



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione elettrochimica del $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ e prove di stabilità elettrochimica

A. Aurora, L. Della Seta, P. Gison, L. Silvestri, G. Tarquini,
P.P. Prosini

Report RdS/PTR(2019)/093

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ E PROVE DI STABILITA' ELETTROCHIMICA

A. Aurora, L. Della Seta, P. Gison, L. Silvestri, G. Tarquini, P.P. Prosini

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *WP1* - Accumulo elettrochimico

Linea di attività: *LA3* - Sintesi di materiali attivi come catodi in batterie sodio-ione 1

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work Package: Dott. Pier Paolo Prosini

Indice

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE CATODICO | 5 |
| 2.1 SINTESI DEL $\text{NA}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ | 5 |
| 2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA, STRUTTURALE E CHIMICA DEL MATERIALE..... | 7 |
| 2.2.1 <i>Analisi SEM e EDS</i> | 7 |
| 2.2.2 <i>Analisi diffrattometrica a raggi X</i> | 10 |
| 2.2.3 <i>Analisi termogravimetrica</i> | 13 |
| 3 PREPARATIVA E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLE CELLE: RISULTATI E DISCUSSIONE | 13 |
| 3.1 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI E DELLE CELLE | 13 |
| 3.2 CICLI ELETTROCHIMICI SULLE CELLE..... | 14 |
| 3.2.1 EFFETTO DELLE TENSIONI LIMITE SULLA CAPACITÀ SPECIFICA DELLA CELLA | 18 |
| 3.2.2 <i>Effetto del case di acciaio</i> | 20 |
| 3.2.3 <i>Effetto della corrente di carica/scarica</i> | 21 |
| 4 CONCLUSIONI..... | 22 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 22 |
| 6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 23 |

Sommario

Nel presente rapporto si riporta l'attività sperimentale volta ad individuare se il materiale di formula $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ oggetto di studio nei precedenti anni, possa essere efficacemente usato quale materiale catodico per batterie sodio-ione. Nelle annualità precedenti il materiale era stato sintetizzato e caratterizzato. Le prove in cella condotte avevano mostrato che il materiale, pur se in grado di intercalare reversibilmente ioni sodio, presentava una scarsa ciclabilità. Infatti, dopo solo pochi cicli, si verificavano delle instabilità che riducevano la capacità di accumulare carica, diminuendo l'efficienza Coulombica. In questa annualità sono stati investigati alcuni fattori che si era ipotizzato potessero essere responsabili di questa instabilità. In particolare, sono stati analizzati gli effetti della dimensione delle particelle, della presenza di ossigeno e del portacorrente di acciaio. Per effettuare queste prove sono state condotte diverse sintesi, modificando le condizioni di reazione, e i materiali ottenuti sono stati caratterizzati morfologicamente, strutturalmente ed elettrochimicamente. Per valutare l'effetto delle dimensioni dei grani sulle prestazioni del materiale, lo stesso è stato macinato utilizzando un mulino ad alta energia. Per testare l'effetto della presenza di ossigeno all'interno della cella, le stesse sono state assemblate in glove-box riempita con argon. Infine, per verificare un potenziale effetto negativo dell'acciaio del portacorrente, sono state realizzate delle coin cells rivestite di alluminio. La macinazione del materiale si è rivelata inefficace in quanto si assiste ad una diminuzione della capacità specifica, probabilmente a causa della distruzione dell'ordine cristallografico del materiale, continuando a permanere il fenomeno della perdita di capacità dopo alcuni cicli. La presenza di ossigeno durante la preparazione dei catodi e delle celle non si è rivelata influente: le celle preparate in glove-box hanno mostrato lo stesso comportamento di quelle realizzate in atmosfera priva di umidità ma contenente ossigeno (camera secca). Un fattore determinante nel migliorare la vita ciclica del materiale è stato individuato nel contatto dell'acciaio della coin cell con il catodo. Celle realizzate con il medesimo materiale ma incapsulate in coin cell con acciaio rivestito di alluminio hanno ciclato per oltre un mese senza degradazione della capacità (le celle sono ancora sotto sperimentazione). Sono stati inoltre fatti tentativi per migliorare la capacità del materiale, riducendo la cristallinità tramite ball milling e introducendo uno step intermedio durante la sintesi. Questi tentativi si sono rivelati infruttuosi in quanto entrambi i materiali hanno mostrato capacità specifiche inferiori rispetto al materiale sintetizzato nelle precedenti annualità.

1 Introduzione

Le batterie a sodio-ione sono a livello mondiale considerate l'alternativa più economica ed ecosostenibile rispetto alle più note batterie litio-ione [1]. Sulla base di quanto evidenziato nelle annualità precedenti dell'Accordo di Programma MISE-ENEA [2,3], il $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$ si è dimostrato il candidato più promettente come catodo per batterie sodio-ione, anche se il suo uso ha mostrato alcune criticità, soprattutto per quanto riguarda la stabilità ad alta tensione di lavoro. Per cercare di individuare quali potessero essere le cause che, nelle annualità passate, hanno portato alla rapida degradazione delle prestazioni del materiale quando testato in celle al sodio sono state fatte alcune ipotesi. In particolare, in questo rapporto tecnico sono stati valutati: i) l'effetto della cristallinità del materiale, ii) l'effetto della presenza di ossigeno libero all'interno della cella e iii) l'interazione del materiale catodico con l'acciaio del contenitore utilizzato come collettore di corrente. Il materiale, così come preparato, si presenta altamente cristallino. Le facce cristalline potrebbero rappresentare superfici sulle quali la reazione di decomposizione dell'elettrolita potrebbe essere favorita. Per questo motivo, il materiale capostipite è stato nuovamente sintetizzato, caratterizzato da un punto di vista morfologico e strutturale e sottoposto ad un processo di ball milling per ridurre il grado di cristallinità. Su questo materiale sono state condotte prove elettrochimiche per valutare l'effetto della cristallinità sulla stabilità al ciclaggio. Per verificare se l'ossigeno contenuto all'interno delle celle fosse il responsabile del processo di degradazione osservato nelle batterie al sodio, alcune celle sono state assemblate in glove-box riempita di argon. Il sodio è un membro della famiglia dei metalli alcalini. La famiglia dei metalli alcalini è costituita da 5 elementi facenti parte del gruppo 1 (IA) della tavola periodica. I metalli alcalini sono tutti molto reattivi e devono essere conservati lontani dal contatto con l'aria per prevenire la loro ossidazione. La reattività aumenta man mano che si scende nel Gruppo. Il litio reagisce molto lentamente con l'ossigeno dell'aria, ma più rapidamente con l'umidità in essa contenuta, formando idrossido di litio che successivamente si carbonata a contatto con l'anidride carbonica, dando come prodotto finale il carbonato di litio. In aria asciutta il litio è abbastanza stabile ma, unico nel Gruppo 1, reagisce con l'azoto presente nell'aria formando nitruro di litio. Al contrario il sodio è più reattivo del litio. Il sodio è normalmente abbastanza reattivo con l'aria e la reattività è funzione dell'umidità relativa o del contenuto di vapore acqueo dell'aria. La corrosione del sodio solido da parte dell'ossigeno è inoltre accelerata dalla presenza di piccole quantità di impurità nel sodio. Nell'aria normale, il sodio metallico reagisce formando un film di idrossido di sodio, che può assorbire rapidamente l'anidride carbonica dall'aria, formando bicarbonato di sodio. Il sodio non reagisce con l'azoto, quindi il sodio viene solitamente conservato in atmosfera di azoto (o in liquidi inerti come cherosene o nafta). Il sodio in aria secca reagisce con l'ossigeno molecolare, anche a temperatura ambiente, formando il monossido di sodio (Na_2O). Un'altra possibile causa che è stata ipotizzata per spiegare il degrado cui le celle andavano rapidamente incontro era legata all'uso di portacorrenti di acciaio. In questo caso il meccanismo di degrado prevedeva l'ossidazione del ferro contenuto nell'acciaio e la sua dissoluzione come ione nell'elettrolita. Il fenomeno è chiaramente irreversibile e avrebbe portato ad un consumo di corrente senza un corrispondente accumulo elettrochimico.

