



Ricerca di Sistema elettrico

# Ottimizzazione della sintesi del $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$ e del $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e preparazione dei materiali

P. P. Prosini, P. Gison, C. Cento, L. Della Seta

OTTIMIZZAZIONE DELLA SINTESI DEL  $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\Delta$  E DEL  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  E PREPARAZIONE DEI MATERIALI

P. P. Prosini, P. Gislón, C. Cento, L. Della Seta (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 CATODI DI $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\Delta$ .....	8
2.1 PREPARATIVA MATERIALE.....	8
2.2 PREPARATIVA CATODO.....	8
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLE CELLE.....	8
2.4 RISULTATI ANALISI RDX E DISCUSSIONE.....	10
2.4.1 <i>Effetto della carica/scarica sui picchi dello spettro RDX</i> .....	13
3 CATODI DI $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .....	21
3.1 PREPARATIVA MATERIALE.....	21
3.2 PREPARATIVA CATODI.....	21
3.3 PREPARAZIONE CELLE E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	21
3.4 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA E MORFOLOGICA CATODI PRIMA E DOPO IL CICLAGGIO.....	24
4 CONCLUSIONI.....	27
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	27
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	28

## Sommario

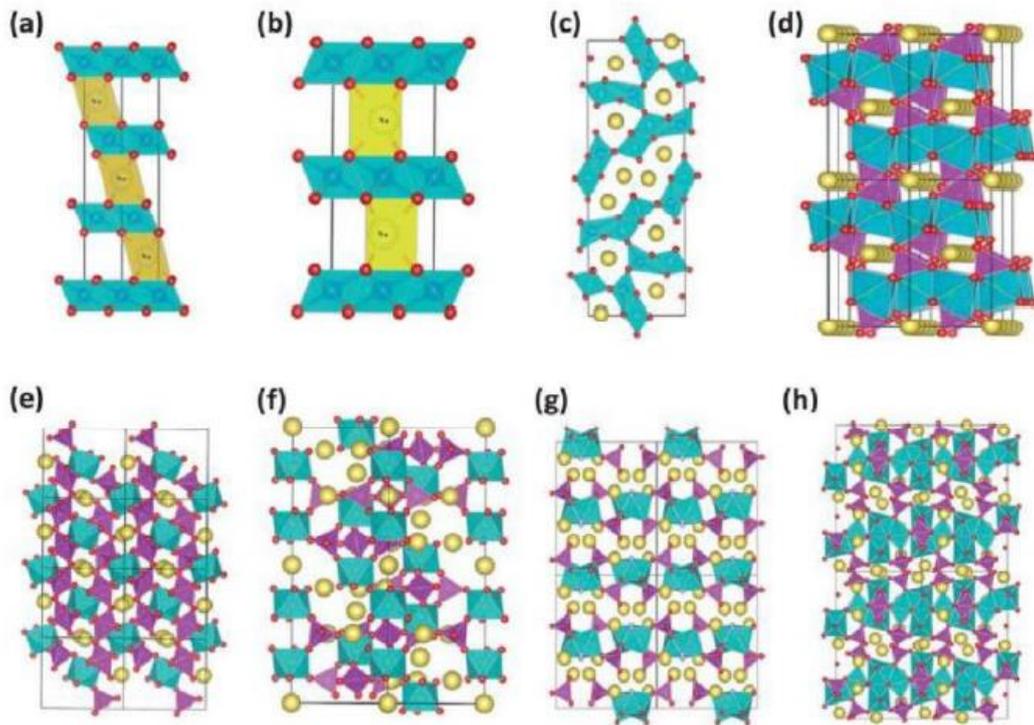
Il presente Report descrive la sintesi e la caratterizzazione di due composti, potenziali candidati ad essere utilizzati come materiale attivo nella preparazione di catodi per batterie sodio-ione, il primo un ossido di manganese a struttura cristallina a strati con simmetria P2, il  $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$ , il secondo appartenente alla famiglia dei cianuri, il  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . L'ossido è stato caratterizzato tramite un ciclo galvanostatico di carica/scarica tra 2V e 4V e tramite diffrattometria a raggi X (RDX), il cianuro è stato caratterizzato sia con cicli elettrochimici di carica/scarica, sia morfologicamente mediante analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) dotato di analisi elementare (EDX) per la determinazione degli elementi chimici presenti sulla superficie del campione.

## 1 Introduzione

I materiali candidati ad formare catodi per batterie di sodio, oltre a rappresentare la fonte di ioni  $\text{Na}^+$ , devono mostrare le seguenti caratteristiche: una struttura stabile per ripetuta intercalazione e de-intercalazione degli ioni  $\text{Na}^+$ , un alto potenziale relativo all'elettrodo di Na, un'alta capacità a contenere gli ioni  $\text{Na}^+$ , un'alta conducibilità elettronica e un alto coefficiente di diffusione del sodio; dovrebbero inoltre essere preferibilmente materiali a basso costo ed elevata sicurezza. Una grande quantità di composti sono stati proposti e studiati a questo scopo, dagli ossidi ai fosfati ai composti organici.

Ossidi di metalli di transizione con struttura cristallina a strati sono stati sintetizzati e testati come catodi per batterie al Sodio, in analogia con la strada percorsa per le batterie al Litio. Gli ossidi a strati a base di Mn sono stati estensivamente studiati in quanto sono considerati tra i materiali più promettenti nelle batterie Li-ione per sostituire materiali catodici più tradizionali, quali  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiFePO}_4$ . Rispetto a questi ultimi esibiscono una densità energetica più alta; altre caratteristiche positive sono l'alta capacità reversibile, l'alta stabilità termica, il basso costo e il basso impatto ambientale; soffrono però di un deterioramento della capacità molto accentuato e di una scarsa stabilità termica a causa dell'ossidazione dei solventi organici carbonati e della decomposizione dell'elettrolita ( $\text{LiPF}_6$ ), soprattutto ad elevate temperature e in ambienti umidi [1].

In analogia con quanto studiato per le batterie Li-ione, simili composti, del tipo  $\text{NaMO}_2$  (con  $\text{M}=\text{Ni},\text{Co},\text{Cr}$  e  $\text{V}$ ) sono diventati oggetto di studio quali elettrodi per l'intercalazione del sodio nelle batterie sodio-ione [2,3]. Come le loro contro-parti al litio, i materiali per elettrodi con struttura a strati a base di sodio possono essere classificati in due gruppi a seconda della sequenza di aggregazione dell'ossigeno: tipo O3 o P2. O e P rappresentano la struttura di coordinazione degli ioni alcalini, rispettivamente ottaedrica o prismatico trigonale; il numero 2 o 3 rappresenta il numero di piani di metallo di transizione [4]. Alcuni composti possono avere anche struttura multifase, con piani alternati O3-P2 [5]. In linea di principio, la struttura P2 dovrebbe esibire migliori prestazioni cicliche perché è più stabile rispetto alla O3. In fig.1 sono mostrate le strutture cristalline di diversi materiali catodici per batterie sodio-ione [6].



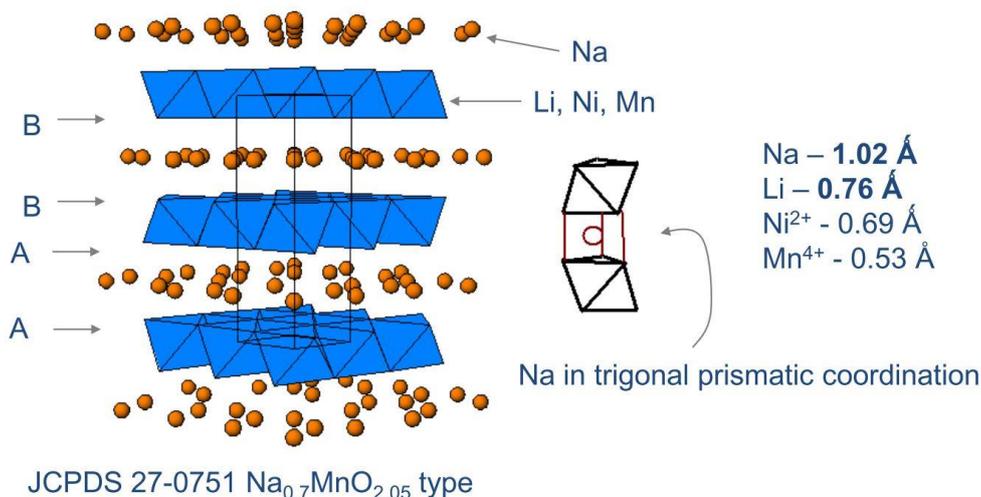
**Figura 1. Struttura cristallina di alcuni materiali utilizzabili come catodi per batterie sodio-ione (a) O3-NaMO<sub>2</sub>, (b) P2-Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>, (c) Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>, (d) olivine NaFePO<sub>4</sub>, (e) Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (f) NASICON Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (g) Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F, (h) Na<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.**

I materiali oggetto del presente studio hanno struttura tipo P2, con gli ioni sodio accomodati in siti prismatici (Figura 2).

Ossidi a strati a base di soli Na e Mn sono stati testati come catodi per batterie al sodio, ma con risultati deludenti: la capacità reversibile misurata risulta pari a circa la metà di quella teorica [7,8]. La sostituzione di alcuni ioni Mn<sup>3+</sup> con un altro elemento di transizione o con ioni di un metallo alcalino può stabilizzare la struttura [4]. Il gruppo di De la Llave, nel 2015, ha presentato i risultati ottenuti su celle complete Na-ione con catodo di NaNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> e anodo di hard carbon, mostrando che la stabilità ciclica era ancora un problema per tali catodi [9]. Celle complete ottenute con catodi di Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> a struttura P2, sintetizzato per calcinazione da nitrati di nickel e manganese e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e aventi come anodi nanofili di Sb, sono stati testati nel 2015 in Germania dal gruppo di Liang. Tali celle hanno esibito una capacità di 620 mAhg<sup>-1</sup> al 100° ciclo a 0.2Ag<sup>-1</sup> [10].

Gli studi su questo materiale hanno mostrato una transizione di fase reversibile a 4.2V, che lo fa passare da fase P2 a fase O2 [11,12]. Il restringimento significativo del volume della cella durante la transizione P2-O2 provoca la separazione del materiale attivo dal carbone e dal collettore di corrente dopo ripetuti cicli. La sostituzione di cationi elettro-chimicamente attivi o inattivi nello strato dei metalli di transizione si è rivelato un metodo efficace di aumentare la stabilità del P2-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> alle alte tensioni [13].

In particolare l'inserzione di minime quantità di litio nel Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> elimina questa transizione, e permette di avere una semplice reazione di soluzione solida fino a 4.4V [14, 15].



**Figura 2. Struttura cristallografica di ossidi Na/Mn**

Ossidi a base Na-Li-Ni-Mn, di composizione  $\text{Li}_{1.07}\text{Na}_{0.02}\text{Ni}_{0.205}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  erano stati testati per le batterie Li-ione nel 2011 dal gruppo di Argonne [18], con l'idea di sfruttare il diverso raggio e le diverse proprietà di coordinazione del nucleo di sodio rispetto a quello di litio nell'intercalazione degli ioni  $\text{Li}^+$ .

Lo stesso gruppo nello stesso anno propone l'utilizzo di un composto simile per le batterie agli ioni sodio [19]. Tra i diversi ossidi del tipo  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$ , con  $0.7 \leq x \leq 1.2$  e  $0 < y \leq 0.5$ , che avevano dimostrato di saper intercalare gli ioni  $\text{Na}^+$ , è selezionato il composto  $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$ . La sintesi del composto è ottenuta dalla reazione a  $800^\circ\text{C}$  in aria di carbonati di sodio, di litio e di nickel/manganese. Il composto ha struttura a strati; lo strato dei metalli di transizione contiene, in coordinazione ottaedrica, Li, Ni(II) and Mn(IV). Lo strato adiacente contiene solo Na in coordinazione prismatica trigonale. La composizione è determinata con spettroscopia a emissione di plasma (ICP-OES). Su celle al sodio con catodi ottenuti da questo ossido misurano una tensione di cella di 3.4V e una capacità stabile di  $100\text{mAhg}^{-1}$  dopo 50 cicli tra 2V e 4.2V.

