



Ricerca di Sistema elettrico

Proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici per batterie sodio-ione

G. Maresca, P. Casu, E. Simonetti, M. De Francesco, G.B. Appetecchi

PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE ED ELETTROCHIMICHE DI FORMULAZIONI ELETTROLITICHE A BASE DI LIQUIDI IONICI PER BATTERIE SODIO-IONE

G. Maresca, P. Casu, E. Simonetti, M. De Francesco, G.B. Appetecchi (SSPT-PROMAS-MATPRO)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Obiettivi: Modellizzazione, sintesi e caratterizzazione di materiali per batterie litio-ione, sodio-ione e post litio-ione e realizzazione moduli per second life

Linea di attività: *LA33 – Liquidi ionici come elettroliti per batterie sodio-ione 3*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì, ENEA

Indice

SOMMARIO	3
PAROLE CHIAVE	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	6
2.1 PREPARAZIONE Elettroliti a base di liquidi ionici	6
2.2 PREPARAZIONE Elettrodi.....	7
2.3 ASSEMBLAGGIO CELLE.....	8
2.4 MISURE VOLTAMMETRICHE	11
2.5 MISURE DI IMPEDENZA.....	13
2.6 CICLI DI CARICA-SCARICA	14
3 RISULTATI	16
3.1 STABILITÀ ELETTROCHIMICA	16
3.1.1 <i>Limite stabilità anodico</i>	16
3.1.2 <i>Influenza dell'umidità sulla stabilità anodica</i>	18
3.1.3 <i>Limite stabilità catodico</i>	22
3.2 STUDIO DEL PROCESSO DI INTERCALAZIONE DEGLI IONI SODIO	24
3.2.1 <i>Anodi hard-carbon</i>	25
3.2.2 <i>Catodi α-NaMnO₂</i>	31
3.3 CICLI DI CARICA-SCARICA	36
3.3.1 <i>Anodi hard-carbon</i>	37
3.3.2 <i>Catodi α-NaMnO₂</i>	42
4 CONCLUSIONI.....	47
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	49
6 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	53

Sommario

Le attività relative ai sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, previste nell'ambito del WP1-LA7 all'interno del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 MISE-ENEA della Ricerca di Sistema Elettrico, prevedono lo sviluppo di elettroliti per batterie sodio-ione dotate di un livello di sicurezza e affidabilità superiori rispetto alle soluzioni standard commerciali. I suddetti elettroliti sono costituiti da componenti innovativi, denominati "liquidi ionici", che sono sali fusi alla temperatura ambiente. Le formulazioni elettrolitiche investigate debbono possedere i seguenti requisiti: *i*) conducibilità ionica $> 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}$; *ii*) stabilità termica $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$; *iii*) stabilità elettrochimica $> 4 \text{ V}$ (rispetto Na^+/Na^0).

Il presente Rapporto Tecnico illustra i risultati ottenuti nel corso della 3^a annualità (1° gennaio – 31 dicembre 2021), che ha previsto lo studio della compatibilità degli elettroliti (a base dei liquidi ionici sviluppati durante le due precedenti annualità) con elettrodi ad intercalazione per ioni sodio. La stabilità elettrochimica degli elettroliti è stata investigata in dettaglio mediante tecniche voltammetriche al fine di definire l'intervallo di tensione entro cui possono essere applicati in batterie sodio-ione. Successivamente, in base anche ai risultati inerenti alle proprietà di trasporto e termiche (ottenuti nel corso delle precedenti annualità), sono state selezionate le formulazioni elettrolitiche costituite dai liquidi ionici 1-etil-3-metil-imidazolio bis(flurosulfonil)immide (EMIFSI) e trimetil-butil-ammonio bis(flurosulfonil) immide ($\text{N}_{1114}\text{FSI}$), poiché soddisfacevano pienamente i requisiti del progetto. Le prestazioni dei suddetti elettroliti sono state investigate in anodi costituiti da *hard-carbon* e catodi a base di NaMnO_2 mediante voltammetria ciclica, spettroscopia di impedenza e cicli di carica-scarica. Inoltre, sono state ottenute informazioni riguardo il processo di intercalazione degli ioni Na^+ negli elettrodi investigati.

Parole chiave

Liquidi ionici, batterie sodio-ione, hard-carbon, NaMnO_2

1 Introduzione

Negli ultimi 20 anni, i liquidi ionici (sali fusi alla temperatura ambiente [1,2]) hanno mostrato prestazioni promettenti in batterie sodio-ione [3,4,5,6,7]. In particolare, liquidi ionici, costituiti da cationi pirrolidinio e anioni per(fluoroalchilsolfonil)immide, sono stati precedentemente investigati come componenti elettrolitici per sistemi di batterie sodio-ione. Tuttavia, le indagini fisico-chimiche sono state limitate a un numero piuttosto limitato di cationi (principalmente pirrolidinio) e anioni (bis(trifluorometilsulfonil)immide) e soltanto alcune tipologie di liquidi ionici sono state sinora studiate per l'impiego in dispositivi elettrochimici al sodio. Pertanto, nell'ambito delle attività del WP1-LA7, focalizzata su sistemi elettrolitici per batterie sodio-ione, sono stati investigati liquidi ionici ottenuti combinando cationi 1-etil-3-metil-imidazolio (EMI), *N*-trimetil-*N*-butil-ammonio (N_{1114}) e *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio (PIP_{1A}) con gli anioni bis(fluorosulfonil)immide (FSI), bis(trifluorometilsulfonil)immide (TFSI) e (nonafluorobutilsulfonil)(trifluorometilsulfonil)immide (IM_{14}). Questi ultimi, a nostra conoscenza, non sono stati mai riportati in letteratura per applicazioni nella tecnologia delle batterie al sodio.

Nel corso della 1^a annualità del Progetto (1^o gennaio – 31 dicembre 2019) [8] sono stati progettati e sintetizzati liquidi ionici (costituiti dai cationi *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio (PIP_{1A}^+), trimetil-butil-ammonio (N_{1114}^+), 1-etil-3-metil-imidazolio (EMI^+), e dagli anioni bis(fluorosulfonil)immide (FSI^-), bis(trifluorometilsulfonil)immide ($TFSI^-$) e (trifluorometilsulfonil)(nonafluorobutilsulfonil)immide (IM_{14}^-), che sono stati caratterizzati in termini di proprietà di trasporto ionico e termiche. Nel corso della 2^a annualità (1 gennaio – 31 dicembre 2020) [9], i liquidi ionici sviluppati durante l'annualità 2019 sono stati impiegati come solventi innovativi (infiammabili e non volativi), in combinazione con opportuni sali di sodio, per la preparazione di formulazioni elettrolitiche, da impiegare in batterie sodio-ione, che sono state caratterizzate in termini di: *i*) proprietà di ignizione; *ii*) proprietà di trasporto ionico; *iii*) stabilità termica; *iv*) misure preliminari di stabilità elettrochimica. Le attività di ricerca condotte nel corso della 3^a annualità (01/01/2021 – 31/12/2021) sono state

focalizzate sullo studio della compatibilità degli elettroliti (a base dei liquidi ionici sviluppati durante le due precedenti annualità) con elettrodi (anodi e catodi) ad intercalazione per ioni sodio. La Tabella 1 elenca i liquidi ionici sintetizzati e investigati nell'ambito del progetto.

Tabella 1. Elenco dei liquidi ionici sintetizzati nel corso della presente attività.

Liquido ionico	Acronimo
1-etil-3-metil-imidazolio bis(fluorosulfonil)immide	EMIFSI
1-etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide	EMITFSI
Trimetil-butyl-ammonio bis(fluorosulfonil)immide	N ₁₁₁₄ FSI
Trimetil-butyl-ammonio bis(trifluorometilsulfonil)immide	N ₁₁₁₄ TFSI
Trimetil-butyl-ammonio (trifluorometilsulfonil)(nonofluorobutylsulfonil)immide	N ₁₁₁₄ IM ₁₄
<i>N</i> -metil- <i>N</i> -propil-piperidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide	PIP ₁₃ TFSI
<i>N</i> -butyl- <i>N</i> -metil-piperidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide	PIP ₁₄ TFSI

2 Descrizione delle attività svolte

2.1 Preparazione elettroliti a base di liquidi ionici

Gli elettroliti sono stati preparati miscelando i liquidi ionici con i sali sodio perclorato (NaClO_4 , Sigma-Aldrich, purezza > 99 %) e sodio bis(trifluorometilsulfonil)immide (NaTFSI , Solvionic, purezza > 99,9 %) nel rapporto molare 9:1 [3,7]. I sali (precedentemente essiccati sotto vuoto a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore) sono stati addizionati (nelle appropriate quantità) al liquido ionico e dissolti mediante agitazione magnetica a $50\text{ }^\circ\text{C}$ per 30 minuti. La preparazione e la manipolazione delle miscele elettrolitiche, analogamente all'assemblaggio delle celle elettrochimiche, sono state eseguite all'interno di una scatola a guanti (Jacomex) ad atmosfera controllata di argon (tenore H_2O e $\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$) illustrata in Figura 1.



Figura 1. Scatola a guanti per la manipolazione degli elettroliti e l'assemblaggio delle celle elettrochimiche.

2.2 Preparazione elettrodi

A seconda della tipologia di misura, sono stati impiegati i seguenti materiali elettrodici: a) platino speculare (scansioni voltammetriche lineari in corrente anodica) in qualità di elettrodo di lavoro (costituito da un disco avente diametro e spessore pari, rispettivamente, a 10 mm e 100 μm); b) carbone C45 (voltammetrie cicliche) in qualità di materiale elettrodico di lavoro; c) *hard-carbon* (voltammetrie cicliche, spettroscopia di impedenza, cicli di carica-scarica) in qualità di materiale elettrodico negativo (all'anodo); $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (voltammetrie cicliche, spettroscopia di impedenza, cicli di carica-scarica) in qualità di materiale elettrodico positivo (catodo). La Figura 2 mostra gli elettrodi negativi e positivi investigati.



Figura 2. Anodi *hard-carbon* (sinistra) e catodi $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (destra) investigati nelle celle elettrochimiche.

Gli elettrodi di lavoro denominati C45, impiegati nelle voltammetrie (lineari e cicliche) eseguite per la determinazione della stabilità elettrochimica, sono stati preparati miscelando (mediante agitatore magnetico) carbone Super C45 (IMERYS) e sodio-carbossimetilcellulosa (CMC, Dow Wolff Cellulosics), rapporto in peso C45:CMC = 3:7, in acqua deionizzata. La sospensione così ottenuta è versata su fogli di alluminio (spessore pari a 20 μm) ed essiccati a temperatura ambiente all'interno di una cappa ad aspirazione per 24 ore. Successivamente, sono stati ritagliati dischi aventi diametro e spessore pari, rispettivamente, a 10 mm (corrispondente ad un'area geometrica pari a 0,78 cm^2) e 50 μm . Infine, i

dischi sono stati essiccati sotto vuoto a 150 °C per 24 ore (Buchi oven) e trasferiti all'interno della glove-box.

Gli elettrodi negativi (anodi) e positivi (catodi), forniti dall'Università di Roma "La Sapienza", sono stati preparati secondo una procedura riportata in dettaglio in letteratura [10,11]. Gli anodi e i catodi, forniti sotto forma di dischi (supportati su substrato di alluminio con spessore pari a 20 μm) aventi diametro pari a 10 mm, sono stati essiccati sotto vuoto a 110 °C per 18 ore e trasferiti all'interno della glove-box. Gli elettrodi presentano una percentuale in peso di materiale attivo pari, rispettivamente, a 75 % (*hard-carbon*, nel caso degli anodi) e 80 % ($\alpha\text{-NaMnO}_2$, nel caso dei catodi). Il *carico* di materiale attivo (*mass loading*) risulta pari, rispettivamente, a 0,9-1,2 (anodi) e 1,9-2,6 (catodi) mg cm^{-2} ; ne deriva una capacità per unità di superficie pari a 0,27-0,53 mA h cm^{-2} per gli anodi (tenendo conto della capacità teorica del materiale attivo *hard-carbon* = 300 mA h g^{-1}) e 0,38-0,53 mA cm^{-2} per i catodi (tenendo conto della capacità teorica di $\alpha\text{-NaMnO}_2$ = 208 mA h g^{-1}).

2.3 Assemblaggio celle

L'assemblaggio delle celle elettrochimiche è stato eseguito all'interno della glove-box al fine di evitare contaminazioni (in particolare, umidità e ossigeno) derivanti dall'esterno. Le celle sono state realizzate secondo la seguente sequenza: *i*) l'elettrodo di lavoro è collocato su un portacorrente in acciaio (disco avente diametro e spessore pari, rispettivamente, a 16 mm e 200 μm) posto all'interno del contenitore di cella (a tenuta) denominato *coin-cell* (MTI, mod. 2032); *ii*) un volume di elettrolita pari a 50 μl è versato sulla superficie dell'elettrodo di lavoro; *iii*) un separatore (disco poroso in fibra di vetro avente diametro e spessore pari, rispettivamente, a 16 mm e 100 μm) è collocato sopra l'elettrodo di lavoro; *iv*) un volume di elettrolita pari a 100 μl è versato sulla superficie del separatore; *v*) la semi-cella elettrodo di lavoro/separatore è posta sotto vuoto (realizzato mediante le precamere della glove-box) per 30 minuti al fine di promuovere la completa permeazione dell'elettrolita all'interno dei pori dell'elettrodo di lavoro e del separatore); *vi*) il contro-elettrodo, costituito da un

disco di sodio metallico (American Elements, > 99,9 %) avente diametro attorno 8 mm (al fine di evitare cortocircuiti in seguito all'incremento della superficie dell'elettrodo di sodio, piuttosto malleabile, dovuto alla pressione applicata per sigillare la cella) e spessore compreso tra 100-200 μm , è posto sul separatore. Inoltre, la superficie dell'elettrodo di sodio metallico è stata pulita meccanicamente al fine di rimuovere (almeno parzialmente) lo strato di film passivo derivante dai processi di ossidazione; *vii*) un secondo portacorrente in acciaio è collocato sul contro-elettrodo di sodio. Successivamente, il contenitore di cella è stato chiuso e sigillato mediante apposita strumentazione (MTI, Electric Crimper MSK-160E). Infine, la coin-cell contenente la cella sono esame (Figura 3) è portata fuori della glove-box per i test elettrochimici.



Figura 3. Coin-cell 2032 realizzata per l'esecuzione delle misure elettrochimiche.

Alcune tipologie di misure (cicli di carica/scarica su anodi *hard-carbon*) sono state eseguite su celle elettrochimiche dotate di un elettrodo di riferimento. Quest'ultimo, collocato tra l'elettrodo di lavoro (*hard-carbon*) e il contro-elettrodo (sodio metallico) non è attraversato da corrente elettronica e, pertanto, il suo potenziale non è alterato (o, comunque, in maniera minimale) durante l'esecuzione della misura. Il valore di tensione dell'elettrodo di lavoro è misurato rispetto a quello dell'elettrodo di riferimento mentre la corrente attraverso la cella è applicata tra l'elettrodo di lavoro e il contro-elettrodo. Una siffatta tipologia di cella (definita a "tre elettrodi") deve essere adottata per l'esecuzione di misure galvanostatiche su elettrodi in cui il valore della sovratensione non è trascurabile. Un anodo *hard-carbon* è scaricato sino ad una tensione pari a 10 mV (vs. la coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$): tuttavia, la presenza di sovratensioni su tale elettrodo impedirebbe di raggiungere la suddetta tensione

(10 mV) se quest'ultima fosse misurata rispetto il contro-elettrodo anziché l'elettrodo di riferimento.

