



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali di formula generale $\text{NaM}_1\text{M}_2(\text{XY})_n$ da utilizzarsi come catodi in batterie agli ioni sodio

P.P. Prosini, A. Aurora, M. Carewska, C. Cento, L. Della Seta

MATERIALI DI FORMULA GENERALE $\text{NaM}_1\text{M}_2(\text{XY})_n$ DA UTILIZZARSI COME CATODI IN BATTERIE AGLI IONI SODIO

P.P. Prosini, A. Aurora, M. Carewska, C. Cento, L. Della Seta (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 MATERIALI CATODICI PER BATTERIE AGLI IONI SODIO	7
2.1 CLASSIFICAZIONE DELLE STRUTTURE STRATIFICATE	7
2.2 IL NaFeO_2 DI TIPO O3	9
2.3 OSSIDI STRATIFICATI CON STRUTTURA O'3 QUALI IL NaMnO_2 E IL Na_xMnO_2	10
2.4 IL $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ DI TIPO O3 E IL $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ DI TIPO P2.....	12
2.5 ALTRI OSSIDI NON STRATIFICATI A BASE DI FERRO	13
2.6 OSSIDI A BASE DI MANGANESE	14
2.7 MATERIALI POLIANIONICI	15
2.8 ANALOGHI DEL BLU DI PRUSSIA	17
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	19
3.1 DESCRIZIONE DEI MATERIALI CATODICI SINTETIZZATI	19
3.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE C1: ESACIANOFERRATO DI MANGANESE E SODIO $\text{Na}_2[\text{Fe(II) Mn(II) (CN)}_6]$	20
3.3 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE C2: ESACIANOFERRATO DI FERRO E SODIO $\text{Na}_2\text{Fe(II)Fe(II)(CN)}_6]$	29
3.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE C3: $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$	37
3.5 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE C $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	43
3.6 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE C5: $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$	46
4 CONCLUSIONI	51
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	52

Sommario

Le batterie al litio rappresentano attualmente i dispositivi di accumulo elettrico più promettenti per efficienza di conversione, flessibilità ed alta densità di energia. Anche se le batterie agli ioni di litio posseggono numerosi vantaggi rispetto ad altri sistemi di accumulo, il prezzo del litio può in qualche modo ostacolarne una piena diffusione, specialmente in applicazioni di tipo stazionario. Recentemente, il prezzo di litio è stato in costante aumento a causa della distribuzione non uniforme delle riserve di litio globali, che si trovano spesso in zone remote o politicamente sensibili, e del grande consumo associato con il mercato dei veicoli elettrici. Pertanto è fondamentale effettuare ricerche su batterie secondarie più economiche rispetto al Li. Le batterie agli ioni di Na stanno attirando considerevoli e rinnovati interessi in quanto appaiono come candidati molto promettenti per la realizzazione di nuovi sistemi di batterie, in particolare per lo stoccaggio stazionario su larga scala. Questo è legato ai loro vantaggi in termini di costo e di abbondanza in quanto il sodio è il 6° elemento più abbondante sulla crosta terrestre. Le prime ricerche sulle batterie al sodio sono state frenate dal fatto che le celle al litio avevano teoricamente una maggiore densità di energia. Questo ha introdotto un notevole ritardo nello sviluppo di materiali elettrodici per batterie agli ioni di sodio. Con la crescente preoccupazione sulle questioni energetiche globali nel 21° secolo, l'interesse nella ricerca sui materiali ad intercalazione di ioni sodio è ora completamente rinnovato. Il numero delle pubblicazioni sulle batterie sodio-ione è aumentato drasticamente negli ultimi anni a partire dal 2010. Le batterie sodio-ione, al pari delle litio-ione, sono costituite da due elettrodi capaci di poter intercalare il sodio, l'uno ad un potenziale relativamente basso rispetto al sodio (anodo) e l'altro ad un potenziale relativamente alto (catodo). Gli elettrodi positivi e negativi sono ionicamente collegati tramite un elettrolita che è generalmente un sale di sodio disciolto in soluzione organica. Dato che il sodio è, tra i metalli alcalini, il secondo più leggero dopo il litio, il suo uso non dovrebbe abbassare eccessivamente la densità di energia dei dispositivi. Il sodio ha un più alto potenziale redox di -2,71 V contro elettrodo standard a idrogeno e minore capacità gravimetrica di 1165 mAh g⁻¹ rispetto al litio (potenziale redox di -3,01 V e capacità gravimetrica di 3829 mAh g⁻¹, rispettivamente). Questo rende la densità di energia delle batterie agli ioni di sodio inferiore a quella per le batterie agli ioni di litio. Uno dei problemi che si incontra con le batterie litio-ione è l'impossibilità di usare l'alluminio come collettore di corrente anodico, in quanto il litio forma delle leghe con l'alluminio ed è pertanto necessario ricorrere al rame che, rispetto all'alluminio, ha un peso ed un costo molto elevato. Al contrario il sodio non forma leghe con l'alluminio. Questo permetterebbe di utilizzare l'alluminio come collettore di corrente anodico abbassando ulteriormente il peso dell'elettrodo negativo. La produzione su larga scala di batterie ad alta densità di energia con materiali elettrodici realizzati con elementi abbondanti sulla crosta terrestre risulta pertanto un passo necessario per svincolarci dall'uso dei combustibili fossili. Sulla base dell'abbondanza relativa dei materiali, gli elettrodi positivi ideali per la produzione di batterie ricaricabili su vasta scala sono quelli che utilizzano sodio, ferro o manganese. I composti di ferro e manganese con gli ioni di sodio danno luogo a numerosi composti con un'elevata flessibilità strutturale. Due polimorfi stratificati, con strutture dette O3 (Ottaedrica) e P2 (Prismatica), mostrano, quando utilizzati in celle elettrochimiche al sodio, prestazioni differenti correlate ai diversi processi di transizione di fase e di migrazione degli ioni relative al processo di estrazione/inserzione del sodio. Analogamente agli ossidi stratificati, i fosfati di ferro/manganese e i pirofosfati forniscono anche loro diverse strutture, che possono essere utilizzate come materiali ospitanti per l'inserimento di ioni sodio. Infine un'altra possibilità è rappresentata dai cianuri di ferro e/o manganese che danno luogo a differenti strutture capaci di intercalare reversibilmente ioni sodio. In questo rapporto, dopo aver preso in rassegna i materiali principalmente utilizzati come catodi per batterie al sodio cioè, ossidi, polianioni e cianuri sono stati sintetizzati cinque materiali a base di ferro-sodio e manganese, caratterizzati dalla seguente formula di struttura $\text{NaM}^1\text{M}^2(\text{XY})_n$ dove $\text{M}^1 = \text{Fe}$, $\text{M}^2 = \text{Fe/Mn}$, $\text{X} = \text{S/C}$, $\text{Y} = \text{O/N}$. I materiali sono stati caratterizzati strutturalmente mediante diffrazione ai raggi X. Lo stato di idratazione e la stabilità termica sono state valutate mediante termogravimetria. La morfologia dei materiali è stata indagata mediante microscopia a scansione elettronica mentre la composizione è stata valutata tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia. Infine i materiali sono stati trasformati in elettrodi e le loro proprietà elettrochimiche valutate in celle al sodio metallico. Da un punto di vista prestazionale, entrambi i

ferrocianuri hanno mostrato una elevata resistenza elettrica, dannosa per il corretto funzionamento della batteria. Al contrario il manganito di sodio ha mostrato un valore di resistenza elettrica estremamente basso. Tra tutti i materiali studiati senza dubbio il manganito di sodio drogato con nichel e litio è risultato quello più promettente per essere usato come catodo in batterie sodio ione. Occorre comunque sottolineare che durante il secondo ciclo di scarica la capacità del manganito si è ridotta in maniera significativa passando da 140 a 100 mAh g⁻¹ e questo aspetto richiede di essere adeguatamente studiato onde evitare perdite rapide di prestazione con la ciclazione. Da un punto di vista operativo occorre inoltre notare che tutti i materiali, in maniera più o meno sensibile, hanno mostrato un'azione catalitica nei confronti dell'ossidazione dell'elettrolita.

1 Introduzione

La domanda di tecnologia avanzata per lo stoccaggio elettrochimico dell'energia (Electrochemical Energy Storage, EES) è in rapida crescita in tutto il mondo. Sistemi di immagazzinamento dell'energia di grandi dimensioni sono necessari per un efficace utilizzo della rete elettrica e per la gestione dei picchi di corrente [1]. Tali dispositivi di stoccaggio di energia possono anche essere utilizzati per accumulare l'energia elettrica prodotta da celle solari e turbine eoliche migliorando così l'utilizzo delle fonti rinnovabili di energia. Negli ultimi due secoli sono stati commercializzati diversi dispositivi di stoccaggio energetico basati su reazioni elettrochimiche come forza motrice. Tra questi, la batteria al piombo è la più antica (inventata nel 1860 [2]), ma è ancora ampiamente utilizzata nella nostra vita quotidiana, specialmente per l'avviamento dei motori a combustione interna delle nostre autovetture. Le batterie al litio ricaricabili (spesso chiamate batterie litio ione o BLI) sono diventate in breve tempo i dispositivi più utilizzati di immagazzinamento energetico. Le BLI, a partire dalla loro commercializzazione avvenuta nel 1991, sono state originariamente sviluppate come batterie ad elevata densità di energia per dispositivi elettronici portatili. Come catodo utilizzavano materiali stratificati a base di cobalto/nichel e come anodo la grafite. Attualmente BLI con elevata capacità di stoccaggio stanno trovando impiego anche per alimentare veicoli dotati di motore elettrico in sostituzione dei tradizionali motori a combustione e in impianti di accumulo stazionari per stoccare energia fornita da fonti rinnovabili. Per questo tipo di applicazione il materiale catodico più utilizzato è lo spinello di manganese LiMn_2O_4 [3-5]. Anche se la densità di energia è più bassa rispetto a quella dei materiali stratificati a base di cobalto/nichel usati per le batterie di piccole dimensioni, lo spinello di manganese è utilizzato in virtù del suo minor costo, imputabile alla maggior diffusione nella crosta terrestre del manganese rispetto al cobalto o al nichel. Maggiormente preferibile sarebbe l'uso di materiali a base di ferro, a causa della superiore abbondanza di questo elemento anche rispetto al Mn (Tabella 1).

Tabella 1. Abbondanza relativa di ferro, sodio, manganese, nichel, cobalto e litio sulla crosta terrestre espressa in parti per milione (ppm) [6].

Elemento	Ferro	Sodio	Manganese	Nichel	Cobalto	Litio
ppm	56.000	24.000	950	75	25	20
Ranking	2°	4°	6°	15°	16°	18°

Sebbene le batterie al litio con materiali a base di manganese/ferro potenzialmente forniscano una possibile soluzione alla difficile sfida di raggiungere uno sviluppo sostenibile dell'energia, dobbiamo riconsiderare la fattibilità del litio [7], che, tra tutti quelli esaminati, è l'elemento più scarso presente sulla crosta terrestre. La relativa abbondanza di litio nella crosta terrestre è solo 20 ppm [8]. Il suo costo aumenta in maniera proporzionale alla commercializzazione delle batterie al litio [9]. Inoltre, le risorse del litio sono distribuite in modo non uniforme (soprattutto in Sud America), e quindi, la produzione di BLI è condizionata dall'importazione di litio dal Sud America. Al contrario, le risorse di sodio sono illimitate, in quanto il sodio è un elemento ubiquitario, rappresenta uno degli elementi più abbondanti della crosta terrestre ed ha un costo molto basso (Tabella 2).

Tabella 2. Caratteristiche a confronto del litio e del sodio.

Categoria	Unità	Litio	Sodio
Raggio catodico	Å	0.76	1.06
Peso atomico	U.M.A	6.9	23
Potenziale standard (vs. Li^+/Li)	V	0	0.3
Costo (riferito al carbonato)	Euro/ton	5000	150
Capacità	mAh g^{-1}	3829	1165

Il sodio è, dopo il litio, il metallo alcalino più leggero. Sulla base dell'abbondanza relativa del sodio e del suo potenziale elettrodico standard (di soli 300 mV più alto del litio), le batterie ricaricabili al sodio (ossia le

batterie sodio ione o BSI) sono l'alternativa ideale alle BLI [9-11]. A differenza delle batterie al sodio ad alta temperatura, ad esempio Na/S [12] e Na/NiCl₂ [13] le BSI possono funzionare a temperatura ambiente senza utilizzare sodio metallico. Le batterie al sodio ad alta temperatura utilizzano un elettrolita solido ceramico a base di allumina e richiedono temperature di funzionamento elevate (~300 °C) necessarie per assicurare la conducibilità degli ioni di sodio all'interno dell'elettrolito solido. Poiché il sodio e lo zolfo vengono utilizzati come materiali attivi a temperature elevate, le questioni di sicurezza che insorgono con l'uso di queste batterie non sono completamente risolte, soprattutto per quel che riguarda gli apparecchi di consumo. Al contrario, le BSI sono costituite da due diversi materiali ad intercalazione per ioni sodio, che sono utilizzati come elettrodi positivo e negativo e da un solvente aprotico come elettrolita in cui è sciolto un sale di sodio. Le BSI sono quindi prive di sodio metallico a meno che non si verifichino situazioni non favorevoli che portino alla deposizione di sodio metallico sull'anodo. Le strutture, i componenti, i sistemi e i meccanismi di funzionamento delle BSI sono essenzialmente gli stessi delle BLI, tranne che gli ioni di litio sono sostituiti da ioni di sodio [10]. Storicamente, i primi studi sull'uso di ioni sodio o litio come materiali attivi per l'immagazzinamento di energia elettrochimica a temperatura ambiente sono stati avviati prima del 1980. L'inserzione elettrochimica del litio in TiS₂ e la sua applicazione per la realizzazione di dispositivi per l'immagazzinamento energetico sono stati proposti per la prima volta negli anni '70 [14, 15]. Poco tempo dopo, nel 1980 [16], è stata dimostrata anche l'inserzione elettrochimica a temperatura ambiente di sodio in TiS₂. Le prestazioni di elettrodi a base di ossido di cobalto litiato, LiCoO₂, un ossido "layered" contenente litio ed ancora ampiamente utilizzato come materiale attivo in catodi per BLI, sono state riportate anch'esse per la prima volta nel 1980 [17]. Allo stesso modo, le proprietà elettrochimiche degli ossidi stratificati contenenti sodio, del tipo Na_xCoO₂, furono successivamente descritte in letteratura [18]. Purtroppo, al contrario di quello che è accaduto per i materiali capaci di intercalare litio che sono stati ampiamente studiati negli ultimi tre decenni, gli studi su materiali di inserzione per il sodio si sono fortemente ridotti. La storia dei materiali capaci di intercalare il sodio è stata riesaminata nel 1982 [19]. Negli ultimi anni, anche in considerazione dello sviluppo di sistemi di accumulo di grosse dimensioni, la ricerca sui materiali ad intercalazione per ioni sodio è ampiamente aumentata. Tra questi i composti contenenti sodio a base di ferro e di manganese capaci di poter estrarre il sodio e reversibilmente inserirlo dalla loro struttura forniscono un'elevata flessibilità strutturale. Inoltre, nelle sostanze contenenti ioni di ferro trivalente si riscontra una interessante proprietà chimica quando utilizzati come elettrodi in celle al sodio. Per esempio, il LiFeO₂ stratificato con una struttura di tipo O3 è elettrochimicamente inattivo nelle celle al litio, mentre NaFeO₂, che possiede la stessa struttura cristallina, è sorprendentemente attivo nelle celle al sodio, come riportato da Okada e colleghi [20, 21]. L'abbondanza di ferro è un fattore importante per i materiali elettrodici per BSI. Una combinazione di Na e Fe è attraente come sistema batteria, in particolare per lo stoccaggio elettrochimico dell'energia, e potrebbe diventare competitivo con il sistema LiCoO₂/grafite, che rappresenta il sistema più utilizzato in BLI ad alta densità energetica.

2 Materiali catodici per batterie agli ioni sodio

2.1 Classificazione delle strutture stratificate

Gli ossidi con struttura stratificata contenenti sodio ed un metallo di transizione appartenente alla linea 3d, sono ampiamente studiati come materiali elettrodici positivi per la realizzazione di BSI. Le strutture stratificate più comuni sono costruite da un foglio di ottaedri di MeO₆ (Me = metallo di transizione) che condividono tra loro un bordo. Polimorfismi appaiono quando questi fogli sono impilati in modi diversi lungo uno degli assi (l'asse c). I materiali stratificati a base di sodio possono essere classificati in due gruppi principali utilizzando la classificazione proposta da Delmas et al [22]: tipo O3 o tipo P2, in cui gli ioni di sodio sono alloggiati rispettivamente in siti ottaedrici o prismatici, come mostrato nella figura 1 [23].

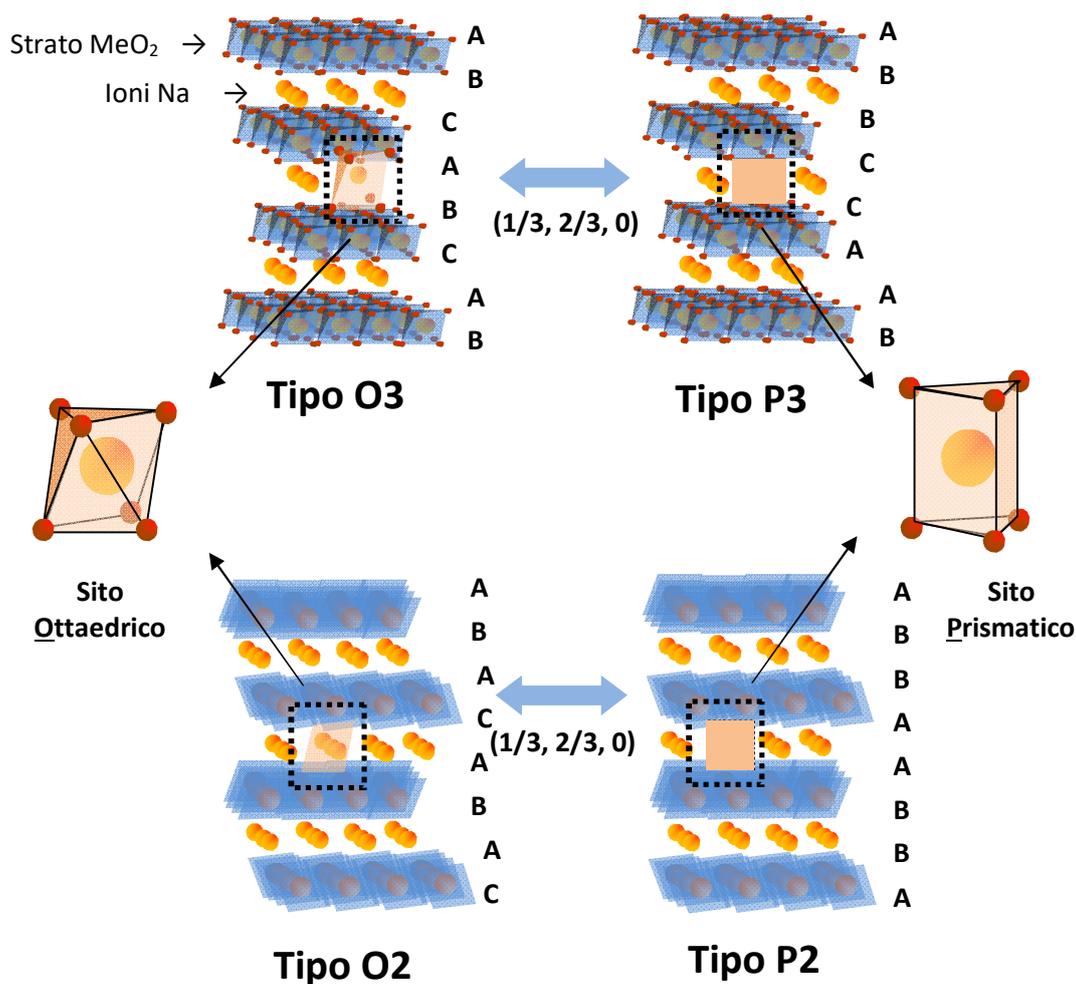


Figura 1. Classificazione dei materiali stratificati di formula Na-Me-O formati da strati di ossido di metallo MeO_6 . Le frecce indicano i processi di transizione di fase indotti dall'estrazione degli ioni sodio. La figura è stata rielaborata partendo da una analoga figura presente nel lavoro [23].

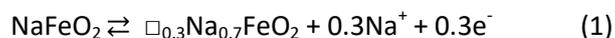
La struttura degli ossidi di un metallo di transizione con formula $NaMeO_2$ di tipo O3 (figura in alto a sinistra) è costituita da una matrice di ossigeno impacchettato in cubi (ccp), in cui gli ioni di metallo di transizione e di sodio vengono convogliati in siti ottaedrici distinti in quanto il raggio ionico degli ioni di sodio (1.02\AA) è molto più grande di quelli degli ioni metallici di transizione (della linea 3d della tavola periodica) nello stato trivalente ($<0.7\text{\AA}$) [24]. Le fasi stratificate di tipo O3 sono classificate come ossidi con struttura roccia-salina (rocksalt) ordinati da cationi [25]. La sezione condivisa NaO_6 e MeO_6 è ordinata in strati alternati perpendicolari al piano [111] per il reticolo di roccia-salina (corrisponde a [001] per i reticoli cristallini che utilizzano strutture a strati), formando rispettivamente gli strati NaO_2 e MeO_2 . Essendo una struttura stratificata, il $NaMeO_2$ è composto cristallograficamente da tre livelli MeO_2 (AB, CA e BC, e l'impilamento a strati di MeO_2 è isostrutturale con quello del $CdCl_2$) usati per descrivere la cella unitaria; gli ioni di sodio sono alloggiati nei siti ottaedrici (O) tra strati MeO_2 . La struttura è quindi classificata come una struttura stratificata di tipo O3. La struttura è anche classificata come fase 3R con un gruppo spaziale (SG) di $R3m$. Anche il Na_xMeO_2 di tipo P2 (in basso a destra) è costituito da due strati di MeO_2 (strati AB e BA). Tuttavia, l'ambiente in cui si trova di sodio è diverso da quello del tipo O3. Poiché gli ioni sodio sono molto più grandi degli ioni di litio, gli ioni di sodio possono anche essere localizzati in siti prismatici (P) trigonali. Quando si verifica una condizione fuori stechiometria del sodio (tipicamente $0.6 < x < 0.7$ in Na_xMeO_2) la fase di tipo P2 è empiricamente nota per essere strutturalmente stabile. La struttura a strato P2 è anche classificata come fase 2H con SG di $P63/mmc$. Inoltre, all'abbreviazione viene aggiunto un simbolo primario (') quando il

reticolo cristallino contiene delle distorsioni, come la NaMnO_2 di tipo O'3 con un reticolo monoclinico (SG $C2/m$) [26] e il tipo P'2 Na_xMnO_2 con un reticolo ortorombico (SG $Cmcm$) [27]. Questi ossidi stratificati possono essere facilmente preparati mediante reazioni convenzionali allo stato solido da una miscela di una quantità stechiometrica di un sale sodico (carbonato di sodio, perossido di sodio, ecc.) Con ossidi di metallo di transizione 3d (oppure idrossidi, carbonati ecc.). L'estrazione di sodio dalle fasi di tipo O3 e P2 generalmente induce transizioni di fase. Gli ioni di sodio nella fase di tipo O3 sono originariamente stabilizzati in siti ottaedrici condivisi in bordo con gli ottaedri di MeO_6 . I siti prismatici per gli ioni Na diventano spesso energeticamente stabili quando gli ioni di sodio sono parzialmente estratti dalla fase O3 associata alla formazione di posti vacanti, simile alla fase P2. La formazione di siti prismatici si ottiene con lo scorrimento delle lastre MeO_2 senza rompere lo strato Me-O [18, 22]. Di conseguenza, l'impacchettamento dell'ossigeno cambia da "AB CA BC" a "AB BC CA" e questa fase viene classificata come tipo P3, come mostrato nella figura 1 in alto a destra. È anche possibile cristallizzare direttamente questa fase di tipo P3 da solido. Ad esempio, composti con formula di struttura $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ di tipo P3 e P2 sono noti come fasi stabili a bassa e ad alta temperatura, rispettivamente [28]. La transizione di fase dalla fase P3/O3 alla P2 è tuttavia impossibile nelle celle al sodio perché questa transizione di fase è ottenuta solo mediante la rottura/riformazione delle bande Me-O e pertanto è necessario un ambiente ad elevata energia (alta temperatura). Invece, è possibile trasformare la fase P2 in una fase di tipo O2 in celle elettrochimiche al sodio (figura 3) in quanto questa trasformazione comporta solo un riassetto della struttura. Poiché i grandi siti prismatici nella fase P2 sono stabilizzati dalla presenza degli ioni di sodio che rispetto al metallo di transizione sono molto più grandi, gli strati MeO_2 si muovono per formare siti ottaedrici dopo che è avvenuta l'estrazione degli ioni di sodio [29, 30] (assistita anche da uno scambio ionico Na^+/Li^+ [31]). Tale scivolamento degli strati MeO_2 porta alla formazione di una nuova fase con un impacchettamento unico di ossigeno, "AB AC AB" (figura 1, in basso a sinistra). Questa fase contiene cristallograficamente due diversi strati MeO_2 di tipo AB e AC. I posti vacanti lasciati dagli strati AB e AC sono siti ottaedrici, ossia siti appartenenti alla fase O2. Entrambe le fasi di O3 e O2 sono dotate di strati di ossigeno impaccati. Nella fase O3 con la disposizione ccp, i livelli NaO_2 condividono solo i bordi con i livelli MeO_2 su entrambi i lati. Al contrario, la fase di tipo O2 è localmente composta da un tipo di ABA e di tipo ACA (figura 1 in basso a sinistra); pertanto è possibile classificare queste strutture come una matrice di ossigeno impaccata esagonalmente (hcp). Sulla base dell'impacchettamento dell'ossigeno, la struttura del tipo O2 è classificata come una struttura intermedia tra gli ordinamenti ccp e hcp. Occorre inoltre notare che esistono due vettori di scorrimento per gli strati MeO_2 ($1/3, 2/3, z$) e ($2/3, 1/3, z$) per formare la fase O2. Ciò induce spesso la formazione di errori nella formazione degli stack dopo l'estrazione di sodio dalla fase P2 [29]. Anche se solo alcuni studi sulla transizione di fase P2-O2 nelle celle al sodio sono stati riportati finora [29, 30], un certo numero di rapporti sulle transizioni di fase P2-O2 tramite lo scambio di ioni di Na^+/Li^+ , compresa la formazione di una varietà di errori di stacking, sono disponibili in letteratura [28, 31-36]

2.2 Il NaFeO_2 di tipo O3

L' α - NaFeO_2 è conosciuto come un tipico esempio di struttura stratificata di tipo O3 ed è facilmente preparato con una tradizionale reazione allo stato solido [37]. Al contrario, non ci sono rapporti che evidenzino la sintesi diretta di LiFeO_2 con strutture stratificate di tipo O3 per reazione allo stato solido. Poiché i raggi ionici di Li^+ e Fe^{3+} sono simili (0.76 Å per il Li^+ e 0.645 Å per il Fe^{3+}), la fase disordinata rocksalt è facilmente ottenuta mediante reazione allo stato solido a temperature elevate. Tuttavia, la singola fase di LiFeO_2 è stata ottenuta con successo dal trattamento idrotermico a 230 °C con una soluzione acquosa concentrata di KOH; tale fase è elettrochimicamente inattiva nelle celle al Li [38]. Invece, LiFePO_4 di tipo trifilite è stata studiata in modo estensivo allo scopo di sviluppare materiali per elettrodi positivi a base di ferro per batterie litio ione [39]. L'estrazione elettrochimica di Na da NaFeO_2 usando una cella ibrida di Li/NaFeO_2 è stata dimostrata da Takeda e collaboratori [40]. I processi di carica e scarica reversibili per una cella Na/NaFeO_2 sono stati investigati da Okada e dai collaboratori [20, 21]. La reversibilità del processo di inserzione/estrazione del sodio è notevolmente influenzata dalla quantità di sodio estratta durante il

processo di carica. Eccellente reversibilità con un piccolo valore della tensione di polarizzazione è stata osservata con una tensione di fine carica di 3.4V. La capacità reversibile osservata raggiunge gli 80 mAh g⁻¹, indicando che circa 0,3 moli di Na possono essere reversibilmente estratte da NaFeO₂ e re-inserite nelle strutture ospite Na_{0,7}FeO₂. Sebbene la capacità di carica, corrispondente alla quantità di ioni di sodio estratti dal reticolo cristallino, aumenta in funzione della tensione di fine carica, la capacità reversibile diminuisce quando il materiale viene caricato oltre 3.5V. Tale deterioramento delle proprietà dell'elettrodo osservato quando caricato oltre 3.5V deriva da una transizione di fase irreversibile come suggerito dalla diffrazione ai raggi X ex situ (XRD) [41] e dalla spettroscopia XANES [42]. Il meccanismo di degradazione proposto prevede che quando gli ioni di sodio vengono estratti dal reticolo cristallino, i posti vacanti vengono creati in siti tetraedrici che sono condivisi tramite una faccia con gli ottaedri di FeO₆. Poiché gli ioni di ferro possono migrare facilmente nei siti lasciati liberi dal sodio, similmente a quanto avviene in LiCo_xFe_{1-x}O₂ [43] i siti tetraedrici che contenevano il ferro vengono a destabilizzarsi e questo porta alla degradazione delle proprietà dell'elettrodo. Di conseguenza, la gamma reversibile di Na_xFeO₂ è limitata a soli 0.3 ioni sodio. Questo processo reversibile nella cella Na può essere espresso come segue:



Dove il simbolo \square denota i siti vacanti creati nella struttura. La densità di energia disponibile è anche limitata (300 Whkg⁻¹ vs. Na). Sebbene l'intervallo reversibile sia stretto, la polarizzazione piuttosto piccola tra i processi di carica/scarica permette a tali celle di fornire più del 50% della capacità di scarica a velocità di 1C. Il tasso C è definito come la corrente che fornisce la capacità nominale in 1h. La capacità nominale è la massima capacità relativa all'estrazione di un intero equivalente di sodio ed è pari a 241 mAh g⁻¹. Cioè il materiale è capace di liberare circa 120 mAh g⁻¹ quando scaricato a correnti di 241 mA g⁻¹. Un altro inconveniente del NaFeO₂ come materiale elettrodo è lo scambio di ioni di Na⁺/H⁺ che avviene quando il NaFeO₂ entra in contatto con l'acqua [44]. NaFeO₂ si trasforma in FeOOH e NaOH (o Na₂CO₃ e/o NaHCO₃ se è possibile l'assorbimento di CO₂). Tale scambio di ioni di Na⁺/H⁺ è generalmente osservato in NaMeO₂ con struttura di tipo O3. Recentemente alcuni materiali stratificati a base di ferro hanno mostrato una capacità reversibile più ampia. In questi materiali gli ioni Fe sono parzialmente sostituiti con ioni Ni, Mn e Co [45, 47]. La sostituzione metallica diminuisce efficacemente il comportamento che porta alla transizione di fase osservata per il NaFeO₂. Per il sistema contenente ferro puro, la struttura cristallina di formula Na_{0,5}FeO₂ è stata riportata come una fase di tipo O'3 con distorsione del reticolo monoclinico [48]. La transizione di fase O3-P3 non è evidenziata per il Na_xFeO₂ e pertanto, la migrazione di ferro nei siti tetraedrici adiacenti che condividono una faccia può essere evitata. La transizione di fase O3-P3 nelle celle al Na, tuttavia, si verifica per i campioni NaFe_{1-x}Me_xO₂ in cui il ferro è parzialmente sostituito da altri metalli. Dal momento che la migrazione del ferro nei grandi siti prismatici è improbabile, la formazione della fase P3 può estendere efficacemente l'intervallo di reversibilità per i materiali quando utilizzati come elettrodo nelle celle al Na. La stabilizzazione della fase P3 è stata teoricamente prevista per Na_{0,5}MeO₂ (Me = Ni, Mn e Co) [49]. Tra i materiali stratificati con ioni di metallo di transizione 3d, la fase di tipo P3 è stabilizzata per Na_xCoO₂ [49] e sono state riportate eccellenti prestazioni di elettrodi per composti di formula NaFe_{1/2}Co_{1/2}O₂ [46] e NaNi_{1/3}Co_{1/3}Fe_{1/3}O₂ [50]. Questi approcci sperimentali e teorici sono coerenti l'uno con l'altro e la sostituzione di ioni ferro con ioni metallici differenti è una strategia importante per migliorare ulteriormente la reversibilità dei materiali a strati di tipo O3 a base di ferro.