Il lavoro di Xu et al, nel 2014 [19] chiarisce il ruolo fondamentale del litio nel mantenere la struttura P2 durante la carica fino a tensioni superiori a 4.2V, proponendo il composto  $\text{Na}_{0.80}[\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$ . La presenza di ioni litio monovalenti negli strati dei metalli di transizione permette ad un numero maggiore di ioni di sodio di risiedere nei siti prismatici, stabilizzando il bilancio di carica totale del composto. Il litio è mobile, e alle alte tensioni si sposta negli strati del sodio, permettendo di mantenere la struttura P2 e ritardare la transizione P2-O2 fino a quando tutti gli ioni  $\text{Na}^+$  sono stati estratti. Individuano inoltre che l'unica coppia redox attiva durante il ciclo di scarica/carica è quella  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ , mentre Mn rimane tetravalente. Sulla base dei risultati ottenuti individuano come stechiometria ottimale:

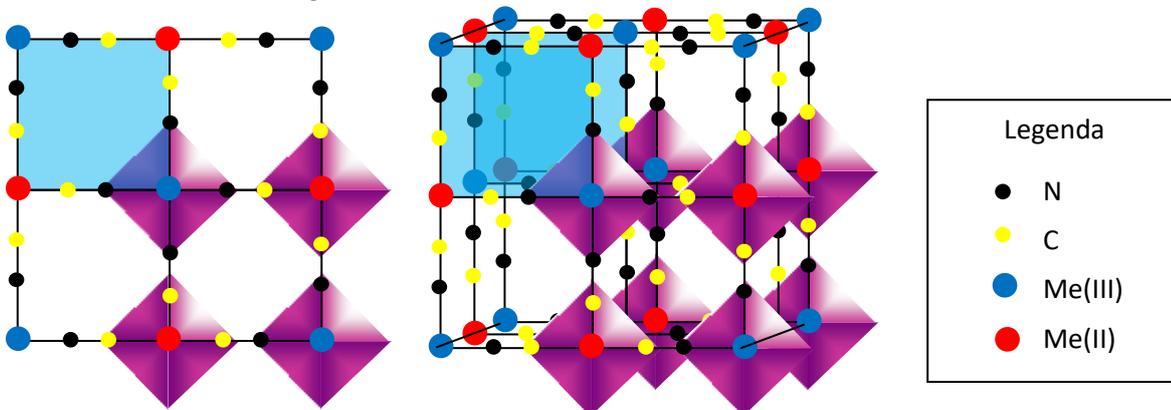
$\text{Na}_{0.83}[\text{Li}_{0.07}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.62}]\text{O}_2$ . Su tale materiale misurano una capacità di  $140\text{mAhg}^{-1}$  tra 2 e 4.4V, con ritenzione del 91% dopo 50 cicli.

Nel 2015 il gruppo di Nghia a Taiwan [20] pubblica un lavoro sulle proprietà elettrochimiche di un composto molto simile,  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ , sintetizzato sempre da carbonati, su cui misurano  $117\text{mAhg}^{-1}$  a 0.1C; la capacità reversibile è del 88% dopo 70 cicli. Cicli a diverse velocità di carica e scarica, fino a 10C, mostrano che la sostituzione del Ni e Li non solo stabilizza la struttura P2 ma aumenta anche le performance cinetiche della diffusione degli ioni sodio.

Nonostante i buoni risultati in termini di capacità e ciclabilità ottenuti su tali composti in semi-celle, utilizzando come contro-elettrodo un anodo di sodio, le performances su celle complete non sono ancora tali da poter considerare catodi realizzati con ossidi tipo quelli studiati nel presente report pronti alla commercializzazione, in particolare per la deficienza di sodio intrinseca nei catodi di tipo P2 [21].

La seconda tipologia di materiali sintetizzati e testati come potenziali catodi per batterie sodio-ione è quella dei cianuri, in particolare il composto  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , della famiglia del blu di Prussia.

Il blu di Prussia ha struttura cristallina cubica (gruppo spaziale  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) con gli atomi Fe (II) e Fe (III) posti sugli angoli alterni di un cubo formato da ottaedri con un angolo in comune tra loro e legati tramite ponti lineari ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) anionici (Fig. 3).



**Figura 3. 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.**

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, come descritto nel report “Materiali di formula generale  $\text{NaM}_1\text{M}_2(\text{XY})_n$  da utilizzarsi come catodi in batterie agli ioni sodio” [22].

Tra questi composti è stato selezionato l’esaciano di ferro e sodio per le seguenti caratteristiche, che lo candidano ad essere un candidato ottimale quale composto catodico[22]:

- possiede una struttura rigida aperta provvista di grandi siti interstiziali che possono garantire una mobilità accettabile degli ioni  $\text{Na}^+$  in modo da accomodare la variazione del volume durante l’inserimento/ estrazione degli stessi;
- possiede una capacità specifica teorica di  $170 \text{ mAhg}^{-1}$  [dato basato sul composto di formula  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$  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.

E’ stato sperimentalmente provato che la presenza all’interno del gruppo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  di posizioni vacanti occupati da acqua di coordinazione rende inefficiente lo stoccaggio del sodio. Inoltre le posizioni vacanti possono indurre distorsioni del reticolo cristallino che possono portare anche alla rottura dei ponti  $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$  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. 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  $\text{Fe}^{2+}$  sono facilmente ossidabili [22].

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. Nella sintesi del materiale oggetto del presente rapporto abbiamo utilizzato formaldeide come agente riducente, con l’intento di evitare l’ossidazione del Fe.

## 2 Catodi di $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$

### 2.1 Preparativa materiale

La miscela dei precursori è stata ottenuta mescolando acetati dei metalli (Na, Li, Ni e Mn) in rapporto, rispettivamente, di 1:0.15:0.46:1.35, nelle quantità: Na=6.8g, Li=1.020g, Ni=3.110 g, Mn=9.170g. La polvere ottenuta è stata sciolta in 20 mL di acqua. La soluzione è stata fatta successivamente evaporare ponendola sopra una piastra scaldante alla temperatura  $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ , ottenendo un gel. Il gel, in una navicella di allumina, è stato portato a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e lasciato in temperatura per 5 ore in atmosfera di aria per completare la reazione di ossidazione.

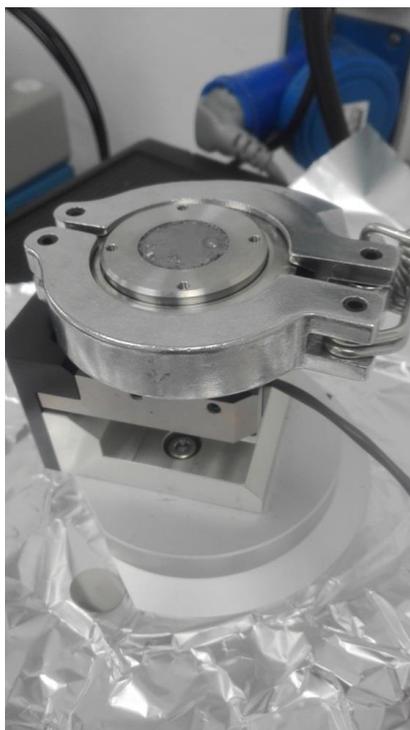
### 2.2 Preparativa catodo

Il catodo, di diametro  $d=12\text{mm}$ , spessore  $s=100\text{ }\mu\text{m}$  e peso 37mg, è realizzato miscelando la polvere di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$  (75%), carbone (18%) e teflon (8%); l'elettrodo è realizzato calandrando fino allo spessore desiderato.

### 2.3 Caratterizzazione elettrochimica delle celle

La cella tipo coin cell è stata realizzata con il catodo di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  descritto precedentemente, un separatore di fibra di vetro WHATMAN Glass Microfiber GF/A ( $d=18\text{mm}$ ), elettrolita perclorato di sodio ( $\text{NaClO}_4$ ) più carbonato di propilene (PC,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ), e un anodo di Na ( $d=14\text{mm}$ ).

La cella è stata assemblata e chiusa a tenuta nel portacampioni dedicato alla misura di celle in dotazione al diffrattometro SmartLab RIGAKU; tale portacampioni permette di eseguire misure RDX in-situ della cella durante i processi di carica/scarica. (Fig.4)

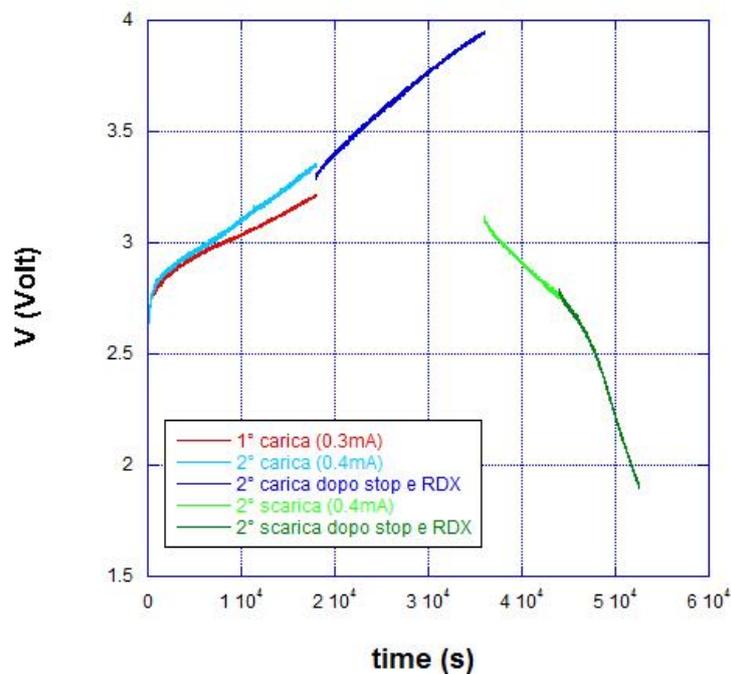


**Fig.4 Foto del portacampioni per misure diffrattometriche in-situ di batterie al sodio durante il processo di scarica/carica della batteria; la faccia centrale superiore è la finestra di berillio.**

Il catodo e l'anodo della cella sono in contatto tramite pressione ai due elettrodi del portacampioni, rispettivamente la finestra di berillio attraverso cui la radiazione X incide sul catodo in misura e il secondo collettore di corrente; tali elettrodi sono collegati ai capi di un sistema Solartron 1286 per misure galvanostatiche.

La cella è stata sottoposta a due cicli di carica/scarica, tramite galvanostatiche a corrente di  $0.4\text{mA}$  (C/10), ad eccezione della prima carica, effettuata a  $0.3\text{mA}$ ; il grafico della tensione di cella nel tempo è mostrato

in Fig.5; nel grafico non è riportata la curva relativa alla prima parte della scarica del primo ciclo, in cui la cella è stata portata da 3.2V a 2V ad una corrente di 0.4mA, perché i dati relativi non sono stati memorizzati.



**Fig.5 Tensione di cella in funzione del tempo per i primi due cicli galvanostatici (C/10) della cella con catodo di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$**

Dalla seconda curva di carica si può calcolare la capacità:

$$0.4\text{mA} \cdot 10\text{h} = 4\text{mAh}$$

$$4\text{mAh} / 37\text{mg} = 108\text{mAh/g}$$

Il valore di capacità misurato è in buon accordo con il dato di capacità specifica teorica di 112mAh/g riportato in letteratura [18,19].

Il salto tra la tensione di cella di circa 4V raggiunta al termine della 2° carica e quella di 3.2V a inizio seconda scarica è dovuto all'auto-scarica occorsa durante le due misure, eseguite a giorni di distanza.