2 Sintesi e caratterizzazione del materiale catodico

2.1 Sintesi del $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$

La sintesi del $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ (PM=112.25) è stata effettuata per reazione ad alta temperatura, su una miscela costituita dagli acetati idrati di litio ($\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 98%, SIGMA ALDRICH), di sodio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ CARLO ERBA), di nickel ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ SIGMA ALDRICH) e di manganese ($\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ CARLO ERBA), in percentuale stechiometrica (vedi tabella 1). Prima di essere sottoposti al trattamento termico, gli acetati sono stati miscelati tramite ball milling ad alta energia utilizzando il mulino SPEX-8000M Mixer/Mill (figura 1a). In particolare, l'acetato di litio biidrato, di nichel tetraidrato e manganese tetraidrato sono stati pesati nel giusto rapporto stechiometrico ed introdotti nel reattore del ball milling (figura 1b) insieme a due biglie di acciaio da 10 mm di diametro.

La macinazione è stata condotta per 60 minuti. Al termine della macinazione si ottiene un prodotto semisolido di colore verde (figura 2).

Tabella 1. Sostanze messe a reagire per ottenere il $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{1,0}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$. Per ognuna di esse sono elencati i pesi molecolari, la quantità pesata, le moli e il rapporto molare tra i metalli corrispondenti.

| Materiale | Peso Molecolare | Peso (g) | Moli $\times 10^{-3}$ | Rapporto molare |
|----------------------------------------------------------------|-----------------|----------|-----------------------|-----------------|
| $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 102.02 | 0.408 | 4.0 | 0.2 |
| $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 136.08 | 2.720 | 20.0 | 1 |
| $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 248.84 | 1.244 | 5.0 | 0.25 |
| $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 245.09 | 3.676 | 15.0 | 0.75 |



Figura 1. a) il mulino SPEX-8000M Mixer/Mill. b) il contenitore utilizzato per contenere le polveri.



Figura 2 La miscela di acetati precursori dopo il trattamento di ball milling.

La miscela così ottenuta è stata poi trattata termicamente. Per ogni reazione sono stati pesati circa 8.0 grammi di miscela: la miscela degli acetati è stata posta in una navicella di allumina, coperta con un foglio di allumina per evitare la fuoriuscita di materiale durante la sintesi. La navicella è posta in forno e scaldata da temperatura ambiente fino a 100°C . Una volta raggiunta questa temperatura la stessa è mantenuta per 60 minuti per facilitare la rimozione dell'acqua di idratazione. Quindi si aumenta la

temperatura fino a portarla a 800°C. Si lascia a questa temperatura per 4 ore. Trascorso questo periodo di tempo si lascia raffreddare a temperatura ambiente.

Al termine del trattamento termico il materiale appare alquanto disomogeneo per colorazione: si presenta infatti come polvere di colore bruno scuro con agglomerati di color ruggine (figura 3). Il peso del materiale finale è di 1.86 g, pari a 16.6 mmoli. La resa di reazione è del 83%.

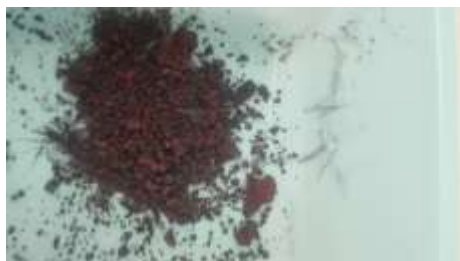


Figura 3 Aspetto della polvere di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ ottenuta dopo trattamento termico condotto a 800°C per 1 ora.

Sono state eseguite tre differenti sintesi delle polveri:

- la prima è stata condotta come quella eseguita negli anni precedenti [2,3] così come fin qui descritta (Sample A1 e A2);
- la seconda facendo seguire alla sintesi una ulteriore macinazione di 1h nel reattore di ball milling insieme alle due sfere di acciaio. Tale ulteriore step di macinazione è stato introdotto per ottenere polvere più uniforme. La polvere ottenuta dopo il ball milling, a differenza di quella della sintesi precedente, si presentava molto uniforme, (Sample B1, B2 e B3);
- la terza sintesi è stata preceduta da un'analisi termogravimetrica allo scopo di individuare la temperatura a cui gli acetati si decompongono, e introdurre un ulteriore step nel trattamento termico che facilitasse la completa dissociazione dei metalli dai rispettivi acetati. Il trattamento termico di sintesi è stato quindi: 1h a 100°C+1h a 400°C+ 4h a 800°C, (Sample C1 e C2);

2.2 Caratterizzazione morfologica, strutturale e chimica del materiale

Per la caratterizzazione del materiale ottenuto dalla prima sintesi si rimanda a quanto riportato nei rapporti tecnici precedenti [3,4]. Nel seguito saranno riportate le caratterizzazioni dei materiali sintetizzati usando le due varianti riportate in precedenza.

2.2.1 Analisi SEM e EDS

I materiali ottenuti tramite la seconda e la terza sintesi sono stati analizzati tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando un Tescan Vega 3 con sorgente ad esaboruro di lantanio (LaB_6) accoppiato ad un sistema di spettroscopia a raggi X EDAX–Element; le misure con fluorescenza sono state fatte utilizzando un Energy Dispersive Spectrometer “EDX-720” della Shimadzu con sorgente Rh.

In figura 4a è mostrata l'immagine SEM della polvere ottenuta dalla seconda sintesi ad un ingrandimento di 500x. La polvere si presenta morfologicamente uniforme. In figura 4b la stessa immagine è vista con gli elettroni retro-diffusi.

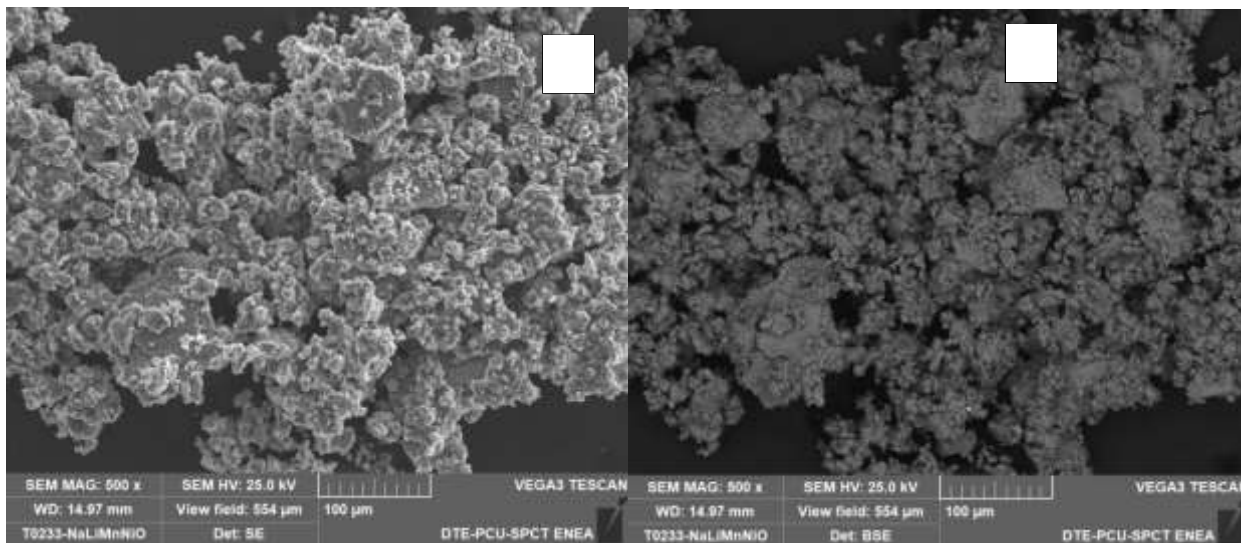


Figura 4. a) Immagine al SEM (500x) della Polvere di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ ottenuta dopo ball milling; b) la medesima immagine da elettroni retro-diffusi.

Le immagini ottenute con gli elettroni retro-diffusi permettono di evidenziare la distribuzione di elementi a differente peso molecolare in quanto gli elementi più pesanti appaiono più brillanti. Come si può osservare nella figura 4a, il materiale appare abbastanza uniforme non essendoci né aree particolarmente brillanti, né aree particolarmente scure. In figura 5a è mostrato un ingrandimento maggiore, 5000x, della superficie della medesima polvere; in figura 5b è mostrata l'immagine ottenuta utilizzando gli elettroni retro-diffusi sulla stessa area, con indicate le posizioni su cui sono state eseguite le analisi EDS.

