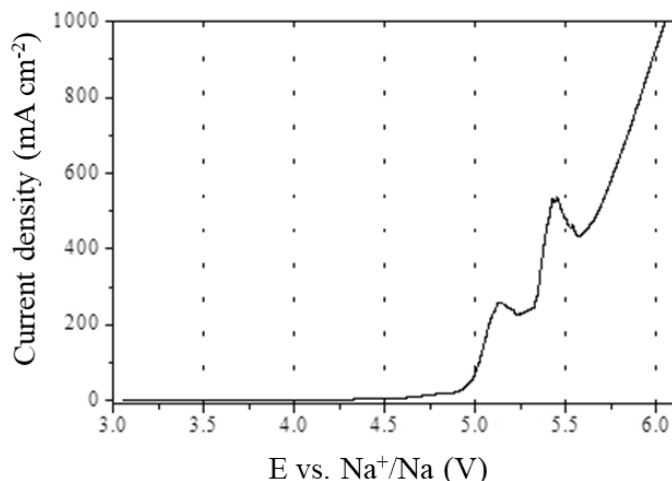


Figura 2. Profili ottenuti tramite voltammetria a scansione lineare, eseguita a 45 °C, per gli elettroliti basati su PEO e RTILs oggetto di studio; velocità di scansione: 0.1 mV s⁻¹.

Gli spettri di impedenza sono mostrati in **Figura 3(A,B)**. È noto che la resistenza della cella è composta dalla resistenza di bulk (R_b) dell'elettrolita e dalla resistenza interfacciale (R_i) che riflette la reattività interfacciale tra gli elettrodi e l'elettrolita. Ad alta frequenza, l'intercetta con la parte reale (Z_{re}) corrisponde alla resistenza di bulk, e da qui si deriva il calcolo della conducibilità ionica. Si può notare come questo valore aumenti solo leggermente nel tempo (vedi **Figura 3A**), il che significa che il liquido ionico incorporato nella matrice polimerica non ha perso le sue proprietà elettrochimiche grazie alla natura non volatile e mostra una buona compatibilità con l'elettrodo di sodio metallico. Il valore di R_i tende ad aumentare rapidamente durante i primi giorni, indicando la formazione dello strato di passivazione sulla superficie dell'elettrodo di Na metallico come risultato della reattività all'interfaccia con la membrana polimerica. Successivamente, tale valore tende a decrescere e, infine, quasi stabilizzarsi ad un valore di circa 4200 $\Omega\text{ cm}^{-2}$, che è decisamente apprezzabile R_i rimane poi piuttosto stabile per un periodo di tempo di circa un mese.

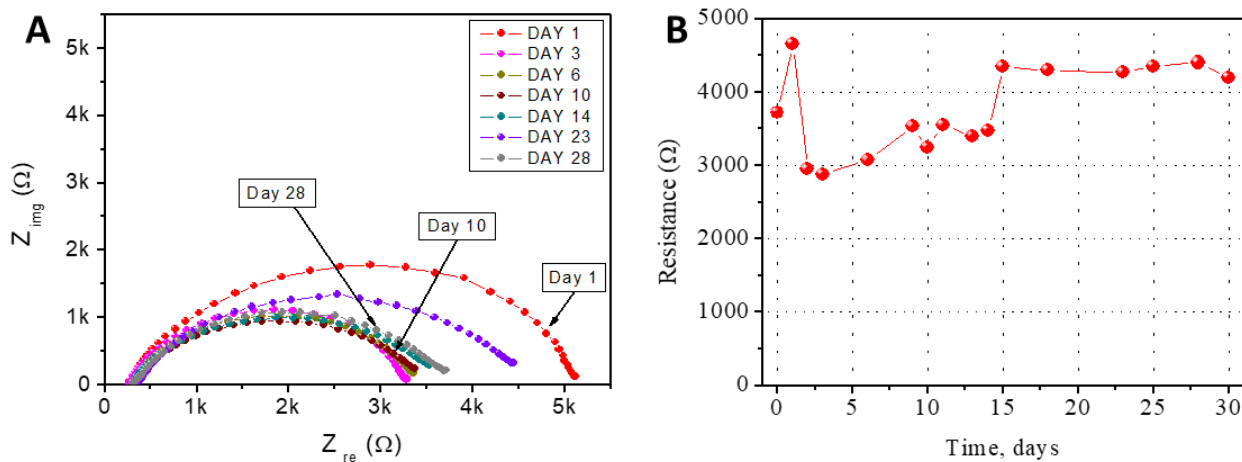


Figura 3. A) Spettri di impedenza (Nyquist plot) dell'elettrolita polimerico a base PEO e RTIL oggetto di studio, e B) evoluzione della resistenza all'interfaccia a temperatura ambiente per un periodo di tempo di circa un mese.