2.3 Ossidi stratificati con struttura O'3 quali il NaMnO₂ e il Na_xMnO₂

LiMnO₂ con struttura O'3 è noto essere una fase metastabile [51-53], così come il LiFeO₂ con struttura O3. La fase ortorombica (fase stratificata a zig-zag) cristallizza come una fase termodinamicamente stabile. Sebbene sia stata ottenuta una capacità reversibile relativamente alta utilizzando le fasi stratificate di tipo O3 e zig-zag, si nota che l'abbassamento della tensione di esercizio (e la variazione della tensione di cella) durante il ciclo elettrochimico continuo costituisce uno svantaggio per questi materiali elettrodici [54-57]. La tensione di lavoro assomiglia molto a quella del Li_xMn₂O₄ spinello ottenuta dopo ciclaggio

elettrochimico. Questi ossidi Li-Mn sono costituiti da un reticolo ossigeno di tipo ccp. Pertanto, i due polimorfi di LiMnO_2 si trasformano facilmente in spinello come fase energeticamente favorevole durante i cicli elettrochimici. NaMnO_2 di tipo O'3 con un reticolo monoclinico (SG $C2/m$) [26] e Na_2MnO_2 di tipo P'2 con un reticolo ortorombico (SG $Cmcm$) [27] vengono preparati come polimorfismi termodinamicamente stabili di ossidi Na-Mn stratificati. Anche l' Na_xMnO_2 con struttura P2 non distorta con un reticolo esagonale (SG $P63/mmc$) viene ottenuto controllando le condizioni di sintesi [27]. La reversibilità elettrochimica dell'estrazione/inserzione di Na da/verso il NaMnO_2 con struttura tipo O'3 è stata riportata già nel 1985 [26]. Tuttavia, in questa pubblicazione originale è stata riportata una fascia reversibile molto stretta ($x < 0,2$ in $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$). Le proprietà elettrochimiche di NaMnO_2 con struttura tipo O'3 sono state rivisitate nel 2011 [58] e si è scoperto che il $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$ con struttura tipo O'3 mostra un'ampia reversibilità con $x < 0,8$. Anche se questa reversibilità è molto più ampia di quella di $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$, la ciclabilità nella cella al Na è comunque insufficiente. L'elevata capacità reversibile osservata durante il primo ciclo diminuisce rapidamente nei successivi cicli elettrochimici. La cella Na/NaMnO_2 fornisce 120-130 mAh g^{-1} di capacità reversibile (circa 50% di Na ioni vengono estratti/inseriti) con piccola polarizzazione. La tensione di funzionamento di $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$ è inferiore a quella di $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$. Le prestazioni dell'elettrodo basato sul Na_xMnO_2 con struttura P2 sono state esaminate in alcuni studi iniziali [26, 59]. La sua gamma di composizione reversibile per l'estrazione/inserimento di Na è più ampia di quella di O'3 $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$. Più di 150 mAh g^{-1} di capacità reversibile nella cella al Na sono stati riportati nello studio iniziale [59]. Il limite reversibile è notevolmente aumentato ($x \approx 0,8$ in $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$) quando si usa una soluzione di elettrolita per batteria ad alta purezza (con $< 20\text{ppm}$ d'acqua) [60]. In questo caso sono stati ottenuti circa 190 mAh g^{-1} di capacità reversibile con buona ritenzione di capacità. La prestazione dell'elettrodo di $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$ è migliore di quella di O'3- $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$. Anche se la conduzione lineare di elettroni/lacune negli strati di MnO_2 deve essere sostanzialmente la stessa per entrambi i polimorfi, la differenza in capacità dovrebbe derivare dal modo di conduzione in - piano di ioni Na tra i livelli di MnO_2 . Per il sistema a strati O3, poiché il salto diretto da un sito ottaedrico ad un altro sito ottaedrico ad esso adiacente richiede un'elevata energia di attivazione, gli ioni di sodio migrano attraverso i siti tetraedrici interstiziali in maniera simile a quanto avviene per la struttura di tipo O3 del Li_xCoO_2 [61], che sono siti che condividono una faccia con gli ottaedri di MeO_6 nello strato MeO_2 . Secondo i risultati dei calcoli dei primi principi (first principles calculations), la barriera di diffusione degli ioni di sodio (posti vacanti) nella struttura a strati stratificata di tipo O3 è relativamente piccola (180 meV per la struttura di tipo O3- Na_xCoO_2) [62]. La barriera di diffusione degli ioni di sodio dovrebbe essere leggermente più piccola di quella del Li in Li_xCoO_2 di tipo O3 (205 meV) [62]. A differenza del sistema a strati O3, poiché la struttura P2 ha un percorso aperto per gli ioni Na, si prevede una barriera di diffusione inferiore rispetto a quella della fase O3. Gli ioni sodio migrano da un sito prismatico ai siti adiacenti attraverso fessure rettangolari aperte circondate da quattro ioni ossidi (e quindi è prevista una più piccola interazione repulsiva dagli ioni di ossido [63]) a causa di siti tetraedrici interstiziali non dissimili alla struttura O3. Infatti, una maggiore conducibilità ionica dei materiali stratificati di tipo P2 piuttosto che per materiali stratificati di tipo O3 è osservata per i campioni contenenti simili composizioni chimiche per quanto riguarda il rapporto sodio/siti vacanti [63]. Occorre inoltre notare che la transizione di fase O3-P3 e P2-O2 può alterare il meccanismo di diffusione in piano per gli ioni sodio. Per esempio, secondo i risultati dai calcoli dei primi principi, l'energia di attivazione della diffusione degli ioni Na in $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ($2/3 > x > 1/3$) con struttura di tipo P2 aumenta notevolmente (> 100 meV) in $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ($1/3 > x > 0$) con struttura O2 [64] anche se nelle celle al Na la transizione di fase P2-O2 è inevitabile per $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. D'altra parte, il $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ di tipo O2 mostra una eccellente velocità di scarica in celle Na, capacità che possono derivare dalla conduzione di ioni veloci per la fase P3 formata dalla transizione di fase O3-P3 nel processo di estrazione degli ioni sodio [46]. Si noti che l'ambiente locale cui sono inseriti gli ioni Na nei siti prismatici e il percorso di diffusione nelle fasi P2 e P3 sono diversi tra loro e questo determina una differente velocità di diffusione degli ioni. Anche se uno studio NMR su P2 e P3 Na_xCoO_2 ha suggerito che la mobilità degli ioni Na in entrambe le fasi si differenzia in modo chiaro sulla scala temporale NMR [65], la differenza di mobilità degli ioni Na negli elettrodi non è ancora nota. Ulteriori studi sistematici del processo di diffusione degli ioni Na in queste diverse fasi sono necessari per delucidare la presenza di eventuali differenze nella velocità di diffusione.

2.4 Il $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ di tipo O3 e il $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ di tipo P2

Come mostrato nella sezione precedente, le prestazioni dell'elettrodo di tipo $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$ sono molto promettenti sulla base della capacità reversibile. La tensione di esercizio media basata sulla coppia redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ è tuttavia limitata a meno di 3V rispetto al Na metallico. La tensione media di funzionamento di NaFeO_2 di tipo O3 con la coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ è più elevata (3,2-3,3V) rispetto a quella di Na_xMnO_2 di tipo P2, anche se la gamma di composizione chimica reversibile è più stretta. Da queste evidenze sperimentali, $\text{P2-Na}_x\text{FeO}_2$ è considerato un possibile candidato per materiale ad alta capacità e ad alta energia. Gli studi, tuttavia, non sono riusciti a produrre questo materiale perché il Fe^{4+} non è stabile nell'ambiente ossido-ionico in condizioni ambientali [66]. Pertanto, gli ioni di manganese sono stati utilizzati per sostituire parzialmente gli ioni ferro al fine di stabilizzare la fase di tipo P2 riuscendo così nella sintesi di $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ di tipo P2 [67]. $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ può essere facilmente preparato mediante reazione allo stato solido di Na_2O_2 (o Na_2CO_3), Fe_2O_2 e Mn_2O_2 a 900 °C per 12h [67]. $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ fornisce capacità reversibili elevate, simili a quelle esibite da $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$, quando utilizzato come catodo in celle al Na. La capacità reversibile di $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ è molto più elevata di quella di O3-NaFeO_2 . La velocità di scarica è anche migliore di quella di O3-NaFeO_2 . Inoltre, anche la tensione di funzionamento è più alta rispetto a $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$. $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ con struttura di tipo O3 può essere preparato cambiando il rapporto di sodio/(ferro e manganese) [67]. La prestazione dell'elettrodo a base di $\text{O3-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ in cella al Na ha mostrato la presenza di una elevata polarizzazione (> 1V) tra i processi di ossidazione (carica) e riduzione (scarica) quando la cella al Na era ciclata nell'intervallo di tensione compreso tra 1.5 e 4.2V. Rispetto alla fase O3, la fase P2 mostra una maggiore capacità reversibile. Poiché le fasi P2 e O3 avevano particelle con morfologia simile, tale limitazione cinetica non può essere imputata alla lunghezza di diffusione. Altre composizioni sono state oggetto di studio nel sistema Na-Fe-Mn: ad esempio sono state indagate le prestazioni dell'elettrodo di tipo P2 e di tipo O3 con composizione $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$ [68-70]. I meccanismi di compensazione della carica nel processo di estrazione del sodio sono stati ulteriormente analizzati tramite tecniche spettroscopiche. Spettri XANES di $\text{P2-Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ hanno mostrato che quando questo materiale viene ossidato da 3.8V a 4.2V, si osservano modificazioni nelle strutture locali quali, ad esempio, l'estrazione di sodio condotta dai siti del ferro che condividono una faccia con quelli del sodio e possibili transizioni di fase [67]. Spettri EXAFS ottenuti durante l'estrazione del sodio hanno mostrato che la distribuzione radiale intorno al ferro non è influenzata dall'ossidazione a 3.8V e la distanza interatomica di Fe-O rimane invariata (2.00Å per il materiale appena preparato e 1.99Å per quello caricato a 3.8V). Al contrario l'ambiente locale Fe-O risulta notevolmente cambiato dopo l'ossidazione a 4.2V con distorsioni intorno agli atomi di Fe. Questa distorsione influenza anche la struttura locale degli ioni di manganese ad esso vicini [67]. La distanza interatomica di Fe-O è chiaramente abbreviata dopo l'ossidazione a 4.2V. La spettroscopia Mössbauer supporta ulteriormente l'ipotesi di ossidazione del Fe^{3+} a Fe^{4+} [20, 21]. I risultati indicano che il Fe^{3+} in $\text{P2-Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ è elettrochimicamente attivo nel sistema al sodio basato sulla coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Si noti che O3-LiFeO_2 non è mai attivo elettrochimicamente sulla base della coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ [38] o meglio sembra che la reazione sia dominata dal processo di rimozione dell'ossigeno nell'interfaccia solida/elettrolitica. Infatti, LiFeO_2 di tipo O3 nanometrico è elettrochimicamente attivo in relazione alla coppia redox di $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [71]. Poiché l'orbitale $\text{Fe}^{3+} 3d$ è fortemente ibridato con l'orbitale 2p dell'ossigeno nel sistema LiFeO_2 , la rimozione dell'ossigeno è favorita anziché l'ossidazione a Fe^{4+} , in maniera simile a quanto accade nel sistema Li_2MnO_3 . In generale, il sistema $\text{P2-Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ presenta un potenziale redox inferiore rispetto a quello del sistema litio. Gli ioni di sodio sono fortemente ionizzati rispetto agli ioni di litio, con conseguente minore covalenza con l'ossigeno. Il ferro e l'ossigeno ottengono più elettroni (netti) rispetto al sistema litio. Di conseguenza, il potenziale elettrochimico della riduzione di $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ è relativamente basso, avvicinandosi a quello di Na/Na^+ . Pertanto, la coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ può essere utilizzata senza perdita di ossigeno e questo rende il $\text{P2-Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ utilizzabile come materiale elettrodo con tensione di esercizio relativamente alta. Come già detto il ferro tetravalente fornisce un forte carattere di ibridazione con l'orbitale 2p dell'ossigeno. Infatti, il trasferimento di carica da ossigeno a ferro è già stato proposto per il SrFeO_3 [72]. La possibilità di un tale processo di trasferimento di carica (ossia la formazione di una lacuna nell'orbitale 2p dell'ossigeno

anziché la formazione di Fe^{4+}) non può essere trascurabile per $P2-Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$. È necessario un ulteriore studio sistematico per comprendere meglio il processo di compensazione delle cariche. La capacità reversibile disponibile di $P2-Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ raggiunge 190 mAh g^{-1} con una tensione media di $2,75V$ rispetto al sodio metallico. La densità di energia è stimata a 520 Whkg^{-1} vs Na, che è paragonabile a quella di $LiFePO_4$ (circa 530 Whkg^{-1} vs Li) e leggermente superiore a quella di $LiMn_2O_4$ (circa 450 Whkg^{-1} vs Li). La densità di $P2-Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$, stimata dalla diffrazione a raggi X, è pari a 4.1 gcm^{-3} , superiore a quella di $LiFePO_4$ (3.6 gcm^{-3}) e le particelle primarie sub-micrometriche sono elettricamente attive senza necessità di un rivestimento di carbonio (come invece pare necessario per il $LiFePO_4$). Inoltre, non vengono osservati i molti plateau di tensione come invece rilevato per $P2/O'3-Na_xMnO_2$. L'esistenza dei plateau di tensione è strettamente correlata con l'ordine nel piano di posizioni occupate da ioni sodio o da posti vacanti (presumibilmente accoppiati con la presenza di un ordine delle cariche negli strati di MnO_2). La stabilizzazione dell'ordinamento nel piano di posizioni occupate da ioni sodio o da posti vacanti comporta anche reazioni bidirezionali (con la coesistenza di due fasi distinte da diversi livelli nella cella unitaria all'interno di una singola particella) nella regione dei plateau di tensione. La velocità di scarica, rapportata al peso del materiale elettrodico, dovrebbe essere limitata a causa del movimento delle linee di frontiera tra le due fasi [46]. La sostituzione parziale di atomi di Fe ad opera del Mn riduce la tendenza all'ordine in piano di atomi di sodio/posizioni vacanti. Questo si riflette in un vantaggio in termini prestazionali in quanto aumenta l'energia e la densità di potenza dei materiali quando utilizzati come elettrodi in batterie di sodio. Sebbene il sistema Na-Fe-Mn del tipo P2 sia un promettente candidato come materiale elettrodico positivo ad alta capacità per le batterie sodio ione, occorre evidenziare tre principali inconvenienti: (1) un cambiamento di volume elevato durante il processo elettrochimico di estrazione/inserzione (il restringimento del materiale dopo la carica a $4,2 \text{ V}$ è pari al $11,3\%$) (2) il carattere igroscopico del materiale, che limita la lavorabilità del campione in aria umida ($P2-Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ appena preparato risulta parzialmente ossidato dall'acqua, formando $P2-Na_{1/2}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ e NaOH) e (3) deficienza di sodio nel campione appena preparato. Nel primo processo di carica gli ioni sodio sono rimossi dal materiale. Nella successiva scarica, gli ioni sodio sono in parte inseriti oltre la composizione originale di partenza di $x = 2/3$ in $Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$. La quantità in eccesso di sodio è stimata pari a $0,2$ ($\sim 50 \text{ mAh g}^{-1}$), formando $P2-Na_{0.86}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$, nello stato completamente scaricato [67]. È difficile preparare direttamente questa fase ricca di sodio perché metastabile. Le fasi O3 e/o O'3 sono termodinamicamente stabili. Occorre pertanto compensare la mancanza di sodio al fine di progettare BSI funzionanti con alta efficienza in modo da utilizzare la piena capacità di $P2-Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$. Un'idea per compensare gli ioni di sodio è l'aggiunta di sali sacrificali. Per esempio, il NaN_3 si decompone elettrochimicamente in ioni di sodio e gas N_2 , e questa reazione è irreversibile. La miscelanza di $P2-Na_{0.86}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ con NaN_3 , quindi, aumenta la capacità di carica iniziale e compensa efficacemente la deficienza del sodio per la fase P2 nello stato iniziale [73]. È necessaria un'ulteriore ottimizzazione per ovviare a questi svantaggi in termini di materiali elettrodici e per stoccare in futuro energia elettrica in grande quantità e a basso costo.

2.5 Altri ossidi non stratificati a base di ferro

Gli ossidi di sodio a base di ferro ($NaFeO_2$) contenenti ioni di ferro trivalente cristallizzano in due diversi polimorfi. Una fase α (stratificata di tipo O3) facilmente preparata con una tradizionale reazione allo stato solido a temperature medio alte. La sintesi a temperature più elevate ($> 760 \text{ }^\circ\text{C}$) può facilmente determinare una transizione di fase che porta alla formazione della β - $NaFeO_2$. La struttura cristallina di β - $NaFeO_2$ è legata al minerale wurtzite. Gli ioni di ossido metallico sono impacchettati a formare una matrice esagonale strettamente impaccata, e sia gli ioni di sodio che quelli di ferro si trovano in siti tetraedrici [74]. Le prestazioni dell'elettrodo di β - $NaFeO_2$ sono state esaminate in celle al sodio. Il β - $NaFeO_2$ sembra essere elettrochimicamente inattivo come materiale elettrodico nell'intervallo di tensione $2.0-4.0V$ rispetto al sodio metallico. Da questi risultati si ipotizza che Fe^{3+} nei siti tetraedrici sia difficile da ossidare allo stato Fe^{4+} , che è energeticamente stabile solo nei siti ottaedrici. Sono stati anche esaminati come materiali ospitanti per l'inserimento del sodio Fe_3O_4 e Fe_2O_3 di tipo γ e Corindone (tipo α - Fe_2O_3). La riduzione della dimensione delle particelle a livello nanometrico spesso attiva la reversibilità degli elettrodi, ritenuti inattivi

nelle celle al Li [75, 76]. In maniera analoga a quanto avviene nelle celle al Li, Fe_3O_4 e Fe_2O_3 nanostrutturati sono risultati essere elettrochimicamente attivi nelle celle al Na [77, 78], anche se i Fe_3O_4 (e altri ossidi) con struttura micrometrica sono elettrochimicamente inattivi. La reversibilità è fortemente migliorata a causa della diminuzione della dimensione delle particelle. La capacità reversibile è inferiore a 10 mAh g^{-1} per Fe_3O_4 sub-micrometrico, mentre la capacità reversibile raggiunge 190 mAh g^{-1} , che corrisponde a 1,6 moli di Li per mole di Fe_3O_4 , quando le particelle di Fe_3O_4 erano di dimensioni nanometriche. Lo stesso accade quando ci si sposta sul sistema sodio: la polvere nanocristallina di Fe_3O_4 è attiva elettrochimicamente mentre il campione di dimensioni pari a 400 nm di Fe_3O_4 è elettricamente inattivo. Per la polvere nanocristallina di Fe_3O_4 , la capacità reversibile arriva a 170 mAh g^{-1} . Anche se la capacità reversibile del campione di dimensioni pari a 10 nm è leggermente inferiore rispetto al sistema litio, è stata osservata una buona ritenzione di capacità durante i primi 30 cicli. La reattività elettrochimica della polvere di Fe_3O_4 viene attivata controllando la dimensione delle particelle per i sistemi Li e Na. È stato dimostrato che un nanocomposito ottenuto utilizzando nanotubi di carbonio e ossidi di ferro nanometrici ha mostrato eccellenti prestazioni come materiale elettrodico in celle al Na metallico [79].

2.6 Ossidi a base di manganese

Gli studi di composti ternari Na-Mn-O come ospite per l'inserzione di sodio sono stati pubblicati negli anni Ottanta [26]. La chimica strutturale dei composti ternari Na-Mn-O è complessa in quanto al variare del rapporto atomico tra Na e Mn si ottengono molte fasi diverse, compresi i polimorfi [80]. Due diverse fasi stratificate Na-Mn, NaMnO_2 di tipo O'3 e Na_xMnO_2 ($x = \text{ca.}0.7$) di tipo P2, sono state descritte in precedenza. Sono noti due polimorfismi per NaMnO_2 : NaMnO_2 di tipo α (tipo O'3), la fase a bassa temperatura; e NaMnO_2 di tipo β , la fase ad alta temperatura [80]. Il $\beta\text{-NaMnO}_2$ viene preparato a temperatura $> 900 \text{ }^\circ\text{C}$, e la struttura cristallina è diversa dal $\beta\text{-NaFeO}_2$, in quanto correlata alla struttura della wurtzite. L'impaccamento dell'ossigeno per il $\beta\text{-NaMnO}_2$ è lo stesso che per l' $\alpha\text{-NaFeO}_2$, con il reticolo cristallino di tipo ccp, mentre la distribuzione di Na e Fe nei siti ottaedri nel reticolo ccp è diversa. La struttura cristallina di $\beta\text{-NaMnO}_2$ è ortorombica come quella del LiMnO_2 , che danno luogo alla cosiddetta fase stratificata a zig-zag. Le prestazioni dell'elettrodo a base di $\beta\text{-NaMnO}_2$ in una cella Na è stato riportato [26]. La differenza di potenziale tra i processi di carica/scarica in una cella al Na metallico (isteresi di tensione) è relativamente piccola, simile a quanto accade per l' $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ma le capacità in gioco sono altrettanto piccole. Quando la frazione di ioni di sodio e manganese viene ridotta, si ottengono due diverse fasi, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ e $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$. Le proprietà di inserimento Na di $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (o anche $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$) sono state esaminate negli anni '90. I test sono stati condotti a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ con elettrolita polimerico allo stato solido [81, 82] e rivisitati nel 2007 a temperatura ambiente con solvente aprotico [83]. La struttura cristallina di $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ è costituita da quattro MnO_6 ottaedri e da una piramide quadrata MnO_5 . Gli ioni di manganese trivalente sono stabilizzati nei siti piramidali. Questi siti ottaedrici e piramidali sono collegati tra loro mediante una condivisione di bordi o angoli (condivisione di vertici), formando la struttura complessa con due differenti tunnel lungo l'asse dell'asse c. Gli ioni sodio sono alloggiati in tre diversi siti della struttura in grandi e piccoli tunnel e sono altamente mobili [84]. Tuttavia, gli ioni di manganese trivalente nei siti piramidali non possono essere ossidati allo stato tetravalente [84] e quindi il 20% degli ioni di sodio non può essere estratto dalla struttura. Durante il processo di scarica il Na_xMnO_2 riceve in modo reversibile gli ioni di sodio per formare $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ cui corrisponde una capacità specifica di circa 120 mAh g^{-1} . Transizioni di fase complicate si verificano nell'inserzione/estrazione di ioni di sodio, come previsto dalle curve galvanostatiche di carica/scarica che, nell'intervallo compreso tra 2 e 4 V, presentano almeno 5 differenti plateau [83]. La configurazione dettagliata dell'ordinamento degli ioni sodio in Na_xMnO_2 è stata studiata con i calcoli dei primi principi [84]. Recentemente sono stati preparati nanofili uniformi con un diametro medio di circa 50nm e orientati nella crescita lungo la direzione [001] di $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ mediante un metodo di pirolisi [85]. I nanowires di $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ hanno mostrato una rate di scarica relativamente buona e un'elevata ritenzione di capacità. Circa 100 mAh g^{-1} di capacità reversibile sono stati ottenuti in celle al Na, anche dopo 100 cicli. Altri ossidi di manganese studiati come materiali di inserzione di litio, come $\alpha\text{-MnO}_2$ e $\beta\text{-MnO}_2$, sono stati successivamente testati come materiali per l'inserimento di ioni sodio [86]. $\alpha\text{-MnO}_2$ e $\beta\text{-$

MnO₂ sono costituiti da ottaedri di MnO₆ che sono connessi attraverso sia bordi che spigoli. La struttura del β-MnO₂ è classificata come rutilo. Gli ioni alcalini, persino i piccoli ioni litio, non possono essere inseriti nei tunnel che sono presenti all'interno del materiale anche in quantità minima [87]. Tuttavia, il β-MnO₂ nanometrico caratterizzato dalla presenza di mesopori ordinati è risultato elettrochimicamente attivo nelle celle al Li [87]: la capacità reversibile eccedeva i 250 mAh g⁻¹. L' α-MnO₂ fa parte del gruppo di minerali chiamato hollandite. La struttura di α-MnO₂ è costruita con ottaedri di MnO₆ che condividono bordo e angoli, risulta molto simile a quella del β-MnO₂. Grandi gallerie 2 × 2 sono formate tra le doppie catene di ottaedri di MnO₆ con bordo condiviso. I tunnel aperti in α-MnO₂ sono stabilizzati per incorporazione di grandi cationi, come K⁺, e la migrazione di sodio in questo materiale dovrebbe essere molto efficace. Anche se i nanorods (bastoncelli di dimensione nanometrica) di α-MnO₂ hanno mostrato una grande capacità reversibile, maggiore di 200 mAh g⁻¹ in una cella Na, la polarizzazione tra le curve di carica/scarica sembra essere relativamente grande, simile ai nanorods di β-MnO₂ [86].

2.7 Materiali polianionici

I materiali polianionici possono essere classificati come un tipo di composti che contengono una serie di unità di anione tetraedro (XO₄)ⁿ⁻ o dei loro derivati (X_mO_{3m+1})ⁿ⁻ con (X = S, P, Si, As, Mo, o W) con forte legami covalenti tra i poliedri di MO_x (dove M rappresenta un metallo di transizione) [88]. Nella maggior parte dei composti di tipo polianione, (XO₄)ⁿ⁻ è consentita una conduzione ionica veloce a causa della struttura aperta all'interno della quale gli ioni alcalini possono muoversi facilmente [89]. Rispetto ai composti di ossido stratificato, il forte legame X-O presente nei composti polianionici può introdurre una forte componente ionica nel legame M-O, ed il legame ionico più debole in M-O aumenta la distanza tra i suoi orbitali antileganti rispetto al coppia redox Na/Na⁺, portando ad un più elevato valore della tensione di lavoro. Questo è chiamato "effetto induttivo" ed è tipico dei materiali di tipo polianionico [90]. Inoltre, il forte legame covalente X-O migliora enormemente la stabilità degli atomi di ossigeno nel reticolo, aumentando così la sicurezza di tali materiali che li rendono molto adatti per essere usati come catodi in batterie ricaricabili. Il litio ferro (II) fosfato, LiFePO₄, è il composto polianionico più diffuso in termini di materiali elettrodici per LIBs [93]. La struttura cristallina di LiFePO₄ è classificata come struttura trifilite (SG *Pnma*) con un reticolo distorto hcp. La struttura è strettamente correlata alla struttura del tipo olivina a due cationi (ioni di litio e ferro nel caso di LiFePO₄) che si trovano in due distinti siti ottaedrici nella struttura composta tetraedrica di PO₄. Gli ioni di fosfato tetraedrici, condividono un bordo e quattro angoli con gli ottaedri di FeO₆, dando luogo alla struttura del FePO₄ di tipo trifilite. La formazione di siti non condivisi tra le unità ottaedriche di FeO₆ e tetraedriche di PO₄ stabilizza l'energia della coppia redox Fe²⁺/Fe³⁺ attraverso l'effetto induttivo, con conseguente aumento della tensione di lavoro (3.45V rispetto al Li metallico) [39]. La controparte a base di sodio, NaFePO₄, è stata studiata come materiale elettrodico per NIBs [91]. NaFePO₄ cristallizza in una struttura di tipo maricite come fase termodinamicamente stabile. La sua struttura cristallina è strettamente legata alla struttura tipo olivina con un reticolo di ossigeno hcp. Il grosso divario nella dimensione dei raggi ionici tra Na e Fe provoca distorsioni significative nel reticolo dell'ossigeno hcp rispetto al LiFePO₄ di tipo trifilite. Gli ioni di sodio sono situati in grandi siti tetraedrici che condividono gli angoli con i tetraedri di PO₄. Poiché i siti contenenti il sodio sono isolati nella struttura ne risulta che la diffusione del sodio nella struttura maricite presenta una grande barriera di potenziale. Infatti, la reversibilità di estrazione/inserimento del Na in NaFePO₄ di tipo maricite risulta inaccettabile in termini di materiale di elettrodo [91, 92]. Dopo che sono stati descritti i risultati relativi all'attività elettrochimica del litio ferro (II) pirofosfato, Li₂FeP₂O₇, come elettrodo positivo per LIBs [93, 94], è stata pubblicata una grande quantità di letteratura riguardo al sistema pirofosfato. L'uso di pirofosfato, anziché fosfato, è stato esteso al sistema Na, cioè Na₂FeP₂O₇ [95-97]. Na₂FeP₂O₇ è isostrutturale con uno dei polimorfismi di Na₂CoP₂O₇, con un SG di *P1* [98]. La struttura cristallina di Na₂FeP₂O₇ contiene unità Fe₂O₆ che condividono un angolo (unità Fe₂O₁₁), collegate tra loro da unità P₂O₇, formando una struttura aperta 3D con ampi percorsi di diffusione del sodio. Gli ioni Na sono situati in spazi piramidali distorti. Uno ione Na per unità di formula molecolare è estratto reversibilmente da Na₂FeP₂O₇ basato sulla coppia redox Fe²⁺/Fe³⁺ e la capacità reversibile raggiunge 90 mAh g⁻¹ (pari al 93% della capacità teorica - 97mAh g⁻¹). Recentemente è stato riportato che