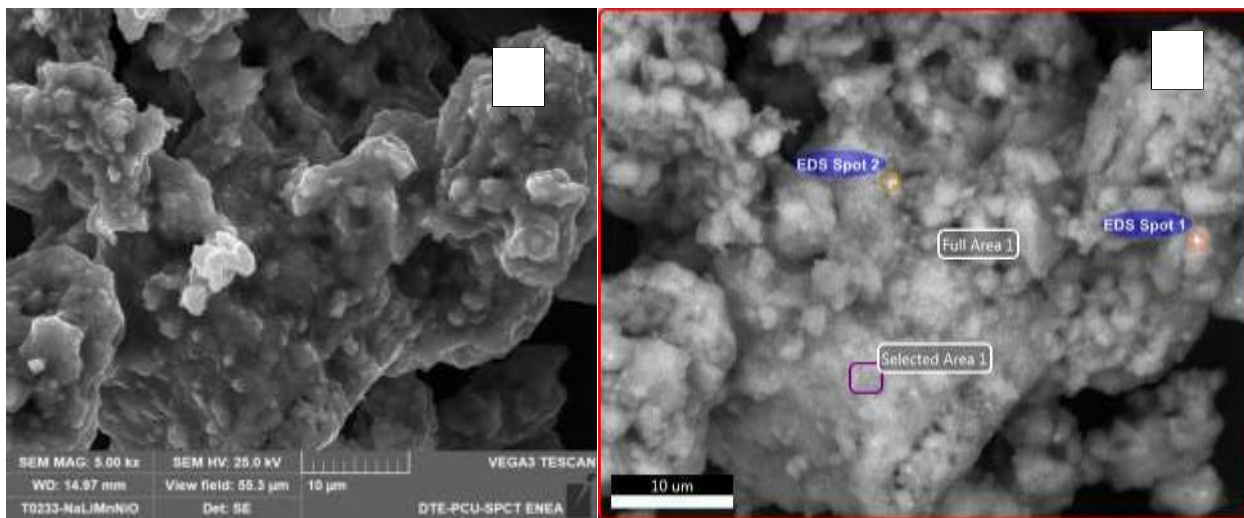


Figura 5. a) Immagine al SEM (5000x) della polvere di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ ottenuta dopo ball milling; b) la medesima immagine da elettroni retro-diffusi con indicate le aree e gli spot su cui è stata eseguita l'analisi EDS.

In figura 6a e figura 6b sono mostrate rispettivamente la mappa della distribuzione del manganese e del nichel nell'area individuata nella figura 5. Dalle mappe si può apprezzare come la distribuzione di questi elementi sia abbastanza uniforme all'interno del materiale.

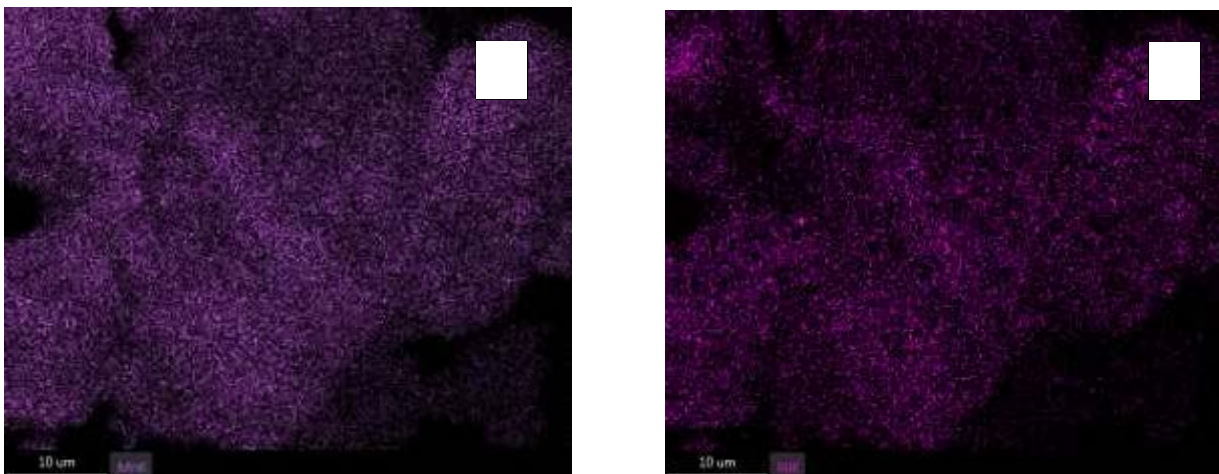


Figura 6 a) Mappa della distribuzione di manganese e 6b) nichel nell'area osservata in figura 5.

L'immagine SEM con ingrandimento 1000x di una particella della polvere ottenuta dalla sintesi n° 3, con uno step di riscaldamento intermedio prima della sintesi è mostrata in figura 7. Si nota immediatamente una morfologia differente da quella mostrata in figura 5; la particella risulta altamente disomogenea: si notano differenti strutture morfologiche ed agglomerati di diversa natura.

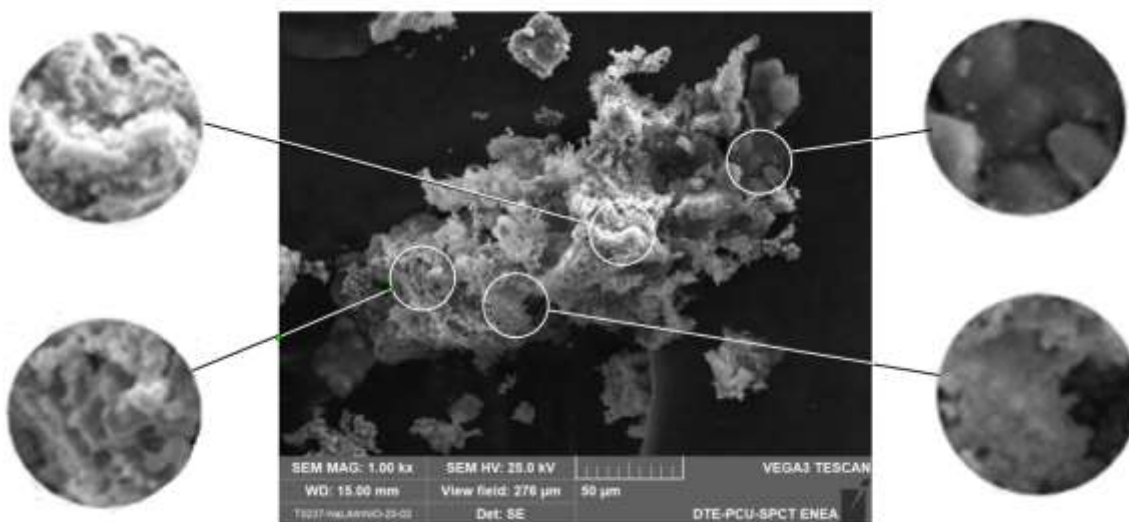


Figura 7. Immagine al SEM (1000x) della Polvere di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ ottenuta dalla terza sintesi.

In figura 8a è mostrato un ingrandimento maggiore, 5000x, della superficie della medesima polvere. Si possono evidenziare tre diverse strutture morfologiche: una più regolare e liscia, una più filamentosa ed una più granulare; in figura 8b è mostrata l'immagine ottenuta dagli elettroni retro-diffusi sulla stessa area, con indicate le posizioni su cui sono state effettuate le analisi EDX, corrispondenti a zone che evidenziano una morfologia differente.