La salita di tensione durante la carica è monotona, non compaiono plateau; durante la scarica compare una variazione di pendenza a 2.8V. Il processo di carica/scarica sembra pertanto dovuto unicamente all'intercalazione degli ioni  $\text{Na}^+$  nel reticolo, senza formazione di nuove fasi, in accordo con le curve riportate in letteratura [19,20].

Il tentativo di caricare nuovamente la semi-cella effettuato dopo diversi giorni ha dato esito negativo, la tensione è passata da 2.2V a 5V in meno di mezz'ora (Fig.6) e la tensione è nuovamente scesa a 2.2V in autoscarica nell'ora successiva.

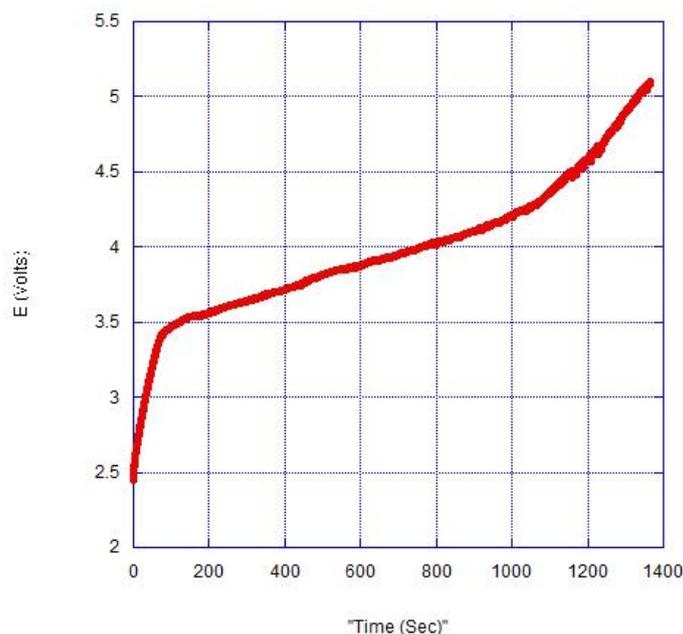


Fig.6 Terzo ciclo di carica catodo di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$

## 2.4 Risultati analisi RDX e discussione

Lo spettro a raggi X delle polveri è stato misurato con un diffrattometro a raggi X Rigaku SmartLab nelle condizioni di misura riportate in Tab.1:

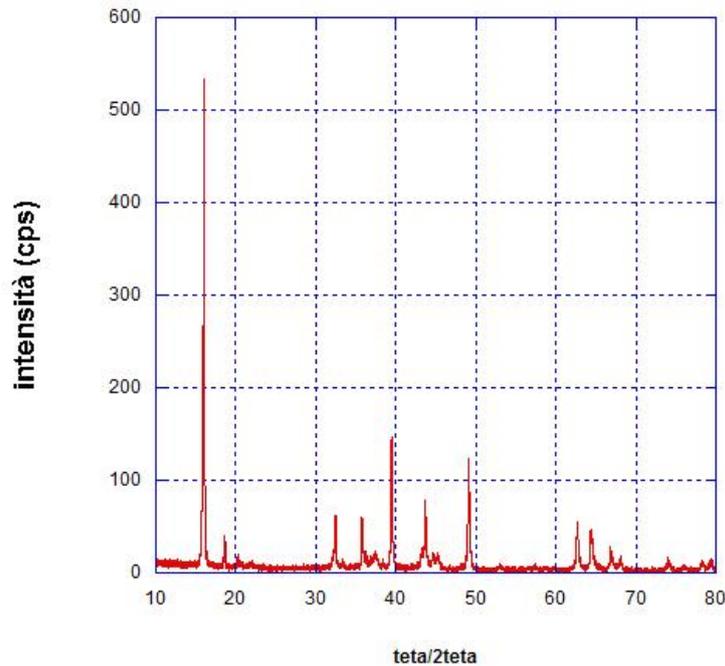
Tab.1 Condizioni di misura analisi RDX su catodo  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$

Range di misura teta/2teta	10-80°
Potenza radiazione X	40kV, 30mA
Lunghezza d'onda radiazione	Cu Ka 1.541862 Angstrom
Velocità di scansione	3 °/min
Risoluzione	0.01°
Geometria diffrattometro	Monocromatore Bregg-Brentano

Lo spettro RDX ottenuto dalle polveri è mostrato in Fig.7. I picchi sono caratteristici di una struttura analoga a quella del  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ , cioè una struttura tetraedrica esagonale, di tipo P2, con piani di atomi Na e piani di strutture Mn-Li-Ni (fig.2). Una gran varietà di composti esibiscono questa struttura cristallina. Tra questi il composto formato è prevedibilmente  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ , dato che i metalli sono presenti in rapporto stechiometrico molto vicino a quello di quel composto, come da Tab.2

Tab.2 Quantità relative elementi nella sintesi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$

Elemento	Acetato	PM	Quantità acetato	Moli elemento	Rapporto rispetto al Na
Na	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	82	6.8g	0.083	1
Li	$\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	249	1.020g	0.01	0.12
Ni	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102	3.110 g	0.0125	0.15
Mn	$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	173	9.170g	0.053	0.64



**Fig.7 Spettro RDX polveri ossido di Na-Ni-Li-Mn**

In Fig.8 è mostrato lo spettro attribuito al composto  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  riportato in letteratura [20], quasi identico a quello ottenuto sulle polveri sintetizzate all'ENEA.

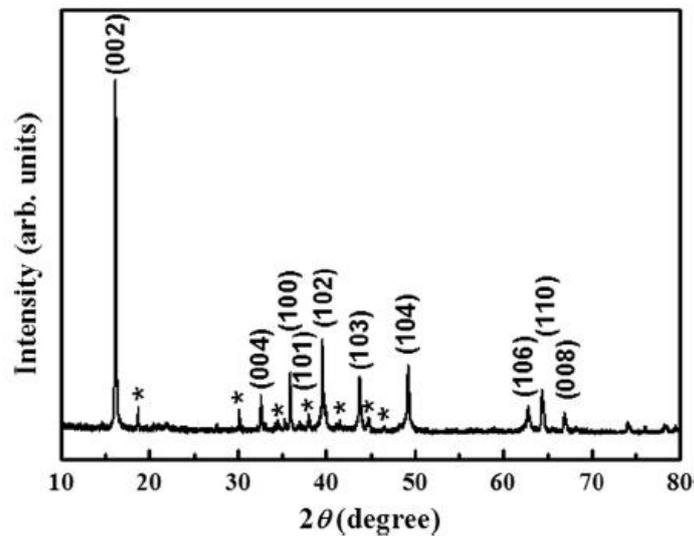
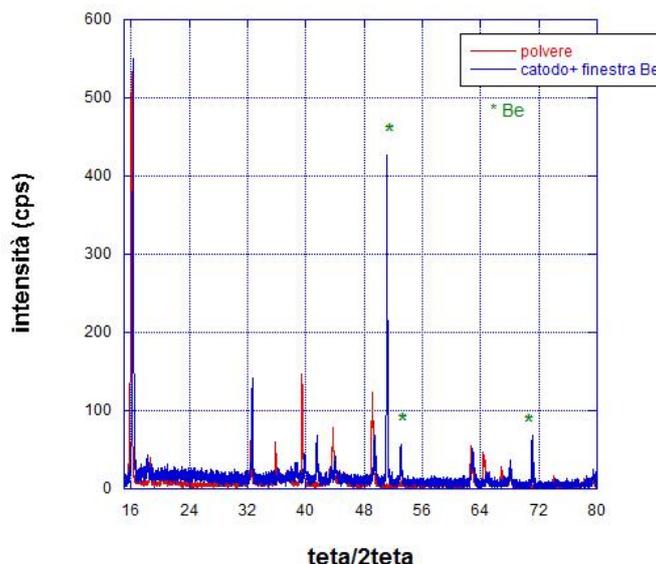


Fig. 1. XRD pattern of as-prepared  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  powder.

**Fig.8 Spettro del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  da [20]**

In fig.9 è mostrato lo spettro RDX ottenuto sulla cella montata nel portacampione mostrato in fig.4, sovrapposto allo spettro misurato sulle polveri. Oltre ai picchi caratteristici del berillio ( 51.3°, 52.8°, 71°, e altri ad angoli > 80°) presenti nello spettro RDX del catodo, dovuti alla finestra del porta-campioni, altre differenze possono essere notate tra i due spettri: in generale la polvere evidenzia una struttura cristallina più definita, con picchi più alti.



**Fig.9** Confronto tra lo spettro RDX della polvere di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  e quello della cella ottenuta dalla sovrapposizione di un catodo di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  (+carbone e teflon), elettrolita ed anodo di Na

In fig.10 lo spettro RDX della cella, misurato nell'intervallo angolare  $10^\circ$ - $120^\circ$ , è stato indicizzato; i picchi sono riconducibili a:

- picchi del Berillio, dovuti alla finestra del portacampione (card 03-065-5631)
- picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ , indicati dal database presente nel programma di rielaborazione come  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$  (card 00-027-0751); infatti, come detto precedentemente, questi ossidi hanno la medesima struttura cristallina.
- I picchi, indicati "sconosciuto" nello spettro, dovuti alla presenza di altri composti di Li e Ni.

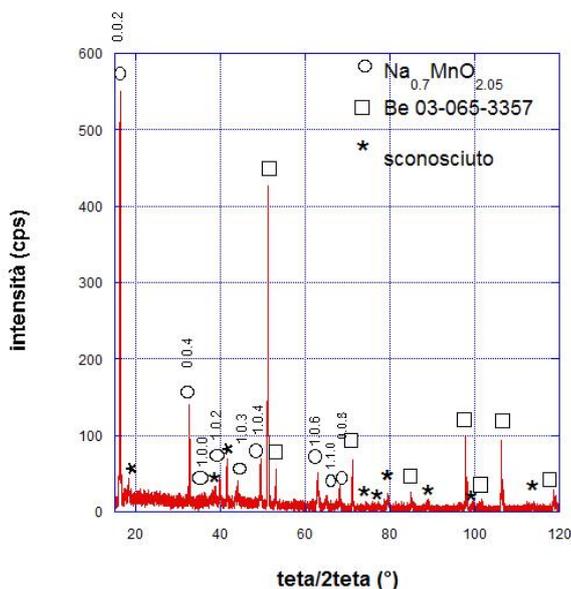
Per Nghia [20] i picchi sconosciuti sono tutti attribuibili alla fase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (JCPDS 81-1953), ma potrebbero essere anche molte altre, sempre ossidi litio-manganese e Litio-nickel.