uno dei polimorfi del pirofosfato di ferro e sodio, β - $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, che è isostrutturale con $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, mostra anche una buona prestazione quando usato come elettrodo in celle al Na [99]. Anche se la polarizzazione sembra essere relativamente grande, il $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ è potenzialmente utilizzabile come materiale elettrodico di classe 3,6V. La sintesi non-stoichiometrica per i pirofosfati di metallo sodico induce la formazione di fasi ricche di Na [100]. Quindi il campione così preparato mostra migliori prestazioni rispetto al campione stechiometrico. I pirofosfati che includono altri elementi del metallo di transizione come materiali di elettrodo sono stati riesaminati in letteratura [101]. I solfati dei metalli di transizione hanno recentemente attirato un notevole interesse come catodi in batterie al Na per lo più dovuto al loro potenziale di lavoro molto elevato rispetto ad altri composti come ossidi, fosfati, silicati e borati. I relativi alti valori di tensione dei solfati sono di solito attribuiti all'effetto induttivo: cioè l'aumento della tensione di lavoro di una coppia redox è causato dalla presenza di un nucleo poliatomico più elettro-negativo rispetto a controparti meno elettronegative come PO_4^{3-} , BO_3^{3-} e SiO_4^{4-} . L'esempio più noto di un materiale catodico a base di solfato è il solfato ferro ferroso intercalato con sodio, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, che possiede una tensione media di lavoro pari a 3,8 V, buona stabilità alle ciclazioni e basse barriere per la migrazione di ioni sodio. La stechiometria reale di questo materiale è $\text{Na}_{2.304}\text{Fe}_{1.848}(\text{SO}_4)_3$, che differisce dalla formula comunemente usata a causa della presenza di siti per il Na e il Fe parzialmente occupati [102]. Oltre alle caratteristiche elettrochimiche, altre proprietà importanti di questo materiale sono la sua instabilità alle medie temperature e la scarsa resistenza all'umidità presente nell'aria. Ad esempio, il $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ è riportato essere instabile a temperature superiori a 450 °C con conseguente decomposizione in Na_2SO_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e SO_2 [102]. Inoltre, le interazioni tra le molecole d'acqua presenti nell'aria e il $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ possono portare alla formazione di un prodotto idratato $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [102]. Rispetto ad altri materiali polianionici, i solfati possiedono più forte elettronegatività, il che contribuisce ad un potenziale redox superiore. A causa della decomposizione termica di SO_4^{2-} al di sopra di 400 °C, la sintesi del $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ è stata condotta da Yamada tramite un metodo a bassa temperatura che ha permesso di ottenere un solfato di ferro e sodio con una struttura di tipo alluaudite [103]. $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ forma una struttura unica di tipo alluaudite, con FeO_6 ottaedri che condividono tra loro un bordo. Poi, le unità di ottaedro formano dei ponti insieme alle unità SO_4 , formando un quadro 3D con grandi tunnel lungo l'asse c. Grazie a questa speciale struttura, il materiale presenta un potenziale operativo molto alto, pari a 3.8 V, sulla base della coppia redox di $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ad oggi, questo è il più alto potenziale tra tutti i materiali catodici per batterie sodio-ione a base di Fe. Il materiale presenta una capacità reversibile di 102 mAh g⁻¹ (Capacità teorica 120 mAh g⁻¹ basata sul trasferimento di un elettrone per unità di formula molecolare), dopo 30 cicli è stata osservata una capacità reversibile di 60 mAh g⁻¹ senza alcuna ottimizzazione materiale. Durante la ciclazione si osservano alcuni processi di trasformazione strutturale irreversibili, che sono ulteriormente dimostrati dalla presenza di composti a differente stechiometria, come ad esempio il $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ [104]. La curva di tensione vs composizione risulta leggermente inclinata indicando una reazione monofase. Utilizzando un percorso classico di dissoluzione e precipitazione, Barpanda ed i suoi collaboratori hanno preparato con successo un altro composto di inserzione, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [105]. Il $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ di-idrato forma una struttura pseudo-stratificata monoclinica. Grazie a questa struttura unica, si sviluppano una serie di canali per il sodio convoluti che danno luogo ad intercalazioni ioniche reversibili. Per migliorare la conducibilità elettronica, una struttura 3D sandwich a base di grafene e $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ è stata realizzata attraverso un semplice sintetico approccio a bassa temperatura [106]. Il materiale ha esibito una capacità di 72 e 69 mAh g⁻¹ in sistemi al sodio e al litio, rispettivamente. Anche ad un rate di scarica pari a 5 C, il materiale ha fornito l'81% e il 70% della capacità, rispettivamente per le batterie al sodio e al litio. A parte i suddetti materiali polianionici a base di solfato, altri composti di solfato come $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sono stati testati come materiali catodici per batterie al sodio [107, 108]. Il $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ mostra una reazione reversibile monofase alla quale prende parte la coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ad una tensione di $\approx 3,2$ V (vs Na^+/Na). Dopo 80 cicli, la capacità di scarica reversibile è di 78 mAh g⁻¹ (mentre la capacità teorica è di 99 mAh g⁻¹ basata sul trasferimento di un elettrone per unità di formula molecolare). Quando ciclato molto lentamente (C/10) il materiale ha mostrato un'efficienza Coulombica prossima al 100% [107]. Un composto con struttura NASICON romboedrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ è stato testato come materiale ospite per l'intercalazione di ioni sodio, dove i gruppi tetraedrici SO_4 condividono i loro angoli con i gruppi ottaedrici FeO_6 . La scarica avviene ad una

tensione di circa 3 V con un andamento lineare, tipico delle reazioni monofasiche; la capacità registrata durante il primo ciclo di scarica è stata di 65 mAh g⁻¹. Il materiale era scaricato fino a 2.0 V ad una corrente pari a 13 mA g⁻¹. Contrariamente al litio (per il quale è possibile inserire due moli per unità di formula molecolare) solo una mole di Na⁺ è stata inserita nel materiale [108]. Le prestazioni elettrochimiche pratiche ottenute con il NaFe(SO₄)₂ e il Fe₂(SO₄)₃ non si sono rivelate superiori rispetto ad altri materiali catodici per cui la ricerca in ambito chimico di altri materiali ad intercalazione è tutt'ora in corso, con il fine di fornire un nuovo sottogruppo di materiali polianionici a base di ferro. Per studiare l'effetto della sostituzione del ferro con il manganese nella struttura di Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO₄)₃ sulle proprietà redox elettrochimiche, sono state effettuate varie prove. Si è dimostrato che la sostituzione di Mn in Na_{2.5}(Fe_{1-y}Mn_y)_{1.75}(SO₄)₃ (y = 0,0,25,0,5, 0,75, 1,0) potrebbe aumentare la tensione della coppia redox Fe³⁺/Fe²⁺. Tuttavia, potrebbe anche risultare in un crollo della capacità a causa della inattività del Mn²⁺ [109]. Nel tentativo di allargare la famiglia delle alluauditi ed aumentare ulteriormente il valore di tensione della coppia redox, un nuovo materiale a catodo ad alta tensione (4.4 V) Na_{2+2x}Mn_{2-x}(SO₄)₃ (x = 0,22), è stato riportato per la prima volta da Dwibedi et al., che hanno combinato esperimenti sinergici utilizzando calcoli ottenuti tramite la teoria funzionale della densità (DFT) [110]. Tale materiale cristallizza formando un reticolo monoclinico appartenente al gruppo spaziale C2/c e comprende unità Mn₂O₁₀ che condividono gli angoli con unità tetraedriche SO₄. Per determinare ulteriormente il meccanismo di diffusione degli atomi di sodio nella struttura Na_{2+2x}Mn_{2-x}(SO₄)₃, sono state calcolate le energie di attivazione per quattro possibili percorsi di diffusione. È stato osservato che l'effetto di posizioni vacanti di Mn aumentano l'energia di attivazione degli ioni di Na⁺ che saltano lungo i canali (001) nella struttura del Na_{2+2x}Mn_{2-x}(SO₄)₃. Tuttavia, ciò a sua volta porta anche alla diffusione ionica nella direzione (010), e quindi questo comportamento caratterizza il meccanismo di diffusione come un materiale 2D [111]. Alcuni problemi che caratterizzano i solfati dei metalli di transizione per il loro utilizzo come catodi in batterie al sodio rimangono ancora irrisolti: i) come è possibile rendere compatibile il metodo di sintesi a bassa temperatura con una elevata purezza o cristallinità? Il trattamento termico a temperature inferiori a 400 °C potrebbe infatti non essere abbastanza energetico da eliminare tutte le impurità e le imperfezioni presenti nel cristallo; ii) la tensione di lavoro relativamente alta richiede un livello più elevato di sicurezza; iii) non è ancora perfettamente delucidato il meccanismo di funzionamento di questi materiali. Una chiara comprensione dei processi elettrochimici è essenziale per migliorare ulteriormente le prestazioni di questa importante classe di materiali catodici.

2.8 Analoghi del blu di Prussia

Gli analoghi del blu di Prussia (PBA) sono una classe interessante di materiali elettrodi positivi per batterie ricaricabili, in particolare per le batterie di sodio-ione [112]. Il blu di Prussia e suoi analoghi furono studiati come elementi ospitanti ioni alcalini nel 2004 da Eferkhar [113], e nel 1999 da Imanishi et al. [114], ma tali lavori ricevettero scarsa attenzione a causa della bassa densità energetica di tali materiali a confronto di altri. La loro formula chimica generale è A_xP[R(CN)₆]_{1-y□_y}·nH₂O (A: cationi mobili; P: ione metallico di transizione coordinato con l'azoto; R: ione di metallo di transizione coordinato con il carbonio; □: [R(CN)₆] vacanza; 0 ≤ x ≤ 2; 0 ≤ y < 1). I PBA dispongono tipicamente della ben nota struttura cristallina cubica a facce centrate con il gruppo spaziale *Fm-3m*, in cui gli ioni del metallo di transizione sono collegati tra loro tramite legami con il gruppo cianuro (CN). Ogni cella elementare è costituita da otto subunità e quindi contiene otto siti interstiziali che possono ospitare vari ioni, quali Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, ioni bivalenti alcalini e acqua zeolitica. Il ferro è spesso utilizzato come metallo coordinato con il carbonio (R) mentre il metallo coordinato con l'azoto (P) è spesso compreso nel gruppo del Mn, Fe, Co, Ni, anche se sono possibili PBA che contengono altri metalli [115-117]. I PBA assumono una struttura aperta, simile a quella della perovskite, caratterizzata dalla presenza di tunnel di grosse dimensioni. La natura aperta della struttura cubica, che contiene canali aperti lungo l'asse cristallografico [100] di dimensioni pari a 3,2 Å in diametro e siti interstiziali di dimensioni pari a 4,6 Å di diametro (nel caso di blu di Prussia) consente una rapida diffusione allo stato solido di una vasta gamma di ioni. Le proprietà elettrochimiche dei PBA possono essere

attribuite al comportamento redox degli ioni di metallo di transizione nei siti P o R. Ad esempio, nel caso di ioni monovalenti A^+ possiamo scrivere:



A seconda del tipo di ioni del metallo di transizione, dei loro stati di ossidazione, della concentrazione e del tipo di cationi nei siti interstiziali e della concentrazione di posti vacanti esaciano-metallici, possono verificarsi distorsioni strutturali innescate dai cambiamenti nel legame CN dalla struttura cubica originale a quella monoclinica, romboedrica o ortorombica. Nel caso di un PBA generico, in assenza di vacanze, la capacità teorica dovuta allo stoccaggio di cationi monovalenti risulta dall'occupazione di ognuno degli otto siti interstiziali vuoti con ioni A^+ e, nel caso del blu di Prussia, è di 171 mAh g^{-1} . Le sintesi chimiche associate a questi materiali sono spesso condotte in ambiente acquoso e sono caratterizzate da un basso costo. Sintesi rispettose dell'ambiente e facilmente scalabili dovrebbero essere individuate per la preparazione di questi materiali in un'ottica di utilizzo per EES. Questa famiglia di materiali è stata approfonditamente studiata per l'inserimento di ioni Na [115, 118, 119], ma essendo tali materiali dotati di strutture aperte con tunnel molto grandi che consentono una veloce diffusione ionica, il loro uso potrebbe essere esteso anche a molti ioni, inclusi Mg^{2+} [120, 121], Ca^{2+} [122] e molti altri [123, 124]. Questi fattori strutturali dovrebbero portare alla buona conservazione della capacità e alla stabilità ciclica sia per le batterie acquose che per quelle non acquose. I PBA capaci di intercalare Na hanno dimostrato le migliori prestazioni fino ad oggi. Il controllo della stechiometria è fondamentale per le buone prestazioni elettrochimiche, poiché i cristalli a bassa crescita hanno meno posti vacanti e meno acqua in eccesso. Con meno posti vacanti, il materiale è più adatto a sopportare le forze di disgregazione che si generano durante il processo di rimozione/inserzione degli ioni sodio e mantenere così una elevata vita ciclica, mentre al diminuire del contenuto di acqua la diffusione ionica diventa più veloce, favorendo così la cinetica del processo elettrochimico. PBA contenente solo ferro con rapporti elementari quasi-stechiometrici (rapporto P/A = 0,94) e cresciuto lentamente fino a dimensioni di 300-600 nm ha mostrato capacità specifica di 170 mAh g^{-1} , corrispondente alla piena utilizzazione del materiale. D'altra parte, la sintesi in condizioni di soprassaturazione ha portato a cristalli di 20 nm contraddistinti da un più elevato numero di posizioni vacanti (rapporto P/A = 0,68). Questi cristalli di minore qualità hanno intercalato solo fino a 1,3 Na per unità di formula (con capacità specifiche di 140 mAh g^{-1}) e hanno dato prestazioni ad alto rate di scarica nettamente inferiori [115]. Sono state sviluppate sintesi per produrre compositi PBA/nanotubi di carbonio, un materiale che ha mostrato eccellenti prestazioni, anche a bassa temperatura. Il composito ha mantenuto 142 mAh g^{-1} a $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ ed ad una velocità di scarica di C/10 (che corrisponde all'85% della capacità esibita a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Lo stesso materiale ciclato ad alta velocità di scarica pari a 2,4C è riuscito a fornire 76 mAh g^{-1} con una efficienza Coulombica superiore al 99,4 dopo 1000 cicli a $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ [118]. Allo stesso modo, è stato dimostrato che un PBA formato esclusivamente da atomi metallici di manganese con solo 1% di posti vacanti nei siti $Mn(CN)_6$ è stato capace di inserire tre ioni Na per mole, con una capacità specifica di 209 mAh g^{-1} . Ciò è stato possibile poiché gli atomi di Mn sono attivi elettrochimicamente in entrambe le posizioni, sia quelli legati all'azoto che quelli legati al carbonio, e le maglie della struttura, essendo larghe 7.8 \AA , possono facilmente ospitare due ioni Na alla volta in siti tetraedrici separati da 3.1 \AA [125]. I progressi futuri per gli elettrodi PBA ad alta capacità e di lunga durata dovranno sfruttare metalli che sono redox-attivi in entrambe le posizioni (attualmente solo Mn e Co sono redox-attivi quando coordinati all'atomo di azoto), contemporaneamente mitigando le transizioni strutturali che si verificano quando il metallo legato all'azoto è ossidato o ridotto [117].

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Descrizione dei materiali catodici sintetizzati

Da quanto esposto si nota che numerosi materiali catodici per batterie sodio-ione sono stati proposti in letteratura. In questo rapporto saranno investigati cinque differenti materiali caratterizzati dalla seguente formula di struttura $\text{NaM}^1\text{M}^2(\text{XY})_n$ dove $\text{M}^1 = \text{Fe}$, $\text{M}^2 = \text{Fe/Mn}$, $\text{X} = \text{S/C}$, $\text{Y} = \text{O/N}$.

Tabella 3. Descrizione dei materiali elettrodi sintetizzati in questo lavoro.

Materiale	M ¹	M ²	X	Y	Formula
C1	Ferro	Manganese	Carbonio	Azoto	$\text{NaFeMn}(\text{CN})_6$
C2	Ferro	Ferro	Carbonio	Azoto	$\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$
C3	Nichel	Manganese	-	Ossigeno	$\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$
C4	Ferro	Ferro	Zolfo	Ossigeno	$\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
C5	Ferro	-	Zolfo	Ossigeno	$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$

Vari composti di nichel e manganese sono stati proposti in letteratura come catodi per batterie sodio-ione. Il composto $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ è stato studiato da Lee et al. [126] mentre il materiale $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ è stato studiato da Komaba e collaboratori [67]. Uno studio di Lu e Dahn [30] ha dimostrato che il $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ è capace di scambiare reversibilmente ioni sodio. Purtroppo questo materiale è difficile da sintetizzare in quanto occorre alternare cotture a temperature alte fino a 900 °C con quenching a basse temperature come quelle raggiungibili con azoto liquido. Inoltre sembra che un cambiamento di fase da cristallino ad amorfo occorra durante l'estrazione del sodio con una conseguente perdita di capacità. Per evitare questa trasformazione Kim et al. [127] hanno proposto di aggiungere del litio alla struttura ed hanno sintetizzato un materiale di formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$. Questa stechiometria è stata scelta in modo da includere il Li come componente dello strato atomico dove è normalmente situato il metallo di transizione con il preciso scopo di stabilizzare la struttura durante il processo di carica e scarica. La sintesi è molto semplice e prevede la reazione ad alta temperatura (800 °C) in aria di una miscela co-precipitata dei carbonati di nichel e manganese con adeguate quantità di sodio e litio. Seguendo questo esempio e sfruttando le nostre conoscenze sulla sintesi del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ abbiamo sintetizzato un materiale di formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$, utilizzando il metodo degli acetati. In particolare gli acetati di nichel, manganese, litio e sodio pesati nelle giuste proporzioni, sono stati sciolti in acqua. La soluzione è stata evaporata a temperatura inferiore ai 100°C ottenendo un gel. Il gel è stato posto all'interno di una navicella in allumina e scaldato in aria a 800°C per 5 ore. Si è ottenuto in tal modo un materiale che è stato caratterizzato cristallograficamente e chimicamente. Sono state inoltre eseguite delle immagini al microscopio a scansione per verificare la morfologia del materiale. Quindi il materiale è stato trasformato in elettrodo e le proprietà elettrochimiche sono state valutate tramite ciclazioni galvanostatiche. Uno dei limiti del $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$ è il fatto di contenere nichel, che rappresenta un materiale abbastanza costoso. Nel momento in cui occorre ridurre i costi in modo da favorire lo sviluppo di sistemi di accumulo di grosse dimensioni, occorre utilizzare dei metalli di transizione abbondanti e poco costosi come ad esempio il ferro. Purtroppo gli ossidi del ferro del tipo O3 come ad esempio il NaFeO_2 [20] e quelli di tipo P2 quali il $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ [67] hanno una tensione di cella molto bassa e, conseguentemente, le densità di energia ottenibili sono limitate. Per aumentare la tensione della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ è possibile sfruttare l'effetto induttivo che si viene a creare quando il ferro è legato a polianioni. Tra i vari polianioni studiati in letteratura ci sono molti composti che hanno una tensione di lavoro intorno ai 3 V quali i fosfati. Tra questi il $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (3,06 V) [128], il NaFePO_4 (2,7 V) [129], il $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (3,0 V) [96] e $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (3,2 V) [130]. Alla pari del fosfato anche il polianione solfato è in grado di determinare un significativo aumento della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. A differenza degli ossidi di vari polianioni (BO_3^{3-} , PO_4^{3-} e SiO_4^{4-}), i solfati dei metalli tendono a decomporsi quando scaldati sopra i 400 °C (con concomitante sviluppo di SO_2). Inoltre, l'elevata solubilità in acqua di questi composti rende la loro preparazione difficile in mezzi acquosi. Questo porta ad escludere per la loro sintesi sia i tradizionali metodi allo stato solido ad alta temperatura sia le vie sintetiche in soluzione acquosa. Recentemente, il gruppo capitanato da Yamada è stato in grado di

sintetizzare un polianione a base di solfato di sodio e ferro di formula $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ facendo reagire 1.54 g Na_2SO_4 (10 mn) e 2,73 g FeSO_4 (20 mn) anidri [103]. Il FeSO_4 anidro usato come precursore è stato preparato a partire dal prodotto commerciale eptaidrato $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mediante riscaldamento sotto vuoto a 200 °C per 12 ore. Il $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ è stato ottenuto mediante una sintesi classica allo stato solido: la miscela di solidi è stata sottoposta a macinazione tramite un mulino a palle per 4 h, seguita dal riscaldamento della miscela a 350 °C per 24 ore in flusso costante di Ar. Seguendo il processo illustrato da Yamada abbiamo preparato il materiale introducendo una piccola variante. In effetti la solubilità del $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in acqua è elevata ma non infinita. Per tale motivo siamo riusciti a preparare questo materiale partendo da una soluzione concentrata dei precursori. Il materiale è stato poi seccato in camera secca oppure scaldandolo a 300°C. Sui materiali sono state eseguite misure cristallografiche per appurare la fase cristallina e immagini al microscopio a scansione per verificarne la morfologia. Il materiale è stato trasformato in elettrodo e le proprietà elettrochimiche sono state valutate tramite ciclazioni galvanostatiche.

3.2 Sintesi e caratterizzazione del materiale C1: esacianoferrato di manganese e sodio $\text{Na}_2[\text{Fe(II) Mn(II) (CN)}_6]$

Gli ossidi dei metalli di transizione presentano dei limiti per quanto riguarda la capacità massima ottenibile e presentano prestazioni ad alta densità di corrente ridotte, a causa del movimento rallentato degli ioni sodio (che presentano dimensioni piuttosto grandi rispetto al litio) nei reticoli dell'ossido del metallo di transizione. Considerando il legame molto più debole degli ioni sodio con il gruppo ciano (CN), diversi autori hanno proposto di sfruttare ciano-derivati del sodio come catodi di batterie. Ad esempio, il composto di formula $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ è stato sperimentato come materiale attivo per batterie sodio ione. Questo materiale può scambiare un solo elettrone per cui ha una capacità specifica di circa 90 mAh g^{-1} con una capacità di ritenzione di circa il 60% ad un tasso di scarica estremamente elevato di 8 C [131]. Anche il blu di Prussia ($\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$) e suoi analoghi ($\text{Na}_x\text{MFe}(\text{CN})_6$, M = Mn, Fe, Co, Ni) che rappresentano una vasta famiglia di esacianuri, sono attivamente indagati come catodi a causa della elevata capacità di stoccaggio dovute alla loro capacità redox di scambiare due elettroni [132]. Il blu di Prussia, presenta un reticolo cubico (gruppo spaziale $Fm3m$) con gli atomi Fe (II) e Fe (III) posti ad angoli alterni di un cubo formato da ottaedri con un angolo in comune tra loro e legati tramite ponti lineari (C≡N) anionici (Fig. 2).

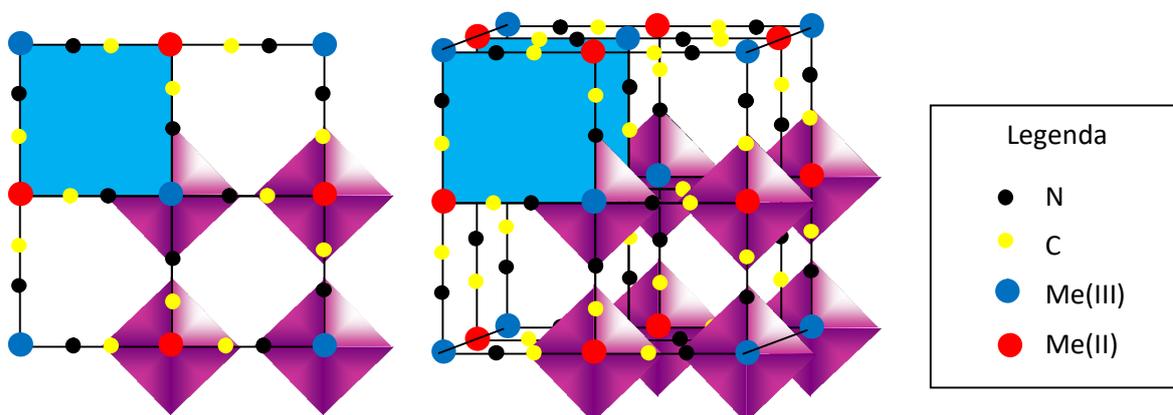


Figura 2. Framework della struttura degli analoghi del blu di Prussia. Gli atomi di metallo (III) sono legati solo con atomi di azoto, mentre quelli del metallo (II) solo con quelli di carbonio.

Si vengono così a formare un legame Fe (III) a basso spin solo con gli atomi di C e un legame ad alto spin Fe (II) solo con gli atomi N del gruppo $\text{C}\equiv\text{N}$ [133-135]. Tuttavia, questi materiali soffrono di una povera

ciclabilità e bassa efficienza Coulombica (<90%), che ne ostacolano il loro sviluppo commerciale. Goodenough et al. [136] hanno scoperto che $\text{Na}_{1.72}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ [] presenta una capacità reversibile pari a 134 mAh g^{-1} , ma la capacità è ridotta a 120 g^{-1} dopo soli 30 cicli. In realtà, questi problemi non provengono dalla proprietà intrinseche del materiale ma piuttosto da imperfezioni strutturali e dalla disposizione anormale dei reticoli cristallini [137, 138]. Pertanto, è di fondamentale importanza tecnologica preparare materiali con adeguate strutture cristalline in grado di mantenere alte capacità con il ciclaggio. In questo rapporto verranno analizzati due materiali appartenenti alla classe degli esacianoferrati, in particolare quello di ferro (II) e quello di manganese (II). I materiali sono stati sintetizzati tramite reazione di soft chemistry utilizzando reazioni di precipitazione in solvente acquoso, sono stati seccati per rimuovere l'acqua di reazione e caratterizzati da un punto di vista chimico fisico e morfologico tramite termogravimetria, diffrattometria e analisi di microscopia elettronica a scansione. La capacità di intercalare ioni sodio è stata studiata con tecniche elettrochimiche.

Sintesi del materiale. La sintesi del materiale C1 è stata effettuata seguendo procedure precedentemente riportate in letteratura. Si preparano due soluzioni; la prima contenente 4.84 g di sodioferrocianuro deca idrato $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (PM = 484.06, 10 mn) in 80 cc di acqua e la seconda contenente 2.45 g di manganese (II) acetato tetra idrato $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PM = 245.09, 10 mn) in 80 cc di acqua. Si pone la soluzione di sodioferrocianuro sotto forte agitazione e si aggiunge lentamente la soluzione di manganese acetato. Terminata l'aggiunta si lascia sotto agitazione per 15 minuti. La soluzione che si è formata è centrifugata. Si allontana la frazione acquosa ed il solido è lavato con acqua demineralizzata. Si centrifuga nuovamente per allontanare l'acqua di lavaggio ed il solido, dal peso di 3.45 g è seccato in stufa a 90°C sotto vuoto per alcune ore, ottenendo 2.5 g di sodio ferro manganese cianuro $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{Mn}(\text{CN})_6)]$ (PM = 312.87, 8 mn). Il materiale è stato caratterizzato ai raggi X, termogravimetria, microscopia elettronica ed infine utilizzato per realizzare un elettrodo.

Caratterizzazione strutturale. La figura 3 mostra il diffrattogramma del campione C1. La struttura del composto è stata caratterizzata tramite diffrattometria su polveri ai raggi X (XRD) ottenuta tramite il diffrattometro Smartlab 3 kW dotato di radiazioni Cu Ka ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La risoluzione angolare nelle scansioni era di 0.02 gradi su una gamma di 2θ di 10-70 gradi.

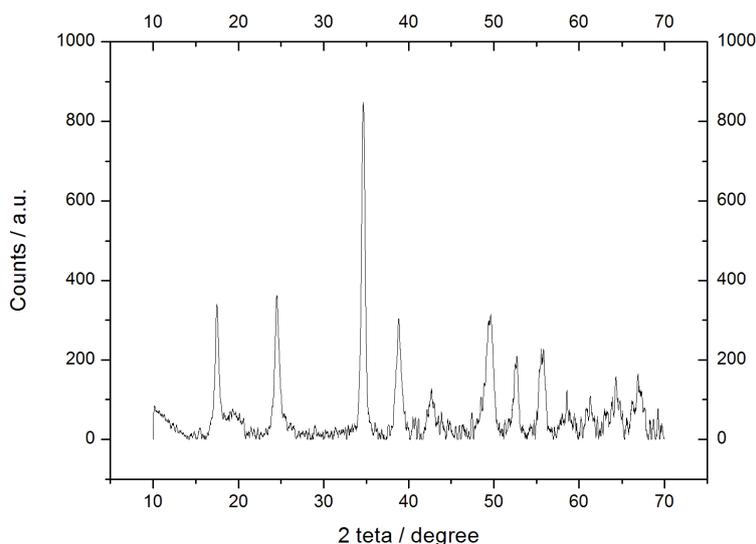


Figura 3. Diffrattogramma del materiale C1 ottenuto tramite il diffrattometro Smartlab 3 kW.

Tutti i picchi presenti possono essere ricondotti ad una struttura analoga a quella esibita dal blu di Prussia, con gli atomi di Mn che sostituiscono quelli di Fe posti all'angolo di ogni cubo, occupando i siti

cristallografici 4a e 4b del gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$. Il sodio e l'eventuale acqua sono collocate in posizione interstiziale 8c e possono essere mobili. I picchi di diffrazione XRD mostrano che il campione C1 ha una struttura cubica (gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$).

Caratterizzazione termo gravimetrica. La curva TG per il campione C1 è mostrata in Fig. 4. La curva è stata registrata in aria e usando una velocità di riscaldamento di $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Il processo di disidratazione inizia già a bassa temperatura e si completa solo a circa $190\text{ }^\circ\text{C}$. In questo intervallo di temperatura il materiale ha perso il 16.16% in peso. Se correliamo tale perdita di peso solo al processo di disidratazione risulta che le moli di acqua per mole di prodotto sono pari a:

$$\text{moli (H}_2\text{O)/moli(Na}_2\text{[FeMn(CN)}_6\text{)]} = \{ \% \text{peso}/\text{PM(H}_2\text{O)}\} / \{ (100-\% \text{peso})/\text{PM(Na}_2\text{[FeMn(CN)}_6\text{)]} \}$$

e sostituendo i valori numerici otteniamo:

$$(16.16/18)/((100-16.16)/312.8) = 3.35$$

Pertanto possiamo dire che il composto di partenza ha la seguente stechiometria: $\text{Na}_2\text{[FeMn(CN)}_6\text{]} \cdot 3.35\text{ H}_2\text{O}$ con un peso molecolare pari a 373.1.

Continuando a scaldare il campione, arrivati a $300\text{ }^\circ\text{C}$, si assiste ad una ulteriore perdita di peso pari al 17.15%. Tale perdita di peso è accompagnata da un evento termico molto importante in quanto la temperatura si innalza di parecchi gradi durante il processo di perdita di peso. Da questo comportamento si evince che tale perdita di peso può essere correlata alla decomposizione ossidativa del $\text{Na}_2\text{[FeMn(CN)}_6\text{]}$.

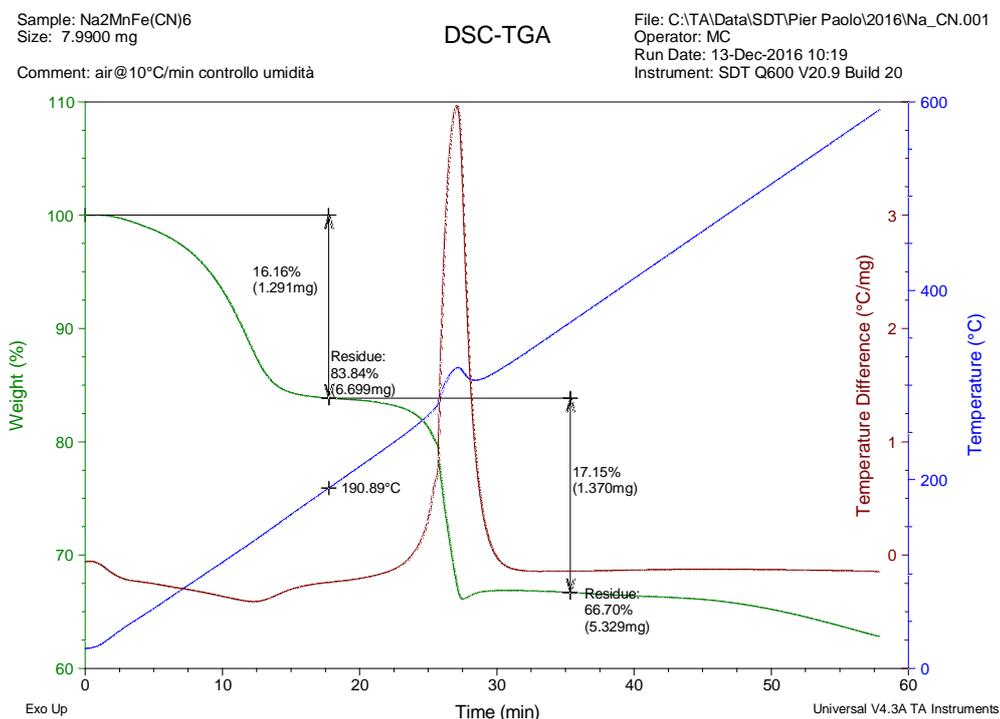
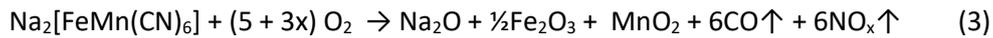


Figura 4. Analisi termo gravimetrica e derivata della temperatura in funzione del tempo per il campione C1 condotta in aria a $10\text{ }^\circ\text{C}$ al minuto.