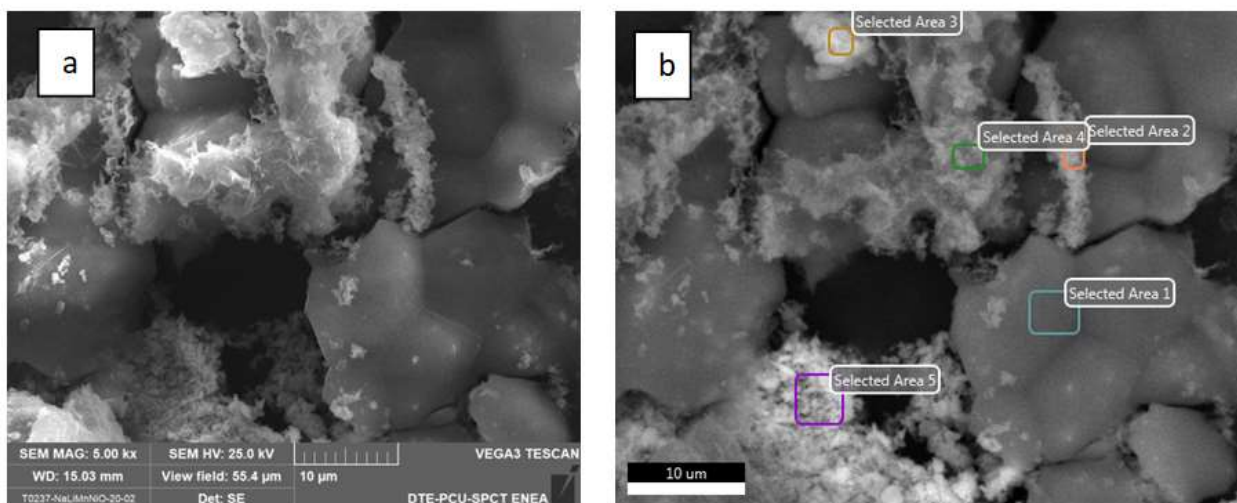


Figura 8 a) Immagine al SEM (5000x) della Polvere di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ ottenuta dalla terza sintesi b) la medesima immagine da elettroni retro-diffusi.

Vista l’alta disomogeneità dell’area, più che misurare la composizione globale della stessa, è maggiormente interessante determinare la composizione puntuale nelle cinque aree selezionate in figura 8b, corrispondenti alle diverse morfologie individuate. Tale distribuzione della composizione quantitativa atomica degli elementi rilevabili, misurata con EDX, è riportata in tabella 2. Bisogna sempre ricordare che le analisi EDX non permettono di individuare gli elementi più leggeri (in questo caso il litio è certamente presente, ma non compare in tabella in quanto non rilevabile tramite EDX) e ci permettono unicamente di avere indicazioni sulle percentuali relative tra elementi (e non assolute). L’ampia variabilità della morfologia del campione ci fa ipotizzare che siano presenti più “fasi” e più composti degli stessi elementi ma con stechiometrie variabili. L’analisi EDX di aree a differente morfologia è una parziale conferma di quanto appena affermato dato che le percentuali relative di metalli sono altamente variabili: la diversa percentuale di metalli è indice della presenza di composti a differente stechiometria. L’area selezionata n°5 risulta quella in cui la stechiometria si avvicina maggiormente a quella del composto desiderato. La morfologia in questa zona è granulare, simile a quella evidenziata nel campione ottenuto dopo ball milling con la seconda sintesi.

Tab.2 Composizione in percentuale atomica degli elementi rilevabili nelle aree selezionate in figura 9b

| Elemento | Selected Area 1 | Selected Area 2 | Selected Area 3 | Selected Area 4 | Selected Area 5 |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O | 48.5 | 27.2 | 52.2 | 57.2 | 55.7 |
| Na | 49.6 | 29.6 | 47.2 | 37.6 | 30 |
| Mn | 1.6 | 41.9 | 0.5 | 5.0 | 11 |
| Ni | 0.3 | 1.3 | 0.1 | 0.2 | 3.2 |

2.2.2 Analisi diffrattometrica a raggi X

Le misure RDX sono state effettuate con un diffrattometro RIGAKU SMARTLAB nelle condizioni riportate in tabella 3. I risultati dell’analisi RDX delle polveri ottenute dalla prima e dalla terza sintesi, che hanno mostrato spettri coincidenti, sono mostrati in figura 9. Lo spettro è analogo a quelli riportati in letteratura, a conferma della fase ottenuta [4]. Sotto gli spettri misurati sono riportati gli angoli relativi ai picchi dell’ossido di sodio nickel manganese $\text{Na}_{0.58}(\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667})\text{O}_{1.95}$ (CARD n°00-070-3726), che ha struttura cristallina simile al $\text{Li}_{0.2}\text{Na}_{1.0}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$. La struttura alterna strati Na e Mn: lo strato dei metalli di

transizione contiene, in coordinazione ottaedrica, Mn, Li e Ni mentre lo strato adiacente contiene solo Na in coordinazione prismatica trigonale (struttura P2) [4].

Tabella 3 Condizioni di misura utilizzate per la diffrazione a raggi X.

| | |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Radiazione X-ray | CuK α lunghezza d'onda 1.5418 Angstrom |
| Potenza radiazione | 40kV, 30mA |
| Monocromatore | Bragg-Brentano |
| Apertura slitta fascio incidente/ricevente | 5° |
| Range di scansione 2teta | 10-120° |
| Risoluzione scansione | 0.01° |
| Velocità di scansione | 3°/min |

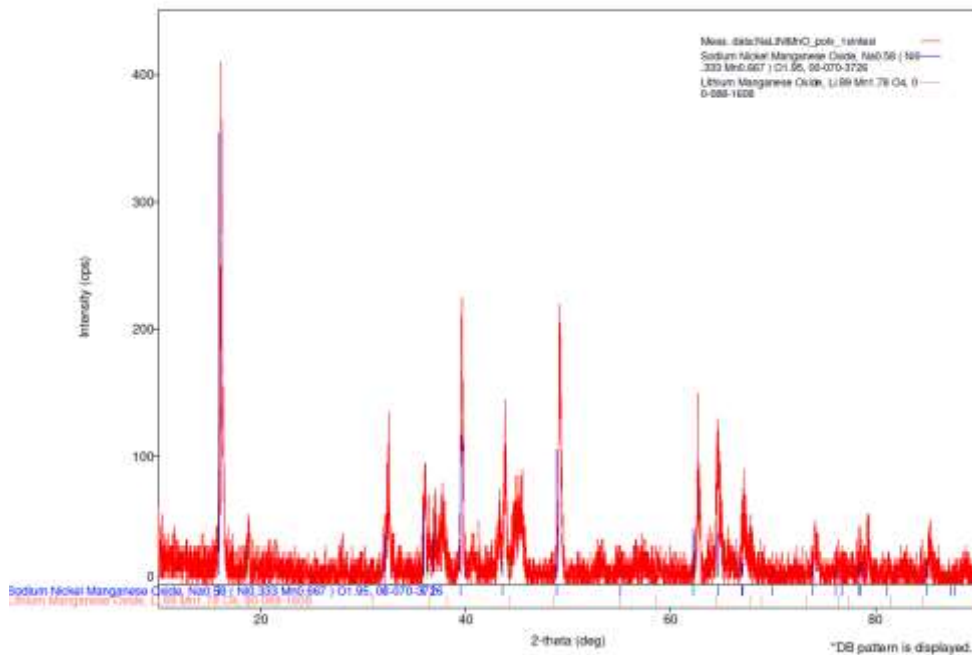


Figura 9. Diffratogramma a raggi X sulle polveri ottenute dalla prima (curva blu) e terza (curva rossa) sintesi.

I picchi non attribuibili alla fase predominante possono derivare da differenti fasi; tra queste la più rispondente è quella appartenente all'ossido di litio e manganese di formula $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_4$ (CARD n°00-088-1608). Con queste fasi tutti i picchi a maggior intensità dello spettro sono attribuiti (Figura 10), ad esclusione del picco vicino a 2-teta=45°.

| No. | 2-theta (deg) | Phase name |
|-----------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> 1 | 16.129(5) | Sodium Nickel Manganese Oxide(0,0,2) |
| <input type="checkbox"/> 2 | 18.75(4) | Lithium Manganese Oxide(1,1,1) |
| <input type="checkbox"/> 3 | 32.450(12) | Sodium Nickel Manganese Oxide(0,0,4) |
| <input type="checkbox"/> 4 | 35.91(3) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,0,0) |
| <input type="checkbox"/> 5 | 37.75(5) | Lithium Manganese Oxide(2,2,2) |
| <input type="checkbox"/> 6 | 39.592(19) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,0,2) |
| <input type="checkbox"/> 7 | 43.836(19) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,0,3) |
| <input type="checkbox"/> 8 | 45.34(6) | Unknown |
| <input type="checkbox"/> 9 | 49.143(5) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,0,4) |
| <input type="checkbox"/> 10 | 62.65(2) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,0,6) |
| <input type="checkbox"/> 11 | 64.56(2) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,1,0),Lithium Manganese Oxide(4,4,0) |
| <input type="checkbox"/> 12 | 67.097(16) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,1,2) |
| <input type="checkbox"/> 13 | 74.12(3) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,1,4) |
| <input type="checkbox"/> 14 | 78.49(3) | Sodium Nickel Manganese Oxide(2,0,2) |
| <input type="checkbox"/> 15 | 79.26(3) | Sodium Nickel Manganese Oxide(1,0,8) |
| <input type="checkbox"/> 16 | 85.208(11) | Sodium Nickel Manganese Oxide(2,0,4) |

Figura 10. Attribuzione dei picchi RDX mostrati in figura 9.