Il fit migliore su tutti i picchi sconosciuti lo abbiamo trovato sommando i contributi di:

Ossido di sodio-nickel-manganese  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (00-054-0887)

Ossido di litio-manganese  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (00-054-0253)

Ossido di litio-nickel  $(\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)$  (01-085-1980)



**Fig.10** Spettro RDX cella con assegnazione picchi

In questa ipotesi l'assegnazione dei picchi RDX è riportata in Tab.3:

**Tab.3 Assegnazione picchi rilevati da analisi RDX su catodo di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$**

2 teta (°)	Composto	Intensità del picco (cps)	Intensità relativa teorica (cps)
16.3	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(0,0,2)+\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2(0,0,3)$	550	100
18.2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(1,1,1)+(\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)(0,0,3)$	45	
32.6	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(0,0,4)$	145	15
36.2	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,0)$	27	15
37.5	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,1)$	15	5
38.7	$(\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)$	35	
39.8	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,2)$	45	20
41.4	$\text{NaNi } 0.5 \text{ Mn } 0.5 \text{ O}_2 (1,0,4)$	70	
43.5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(4,0,0)$	30	
44.0	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,3)+(\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)(1,0,4)$	45	20
49.4	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,4)$	70	15
51.3	$\text{Be } (0,0,2)$	425	
52.8	$\text{Be } (1,0,1)+ \text{NaNi } 0.5 \text{ Mn } 0.5 \text{ O}_2(1,0,7)$	60	
62.8	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,6)+ \text{LiMn}_2\text{O}_4(4,4,0)$	45	5
65.0	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,1,0)+ \text{NaNi } 0.5 \text{ Mn } 0.5 \text{ O}_2(1,1,3)$	22	15
68.0	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(0,0,8)+ \text{NaNi } 0.5 \text{ Mn } 0.5 \text{ O}_2(1,0,10)$	40	5
70.9	$\text{Be}(1,0,2)$	70	
74.2	$\text{NaNi } 0.5 \text{ Mn } 0.5 \text{ O}_2$	13	
78.7	$\text{NaNi } 0.5 \text{ Mn } 0.5 \text{ O}_2$	17	
79.5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(4,4,4)$	25	
84.7	$\text{Be}(1,1,0)$	27	
85.1	$\text{NaNi } 0.5 \text{ Mn } 0.5 \text{ O}_2$	23	
89.2	?	15	
97.8	$\text{Be}(1,0,3)$	100	
101.6	$\text{Be}$	18	
106.1	$\text{Be}(1,1,2)$	95	
114.0	?	13	
118.6	$\text{Be}(0,0,4)$	28	

#### 2.4.1 Effetto della carica/scarica sui picchi dello spettro RDX

Sono state effettuate dieci diverse misure RDX in dieci diversi momenti dei cicli di carica e scarica. Gli spettri ottenuti sono stati sovrapposti e identificati con i colori riportati in Tab.4.

**Tab.4 Legenda colori spettro RDX del catodo di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$**

Condizione di carica	Colore grafico spettro
Tal quale	rosso
Al termine della 1° carica (3.2V)	blu
Al termine della 1° scarica (2V)	verde scuro
Dopo un'ora di open circuit voltage (OCV) (2.2V)	violetto
Al termine del primo step 2° carica (3.2V)	azzurro
Al termine della 2° carica (4V)	oro
Dopo un'ora di open circuit voltage (OCV) (3.2V)	verde chiaro
Al termine del primo step 2° scarica (2.7V)	arancio
Dopo un'ora di open circuit voltage (OCV) (2.9V)	giallo
Al termine della 2° scarica	rosa

I picchi del Be sono stati presi come riferimento per correggere i piccoli shift in  $2\theta$  dovuti a non perfetta ripetibilità di misura.

Per evidenziare lo shift di ogni picco durante il processo di carica e di scarica, lo spettro RDX è stato sezionato in dieci sotto-spettri, graficati rispettivamente :

in fig.11 da  $2\theta=15.5^\circ$  a  $16.5^\circ$ ,

in fig.12 da  $2\theta=16.5$  a  $20^\circ$ ,

in fig.13 da  $2\theta=30^\circ$  a  $35^\circ$ ,

in Fig.14 da  $2\theta=35^\circ$  a  $39.5^\circ$ ,

in fig.15 da  $2\theta=39.5^\circ$  a  $45^\circ$ ,

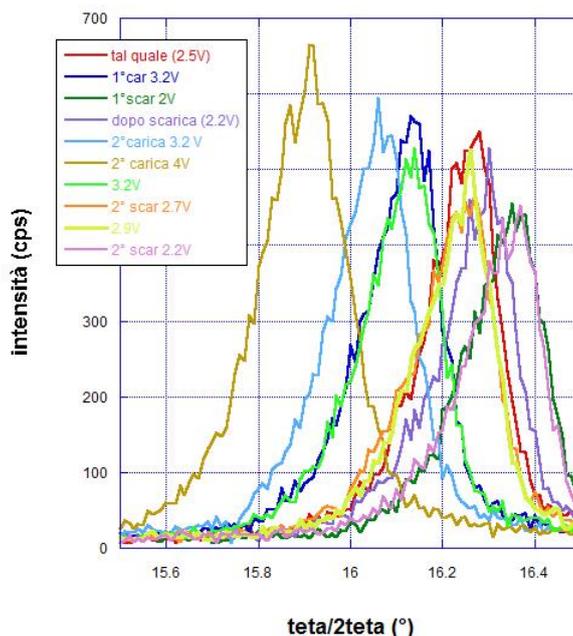
in fig.16 da  $2\theta=45^\circ$  a  $60^\circ$ ,

in fig. 17 da  $2\theta=60^\circ$  a  $70^\circ$ ,

in fig.18 da  $2\theta=70^\circ$  a  $82^\circ$ ,

in fig.19 da  $2\theta=82^\circ$  a  $100^\circ$ ,

in fig.20 da  $2\theta=98^\circ$  a  $120^\circ$ .



**Fig.11 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica\_ da  $2\theta=15.5^\circ$  a  $16.5^\circ$**

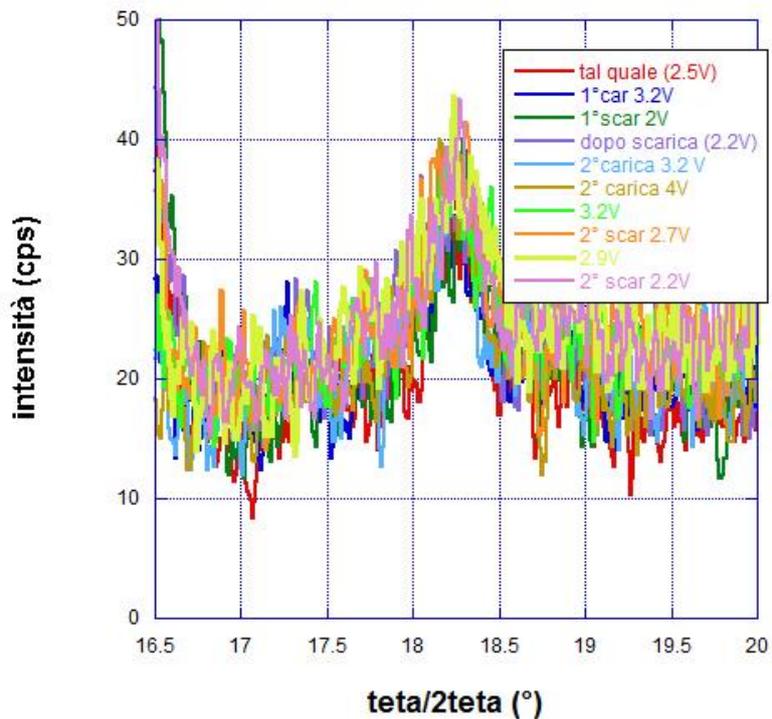


Fig.12 Shift dei picchi del NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica\_da 2teta=16.5° a 20°

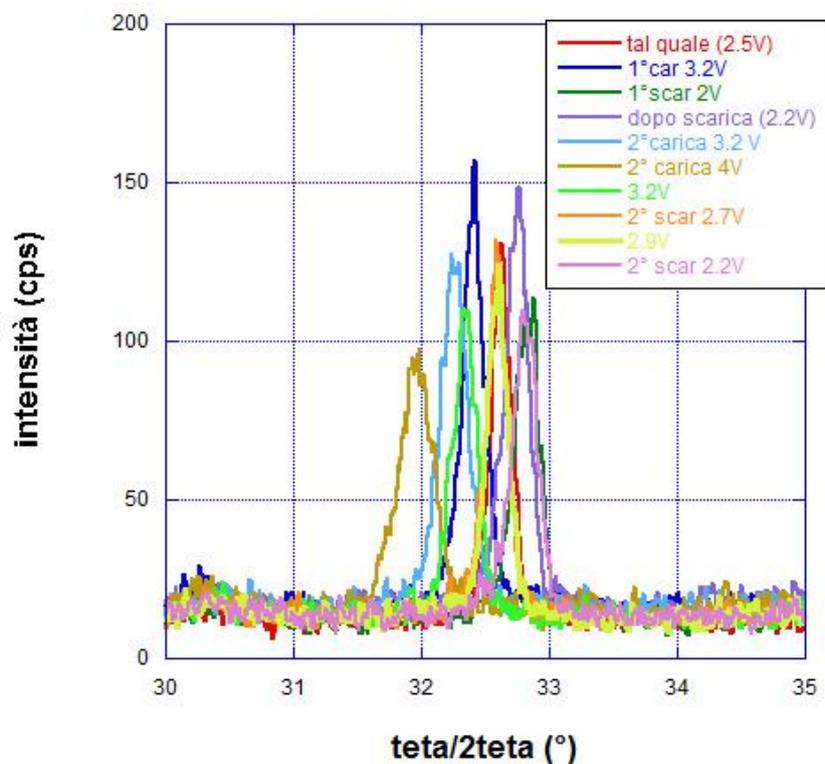


Fig.13 Shift dei picchi del NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica\_da 2teta=30° a 35°

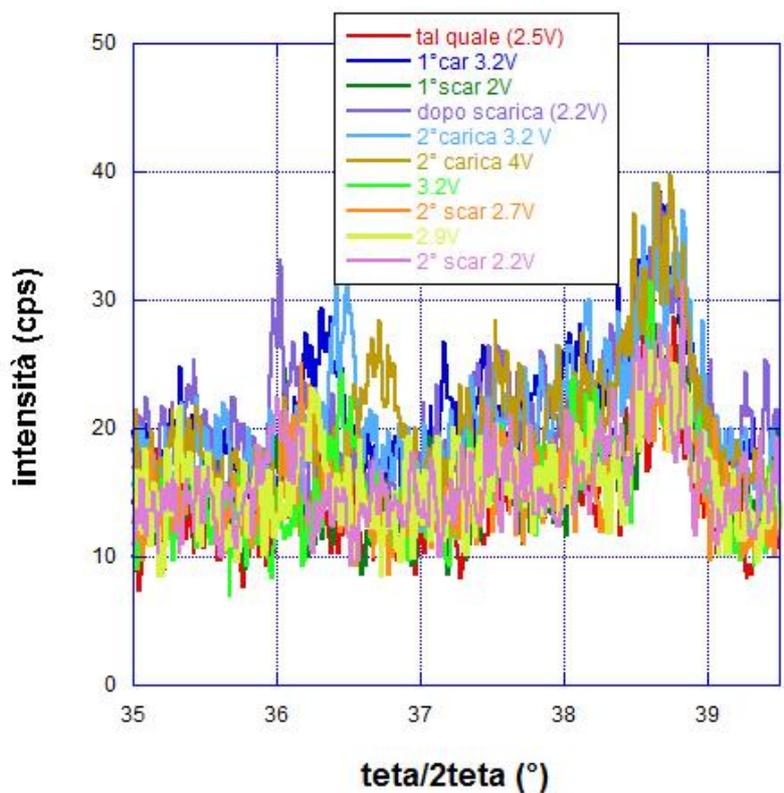


Fig.14 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica da  $2\theta=35^\circ$  a  $39.5^\circ$