Le celle a "tre elettrodi" (Figura 4), impiegate nei test di carica-scarica condotte su anodi *hard-carbon*, sono state realizzate seguendo un protocollo simile a quello adottato per le *coin-cells*. L'elettrodo di lavoro (*hard-carbon*) è collocato all'interno di un contenitore (avente forma "a T") in polipropilene e dotato di tre fori cilindrici (aventi diametro pari a 10 mm) al cui interno sono alloggiati cilindri in acciaio inox (diametro = 10 mm) aventi la funzione di collettore di corrente. Dopo aver alloggiato il primo cilindro (serrato mediante un'apposita ghiera a tenuta al fine di evitare perdita di elettrolita e contaminazione da parte dell'atmosfera esterna), è introdotta la seguente sequenza: *a*) elettrodo (disco avente diametro pari a 10 mm) di lavoro *hard-carbon* (sopra il portacorrente in acciaio); *b*) separatore in fibra di vetro (diametro pari a 10 mm); *c*) contro-elettrodo di sodio metallico. Quest'ultimo (conservato all'interno della glove-box in *n*-esano anidro) è stato depositato sulla superficie di un altro cilindro in acciaio al fine di ottenere un disco avente diametro e spessore pari, rispettivamente, a 10 mm e 500 μm . Il secondo cilindro in acciaio è stato serrato mediante un'apposita ghiera (a tenuta) e l'elettrolita sotto investigazione (circa 1 ml) è stato introdotto dal terzo foro. Successivamente, la siffatta cella (aperta) è stata posta sottovuoto (all'interno della precamera della glove-box) per 30 minuti al fine di garantire completa penetrazione dell'elettrolita all'interno dell'elettrodo *hard-carbon* e del separatore. Al termine del trattamento sottovuoto, il livello dell'elettrolita era diminuito e, pertanto, ulteriore elettrolita è stati aggiunto sino a completo riempimento del contenitore di cella. Infine, un ulteriore cilindro in acciaio, sul quale era stato depositato un disco di sodio metallico (elettrodo di riferimento), è stato inserito nel terzo foro del contenitore di cella (avendo cura che l'elettrodo di riferimento sia a contatto con l'elettrolita) e serrato a tenuta mediante una ghiera. Le celle sono state portate fuori della *glove-box* per i test elettrochimici. Sono state realizzate le seguenti tipologie di cella: *i*) Na/Pt; *ii*) Na/Carbone C45; *iii*) Na/*Hard-carbon*; *iv*) Na/ α -NaMnO₂.

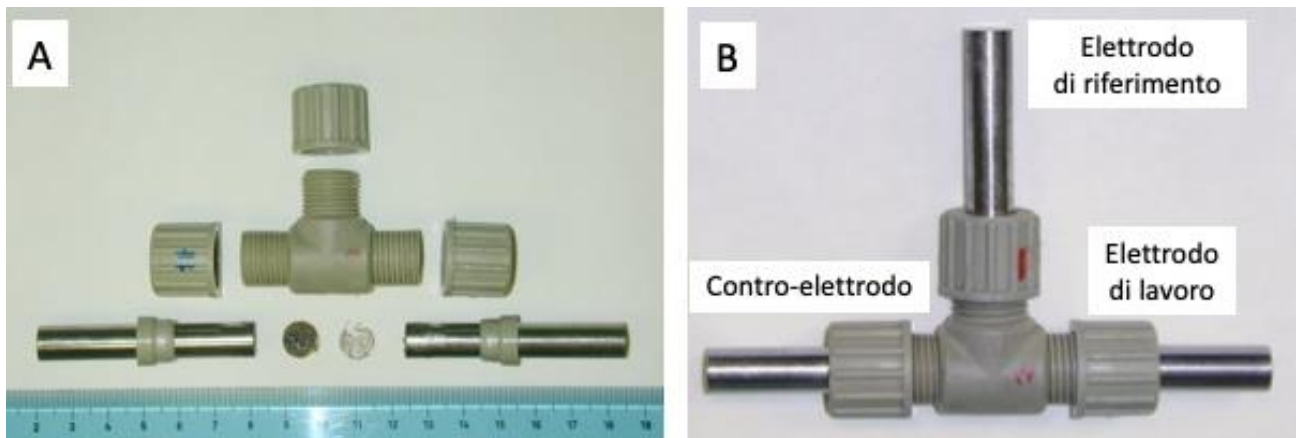


Figura 4. Visione esplosa (pannello A) e assemblata (pannello B) di una cella a tre elettrodi (dotata di elettrodo di riferimento) avente forma a "T".

2.4 Misure voltammetriche

Le voltammetrie lineari in corrente anodica sono state condotte (su celle Na/Pt) mediante una scansione della tensione di cella dal valore a circuito aperto (OCV) ad una velocità di scansione pari a 1 mV s^{-1} .

Le voltammetrie cicliche, eseguite al fine di determinare la finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti investigati, sono state condotte facendo variare linearmente (e consecutivamente) la tensione di cella tra: i) il valore OCV e $4,6 \text{ V}$ ad una velocità di scansione pari a 1 mV s^{-1} (voltammetrie in corrente anodica su elettrodo di carbone C45). In totale, sono stati eseguiti 10 cicli voltammetrici nell'intervallo di tensione OCV- $4,6 \text{ V}$; ii) il valore OCV e $0,01 \text{ V}$ a velocità di scansione pari a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ (voltammetrie in corrente catodica su elettrodi di lavoro in *hard-carbon*). In totale, sono stati eseguiti 3 cicli voltammetrici nell'intervallo di tensione $0,01$ - $2,0 \text{ V}$.

Le misure voltammetriche, eseguite per lo studio del processo di intercalazione dello ione sodio, sono state condotte, in combinazione con quelle di impedenza, secondo la seguente procedura:

- 1) misura di impedenza (paragrafo 2.5) sulla cella appena assemblata in condizioni di circuito aperto;
- 2) 1^a scansione anodica (OCV $\rightarrow 3,8 \text{ V}$; celle Na/ α -NaMnO₂) o catodica (OCV $\rightarrow 0,01 \text{ V}$; celle Na/*Hard-carbon*) ad una velocità di scansione pari a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$;

- 3) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 4) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 5) successiva scansione catodica (3,8 → 2,0 V; celle Na/ α -NaMnO₂) o anodica (0,01 → 2,2 V; celle Na/*Hard-carbon*) a 0,05 mV s⁻¹;
- 6) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 7) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 8) 3 cicli voltammetrici nell'intervallo 2,0-3,8 V (oppure 0,01-2,2 V) a 0,05 mV s⁻¹;
- 9) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 10) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 11) 4 cicli voltammetrici nell'intervallo 2,0-3,8 V (oppure 0,01-2,2 V) a 0,1 mV s⁻¹;
- 12) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 13) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 14) 4 cicli voltammetrici nell'intervallo 2,0-3,8 V (oppure 0,01-2,2 V) a 0,2 mV s⁻¹;
- 15) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 16) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 17) 4 cicli voltammetrici nell'intervallo 2,0-3,8 V (oppure 0,01-2,2 V) a 0,5 mV s⁻¹;
- 18) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 19) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 20) 4 cicli voltammetrici nell'intervallo 2,0-3,8 V (oppure 0,01-2,2 V) a 1,0 mV s⁻¹;
- 21) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 22) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 23) 1 ciclo voltammetrico nell'intervallo 2,0-3,8 V (oppure 0,01-2,2 V) a 0,05 mV s⁻¹;
- 24) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto);
- 25) 500 cicli voltammetrici nell'intervallo 2,0-3,8 V (oppure 0,01-2,2 V) a 1,0 mV s⁻¹;

- 26) cella a circuito aperto per 1 ora;
- 27) misura di impedenza (in condizioni di circuito aperto).

Il suddetto protocollo ha consentito di investigare sia la riproducibilità (esecuzione di famiglie di cicli alla stessa velocità di scansione) che la cinetica (esecuzione di cicli voltammetrici a differenti velocità di scansione) del processo di intercalazione/deintercalazione del sodio negli anodi *hard-carbon* e nei catodi α -NaMnO₂. Questi materiali attivi sono tra i più impiegati in qualità di anodi [10] che catodi [11] per batterie sodio-ione. Inoltre, le misure di impedenza hanno consentito di valutare la resistenza della cella durante l'esecuzione dei cicli voltammetrici. In ciascuna misura voltammetrica, sono stati sempre utilizzati elettrodi puliti e elettroliti "freschi". La riproducibilità dei risultati è stata verificata eseguendo l'analoga misura voltammetrica su almeno due identiche celle *fresche*. Le misure sono state eseguite a 20 °C (camera climatica Binder MT53) utilizzando un galvanostato/potenziostrato EG&G PARSTAT2273, Figura 5).



Figura 5. Potenziostrato/galvanostato, combinato con un ponte di impedenza, utilizzato per le misure voltammetriche.

2.5 Misure di impedenza

Le misure di impedenza sono state eseguite (mediante un analizzatore alla risposta in frequenza Biologic BSC-COM) applicando, alle celle Na/*Hard-carbon*

e Na/ α -NaMnO₂ descritte nel paragrafo 2.3, una tensione sinusoidale alternata ΔV pari a 10 mV in un intervallo di frequenza compreso tra 10 kHz – 1 Hz. Le misure sono state condotte, alla temperatura di 20 °C (camera climatica Binder), sulle celle appena assemblate e dopo selezionate voltammetrie cicliche, sia in corrente anodica che catodica (paragrafo 2.4).

2.6 Cicli di carica-scarica

Le prestazioni delle celle Na/*Hard-carbon* (anodiche) e Na/ α -NaMnO₂ (catodiche) sono state valutate mediante cicli galvanostatici di carica-scarica eseguiti, rispettivamente, negli intervalli di tensione 0,01-2,00 V (celle anodiche) e 2,0-3,80 V (celle catodiche). I test sono stati eseguiti a regimi di corrente compresi tra 0,05C – 1 C seguendo la seguente sequenza:

- 1) 10 cicli galvanostatici eseguiti secondo la sequenza OCV \rightarrow 3,8 V \rightarrow 2,0 V (celle Na/ α -NaMnO₂) oppure OCV \rightarrow 0,01 V \rightarrow 2,2 V (celle Na/*Hard-carbon*) ad un regime di corrente pari a 0,1C;
- 2) 10 cicli galvanostatici eseguiti nell'intervallo 2,0 V \rightarrow 3,8 V \rightarrow 2,0 V (celle Na/ α -NaMnO₂) oppure 2,2 V \rightarrow 0,01 V \rightarrow 2,2 V (celle Na/*Hard-carbon*) a 0.2C;
- 3) 10 cicli galvanostatici eseguiti a 0.5C;
- 4) 10 cicli galvanostatici eseguiti a 1C;
- 5) > 200 cicli galvanostatici eseguiti a 0.2C.

Il regime di corrente pari a 1C corrisponde ad una densità di corrente pari, rispettivamente, a 0,27-0,53 mA cm⁻² (anodi *hard-carbon*) e 0.38-0.53 mA cm⁻² (catodi α -NaMnO₂). Il suddetto protocollo ha consentito di investigare le prestazioni (in termini di capacità, efficienza coulombica e cicli di vita) degli elettrodi *hard-carbon* e α -NaMnO₂ nelle formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici. I cicli galvanostatici sono stati condotti mediante un ciclatore multicanale Biologic BSC-COM (Figura 6) a 20 °C. Il controllo della temperatura è stato affidato ad una camera climatica Binder.



Figura 6. Ciclatore multicanale utilizzato per i test di carica/scarica delle celle elettrochimiche.

3 Risultati

3.1 Stabilità elettrochimica

Il limite di stabilità anodico e catodico delle formulazioni elettrolitiche investigate a conduzione per ioni sodio, a base dei liquidi ionici sintetizzati nel corso delle annualità 2019 [8] e 2020 [9], è stato determinato mediante misure voltammetriche (sezione 2.4) eseguite sulle celle elettrochimiche assemblate come descritto nel paragrafo 2.3. Le soluzioni elettrolitiche contengono il sale NaClO_4 . Il valore della tensione di cella è espresso in funzione della coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$.

3.1.1 Limite stabilità anodico

Il limite di stabilità anodico è stato determinato in via preliminare mediante scansioni di tensione condotte, in direzione anodica, su celle Na/Pt (paragrafo 2.3) allo scopo di evidenziare l'inizio dei processi ossidativi negli elettroliti investigati. I risultati, riportati nella Figura 7, indicano un'ossidazione massiva (evidenziata dal repentino incremento del valore di corrente) dei campioni sotto esame attorno 5 V (rispetto la coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$). L'elettrolita contenente EMITFSI (pannello A) esibisce un incremento del valore di corrente al di sopra di 4,5 V, probabilmente ascrivibile all'effetto catalitico di alcune impurezze. Di converso, il campione $\text{N}_{1114}\text{IM}_{14}\text{-NaClO}_4$ (pannello B) mostra un aumento di corrente a tensioni superiori a 5,5 V: questo comportamento, precedentemente osservato in altri liquidi ionici contenenti l'anione IM_{14} [12], è probabilmente attribuibile alla formazione di un film di passivazione isolante (generato dai prodotti provenienti dalla degradazione anodica dell'elettrolita) sull'elettrodo di lavoro. Ad eccezione di un modesto picco (corrente inferiore a $10 \mu\text{A cm}^{-2}$) nell'intervallo compreso tra 2-3 V (probabilmente riconducibile alla presenza di tracce di impurezze e/o di umidità all'interno dei campioni elettrolitici), non si osservano incrementi apprezzabili di corrente sino alla degradazione massiva dell'elettrolita.

Elettrodi di lavoro inerti, quali platino, nichel, acciaio, pur essendo largamente utilizzati e riportati in letteratura, rappresentano tuttavia una situazione ideale

che risulta ben diversa rispetto quella esibita da un sistema elettrochimico reale, in cui sia la natura che lo sviluppo superficiale degli elettrodi è nettamente differente. Questi ultimi sono costituiti dal materiale attivo (che presenta elementi di transizione ricchi di orbitali *d*) e carbone, ed esibiscono uno sviluppo superficiale almeno 3 ordini di grandezza superiore rispetto quello di un elettrodo speculare di platino. Conseguentemente, un elettrodo positivo presenta una reattività elettrochimica nettamente più elevata rispetto quella esibita da un elettrodo inerte che, di converso, porta ad una sovrastima del potenziale di stabilità anodica. Pertanto, la stabilità elettrochimica all'ossidazione è stata investigata anche in elettrodi di carbone (preparati come descritto nel paragrafo 2.2), che consentono una migliore simulazione del dispositivo reale rispetto a un elettrodo inerte [7,13], mediante l'ausilio di voltammetrie cicliche eseguite consecutivamente su celle Na/C45 (paragrafo 2.3) tra il valore di tensione a circuito aperto (OCV) e 4,6 V (rispetto la coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$). A tale valore, in base ai risultati ottenuti dalle voltammetrie lineari illustrate nella Figura 7) inizia il processo di degradazione anodica delle soluzioni elettrolitiche. I risultati, illustrati nella Figura 8, indicano un analogo comportamento (da un punto di vista qualitativo) da parte di tutte le soluzioni elettrolitiche investigate. A tensioni superiori a 3 V, si osserva, durante la prima scansione anodica (curva rossa), un progressivo incremento della corrente, sino a valori compresi tra 20 e 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$, con l'aumento della tensione di cella. L'inizio del processo di degradazione massivo delle soluzioni elettrolitiche, prevalentemente ascrivibile all'ossidazione dell'anione [12], è evidenziato dal repentino incremento del flusso di corrente attraverso la cella registrato a valori di tensione attorno 4,5 V. Di converso, non si notano profili (di corrente) nelle successive scansioni sia anodiche che catodiche. Inoltre, il valore di corrente nei cicli voltammetrici successivi risulta inferiore a 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ sia in direzione anodica che catodica. Queste evidenze sperimentali indicano che l'incremento di corrente registrato nella prima scansione anodica non è ascrivibile a processi (elettrochimici) reversibili, ma è imputabile all'ossidazione di impurezze. Queste ultime, in grado di catalizzare l'ossidazione dell'elettrolita [7,14], sono completamente degradate durante il

primo ciclo voltammetrico, suggerito dal notevole decremento della corrente osservato a partire nel secondo ciclo, confermando l'elevato tenore di purezza (e, conseguentemente, la validità della procedura di purificazione) dei liquidi ionici sintetizzati. Pertanto, l'assenza di profili voltammetrici nei cicli successivi al primo, unitamente al valore molto modesto del flusso di corrente (nettamente inferiore a $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ nella maggior parte dei campioni sotto esame), indica, per le soluzioni elettrolitiche investigate, una stabilità elettrochimica all'ossidazione sino a 4,5 V. Gli elettroliti a base di imidazolio (in particolare, EMITFSI) mostrano valori di corrente più elevati rispetto agli altri campioni costituiti dai cationi piperidinio e N₁₁₁₄ e contenenti analogo anione (FSI o TFSI), imputabile (almeno parzialmente) alla maggiore conduzione ionica del catione imidazolo [8,9]. Tuttavia, un tale comportamento, precedentemente riportato in letteratura per simili tipologie di liquidi ionici [14], suggerisce che la natura del catione svolge un ruolo attivo nel processo elettrochimico di ossidazione, pur essendo prevalentemente imputabile all'anione. Infine, le misure voltammetriche eseguite sui campioni elettrolitici a base di piperidinio (PIP₁₃TFSI, PIP₁₄TFSI) suggeriscono che la stabilità anodica non sembra essere influenzata in maniera apprezzabile dalla lunghezza della catena alchilica legata al catione.

3.1.2 Influenza dell'umidità sulla stabilità anodica

L'effetto dell'umidità sulla stabilità elettrochimica anodica delle formulazioni elettrolitiche è stato investigato mediante misure voltammetriche, eseguite su un selezionato campione (EMITFSI-NaClO₄) precedentemente esposto all'atmosfera esterna (anche se tenuto all'interno di un contenitore chiuso). I risultati ottenuti (Figura 9) sono stati comparati con quelli registrati durante le misure voltammetriche eseguite sull'analogo elettrolita anidro (Figura 8). Si osserva un incremento della corrente attraverso la cella pari a circa un ordine di grandezza rispetto al valore registrato sull'analogo campione anidro (Figura progressivamente sino al 4° ciclo per decrescere in quelli successivi).