In figura 11 è mostrato il diffrattogramma a raggi X dei due elettrodi preparati con la polvere della sintesi n°1 dopo aver ciclato lo stesso elettrodo fino alla comparsa della instabilità che ne pregiudica le proprietà elettrochimiche; per confronto è riportato lo spettro della polvere iniziale, già mostrato in figura 11: si può notare che la struttura cristallina viene mantenuta dopo l’inserzione/deinserzione degli ioni sodio. Non solo la struttura cristallina è mantenuta ma si riscontra un aumento dell'intensità dei picchi, quasi a significare che la ciclazione elettrochimica avesse aumentato la cristallinità del materiale.

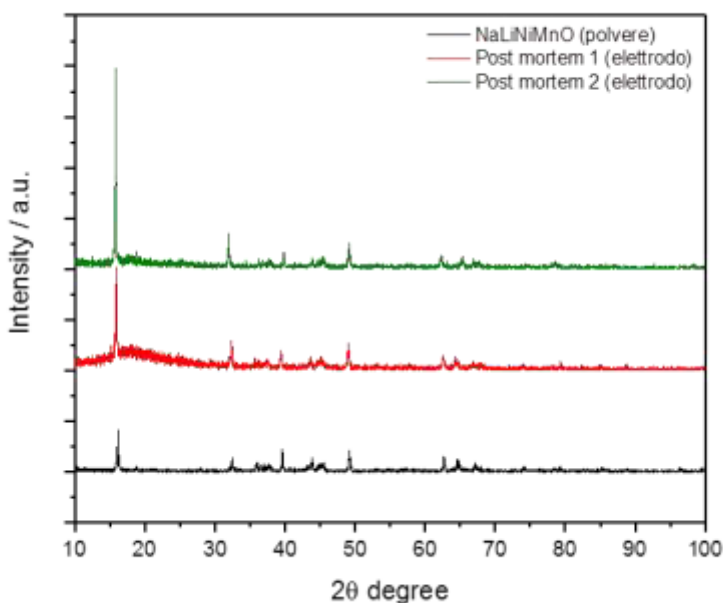


Figura 11. Confronto del diffrattogramma a raggi X misurato sulla polvere con cui sono stati realizzati gli elettrodi A1 e A2 e il diffrattogramma misurato sugli stessi elettrodi dopo alcuni cicli elettrochimici.

Al contrario il processo di ball-milling, effettuato dopo la sintesi ad alta temperatura, riduce le dimensioni dei grani del materiale fino a fargli perdere completamente la sua cristallinità. In figura 12 è mostrato il diffrattogramma a raggi X della polvere ottenuta dalla seconda sintesi; i picchi della fase $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ sono appena accennati, indicando che il ball milling ha reso il materiale quasi totalmente amorfo.

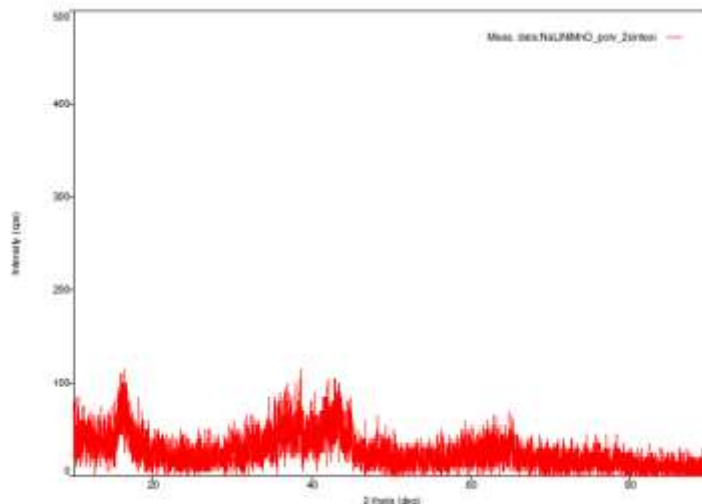


Figura 12. Diffrattogramma a raggi X sulla polvere ottenuta dopo il trattamento di ball milling.

2.2.3 Analisi termogravimetrica

Sulla miscela di acetati ottenuta per macinazione è stata eseguita un'analisi termogravimetrica (TGA) per determinare la temperatura di dissociazione di questi. Lo scopo di tale analisi è stato quello di capire se potesse essere necessario inserire, durante il trattamento termico di sintesi, uno step precedente a quello di sintesi a 800°C, in modo da permettere la decomposizione completa degli acetati, prima della fase di sintering.

Per l'analisi termogravimetrica è stato usato un sistema Thermal Analysis SDT Q600 della TA Instruments. La misura è stata eseguita in flusso di azoto, con una rampa in temperatura di 10°C/min da temperatura ambiente a 750°C.

In figura 13 è mostrata la curva ottenuta dalle misure termogravimetriche. Si può notare una prima perdita di peso (curva verde) del 29% del peso totale, associata al rilascio dell'acqua di idratazione degli acetati tra 100°C e 150°C. Una seconda perdita di peso, di un ulteriore 34%, avviene in più step tra 200°C e 400°C; questa seconda fase comprende la dissociazione di tutti gli acetati (di sodio, nichel, manganese e litio).

L'acetato di manganese decompone a 350°C, mentre l'acetato di nickel decompone completamente in ossido solo a 600°C [5,6]; l'acetato di sodio decompone a 325 °C.

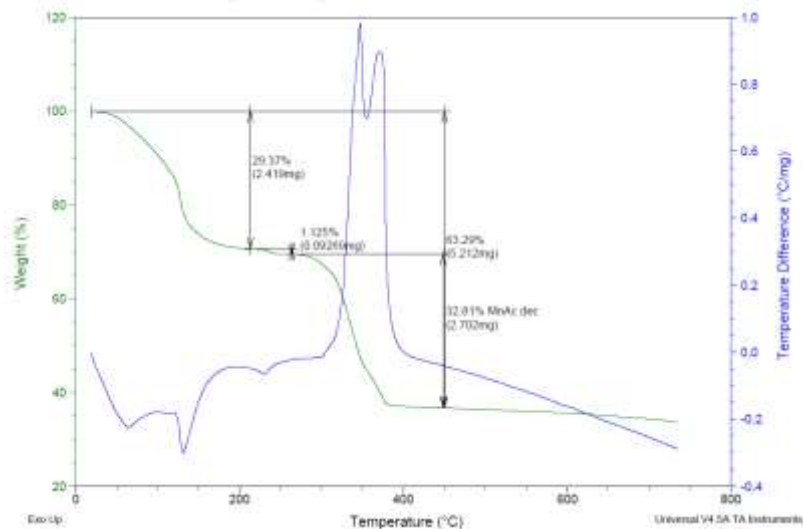


Figura 13. Curva di analisi TGA (verde) sulla polvere ottenuta dalla terza sintesi; in blu la derivata di tale curva che evidenzia i punti di flesso, dove la velocità di decomposizione è massima.

3 Preparativa e caratterizzazione elettrochimica delle celle: risultati e discussione

3.1 Preparazione degli elettrodi e delle celle

I differenti materiali sono stati utilizzati per produrre degli elettrodi sui quali è stata condotta la caratterizzazione elettrochimica. Le celle elettrochimiche sono state realizzate con anodo di sodio metallico, separatore in fibra di vetro (WATHMAN 1820-240, Grade GF/A) e come elettrolita una soluzione 1M di perclorato di sodio (NaClO₄, SIGMA ALDRICH) in propilene carbonato anidro (C₄H₆O₃, FLUKA). L'elettrodo negativo è stato realizzato calandrando il sodio su un foglio di rame e punzonando elettrodi da 12mm di diametro. Per realizzare il catodo sono state preparate miscele elettrodiche miscelando il NaLi_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₂ con carbone SuperP (carbon black dotato di alta conducibilità elettronica) e con un copolimero di polivinilidenfluoruro ed esafluoropropilene (PVdF-EFP, ALDRICH). Le miscele sono state preparate utilizzando un rapporto materiale attivo: carbone Super P: PVdF-EFP pari a 8:1:1.