L'evoluzione della stabilità all'interfaccia è mostrata in **Figura 3B**, ottenuta in condizioni di circuito aperto a temperatura ambiente. I risultati dell'evoluzione temporale della conducibilità ionica a temperatura ambiente all'aumentare del tempo di conservazione hanno dimostrato come la membrana sia in grado di mantenere la sua elevata conduttività ionica e, quindi, la sua integrità sull'intero periodo di conservazione. Sono stati rilevati solo lievi discostamenti dell'asse reale e non è stata rilevata alcuna deviazione dalla linearità, il che indica l'assenza di perdite (leakage) del RTIL contenuto nel network polimerico, cristallizzazione e/o separazione di fase per un periodo di tempo superiore di circa 1 mese.

L'utilizzo della tecnica di fotopolimerizzazione degli elettroliti a base PEO ha permesso inoltre di ottenere valori interessanti di numero di trasporto (> 0.35), benché il sistema contenga una significativa quantità di RTIL ($>40\%$), nonché un'ottima compatibilità all'interfaccia con l'elettrodo di sodio metallico, come dimostrato in figura sottostante (**Figura 4**) che riporta il risultato di un test di plating/stripping di sodio ione/metallico che ci permette di affermare che l'utilizzo dell'elettrolita polimerico fotoreticolato previene grandemente la formazione di dendriti di sodio che potrebbero portare a cortocircuito in fase di ciclazione durante il normale funzionamento del dispositivo.

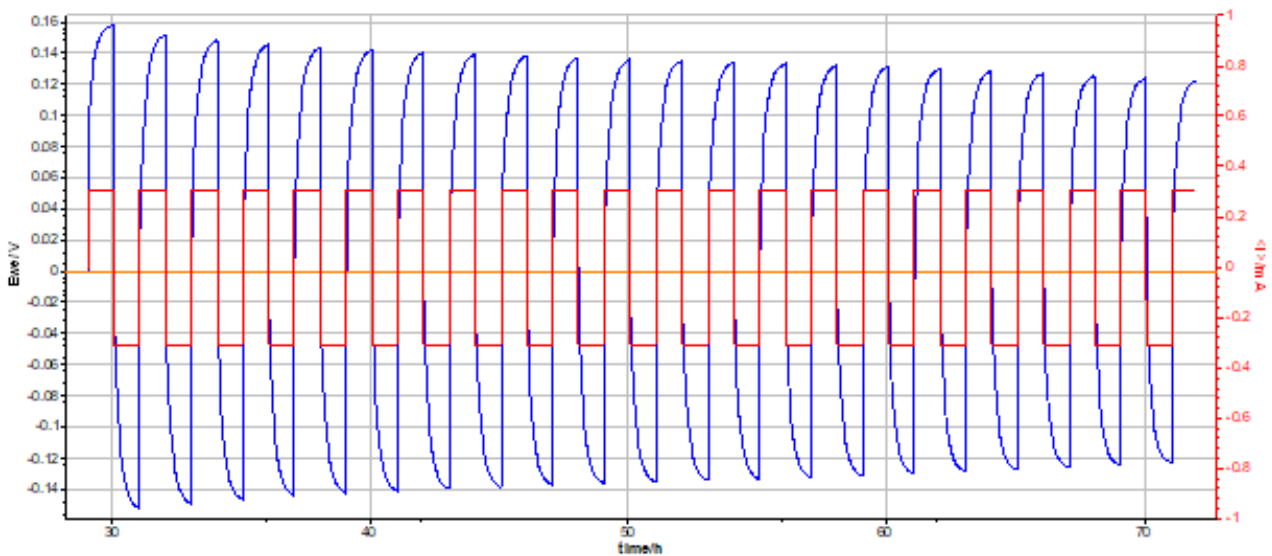


Figura 4. Test di plating/stripping di sodio ione/metallico a temperatura ambiente a 0.1 mA cm^{-2} .