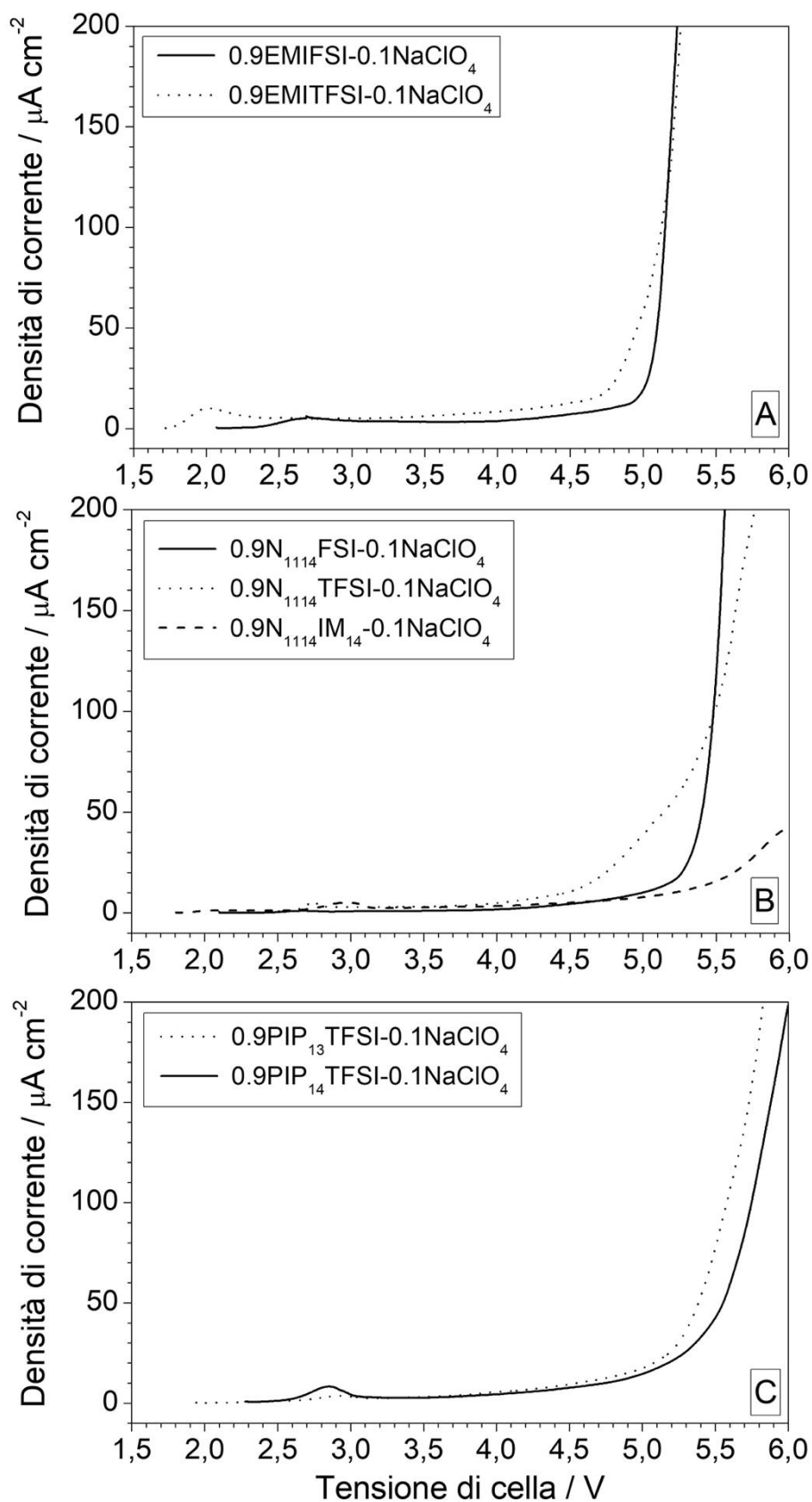


Figura 7. Voltammetrie condotte in scansione anodica su celle Na/Pt utilizzando elettroliti a base di liquidi ionici contenenti, rispettivamente, il catione EMI⁺ (pannello A), N₁₁₁₄⁺ (pannello B) e PIP_{1A}⁺ (pannello C). Velocità di scansione: 1 mV s⁻¹. Temperatura: 20 °C.

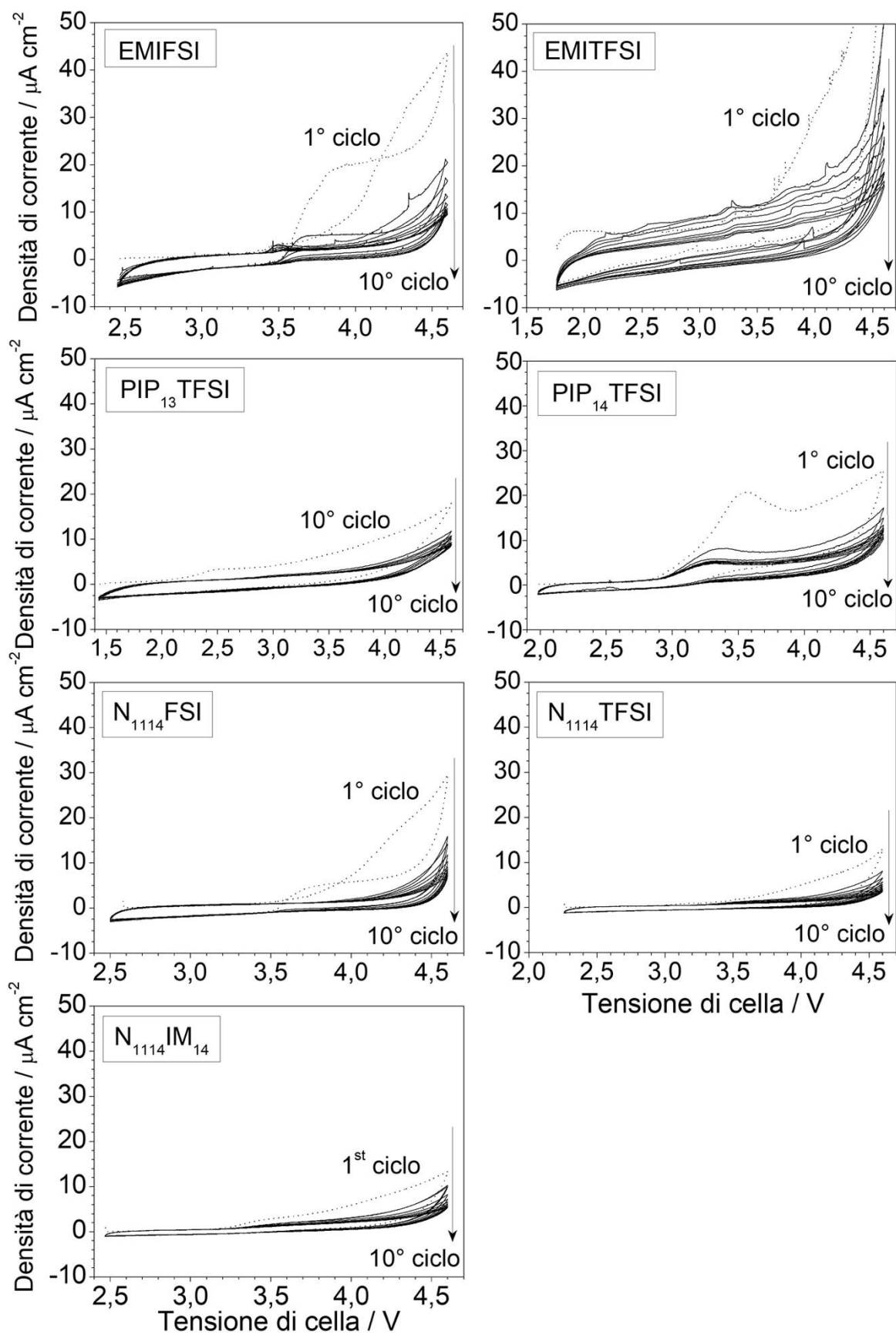


Figura 8. Voltammetrie cicliche eseguite su celle Na/Carbone C45 utilizzando gli elettroliti contenenti i liquidi ionici investigati (vedi legenda) e il sale NaClO_4 in rapporto molare 9:1. Velocità di scansione: 1 mV s^{-1} . Temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

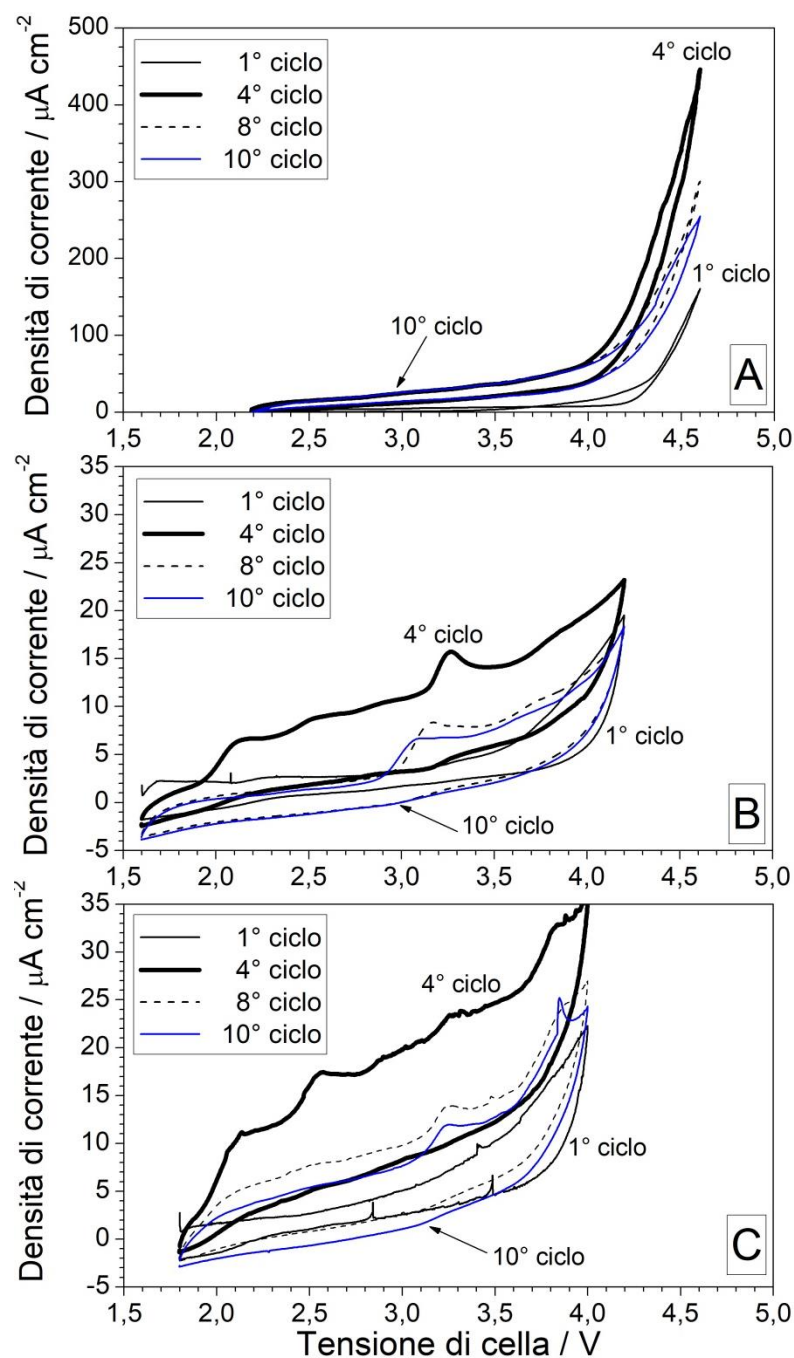


Figura 9. Voltammetrie cicliche eseguite su celle Na/Carbone C45 utilizzando l'elettrolita 0,9EMITFSI-0,1NaClO₄ dopo esposizione in ambiente esterno. Le misure voltammetriche sono state condotte a differenti limiti di tensione anodica (vedi legenda). Velocità di scansione: 1 mV s⁻¹. Temperatura: 20 °C.

Analogo comportamento è stato osservato anche in misure voltammetriche eseguite (su analoghi campioni EMITFSI-NaClO₄) sino a inferiori limiti anodici di tensione pari, rispettivamente a 4,2 (Figura 9B) e 4,0 V (Figura 9C), anche se il valore di corrente attraverso la cella risulta notevolmente ridotto. L'aumento della corrente registrato nei cicli iniziali, pertanto, è ascrivibile alla presenza di

umidità e/o ossigeno (nel campione elettrolitico), stimati tra 200-300 ppm, che sono in grado di catalizzare (e favorire) i processi di degradazione (ossidazione) dell'elettrolita, comportando un decremento della stabilità elettrochimica. Di converso, il decremento del valore di corrente, registrato dopo alcuni cicli voltammetrici, è probabilmente imputabile alla formazione di un film passivo elettronicamente isolante sull'elettrodo di lavoro. Queste evidenze sperimentali, riportate in letteratura anche per altri liquidi ionici [15], mostrano chiaramente come la presenza di impurezze (quali l'umidità) possa inficiare negativamente sulle proprietà degli elettroliti, in particolare riguardo la stabilità elettrochimica.

3.1.3 Limite stabilità catodico

La stabilità elettrochimica alla riduzione è stata investigata mediante voltammetrie cicliche eseguite, in direzione catodica, su elettrodi di lavoro costituiti da *hard-carbon* (preparati come descritto nel paragrafo 2.2) in grado di intercalare reversibilmente ioni sodio [16]. Le misure voltammetriche catodiche sono state condotte a velocità di scansione ($0,05 \text{ mV s}^{-1}$) notevolmente inferiore rispetto quelle anodiche (1 mV s^{-1}) al fine di poter promuovere i processi intercalazione (de-intercalazione) di ioni sodio (all'interno dell'elettrodo costituito da *hard-carbon*) che, in caso di velocità più elevate, non sarebbero stati chiaramente evidenziati. Gli elettroliti contenenti l'anione FSI (Figura 10) mostrano un largo picco (centrato attorno 1 V) nella prima scansione catodica, assente sia nella scansione anodica seguente che nei cicli successivi e, pertanto, imputabile alla formazione di film passivo, SEI (dovuto ai prodotti provenienti dalla degradazione dell'elettrolita), sull'elettrodo di lavoro, consentendo pertanto l'intercalazione dello ione Na^+ [14]. Il processo reversibile di intercalazione del sodio nell'elettrodo di lavoro (*hard-carbon*) è evidenziato da un profilo (riproducibile nei cicli successivi) attorno 0,5-0,6 V nelle scansioni catodiche mentre il picco centrato attorno 0,6-0,7 V, osservato nelle scansioni anodiche è ascrivibile al processo di deintercalazione. Nessuna apprezzabile riduzione dell'elettrolita è osservata nell'intervallo di tensione