Con la miscela delle polveri è stato poi formato uno slurry mediante aggiunta di pochi microlitri di N-metil-2-pirrolidone anidro (NMP, FLUKA). Lo slurry così ottenuto è stato depositato su un foglio di alluminio mediante un doctor blade, utilizzando una lama con fessura pari a 300 μm . Infine, la stesa preparata è stata fatta asciugare sottovuoto a 50 °C, in modo da permettere l'evaporazione del solvente; dalla stesa sono stati tagliati dei dischi da 12 mm di diametro, che sono poi stati utilizzati come elettrodi di lavoro (figura 14a).

Le celle elettrochimiche ottenute dalla prima sintesi sono state assemblate in glove box, mentre le celle preparate con materiale dalla seconda e terza sintesi sono state assemblate in camera secca, nella quale il livello di umidità viene mantenuto al di sotto dell'1%. Come celle elettrochimiche sono state usate coin cell 2016 (figura 14c), assemblandole in modo da avere gli elettrodi di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ come elettrodo di lavoro e sodio metallico come contro elettrodo.

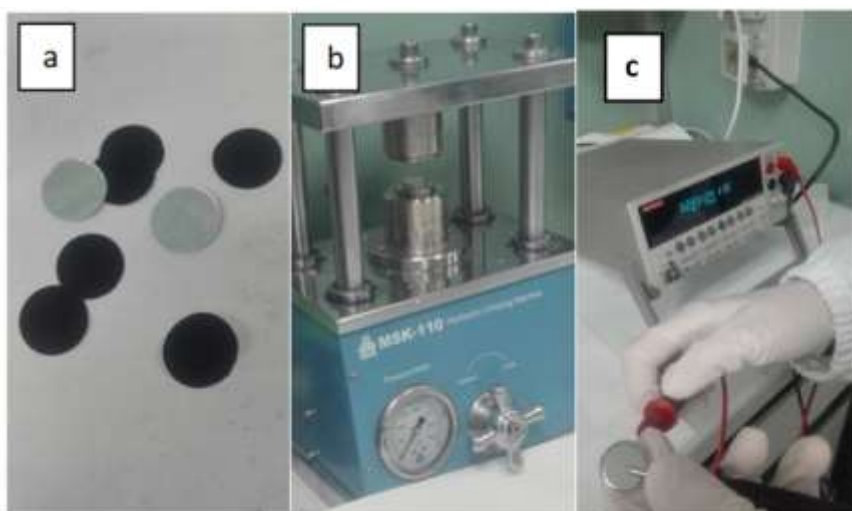


Figura 14 a) Catodi di $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ su alluminio; b) macchina crimpatrice idraulica utilizzata per preparare le coin cells; c) Misura della tensione a circuito aperto aver realizzato la coin cell.

Con il materiale ottenuto dalla prima sintesi sono state realizzate due celle, la A1 e la A2. Il materiale preparato con la seconda sintesi è stato utilizzato per realizzare tre celle, la B1, B2 e la B3. Infine, con il materiale proveniente dalla terza sintesi sono state realizzate due celle, la C1 e la C2. Le coin cells utilizzate per realizzare le celle B1 e B2 erano di acciaio rivestito internamente con un coating di alluminio, che impediva il contatto diretto degli elettrodi con l'acciaio mentre la cella B3 è stata montata in coin cell di puro acciaio; la C1 è stata montata in una coin cell di acciaio mentre la C2 è stata montata in una coin cell di acciaio rivestita internamente con un coating di alluminio. La tensione a circuito aperto misurata sulle celle vergini è di circa 2.3V (figura 14c).

3.2 Cicli elettrochimici sulle celle

Le celle così assemblate sono state sottoposte a ciclagioni galvanostatiche mediante l'utilizzo di un galvanostato multicanale Maccor 4000.

In tabella 4 sono riportati per ogni cella il peso del catodo di $\text{Li}_{0.2}\text{NaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, il peso del materiale attivo, la tensione a circuito aperto, la corrente a cui sono state eseguite le galvanostatiche ed i limiti in tensione tra cui sono state fatte ciclare le celle.

Tab. 4. Peso del catodo, del materiale attivo (di $\text{Li}_{0.2}\text{NaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$), tensione a circuito aperto, corrente a cui sono state eseguite le galvanostatiche e limiti in tensione tra cui sono state fatte ciclare le celle.

| Campione | Peso catodo (mg) | Peso materiale attivo (mg) | Corrente (C/10) (mA) | $V_{\text{min}}/V_{\text{max}}$ (V) |
|----------|------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| A1 | 13.1 | 9.825 | 0.9825 | 2.0-4.1 |

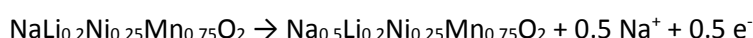
| | | | | |
|-----------|------|--------|--------|---------|
| A2 | 13.9 | 10.425 | 1.0425 | 2.0-4.1 |
| B1 | 7.61 | 6.01 | 0.61 | 2.3-4.1 |
| B2 | 6.89 | 5.51 | 0.55 | 2.3-4.1 |
| B3 | 6.95 | 5.56 | 0.56 | 2.3-4.1 |

La capacità specifica del materiale di formula $\text{Li}_{0.2}\text{NaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, espressa in mAh g^{-1} può essere calcolata con la formula:

$$C_s = n/PM * F / 3600 * 1000$$

dove n è il numero di elettroni scambiato per mole di materiale, PM è il peso molecolare del materiale (112,24 UMA), F è la costante di Faraday ($96486 \text{ Q mole}^{-1}$), 3600 sono il numero di secondi contenuti in un'ora e 1000 è il coefficiente che permette di calcolare il valore in mAh.

Considerando che il processo di intercalazione coinvolge circa 0.5 moli di sodio per mole di materiale secondo la reazione:



avremo che la capacità specifica è pari a:

$$C_s = 0.5/112.24 * 96486 / 3600 * 1000 = 119.4 \text{ mAh g}^{-1}$$

Il grafico mostrato in figura 15 illustra l'andamento della tensione della cella A1 (campione tal quale, assemblato in glove box, con coin cell di acciaio) nel tempo durante i primi sei cicli galvanostatici nelle condizioni di carica/scarica così come in tabella 3; come si può notare dopo il quarto ciclo, durante il processo di carica la tensione smette di crescere monotonamente e si arresta a circa 3.65 V. La corrente che alimenta la cella non è utilizzata per caricare il catodo tanto è vero che durante il successivo ciclo di scarica si registra una netta diminuzione della capacità; la cella A2 ha mostrato un comportamento analogo.

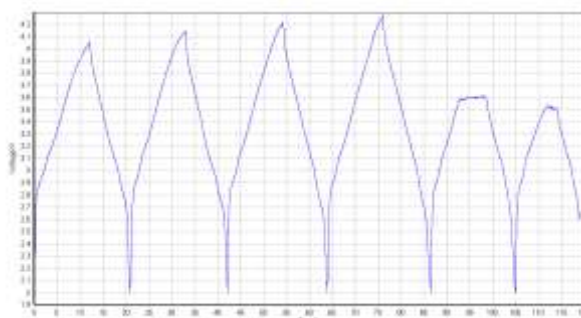


Figura 15. Primi 6 cicli di carica/scarica a C/10 della cella A1.

In figura 16 è riportato il comportamento al ciclaggio della cella B1 (campione ball milled, assemblato in dry room, con coin cell rivestita di alluminio); la cella ha ciccolato con una modesta riduzione della sua capacità per più di 50 cicli ed è ancora in fase di test.