Durante il processo di decomposizione ossidativa il gruppo (CN) è ossidato a formare composti volatili quali monossido di carbonio, anidride carbonica e ossidi azoto a stechiometria variabile (NO_x). Il residuo solido sarà costituito dagli ossidi di sodio, ferro e manganese come descritto dalla seguente reazione di decomposizione:



Dalla reazione si evince che, per ogni mole di $\text{Na}_2[\text{FeMn}(\text{CN})_6] \cdot 3.35\text{H}_2\text{O}$ (PM = 373.1 UMA) si perdono 6 gruppi (CN) per un totale di 156 UMA e si acquistano 4.5 moli di ossigeno atomico, per un totale di 72 UMA. La perdita di peso in percentuale risulta pertanto pari a :

$$\% \text{ peso} = \text{Variazione peso} / \text{Peso iniziale} = (156-72)/373.1 * 100 = 22.51$$

Essendo la variazione di peso più contenuta (poco più del 17%) è possibile ipotizzare che parte del carbonio reagisca con gli ossidi metallici (ad esempio con il sodio) per dare carbonato di sodio, aumentando quindi il peso del residuo. Il peso del campione rimane stabile fino a circa 400°C successivamente, per un ulteriore aumento della temperatura, subisce una nuova diminuzione. Tale diminuzione potrebbe essere legata alla decomposizione termica del carbonato di sodio che avviene normalmente a temperature superiori ai 500°C. A 600 °C il residuo fisso è pari al 62%. Considerando la perdita iniziale (16.16 %) la perdita totale risulta dello 21.84% , molto prossima al valore di 22.51% come calcolato tenendo in considerazione l'eq. (1).

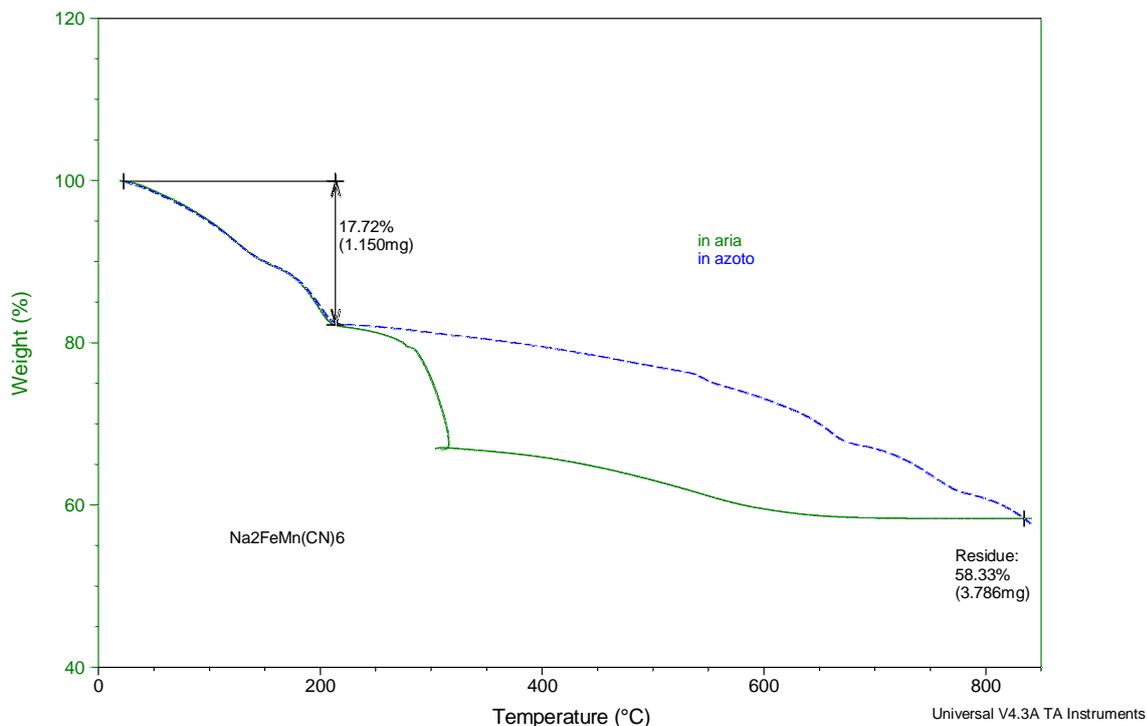


Figura 5. Analisi termo gravimetrica per il campione C1 condotta in aria ed in azoto a 10°C al minuto.

La figura 5 riporta una comparazione tra la termogravimetria condotta in aria (curva verde) e quella condotta sotto azoto (curva blu). Dalla comparazione è possibile trarre le seguenti considerazioni:

- E' confermata la perdita di peso del 17.72% entro i primi 200°C che corrisponde a circa tre molecole d'acqua;
- Questo processo di disidratazione è indipendente dall'atmosfera in cui si esegue la misura;
- La decomposizione è fortemente influenzata dall'atmosfera, in quanto nel caso della misura fatta in azoto la decomposizione è spostata verso temperature superiori.
- Pur cambiando il meccanismo della reazione di decomposizione il valore del residuo a 800°C rimane praticamente lo stesso;

- La decomposizione in aria è molto più esotermica (dato non riportata nel grafico).

Caratterizzazione morfologica. La morfologia e la composizione del materiale C1 sono state valutate utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM). Le microfotografie ad alto ingrandimento sono state ottenute per mezzo di un Jeol JSM-5510LV. La composizione chimica di superficie è stata mappata tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS) con un sistema IXRF EDS-2000. I campioni sono stati montati direttamente su un nastro conduttivo di carbone a doppia faccia. La figura 6 riporta l'aspetto del materiale a due diversi ingrandimenti.

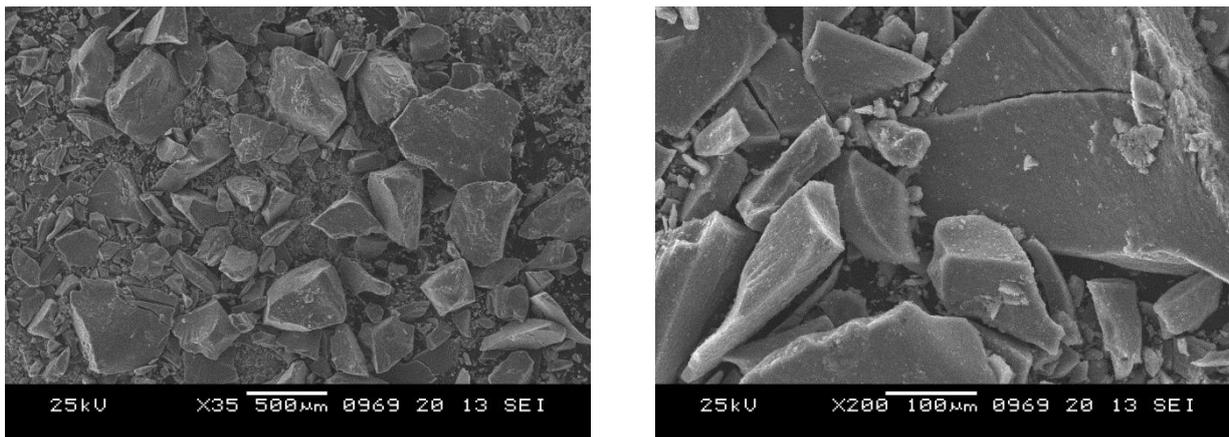


Figura 6. Immagine del materiale C1 ingrandita 35 volte (a sinistra) e 200 volte (a destra).

Il materiale si presenta formato da strutture poligonali di dimensioni variabili. Si notano grosse formazioni a faccia piatta di dimensioni elevate (anche fino a 0.5 mm) ed altre formazioni più piccole. Queste ultime sembrano essersi formate per fratturazione delle prime. A più elevato ingrandimento si nota proprio una delle strutture più grandi solcata da una profonda scanalatura. Le strutture poligonali presentano dei bordi netti e sono irregolari per forma. La figura 7 mostra un'immagine del campione a più elevato ingrandimento (500 e 1000 volte). Nella figura si nota a sinistra la parte terminale di una delle formazioni poligonali che termina a triangolo. Analizzando la superficie delle immagini a più alto ingrandimento sembra che le strutture poligonali siano formate da più piani sovrapposti.

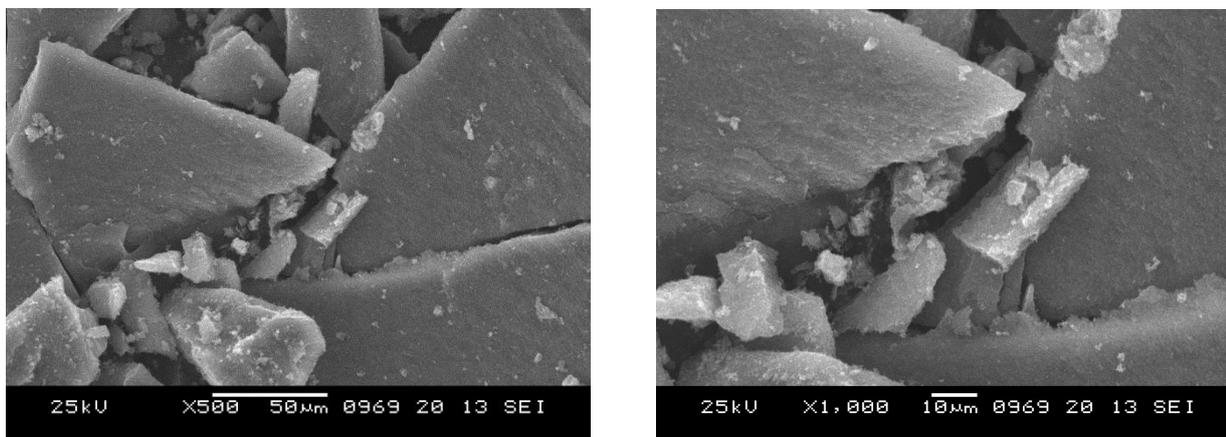


Figura 7. Immagine del materiale C1 ingrandita 500 (a sinistra) e 1000 volte (a destra).

La figura 8 mostra un'immagine del materiale ingrandita 1000 volte ed ottenuta utilizzando gli elettroni retro-diffusi (immagini BEC, backscattering electron composition). Gli elettroni retro-diffusi (BEC) sono

elettroni ad alta energia originati del fascio utilizzato per visualizzare il campione, che sono stati riflessi indietro a seguito dell'interazione degli elettroni principali con gli atomi dei campioni mediante interazioni di dispersione elastica. Infatti, l'interazione del fascio elettronico accelerato con il campione bersaglio produce una serie di collisioni elastiche e inelastiche tra elettroni e atomi all'interno del campione. La dispersione elastica cambia la traiettoria degli elettroni del fascio in arrivo senza cambiamenti significativi nell'energia cinetica. In questo caso, possiamo pensare alla dispersione elastica in termini di un modello "a palle di biliardo" in cui piccole particelle (gli elettroni) si scontrano con grandi particelle (gli atomi). Gli atomi più grandi (con un maggior numero atomico, Z) hanno una maggiore probabilità di produrre una collisione elastica a causa della loro sezione trasversale maggiore. Di conseguenza, il numero di elettroni retro diffusi (BEC) è proporzionale al numero atomico medio del campione. Pertanto, un'intensità BEC più "luminosa" è correlata con una maggiore Z media nel campione mentre le aree "scure" hanno una minore Z media. Questo significa che gli elementi pesanti (cioè quelli con elevato numero atomico, il ferro ed il manganese nel nostro caso) appaiono più luminosi nell'immagine. Pertanto le immagini BEC sono molto utili per rilevare il contrasto tra aree con diverse composizioni chimiche. Analizzando l'immagine BEC del campione C1 si nota che l'immagine è molto uniforme e non si evidenziano zone di particolare contrasto. Questo significa che gli elementi pesanti sono perfettamente distribuiti all'interno della struttura.

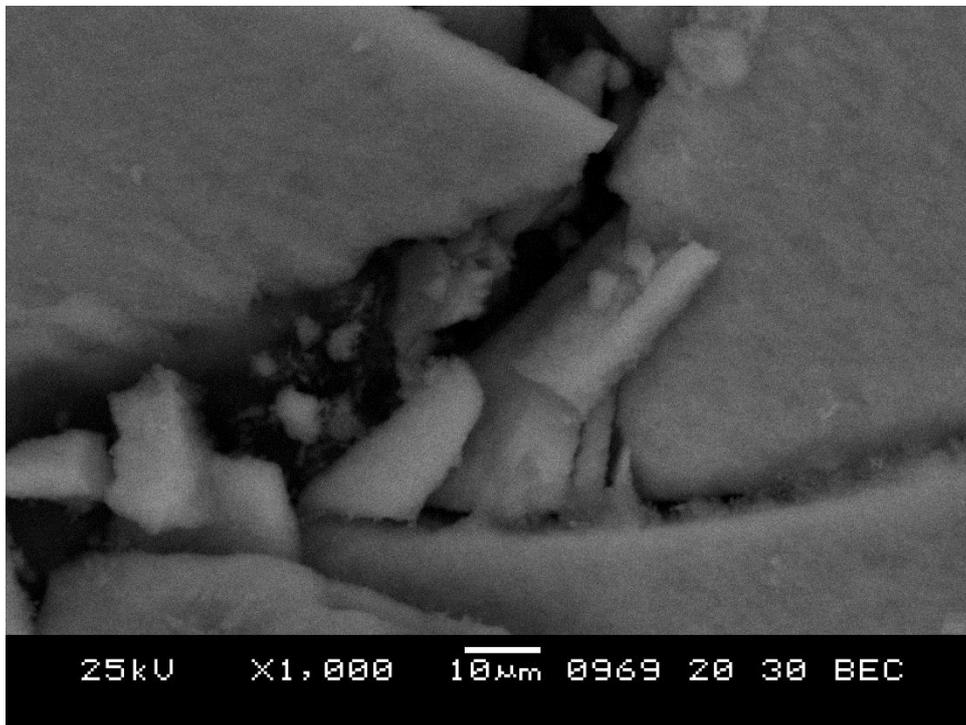


Figura 8. Immagine del materiale C1 ottenuta in modalità back scattering (BEC) ingrandita 1000 volte.

Per meglio comprendere la composizione del campione è stata effettuata una mappatura tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia. Questa tecnica analitica utilizzata per l'analisi elementare o chimica si basa sulla produzione di raggi X a seguito dell'interazione di una sorgente di eccitazione elettronica sul campione. Le sue capacità di caratterizzazione sono dovute al principio fondamentale che ogni elemento ha una struttura atomica unica che si traduce in un insieme unico di picchi sul suo spettro di emissione elettromagnetico. A riposo, gli atomi del campione contengono elettroni posti in livelli di energia discreta legati al nucleo. Il fascio incidente può eccitare un elettrone in un guscio interno, espellendolo dal guscio, generando così una lacuna elettronica. Un elettrone, proveniente da un guscio più esterno può riempire la lacuna e la differenza di energia tra il guscio di energia superiore e il guscio di energia inferiore viene rilasciata sotto forma di raggi X. Il numero e l'energia dei raggi X emessi da un campione possono essere misurati con uno spettrometro di dispersione energetica. Poiché le energie dei raggi X sono

caratteristiche della differenza di energia tra i due gusci elettronici e queste sono tipiche della struttura atomica dell'elemento emettitore, la tecnica EDS consente di misurare la composizione elementare del campione. Per stimolare l'emissione di raggi X caratteristici di un esemplare, il fascio ad alta energia di elettroni prodotti dal SEM sono concentrati su un punto preciso del campione.

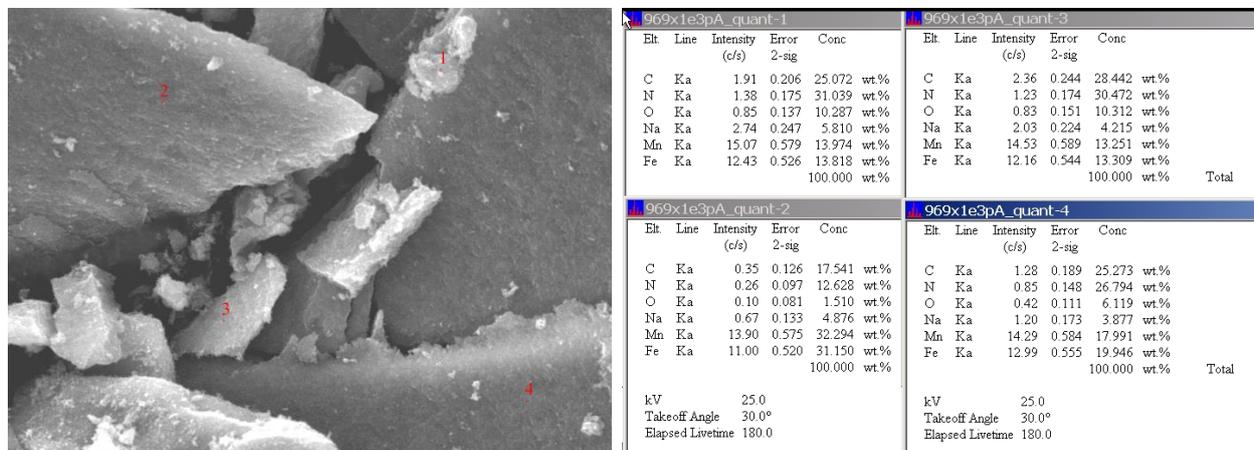


Figura 9. Analisi chimica puntiforme del materiale tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia. A destra è mostrato il risultato dell'analisi.

La figura 9 riporta i quattro punti del campione che sono stati analizzati e la tabella i valori composizionali trovati. Innanzitutto notiamo che i punti osservati, ad eccezione del punto n° 2, sono omogenei tra loro. Il carbonio si assesta tra il 25 ed il 28 %, l'azoto tra il 26 ed il 32 %, il sodio tra il 3 ed il 5 %, il manganese tra il 13 ed il 18% ed il ferro tra il 13 ed il 19 %. In tutti i campioni il rapporto molare Fe/Mg è prossimo all'unità, così come il rapporto C/N e questo è in linea con quanto atteso. Se considerando la formula chimica del campione come $Na_2[FeMn(CN)_6] \cdot 3.35 H_2O$, ne segue che la composizione media del campione dovrebbe essere: Na = 12.3%, Mn = 14.7 %, Fe = 14.9 %, C = 19.3, N = 22.5, O = 14.3. Per tutti gli elementi, ad eccezione del sodio, si registra una buona corrispondenza tra il valore teorico e quello sperimentale. Al contrario in tutti i campioni si osserva un basso contenuto di sodio e questo dato depone a sfavore del metodo di sintesi utilizzato. Per valutare l'uniformità composizionale del campione è stata effettuata una mappatura EDX. Il principio è lo stesso visto in precedenza con l'unica differenza che l'analisi è estesa sulla superficie del campione. La figura 10 riporta la mappatura chimica superficiale del materiale: in alto a sinistra si riporta la foto SEM della quale è stata fatta la mappatura degli elementi sodio, azoto, manganese, ferro e carbonio. Si nota come il sodio non sia localizzato uniformemente nel campione: la porzione a sinistra che termina a triangolo è particolarmente povera di sodio così come la porzione a destra in alto ed in basso. Sembra pertanto che le grandi strutture poligonali siano povere di sodio. Al contrario il sodio è localizzato ai bordi delle strutture più grandi. Particolarmente ricche risultano le particelle più piccole presenti al centro ed in basso a destra nell'immagine. L'azoto ed il carbonio risultano distribuiti uniformemente tra loro così come il ferro ed il manganese. La mappatura del carbonio e dell'azoto è rappresentata con meno punti rispetto al ferro ed al manganese ed è conseguenza del fatto che l'emissione degli elementi più leggeri è meno intensa di quelli più pesanti.

Caratterizzazione elettrochimica. L'elettrodo è stato preparato mescolando 450 mg del materiale attivo (75% in peso) con 102 mg di carbone KJB (17% in peso) e 49 mg di Teflon (8% in peso). Il materiale plastico che si ottiene è stato calandrato per formare un nastro e dal nastro sono stati ritagliati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro. I dischi sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro in una cella elettrochimica a bottone contenente un contro-elettrodo di sodio metallico (Aldrich) depositato su un foglio di rame. I due elettrodi erano separati da un foglio di fibra di vetro Whatman ed imbevuti con una soluzione di dietilcarbonato/etilencarbonato 1:1 contenente $NaClO_4$ in concentrazione 1 M.

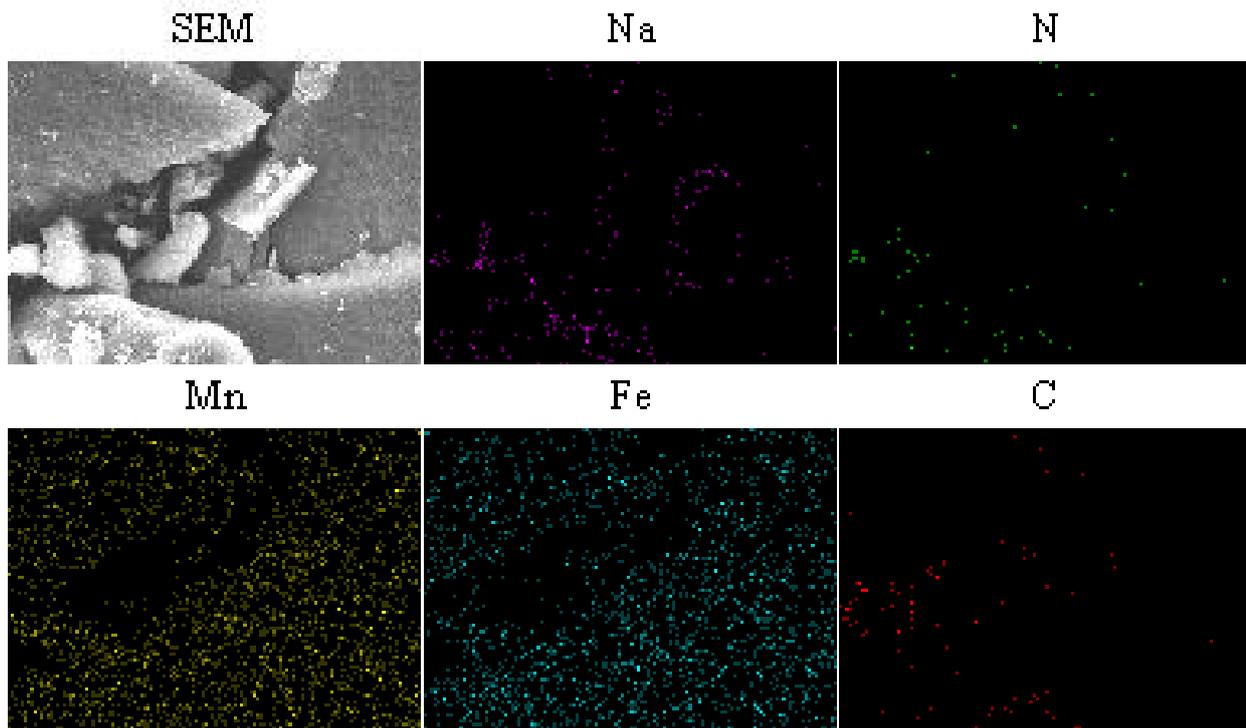


Figura 10. Mappatura chimica superficiale del materiale tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia. In alto a sinistra si riporta la foto SEM del materiale della quale è stata fatta la mappatura degli elementi sodio, azoto, manganese, ferro e carbonio, rispettivamente.

La cella a bottone è stata quindi collegata ad un ciclatore (Maccor 1000) e sono stati effettuati cicli galvanostatici a corrente pari a 0.238 mA. Considerando che il peso dell'elettrodo era di 21.2 mg, ne segue che il materiale attivo era pari a 17.8 mg. La capacità teorica del materiale può essere calcolata utilizzando la seguente formula:

$$C_t = n/PM * F / \text{sec} \quad (4)$$

dove C_t = è la capacità teorica (espressa in Ah per grammo), PM è il peso molecolare della sostanza, n sono il numero di elettroni scambiati durante il processo ossido-riduttivo, F è la costante di Farady (96486 Q/mole) e sec sono il numero di secondi contenuti in un'ora (3600). I processi elettrodici possono essere riassunti come:



Considerando quindi che nel nostro caso il numero di elettroni scambiati durante il processo ossido-riduttivo è pari a 2 in quanto sia il ferro che il manganese si trovano nello stato di ossidazione (II) e possono quindi scambiare un elettrone ciascuno, avremo che la capacità teorica è pari a:

$$C_t = 2/312.87 * 96486 / 3600 = 0.171 \text{ Ah g}^{-1}$$

la capacità dell'elettrodo risulta pertanto pari a circa 3.0 mA e la corrente usata per scaricarlo corrisponde ad un rate pari a circa $C/12$. I cicli sono stati condotti tra 4.2 V (in carica) e 2.0 V in scarica. Tra la carica e la scarica è stato inserito un periodo di riposo (rest) condotto per 5 minuti in condizione di circuito aperto (OCV). La figura 11 mostra i primi due cicli di carica e scarica.

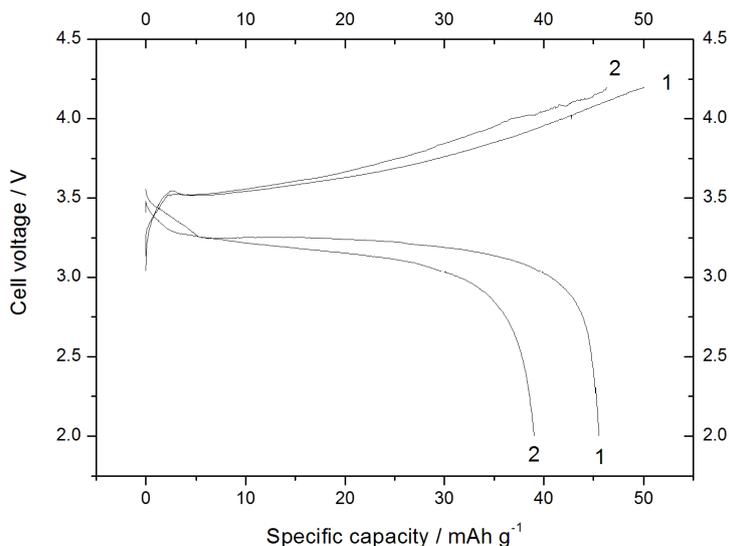


Figura 11. Profilo di tensione durante i primi due cicli di carica e scarica del materiale C1 caricato e scaricato ad un rate pari a C/12.

Si nota come la tensione a circuito aperto della cella sia pari a 3.0 V. Durante il primo ciclo di carica, la tensione cresce rapidamente per portarsi ad un valore di poco superiore ai 3.5 V circa, quindi inizia a crescere in maniera monotona per portarsi al valore di fine carica dopo aver accumulato circa 52 mAh per grammo di capacità. In scarica si nota che la tensione inizia ad un valore molto più basso del fine carica, circa 3.5 V. La tensione scende progressivamente seguendo un plateau localizzato a circa 3.23 V per poi bruscamente scendere per portarsi al valore di fine scarica. La capacità scaricata è di circa 45 mAh. Il secondo ciclo è simile al precedente, ma i valori di capacità in carica e scarica sono leggermente minori. Al terzo ciclo si è registrata un malfunzionamento in carica che ha impedito alla cella di continuare a ciclare. Il fatto che sia in carica che in scarica non si osservano i due plateau porta a ipotizzare che la reazione sia limitata al primo processo ossido riduttivo (eq. 3) mentre il secondo processo ossido riduttivo (eq. 4) non avviene. Il basso valore della capacità fa anzi intendere che anche il primo processo ossido riduttivo sia solo parziale. Per capire come mai ci troviamo di fronte a questa limitazione occorre analizzare cosa succede al termine della carica. La figura 12 mostra il valore di tensione che si registra subito dopo la carica, durante i 5 minuti di riposo che precedono la scarica e durante il primo istante di scarica. Appena dopo che la cella ha raggiunto il valore di fine carica, la tensione scende immediatamente a circa 3.90 V. Durante i 5 minuti di rest la tensione rimane pressoché costante per poi abbassarsi bruscamente appena inizia la scarica per portarsi da 3.85 V a 3.52 V. Le cadute di tensione dopo la carica e all'inizio della scarica sono pari a 0.30 e 0.33 V, rispettivamente. Se consideriamo i valori di corrente (pari a 0.238 mA) dalla legge di Ohm ricaviamo che il valore della caduta ohmica risulta compreso tra 1386 e 1260 Ω , valori abbastanza elevati per il buon funzionamento di una batteria. L'elevato valore della sovratensione è molto probabilmente legato a fenomeni di un lento trasferimento di massa degli ioni sodio. Il trasferimento di massa è il movimento del materiale da una posizione all'altra nell'elettrodo. Nei sistemi elettrochimici sono generalmente considerati tre modi di trasporto di massa, tra cui la diffusione, la convezione e la migrazione. Negli elettrodi allo stato solido l'unica limitazione da prendere in considerazione è quella dovuta alla diffusione del sodio all'interno del solido in quanto la migrazione che è il movimento delle specie cariche a causa di un gradiente di potenziale è nulla (essendo l'elettrodo allo stesso potenziale in tutta la sua estensione) e la convezione, che è il movimento di specie dovuto a forze è inefficace in un mezzo solido. La diffusione tende ad eliminare i gradienti di concentrazione per mezzo del movimento degli ioni dall'interno dell'elettrodo, dove esiste una elevata concentrazione, verso l'esterno dove la concentrazione è ridotta a causa del de-inserimento degli ioni sodio.

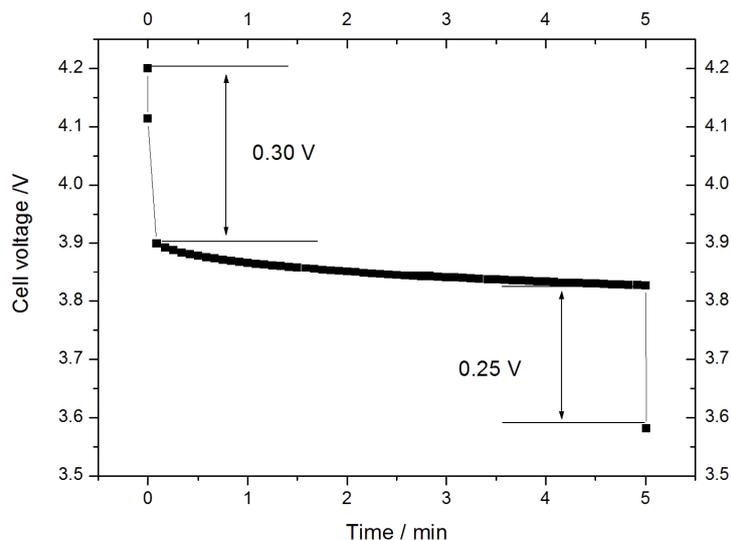


Figura 12. Tensione di cella a fine carica, durante il periodo di riposo che intercorre tra la carica e la scarica e subito dopo aver iniziato la scarica.

Se questo moto diffusivo non è efficiente la superficie dell'elettrodo viene ad essere depauperata di ioni sodio. La tensione dell'elettrodo cresce a seguito della caduta ohmica e l'elettrodo raggiunge la condizione di fine carica prima che tutto il sodio sia stato rimosso dall'interno del materiale. Una volta che si interrompe la corrente, viene a mancare la caduta ohmica e la tensione dell'elettrodo torna a valori relativamente bassi (circa 3.9 V). Quando si riprende la scarica si assiste ad un'ulteriore e repentina caduta di tensione dovuta al fatto che il sodio inserito nell'elettrodo tende a diffondere lentamente nella struttura. Quando si crea uno stato stazionario, per cui la quantità di sodio inserito diventa uguale a quella che diffonde, la tensione rimane costante (a circa 3.32 V) per quasi tutto il periodo di scarica. A fine scarica, l'eccesso di ioni sodio che si localizzano sulla superficie dell'elettrodo porta la tensione a precipitare rapidamente verso il valore di fine scarica.