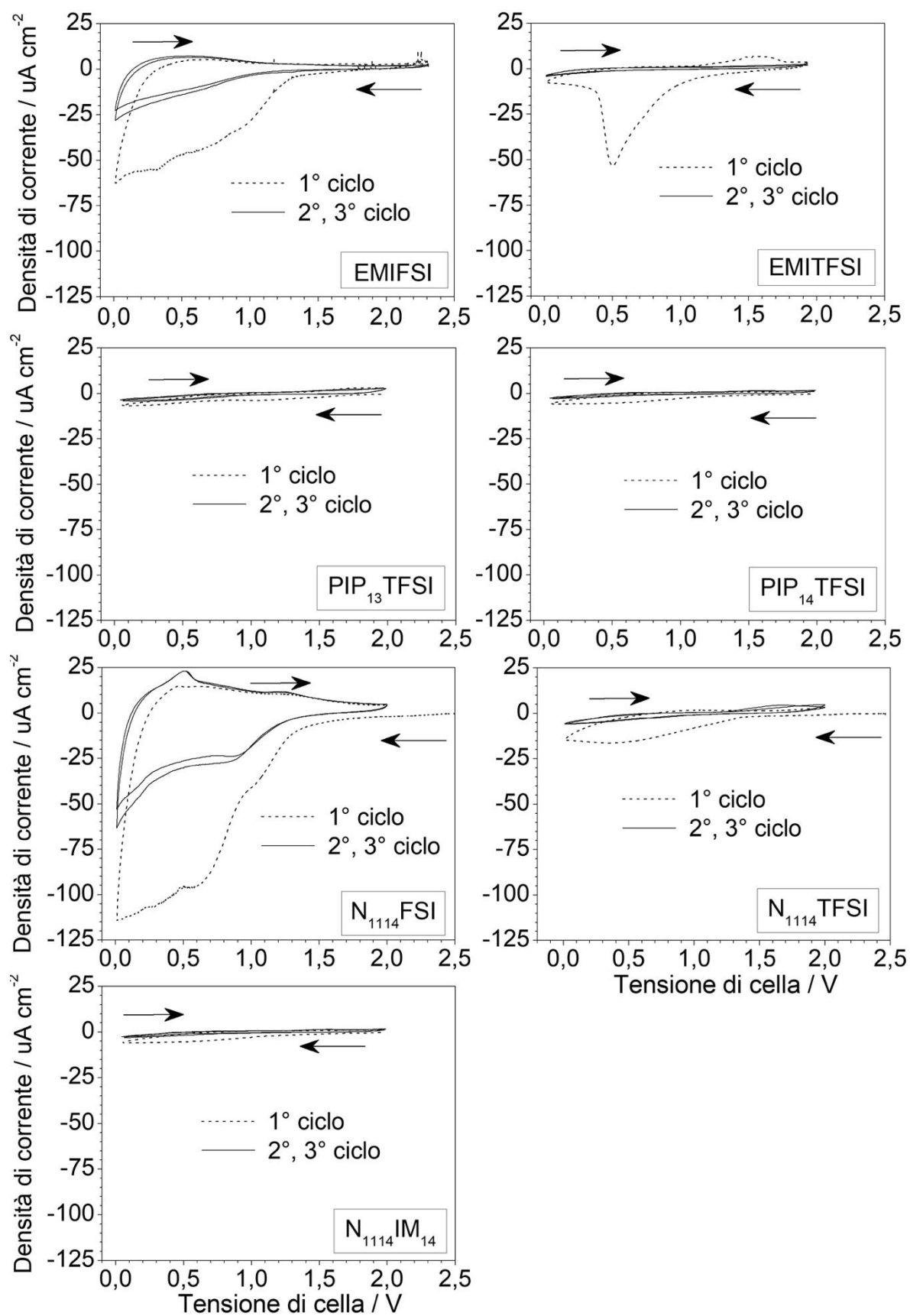


Figura 10. Voltammetrie cicliche eseguite su celle Na/Hard-carbon utilizzando gli elettroliti (a conduzione per ioni Na⁺) costituiti dai liquidi ionici investigati (vedi legenda). Velocità di scansione: 1 mV s⁻¹. Temperatura: 20 °C.

investigato, mostrando chiaramente la possibilità di intercalare reversibilmente cationi sodio nei campioni 0,9EMIFSI-0,1NaClO₄ e 0,9N₁₁₁₄FSI-0,1NaClO₄ evitando fenomeni irreversibili di degradazione della componente elettrolitica. L'abilità dell'anione FSI nel formare film protettivi ottimali su anodi per batterie al litio quali litio metallico, grafite e silicio è largamente riportata in letteratura [14]. Di converso, le formulazioni elettrolitiche contenenti gli anioni TFSI e IM₁₄ non esibiscono alcun profilo significativo riconducibile al processo intercalazione/de-intercalazione di ioni Na⁺ all'interno dell'elettrodo *hard-carbon* e/o alla formazione di uno strato di passivazione. I campioni contenenti i liquidi ionici EMITFSI e N₁₁₁₄TFSI mostrano un netto profilo attorno 0,5 V nella prima scansione catodica, dovuto alla formazione di un film passivo, mentre la successiva scansione anodica presenta un picco allargato (in particolare, EMITFSI) attorno 1,5 V che, tuttavia, è imputabile a processi ossidativi catalizzati da prodotti di degradazione dell'elettrolita piuttosto che alla de-intercalazione del sodio. Non si osserva alcun profilo/picco nei cicli successivi. Tale comportamento può essere riconducibile alla scarsa capacità, precedentemente osservata in svariati elettrodi per batterie al litio [7], degli anioni TFSI e IM₁₄ di formare film passivi stabili o, comunque non ottimali, su materiali attivi anodici. Di converso, i dati ottenuti mostrano come l'anione FSI sia in grado di formare un'interfase ottimale anche su elettrodi (anodi) ad intercalazione per ioni sodio. Infine, nessun processo significativo di riduzione è stato osservato sino a tensioni operative pari a 0,01 V vs. Na⁺/Na⁰ (indipendentemente dalla possibilità di intercalare ioni Na⁺). Questi risultati, unitamente a quelli ottenuti dalle misure voltammetriche anodiche, indicano un intervallo di stabilità elettrochimica sino 4,5 V per la soluzione elettrolitiche sotto esame, soddisfacendo pienamente i requisiti del progetto.

3.2 Studio del processo di intercalazione degli ioni sodio

I risultati ottenuti nel corso delle annualità 2019 [8] e 2020 [9] (in termini di proprietà termiche e di trasporto ionico), unitamente a quelli osservati nelle misure voltammetriche (paragrafo 3.1) eseguite durante il primo semestre della

presente annualità (01/01/2021-31/12/2021), hanno permesso di individuare le formulazioni elettrolitiche contenenti i liquidi ionici EMIFSI e N₁₁₁₄FSI come quelle più promettenti (tra quelle investigate) per sistemi sodio-ione, soddisfacendo i requisiti richiesti dal progetto. I suddetti elettroliti esibiscono migliori proprietà di trasporto rispetto quelle delle altre formulazioni, anche alle basse temperature [8], unitamente ad una analoga finestra di stabilità elettrochimica (estesa nell'intervallo 0-4.5 V vs. Na⁺/Na⁰). In particolare, gli elettroliti contenenti EMIFSI e N₁₁₁₄FSI consentono l'intercalazione reversibile di ioni Na⁺ all'interno di anodi hard-carbon senza subire processi di degradazione elettrochimica (riduzione). Di converso, nessun processo di intercalazione è stato osservato nelle formulazioni elettrolitiche contenenti gli anioni TFSI e IM₁₄. La stabilità termica, pur essendo inferiore rispetto le altre formulazioni elettrolitiche, raggiunge l'obiettivo del progetto (200 °C) [2]. Pertanto, gli elettroliti contenenti i liquidi ionici EMIFSI e N₁₁₁₄FSI sono stati selezionati per gli studi di compatibilità elettrochimica (condotti mediante voltammetria ciclica e spettroscopia di impedenza) con anodi *hard-carbon* e catodi α -NaMnO₂ (preparati come descritto nelle sezioni 2.4 e 2.5). I test sono stati eseguiti impiegando NaTFSI in qualità di sale sodico (paragrafo 2.1) a motivo delle superiori proprietà chimico-fisiche e elettrochimiche rispetto NaClO₄. Il rapporto molare tra liquido ionico e NaTFSI è stato fissato pari a 9:1.

3.2.1 Anodi *hard-carbon*

La Figura 11 compara i profili voltammetrici (ottenuti a velocità di scansione progressivamente crescenti, in accordo con il protocollo riportato nel paragrafo 2.4) corrente specifica (normalizzata rispetto il peso del materiale attivo) – tensione per celle Na/*Hard-carbon*. La 1^a scansione catodica (eseguita a 0.05 mV s⁻¹) mostra un profilo allargato (assente nella successiva scansione anodica) attorno 0,8 V (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI, pannello A) e 0,65 V (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI, pannello B), rispettivamente, dovuto alla formazione (elettrochimica) del film passivo (SEI) sull'elettrodo *hard-carbon* [10,17]. A più bassi valori di tensione, il profilo di corrente mostra una sorta di plateau sino a

0,01 V dovuto al processo di intercalazione degli ioni Na^+ nell'*hard-carbon* [10,17,18]. Maggiori valori di corrente (0,1 vs. 0,2 A g^{-1}) sono stati registrati nelle celle contenenti l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI, indicando un maggiore numero di equivalenti Na^+ e, pertanto, un valore più elevato di capacità coinvolto nel processo di intercalazione del sodio. La successiva scansione anodica esibisce un profilo allargato attorno 0,15 V, maggiormente evidenziato nella formulazione elettrolitica 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (indicando una maggiore quantità di carica coinvolta), dovuto al processo di deintercalazione degli ioni sodio. Nessun altro evidente profilo corrente-tensione è evidenziato nella prima (e parimenti nelle successive) scansione anodica. Il progressivo incremento della velocità di scansione sino a 1 mV s^{-1} non comporta alcuna sostanziale modifica dei profili voltammetrici (nelle scansioni sia catodiche che anodiche) che, tuttavia, diventano sempre più pronunciati (indicando un progressivo incremento della corrente attraverso la cella) [19]. Inoltre, il valore massimo dei picchi corrente-tensione, osservati nelle scansioni voltammetriche sia catodiche che anodiche, si sposta, sia pur moderatamente, verso valori progressivamente crescenti (scansioni anodiche) o decrescenti (scansioni catodiche), a motivo dei fenomeni diffusivi nell'elettrolita esaltati dall'incremento della velocità di scansione. Si osserva ancora un maggior valore di corrente nei profili voltammetrici delle celle contenenti 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (Figura 11B), indicando un maggiore valore di capacità specifica coinvolta nei processi di intercalazione/deintercalazione di Na^+ . Da notare la buona reversibilità (sottolineata dalla corrispondenza delle aree dei profili voltammetrici catodici e anodici) e la riproducibilità (il 21° profilo voltammetrico, eseguito a 0,05 mV s^{-1} e successivamente ai test condotti a velocità di scansione progressivamente più elevate, è praticamente sovrapposto a quelli iniziali eseguiti sempre a 0,05 mV s^{-1}) del processo di intercalazione, anche a elevate velocità di scansione. Questo comportamento, in accordo con i dati riportati in letteratura [10,17,18], indica buona efficienza del processo di intercalazione degli ioni Na^+ nell'elettrodo *hard-carbon*.

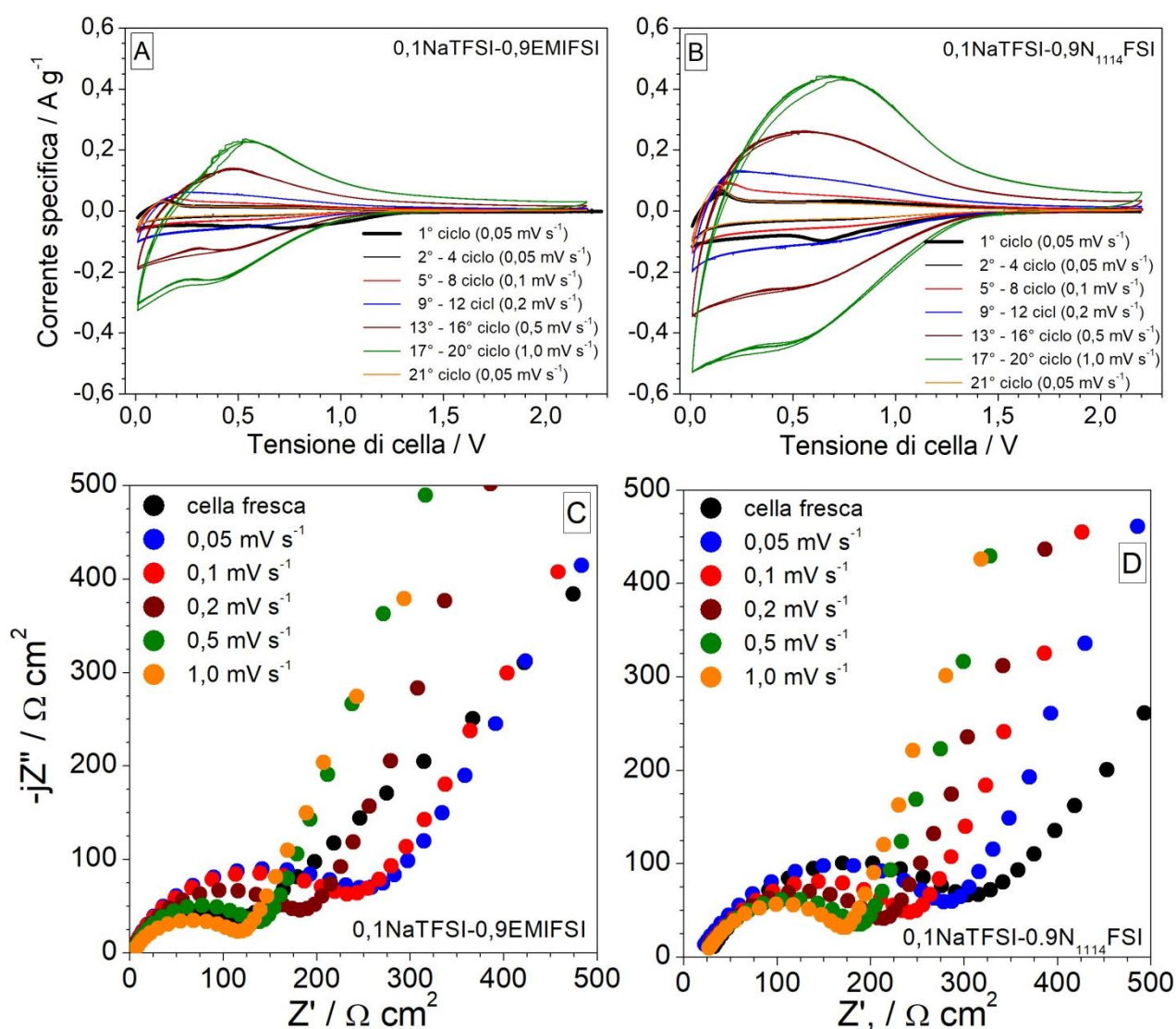


Figura 11. Voltammetrie cicliche (pannelli A e B) e diagrammi di Nyquist (pannelli C e D) di celle Na/*Hard-carbon* utilizzando gli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (pannelli A e C) e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (pannelli B e D). La velocità di scansione adottata nelle voltammetrie varia da 0,05 a 1 mV s⁻¹ (vedi legenda). Le misure di impedenza sono state condotte dopo ciascuna famiglia di voltammetrie eseguite a velocità di scansione crescente (vedi legende). Temperatura: 20 °C.

L'evoluzione dell'impedenza delle celle Na/*Hard-carbon*, al procedere dei cicli voltammetrici riportati nelle Figure 11A e 11B, è mostrata nelle Figure 11C (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 11D (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI), rispettivamente, in qualità di diagramma di Nyquist. Le misure sono state eseguite al termine di ciascun set di cicli voltammetrici eseguiti a velocità di scansione crescenti (pannelli A e B) ovvero dopo una completa deintercalazione degli ioni Na⁺ dall'elettrodo *hard-carbon*. Il diagramma di Nyquist è costituito da un semicerchio, rilevato a frequenze medio-alte (da 10 kHz a 100 Hz), seguito da

un tratto lineare a basse frequenze (da 100 a 1 Hz). Il semicerchio è associato alla somma dei valori di resistenza all'interfase Na/elettrolita e *hard-carbon*/elettrolita, rispettivamente [20,21]. Entrambe le resistenze (in considerazione delle costanti di tempo associate ai relativi processi elettrochimici) [20,21] sono costituite da due contributi: *i*) resistenza (frequenze medio-alte) dovuta al trasferimento di carica all'interfase Na^o/elettrolita ($\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}^o$) e *hard-carbon*/elettrolita (intercalazione/deintercalazione di Na⁺ nell'elettrodo *hard-carbon*), rispettivamente [20,21]; *ii*) resistenza (frequenze medio-basse) dovuta al film di passivazione depositato sull'elettrodo di sodio metallico e *hard-carbon*, rispettivamente [20,21]. Il comportamento lineare è dovuto alla pseudo-capacità dell'elettrodo *hard-carbon* (eventualmente sovrapposto al contributo diffusivo nell'elettrolita e nell'elettrodo *hard-carbon* [22,23]. Infine, la distanza tra l'intercetta (a elevata frequenza) del semicerchio con l'asse reale Z' e l'origine degli assi è associata alla resistenza ionica dell'elettrolita. Da un punto di vista qualitativo, è interessante notare che questi contributi sono sempre presenti durante i cicli voltammetrici. Tuttavia, dopo i cicli iniziali (condotti a 0,05 mV s⁻¹), si osserva un decremento nella dimensione dei semicerchi con il procedere delle misure voltammetriche, indicando una diminuzione della resistenza interfacciale (da 250 a 120 Ω cm²) all'interfase elettrolita/elettrodo. È plausibile, dopo formazione del SEI sull'elettrodo *hard-carbon* (che può comportare un incremento della resistenza interfacciale come osservato per l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI in Figura 11C), che l'interfase elettrolita/elettrodo sia interessata da modifiche morfologiche/strutturali, comportando un aumento della mobilità della specie elettrochimica attiva (Na⁺) all'interfase con gli elettrodi. Si può ipotizzare una sorta di consolidamento del film di passivazione durante i primi 4 cicli voltammetrici, consistente in una modifica della composizione del SEI con conseguente incremento della resistenza del film eventualmente indotta da riduzione dei componenti elettrolitici. Successivamente, la composizione dello strato di passivazione può evolvere ulteriormente (ad es., riduzione dello spessore del SEI sulla superficie degli elettrodi, progressiva "pulitura" della superficie dell'elettrodo di sodio

metallico, ecc.,) portando, di converso, a una diminuzione progressiva della resistenza interfacciale. Le celle con elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (Figura 11D) hanno esibito una maggiore resistenza iniziale (circa 300 Ω cm²) che, al termine delle misure voltammetriche, risulta tuttavia comparabile (circa 120 Ω cm²) con quella mostrata dalle celle contenenti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI. Pertanto, anche il catione (oltre all'anione FSI) gioca un ruolo riguardo il comportamento all'interfase con gli elettrodi. Nessuna variazione apprezzabile della resistenza ionica è stata osservata durante i cicli voltammetrici, a supporto della stabilità chimica e elettrochimica mostrata dagli elettroliti investigati. La cella con l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI mostra una minore resistenza ionica rispetto a quella con 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI, a motivo della maggiore conducibilità del liquido ionico EMIFSI rispetto N₁₁₁₄FSI [8,9].