2.3 Preparazione dei compositi elettrodo/elettrolita

Date le ottime caratteristiche ottenute, le membrane sono state anche testate con vari elettrodi, in una configurazione di elettrodo/elettrolita compositi ottenuti tramite procedura di fotopolimerizzazione radicalica condotta in situ (in assenza di solventi) direttamente sulla superficie del film elettrodico, in modo tale da ottimizzare le proprietà di interfaccia elettrodo-elettrolita e, di conseguenza, la capacità effettiva della cella su scala da laboratorio. Innanzitutto, l'elettrodo (catodo composito ad alto voltaggio del tipo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF), oppure anodo a base hard carbon) è stato preparato sottoforma di film sottile (spessore medio $30 \mu\text{m}$) su un collettore di corrente di alluminio metallico, mediante la cosiddetta tecnica "doctor blade". Dopo l'evaporazione del solvente con un leggero riscaldamento, il film viene essiccato a 130°C sotto vuoto spinto per 5 ore e quindi trasferita in una dry glove box in atmosfera di Ar (MBraun Labstar, $[\text{O}_2]$ e $[\text{H}_2\text{O}] \leq 0.1 \text{ ppm}$).

Nel processo di polimerizzazione in situ tramite UV-curing, la miscela reattiva liquida contenente i precursori dell'elettrolita polimerico insieme al 3% in peso di fotoiniziatore viene accuratamente depositata sul film sottile elettrodico con un applicatore che permette di ottenere uno spessore finale di elettrolita polimerico di circa $100 \mu\text{m}$ [13,14]. Il processo viene eseguito all'interno di una camera secca ad atmosfera controllata e i compositi elettrodo/elettrolita vengono trasferiti in un tubo di vetro di quarzo sigillato

trasparente ai raggi UV. Questo set-up viene quindi irradiato tramite UV per ca. 6 minuti. La polimerizzazione fotochimica viene eseguita utilizzando una lampada UV a media tensione di vapore Hg (Helios Italquartz, Italia), con un'intensità di radiazione sulla superficie di 28 mW cm^{-2} . Tali condizioni assicurano massima polimerizzazione (verificata con FT-IR). Successivamente, vengono punzonati dei dischi dei compositi elettrodo/elettrolita di 2.54 cm^2 , che vengono poi contattati con un disco della stessa misura di sodio metallico che funge da contro elettrodo, assemblati e testati in cella al sodio del tipo EL-Cell STD (EL-Cell, Germania).