3.3 Sintesi e caratterizzazione del materiale C2: esaciano ferrato di ferro e sodio $\text{Na}_2[\text{Fe(II)Fe(II)(CN)}_6]$

Alla pari dell'esaciano ferrato di manganese e sodio, l'esaciano ferrato di ferro e sodio è altrettanto invitante come materiale catodico per batterie sodio-ione per una serie di ragioni:

- possiede una struttura rigida aperta provvista di grandi siti interstiziali che possono garantire una mobilità accettabile degli ioni Na^+ in modo da accomodare la variazione del volume durante l'inserimento/ estrazione degli stessi;
- possiede una capacità specifica teorica di 170 mAhg^{-1} [dato basato sul composto di formula $\text{Na}_2[\text{Fe(II)Fe(II)(CN)}_6]$ a causa di una reazione redox teorica che coinvolge due elettroni];
- può essere sintetizzato in maniera molto semplice;
- la bassa tossicità e il basso costo lo rendono adatto per applicazioni su larga scala.

Tuttavia, le capacità riportate in letteratura sono ancora molto lontane dal valore teorico. Inoltre l'efficienza Coulombica dei vari materiali proposti in letteratura appare bassa, così come la ciclabilità. È stato osservato che le scarse prestazioni elettrochimiche del materiale sono principalmente imputabili alla sua struttura cristallina [137]. Infatti la presenza all'interno del gruppo $[\text{Fe(CN)}_6]$ di posizioni vacanti occupati da acqua di coordinazione rende inefficiente lo stoccaggio del sodio (vedi figura 13). Inoltre le posizioni vacanti possono indurre distorsioni del reticolo cristallino che possono portare anche alla rottura

dei ponti Fe-C≡N-Fe e al collasso della struttura con conseguente riduzione della capacità specifica, perdita di capacità con la ciclazione, bassa efficienza Coulombica ed in definitiva un deterioramento delle prestazioni elettrochimiche. I metodi di preparazione classici dell'esacianoferrato di ferro e sodio portano ad un materiale con un elevato numero di posizioni vacanti nel quadro cristallo che causano quindi un rapido processo di deterioramento del materiale con la ciclazione [115]. Jiang et al. [139] hanno riportato che un materiale di formula $\text{Na}_{0.61}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]_{0.94}$ ha mostrato un'elevata stabilità ciclica, nonché un'elevata capacità specifica in semicelle che impiegano il sodio metallico come anodo. Tuttavia, il contenuto di Na in $\text{Na}_{0.61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}$ è di 0.61 per unità di formula e la capacità specifica teorica è limitata a ca. 61 mAh g^{-1} (dato basato sull'intercalazione/de-intercalazione di 0,61 Na^+ ioni per unità di formula. Il problema principale che si incontra nella sintesi del composto $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ con elevato contenuto di Na ($x \sim 1$) è dovuto al fatto che gli ioni Fe^{2+} sono facilmente ossidabili.

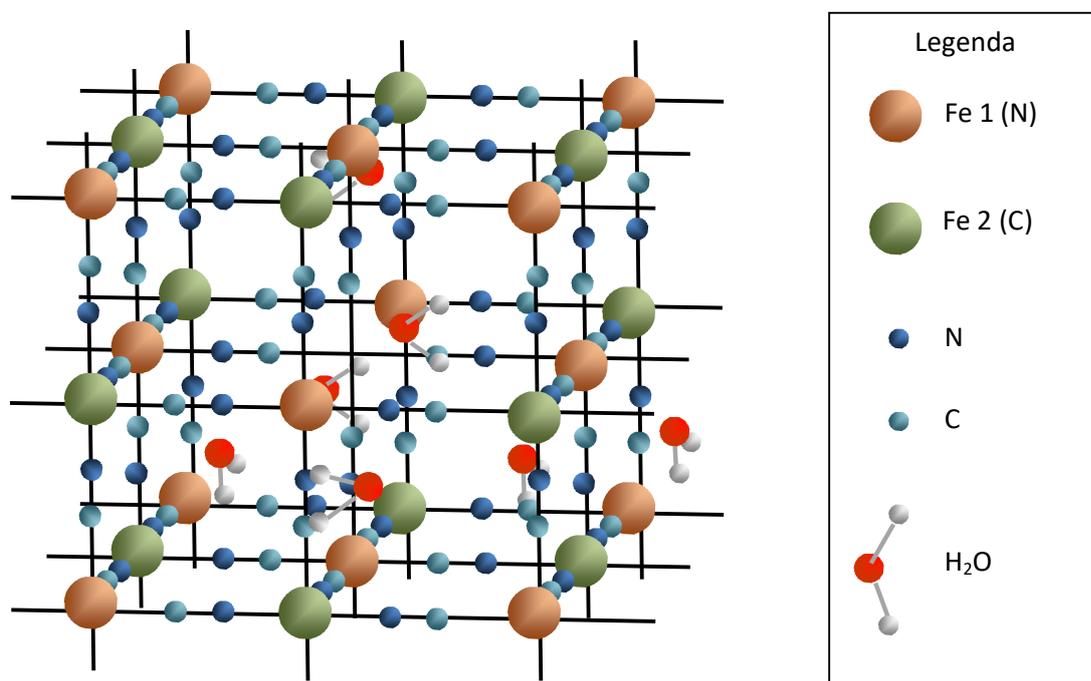


Figura 13. Struttura cristallina dell' esacianoferrato di ferro. I due tipi di ferro (Fe 1 colorato in marroncino e Fe 2, colorato in verde) si distinguono in quanto il primo è legato all'azoto (sfera colorata in blu scuro) mentre l'altro (Fe 2) è collegato al carbonio (sfera colorata in celeste) Al centro della struttura si nota una vacanza di ferro di tipo 2. Le palline rosse e bianche rappresentano O e H nelle molecole dell'acqua.

Come conseguenza si assiste ad un aumento della valenza media del Fe e, per la conservazione dell'elettro-neutralità, ad una concomitante diminuzione del contenuto di Na. Pertanto, riuscire ad ottenere l'esacianoferrato di ferro e sodio ricco di Na è ancora una sfida aperta. You è riuscito a sintetizzare l'esacianoferrato di ferro e sodio con un elevato contenuto di sodio $[\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6]$ preparando il materiale in presenza di acido ascorbico o conducendo la reazione sotto azoto, e producendo in tal modo un materiale ad elevata capacità di carica nel primo ciclo [140]. L'uso concomitante dell' acido ascorbico e dell'atmosfera di azoto previene l'ossidazione del Fe^{2+} ed aumenta il contenuto di Na che può arrivare fino a 1,63 per unità di formula. Questo esacianoferrato di ferro ricco di sodio ha presentato un'elevata efficienza Coulombica nel primo ciclo ($\sim 98\%$) e nei seguenti cicli ($\sim 100\%$), alta capacità specifica (150 mAhg^{-1}) e ritenzione di capacità superiore (90% Dopo 200 cicli).

Preparazione e caratterizzazione del materiale C2. $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Il materiale C2 di formula $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ è stato preparato per via umida utilizzando l'azoto per prevenire fenomeni di ossidazione del ferro (II). Innanzitutto è stata preparata una soluzione sciogliendo il $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (MW = (MW 303.91, 3.04 g, 10

mmol) in 50 mL di H₂O. Si aggiunge una soluzione di FeSO₄·7H₂O (MW = 278.01, 2.78 g, 10 mmoli) in 50 mL di acqua. Si mescolano le due soluzioni sotto agitazione e sotto azoto. Al termine dell'aggiunta si lascia sotto agitazione per pochi minuti. Si centrifuga e si raccoglie il materiale di fondo come gel. Si lascia asciugare in camera secca per un WE. Dopo questo periodo il peso del materiale è di 2.97 g Na₂[Fe^{II}Fe^{III}(CN)₆] (MW = 313.6, 9.47 mn). Il materiale è stato caratterizzato ai raggi X, termogravimetria, microscopia elettronica ed infine utilizzato per realizzare un elettrodo.

Caratterizzazione strutturale. La figura 14 mostra il diffrattogramma del campione C2. La struttura del composto è stata caratterizzata tramite diffrattometria su polveri ai raggi X (XRD) ottenuta con un diffrattometro Smartlab 3kW dotato di radiazioni Cu Ka ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La risoluzione angolare nelle scansioni era di 0.02 gradi su una gamma di 2Θ di 10-70 gradi. Dall'analisi dei picchi di diffrazione è possibile identificare la struttura come romboedrica (gruppo spaziale $r3m$) piuttosto che cubica. Questo è evidenziato dallo sdoppiamento dei picchi di riflessione a $2\Theta = 23.9^\circ$ e 24.7° , appartenenti ai piani 220 e 024 tipici della struttura romboedrica e dal picco di riflessione che si trova a $2\Theta = 35^\circ$ nella struttura cubica e che tende a spostarsi verso angoli più bassi per la struttura romboedrica (in questo caso il picco di riflessione del piano del piano 404 si trova a $2\Theta = 34.8$). Il fatto che la struttura sia romboedrica ci permette di affermare che il cristallo tende a formare una struttura a bassa simmetria la quale può contenere più ioni Na⁺ rispetto ad una struttura cubica.

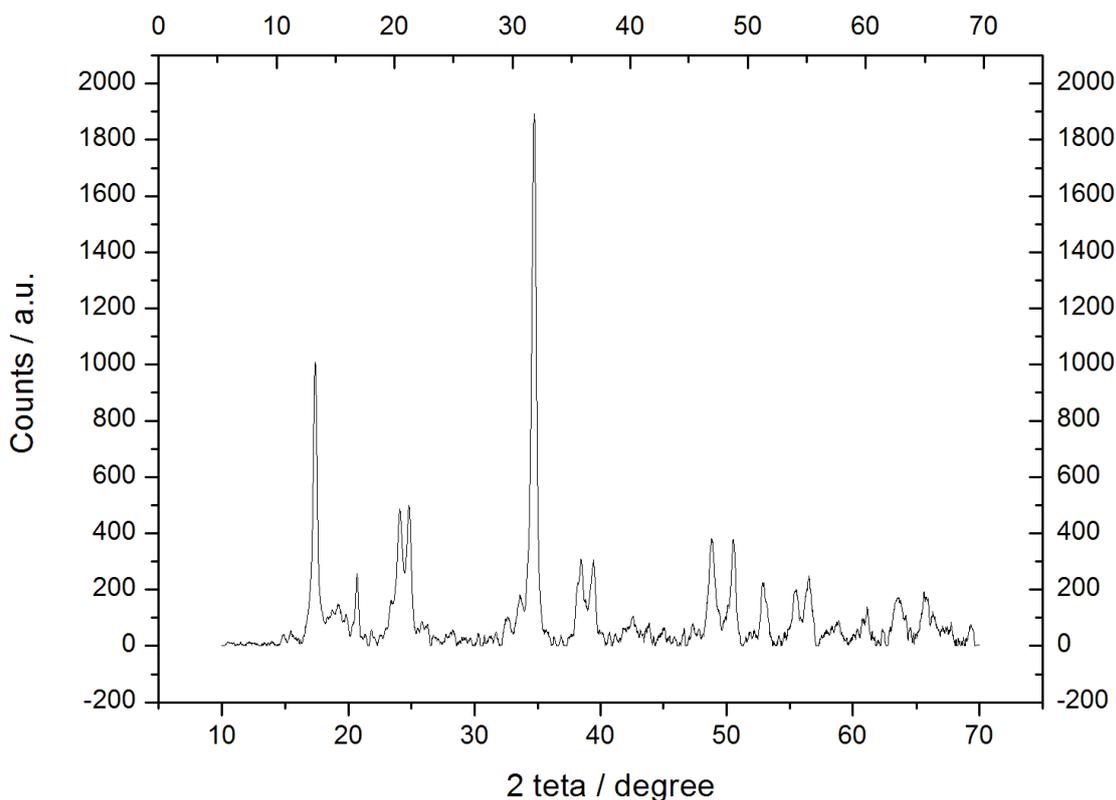


Figura 14. Diffrattogramma del materiale C2.

Caratterizzazione termo gravimetrica. La figura 15 mostra la curva TG per il campione C2 (curva verde) insieme con le TG relative al prodotto C1 precedentemente seccato sotto vuoto (curva blu) e a 110°C (curva rossa). Le curve sono state registrate in aria usando una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C min}^{-1}$. La perdita di peso nel NaFe₂(CN)₆ avviene in modo più graduale rispetto al Na₂FeMn(CN)₆ ed è contraddistinta da diversi effetti esotermici. Il processo di disidratazione, che in parte inizia a bassa temperatura, si completa solo a circa 200°C . In questo intervallo di temperatura il materiale ha perso circa il 10 % in peso. Se

correliamo tale perdita di peso solo al processo di disidratazione risulta che le moli di acqua per mole di prodotto sono pari a:

$$\text{moli (H}_2\text{O)/moli(Na}_2\text{[Fe}_2\text{(CN)}_6\text{)]} = \{\% \text{peso}/\text{PM(H}_2\text{O)}\} / \{(100-\% \text{peso})/\text{PM(Na}_2\text{[Fe}_2\text{(CN)}_6\text{)]}\}$$

e sostituendo i valori numerici otteniamo:

$$(10/18)/((100-10)/313.6) = 1.93$$

Pertanto possiamo dire che il composto di partenza ha la seguente stechiometria: $\text{Na}_2\text{[Fe}_2\text{(CN)}_6\text{]} \cdot 1.93 \text{ H}_2\text{O}$ con un peso molecolare pari a 348.3.

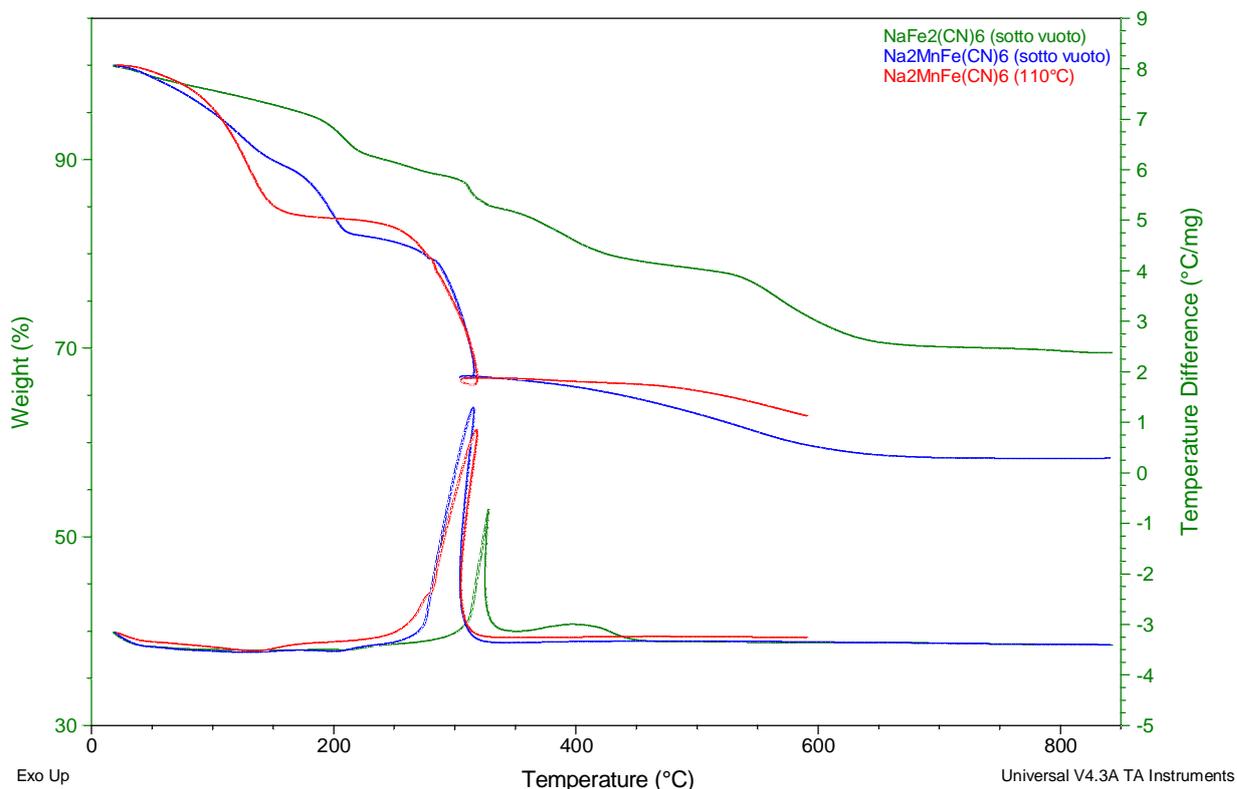


Figura 15. Analisi termo gravimetrica per il campione C2 seccato sotto vuoto condotta in aria a 10°C al minuto (curva verde). La curva blu è la curva termo gravimetrica del campione C1 seccato sotto vuoto mentre quella rossa si riferisce al campione C1 seccato in camera secca. Le curve in basso rappresentano le derivate della curve termo gravimetriche.

Continuando a scaldare il campione, arrivati a 320°C, si assiste ad una ulteriore perdita di peso con un effetto termico molto importante. La decomposizione però non si completa a questa temperatura ma continua fino a 450°C. Infine, nell'intervallo di temperatura compreso tra 550 e 650°C si assiste ad una ulteriore perdita di peso senza una corrispondente variazione termica. Se la perdita di peso compresa tra 320 e 450 °C può essere correlata alla decomposizione ossidativa del $\text{Na}_2\text{[Fe}_2\text{(CN)}_6\text{]}$, la perdita di peso tra 550 e 650°C sembra essere dovuta ad una decomposizione non ossidativa. Al termine dell'analisi la perdita totale di peso è pari al 30% del peso iniziale. Da questa analisi comparata segue che l'acqua contenuta nel $\text{Na}_2\text{[Fe}_2\text{(CN)}_6\text{]}$ a parità di trattamento, è minore rispetto a quella trovata per il $\text{Na}_2\text{[FeMn(CN)}_6\text{]}$. Inoltre la stabilità termica del $\text{Na}_2\text{[Fe}_2\text{(CN)}_6\text{]}$ è leggermente più alta rispetto a quella del $\text{Na}_2\text{[FeMn(CN)}_6\text{]}$, indicando una struttura più stabile.

Caratterizzazione morfologica. La figura 16 mostra due immagini del materiale C2 ingrandite la prima a sinistra 35 volte e quella a destra 200 volte. A basso ingrandimento il materiale si presenta formato da lamelle molto piatte caratterizzate dalla presenza di piccoli punti sferici con una differente cromia. Diverse crepe attraversano il materiale. All'aumentare dell'ingrandimento si notano meglio i punti sferici che comunque sembrano appartenere allo stesso piano del materiale.

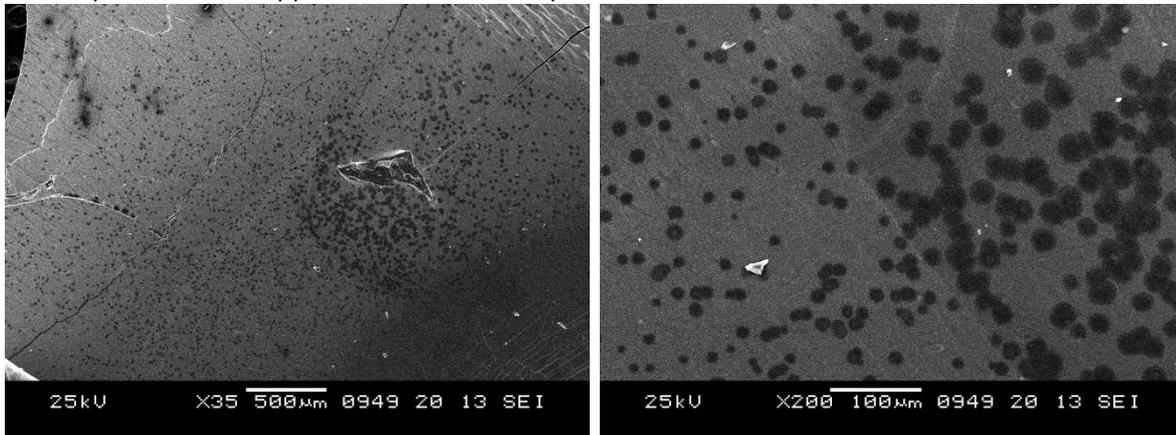


Figura 16. Immagine del materiale C2 ingrandita 35 volte (a sinistra) e 200 volte (a destra).

Aumentando ulteriormente l'ingrandimento (Fig. 17) la situazione non cambia. Si continua a osservare una struttura molto piatta sulla quale sono presenti delle formazioni sferiche. Queste sfere presentano una colorazione differente al bordo rispetto al centro. In alcuni casi i bordi sono più chiari mentre in altri è il centro ad apparire di un colore più tenue rispetto al bordo. Ad elevato ingrandimento (X1000) si nota chiaramente la fessurazione che attraversa il materiale dividendo il piano in due porzioni.

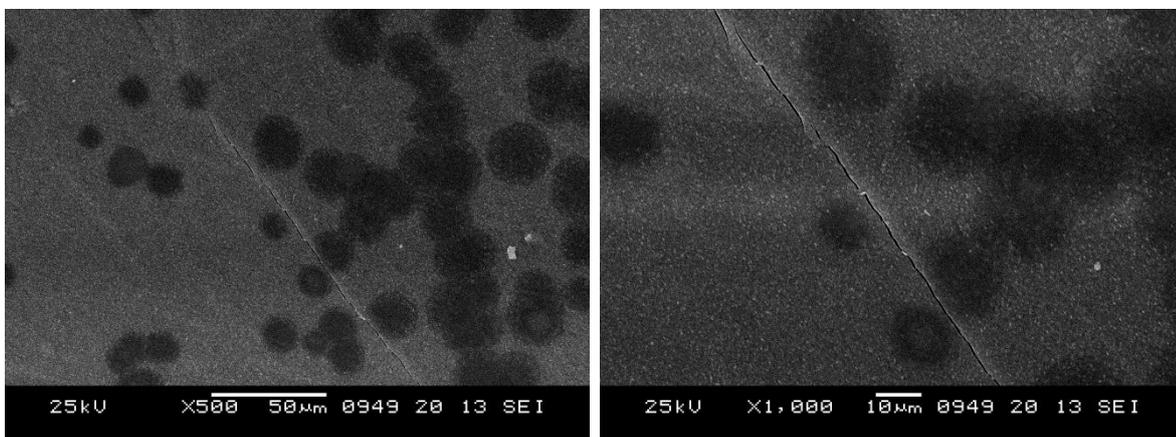


Figura 17. Immagine del materiale C2 ingrandita 500 volte (a sinistra) e 1000 volte (a destra).

Se osserviamo la figura 18 in cui l'immagine ad elevato ingrandimento è ottenuta in modalità back scattering possiamo osservare come il campione appaia molto uniforme. Solo ad un attento esame possiamo riconoscere le formazioni sferiche precedentemente osservate. Di queste formazioni è possibile osservare solo il bordo che risulta di un tono più tenue rispetto all'interno. Come risultato le formazioni sferiche appaiono come anelli chiari su un fondo uniformemente colorato. La figura 19 mostra i risultati dell'analisi elementare effettuata tramite EDX su quattro punti, due dei quali (1 e 3) sono stati scelti all'interno delle formazioni circolari mentre i rimanenti sono stati scelti sulla superficie del campione in zone non colorate. Il punto 2 è stato scelto in prossimità del punto di frattura. Dall'analisi dei dati emergono una serie di evidenze:

1. Il carbonio non è presente in nessuno dei campioni analizzati;
2. la percentuale di azoto varia in maniera elevata, passando da circa l'1% (punto 3) a ben oltre l'8% (punto 1);
3. la quantità di ossigeno è abbastanza uniforme e si assesta a poco più del 40% in peso;
4. la quantità di sodio è abbastanza uniforme e si assesta tra il 22% ed il 24% in peso;
- 5 la quantità di ferro è bassa e, ad eccezione di un punto (punto 3 dove la concentrazione è del 7%), la sua concentrazione è uniforme (compresa tra il 4.3 ed il 4.5 % in peso).
6. in tutti i punti è presente zolfo in quantità elevata compresa tra il 22 ed il 26 %.

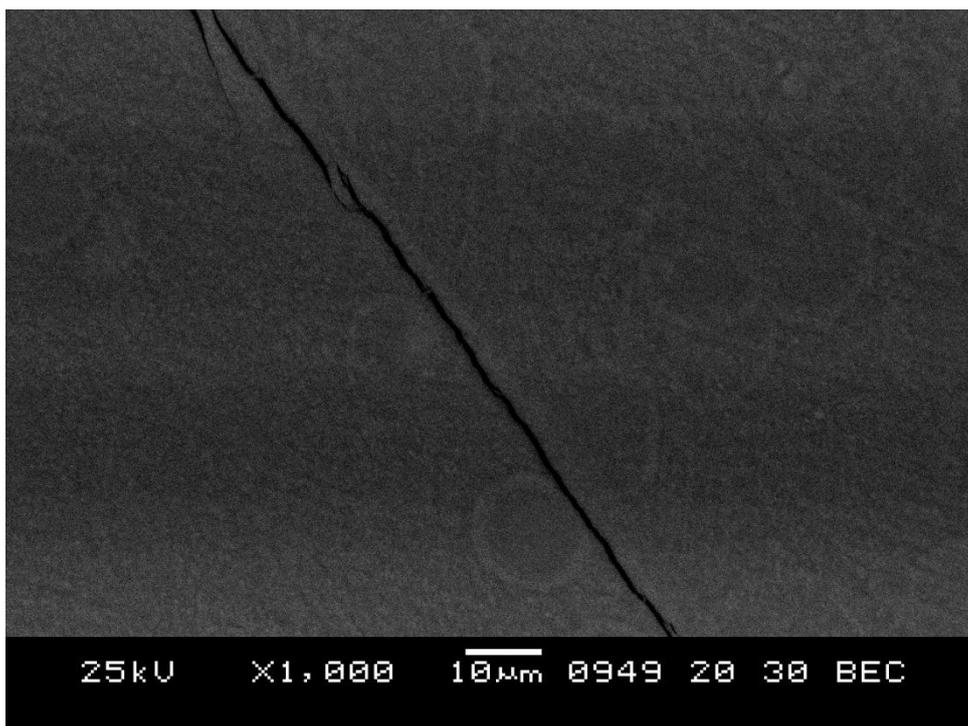


Figura 18. Immagine del materiale C2 ottenuta in modalità back scattering (BEC) ingrandita 1000 volte.

L'assenza del carbonio e la variabilità osservata nella presenza di azoto e di ferro porta a concludere che il campione è mascherato in superficie da qualche altro composto che è co-precipitato durante la sintesi. L'elevata quantità di ossigeno, zolfo e sodio presenti nel campione fanno presupporre che il materiale che è co-precipitato durante la sintesi sia un solfato di sodio. Le percentuali in peso degli elementi nel Na_2SO_4 sono 32 % per il sodio, 22% per lo zolfo e 45% per l'ossigeno ed in effetti, a parte il sodio, la percentuale in peso degli altri due elementi si avvicina molto al valore trovato. Probabilmente il prodotto co-precipitato in superficie è un solfato misto di ferro e sodio e questo giustifica sia la minor presenza di sodio che la presenza di ferro come riportato nell'analisi EDX. Tale solfato non si rileva ai raggi X in quanto amorfo. L'uniformità del campione è dovuta alla distribuzione superficiale del solfato che ricopre uniformemente le particelle di cianuro. Considerando l'uniforme distribuzione dell'immagine back scattering si può azzardare l'ipotesi che le particelle scure viste al SEM siano particelle di cianuro di ferro ricoperte di una miscela di solfato di sodio e ferro.

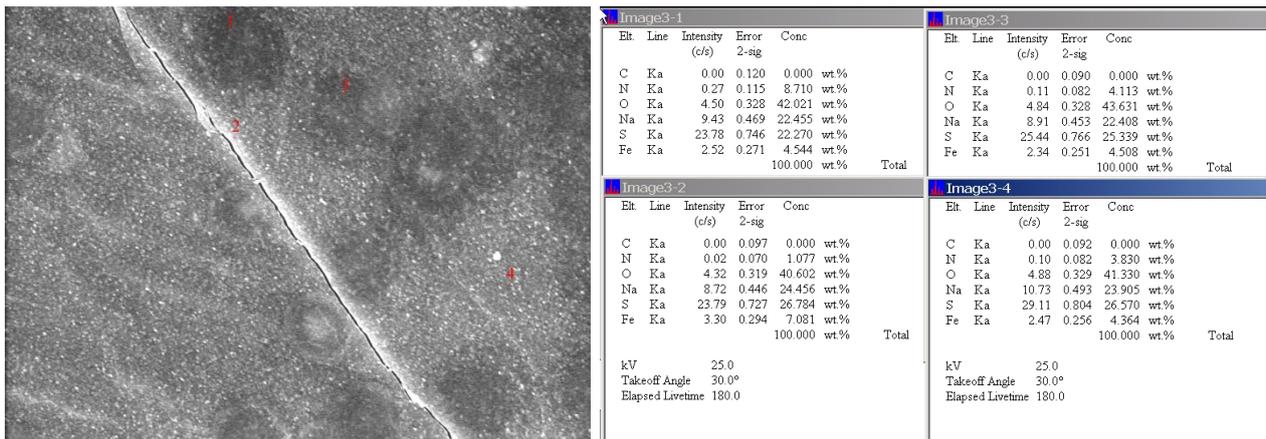


Figura 19. Analisi chimica puntiforme del materiale tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia. A destra è mostrato il risultato dell'analisi.

Caratterizzazione elettrochimica. Preparazione dell'elettrodo. L'elettrodo è stato preparato mescolando 450 mg del materiale attivo (75% in peso) con 102 mg di carbone KJB (17% in peso) e 49 mg di Teflon (8% in peso). Il materiale plastico che si ottiene è stato calandrato per formare un nastro e dal nastro sono stati ritagliati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro. I dischi sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro in una cella elettrochimica a bottone contenente un contro-elettrodo di sodio metallico (Aldrich) depositato su un foglio di rame. I due elettrodi erano separati da un foglio di fibra di vetro Whatman ed imbevuti con una soluzione di dietilcarbonato/etilencarbonato 1:1 contenente NaClO_4 in concentrazione 1 M. La cella a bottone è stata quindi collegata ad un ciclatore (Maccor 1000) e sono stati effettuati cicli galvanostatici a corrente pari a 0.148 mA. Considerando che il peso dell'elettrodo era di 14.0 mg, ne segue che il materiale attivo era pari a 10.5 mg. La capacità teorica del materiale può essere calcolata utilizzando la seguente formula (4). I processi elettrochimici possono essere riassunti come:



Considerando quindi che nel nostro caso il numero di elettroni scambiati durante il processo ossido-riduttivo è pari a 2 in quanto entrambi gli atomi di ferro si trovano nello stato di ossidazione (II) e possono quindi scambiare un elettrone ciascuno, avremo che la capacità teorica è pari a:

$$C_t = 2/313.6 * 96486/3600 = 0.170 \text{ Ah g}^{-1}$$

la capacità dell'elettrodo risulta pertanto pari a circa 1.78 mA e la corrente usata per scaricarlo corrisponde ad un rate pari a circa $C/12$. I cicli sono stati condotti tra 4.3 V (in carica) e 2.0 V in scarica. Tra la carica e la scarica è stato inserito un periodo di riposo (rest) condotto per 5 minuti in condizione di circuito aperto (OCV). La figura 20 mostra il primo ciclo di carica e scarica. Durante il primo ciclo di carica, la tensione cresce rapidamente per portarsi ad un valore di poco superiore ai 3.1 V circa, quindi inizia a crescere e presenta un flesso a 3.78 V dopo aver accumulato circa 80 mAh g^{-1} di capacità. Dopo il flesso la tensione di cella continua a crescere monotonicamente fino a raggiungere il valore di fine carica (4.3 V) avendo accumulato quasi 150 mAh g^{-1} di capacità. La capacità totale risulta essere di poco inferiore al doppio della capacità di flesso. Anche in scarica si nota la presenza di due plateau, uno localizzato intorno a 3.20 V e l'altro a 2.71, con un flesso localizzato a 2.96 V. La capacità totale scaricata è di 106 mAh g^{-1} mentre la capacità al flesso corrisponde a 46 mAh g^{-1} , circa il 50% della capacità totale. Al secondo ciclo si è registrato un malfunzionamento in carica che ha impedito alla cella di ciclare in maniera regolare. Sono stati effettuati

diversi cicli di carica e scarica che presentano anomali valori in prossimità del processo di fine carica, probabilmente dovuti ad ossidazione dell'elettrolita.