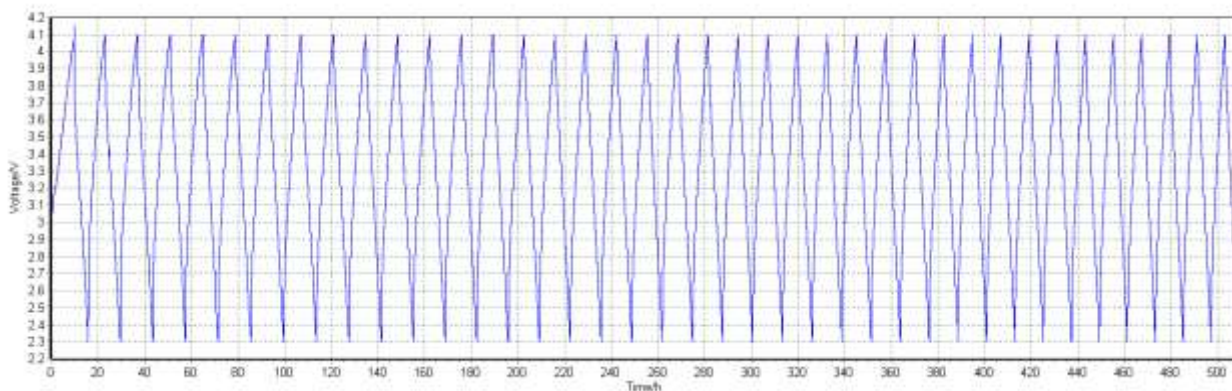


Figura 16. Primi 40 cicli di carica/scarica a C/10 della cella B1.

In figura 17 la capacità della cella B1 in carica (curva rossa) e in scarica (curva blu) è riportata in funzione del numero di cicli (asse sinistro). La capacità specifica del materiale decresce dai circa 70 mAh g⁻¹ a circa 55 mAh g⁻¹ dopo 50 cicli di scarica. Nel grafico è riportato anche il coefficiente di carica (curva verde-asse destro) cioè il rapporto tra la capacità scaricata e quella precedentemente accumulata. Questo valore, inizialmente basso, tende progressivamente ad aumentare raggiungendo dopo 50 cicli un valore prossimo a 0.98.

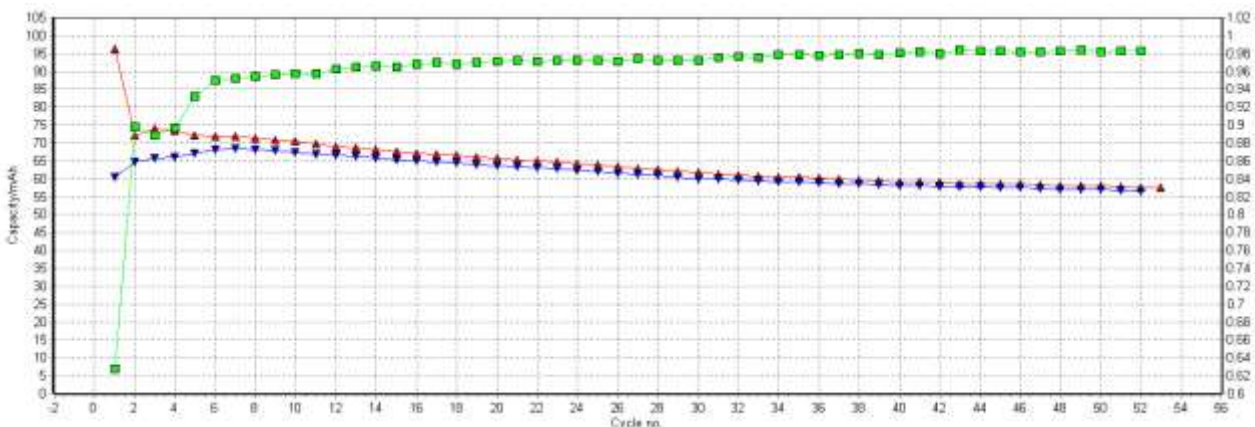


Figura 17. Capacità specifica durante cicli di carica (in rosso) e di scarica (in blu) a C/10 rate della cella B1 e coefficiente di carica (curva in verde).

In figura 18 è riportato il comportamento al ciclaggio della cella C1 (campione ottenuto con uno step di riscaldamento intermedio, assemblato in dry room, con coin cell rivestita di alluminio); anche in questo caso la cella ha ciclato senza alcuna riduzione della capacità per più di venti cicli (misura ancora in progresso). In questo caso la capacità specifica del materiale rimane costante tra i 75-80 mAh g⁻¹ per oltre 20 cicli di carica/scarica. Il coefficiente di carica (curva verde-asse destro) tende anche in questo caso progressivamente ad aumentare raggiungendo dopo 20 cicli un valore prossimo a 0.98.

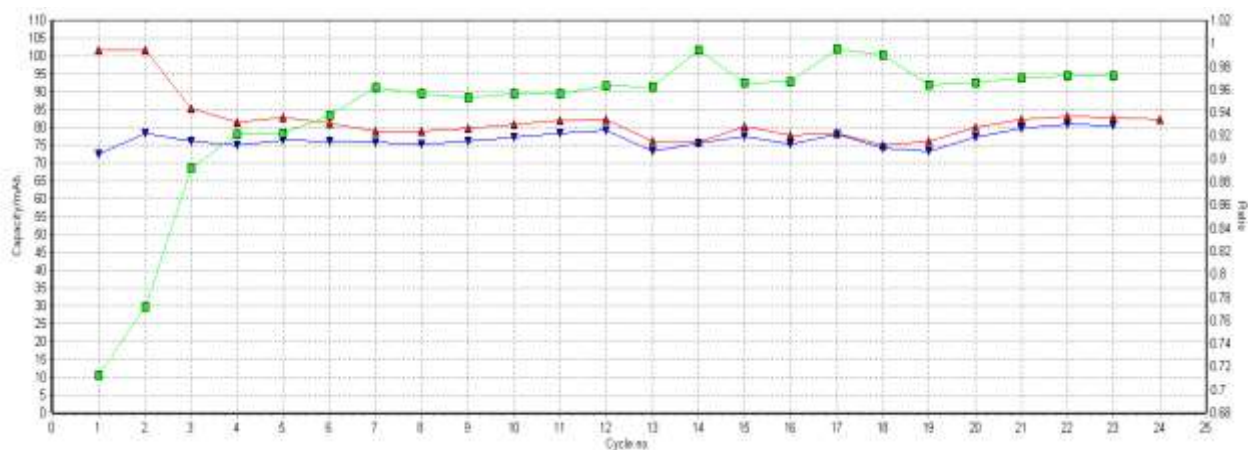


Figura 18. Capacità specifica durante cicli di carica (in rosso) e di scarica (in blu) a C/10 della cella C1 e coefficiente di carica (curva in verde).

La capacità specifiche registrate al terzo ciclo di carica e scarica dei campioni A1 (curva fucsia), B3 (curva blu) e C1 (curva nera) realizzati con il materiale catodico preparato con le tre differenti metodiche ma assemblate nel medesimo case (coin cell di acciaio), sono confrontate in figura 19 in funzione della tensione di cella. È immediatamente evidente l'effetto negativo del ball milling sulle performance della cella: la cella B3, in cui il materiale è stato sottoposto al processo di ball milling dopo la sintesi ad alta temperatura, esibisce capacità nettamente inferiori rispetto alla controparte non trattata con ball milling (A1): la capacità specifica è pari circa al 66% di quelle della cella contenente il materiale non trattato.

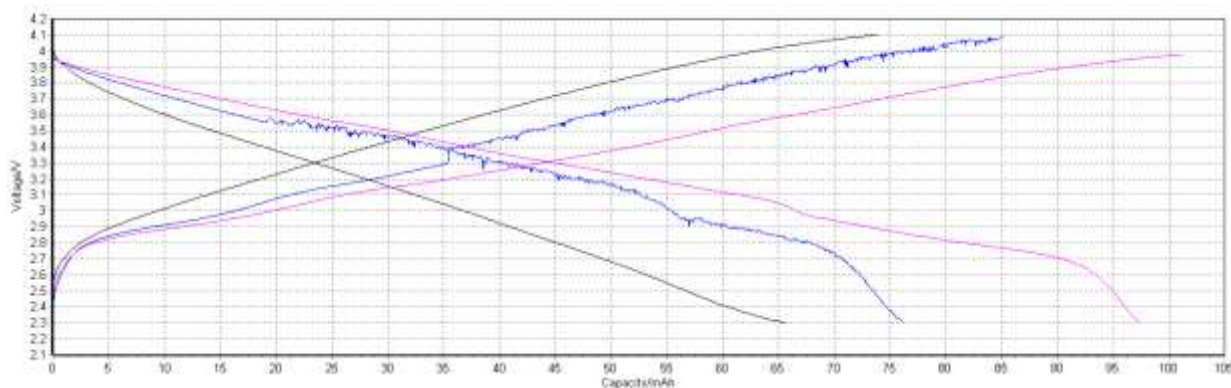


Figura 19. Confronto tra le capacità specifiche di tre celle, la prima realizzata con catodo ottenuto tramite la sintesi tradizionale (curva fucsia), la seconda con uno step di riscaldamento intermedio a 400°C (curva blu) e la terza con la polvere proveniente dalla sintesi tradizionale e sottoposta ad un processo di macinazione tramite ball milling (curva nera).