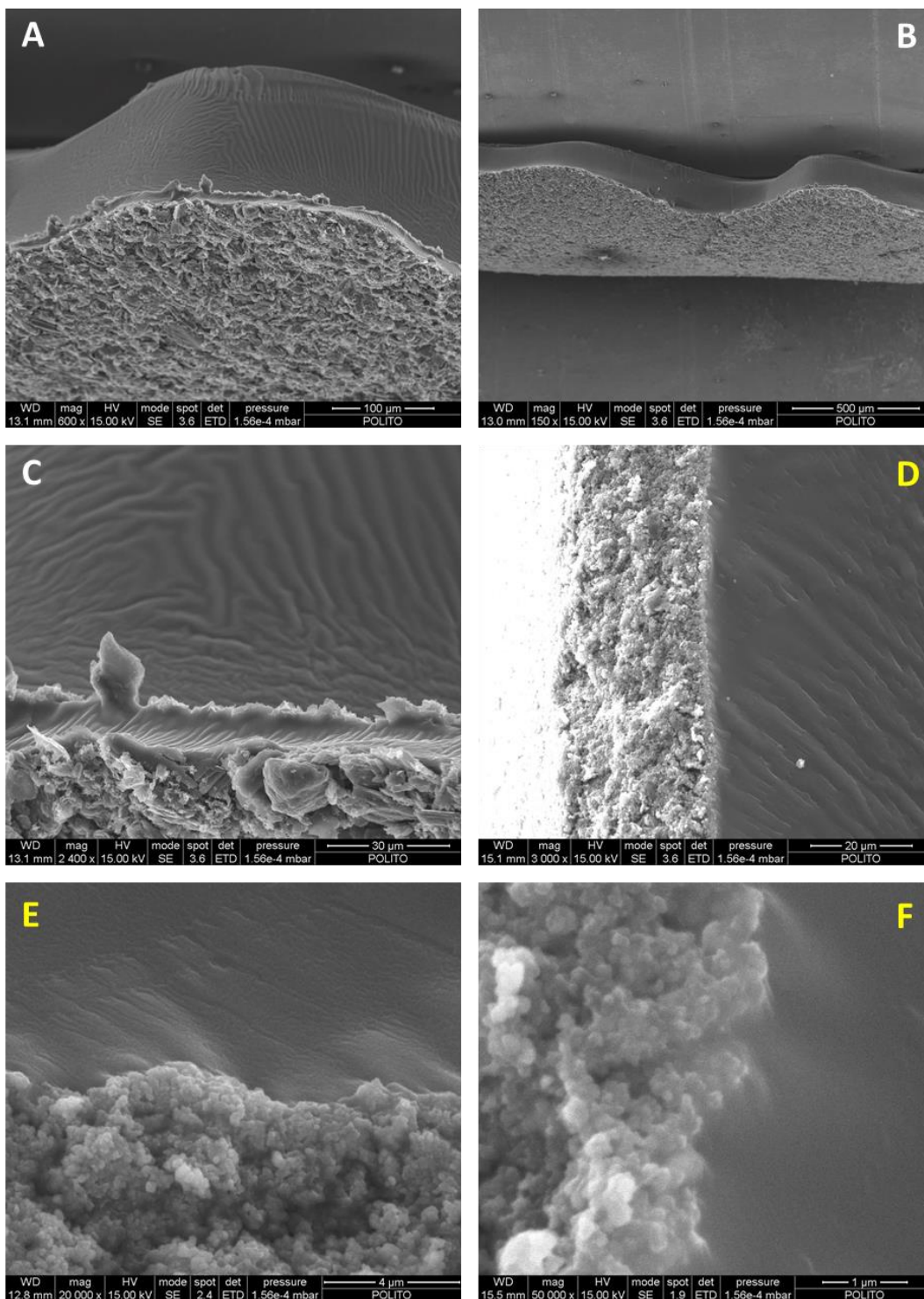


Figura 5. Immagini ottenute tramite microscopio ottico a scansione di un composto anodo (hard carbon) / elettrolita (A, B, C), e catodo (NVPF) / elettrolita (D, E, F).

La morfologia superficiale è stata studiata utilizzando un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM, ZEISS Supra 40) dotato di uno spettrometro a dispersione di raggi X (EDX). I campioni sono stati metallizzati (con uno strato Cr di 10 nm) mediante un processo di sputtering prima della misura FESEM, con lo scopo di minimizzare l'effetto dannoso dell'irradiazione del fascio di elettroni ed evitare effetti di carica. I risultati sono mostrati in **Figura 5**. In particolare, le immagini A), B) e C) si riferiscono ad un composito anodo (hard carbon) / elettrolita, mentre le immagini D), E), ed F) ad un composito catodo (NVPF) / elettrolita. Nel complesso, il vantaggio di questo metodo è che la miscela reattiva liquida può penetrare nelle porosità degli elettrodi in modo tale da ottenere un contatto intimo superficiale tra le particelle di materiale attivo elettrodico e l'elettrolita, durante la formazione del film, il che ne aumenta la percentuale di utilizzo.

2.4 Risultati elettrochimici in celle al sodio degli elettroliti a base di RTILs

Motivati dalle promettenti caratteristiche in termini di conducibilità e stabilità all'ossidazione e dall'intrinseca sicurezza dei materiali elettrolitici, e per valutarne una possibile applicazione pratica, i compositi elettrodo/elettrolita (catodo composito ad alto voltaggio del tipo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF), oppure anodo a base hard carbon) sono stati assemblati in un prototipi di cella a sodio metallico su scala ed il loro comportamento elettrochimico è stato studiato mediante cicli di carica/scarica a corrente costante. La risposta dei prototipi, assemblati combinando gli elettrodi compositi con un anodo di sodio metallico in cella del tipo EL-Cell Std, è riportata nelle **Figure 6 e 7**, che mostrano le prestazioni di carica/scarica delle celle in funzione del numero di cicli, a temperatura ambiente e a diversi regimi di corrente imposta.