Misure voltammetriche prolungate sono state eseguite sulle celle Na/*Hard-carbon*, precedentemente assoggettate ai test condotti a crescenti velocità di scansione (Figure 11A e 11B), allo scopo di investigare la reversibilità del processo di intercalazione sotto gravose condizioni operative (500 cicli consecutivi a 1 mV s⁻¹). I risultati, illustrati rispettivamente nelle Figure 12A (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 12B (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI), mostrano profili corrente-tensione ben definiti attorno 0,5 V (scansioni catodiche) e 0,6 V (scansioni anodiche), rispettivamente. L'elevata reversibilità del processo di intercalazione del sodio è confermata dalla corrispondenza tra le aree dei profili corrente-tensione ottenuti nelle scansioni catodiche e anodiche, rispettivamente. Parimenti, l'ottima riproducibilità dei profili corrente-tensione (anche dopo centinaia di scansioni voltammetriche) indica elevata ritenzione di capacità da parte dell'elettrodo *hard-carbon* nelle formulazioni elettrolitiche investigate, in accordo con i dati riportati in letteratura ottenuti su soluzioni elettrolitiche organiche [10,17]. Analogamente a quanto riportato nelle Figure 11A e 11B, i profili voltammetrici delle celle con elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (Figura 12B) sono decisamente meglio evidenziati (valori di corrente più elevati) rispetto quelle con 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (Figura 12A), indicando una maggiore quantità di carica coinvolta nel processo elettrochimico di intercalazione degli ioni sodio

e, pertanto, un superiore numero di equivalenti Na^+ intercalati reversibilmente nell'elettrodo *hard-carbon*.

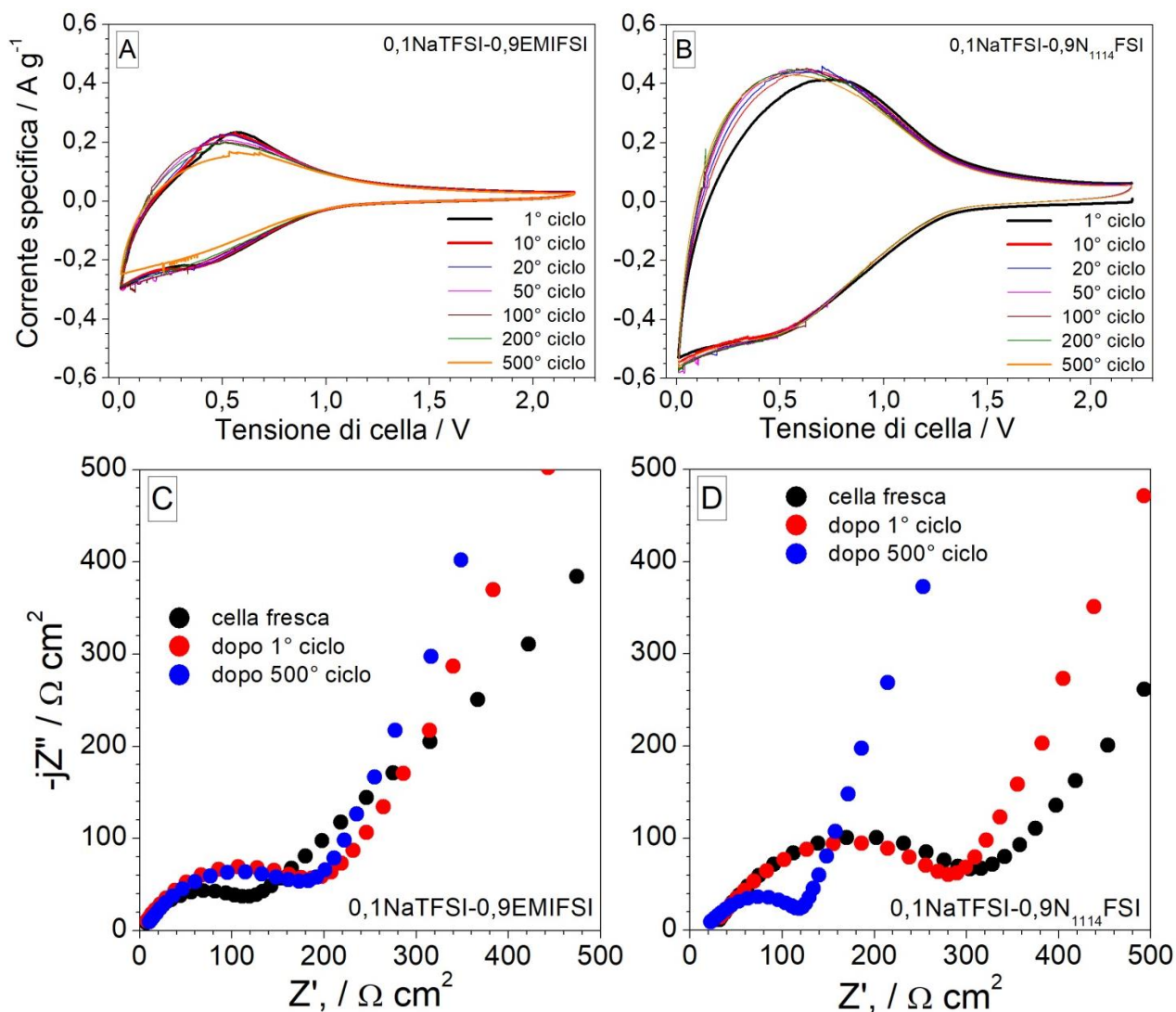


Figura 12. Ripetute voltammetrie cicliche (pannelli A e B) e diagrammi di Nyquist (pannelli C e D) di celle Na/*Hard-carbon* utilizzando gli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (pannelli A e C) e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (pannelli B e D). Velocità di scansione: 1 mV s⁻¹. Le misure di impedenza sono state condotte dopo selezionati cicli voltammetrici. (vedi legenda). Temperatura: 20 °C.

I diagrammi di Nyquist, ottenuti dalle misure di impedenza eseguite sulle celle Na/*Hard-carbon* all'inizio e al termine dei cicli voltammetrici riportati nelle Figure 12A e 12B, sono mostrati rispettivamente nelle Figure 12C (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 12D (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI). Da un punto di vista qualitativo, non si osserva alcuna differenza rispetto i diagrammi illustrati nelle Figure 11C e 11D. Nessuna variazione (sia qualitativa che quantitativa) dell'impedenza della

cella (attorno $200 \Omega \text{ cm}^2$) è rilevata anche dopo 500 cicli voltammetrici consecutivi nel caso dell'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (Figura 12C), confermando l'assenza di evidenti fenomeni di degradazione nell'elettrolita e una buona stabilità all'interfase con gli elettrodi (sia sodio metallico che *hard-carbon*). Di converso, le celle con l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (Figura 12D) esibiscono un marcato decremento della resistenza interfacciale (da 250 a $100 \Omega \text{ cm}^2$) dopo prolungate misure voltammetriche. Questo comportamento suggerisce progressiva variazione morfologica e/o strutturale dello strato di passivazione sugli elettrodi. È possibile ipotizzare un ruolo benefico da parte del catione (N₁₁₁₄)⁺ sulla composizione del SEI adeso all'elettrodo di sodio metallico e/o *hard-carbon* oppure sulla coordinazione del sale NaTFSI (ad es., producendo una distribuzione più omogenea dei cationi Na⁺ sulla superficie dell'elettrodo di sodio metallico e, pertanto, un SEI più omogeneo con minore possibilità di formare dendriti). Il decremento della resistenza della cella potrebbe avere un ruolo positivo sulle prestazioni dell'elettrodo *hard-carbon* nelle formulazioni elettrolitiche contenenti il liquido ionico N₁₁₁₄FSI. Tuttavia, ulteriori investigazioni (in termini di spettroscopia XPS e FT-IR) sono necessarie per determinare il comportamento all'interfase elettrolita/elettrodo.

3.2.2 Catodi α -NaMnO₂

I profili voltammetrici (ottenuti in accordo con il protocollo illustrato nel paragrafo 2.4) delle celle Na/ α -NaMnO₂ sono riportati nelle Figure 13A (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 13B (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) in termini di corrente specifica (normalizzata rispetto il peso del materiale attivo) rispetto la tensione. La 1^a scansione anodica (eseguita a 0.05 mV s^{-1}) esibisce una serie di picchi (allargati) negli intervalli di tensione 2,7-3,3 V e 3,55-3,7 V, rispettivamente, per entrambi gli elettroliti investigati, ascrivibili al processo di deintercalazione di ioni Na⁺ dall'elettrodo α -NaMnO₂ [5,11,18,24]. La successiva scansione catodica mostra quattro picchi (più o meno pronunciati) attorno 3,4 V, 3,0 V, 2,8 V e 2,4 V, rispettivamente, dovuti al processo di intercalazione degli ioni Na⁺ [5,11,18,24]. Le serie di picchi risultano distinguibili (sia in anodica che in

catodica) sino ad una velocità di scansione pari a $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ (profili blu) mentre, a velocità più elevate, risultano convolute in un unico profilo a motivo dei processi diffusivi che si esplicano nelle celle elettrochimiche (sia nell'elettrodo $\alpha\text{-NaMnO}_2$ che nell'elettrolita) [19]. Inoltre, l'incremento della velocità di scansione sino a 1 mV s^{-1} produce profili corrente-tensione sempre più pronunciati (indicando un progressivo aumento di

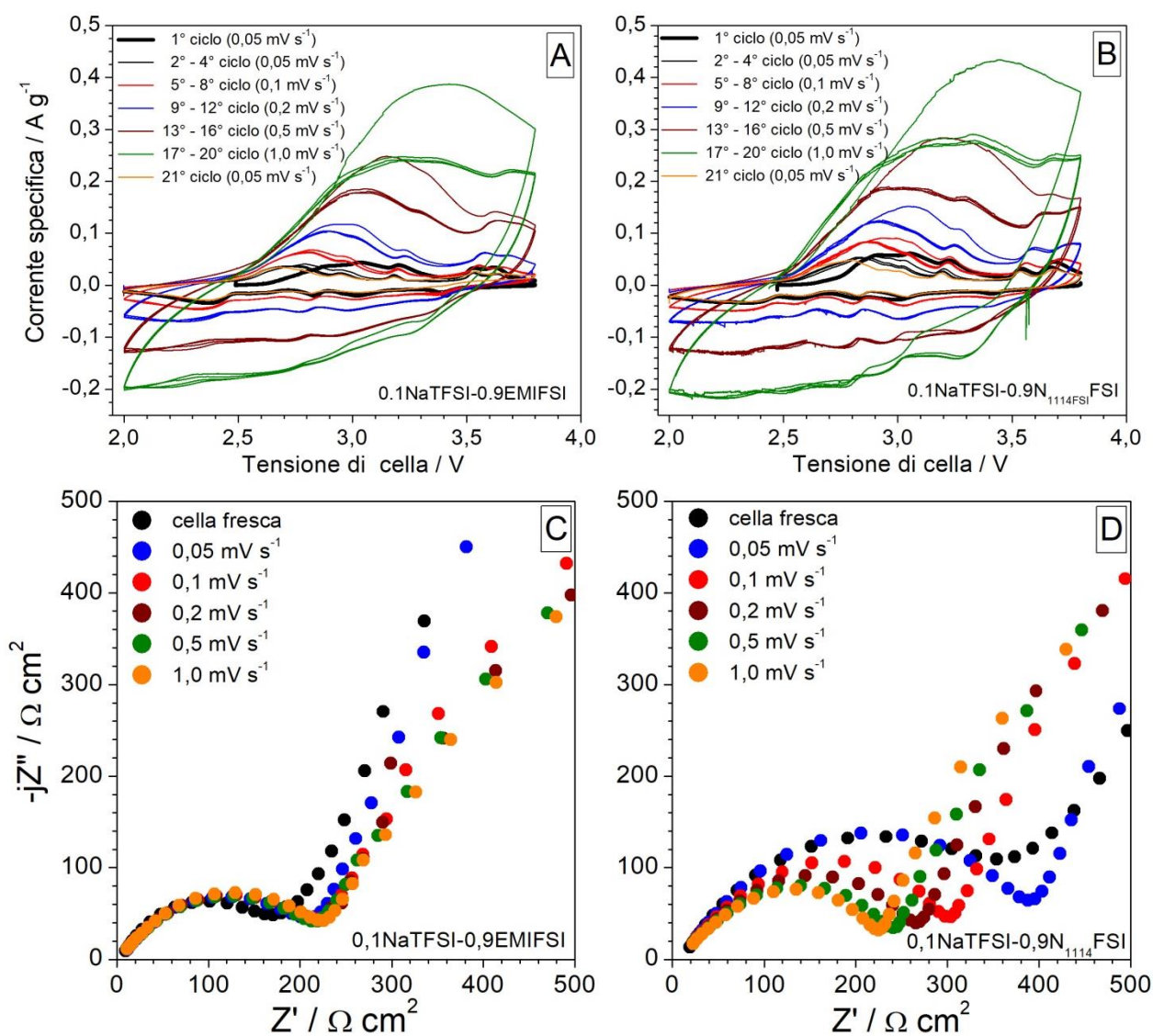


Figura 13. Voltammetrie cicliche (pannelli A e B) e diagrammi di Nyquist (pannelli C e D) di celle Na/ $\alpha\text{-NaMnO}_2$ utilizzando gli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (pannelli A e C) e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₄FSI (pannelli B e D). La velocità di scansione adottata nelle voltammetrie varia da 0,05 a 1 mV s^{-1} (vedi legenda). Le misure di impedenza sono state condotte dopo ciascuna famiglia di voltammetrie eseguite a velocità di scansione crescente (vedi legende). Temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

corrente attraverso la cella [19]), il cui valore massimo si sposta verso valori progressivamente crescenti (scansioni anodiche) o decrescenti (scansioni

catodiche), a motivo dei fenomeni diffusivi nell'elettrolita esaltati dall'incremento della velocità di scansione. Si osserva una buona reversibilità e riproducibilità (il 21° profilo è sovrapposto a quelli inizialmente eseguiti alla stessa velocità di scansione) del processo di intercalazione, anche a elevate velocità di scansione. Questo comportamento, in accordo con i dati riportati in letteratura [5,11,18,24], indica buona efficienza del processo di intercalazione degli ioni Na⁺ nell'elettrodo α -NaMnO₂. Le celle contenenti l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (Figura 13B) esibiscono profili voltammetrici più pronunciati rispetto quelli registrati con 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (Figura 13A), suggerendo che un maggiore quantità carica risulta coinvolta nei processi di intercalazione/deintercalazione di Na⁺.