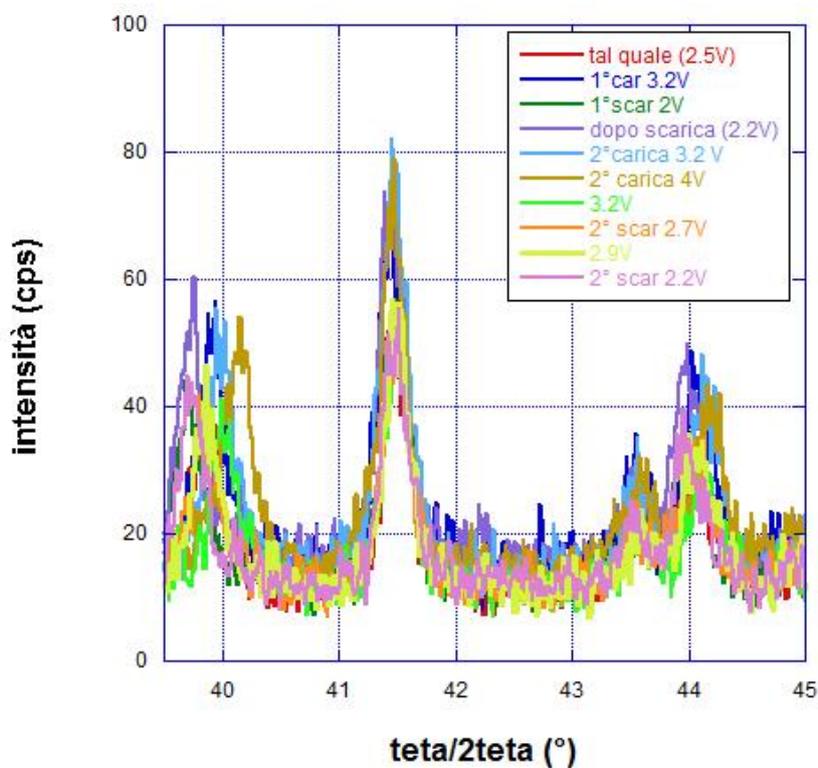


Fig.15 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica da  $2\theta=39.5^\circ$  a  $45^\circ$

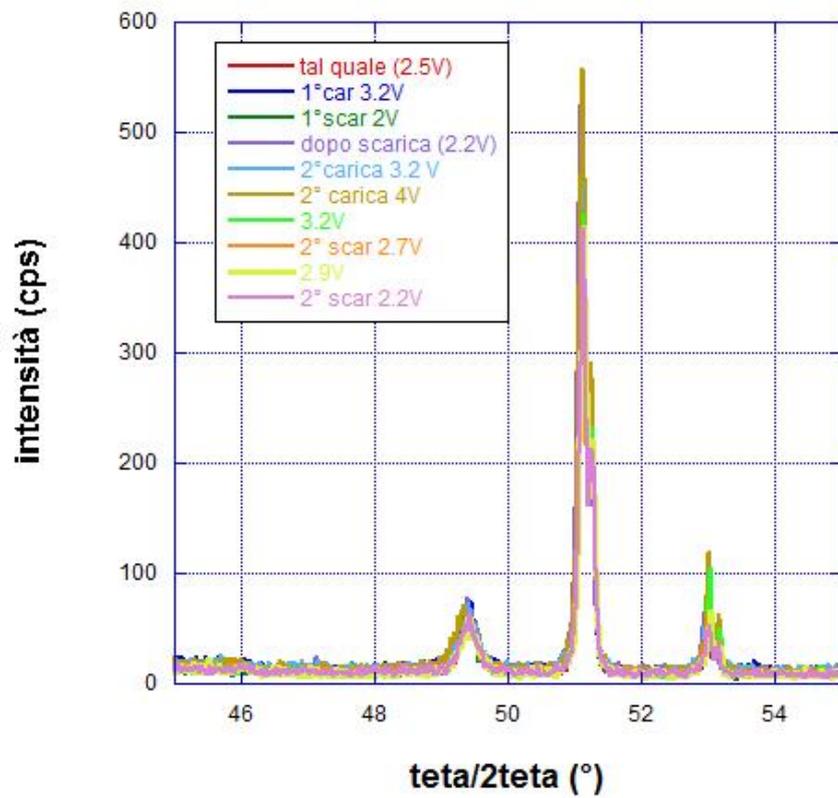


Fig.16 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica da  $2\theta = 45^\circ$  a  $55^\circ$

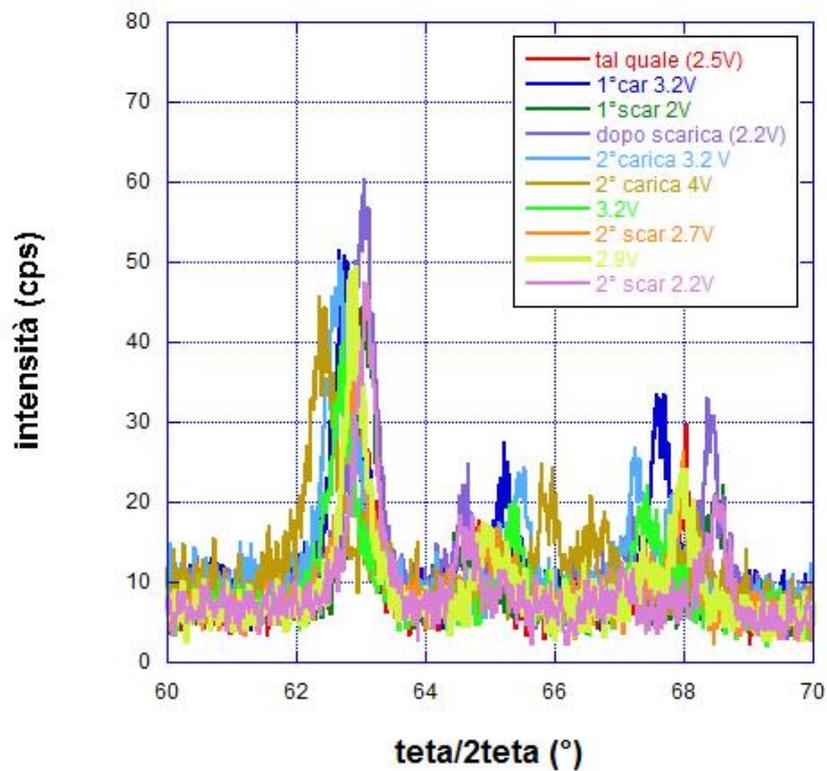


Fig.17 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica da  $2\theta = 60^\circ$  a  $70^\circ$

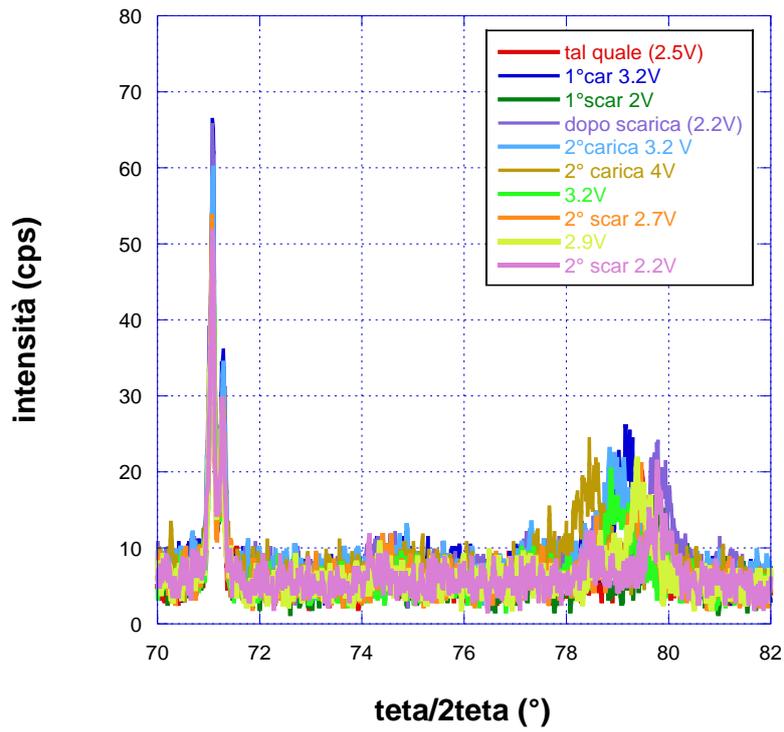


Fig.18 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica da  $2\theta=70^\circ$  a  $82^\circ$

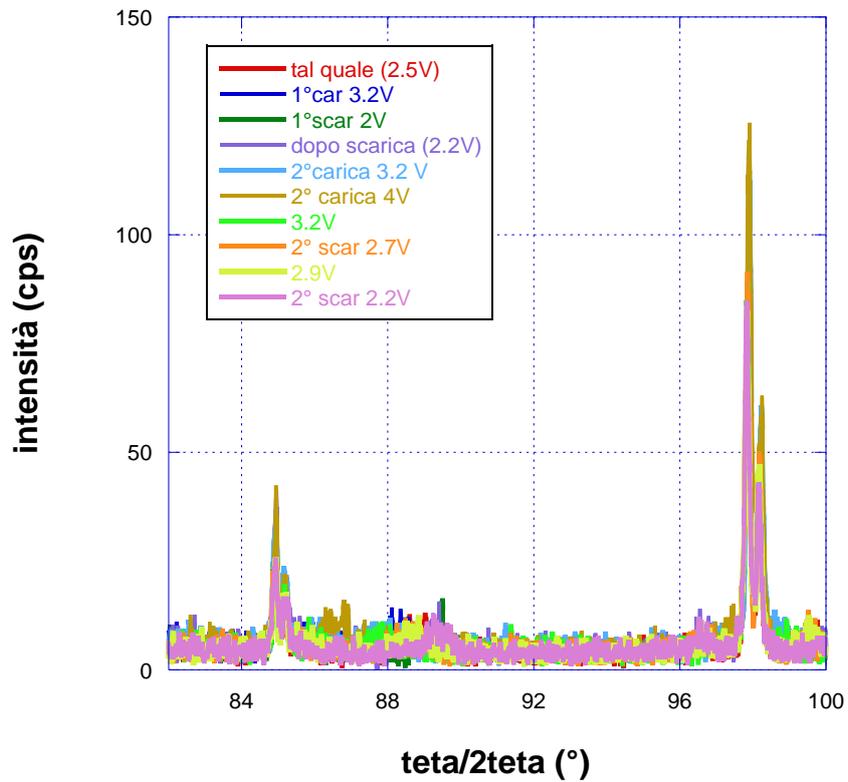
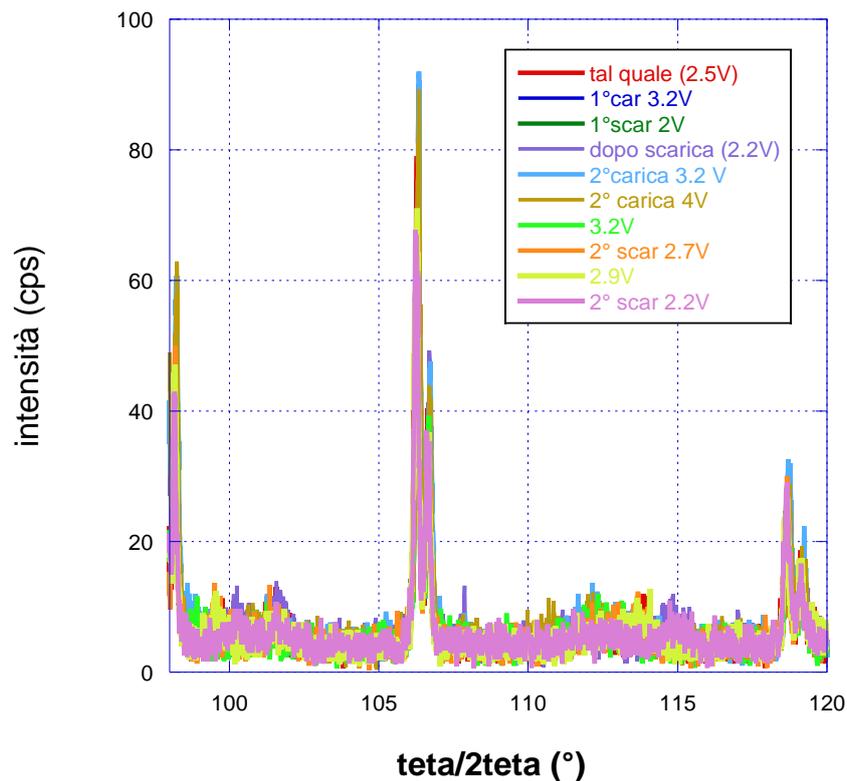


Fig.19 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica da  $2\theta=82^\circ$  a  $100^\circ$



**Fig.20 Shift dei picchi del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  a differenti tensioni di cella durante la carica/scarica da  $2\theta=97.5^\circ$  a  $120^\circ$**

In generale, nessun picco scompare o compare durante i processi di carica/scarica, che coinvolgono pertanto solo un'intercalazione di ioni senza formazione di nuovi composti né passaggio ad una diversa struttura cristallina, coerentemente con quanto riportato in letteratura [18,19,20].