Il grafico potenziale/tempo di **Figura 6** (pannello A, cicli a regime di corrente di C/4 a 45 °C) mostra profili altamente reversibili e stabili, che ricordano molto bene i profili di carica e scarica di un classico materiale carbonioso ad elevata area superficiale e sostanzialmente amorfo. I profili estratti dal test di ciclazione di carica/scarica a corrente costante di **Figura 6B**, sono stati ottenuti a potenziali di *cut-off* di 0.05-1.5 V vs. Na. La cella polimerica fornisce una capacità specifica media notevole, di circa 350 mAh g⁻¹ nel corso della prima carica a C/8; quest'ultima diminuisce man mano che si aumenta il regime di corrente imposto, fino a stabilizzarsi intorno ad un valore compreso tra gli 80 ed i 100 mAh g⁻¹ ad un regime di corrente piuttosto elevato di 1C. Come si nota bene in figura, la ciclazione rimane poi stabile nel tempo e all'aumentare del numero di cicli (fino ad oltre 250 cicli completi di carica e scarica. Nel corso di tutta la ciclazione, tranne che nei primi cicli in cui si osserva la classica "attivazione" del materiale attivo, compresa la formazione dello strato di passivazione (SEI, Solid Electrolyte interface), il valore di efficienza coulombica si mantiene piuttosto stabile ed elevato (> 98 %).

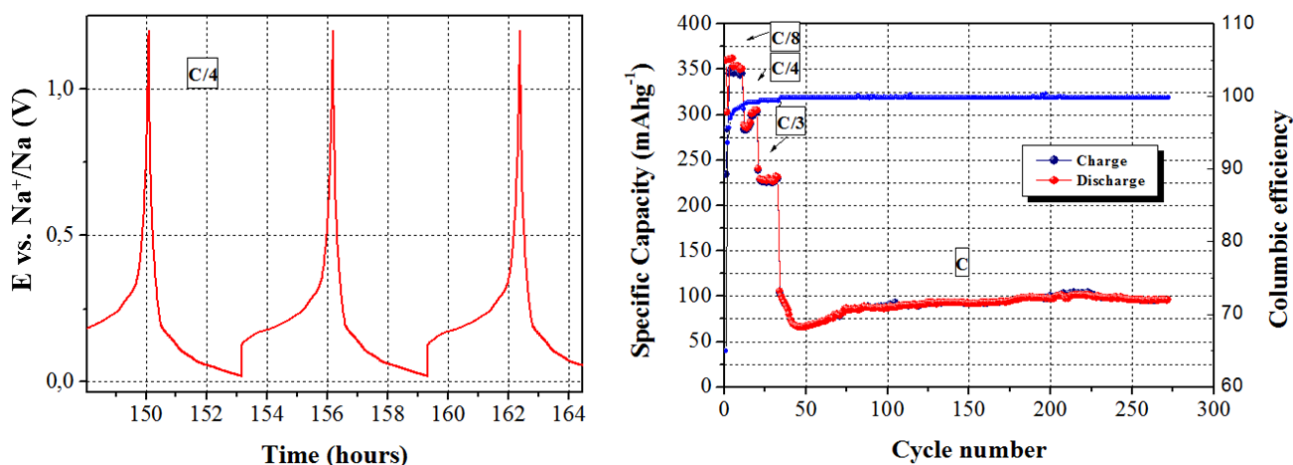


Figura 6. Comportamento elettrochimico della cella hard carbon / elettrolita polimerico a base PEO-RTIL a 45 °C in termini di ciclazione a corrente costante (potenziale rispetto ai profili temporali nel diagramma A e capacità specifica rispetto al numero di cicli in B) a differenti regimi di corrente imposta.

Complessivamente, sebbene la capacità specifica ottenuta sia inferiore a quella ottenuta per lo stesso materiale in elettrolita liquido (1.0 M NaTFSI in soluzione di propilen carbonato - PC), in particolare a regimi di corrente elevati, la cella ha mostrato una buona capacità e una prestazione stabile al progredire dei cicli [15]. Questa è un'indicazione convincente di un buon contatto interfacciale tra le particelle attive del materiale elettrodico e l'elettrolita polimerico che funge da separatore.