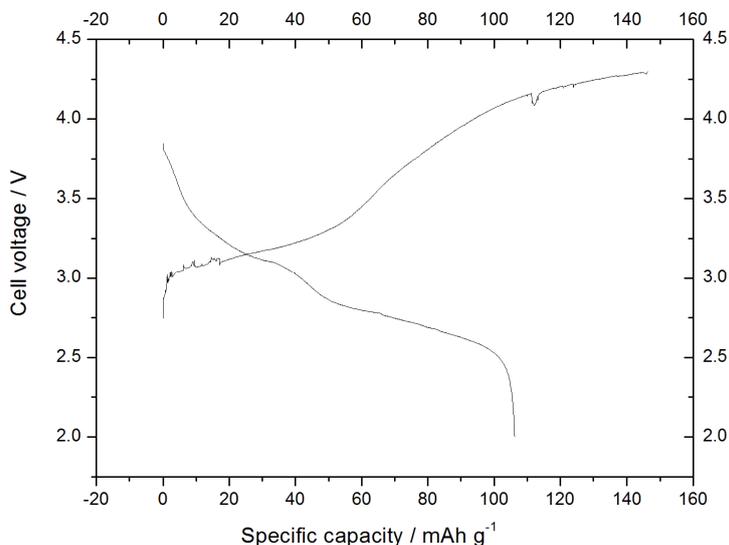


Figura 20. Profilo di tensione durante il primo ciclo di carica e scarica del materiale C2 caricato e scaricato ad un rate pari a C/12.

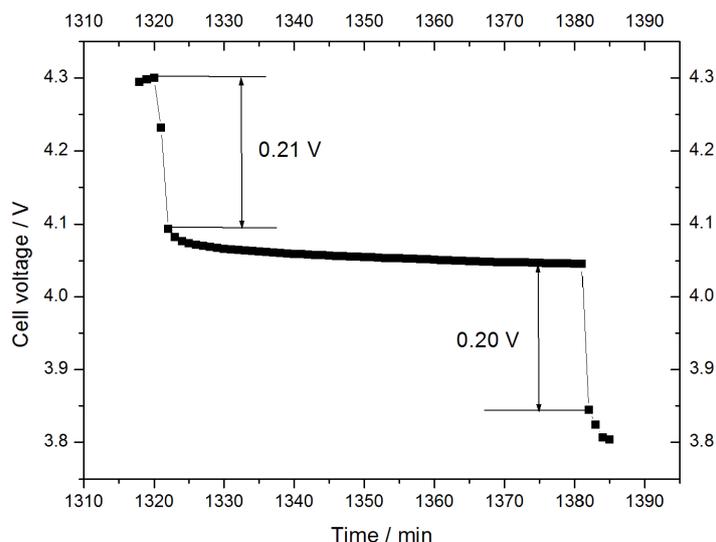


Figura 21. Tensione di cella a fine carica, durante il periodo di riposo che intercorre tra la carica e la scarica e subito dopo aver iniziato la scarica per il materiale C2.

Il fatto che sia in carica che in scarica si osservano i due plateau conferma che la reazione procede attraverso entrambi gli intermedi (eq. 5 e 6). Il valore della capacità in carica è prossimo a quello teorico (150 vs. 170 mAh g⁻¹) mentre in scarica il valore è notevolmente più basso (106 mAh g⁻¹). Anche in questo caso è stato analizzato il comportamento della cella in prossimità del fine carica e la figura 21 riporta il valore di tensione che si registra subito dopo la carica, durante i 5 minuti di riposo che precedono la scarica e durante il primo istante di scarica. La caduta ohmica è sia in carica che in scarica pari a circa 200 mV. Considerando una corrente di 0.148 mA segue che la resistenza offerta al passaggio della corrente dalla cella è pari a 1351 ohm, un valore prossimo a quello calcolato in precedenza per l'esaciano ferrato di sodio e manganese. Anche in questo caso l'elevato valore della sovratensione è probabilmente legato a fenomeni di un lento trasferimento di massa degli ioni sodio all'interno del materiale.

3.4 Sintesi e caratterizzazione del materiale C3: $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$

Le strutture stratificate di formula Na_xMO_2 (con M = metallo di transizione) sono state ampiamente investigate per essere usate come materiali ad intercalazione. Principalmente gli ossidi stratificati di formula Na_xMO_2 possono essere classificati in due tipi strutturali principali chiamati P2 e O3, in cui gli ioni Na occupano rispettivamente le posizioni prismatiche (P) o siti ottaedrici (O) della struttura. Composti di formula NaNiO_2 e NaMnO_2 con struttura di tipo O3, sono stati sintetizzati tramite reazione allo stato solido e si sono rivelati utili come materiali ad intercalazione. Tuttavia, questi materiali mostrano diversi plateau nelle loro curve di scarica/carica e modesta ritenzione di capacità in funzione del numero dei cicli. In confronto ai materiali con struttura tipo O3, i materiali con struttura P2 hanno attirato molta attenzione a causa della loro elevata capacità specifica e della loro facile sintesi. Vari materiali catodici con struttura P2 sono stati riportati in letteratura. Questi materiali mostrano buone capacità, ma la ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli e la capacità in cicli ad elevata densità di corrente devono ancora essere migliorate. In questo rapporto, ci proponiamo di indagare le proprietà di un ossido a base di sodio, nichel e manganese di formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ con struttura P2 sintetizzato con un metodo di reazione allo stato solido. In questo ossido il Ni è stato sostituito dal Mn per rendere il materiale meno tossico e meno costoso, pur mantenendo capacità accettabili.

Sintesi del $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$. Il composto di formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ è stato sintetizzato con un metodo tradizionale di reazione allo stato solido miscelando quantità stechiometriche degli acetati dei metalli. Le quantità degli acetati sono riportate nella tabella 4.

Tabella 4. Peso, moli e rapporto molare degli elementi chimici utilizzati per la sintesi del composto di formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$.

Nome chimico	Formula	Quantità / g	PM	mMoli	Rapporto
Sodio acetato tri-idrato	$(\text{CH}_3\text{COO}) \text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.72	136.08	20	1
Litio acetato bi-idrato	$(\text{CH}_3\text{COO}) \text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.408	102.02	4	0.2
Nichel acetato tetra-idrato	$(\text{CH}_3\text{COO}) \text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.24	248.84	5	0.25
Manganese acetato tetra-idrato	$(\text{CH}_3\text{COO}) \text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.67	245.09	15	0.75

Gli acetati sono stati accuratamente pesati e macinati utilizzando un ball milling per 1 ora. Dopo il mescolamento la miscela degli acetati è divenuta deliquescente. La miscela è posta in un crogiuolo e scaldata a 800°C. Si lascia a questa temperatura per 3h. Quindi si raffredda a temperatura ambiente. Dopo il trattamento sono stati recuperati circa 1.5 grammi di materiale ($\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, PM = 112.25, 13.36 mMoli, resa = 67%). Parte del materiale è stato espulso dal contenitore per cui la resa è solo approssimativa.

Caratterizzazione strutturale. Il pattern di diffrazione ai raggi X della polvere del composto di formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ è mostrato in figura 22. La scansione è stata effettuata tra 10 e 80° tramite il diffrattometro Smartlab 3 kW. I picchi possono essere indicizzati in base alla struttura esagonale P2, appartenente al gruppo spaziale P63/mmc del materiale $\alpha\text{-Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ (JCPDS N° 27-0751). I picchi non appartenenti a questa struttura e contrassegnati da un asterisco possono essere attribuiti ad una fase secondaria del tipo Li_2MnO_3 (JCPDS no 81-1953). L'intensità elevata dei picchi riflette un elevato grado di cristallizzazione del materiale.

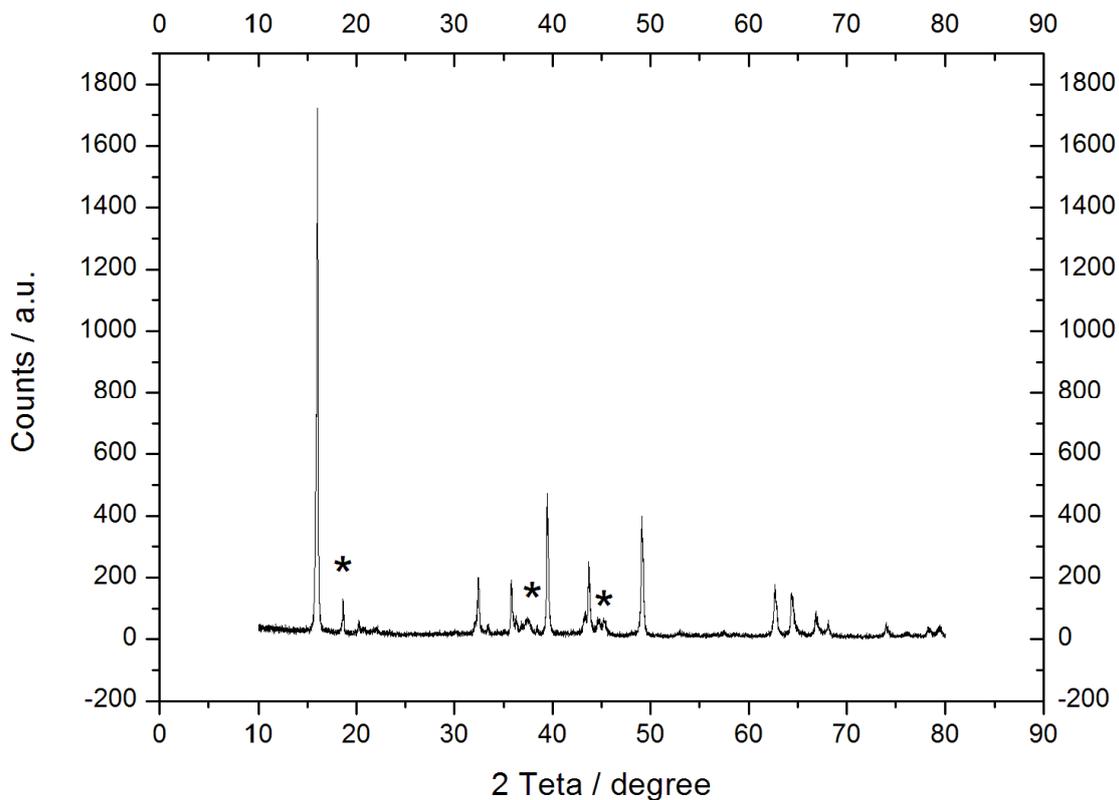


Figura 22. Diffratogramma del materiale C3.

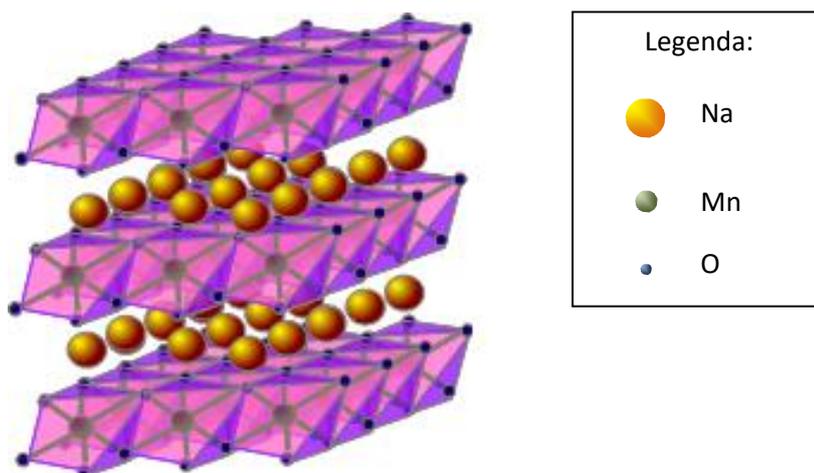


Figura 23. Struttura layered dell'isomero α - NaMnO_2

Quattro picchi di riflessione sono osservati nell'intervallo che va da 62° a 68° . Questi picchi appaiono ben definiti e non sdoppiati, coerentemente con quanto predetto per una struttura esagonale di tipo P2. I picchi deboli osservati nell'intervallo angolare compreso tra 20° e 30° possono indicare la presenza di una superstruttura [141] causata dal diverso accoppiamento spin/orbitali che potrebbe ordinare i siti piramidali o ottaedrici generando una sovrastruttura in grado di raddoppiare il bordo più corto della cella

cristallografica unitaria. Rispetto ai valori indicati dal JCPDS per l' α - NaMnO_2 , si evidenzia che tutti i picchi di diffrazione di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ sono spostati ad angoli di diffrazione superiori, il che corrisponde ad un valore del parametro c del reticolo più piccolo. Questo è probabilmente dovuto dall'occupazione di ioni di litio e nichel nel livello normalmente occupato dal metallo di transizione (TM) che porta ad una diminuzione delle forze elettrostatiche repulsive tra gli strati occupati dal metallo di transizione. Inoltre il valore di d -spacing del sodio è più grande di quello del litio. Pertanto è confermato che i cationi sodio occupano siti prismatici trigonali e si trovano in strati posizionati tra quelli occupati dagli atomi del metallo di transizione.

Caratterizzazione morfologica. L'analisi SEM al microscopio elettronico è stata condotta per osservare la morfologia della polvere di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$. Foto SEM a diversi ingrandimenti sono mostrate in figura 24 e 25. Il $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ presenta a basso ingrandimento una struttura uniforme in cui non si distinguono particelle primarie. Si notano invece vari strati e buchi sulla superficie del materiale. A maggior ingrandimento si notano una superficie fratturata sulla quale sono presenti strutture di piccole dimensione di colore chiaro, molto luminose, che risultano in contrasto con la superficie scura del materiale. A 35 ingrandimenti (Fig. 24 a sinistra) si comincia ad evidenziare la struttura superficiale del materiale, meglio evidenziata nella foto scattata a 1000 ingrandimenti (Fig. 25 a destra). La superficie risulta formata da piccole particelle sferiche e da filamenti che partono dalle particelle e culminano nelle strutture più luminose evidenziate in precedenza. Queste ultime non sembrano differenti dalle particelle sferiche presenti sulla superficie, ma a differenza di queste ultime, sono in posizione più elevata rispetto al resto della superficie.

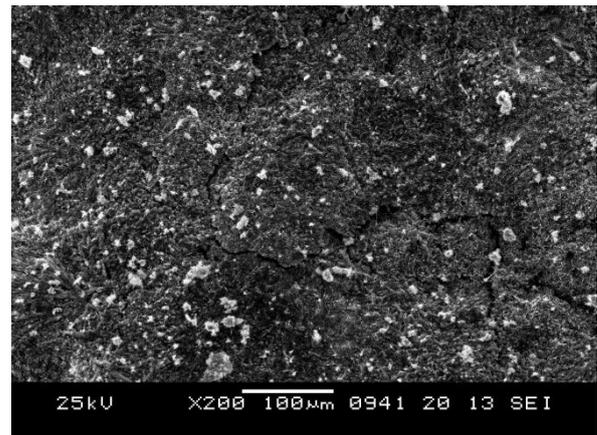
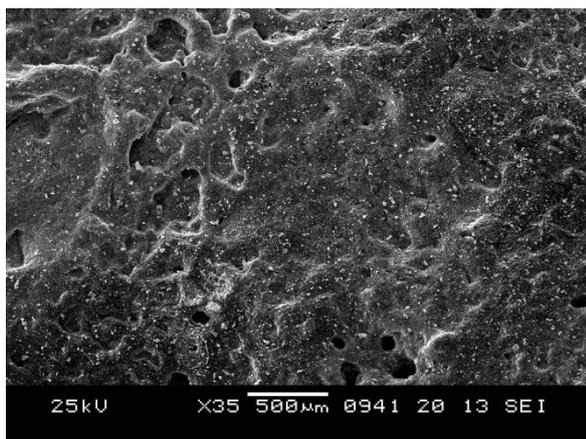


Figura 24. Immagine del materiale C3 ingrandita 35 volte (a sinistra) e 200 volte (a destra).

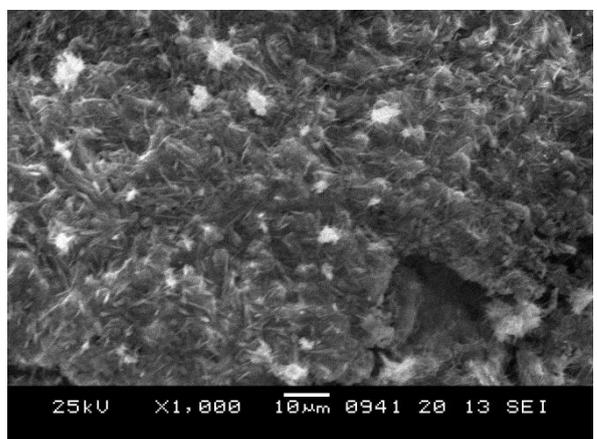
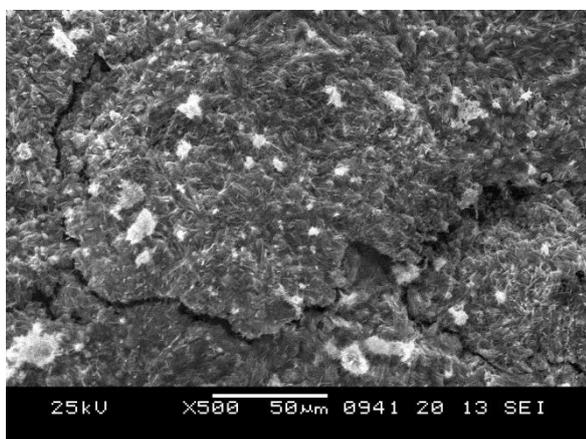


Figura 25. Immagine del materiale C3 ingrandita 500 volte (a sinistra) e 1000 volte (a destra).

Per meglio valutare la morfologia del materiale è stata scattata una fotografia a maggior ingrandimento come mostrato in figura 26 a sinistra. Si notano le particelle primarie di dimensioni circa 1 µm e strutture filamentose di alcuni micron di lunghezza e dimensioni laterali nanometriche. Nella stessa figura, a destra, è riportata l'immagine ottenuta con gli elettroni retrodiffusi. In tale condizione il materiale si presenta molto uniforme. Si riescono ad apprezzare strutture prismatiche di forma rettangolare con lunghezza nell'intervallo di 2-5 µm e larghezza di 1-2 µm.

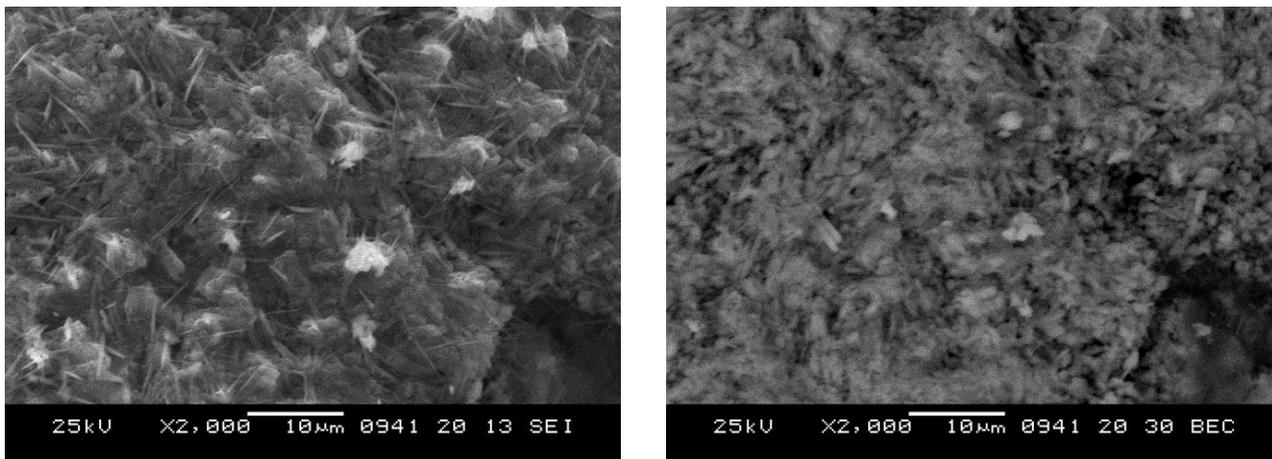


Figura 26. Immagine del materiale C3 ingrandita 2000 volte ottenuta tramite elettroni secondari (a sinistra) o tramite elettroni retro-diffusi (a destra). In entrambi i casi la zona inquadrata è la stessa.

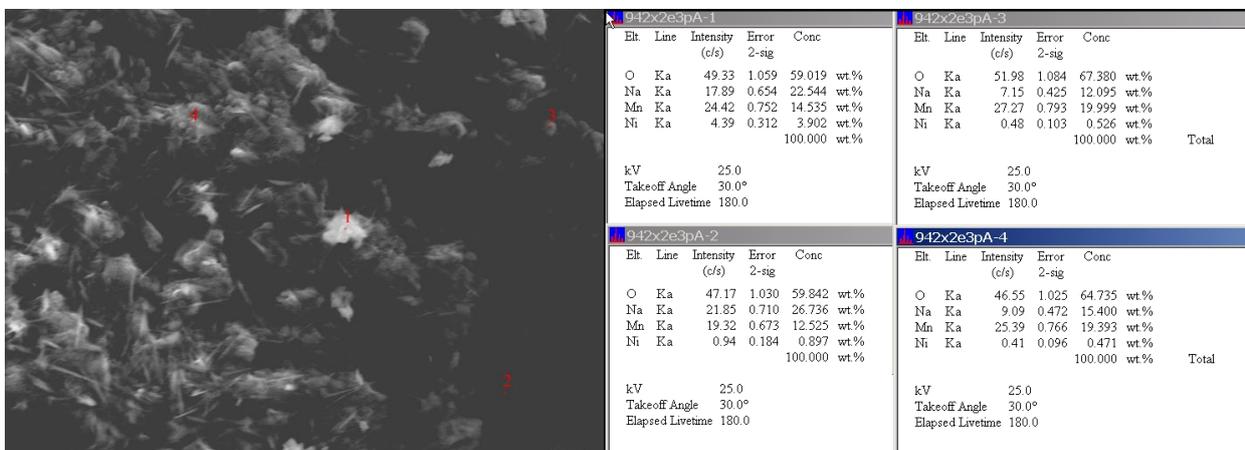


Figura 27. Analisi chimica puntiforme del materiale tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (a sinistra). A destra è mostrato il risultato dell'analisi.

La figura 27 mostra i risultati dell'analisi elementare effettuata tramite EDX su quattro punti, due dei quali (1 e 3) sono stati scelti in prossimità delle formazioni molto luminose presenti sulla superficie del campione. Il punto 4 è stato scelto sulla superficie non luminosa del campione ed il punto 2 nella cavità presente in basso a destra nell'immagine SEM. Il campione presenta variazioni abbastanza elevate nelle concentrazioni degli elementi. Per quanto riguarda l'ossigeno la sua percentuale varia tra il 59 ed il 67 %, mentre il manganese è presente tra il 12 ed il 20%. Il nichel ha una concentrazione tra lo 0.4 ed il 4.0 %. I punti 1 e 2 presentano un eccesso di sodio (pari al 22.5 e 26.7%, rispettivamente) probabilmente a causa del basso contenuto dei metalli di transizione, mentre i rimanenti hanno un contenuto di sodio intorno al 12%. La

figura 28 mostra la mappatura chimica superficiale del materiale tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia.

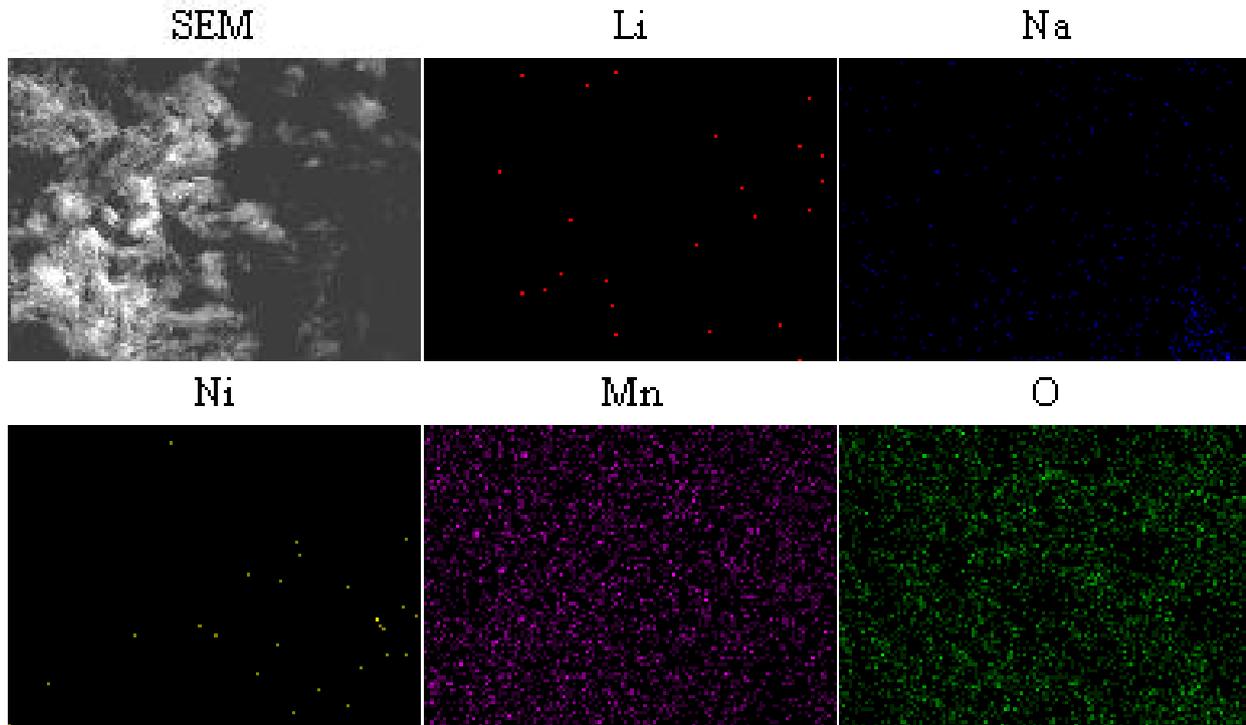


Figura 28. Mappatura chimica superficiale del materiale tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia. In alto a sinistra si riporta la foto SEM del materiale della quale è stata fatta la mappatura degli elementi litio, sodio, nichel, manganese e ossigeno, rispettivamente.

Il manganese e l'ossigeno risultano distribuiti uniformemente su tutta la superficie mentre il nichel ed il litio appaiono distribuiti a macchia di leopardo, probabilmente in quanto il loro basso contenuto (il nichel è un terzo rispetto al manganese ed il litio un quinto rispetto al sodio) non ne permette la facile individuazione. Anche il sodio non appare uniformemente distribuito essendo maggiormente presente nell'angolo inferiore destro rispetto al resto della superficie. La distribuzione del sodio riflette il risultato dell'analisi chimica puntiforme in quanto il punto 2 situato proprio nell'angolo inferiore destro è quello per il quale si registra la massima concentrazione di sodio. Da questi risultati si evince che il campione è abbastanza eterogeneo da un punto di vista chimico.

Caratterizzazione elettrochimica. Preparazione dell'elettrodo. L'elettrodo è stato preparato mescolando 500 mg del materiale attivo (75% in peso) con 103 mg di carbone KJB (17% in peso) e 48 mg di Teflon (8% in peso). Il materiale plastico che si ottiene è stato calandrato per formare un nastro e dal nastro sono stati ritagliati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro. I dischi sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro in una cella elettrochimica a bottone contenente un contro-elettrodo di sodio metallico (Aldrich) depositato su un foglio di rame. I due elettrodi erano separati da un foglio di fibra di vetro Whatman ed imbevuti con una soluzione di dietilcarbonato/etilencarbonato 1:1 contenente NaClO_4 in concentrazione 1 M. La cella a bottone è stata quindi collegata ad un ciclatore (Maccor 1000) e sono stati effettuati cicli galvanostatici a corrente pari a 0.09 mA. Considerando che il peso dell'elettrodo era di 10.2 mg, ne segue che il materiale attivo era pari a 7.65 mg. La capacità teorica del materiale può essere calcolata utilizzando la formula vista in precedenza (4). Il processo elettrodico può essere riassunto come:



Considerando quindi che nel nostro caso il numero di elettroni scambiati durante il processo ossido-riduttivo è pari a 0.5, avremo che la capacità teorica è pari a:

$$C_t = 0.5/112.25*96486/3600 = 0.119 \text{ Ah g}^{-1}$$

la capacità dell'elettrodo risulta pertanto pari a circa 0.91 mA e la corrente usata per scaricarlo corrisponde ad un rate pari a circa C/10. I cicli sono stati condotti tra 4.5 V (in carica) e 2.0 V in scarica. Tra la carica e la scarica è stato inserito un periodo di riposo (rest) condotto per 5 minuti in condizione di circuito aperto (OCV). La Figura 29 mostra le curve di carica e scarica del materiale C3. Il campione mostra una curva iniziale di carica nella quale la tensione di cella cresce inizialmente molto velocemente e successivamente tende a presentare un plateau localizzato a ~ 3,7 V. Successivamente, dopo che il materiale ha caricato circa 80 mAh g⁻¹ si assiste ad un flesso e la tensione riprende a crescere arrivando a 4.5 V dopo aver caricato 140 mAh g⁻¹. Nella primo ciclo di scarica, un piccolo plateau appare intorno a 4,0 V, quindi la tensione scende bruscamente fino a 3,4 V. A questo andamento segue un lento decremento della tensione cui corrisponde un plateau a circa 3.1 V. Un flesso è osservato a circa 2.6 V dopo che il materiale ha scaricato circa 80 mAh g⁻¹. Infine la tensione di cella raggiunge il valore di fine scarica settato a 2.0 V dopo aver rilasciato una capacità specifica pari a circa 140 mAh g⁻¹. A sinistra possiamo osservare il secondo ciclo di carica e scarica. È evidente che la seconda curva di carica, che presenta tre plateau a 3.0, 3.8 e 4,1 V, differisce dalla prima curva di carica. La capacità della seconda carica rimane fissa a 140 mAh g⁻¹. La seconda curva di scarica è molto simile alla prima, ma tutti i plateau sono ridotti in estensione; come conseguenza la capacità è limitata a poco meno di 100 mAh g⁻¹.

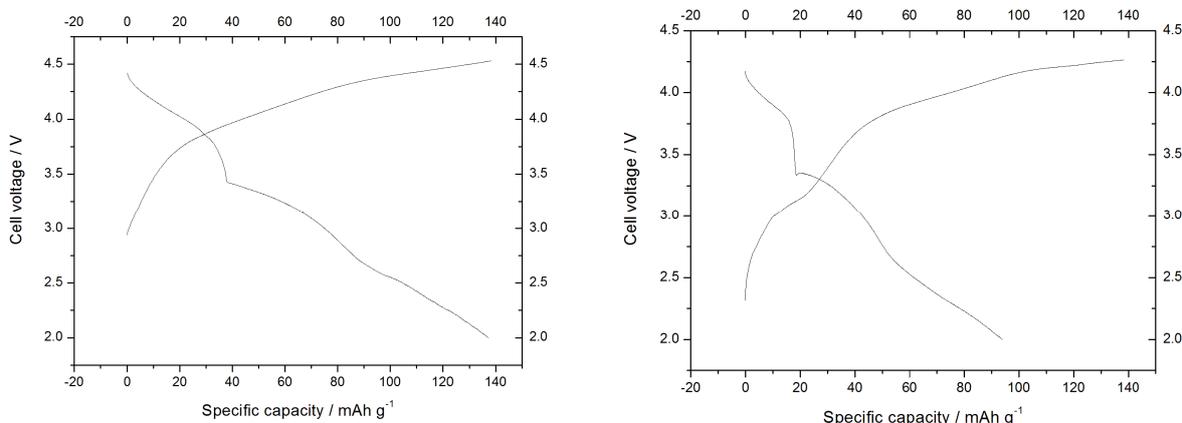


Figura 29. Profilo di tensione durante il primo (a sinistra) e secondo (a destra) ciclo del materiale C3 caricato e scaricato ad un rate pari a C/10.