Le Figure 13C (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 13D (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) illustrano i responsi di impedenza ottenuti durante i cicli voltammetrici eseguiti sulle celle Na/ α -NaMnO₂ e riportati, rispettivamente, nelle Figure 13A e 13B. Da un punto di vista qualitativo, i diagrammi di Nyquist sono analoghi a quelli mostrati (e discussi) per le celle Na/*Hard-carbon* (Figure 11C e 11D) nella sezione 3.2.1, anche durante ripetuti cicli voltammetrici eseguiti a velocità di scansione crescenti (0,05 – 1,0 mV s⁻¹). Le celle contenenti l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (Figura 13C) esibiscono risposte di impedenza pressoché identiche dopo ciascuna famiglia di misure voltammetriche (i diagrammi di Nyquist sono praticamente sovrapponibili), mostrando un valore complessivo di resistenza all'interfase Na/elettrolita e elettrolita/ α -NaMnO₂ attorno 200 Ω cm². Questi risultati suggeriscono buona stabilità all'interfase elettrolita/elettrodo. Di converso, le celle con elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (Figura 13D) presentano una riduzione dei semicerchi con il procedere delle misure voltammetriche, indicando una diminuzione della resistenza interfacciale (da 400 a 200 Ω cm²) all'interfase elettrolita/elettrodo. Parimenti a quanto osservato e discusso (sezione 3.2.1) nelle celle Na/*Hard-carbon* (Figure 11D e 12D), è possibile ipotizzare una progressiva modifica morfologica e/o strutturale dell'interfase elettrolita/elettrodo. In particolare, potrebbero variare le caratteristiche del SEI (composizione, struttura, spessore) sull'elettrodo di sodio metallico, producendo

una diminuzione progressiva della resistenza interfacciale (dovuta a un aumento della mobilità degli ioni Na^+ all'interfase Na/elettrolita). Al termine delle misure voltammetriche, le celle con l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (Figura 13D) mostrano valori di impedenza (di poco superiori a 200 $\Omega \text{ cm}^2$) comparabili con quelli esibiti da quelle contenenti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (Figura 13C), confermando (parimenti a quanto osservato nelle celle Na/*Hard-carbon*) il ruolo del catione riguardo il comportamento all'interfase con gli elettrodi. Analogamente a quanto osservato nelle celle Na/*Hard-carbon* (Figure 11D e 12D), nessuna variazione della resistenza ionica è apprezzata durante i cicli voltammetrici, confermando la buona stabilità chimica e elettrochimica degli elettroliti investigati. Una minore resistenza ionica è esibita dalle celle con l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI, rispetto a quelle contenenti 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI, a motivo della maggiore conducibilità del liquido ionico EMIFSI (rispetto N₁₁₁₄FSI).

Prolungati test voltammetrici sono state condotti sulle celle Na/ α -NaMnO₂, precedentemente sottoposte alle misure (voltammetriche) i cui risultati sono riportati nelle Figure 13A e 13B, allo scopo di investigare la reversibilità del processo di intercalazione sotto gravose condizioni operative (100 cicli consecutivi a 1 mV s^{-1}). I risultati, presentati rispettivamente nelle Figure 14A (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 14B (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI), mostrano profili corrente-tensione piuttosto allargati, anziché picchi più o meno separati. Questo comportamento indica che i processi elettrochimici, relativi agli stadi di intercalazione degli ioni Na^+ , non presentano cinetiche veloci. Pertanto, a motivo dei fenomeni diffusivi generati dall'elevata velocità di scansione a cui sono eseguite le misure voltammetriche, le fasi di intercalazione/deintercalazione non possono susseguirsi in maniera distinta [19,20,21]. Tuttavia, la corrispondenza tra le aree dei profili corrente-tensione rilevati, rispettivamente, nelle scansioni catodiche e anodiche suggerisce una buona reversibilità del processo di intercalazione del sodio nel materiale attivo α -NaMnO₂. Analogamente, la buona riproducibilità dei profili corrente-tensione (anche dopo 100 cicli voltammetrici consecutivi), con un modesto decremento del valore di corrente durante i cicli,

indica buona ritenzione di capacità da parte dell'elettrodo α -NaMnO₂ nelle formulazioni elettrolitiche investigate.

I diagrammi di Nyquist, ottenuti dalle misure di impedenza eseguite sulle celle Na/ α -NaMnO₂ all'inizio e al termine dei cicli voltammetrici esibiti nelle Figure 14A e 14B, sono mostrati rispettivamente nelle Figure 14C (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 14D (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI). Da un punto di vista qualitativo, non si osservano differenze sostanziali rispetto i diagrammi illustrati nelle Figure 13C e 13D. Tuttavia, entrambe le celle mostrano un marcato decremento, da 300-500 sino a circa 100 Ω cm², delle resistenze all'interfase elettrolita/elettrodo al termine dei cicli voltammetrici. Inoltre, un secondo semicerchio, a frequenze medio-basse, appare nei diagrammi ottenuti dopo misure prolungate. Questo comportamento indica che i principali processi all'interfase elettrolita/elettrodo (trasferimento di carica e migrazione nel SEI) presentano costanti di tempo piuttosto diverse e, conseguentemente, avvengono a intervalli di frequenza differenti [20,21]. Pertanto, i relativi semicerchi risultano separati (anziché convoluti in un unico semicerchio più o meno depresso). Possibile spiegazione potrebbe essere, ad es., una progressiva variazione della morfologia, struttura e/o composizione del SEI sull'elettrodo di sodio metallico, che porta ad un incremento della mobilità degli ioni Na⁺ all'interno dello strato di passivazione (sull'elettrodo Na⁰) e, conseguentemente, ad una diminuzione progressiva della resistenza interfacciale [19,20,21]. Le celle contenenti l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI presentano, rispetto a quelle con 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI, valori di impedenza più bassi al termine delle misure voltammetriche. Pertanto, parimenti a quanto osservato nelle celle Na/*Hard-carbon*, il ruolo esercitato da parte del catione (N₁₁₁₄)⁺ (dell'elettrolita) sulla composizione/morfologia del SEI all'interfase elettrolita/elettrodo sembra essere ribadito anche riguardo le celle Na/ α -NaMnO₂. Ulteriori investigazioni sono, tuttavia, necessarie per una comprensione più approfondita e dettagliata dei fenomeni interfacciali. Nessuna variazione della resistenza elettrolitica è stata registrata nel corso delle misure voltammetriche, confermando l'assenza di evidenti fenomeni di degradazione nelle formulazioni elettrolitiche investigate.

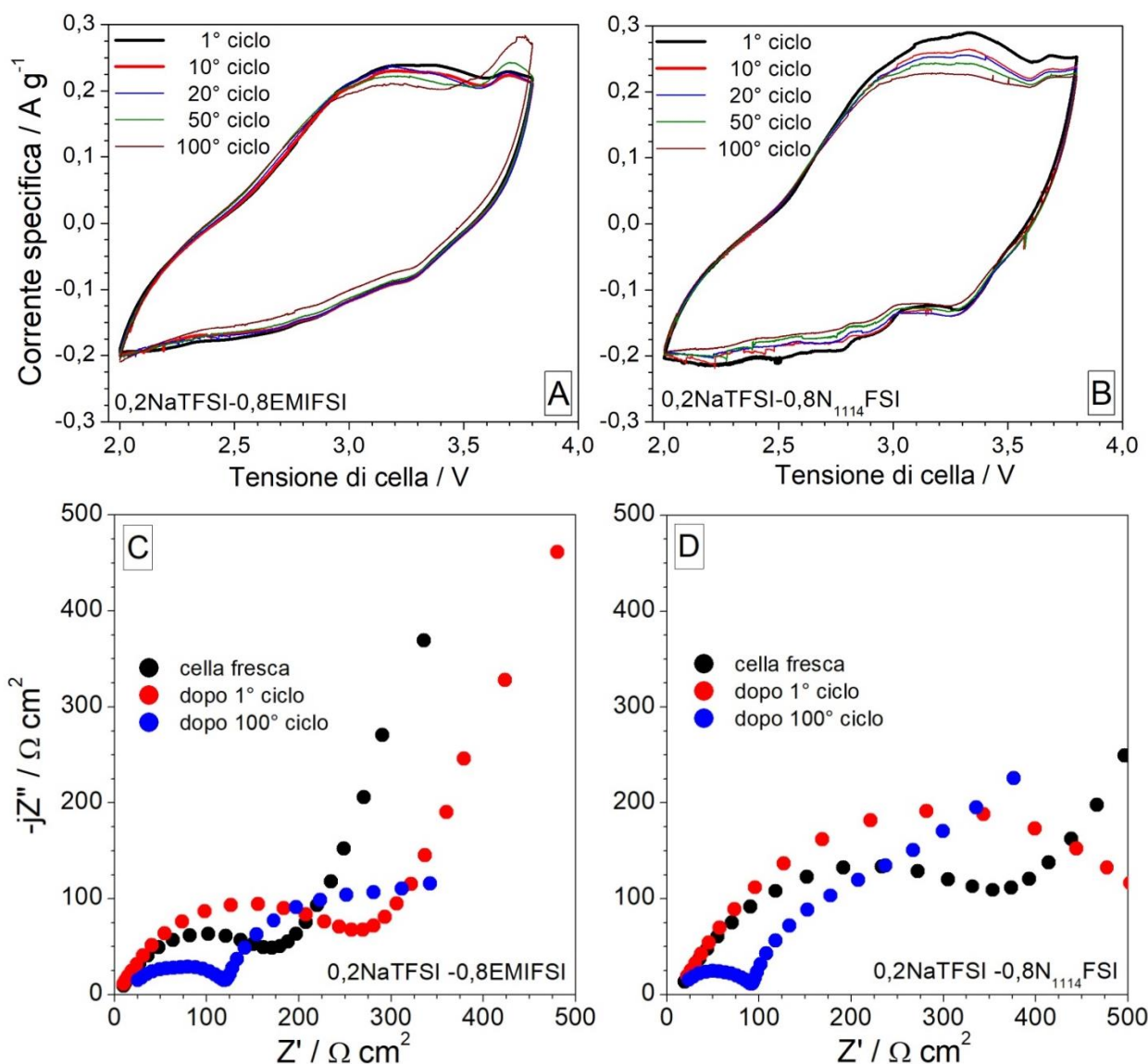


Figura 14. Ripetute voltammetrie cicliche (pannelli A e B) e diagrammi di Nyquist (pannelli C e D) di celle Na/ α -NaMnO₂ utilizzando gli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (pannelli A e C) e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (pannelli B e D). Velocità di scansione: 1 mV s⁻¹. Le misure di impedenza sono state condotte dopo selezionati cicli voltammetrici. (vedi legenda). Temperatura: 20 °C.

3.3 Cicli di carica-scarica

Le prestazioni degli anodi *hard-carbon* e dei catodi α -NaMnO₂, negli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI, sono state investigate mediante cicli di carica-scarica eseguiti (seguendo la procedura descritta nella sezione 2.6) a differenti regimi di corrente.

3.3.1 Anodi *hard-carbon*

I profili tensione-capacità, ottenuti a diversi regimi di corrente, delle celle Na/*Hard-carbon* sono riportati nelle Figure 15A (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 15B (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI), rispettivamente. Il 1° semi-ciclo di scarica (curva nera), eseguito a 0,1 C (0,03-0,05 mA cm⁻²), mostra il comportamento atteso relativo al processo di intercalazione di ioni Na⁺ negli elettrodi *hard-carbon* [10,18,25]. Si osserva una rapida diminuzione della tensione di cella dal valore a circuito aperto (OCV) fino a circa 1,3-1,4 V (rispetto la coppia Na⁺/Na⁰), seguita da un plateau (inclinato) localizzato attorno 1 V (assente nei profili di scarica successivi) ascrivibili alla decomposizione dell'elettrolita e precipitazione del SEI (formato dai prodotti, derivati dalla degradazione elettrochimica dell'elettrolita, che precipitano sulla superficie dell'elettrodo *hard-carbon*) sulle particelle del materiale attivo [10,18,25]. Da tenere presente che l'estensione dello strato di passivazione è correlato con lo sviluppo superficiale dell'elettrodo *hard-carbon* [25]. Successivamente si osserva un secondo plateau da 0,7 a circa 200 mV, seguito da uno notevolmente più ridotto sino a 10 mV, imputabili, rispettivamente, all'intercalazione degli ioni sodio tra gli strati di grafene e diffusione di Na⁺ (insieme ad un elettrone) all'interno dell'elettrodo *hard-carbon* [25,26]. Nel primo semi-ciclo di scarica l'elettrodo esibisce circa 305 (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 360 (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) mA h g⁻¹, corrispondenti al 67 e 77 %, rispettivamente, della capacità totale (relativa alla prima scarica) sino a 200 mV mentre il restante 33 e 24 % è accumulato nell'intervallo di tensione 200-10 mV, in buon accordo con i dati riportati in letteratura relativi a elettroliti organici [10,26]. La seconda frazione di capacità corrisponde approssimativamente al valore di capacità reversibile dell'elettrodo *hard-carbon* nelle formulazioni elettrolitiche investigate. Gli elettrodi *hard-carbon* esibiscono un'elevata capacità irreversibile durante il primo semi-ciclo di scarica, pari a 340 (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 270 (elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) mA h g⁻¹, rispettivamente, corrispondenti a valori di efficienza coulombica iniziale pari al 27 e 40 %. Questi ultimi sono comparabili con quelli riportati in letteratura, ottenuti in elettrolita organico, da

Prabakar *et al.* [27] (41–44 %), ottenuti in elettrodi nanoporosi derivati dalla pirolisi del saccarosio, e da Hong *et al.* [28] (27–54 %), rilevati in *hard-carbon* microporoso avente sviluppo superficiale pari a $1272 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Da notare come il valore di efficienza coulombica iniziale, rilevata nelle celle contenenti la formulazione elettrolitica $0,1\text{NaTFSI}-0,9\text{N}_{1114}\text{FSI}$, sia decisamente superiore rispetto quello esibita dalle celle contenenti $0,1\text{NaTFSI}-0,9\text{EMIFSI}$. Questi dati confermano i risultati ottenuti dalle voltammetrie cicliche (Figure 11B e 12B), evidenziando ancora una volta il ruolo giocato dal catione nella formazione del SEI sull'elettrodo *hard-carbon*. Pertanto, è possibile ipotizzare che $(\text{N}_{1114})^+$ conduca ad uno strato di passivazione più sottile e/o adesivo sull'elettrodo e, pertanto, in grado di svolgere una migliore funzione protettiva (consentendo una degradazione meno accentuata dell'elettrolita e, conseguentemente, una minore capacità irreversibile). Investigazioni spettroscopiche FT-IR e XPS all'interfase elettrolita/*hard-carbon* potrebbero identificare la natura del SEI. I profili tensione-capacità successivi al primo, analogamente a quelli ottenuti in

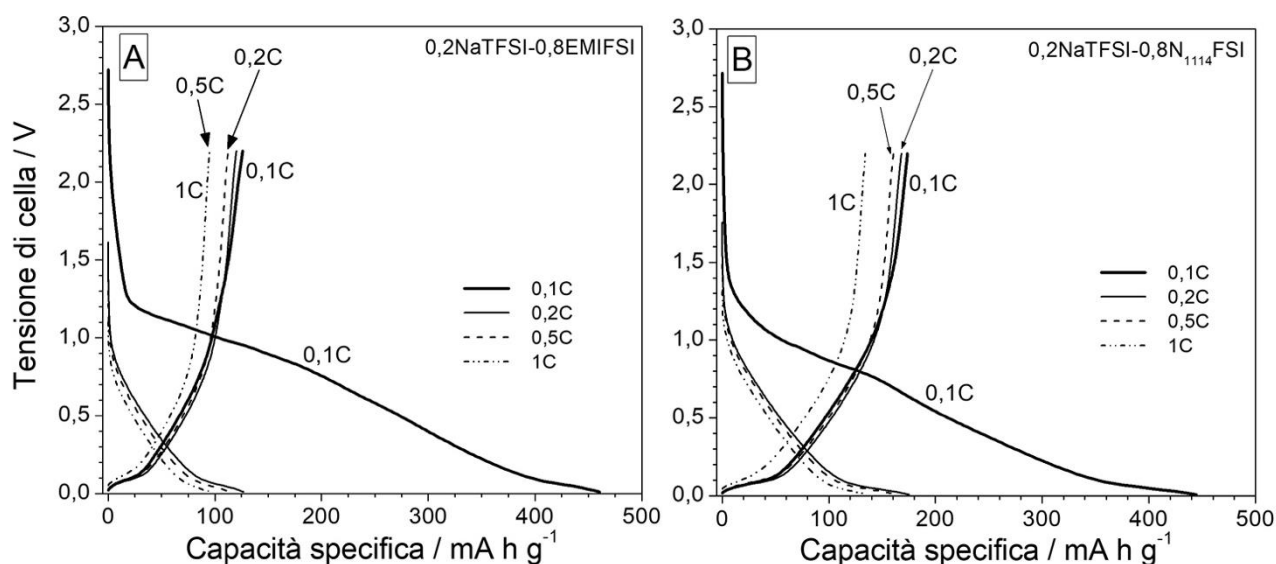


Figura 15. Profili tensione-capacità di celle Na/*Hard-carbon*, utilizzando gli elettroliti $0,1\text{NaTFSI}-0,9\text{EMIFSI}$ (pannello A) e $0,1\text{NaTFSI}-0,9\text{N}_{1114}\text{FSI}$ (pannello B), ottenuti a differenti regimi di corrente (vedi legenda). Temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

carica, mostrano un decadimento molto rapido della tensione di cella sino a circa $0,9 \text{ V}$, seguito da un inclinato pseudo-plateau sino a 100 mA h g^{-1} e, infine, un secondo plateau ridotto sino a 10 mV . La tensione operativa media si attesta attorno $0,5 \text{ V}$. Nessuna modifica sostanziale della forma dei profili, sia in scarica che in

carica, è osservata sino a regimi di corrente pari a 1C (corrispondenti ad una densità di corrente pari a circa $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), a conferma delle cinetiche relativamente veloci del processo di intercalazione degli ioni Na^+ e delle buone proprietà di trasporto degli elettroliti investigati.