Il composito elettrodo (catodo composito ad alto voltaggio del tipo NVPF) / elettrolita polimerico a base RTILs è stato poi assemblato in cella al sodio metallico. La figura sottostante (Figura 7) riassume il comportamento in termini di ciclazione galvanostatica a temperatura ambiente della cella; le misure si riferiscono a processi di carica e scarica a diverse correnti (da C/20 per i cicli di attivazione iniziale, fino a 1C) entro i valori di potenziale di cut-off di 2 e 4.5 V rispetto al sodio.

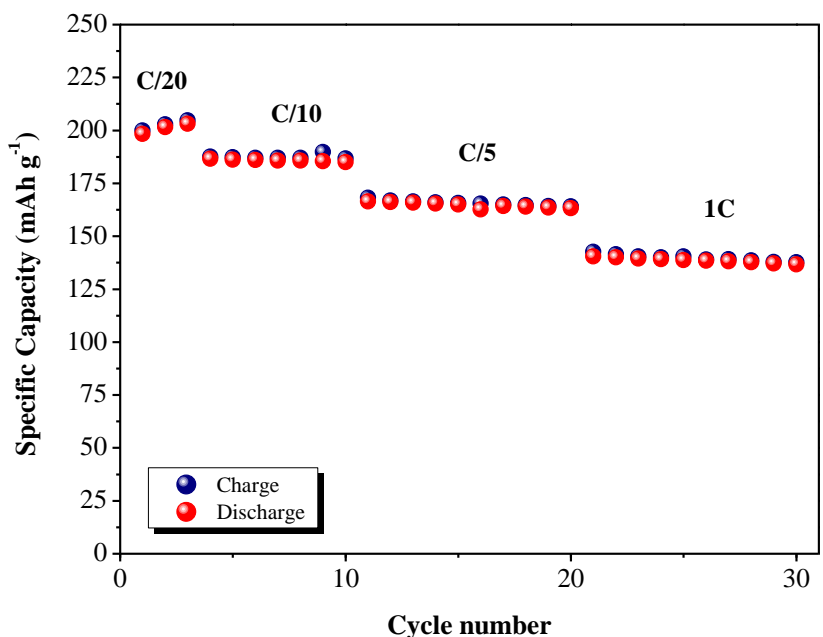


Figura 7. Comportamento elettrochimico della cella NVPF / elettrolita polimerico a base PEO-RTIL a 45 °C in termini di ciclazione a corrente costante (capacità specifica rispetto al numero di cicli) a differenti regimi di corrente imposta.

La capacità complessiva è inferiore se confrontata con una cella a base di elettrolita liquido. Ciononostante, la differenza tra le capacità di carica e scarica è piuttosto ridotta, infatti l'efficienza coulombica supera il 99% già dal primo ciclo, il che è ascrivibile ad una resistenza interna di cella sufficientemente bassa dovuta al ricoprimento ottimale delle particelle di materiale attivo da parte dell'elettrolita polimerico a base di RTIL, e, di conseguenza, alla efficiente conduzione degli ioni sodio attraverso l'elettrolita polimerico ed al trasporto di carica favorevole all'interfaccia tra le particelle di materiale attivo elettrodico e l'elettrolita nella cella.

3 Conclusioni

In questa attività di ricerca, complementare a quella proposta nel corso dell'annualità precedente, si è proceduto allo sviluppo di un nuovo elettrolita polimerico a base di polietilen ossido e liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs, nello specifico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$). I RTIL sono stati opportunamente selezionati in modo da essere idrofobi, ad alte prestazioni, e che possano essere sintetizzati tramite procedure ecocompatibili e adattati per l'uso in batterie a ioni sodio polimeriche. I materiali sono stati opportunamente caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico ed elettrochimico, e hanno dimostrato

elevata stabilità termica, conducibilità ionica e numero di trasporto, ottima stabilità elettrochimica ad elevati potenziali e bassissima reattività all'interfaccia con l'elettrodo di sodio metallico.