Il comportamento della cella in prossimità del processo di fine carica e quello di scarica ci permette di valutare la resistenza offerta dalla cella al passaggio della corrente. La figura 30 riporta il valore di tensione che si registra subito dopo la carica, durante i 5 minuti di riposo che precedono la scarica e durante il primo istante di scarica. La caduta ohmica in carica è di soli 16.5 mV mentre in scarica è leggermente superiore e pari a 18.8 mV. Considerando una corrente di 0.09 mA segue che la resistenza offerta al passaggio della corrente dalla cella è pari a 180-210 ohm, un valore notevolmente più basso rispetto a quello calcolato in precedenza per l'esaciano ferrato di ferro e l'esaciano ferrato di manganese. Il basso valore della sovratensione è probabilmente legato alla veloce diffusione degli ioni sodio all'interno della struttura stratificata.

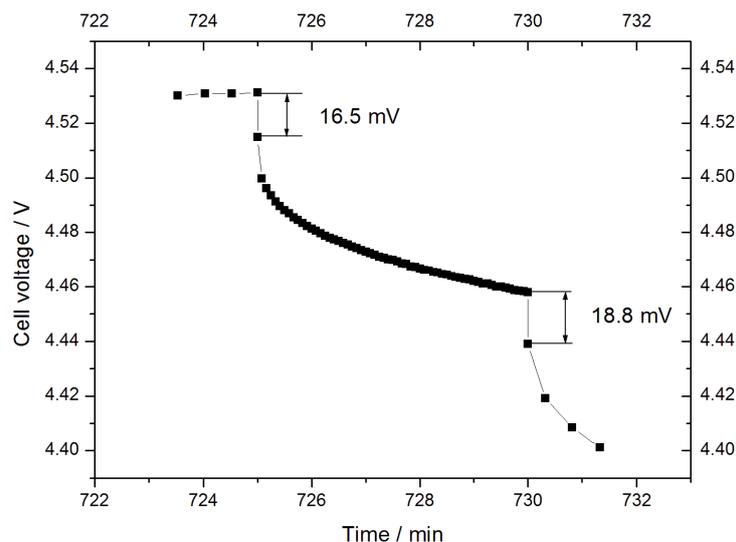


Figura 30. Tensione di cella a fine carica, durante il periodo di riposo che intercorre tra la carica e la scarica e subito dopo aver iniziato la scarica per il materiale C2.

3.5 Sintesi e caratterizzazione del materiale C4: $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Come detto in precedenza gli ossidi del ferro del tipo O3, come ad esempio il NaFeO_2 [20], e quelli di tipo P2, quali il $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ [67], hanno una tensione di cella molto bassa e, conseguentemente, le densità di energia ottenibili sono limitate. Per aumentare la tensione della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ è possibile sfruttare l'effetto induttivo che si viene a creare quando il ferro è legato a polianioni. Tra i vari polianioni studiati in letteratura ci sono molti composti che hanno una tensione di lavoro intorno ai 3 V quali i fosfati. Alla pari del fosfato anche il polianione solfato è in grado di determinare un significativo aumento di tensione della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. A differenza degli ossidi di vari polianioni (BO_3^{3-} , PO_4^{3-} e SiO_4^{4-}), i solfati dei metalli tendono a decomporsi quando scaldati sopra i 400 °C (con concomitante sviluppo di SO_2). Inoltre, l'elevata solubilità in acqua di questi composti rende la loro preparazione difficile in mezzi acquosi. Questo porta ad escludere per la loro sintesi sia i tradizionali metodi allo stato solido ad alta temperatura sia le vie sintetiche in soluzione acquosa. Recentemente, il gruppo capitanato da Yamada [103] è stato in grado di sintetizzare un polianione a base di solfato di sodio e ferro di formula $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ facendo reagire Na_2SO_4 e FeSO_4 anidri ottenendo ottimi risultati.

Preparazione e caratterizzazione del materiale C4. $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Il $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ è stato ottenuto mediante una sintesi classica allo stato solido. Il FeSO_4 anidro usato come precursore è stato preparato a partire dal prodotto commerciale eptaidrato $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mediante riscaldamento sotto vuoto a 200 °C per 12 ore. 6 grammi di solfato di ferro eptaidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, PM = 227.8, 26.33 mn) sono posti all'interno di una navicella di ceramica e si scalda il materiale a 300°C per 12 ore. Dopo tale periodo si ottengono 3.6 grammi di solfato di ferro anidro (FeSO_4 , PM = 151.8, 23.7 mn). Sono stati pesati 1.42 g Na_2SO_4 anidro (PM = 142, 10 mn) e 2.61 g solfato di ferro anidro (FeSO_4 , PM 151.8 = 17 mn). La miscela è posta in una giara contenente due sfere di acciaio da 1 cm di diametro e sottoposta a ball milling per 56 ore. Dopo questo periodo si pone il materiale in una navicella e si scalda a 350° sotto argon. Dopo tale periodo si ottengono circa 4.0 grammi di materiale ($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, PM = 445.6, 8.9 mn) come polvere color ocra.

Caratterizzazione strutturale. La figura 31 mostra il diffrattogramma del materiale C4. La scansione è stata effettuata tra 10 e 80° con una risoluzione angolare nella scansione di 0.02 gradi tramite il diffrattometro Smartlab 3 kW. Il materiale si presenta poco cristallino. I picchi infatti non sono ben sviluppati in altezza. Diversamente dalla maggior parte dei composti di tipo $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ che adottano le strutture riferibili a

quella del NASICON, il $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ forma una struttura unica riconducibile a quella della alluaudite, un minerale alcalino di ferro e manganese relativamente comune con formula $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{PO}_4)_3$ che si trova come sostituzione metasomatica in pegmatiti granitici e negli scogli all'interno di noduli fosfatici. Nel $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gli ioni Fe occupano siti ottaedrici che condividono i bordi con un ottaedro cristallograficamente equivalente, formando unità dimere Fe_2O_{10} . Questi Fe sono stati assegnati a due siti cristallografici distinti, Fe(1) e Fe(2). Anche se le strutture locali di Fe(1) e Fe(2) sono simili tra loro, questi due siti sono cristallograficamente distinti come rivelato da due picchi nello spettro di Mössbauer [103]. Questi dimeri isolati di Fe_2O_{10} che tra loro condividono un bordo sono a loro volta legati insieme dalle unità SO_4 attraverso gli angoli, formando così una struttura tridimensionale con grandi tunnel lungo l'asse c (vedi figura 32). Il sodio occupa tre siti cristallografici distinti; uno completamente e due parzialmente occupati.

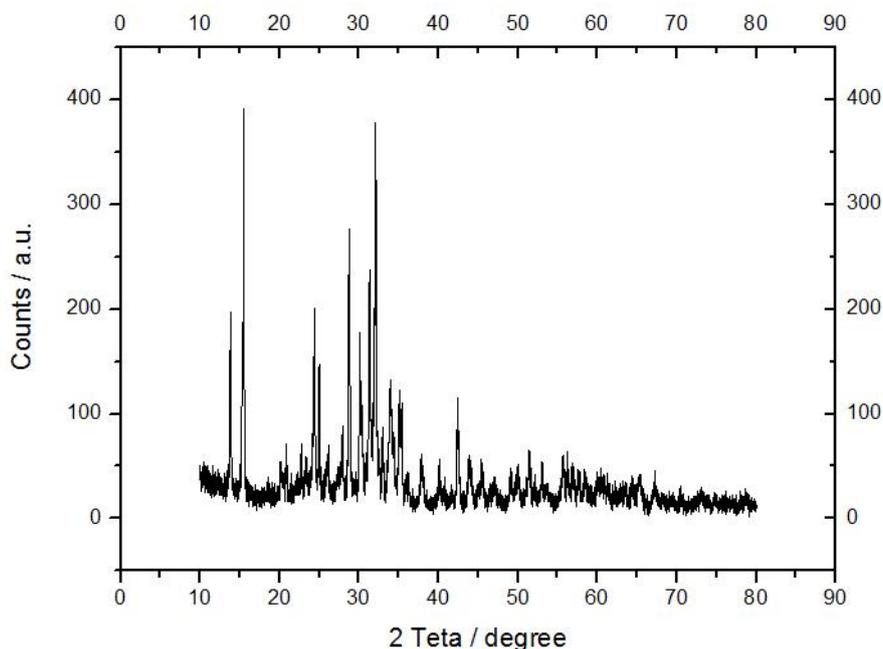
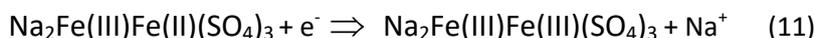
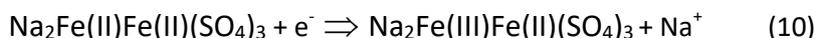


Figura 31. Diffrattogramma ai raggi X per il composto $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Caratterizzazione elettrochimica. Per la caratterizzazione elettrochimica 400 mg di polvere di $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sono stati mescolati con 90 mg di carbone (KJB). La miscela di polveri è stata quindi addizionata di 43 mg di teflon ed il tutto è stato macinato fino ad ottenere un solido plastico. Il solido è stato calandrato per ridurne lo spessore ed ottenere un foglio elettrodico. Dal foglio elettrodico sono stati ritagliati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro. I dischi sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro in una cella elettrochimica a bottone contenente un contro-elettrodo di sodio metallico (Aldrich) depositato su un foglio di rame. I due elettrodi erano separati da un foglio di fibra di vetro Whatman ed imbevuti con una soluzione di dietilcarbonato/etilencarbonato 1:1 contenente NaClO_4 in concentrazione 1 M. La cella a bottone è stata quindi collegata ad un ciclatore (Maccor 1000) e sono stati effettuati cicli galvanostatici a corrente pari a 0.21 mA. Considerando che il peso dell'elettrodo era di 23.5 mg, ne segue che il materiale attivo era pari a 17.6 mg. La capacità teorica del materiale può essere calcolata utilizzando la seguente formula (4). I processi elettrodici possono essere riassunti come:



Considerando quindi che nel nostro caso il numero di elettroni scambiati durante il processo ossido-riduttivo è pari a 2 in quanto entrambi gli atomi di ferro si trovano nello stato di ossidazione (II) e possono quindi scambiare un elettrone ciascuno, avremo che la capacità teorica è pari a:

$$C_t = 2/445.6 * 96486/3600 = 0.120 \text{ Ah g}^{-1}$$

la capacità dell'elettrodo risulta pertanto pari a circa 2.1 mA e la corrente usata per scaricarlo corrisponde ad un rate pari a circa C/10. I cicli sono stati condotti tra 4.4 V (in carica) e 2.5 V in scarica. Tra la carica e la scarica è stato inserito un periodo di riposo (rest) condotto per 5 minuti in condizione di circuito aperto (OCV). La figura 33 mostra i primi due cicli di carica e scarica.

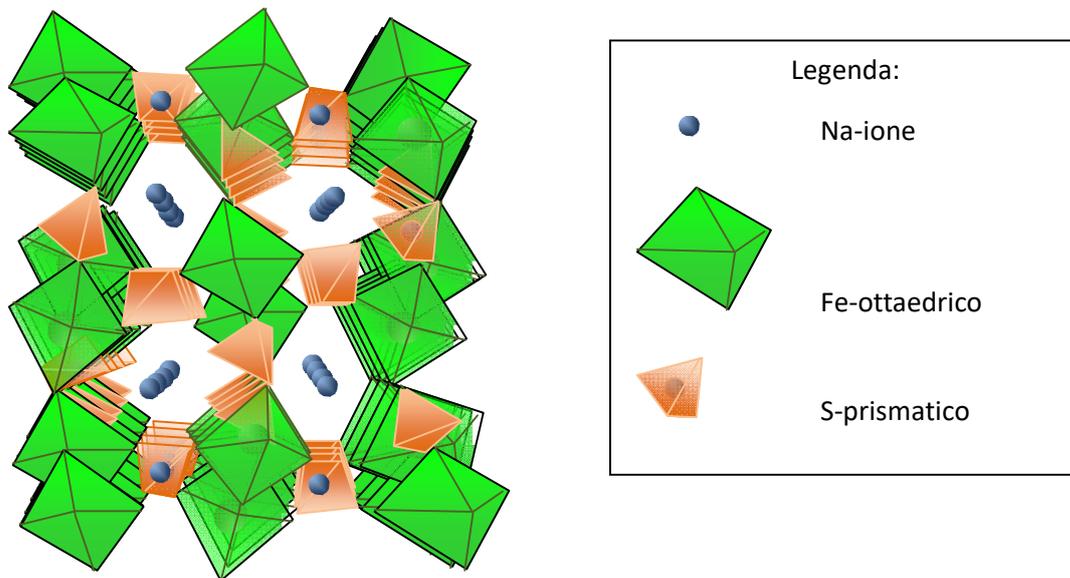


Figura 32. Struttura di $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. I siti ottaedrici verde, quelli tetraedrici arancio e le sfere blu mostrano rispettivamente il FeO_6 , il SO_4 e il Na. Gli ioni Fe occupano due tipi di siti cristallografici che hanno geometrie distinte dell'ottaedro. Ogni ottaedro condivide un bordo con l'ottaedro cristallograficamente equivalente e forma il dimerico Fe_2O_{10} . Il sodio è contenuto in tre siti cristallograficamente differenti tra loro.

Durante il primo ciclo di carica la tensione si assesta intorno ai 3.25 V per un breve periodo di tempo. Quindi con il progredire del tempo, la tensione aumenta linearmente fino a raggiungere i 4.2 V. Dopo un brevissimo plateau, la tensione cresce di nuovo per raggiungere i 4.4 V corrispondenti alla tensione di fine carica. La capacità totale accumulata è pari a 25 mAh g^{-1} , praticamente 1/5 della teorica. In scarica la tensione scende bruscamente a 3.75 V e quindi linearmente si porta a poco più di 3.0 V. Dopo un breve plateau la tensione continua a scendere per raggiungere la tensione di fine scarica. La capacità in scarica è pari a 32 mAh g^{-1} , superiore a quella caricata. Questo aspetto può essere interpretato assumendo che all'interno del materiale vi sia del ferro nello stato di ossidazione (III) che non influisce sulla capacità in carica e viene ridotto durante il primo ciclo di scarica, aumentandone la capacità. Il secondo ciclo di carica è profondamente differente dal primo. Il plateau a 3.25 v è più esteso e la tensione aumenta più dolcemente. Il materiale riesce a caricare oltre 35 mAh g^{-1} , molti dei quali vengono poi restituiti nel successivo ciclo di scarica, la cui capacità risulta di poco inferiore al primo ciclo. Il profilo è invece praticamente sovrapponibile al primo ciclo di scarica. La capacità esibita dal materiale è comunque di molto inferiore a quella teorica.

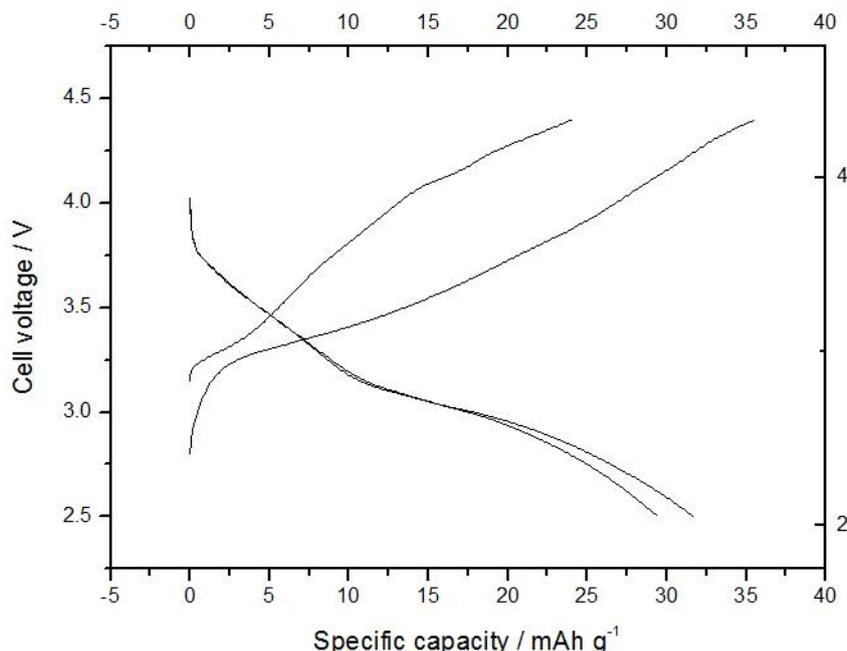


Figura 33. Profilo di tensione durante i primi due cicli di carica e scarica del materiale C4 caricato e scaricato ad un rate pari a C/10.

3.6 Sintesi e caratterizzazione del materiale C5: $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$

Il $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ottenuto mediante la sintesi sviluppata da Yamada non si è mostrato rispondente alle aspettative; per questo motivo abbiamo preparato un materiale simile al precedente ma introducendo una variante significativa. In effetti, pur se la solubilità del $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ in acqua è elevata, questa non è infinita. Per tale motivo abbiamo provato a preparare questo materiale partendo da una soluzione concentrata dei precursori. Il materiale è stato poi seccato e testato elettrochimicamente.

Preparazione e caratterizzazione del materiale C5: $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$. Sono stati pesati 1.42 g Na_2SO_4 anidro (PM = 142, 10 mn) e 5,56 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (PM 277.8 = 20 mn). Ai solidi si aggiungono 5 ml di acqua. Si scalda a 80°C per favorire la dissoluzione. Appena terminata la dissoluzione precipita un solido. Si versa il contenuto della reazione su un vetro da orologio e si pone in camera secca per 3 giorni. Si pesa il materiale bianco così ottenuto che risulta essere 5.8 grammi ($\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ PM 270.8 Teorico = 5.4 grammi). Il materiale pertanto contiene molecole di acqua di idratazione.

Caratterizzazione strutturale. La figura 34 mostra il diffrattogramma del materiale C5. La scansione è stata effettuata tra 10 e 70° con una risoluzione angolare nella scansione di 0.02 gradi. Il materiale si presenta molto cristallino in quanto i picchi sono ben sviluppati in altezza. Dall'analisi del diffrattogramma non è stato possibile individuare le fasi cristalline presenti. Sicuramente lo spettro è differente da quella dell'alluaudite e non è riconducibile ai materiali di partenza.

Caratterizzazione termo gravimetrica. La curva TG per il campione C5 è mostrata in figura 35. La curva è stata registrata in aria e usando una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Il processo di disidratazione inizia poco prima dei 100°C e si completa solo a circa 180°C . In questo intervallo di temperatura il materiale ha perso poco meno del 12% in peso. La perdita di peso è avvenuta in due step che hanno pressappoco la

stessa ampiezza. Se correliamo tale perdita di peso solo al processo di disidratazione risulta che le moli di acqua per mole di prodotto sono pari a:

$$\text{moli (H}_2\text{O)/moli(NaFe(SO}_4)_2) = [\% \text{peso}/\text{PM(H}_2\text{O)}] / [(100-\% \text{peso})/\text{PM(NaFe(SO}_4)_2)]$$

e sostituendo i valori numerici otteniamo:

$$(11.89/18)/((100-11.89)/270.8) = 2.03$$

Pertanto possiamo dire che il composto di partenza ha la seguente stechiometria: $\text{NaFe(SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con un peso molecolare pari a 306.8.

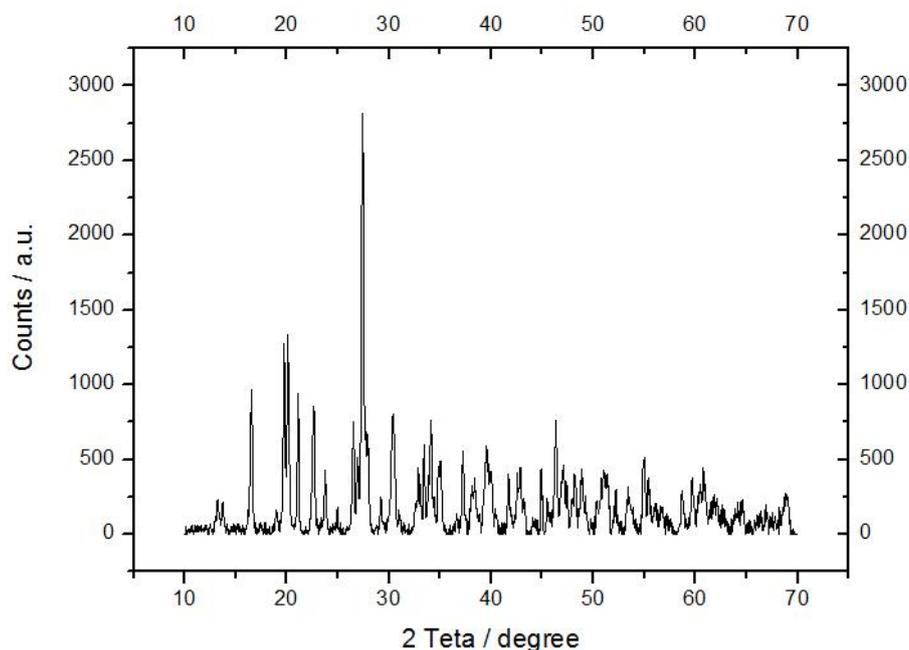


Figura 34. Diffratogramma ai raggi X per il composto C5.

Continuando a scaldare il campione fino a 500°C il peso rimane pressoché stabile. Per un ulteriore aumento di temperatura si assiste ad una cospicua perdita di peso accompagnata da un evento termico importante. Tale perdita di peso può essere correlata alla decomposizione ossidativa del $\text{NaFe(SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con concomitante perdita di acqua, anidride solforica o anidride solforosa.

Dopo la perdita di SO_x , come residuo rimane probabilmente una miscela di Na_2O , Fe_2O_3 . Considerando i pesi molecolari dei prodotti di reazione (62 e 159.6, rispettivamente) e la stechiometria della reazione (1/2) la perdita in peso percentuale dovrebbe essere:

$$\text{Perdita in peso \%} = \Sigma \text{PM prodotti} / \text{PM reagente} * 100 = 1/2 * (62+159.6)/306.8 * 100 = 36.1\%$$

Il residuo dovrebbe essere il complemento a 100, pari a 63.8%, superiore al valore trovato (52.63%). Questo risultato può essere spiegato considerando che il prodotto è parzialmente inquinato da solfato di ferro.

Caratterizzazione morfologica. La caratterizzazione al microscopio a scansione del materiale ha mostrato la presenza di una struttura cristallina cubica immersa in una fase amorfa. Nell'immagine a 500 ingrandimenti (figura 36 a destra) è possibile osservare entrambe le strutture. La fase cristallina appare formata da cubi di circa 10 micron di lato (figura 37 a sinistra). Nella figura 37 si mostra inoltre il confronto tra una immagine

ottenuta in condizioni di ombreggiatura (a sinistra) e in condizioni normali di back scattering (a destra). Se il contrasto del numero atomico tra la fase di destinazione e la matrice è ragionevolmente elevato, l'immagine dipendente dalla composizione (BEC) può essere superiore a quella ottenuta precedentemente. Nell'immagine BES i cubi del materiale appaiono differenziati dalla matrice. Il fatto che non si trovino delle differenze conferma l'ipotesi che il materiale è disomogeneo tra la matrice amorfa e quella cristallina.

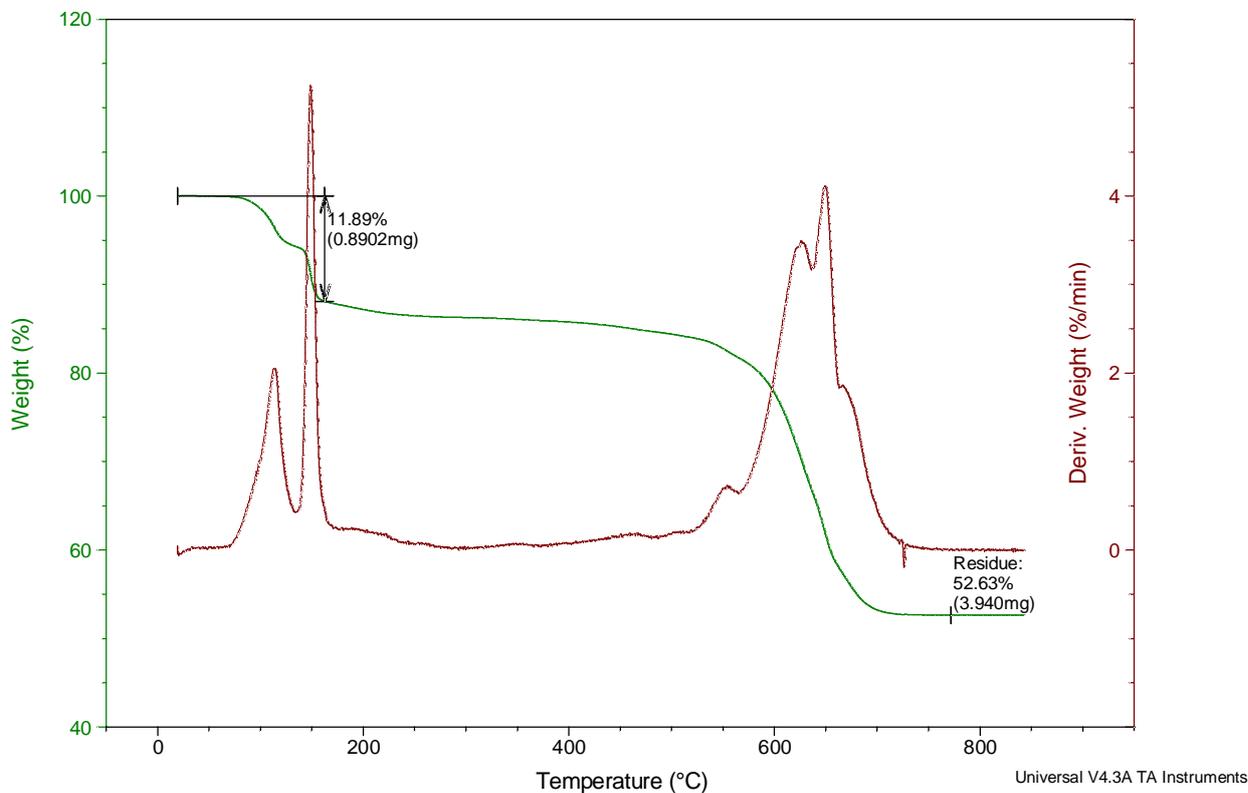


Figura 35. Analisi termo gravimetrica per il campione C5 condotta in aria a 10°C al minuto.

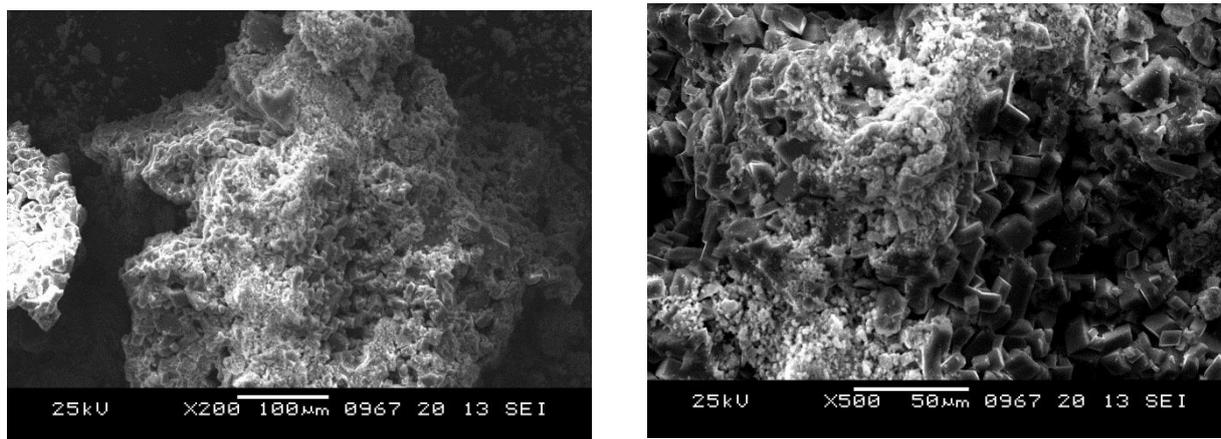


Figura 36. Immagine del materiale C5 ingrandita 200 (a sinistra) e 500 volte (a destra).

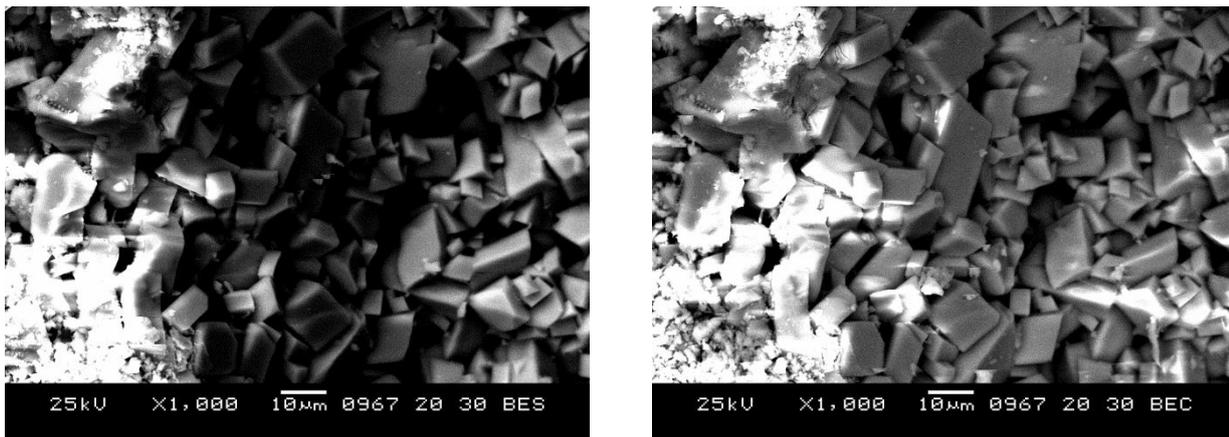


Figura 37. Immagine del materiale C5 ingrandita 1000 volte in back scattering shadow mode (a sinistra) e back scattering composition mode (a destra).

La figura 38 mostra i risultati dell'analisi elementare effettuata tramite EDX su quattro punti. Il primo è stato scelto in corrispondenza della fase cristallina. Il secondo ed il terzo sono stati scelti in zone intermedie, dove è possibile trovare entrambe le fasi. Il quarto è sulla fase amorfa. Se analizziamo la composizione della fase dei punti 1 e 4 notiamo che la quantità di zolfo e di ossigeno è molto simile mentre il punto 1 è ricco di sodio ed il punto 4 è ricco di ferro. Sembrerebbe pertanto che la fase cristallina è correlata al solfato di sodio mentre quella amorfa al solfato di ferro. Il punto 2 è poco significativo mentre il 3 assomiglia molto al punto 4. E' probabile pertanto che alla differente morfologia dei campioni corrisponda una segregazione chimica dei costituenti del materiale. La mappatura chimica superficiale del materiale C5 è mostrata in figura 39. La distribuzione del sodio riflette il risultato dell'analisi chimica puntiforme in quanto la maggior parte del sodio è localizzata in prossimità della fase cristallina e quella amorfa a sinistra dell'immagine risulta povera di sodio.