L'evoluzione della capacità specifica, sia in scarica che in carica, in funzione del numero di cicli per celle *Na/hard-carbon* è riportata nelle Figure 16A e 16B. Analogamente a quanto osservato nella Figura 15, analoghi valori di capacità specifica sono erogati al 1° semi-ciclo di scarica in entrambe le formulazioni elettrolitiche investigate. Tuttavia, le celle contenenti l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI esibiscono una capacità reversibile iniziale più elevata. Un valore pari 125 e 180 mA h g^{-1} è osservato, rispettivamente, per l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI ad un regime di corrente pari a 0,1C (circa $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$). L'incremento del regime di corrente sino da 0,1C a 0,5C comporta solo una moderata riduzione, pari al 20 %, del valore di capacità reversibile che si attesta attorno 100 (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 140 (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) mA h g^{-1} , rispettivamente. A regimi di corrente pari a 1C, le celle sono ancora in grado di accumulare attorno 64-66 % della capacità esibita a 0,1C. Questi risultati, illustrati anche in Figura 16 C che riporta la dipendenza della capacità reversibile in funzione della densità di corrente, confermano che le formulazioni elettrolitiche investigate non sono interessate da rilevanti fenomeni diffusivi sino a 1C. Questi valori sono in linea con quelli riportati in letteratura per soluzioni organiche convenzionali [[10](#),[18](#),[25](#),[27](#),[28](#)]. Inoltre, una maggiore ritenzione di capacità, con l'incremento del regime di corrente da 0,1C a 1C, è osservata nelle celle contenenti la formulazione elettrolitica 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI a motivo delle migliori proprietà di trasporto ionico del presente elettrolita [8,9]. Un'eccellente ritenzione di capacità è esibita anche a elevati regimi di corrente (Figura 16A), confermando l'elevata

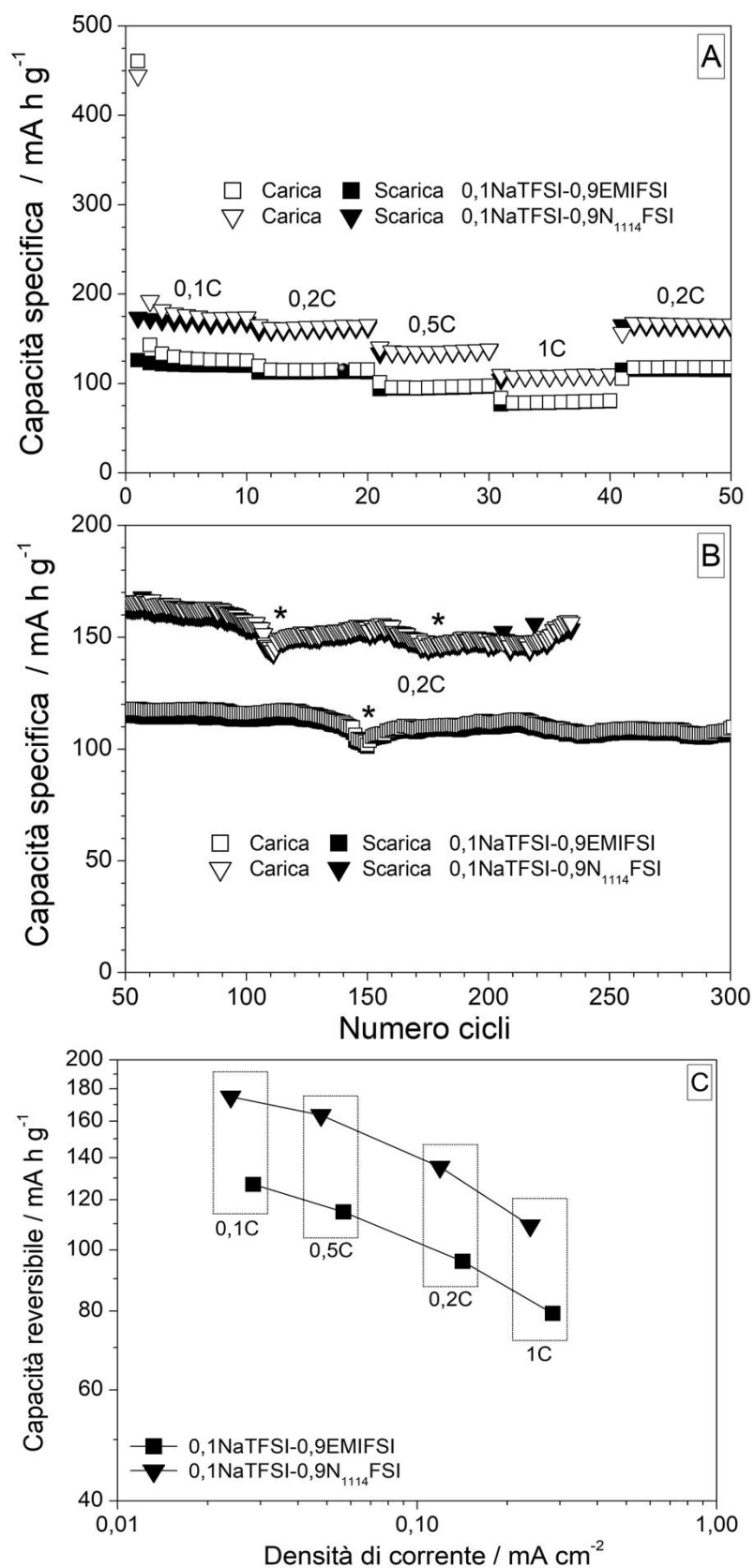


Figura 16. Evoluzione della capacità specifica in funzione del numero di cicli (pannelli A e B) e della densità di corrente (pannello C) relativa a celle Na/Hard-carbon utilizzando gli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI. Regimi di corrente: 0,1-1C (vedi legenda). Temperatura: 20 °C. * = decremento T a 15 °C.

reversibilità del processo di intercalazione del sodio, all'interno degli elettrodi *hard-carbon*, in entrambe le formulazioni elettrolitiche investigate. Le celle sono in grado di erogare a 0,2C, dopo test di carica-scarica eseguiti a 1C, analoghe capacità rispetto a quelle esibite nei cicli precedenti condotti allo stesso regime di corrente. Test galvanostatici prolungati (eseguiti a 0,2C) mostrano una buona ritenzione di capacità anche per centinaia di cicli: al 300° ciclo, le celle sono in grado di erogare una frazione di capacità pari al 90 % (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) e 96 % (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) rispetto a quella inizialmente esibita a 0,2C, corrispondente ad una perdita di capacità pari al 0.033 e 0.013 % per ciclo, rispettivamente. Il decremento di temperatura a 15 °C comporta una diminuzione della capacità reversibile attorno al 10-13 % (Figura 16B) rispetto quella esibita al 20 °C (temperatura operativa dei test di carica-scarica). Tuttavia, dopo successivo ripristino della temperatura operativa a 20 °C, il valore delle capacità erogata risulta analoga a quella esibita precedentemente al decremento della temperatura. L'efficienza coulombica, dopo una decina di cicli di carica-scarica, si attesta attorno al 97-98 % anche per prolungati test galvanostatici, in accordo con i dati riportati in letteratura [[10,18,25,27,28](#)]. In conclusione, valutando i risultati ottenuti nei test di carica-scarica (unitamente ai dati voltammetrici), valori di capacità reversibili più elevati e maggiore efficienza coulombica iniziale sono presentate dagli elettrodi *hard-carbon* nell'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI mentre una migliore ritenzione di capacità è esibita in 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI. Le prestazioni degli elettrodi *hard-carbon* nelle formulazioni elettrolitiche a base dei liquidi ionici EMIFSI e N₁₁₁₄FSI sono comparabili (se non superiori), in termini di perdita di capacità irreversibile nel primo ciclo, capacità erogata, ritenzione di capacità ed efficienza coulombica, a quelle ottenute in soluzioni elettrolitiche organiche riportate in letteratura [[10,18,25,27,28](#)]. Queste evidenze sperimentali confermano la buona compatibilità dei liquidi ionici investigati (EMIFSI e N₁₁₁₄FSI) con anodi carboniosi. Pertanto, le formulazioni elettrolitiche sviluppate risultano di potenziale interesse per applicazioni in celle elettrochimiche sodio-ione utilizzando elettrodi *hard-carbon*.

3.3.2 Catodi α -NaMnO₂

I profili tensione-capacità, ottenuti a diversi regimi di corrente, delle celle Na/ α -NaMnO₂ sono comparati nelle Figure 17A (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 17B (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI), rispettivamente. Il profilo del 1° semi-ciclo di carica, eseguito a 0,1 C (0,04-0,05 mA cm⁻²), mostra il tipico comportamento, riportato in letteratura per elettroliti organici [11,29,30,31], relativo al processo di de-intercalazione di ioni Na⁺ all'interno dei catodi α -NaMnO₂, in entrambe le formulazioni elettrolitiche investigate. Si osserva (dopo un repentino incremento della tensione dal valore a circuito aperto, OCV) un plateau attorno 2,8 V (rispetto la coppia Na⁺/Na⁰) seguito da una serie continua di plateau meno estesi sino a 3,8 V, in buon accordo con i profili voltammetrici riportati nelle Figure 13A e 13B (sezione 3.2.2). Analogamente, il profilo relativo alla prima curva di scarica mostra un decremento della tensione, contrassegnato da un continuo susseguirsi di plateau, sino a circa 2,4 V e successivamente, un plateau più esteso centrato a 2,3 V. Non si notano sostanziali differenze (da un punto di vista qualitativo), inerenti al primo ciclo di carica-scarica, nelle due formulazioni elettrolitiche investigate (vedi confronto Figure 17 A e 17B), che mostrano un'isteresi (differenza tra i valori medi di tensione registrati in carica e in scarica) pari a circa 300 mV, in accordo con quanto riportato in letteratura per elettroliti organici [11,29,30,31]. Una capacità specifica iniziale pari a circa 200 mA h g⁻¹ è osservata (in entrambi gli elettroliti) nel 1° semi-ciclo di carica, pari a circa 0,81 equivalenti di Na⁺. Tuttavia, le celle contenenti l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI hanno esibito una capacità reversibile iniziale (> 160 mA h g⁻¹) moderatamente superiore rispetto quella presentata dalle celle con 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI (< 150 mA h g⁻¹), corrispondenti a valori di efficienza coulombica (iniziale) attorno 82 % (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) e 77 % (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) rispettivamente. Questi dati sono coerenti con i risultati riportati in letteratura relativi a soluzioni organiche commerciali [11,29,30,31]. Il valore della capacità specifica si stabilizza, nel giro di 5-6 cicli, attorno 120 (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 140 (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) mA h g⁻¹, rispettivamente (analogamente a quanto evidenziato nella Figura 18). L'incremento del regime di corrente sino a 0,2 C

($0.20\text{-}0.27\text{ mA cm}^{-2}$) non comporta alcuna modifica sostanziale, da un punto di vista qualitativo, dei profili tensione-capacità sia in carica che in scarica. Di converso, non si osservano plateau definiti nei profili di carica-scarica a $0,5C$, suggerendo l'esplicarsi di fenomeni diffusivi all'interno dell'elettrolita a questo regime di corrente. La Figura 17A non riporta i profili tensione-capacità ottenuti a regimi di corrente superiori a $0,2C$ poiché le celle contenenti la formulazione elettrolitica $0,1\text{NaTFSI-}0,9\text{EMIFSI}$ hanno mostrato, dopo alcuni cicli di carica-scarica, una crescente capacità irreversibile, durante la fase di carica, dovuta a crescita di dendriti sull'elettrodo di sodio metallico, come evidenziato nella Figura 18. Questo comportamento, ripetutamente osservato in analoghe celle $\text{Na}/\alpha\text{-NaMnO}_2$, è probabilmente imputabile ad una distribuzione meno omogenea degli ioni Na^+ sulla superficie dell'elettrodo di sodio. Un incremento della concentrazione locale di cationi sodio comporta un deposito preferenziale di Na° (durante la carica della cella), promovendo pertanto la formazione di dendriti [13]. Questo aspetto necessita di ulteriore attività investigativa, con particolare riguardo a studi FT-IR, XPS e SEM all'interfase $\text{Na}/\text{elettrolita}$.

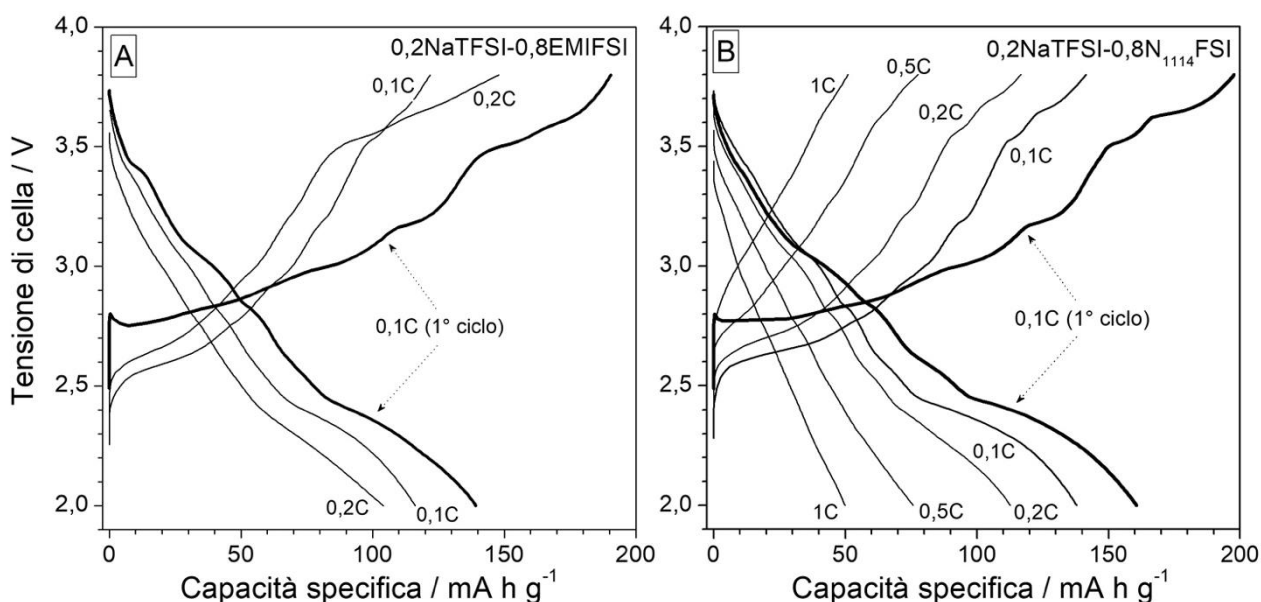


Figura 17. Profili tensione-capacità di celle $\text{Na}/\alpha\text{-NaMnO}_2$, utilizzando gli elettroliti $0,1\text{NaTFSI-}0,9\text{EMIFSI}$ (pannello A) e $0,1\text{NaTFSI-}0,9\text{N}_{1114}\text{FSI}$ (pannello B), ottenuti a differenti regimi di corrente (vedi legenda). Temperatura: $20\text{ }^\circ\text{C}$.