Proprio il miglioramento della stabilità all'interfaccia tra l'elettrolita polimerico e le particelle di materiale attivo che costituiscono gli elettrodi era lo scopo principale di questa attività di ricerca. A tal proposito si è proceduto alla preparazione di compositi elettrodo/elettrolita in cui il precursore dell'elettrolita polimerico viene polimerizzato direttamente sulla superficie del film elettrodico. In questo modo si ottiene una percolazione ottimale del precursore all'interno delle porosità dell'elettrodo, il che permette di aumentare notevolmente la percentuale di utilizzo di materiale attivo, nonché stabilizzare l'interfaccia e, di conseguenza, la prestazione in celle elettrochimica. Nel particolare, l'ottimo risultato mostrato nelle figure relative alle ciclazioni galvanostatiche che si riferiscono all'uso di elettrodi compositi ottenuto tramite procedura di fotopolimerizzazione radicalica condotta in situ (in assenza di solventi) direttamente sulla superficie del film elettrodico, che ha permesso di ottimizzare le proprietà di interfaccia elettrodo-elettrolita e, di conseguenza, la capacità specifica effettiva del dispositivo.

Complessivamente, riteniamo che le conoscenze e l'esperienza acquisite nello sviluppo dei materiali qui proposti possano risultare piuttosto utili alla comunità scientifica per poter fabbricare batterie a ioni di sodio di nuova generazione ad alta energia e densità, resistenti all'invecchiamento, sicure e ad alte prestazioni.

4 Riferimenti bibliografici

1. J.-M. Tarascon, "Key challenges in future Li-battery research", *Phil. Trans. R. Soc. A* 368 (2010) 3227-3241.
2. B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future", *J. Power Sources* 195 (2010) 2419-2430.
3. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243-3262.
4. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Mater. Today*, 18 (2015) 252-264.
5. T. F. Miller, Z-G. Wang, G. W. Coates, N. P. Balsara, "Designing Polymer Electrolytes for Safe and High Capacity Rechargeable Lithium Batteries", *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 590-593.
6. J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, "Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives", *ChemSusChem* 13 (2015) 2154-2175.
7. J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dubé, "A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures", *Appl. Energy* 164 (2016) 99-114.
8. J. Bobnar, M. Lozinšek, G. Kapun, C. Njel, R. Dominko, "Fluorinated reduced graphene oxide as a protective layer on the metallic lithium for application in the high energy batteries", *Sci. Rep.* 8 (2018) 5819.
9. X. Liang, Q. Pang, I.R. Kochetkov, M. Safont Sempere, H. Huang, X. Sun, L.F. Nazar, "A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode", *Nat. Energy* 2 (2017) 17119.
10. J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, "An Elegant Fix for Polymer Electrolytes", *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A125-A127.
11. Jijeesh R. Nair, L. Porcarelli, F. Bella, C. Gerbaldi, "Newly Elaborated Multipurpose Polymer Electrolyte Encompassing RTILs for Smart Energy-Efficient Devices", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 12961-12971.

12. M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, G.B. Appetecchi, "Water-based synthesis of hydrophobic ionic liquids for high-energy electrochemical devices", *Electrochim. Acta* 96 (2013) 124-133.
13. Jijeesh R. Nair, M. Destro, C. Gerbaldi, R. Bongiovanni, N. Penazzi, Novel multiphase electrode/electrolyte composites for next generation of flexible polymeric Li-ion cells, *J. Appl Electrochem* 43 (2013) 137–145.
14. L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella, J. R. Nair, "Super soft all-ethylene oxide polymer electrolyte for safe all solid lithium batteries", *Sci. Rep.* 6 (2016) 19892.
15. J.R. Nair, F. Colò, A. Kazzazi, M. Moreno, D. Bresser, R. Lin, F. Bella, G. Meligrana, S. Fantini, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, S. Passerini, C. Gerbaldi, "Room temperature ionic liquid (RTIL)-based electrolyte cocktails for safe, high working potential Li-polymer batteries", *J. Power Sources* 412 (2019) 398–407.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CMC = carbossimetilcellulosa di sodio

CV = voltammetria ciclica

EDX = dispersione di energia a raggi X

EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica

ESW = finestra di stabilità elettrochimica

FESEM = microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

FT-IR = spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

LIB = batterie agli ioni di litio

NaTFSI = sodio bis(trifluorometansolfonil) imide

NIB = batterie agli ioni di sodio

NVPF = catodo ad alto voltaggio operativo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

PC = carbonato di propilene

PEO = ossido di polietilene

PYR₁₃TFSI = l'*N*-propil-*N*-metilpirrolidinio bis(trifluorometansolfonil) imide

RTILs = liquidi ionici a temperatura ambiente

SEI = Solid Electrolyte Interface layer