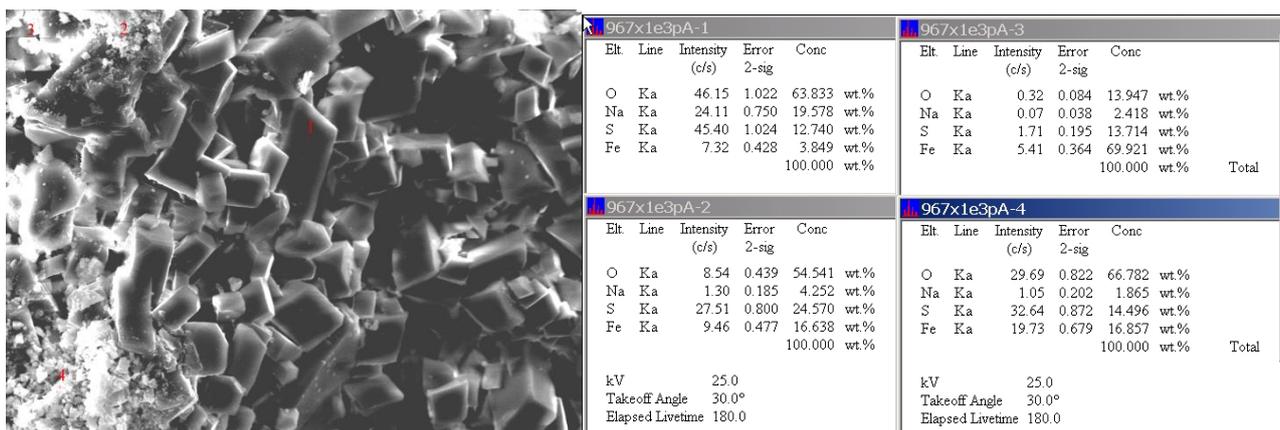


Figura 38. Analisi chimica puntiforme del materiale C5 tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (a sinistra). A destra è mostrato il risultato dell'analisi.

Al contrario il ferro sembra distribuito in maniera più omogenea, così come l'ossigeno e lo zolfo. Pertanto l'unico elemento che presenta una evidente mancanza di uniformità spaziale risulta essere proprio il sodio.

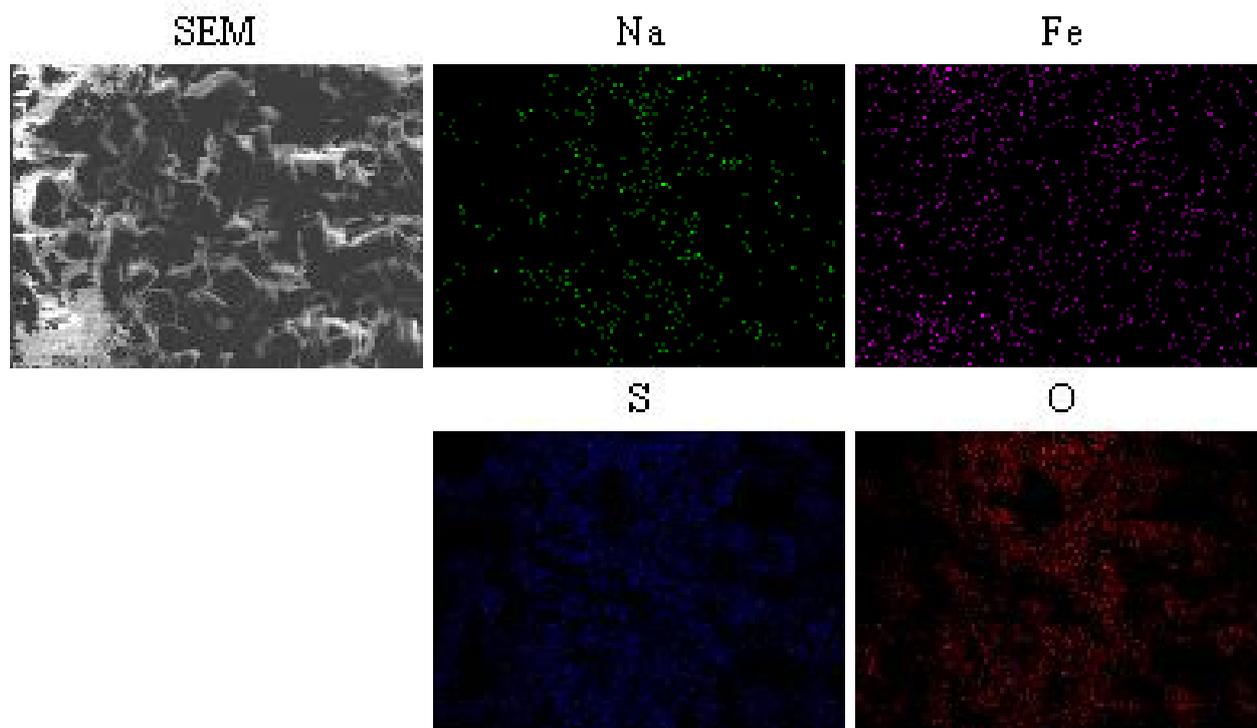


Figura 39. Mappatura chimica superficiale del materiale C5 tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia. In alto a sinistra si riporta la foto SEM del materiale della quale è stata fatta la mappatura degli elementi sodio, ferro, zolfo ed ossigeno, rispettivamente.

Caratterizzazione elettrochimica. Per la caratterizzazione elettrochimica 278 mg del materiale C5 sono stati mescolati con 62 mg di carbone (KJB). La miscela di polveri è stata quindi addizionata di 30 mg di teflon ed il tutto è stato macinato fino ad ottenere un solido plastico. Il solido è stato calandrato per ridurre lo spessore ed ottenere un foglio elettrodico. Dal foglio elettrodico sono state ritagliati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro. I dischi sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro in una cella elettrochimica a bottone contenente un contro-elettrodo di sodio metallico (Aldrich) depositato su un foglio di rame. I due elettrodi erano separati da un foglio di fibra di vetro Whatman ed imbevuti con una soluzione di dietilcarbonato/etilencarbonato 1:1 contenente NaClO_4 in concentrazione 1 M. La cella a bottone è stata quindi collegata ad un ciclatore (Maccor 1000) e sono stati effettuati cicli galvanostatici a corrente pari a 0.12 mA. Considerando che il peso dell'elettrodo era di 15.1 mg, ne segue che il materiale attivo era pari a 11.32 mg. La capacità teorica del materiale è pari a:

$$C_t = 1/306.8 * 96486 / 3600 = 0.087 \text{ Ah g}^{-1}$$

la capacità dell'elettrodo risulta pertanto pari a circa 0.99 mAh e la corrente usata per scaricarlo corrisponde ad un rate pari a circa C/8. I cicli sono stati condotti tra 4.5 V (in carica) e 2.5 V in scarica. Tra la carica e la scarica è stato inserito un periodo di riposo (rest) condotto per 5 minuti in condizione di circuito aperto (OCV). La figura 40 mostra i primi due cicli di carica e scarica. Durante il primo ciclo di carica, la tensione cresce lentamente e monotonamente senza mostrare la presenza di nessun plateau fino a raggiungere il valore di fine carica avendo accumulato quasi 55 mAh g^{-1} di capacità. Anche in scarica non si nota la presenza di un plateau. La capacità totale scaricata è inferiore ai 30 mAh g^{-1} . Al secondo ciclo si nota un appiattimento della tensione di cella in prossimità della tensione di fine carica. la seconda scarica è molto simile, sia per capacità che per forma, alla precedente. Le prestazioni elettrochimiche sono comunque molto limitate.

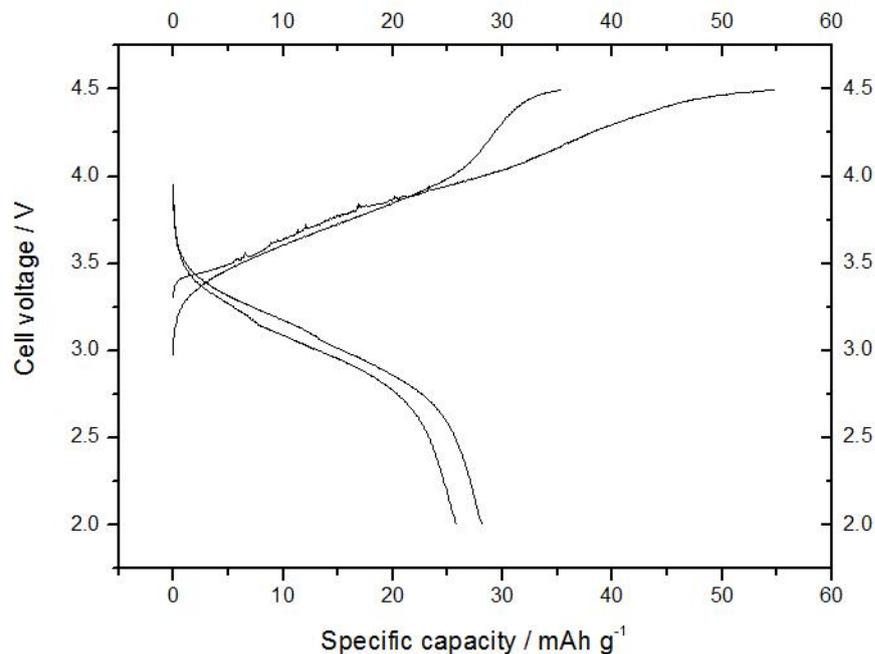


Figura 40. Profilo di tensione durante i primi due cicli di carica e scarica del materiale C5 caricato e scaricato ad un rate pari a C/8.

4 Conclusioni

In seguito alla commercializzazione, avvenuta nei primi anni novanta, delle prime batterie agli ioni di litio, l'iniziale interesse nei riguardi del sodio come vettore per l'immagazzinamento di energia a temperatura ambiente era quasi completamente scemato. Oggi, al contrario, si assiste ad un rinnovato interesse nei riguardi del sistema sodio a causa dei problemi legati alla scarsità del litio, specialmente quando contrapposta all'abbondanza del sodio. La riduzione dei costi è di primaria importanza per la realizzazione di sistemi di EES di grandi dimensioni. Oltre alle problematiche relative alla sintesi dei materiali e alle modalità di lavorazione il costo delle batterie è influenzato soprattutto dal costo dei materiali. Si ritiene che ferro e manganese, oltre al sodio, siano elementi chiave per produrre batterie con elevate prestazioni energetiche e costi ridotti tali da poter essere utilizzati in applicazioni quali l'EES. La ricerca ha quindi fatto numerosi passi avanti anche in questo settore. A questo proposito, la scoperta più importante come punto di svolta nella ricerca sulle batterie sodio ione è che il NaFeO_2 è stato trovato elettricamente attivo in celle al Na basate sulla coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Questa scoperta, forse, è paragonabile a quella fatta nel 1980 quando fu evidenziato che il LiCoO_2 poteva essere utilizzato come catodo in batterie litio-ione ad alta densità di energia. La chimica della coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ è unica per il sistema sodio e non è mai stata segnalata come attiva nel sistema litio. La riduzione dei costi è di primaria importanza per la realizzazione di sistemi di EES di grandi dimensioni. La vita ciclica è un altro fattore importante per ridurre il costo totale. Occorre infatti precisare che spesso non è sufficiente confrontare la convenienza delle batterie dividendo il loro costo per la capacità nominale di stoccaggio a pieno carico (i.e. \$ per kWh di capacità). Sebbene questo metodo potrebbe essere utile per confrontare batterie dello stesso tipo per marca o modello, la stessa stima può risultare imprecisa e abbastanza fuorviante quando si comparano batterie con diverso principio di funzionamento o, all'interno dello stessa tipologia, con diversa chimica. Per migliorare la stima, occorre introdurre un metodo di valutazione più appropriato, cioè il costo dell'energia totale immagazzinata (Cost of Stored Energy, CoSE). Occorre cioè dividere il costo della batteria per la quantità totale di energia

accumulata durante tutto il periodo di utilizzazione della batteria. Questo parametro ci restituisce un valore molto più vicino al vero costo dello stoccaggio di energia nelle batterie. La quantità totale di energia accumulata durante tutto il periodo di utilizzazione della batteria può essere calcolata considerando insieme la capacità nominale di stoccaggio, la vita ciclica della batteria, la profondità di scarica per ogni ciclo e la perdita di capacità con la ciclazione. Poiché la densità volumetrica delle batterie per EES potrebbe essere un problema di secondaria importanza rispetto ai dispositivi elettronici per i sistemi di trasporto, il costo delle batterie rimane di primaria importanza. Un altro aspetto da prendere in seria considerazione riguarda la sicurezza delle batterie. Se da una parte, per aumentare la densità energetica si tende a preferire elettrodi ad alta tensione di lavoro, occorre considerare che elettrodi meno prestanti offrono maggiori margini di sicurezza. Pertanto, nella progettazione delle batterie (inclusi i materiali) per l'EES è necessario bilanciare prestazioni e sicurezza e ridurre il costo complessivo delle batterie. In questo lavoro preliminare sono stati sintetizzati e caratterizzati cinque materiali catodici per batterie al sodio o sodio ione appartenenti alla categoria dei cianuri, degli ossidi e dei polianioni dei metalli di transizione. I materiali sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico fisico ed elettrochimico. Tutti i materiali si sono mostrati capaci di cedere e reinserire ioni sodio nella loro struttura. Solo due però, l'esacianoferrato di ferro e il manganito di sodio, hanno mostrato una capacità specifica degna di rilievo. Al contrario l'esacianoferrato di manganese ed i solfati di ferro hanno mostrato limitate capacità specifiche. La bassa capacità esibita dall' l'esacianoferrato di manganese è da mettere in relazione con una carenza di sodio nella struttura e dalla presenza di numerosi siti vacanti. Al contrario l'esacianoferrato di ferro ha mostrato uno sdoppiamento dei picchi di riflessione, tipici della struttura romboedrica, una struttura a bassa simmetria la quale può contenere più ioni Na^+ rispetto ad una struttura cubica. Il problema incontrato con questo materiale è legato alla co-precipitazione di un solfato di ferro e sodio sulla superficie del materiale che riduce le prestazioni dello stesso. Da un punto di vista prestazionale, entrambi i ferricianuri hanno mostrato una elevata resistenza di cella, dannosa per il corretto funzionamento della batteria. Al contrario il manganito di sodio ha mostrato un valore di resistenza di cella estremamente basso. Tra tutti i materiali studiati senza dubbio il manganito di sodio drogato con nichel e litio è risultato quello più promettente per essere usato come catodo in batterie sodio ione. Occorre comunque sottolineare che durante il secondo ciclo di scarica la capacità del manganito si è ridotta in maniera significativa passando da 140 a 100 mAh g^{-1} e questo aspetto richiede di essere adeguatamente studiato onde evitare perdite rapide di prestazione con la ciclazione. Da un punto di vista operativo occorre inoltre notare che tutti i materiali, in maniera più o meno sensibile, hanno mostrato un'azione catalitica nei confronti dell'ossidazione dell'elettrolita. Il fenomeno appena descritto ha inficiato il risultato della sperimentazione elettrochimica, limitandola a pochi cicli. Da quanto riportato in letteratura è evidente che l'uso di additivi che passivano l'elettrodo è obbligatorio per il corretto funzionamento della cella. Di questo aspetto occorrerà prendersi particolare cura nelle future sperimentazioni

5 Riferimenti bibliografici

1. Dunn B, Kamath H and Tarascon J-M 2011 Science 334 928
2. Rüetschi P 1961 J. Electrochem. Soc. 108 297
3. Thackeray M M, Johnson P J, Depicciotto L A, Bruce P G and Goodenough J B 1984 Mater. Res. Bull. 19 179
4. Ohzuku T, Kitagawa M and Hirai T 1990 J. Electrochem. Soc. 137 769
5. Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K, McKinnon W R and Colson S 1991 J. Electrochem. Soc. 138 2859
6. Taylor, S. R., *Abundances of chemical elements in the continental crust, a new table*, in "Geochimica et cosmochimica acta", 1964, XXVIII, pp. 1273-1285.
7. Tarascon J-M 2010 Nat. Chem. 2 510

8. Carmichael R S 1989 Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals (Boca Raton: CRC Press)
9. Slater M D, Kim D, Lee E and Johnson C S 2013 Advanced Functional Materials 23 947
10. Komaba S, Murata W, Ishikawa T, Yabuuchi N, Ozeki T, Nakayama T, Ogata A, Gotoh K and Fujiwara K 2011 Advanced Functional Materials 21 3859
11. Kim S W, Seo D H, Ma X H, Ceder G and Kang K 2012 Adv. Energy Mater. 2 710
12. Oshima T, Kajita M and Okuno A 2004 Int. J. Appl. Ceramic Technol. 1 269
13. Bones R J, Teagle D A, Brooker S D and Cullen F L 1989 J. Electrochem. Soc. 136 1274
14. Whittingham M S 1978 Prog. Solid State Chem. 12 41
15. Whittingham M S 1976 Science 192 1126
16. Newman G H and Klemann L P 1980 J. Electrochem. Soc. 127 2097
17. Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J and Goodenough J B 1980 Mater. Res. Bull. 15 783
18. Delmas C, Braconnier J-J, Fouassier C and Hagenmuller P 1981 Solid State Ion. 3-4 165
19. Abraham K M 1982 Solid State Ion. 7 199
20. Okada S, Takahashi Y, Kiyabu T, Doi T, Yamaki J-I and Nishida T 2006 210th ECS Meeting Abstracts MA2006-02 p 201 (available at <http://ma.ecsdl.org/content/MA2006-02/4/201.abstract>)
21. Zhao J, Zhao L, Dimov N, Okada S and Nishida T 2013 J. Electrochem. Soc. 160 A3077
22. Delmas C, Fouassier C and Hagenmuller P 1980 Physica B & C 99 81
23. Yabuuchi N and Komaba S 2014 Sci. Technol. Adv. Mater. 15 043501
24. Shannon R D 1976 Acta Crystallographica A 32 751
25. Mather G C, Dussarrat C, Etourneau J and West A R 2000 J. Mater. Chem. 10 2219
26. Mendiboure A, Delmas C and Hagenmuller P 1985 J. Solid State Chem. 57 323
27. Stoyanova R, Carlier D, Sendova-Vassileva M, Yoncheva M, Zhecheva E, Nihtianova D and Delmas C 2010 J. Solid State Chem. 183 1372
28. Paulsen J M and Dahn J R 2000 J. Electrochem. Soc. 147 2478
29. Lu Z and Dahn J R 2001 J. Electrochem. Soc. 148 A710
30. Lu Z and Dahn J R 2001 J. Electrochem. Soc. 148 A1225
31. Delmas C, Braconnier J-J and Hagenmuller P 1982 Mater. Res. Bull. 17 117
32. Paulsen J M, Donaberger R A and Dahn J R 2000 Chem. Mater. 12 2257
33. Carlier D, Saadouni I, Croguennec L, Ménétrier M, Suard E and Delmas C 2001 Solid State Ion. 144 263
34. Lu Z H and Dahn J R 2001 Chem. Mater. 13 2078
35. Tournadre F, Croguennec L, Saadouni I, Carlier D, Shao-Horn Y, Willmann P and Delmas C 2004 J. Solid State Chem. 177 2790
36. Yabuuchi N, Kawamoto Y, Hara R, Ishigaki T, Hoshikawa A, Yonemura M, Kamiyama T and Komaba S 2013 Inorg. Chem. 52 9131
37. Takeda Y, Akagi J, Edagawa A, Inagaki M and Naka S 1980 Mater. Res. Bull. 15 1167

38. Ado K, Tabuchi M, Kobayashi H, Kageyama H, Nakamura O, Inaba Y, Kanno R, Takagi M and Takeda Y 1997 *J. Electrochem. Soc.* 144 L177
39. Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, Okada S and Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* 144 1609
40. Takeda Y, Nakahara K, Nishijima M, Imanishi N, Yamamoto O, Takano M and Kanno R 1994 *Mater. Res. Bull.* 29 659
41. Yabuuchi N, Yoshida H and Komaba S 2012 *Electrochemistry* 80 716
42. Yamamoto T 2008 *X-Ray Spectrom.* 37 572
43. McLaren V L, West A R, Tabuchi M, Nakashima A, Takahara H, Kobayashi H, Sakaebe H, Kageyama H, Hirano A and Takeda Y 2004 *J. Electrochem. Soc.* 151 A672
44. Monyoncho E and Bissessur R 2013 *Mater. Res. Bull.* 48 2678
45. Yabuuchi N, Yano M, Yoshida H, Kuze S and Komaba S 2013 *J. Electrochem. Soc.* 160 A3131
46. Yoshida H, Yabuuchi N and Komaba S 2013 *Electrochem. Comm.* 34 60
47. Kim D, Lee E, Slater M, Lu W, Rood S and Johnson C S 2012 *Electrochem. Comm.* 18 66
48. Takeda Y, Nakahara K, Nishijima M, Imanishi N, Yamamoto O, Takano M and Kanno R 1994 *Mater. Res. Bull.* 29 659
49. Kim S, Ma X, Ong S P and Ceder G 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 15571
50. Vassilaras P, Toumar A J and Ceder G 2014 *Electrochem. Comm.* 38 79
51. Capitaine F, Gravereau P and Delmas C 1996 *Solid State Ion.* 89 197
52. Armstrong A R and Bruce P G 1996 *Nature* 381 499
53. Tabuchi M, Ado K, Kobayashi H, Kageyama H, Masquelier C, Kondo A and Kanno R 1998 *J. Electrochem. Soc.* 145 L49
54. Ohzuku T, Kitano S, Iwanaga M, Matsuno H and Ueda R 1997 *J. Power Sources* 68 646
55. Jang Y I, Huang B Y, Chiang Y M and Sadoway D R 1998 *Electrochem. Solid State Lett.* 1 13
56. Jang Y I, Huang B Y, Wang H F, Sadoway D R and Chiang Y M 1999 *J. Electrochem. Soc.* 146 3217
57. Paulsen J M, Thomas C L and Dahn J R 1999 *J. Electrochem. Soc.* 146 3560
58. Ma X, Chen H and Ceder G 2011 *J. Electrochem. Soc.* 158 A1307
59. Caballero A, Hernan L, Morales J, Sanchez L, Santos Pena J and Aranda M A G 2002 *J. Mater. Chem.* 12 1142
60. Yabuuchi N, Hara R, Kajiyama M, Kubota K, Ishigaki T, Hoshikawa A and Komaba S 2014 *Adv. Energy Mater.* doi:10.1002/aenm.201301453
61. Van der Ven A, Ceder G, Asta M and Tepeesch P D 2001 *Phys. Rev. B* 64 184307
62. Ong S P, Chevrier V L, Hautier G, Jain A, Moore C, Kim S, Ma X and Ceder G 2011 *Energy Environ. Sci.* 4 3680
63. Delmas C, Maazaz A, Fouassier C, Réau J-M and Hagenmuller P 1979 *Mater. Res. Bull.* 14 329
64. Lee D H, Xu J and Meng Y S 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 3304
65. Carlier D, Blangero M, Ménétrier M, Pollet M I, Doumerc J-P and Delmas C 2009 *Inorg. Chem.* 48 7018

66. Matsumura T, Sonoyama N and Kanno R 2003 Solid State Ion. 161 31
67. Yabuuchi N, Kajiyama M, Iwatate J, Nishikawa H, Hitomi S, Okuyama R, Usui R, Yamada Y and Komaba S 2012 Nat. Mater. 11 512
68. Yoncheva M, Stoyanova R, Zhecheva E, Kuzmanova E, Sendova-Vassileva M, Nihtianova D, Carlier D, Guignard M and Delmas C 2012 J. Mater. Chem. 22 23418
69. Mortemard de Boisse B, Carlier D, Guignard M and Delmas C 2013 J. Electrochem. Soc. 160 A569
70. Thorne J S, Dunlap R A and Obrovac M N 2013 J. Electrochem. Soc. 160 A361
71. Hirayama M, Tomita H, Kubota K and Kanno R 2011 J. Power Sources 196 6809
72. Bocquet A E, Fujimori A, Mizokawa T, Saitoh T, Namatame H, Suga S, Kimizuka N, Takeda Y and Takano M 1992 Phys. Rev. B 45 1561
73. Singh G, Acebedo B, Cabanas M C, Shanmukaraj D, Armand M and Rojo T 2013 Electrochem. Comm. 37 61
74. O'Keeffe M and Hyde B G 1978 Acta Crystallographica B 34 3519
75. Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L and Tarascon J M 2000 Nature 407 496
76. Komaba S, Suzuki K and Kumagai N 2002 Electrochemistry 70 506
77. Komaba S, Mikumo T and Ogata A 2008 Electrochem. Comm. 10 1276
78. Komaba S, Mikumo T, Yabuuchi N, Ogata A, Yoshida H and Yamada Y 2010 J. Electrochem. Soc. 157 A60
79. Koo B, Chattopadhyay S, Shibata T, Prakapenka V B, Johnson C S, Rajh T and Shevchenko E V 2012 Chem. Mater. 25 245
80. Parant J-P, Olazcuaga R, Devalette M, Fouassier C and Hagemuller P 1971 J. Solid State Chem. 3 1
81. Doeff M M, Peng M Y, Ma Y and De Jonghe L C 1994 J. Electrochem. Soc. 141 L145
82. Doeff M M, Richardson T J and Kepley L 1996 J. Electrochem. Soc. 143 2507
83. Sauvage F, Laffont L, Tarascon J M and Baudrin E 2007 Inorg. Chem. 46 3289
84. Kim H, Kim D J, Seo D-H, Yeom M S, Kang K, Kim D K and Jung Y 2012 Chem. Mater. 24 1205
85. Cao Y, Xiao L, Wang W, Choi D, Nie Z, Yu J, Saraf L V, Yang Z and Liu J 2011 Adv. Mater. 23 3155
86. Su D, Ahn H-J and Wang G 2013 J. Mater. Chem. A 1 4845
87. Jiao F and Bruce P G 2007 Adv. Mater. 19 657
88. Gong Z and Yang Y 2011 Energy Environ. Sci. 4 3223
89. Padhi A K, Masquelier C, Nanjundaswamy K S and Goodenough J B 1997 J. Electrochem. Soc. 144 2581
90. Padhi A K, Manivannan V and Goodenough J B 1998 J. Electrochem. Soc. 145 514
91. Zaghbi K, Trottier J, Hovington P, Brochu F, Guerfi A, Mauger A and Julien C M 2011 J. Power Sources 196 9612
92. Sun A, Beck F R, Haynes D, Poston J A Jr, Narayanan S R, Kumta P N and Manivannan A 2012 Mater. Sci. Eng. B 177 1729
93. Nishimura S-I, Nakamura M, Natsui R and Yamada A 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 13596
94. Zhou H, Upreti S, Chernova N A, Hautier G, Ceder G and Whittingham M S 2010 Chem. Mater. 23 293

95. Honma T, Togashi T, Ito N and Komatsu T 2012 J. Ceram. Soc. Jpn 120 344
96. Barpanda P, Ye T, Nishimura S-I, Chung S-C, Yamada Y, Okubo M, Zhou H and Yamada A 2012 Electrochem. Comm. 24 116
97. Kim H et al 2013 Adv. Func. Mater. 23 1147
98. Erragh F, Boukhari A, Elouadi B and Holt E 1991 J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 21 321
99. Barpanda P, Ye T, Avdeev M, Chung S-C and Yamada A 2013 J. Mater. Chem. A 1 4194
100. Ha K-H, Woo S H, Mok D, Choi N-S, Park Y, Oh S M, Kim Y, Kim J, Lee J, Nazar L F and Lee K T 2013 Adv. Energy Mater. 3 770
101. Barpanda P, Nishimura S-I and Yamada A 2012 Adv. Energy Mater. 2 841
102. Xiang X and Zhang K 2015 J. Chen, Adv. Mater. 27 5343
103. Barpanda P, Oyama G, Nishimura S, Chung S C and Yamada A 2014 Nat. Commun. 5 4358
104. Oyama G, Nishimura S-i, Suzuki Y, Okubo M and Yamada A 2015 ChemElectroChem 2 1019
105. Barpanda P, Oyama G, Ling C D and Yamada A 2014 Chem. Mater. 26 129.
106. Meng Y, Zhang S and Deng C 2015 J. Mater. Chem. A 3 4484
107. Singh P, Shiva K, Celio H and Goodenough J B 2015 Energy Environ. Sci. 8 3000
108. Mason C W, Gocheva I, Hoster H E and Yu D Y 2014 Chem. Commun. 50 2249
109. Wei S, Mortemard de Boisse B, Oyama G, Nishimura S-i and Yamada A 2016 ChemElectroChem 3 209
110. Dwibedi D, Araujo R B, Chakraborty S, Shanbogh P P, Sundaram N G, Ahuja R and Barpanda P 2015 J. Mater. Chem. A 3 18564
111. Araujo R B, Islam M S, Chakraborty S and Ahuja R 2016 J. Mater. Chem. A 4, 451
112. Kundu D, Talaie E, Duffort V et al. 2015 Angew. Chemie-Int. Ed. 54 3432
113. Eftekhari A 2004 J. Power Sources 126 221
114. Imanishi N, Morikawa T, Kondo J, Takeda Y, Yamamoto O, Kinugasa N and Yamagishi T 1999 J. Power Sources 79 215
115. You Y, Wu X-L, Yin Y-X et al. 2014 Energy Environ. Sci. 7 1643
116. You Y, Wu X-L, Yin Y-X et al. 2013 J. Mater. Chem. A1 14061.
117. Pasta M, Wang RY, Ruffo R et al. 2016 J. Mater. Chem. A4 4211
118. You Y, Yao H-R, Xin S et al. 2016 Adv. Mater. 28 7243
119. Wang L, Lu Y, Xu M et al. 2013 Angew Chemie-Int. Ed. 52 1964
120. Kim D-M, Kim Y, Arumugam D et al. 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 8554
121. Mizuno Y, Okubo M, Hosono E et al. 2013 J. Mater. Chem. A1 13055
122. Lipson A L, Pan B, Lapidus S H et al. 2015 Chem. Mater. 27 8442
123. Wang R Y, Shyam B, Stone K H et al. 2015 Adv. Energy. Mater. 5 1401869
124. Wang R Y, Wessells C D, Huggins R A et al. 2013 Nano Lett. 13 5748
125. Lee H-W, Wang R Y, Pasta M et al. 2014 Nat. Commun. 5 5280

126. Lee D H, Xu J and Meng J S 2013 Phys. Chem. Chem. Phys. 15 3304
127. Kim D, Kang S-H, Slater M, Rood S, Vaughey J T, Karan N, Balasubramanian M and Johnson C S 2011 Adv. Energy Mater. 1 333
128. Ellis B L, Makahnouk W R M, Makimura Y, Toghill K. and Nazar L F 2007 Nat. Mater. 6 749
129. Moreau P, Guyomard D, Gaubicher J and Boucher F. 2010 Chem. Mater. 22 4126
130. Kim H. et al. 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 10369
131. Qian J, Zhou M, Cao Y, Ai X and Yang H. 2012 Adv. Energy Mater. 2 410
132. Qian J, Zhou M, Cao Y, and Yang H. 2012 J. Electrochem. Soc. 18, 108
133. Kumar A and S. M. Yusuf S M 2005 Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 71, 054414
134. Martinez-Garcia R, Reguera E, Balmaseda J and Yee-Madeira H 2004 Powder Diffr. 19, 284
135. Shimamoto N, Ohkoshi S, Sato O and Hashimoto K 2002 Inorg. Chem. 41, 678
136. Lu Y, Wang L, Cheng J and Goodenough J B 2012 Chem. Commun 48 6544
137. Asakura D, Okubo M, Mizuno Y, Kudo T, Zhou H, Ikeda K, Mizokawa T, Okazawa A and Kojima N 2012 J. Phys. Chem. C 116 8364
138. Matsuda T, Takachi M and Moritomo Y 2013 Chem. Commun. 49 2750
139. Jiang Y, Yu S, Wang B, Li Y, Sun W, Lu Y, Yan M, Song B and Dou S 2016 Adv. Func. Mater. 26 5315
140. You Y, Yu X, Yin Y, Nam K-W and Guo Y-G 2015 Nano Research 8 117
141. Du K, Ryu K S and Hu G 2013 ECS Electrochem. Lett. 2 A36