Si nota distintamente uno shift, associabile ad una deformazione del reticolo cristallino, solo per alcuni picchi, di ampiezza correlata al valore di tensione raggiunto; tra i picchi che evidenziano lo shift associato allo stato di carica/scarica, alcuni picchi si spostano verso angoli più bassi durante la carica e viceversa durante la scarica, altri picchi si comportano al contrario. Alcuni picchi non si spostano affatto; tra questi ultimi ovviamente i picchi del Berillio.

In Tab.5 è riportato lo spostamento evidenziato da ogni picco.

**Tab.5 Shift evidenziato dai picchi dello spettro RDX del catodo  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  durante la fase di carica**

2 teta (°)	Composto	Shift durante la carica
16.8	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(0,0,2) + \text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2(0,0,3)$	SI SIN
18.2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(1,1,1) + (\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)(0,0,3)$	NO
32.6	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(0,0,4)$	SI SIN
36.2	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,0)$	SI DX
37.5	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,1)$	NO
38.7	$(\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)$	NO
39.8	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,2)$	SI DX
41.4	$\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2(1,0,4)$	NO
43.5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(4,0,0)$	NO
44.0	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,3) + (\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.05})(\text{NiO}_2)(1,0,4)$	SI DX
49.4	$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}(1,0,4)$	NO
51.3	$\text{Be}(0,0,2)$	NO
52.8	$\text{Be}(1,0,1) + \text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2(1,0,7)$	NO

62.8	Na <sub>0.7</sub> MnO <sub>2.05</sub> (1,0,6)+ LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4,4,0)	SI SIN
65.0	Na <sub>0.7</sub> MnO <sub>2.05</sub> (1,1,0)+ NaNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> (1,1,3)	SI DX
68.0	Na <sub>0.7</sub> MnO <sub>2.05</sub> (0,0,8)+ NaNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> (1,0,10)	SI SIN
70.9	Be(1,0,2)	NO
74.2	NaNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	NO
78.7	NaNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	NO
79.5	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (4,4,4)	SI SIN
84.7	Be(1,1,0)	NO
85.1	NaNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	NO
89.2	?	SI SIN
97.8	Be(1,0,3)	NO
101.6	Be	NO
106.1	Be(1,1,2)	NO
114.0	?	SI SIN
118.6	Be(0,0,4)	NO

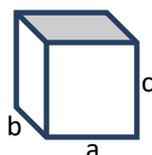
Dall'analisi degli shift si possono dedurre le seguenti conclusioni:

- Lo shift dell'angolo di diffrazione corrisponde esattamente allo stato di tensione durante la carica/scarica, anche quando questa è avvenuta in modo spontaneo.
- Il comportamento durante il primo ciclo non differisce dal secondo
- per il picco a 16°, il più alto del composto NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>, anche l'ampiezza del picco sembra essere correlata allo stato di carica
- La variazione dell'angolo tra il massimo livello di carica (4V) e il minimo (2V) è di 0.45° per il picco a 16°

I picchi che shiftano verso sinistra sono:

- quelli relativi ai piani (0,0,x) del composto Na<sub>0.7</sub>MnO<sub>2.05</sub>; sono i piani paralleli al piano ab, quindi lo shift è indice di una espansione /contrazione del parametro reticolare c, cioè della distanza tra i piani ab;

piano (001)



l'espansione è associata alla carica, durante la quale gli ioni Na<sup>+</sup> emigrano dal catodo, la contrazione alla scarica, durante la quale gli ioni intercalano nel reticolo del catodo, coerentemente con quanto osservato da Nghia et al [20]. Questo perché come conseguenza della estrazione degli ioni Na<sup>+</sup> dal reticolo aumenta la forza repulsiva tra gli strati con metalli di transizione.

Utilizzando il software Rigaku di rielaborazione degli spettri PDXL, sono state calcolate le dimensioni della cella sugli spettri corrispondenti alle due situazioni limite:

spettro dopo la prima scarica (2V):

a=2.843nm    b=2.843nm    c=11.31nm

spettro dopo la seconda carica (4V):

a=2.891nm    b=2.891nm    c=10.974nm

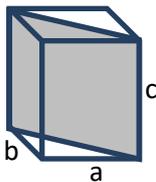
La cella cristallina elementare ha perciò subito una variazione volumetrica di circa il 3%, valore più alto di quello riportato in letteratura, inferiore al 1% [18,20].

Le dimensioni di una cella da letteratura [14] sono: a=2.8684, c=11.0344 nm

I picchi che non si spostano sono quelli della finestra del berillio e quelli del composto LiMnO, che non è influenzato dall'intercalazione/rimozione degli ioni Na<sup>+</sup>, tranne i picchi a 79.5° e a 114.0°

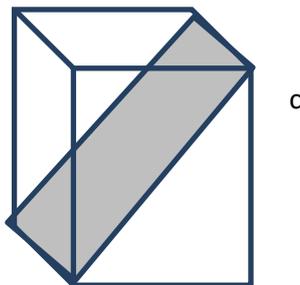
- I picchi che shiftano verso destra sono quelli relativi ai piani (1,1,x) del composto Na<sub>0.7</sub>MnO<sub>2.05</sub>; sono piani perpendicolari al piano ab, la distanza tra di essi viene modificata dalla variazione di a e b; entrambe queste distanze aumentano in carica e diminuiscono in scarica.

piano (110)



- I picchi relativi ai piani (1,0,x) del composto  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$  si comportano in modo variabile: alcuni shiftano verso destra, altri sembrano rimanere immutati durante la carica, anche se sono picchi molto bassi per cui l'individuazione dello shift è meno precisa; il picco (1,0,6) si sposta verso sinistra durante la carica; questo picco è molto più alto di quello che ci si aspetterebbe se fosse esclusivamente dovuto al composto  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ , perciò lo shift potrebbe essere dovuto alla modifica del picco appartenente allo spettro del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Sono piani perpendicolari al piano ac, quindi lo shift è indice di una contrazione/espansione dei parametri reticolari a e c, che come abbiamo visto si comportano in modo opposto: la contrazione di c e l'espansione di a sono associate alla carica, durante la quale gli ioni  $\text{Na}^+$  emigrano dal catodo, l'espansione di c e la contrazione di a alla scarica, durante la quale gli ioni intercalano nel reticolo del catodo.

piano (101)



### 3 Catodi di $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

#### 3.1 Preparativa materiale

Il materiale di formula  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$  è stato preparato per via umida utilizzando agenti riducenti per evitare l'ossidazione del Fe. Si procede sciogliendo il  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (MW=484.06, 4.84 g, circa 1 mmol) in 150 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  e il  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MW = 198.81, 1.98 g, circa 1 mmoli) sempre in 150 mL di acqua. Le due soluzioni vengono poi fatte fluire in presenza di 300mg di formaldeide  $[(\text{CH}_2\text{O})_n \text{ MW}=30.02]$ . La formaldeide è stata aggiunta come riducente durante la reazione di formazione del  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  per evitare l'ossidazione del ferro da  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ .

Al termine dell'aggiunta si lascia sotto agitazione per pochi minuti. Si centrifuga, si lava il precipitato e si raccoglie il materiale di fondo. Si lascia asciugare in Forno Buchi sotto vuoto ad una temperatura  $T=100^\circ \text{C}$ . Dopo questo processo il peso del materiale  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$  (peso molecolare PM= 313.6, 1.8 moli) è di 0.5829 g.

#### 3.2 Preparativa catodi

Catodi di 12mm di diametro sono preparati miscelando polvere del composto ottenuto con carbone (17%) e teflon (8%) in modo che il peso del materiale attivo risulti il 75% del peso di catodo.

#### 3.3 Preparazione celle e loro caratterizzazione elettrochimica

Sono state realizzate e testate sei diverse celle, tutte con  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  come materiale catodico. Per le prime due alla formaldeide è stato aggiunto acido citrico, alla terza e quarta è stato aggiunto carbonato di sodio ( $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ ) per creare un ambiente basico.

Per le prime quattro si è usato come elettrolita perclorato di sodio (NaClO<sub>4</sub>) più carbonato di propilene (PC), per la quinta elettrolita  $\gamma\beta$  lattone più perclorato di sodio (NaClO<sub>4</sub>) più etilene carbonato (EC), per la sesta un liquido ionico, il PYR<sub>13</sub>TFSI. E' stato utilizzato come separatore fibra di vetro WHATMAN Glass Microfiber GF/A.

La lista dei campioni, indicando per ciascuno di essi l'elettrolita usato per la cella, il riducente usato per la reazione, il peso di materiale attivo nel catodo e la corrente impostata per il ciclaggio, sono riportati in Tab.6.

Le celle così preparate sono state fatte ciclare in galvanostatica utilizzando un ciclatore MACCOR Serie 4000 a 54 canali.

La capacità teorica della cella è data da:

$$C_{teorica} = N^{\circ} \text{ elettroni scambiati} \cdot \text{costante Faraday} / (\text{PM} \cdot 3600) = 0.17 \text{ Ah/g}$$

E' stata impostata per ogni campione una corrente corrispondente a C/10.

**Tab.6 Elenco dei campioni preparati con Na<sub>2</sub>Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>], riducente utilizzato nella sintesi, elettrolita nella cella, peso del catodo e corrente utilizzata nel ciclo di carica/scarica (C/10)**

Campione	Riducente	Elettrolita	Peso (mg)	Corrente (mA)
A	formaldeide+acido citrico	NaClO <sub>4</sub> +PC	13.05	0.195
B	formaldeide+acido citrico	NaClO <sub>4</sub> +PC	13.65	0.20
C	formaldeide+(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	NaClO <sub>4</sub> +PC	14.85	0.223
D	formaldeide+(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	NaClO <sub>4</sub> +PC	14.4	0.216
E	formaldeide	$\gamma\beta$ lattone + NaClO <sub>4</sub> + EC	13.95	0.209
F	formaldeide	PYR <sub>1,3</sub> TFSI + NaTFSI	6.825	0.0683

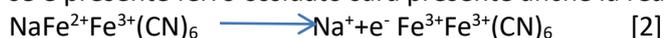
Le curve di tensione in funzione del tempo durante la carica/scarica delle celle sono riportate in Fig.21 e Fig.22, rispettivamente per i campioni A e B; come si può calcolare dal tempo di carica e scarica riportato nei grafici, le celle hanno evidenziato capacità inferiori a quella teorica (0.11 Ah/g).

Il tempo impiegato per la prima carica è inferiore a quello impiegato per la successiva scarica. Questo è un chiaro indizio che parte del ferro è inizialmente ossidato da Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, sono presenti sia NaFe<sup>2+</sup>Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub> che NaFe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>.