L'evoluzione della capacità specifica, sia in scarica che in carica, in funzione del numero di cicli per celle $\text{Na}/\alpha\text{-NaMnO}_2$ è illustrata nelle Figure 18A e 18B. In

accordo a quanto osservato nella Figura 17, le celle presentano analoghe capacità specifiche nel 1° semi-ciclo di carica, con valori moderatamente più elevati nell'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (in accordo a quanto discusso in precedenza per la Figura 17) riguardo la capacità erogata in scarica. Queste differenze potrebbero essere imputabili ad una migliore bagnabilità da parte del liquido ionico N₁₁₁₄FSI, rispetto EMIFSI, nei confronti del materiale attivo / α -NaMnO₂. L'incremento del regime di corrente sino da 0,1C a 0,2C comporta una riduzione pari al 10-15 % del valore di capacità reversibile, che si attesta attorno 100 (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI) e 115 (0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI) mA h g⁻¹, rispettivamente. Un più marcato decremento della capacità erogata (50 % rispetto il valore iniziale) è osservato a 0,5C, suggerendo che la cella è interessata da fenomeni diffusivi all'interno dell'elettrolita. A regimi di corrente pari a 1C, le celle contenenti 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI sono ancora in grado di erogare circa un terzo (50 mA h g⁻¹) della capacità specifica iniziale. Questi valori sono comparabili con quelli riportati in letteratura per soluzioni organiche convenzionali [10,18,25,27,28]. I dati relativi alle celle contenenti l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI sono riportati sino ad un regime di corrente pari a 0,2C, data la formazione di dendriti sull'elettrodo di sodio metallico (discussa per la Figura 17), evidenziata dal crescente incremento della capacità in carica (Figura 18A) con conseguente progressivo decremento dell'efficienza coulombica. Le celle con elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI esibiscono una ritenzione di capacità molto buona anche a elevati regimi di corrente (1C), confermando la reversibilità del processo di intercalazione degli ioni sodio all'interno degli elettrodi α -NaMnO₂. Test di carica-scarica, eseguiti a 0,2C dopo quelli condotti a regimi di corrente crescenti (sino a 1C), mostrano analoghi valori di capacità rispetto a quelli (> 110 mA h g⁻¹) esibiti nei cicli precedenti condotti allo stesso regime di corrente. Buona ritenzione di capacità è osservata anche dopo prolungati test galvanostatici: circa 95 mA h g⁻¹ sono erogati al 290° ciclo (0,2C), corrispondenti a una frazione di capacità superiore

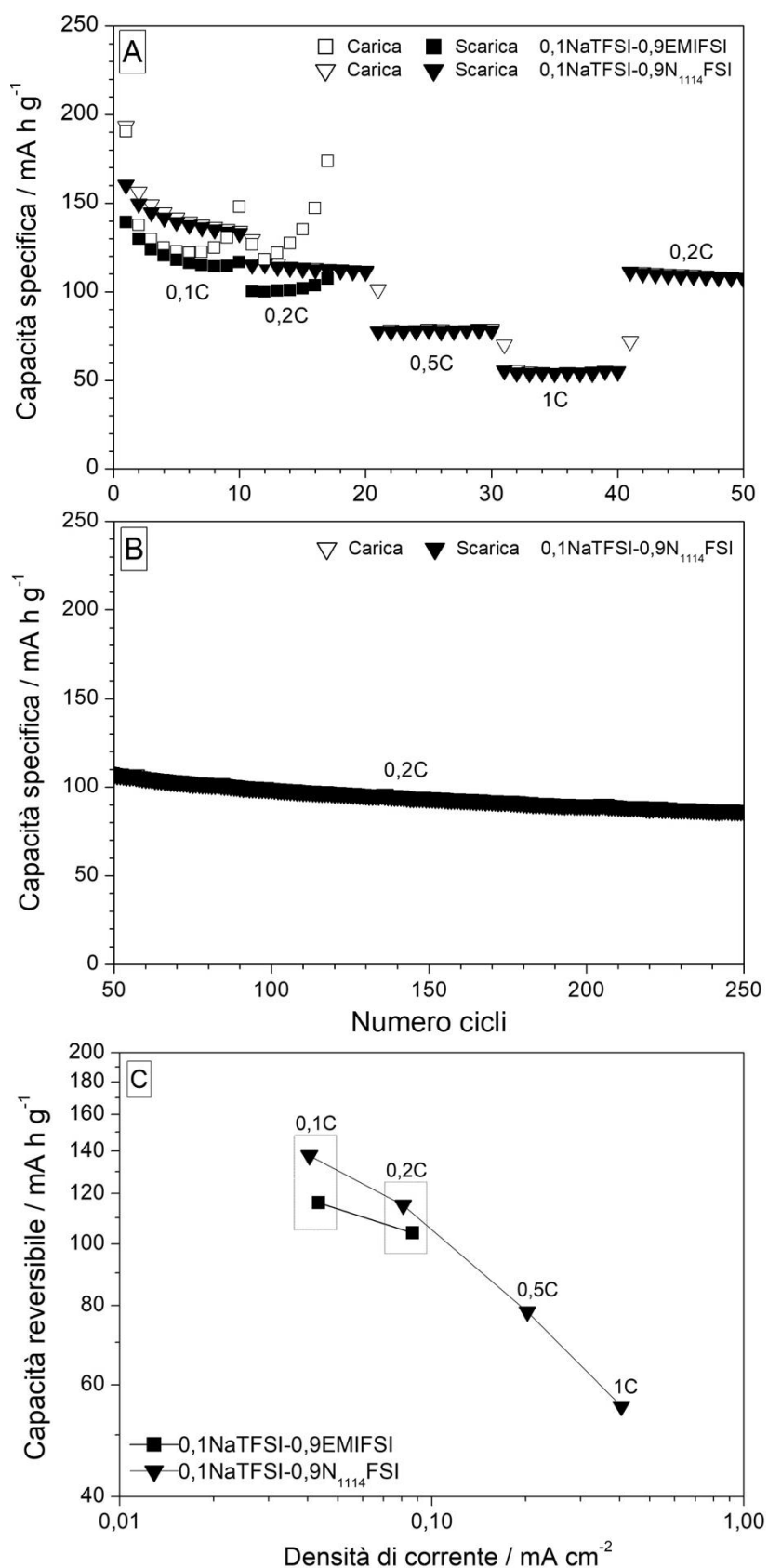


Figura 18. Evoluzione della capacità specifica in funzione del numero di cicli (pannello A) e della densità di corrente (pannello B) relativa a celle Na/α-NaMnO₂ utilizzando gli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI. Regimi di corrente: 0,1-1C (vedi legenda). Temperatura: 20 °C.

all'82 % rispetto quella inizialmente esibita (115 mA h g^{-1}) e una perdita inferiore a 0,06 % per ciclo. L'efficienza coulombica, dopo una decina di cicli di carica-scarica, si attesta a valori superiori al 99 % anche nel corso di prolungati test galvanostatici, in accordo con i dati riportati in letteratura per il materiale attivo $\alpha\text{-NaMnO}_2$ in elettroliti organici [[10](#),[18](#),[25](#),[27](#),[28](#)].

I valori di capacità reversibile, riportati in funzione della densità di corrente (Figura 18C), presentano un decremento più marcato a regimi di corrente superiori a 0,2C, a motivo dei processi diffusivi instauratesi all'interno della cella elettrochimica. Una migliore ritenzione di capacità è osservata per l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI, a motivo delle superiori proprietà di trasporto ionico del liquido ionico EMIFSI rispetto N₁₁₁₄FSI.

In conclusione, l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI esibisce migliori prestazioni, soprattutto in termini di capacità ed efficienza coulombica, rispetto 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI anche in elettrodi $\alpha\text{-NaMnO}_2$. Inoltre, si evidenzia minore formazione di dendriti di sodio nella suddetta formulazione elettrolitica. Pertanto, le formulazioni elettrolitiche costituite dai liquidi ionici sviluppati nel corso del presente Progetto sono di potenziale interesse per applicazioni in batterie sodio-ione ad elevato livello di sicurezza e affidabilità.

4 Conclusioni

Le attività relative ai sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 MISE-ENEA della Ricerca di Sistema Elettrico, hanno previsto lo sviluppo di elettroliti per batterie sodio-ione (WP1 – LA7) costituiti da componenti innovativi, denominati "liquidi ionici" (sali fusi alla temperatura ambiente), che posseggono un livello di sicurezza e affidabilità superiori rispetto alle soluzioni commerciali standard. Nel corso della 3^a annualità (1° gennaio – 31 dicembre 2021) è stata studiata la compatibilità, mediante voltammetria, impedenza e cicli di carica/scarica, degli elettroliti (sviluppati durante le due precedenti annualità) con elettrodi (anodi e catodi) ad intercalazione per ioni sodio.

Le formulazioni elettrolitiche investigate hanno esibito stabilità anodica sino a 4,5 V e catodica sino a circa 0 V (anche su elettrodi di carbone), soddisfacendo pienamente i requisiti del progetto. La presenza di umidità, avente un ruolo catalitico nei processi di degradazione elettrochimica, deprime la stabilità anodica degli elettroliti.

Le formulazioni contenenti i liquidi ionici EMIFSI e N₁₁₁₄FSI consentono l'intercalazione reversibile di ioni sodio all'interno di elettrodi di carbone che, di converso, non si osserva in presenza degli altri elettroliti investigati. Pertanto, anche in base ai risultati ottenuti nel corso delle precedenti annualità, in termini di proprietà termiche e di trasporto ionico, i suddetti elettroliti sono stati selezionati per lo studio riguardo la compatibilità con anodi *hard-carbon* e catodi α -NaMnO₂ ad intercalazione per ioni sodio.

Test voltammetrici prolungati, eseguiti a differenti velocità di scansione, mostrano buona reversibilità e riproducibilità del processo di intercalazione degli ioni sodio sia in anodi *hard-carbon* che in catodi α -NaMnO₂ per entrambe le formulazioni elettrolitiche investigate (0,1NaTFSI-0,9EMIFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI), confermato anche da misure di impedenza complessa.

Prestazioni più elevate, in termini di capacità e efficienza coulombica iniziale sono state esibite sia da anodi *hard-carbon* che catodi α -NaMnO₂ nell'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI mentre una migliore ritenzione di capacità è esibita in

0,1NaTFSI-0,9EMIFSI. Questi risultati sono comparabili, se non superiori, a quelli ottenuti in soluzioni elettrolitiche organiche, confermando la buona compatibilità dei liquidi ionici investigati (EMIFSI e N₁₁₁₄FSI) con anodi carboniosi. Pertanto, le formulazioni elettrolitiche sviluppate risultano di potenziale interesse per applicazioni in celle elettrochimiche sodio-ione.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] J.R.D. Rogers, K.R. Seddon, "Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry (ACS Symposium Series 818), American Chemical Society, Washington, 2002. ISBN-13: 978-0841237896.
- [2] "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", H. Ohno ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. ISBN: 978-0-471-76252-2
- [3] J. Serra Moreno, G. Maresca, S. Panero, B. Scrosati, Sodium-conducting ionic liquid-based electrolytes. *Electrochem. Comm.* 43 (2014) 1-4.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.02.010>
- [4] N. Wongittharom, T.-C. Lee, C.-H. Wang, Y.-C. Wang, J.-K. Chang, Electrochemical performance of Na/NaFePO₄ sodium-ion batteries with ionic liquid electrolytes. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014), 5655–5661.
<https://doi.org/10.1039/C3TA15273A>
- [5] I. Hasa, S. Passerini, J. Hassoun, Characteristics of anionic liquid electrolyte for sodium-ion batteries. *J. Power Sources* 303 (2016) 203–207.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.100>
- [6] M. Forsyth, H. Yoon, F. Chen, H. Zhu, D.R. MacFarlane, M. Armand, P.C. Howlett, Novel Na⁺ ion diffusion mechanism in mixed organic-inorganic ionic liquid electrolyte leading to high Na⁺ transference number and stable, high rate electrochemical cycling of sodium cells. *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 4276–4286. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11746>
- [7] S. Brutti, M.A. Navarra, G. Maresca, S. Panero, J. Manzi, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, Ionic liquid electrolytes for room temperature sodium battery systems. *Electrochimica Acta* 306 (2019) 317-319.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.139>
- [8] E. Simonetti, M. De Francesco, M. Bellusci, G.B. Appetecchi, Sintesi, purificazione e caratterizzazione chimico-fisica di liquidi ionici per elettroliti a conduzione per ioni sodio. Report Ricerca di Sistema Elettrico/PAR 2019, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità.
<https://docplayer.it> > 219582336-Sintesi-purificazione-e...

- [9] E. Simonetti, M. De Francesco, M. Bellusci, G.B. Appetecchi, Sintesi, purificazione e caratterizzazione chimico-fisica di liquidi ionici per elettroliti a conduzione per ioni sodio. Report Ricerca di Sistema Elettrico/PAR 2020, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità.
- [10] M. Carboni, J. Manzi, A.R. Armstrong, J. Billaud, S. Brutti, R. Younesi, Analysis of the solid electrolyte interphase on hard carbon electrodes in sodium-ion batteries. *ChemElectroChem* 2019, 6, 1745–1753.
<https://doi.org/10.1002/celec.201801621>
- [11] J. Manzi, A. Paolone, O. Palumbo, D. Corona, A. Massaro, R. Cavaliere, A.B. Muñoz-García, F. Trequattrini, M. Pavone, S. Brutti, Monoclinic and orthorhombic NaMnO₂ for secondary batteries: a comparative study. *Energies* 2021, 14, 1230–1242. <https://doi.org/10.3390/en14051230>
- [12] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, Chemical–physical properties of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide-based ionic liquids. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1300–1307.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.023>
- [13] S. Brutti, E. Simonetti, M. De Francesco, A. Sarra, A. Paolone, O. Palumbo, S. Fantini, R. Lin, A. Falgayrat, H. Choi, M. Kuenzel, S. Passerini, G.B. Appetecchi, Ionic liquid electrolytes for high-voltage, lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 479 (2020), 228791 (1-11).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228791>
- [14] G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, “Ionic liquid-based electrolytes for high-energy lithium batteries, in *Ionic Liquids Science and Applications*, ACS Symposium Series 1117, A.E. Visser, N.J. Bridges and R.D. Rogers editors, Oxford University Press, Inc., American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2013. ISBN 978-0-8412-2763-7
<https://es.b-ok.com/book/2169092/01c2d4>
- [15] S. Randstrom, M. Montanino, G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6397–6401. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.058>

- [16] S. Alvin, H.S. Cahyadi, J. Hwang, W. Chang, S. K. Kwak, J. Kim, Revealing the intercalation mechanisms of lithium, sodium, and potassium in hard carbon. *Advanced Energy Materials* 10 (2020) 2000283. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000283>
- [17] F.A. Soto, P. Yan, M.H. Engelhard, A. Marzouk, C. Wang, G. Xu, Z. Chen, K. Amine, J. Liu, V.L. Sprenkle, Tuning the Solid Electrolyte Interphase for Selective Li- and Na-Ion Storage in Hard Carbon. *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606860. <https://doi.org/10.1002/adma.201606860>
- [18] R. Usiskin, Y. Lu, J. Popovic, M. Law, P. Balaya, Y.-S. Hu, J. Maier, Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nature Reviews Materials*, June 2021. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00324-w>
- [19] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. John Wiley & Son, Inc. 2001. ISBN 0-471-05542-5.
- [20] *Impedance spectroscopy – Theory, Experiment and Applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald eds., John Wiley & Son, Inc. 2005.c <https://doi.org/10.1002/0471716243>
- [21] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance spectroscopy*, John Wiley & Son, Inc. 2008. ISBN 978-0470041406.
- [22] P. Lu, C. Li, E.W. Schneider, S.J. Harris, Chemistry, impedance, and morphology evolution in solid electrolyte interphase films during formation in lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 896–903. <https://doi.org/10.1021/jp4111019>
- [23] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208. <https://doi.org/10.1149/1.1837858>
- [24] I. Hasa, S. Passerini, J. Hassoun, Toward high energy density cathode materials for sodium-ion batteries: investigating the beneficial effect of Aluminum doping on the P2-type structure. *J. Materials Chemistry A* 5 (2017) 4467-4477. <https://doi.org/10.1039/C6TA08667E>

- [25] E. Irisarri A. Ponrouch, M. R. Palacin, Review — Hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2476-A2482. <https://doi.org/10.1149/2.0091514jes>
- [26] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modelling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *NPJ Comp. Mater.* 15 (2018) 4. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>
- [27] S.J.R. Prabakar, J. Jeong, M. Pyo, Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries. *Electrochim. Acta* 161 (2015) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.086>
- [28] K. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z. Yi, W. Zhang, D. Wang, W. Yin, C. Wu, Q. Fan W. Zhang, Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 12733. <https://doi.org/10.1039/C4TA02068E>
- [29] J.-P.P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, P. Sur, Quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x < 1$). *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 1–11. <https://doi.org/10.3390/en14051230>
- [30] J. Billaud, R.J. Clément, A.R. Armstrong, J. Canales-Vázquez, P. Rozier, C.P. Grey, P.G. Bruce, β - NaMnO_2 : A high-performance cathode for sodium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 17243–17248. <https://doi.org/10.1021/ja509704t>
- [31] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, Electrochemical properties of monoclinic NaMnO_2 . *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1307. <https://doi.org/10.1149/2.035112jes>

6 Abbreviazioni e Acronimi

EMI (1-etil-3-metil-imidazolio)

FSI (bis(fluorosulfonil)immide)

IM₁₄ (nonafluorobutilsulfonil-trifluorometilsulfonil-immide)

N₁₁₁₄ (tri-metil-buttil-ammonio)

Na (sodio)

NaClO₄ (sodio perclorato)

NaMnO₂ (sodio manganese ossido)

NaTFSI (sodio bis(trifluorometilsulfonil)immide)

PIP_{1A} (*N*-alchil- *N*-metil-piperidinio)

PIP₁₃ (*N*-metil-*N*-propil-pirrolidinio)

PIP₁₄TFSI (*N*-buttil-*N*-metil-pirrolidinio)

ppm (parti per milione)

TFSI (bis(trifluorometilsulfonil)immide)