Nel corso della prima carica gli ioni Na<sup>+</sup> disponibili sono solo quelli presenti nel catodo; nel catodo avviene la reazione:



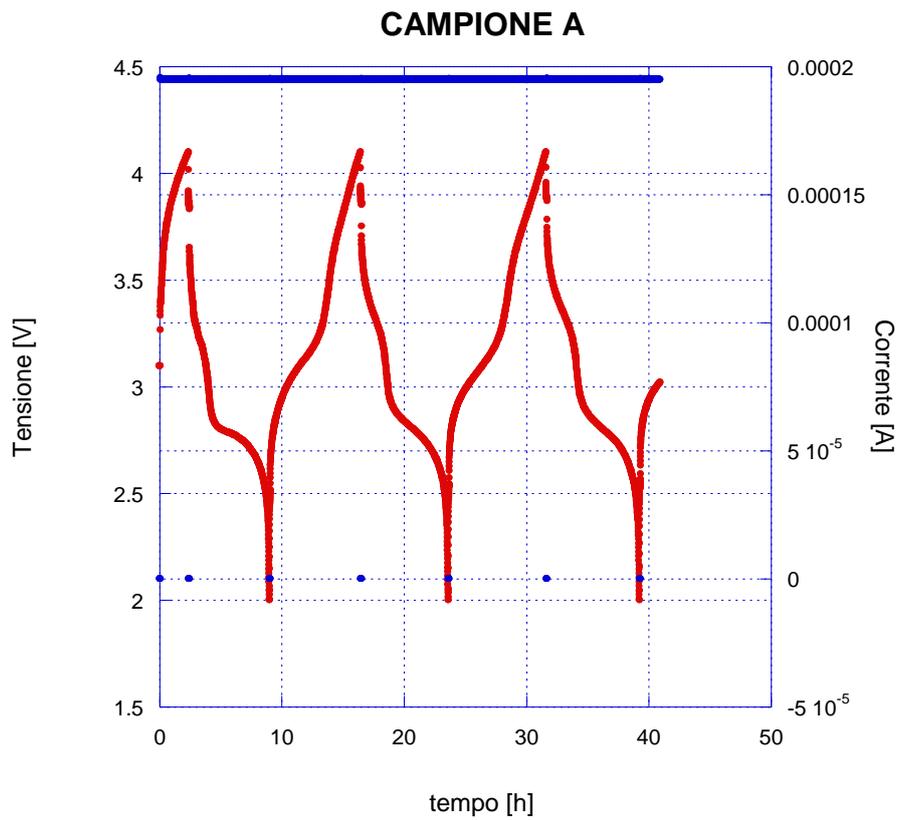
se è presente ferro ossidato sarà presente anche la reazione



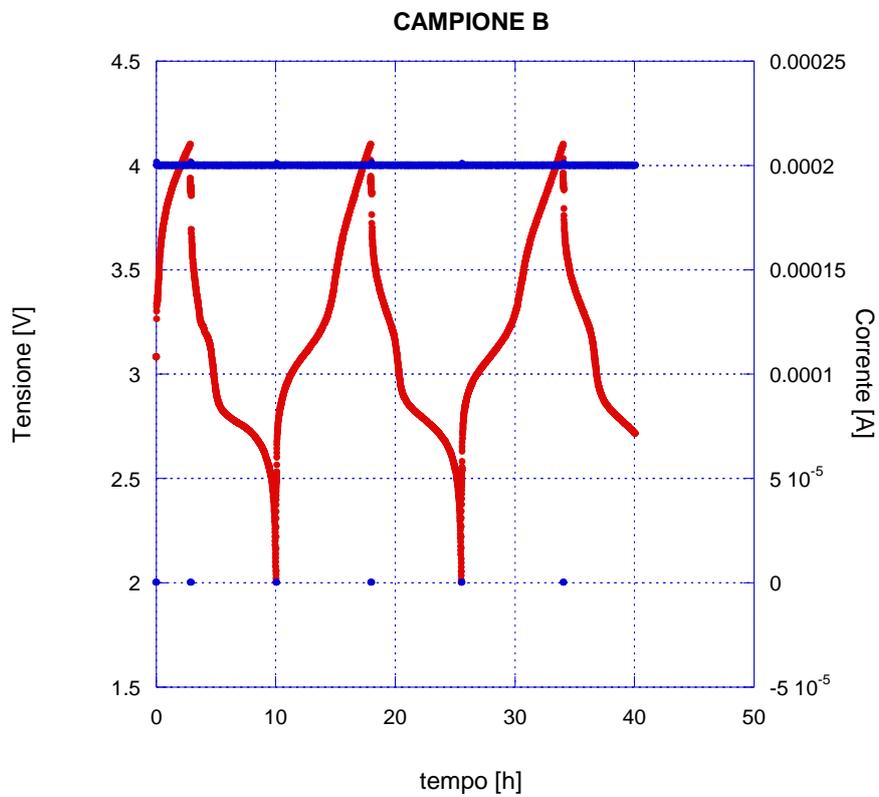
Nella scarica seguente da entrambi i prodotti di reazione si forma nuovamente Na<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub> utilizzando due atomi Na<sup>+</sup> per reazione; l'atomo di sodio in più viene sottratto all'anodo.

Da questo momento in poi le successive cariche e scariche seguono la reazione [1] e inversa, e i tempi di carica e scarica diventano coincidenti.

I campioni C, D ed E non hanno mostrato alcuna capacità di ciclaggio. In Fig.23 sono graficate le caratteristiche tensione verso tempo del campione F. Si può notare una sensibile decrescita della capacità già dal secondo ciclo.



**Fig.21** Caratteristica tensione (tempo) della cella A ad una rate C/10



**Fig.22** Caratteristica tensione (tempo) della cella B ad una rate C/10

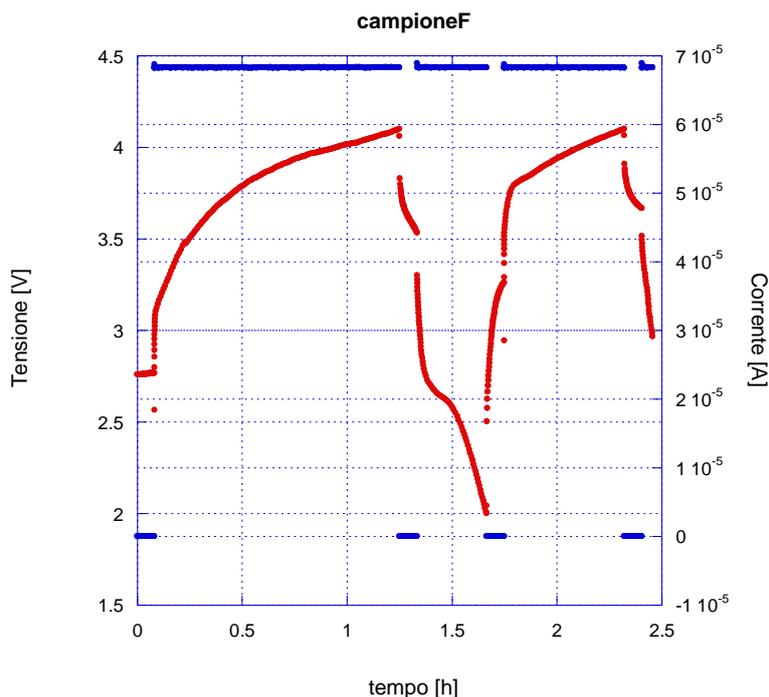


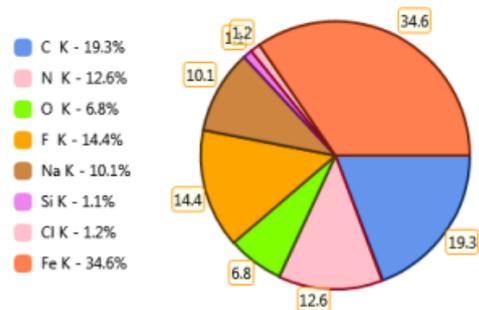
Fig.26 Caratteristica tensione (tempo) della cella F ad una rate C/10

### 3.4 Caratterizzazione chimica e morfologica catodi prima e dopo il ciclaggio

Per indagare le cause delle basse performances dei catodi realizzati con  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  sono state eseguite analisi morfologiche con un microscopio elettronico a scansione (SEM) TESCAN VEGA3 corredato con EDAX per l'analisi ai raggi X a dispersione di energia (EDX). Il catodo di  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  +carbone+ teflon (campione A) è stato sottoposto ad analisi appena preparato e dopo il ciclaggio elettrochimico, interrotto a metà carica.

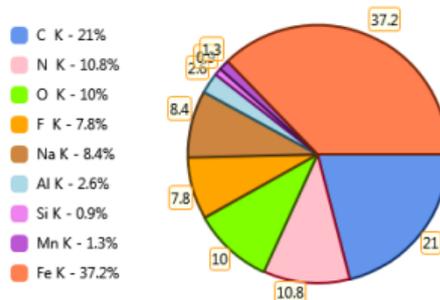
La composizione di un catodo (campione A) vergine da misure EDX è mostrata in Fig.27a; la composizione del medesimo catodo dopo il ciclaggio è mostrata in Fig.27b. Tutti gli elementi trovati erano attesi, ad eccezione dell'ossigeno.

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	19.3	33.3	10.0
N K	12.6	18.6	11.4
O K	6.8	8.9	11.8
F K	14.4	15.7	8.5
Na K	10.1	9.1	10.2
Si K	1.1	0.8	12.3
Cl K	1.2	0.7	19.7
Fe K	34.6	12.9	4.3



a

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	21.0	37.0	9.5
N K	10.8	16.3	11.5
O K	10.0	13.1	10.2
F K	7.8	8.6	9.6
Na K	8.4	7.7	10.5
Al K	2.6	2.1	9.5
Si K	0.9	0.6	12.0
Mn K	1.3	0.5	26.2
Fe K	37.2	14.1	3.9



b

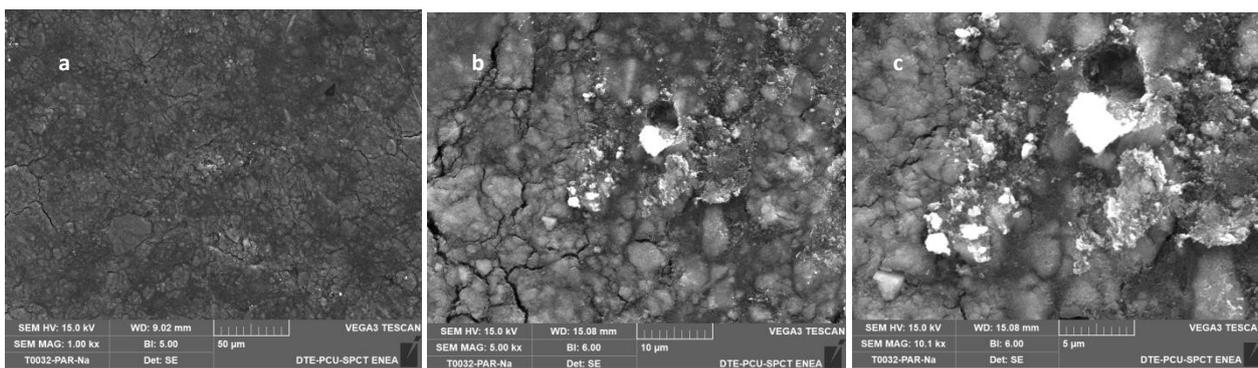
**Fig.27** Composizione del catodo  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  vergine (a) e dopo ciclaggio elettrochimico (b)

Dalle percentuali atomiche di figura 27a possiamo notare che il rapporto Na/Fe, che ci aspetteremmo essere 0.5 in caso di  $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  o 1 in caso di  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , risulta intermedio nel campione vergine, uguale a 0.7, evidenziando la copresenza delle due fasi, coerentemente con quanto evidenziato dai cicli elettrochimici. L'analisi EDX sul medesimo campione sottoposto a ciclaggio fornisce un rapporto atomico Na/Fe molto vicino a 0.5, in quanto a metà carica circa metà degli ioni  $\text{Na}^+$  erano migrati verso l'anodo. Il rapporto C/N del materiale attivo non può essere dedotto dall'analisi perché carbonio è stato aggiunto al materiale attivo per realizzare il catodo. La stessa analisi è stata ripetuta a quattro diversi ingrandimenti, e la concentrazione atomica degli elementi di interesse risulta coincidente entro un errore del 10% (Tab.7).

**Tab.7** Composizione atomica del catodo  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  vergine e dopo ciclaggio elettrochimico

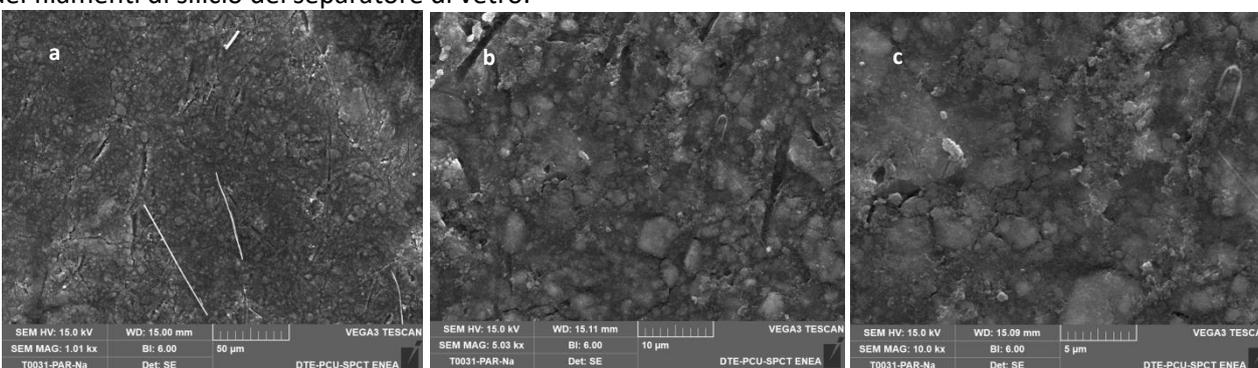
Elemento (% atomica)	Campione Ingrandimento	Vergine				Dopo ciclaggio		
		1k	5k	10k (punto B)	10k (punto C)	1k	5k	10k
N		18.6	21.7	21.1	17	16.3	16.4	17.2
Na		9.1	9.9	9.5	9.3	7.7	8.2	8.4
Cl		0.7	0.8	0.8	0.8	-	0.3	0.3
Fe		12.9	15.1	13.2	13.8	14.1	15.1	14.7

In Fig.28a, Fig.28b e Fig.28c è mostrata la superficie del catodo vergine al microscopio SEM, con ingrandimento, rispettivamente, di 1000x, 5000x e 10000x.



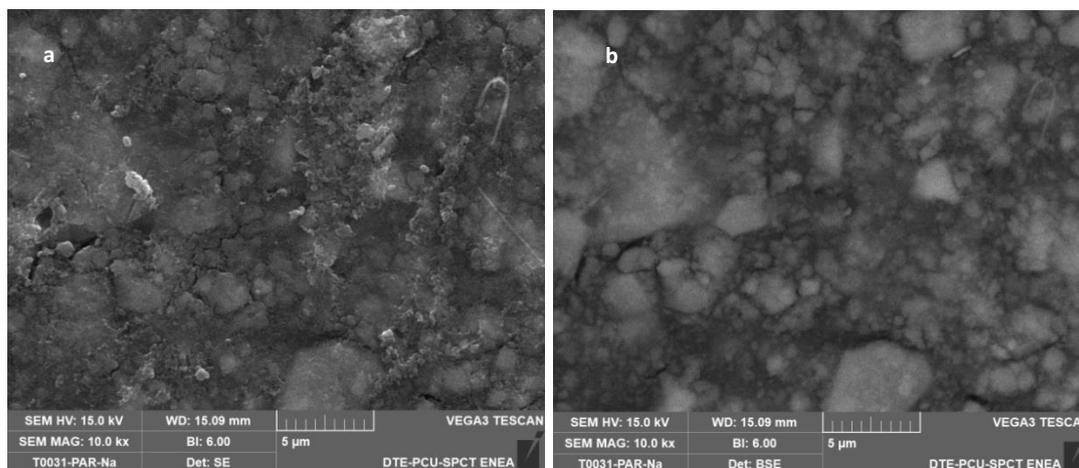
**Fig.28 Immagine SEM del campione A vergine ad ingrandimenti rispettivamente di 1000x(a), 5000x (b), 10000x (c)**

In Fig.29a, Fig.29b e Fig.29c è mostrata la superficie del catodo dopo il ciclaggio al microscopio SEM, con ingrandimento, rispettivamente, di 1000x, 5000x e 10000x . Nell’ingrandimento a 1000x si notano i residui dei filamenti di silicio del separatore di vetro.



**Fig.29 Immagine SEM del campione A sottoposto a ciclaggio ad ingrandimenti rispettivamente di 1000x(a), 5000x(b), 10000x (c)**

Confrontando le immagini pre e post cicli elettrochimici sia ha la sensazione che si sia formata un’interfaccia passivante sul catodo conseguente alla degradazione dell’elettrolita, evidente soprattutto nell’immagine a più alto ingrandimento (Fig.29c). La presenza dello strato passivante è confermata confrontando l’immagine 29c con la medesima immagine SEM in configurazione back-scattering (Fig.30b), configurazione in cui non vengono rilevati gli elementi più leggeri, nel nostro caso quelli appartenenti all’elettrolita, ma solo quelli più pesanti, in particolare il ferro presente nell’elemento attivo.



**Fig.30 Immagini SEM del campione A sottoposto a ciclaggio ad un ingrandimento 10000x (a), e medesima immagine in configurazione back-scattering (b)**

## 4 Conclusioni

Due composti potenziali candidati ad essere utilizzati come materiale attivo nella preparazione di catodi per batterie sodio-ione, il primo un ossido di manganese a struttura cristallina a strati con simmetria P2, il  $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$ , il secondo appartenente alla famiglia dei cianuri, il  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , sono stati sintetizzati, testati elettrochimicamente e caratterizzati spettroscopicamente. L'ossido è stato sintetizzato da acetati dei metalli come precursori e caratterizzato tramite un ciclo galvanostatico di carica/scarica tra 2V e 4V e tramite diffrattometria a raggi X (RDX). Il cianuro è stato preparato per via umida utilizzando agenti riducenti per evitare l'ossidazione del Fe e caratterizzato sia con cicli elettrochimici di carica/scarica, sia morfologicamente mediante analisi al microscopio elettronico a scansione dotato di analisi EDX per la determinazione della composizione degli elementi chimici presenti sulla superficie del campione.

La capacità misurata nel primo ciclo di carica/scarica del catodo di  $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  è vicina alla capacità teorica. La ripetizione della misura RDX a diversi stati di tensione di cella durante la carica e la scarica del campione ad una rate C/10 mostra uno shift di alcuni picchi dello spettro RDX dovuto alla deformazione del reticolo conseguente all'inserzione ed estrazione degli ioni  $\text{Na}^+$  nel catodo. In particolare è evidente durante la scarica la contrazione della distanza reticolare della cella cristallina tra i piani (0,0,x) paralleli al piano ab, che ospitano gli atomi di Li, Mn e Ni, come conseguenza dell'inserzione degli ioni  $\text{Na}^+$ , che diminuiscono la forza repulsiva tra piani successivi. L'opposto avviene in carica. La contrazione del volume della cella durante un ciclo completo è stata misurata essere circa del 3%.

Diversi campioni sono stati preparati con  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , sia utilizzando diversi agenti riducenti durante la sintesi del materiale attivo sia assemblando celle con catodi di  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e diversi elettroliti. Le celle che hanno ciclato ad una rate di C/10, anche se con capacità modeste, sono state quelle con formaldeide+acido citrico come riducente e  $\text{NaClO}_4$ +PC come elettrolita. L'analisi EDX sulla superficie del catodo prima del ciclaggio, e il comportamento della cella durante il primo ciclo di carica/scarica hanno mostrato che durante la sintesi accanto al composto desiderato,  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , era presente anche il composto  $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , a causa dell'ossidazione di parte degli ioni Fe.

Immagini al SEM del catodo dopo alcuni cicli elettrochimici, in particolare con il confronto delle medesime immagini in configurazione back-scattering, mostrano che si è formato uno stato passivante come conseguenza della degradazione dell'elettrolita.

## 5 Riferimenti bibliografici

1. C.S. Johnson, "Novel Composite Cathode Structures", DOE "Vehicle Technologies Program" Project Presentation, (2011)
2. L.Huang, J. Cheng, X. Li, and B.Wang "Electrode Nanomaterials for Room Temperature Sodium-Ion Batteries: A Review" *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015), 6295–6307,
3. A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller "Electrochemical intercalation and deintercalation of  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  bronzes" *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 57 Issue 3 (1985), 323-331,
4. Pan et al. "Room temperature stationary sodium-ion batteries for large scale electric energy storage" *Energy & Environmental Science*, (2013)
5. S. Guo, P. Liu, H. Yu, Y. Zhu, M. Chen, M. Ishida, and H. Zhou "A Layered P2- and O3-Type Composite as a High-Energy Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries", *Angew. Chem.* 127 (2015), 5992–5997
6. A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, J. Santos Peña, M. A. G. Aranda, *J. Mater. Chem.* 12 (2002), 1142 .
7. V. Massacesi, *Thesis*, 2016
8. F. Sauvage, L. Laffont, J.-M. Tarascon, and E. Baudrin\* "Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ " *Inorg. Chem.* 46 (2007), 3289-3294

9. E. de la Llave et al. *ACS Applied Material & Interfaces* 8 (2016), 1867-1875
10. L. Liang et al. *Energy Environm. Science* 8 (2015), 2954
11. T. Yi, J. Mei, Y. Zhu “Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries” *Journal of Power Sources* 316 (2016) 85-105
12. K. Hemalatha et al. *J. Mater.Chem A*, 3 (2015), 20908
13. D.H. Lee et al. *Phys. Chem. Chem. Phys* 15 (2013), 3304-3312
14. Y. You, A. Manthiram “Progress in high-voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-ion Batteries” *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), 1701785
15. J. Y. Hwang et al. *Chem. Soc. Rev* 46 (2017), 3529
16. X. Xiang , K. Zhang , and J. Chen “ Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries” *Adv. Mater.* 27 (2015), 5343–5364
17. C.S. Johnson Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2012/0052375, March 2012
18. D. Kim, S. Kang, M. Slater, S. Rood, J. T. Vaughey, N. Karan, M. Balasubramanian,\* and C. S. Johnson “Enabling Sodium Batteries Using Lithium-Substituted Sodium Layered Transition Metal Oxide Cathodes”, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011), 333–336
19. J. Xu, D. Hoe Lee, R.J. Clément, X. Yu, M. Leskes, A. J. Pell, G. Pintacuda, X. Yang, C. P. Grey, and Y. Shirley Meng, “Identifying the Critical Role of Li Substitution in P2-Na<sub>x</sub>[Li<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>Mn<sub>1-y-z</sub>]O<sub>2</sub> (0 < x, y, z < 1) Intercalation Cathode Materials for High-Energy Na-Ion Batteries” [dx.doi.org/10.1021/cm403855t](https://doi.org/10.1021/cm403855t) | *Chem. Mater.* 26 (2014), 1260–1269
20. N. Van Nghia, W. Ou, I-M. Hung “Synthesis and electrochemical performances of layered NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> cathode for sodium-ion batteries” *Ceramics International* 41 (2015) 10199–10207
21. J. Deng et al “Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization” *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), 1701428
22. P.P. Procini, A. Aurora, M. Carewska, C. Cento, L. Della Seta “Materiali di formula generale NaM<sub>1</sub>M<sub>2</sub>(XY)<sub>n</sub> da utilizzarsi come catodi in batterie agli ioni sodio” Report RdS/PAR2016

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

C	corrente applicata alla cella tale che la carica/scarica della si esaurirebbe in un’ora se la cella possedesse la capacità teorica
EC	carbonato di etilene
EDX	analisi a raggi X a dispersione di energia
PC	carbonato di propilene
PM	peso molecolare
RDX	diffrattometria a raggi X
SEM	microscopia elettronica a scansione