Per quanto riguarda la cella preparata con il materiale ottenuto tramite la terza sintesi (con step di riscaldamento intermedio a 400°C) anche questa mostra una capacità al ciclaggio inferiore rispetto al materiale A1 e pari al 76%. Tutte le celle hanno comunque esibito capacità specifica più bassa rispetto alla teorica (pari a 112 mAh/g). Si può notare che il profilo elettrochimico delle celle A1 e C1 è analogo a quanto riportato in letteratura: la curva di tensione risulta pressoché lineare tra 2.6 e 4V sia in carica che in scarica, indicando che l'intercalazione degli ioni sodio procede con un meccanismo di soluzione solida, senza alcuna trasformazione di fase [7,8]. Al contrario, il profilo di potenziale della cella preparata con il materiale sottoposto a ball milling non presenta il gomito in prossimità della fine scarica.

3.2.1 Effetto delle tensioni limite sulla capacità specifica della cella

La derivata della capacità in funzione della tensione per la cella B1 è mostrata in figura 20.

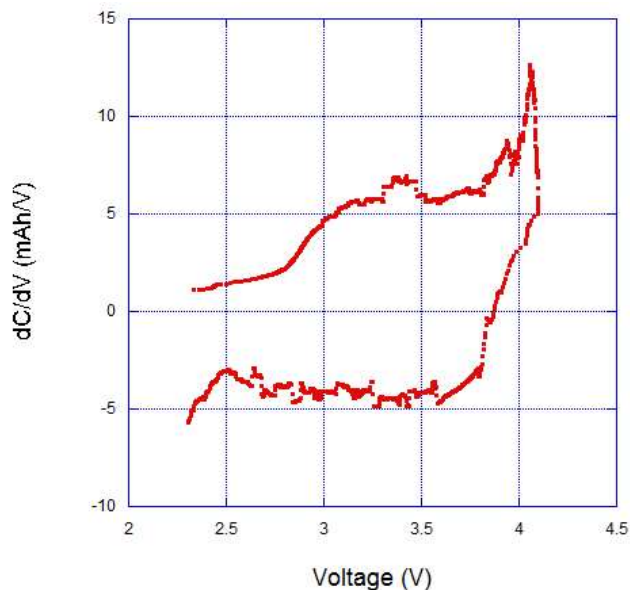


Figura 20. Capacità differenziale in funzione della tensione per la cella B1.

Si può notare che i valori della capacità differenziale in prossimità della tensione di fine scarica, così come quelli registrati a fine carica risultano maggiori di zero. Questo indica che il processo di sodiazione dell'elettrodo non sia del tutto completato a 2.3 V, così come sembrerebbe esserci una residua capacità in prossimità del punto di fine carica a 4.1 V.

Sulla base di tale evidenza è stato studiato l'effetto della tensione di fine carica e fine scarica sulla capacità specifica della cella. A tal fine, i valori di tensione di fine scarica e fine carica sono stati variati per vedere se si riesce a recuperare ulteriore capacità. La figura 21 mostra i profili di carica e scarica della cella B2 caricata fino a 4.1 V e scaricata fino a 2.2 V. La cella è riuscita a caricare 59.52 mAh/g e a scaricare 53.68 mAh/g con un'efficienza Coulombica del 90%.

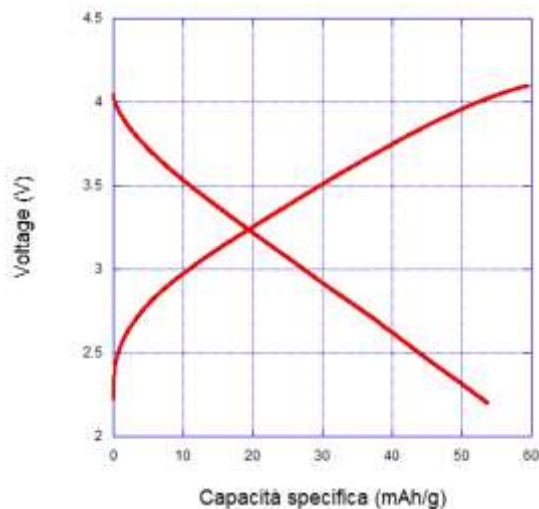


Figura 21. Profili di carica e scarica della cella B2 da 2.2 V a 4.1 V.

La stessa cella è stata poi sempre caricata fino a 4.1 V ma la tensione di fine scarica è stata portata a 2.0 V. In questo caso la cella è riuscita a caricare 66.77 mAh/g e a scaricarne 57.08 con un'efficienza dell'85%

(Figura 22). Si nota quindi un leggero aumento della capacità specifica a fronte di un modesto decremento dell'efficienza Coulombica.

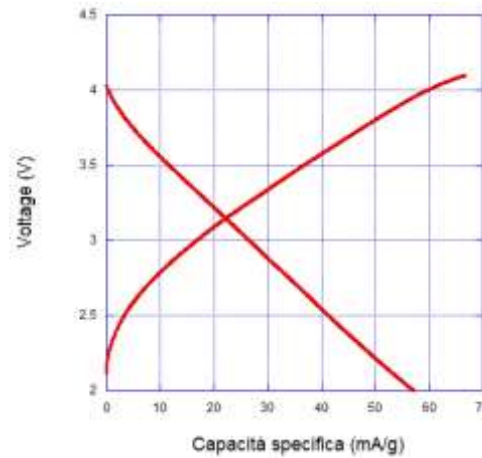


Figura 22. Profili di carica e scarica della cella B2 da 2.0 V a 4.1 V.

Quindi come ultima prova è stato aumentato il valore della tensione di fine carica portandolo a 4.3 V e mantenendo a 2.0 V la tensione di fine scarica. I profili di tensione per l'esperimento descritto sono riportati nella figura 23. In questo caso si è avuto un grande incremento nella capacità in carica che è salita fino a 101.46 mAh/g. A questo aumento così marcato della capacità caricata non è però seguito un aumento della capacità in scarica che, se pur aumentata, non è andata oltre i 60.41 mAh/g. Questo ha determinato una forte diminuzione dell'efficienza Coulombica che è scesa a poco meno del 60%. Nel ciclo immediatamente successivo, la capacità in carica è diminuita a circa 85 mAh/g mentre quella in scarica è rimasta pressoché costante, indicando un trend per il quale l'efficienza Coulombica tende a migliorare con il progredire del numero dei cicli senza che la capacità ne risenta.

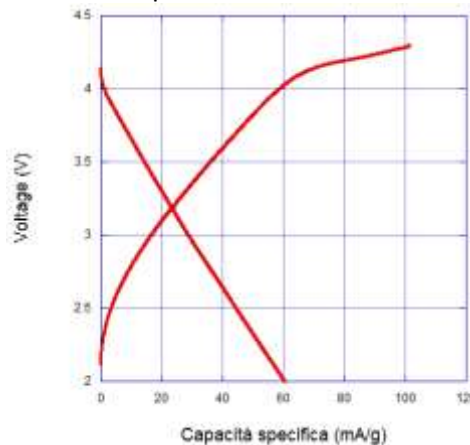


Figura 23. Profili di carica e scarica della cella B2 da 2.0 V a 4.3 V.

In tab. 4 sono riportati i dati che sono stati ricavati dalle prove sperimentali.

Tab.4. Capacità ed efficienza misurate sulla cella B2 a diversi limiti di tensione superiore ed inferiore dei cicli carica/scarica

| Tensione di carica V | Tensione di scarica V | Capacità in carica mAh/g | Capacità in scarica mAh/g | Efficienza % |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|
| 4.1 | 2.2 | 59.52 | 53.68 | 90 |
| 4.1 | 2.0 | 66.77 | 57.08 | 85 |
| 4.3 | 2.0 | 101.41 | 60.41 | 60 |

Dalla tabella si nota che l'incremento nella capacità specifica ottenuto aumentando i limiti di fine scarica e fine carica è stato pari a 3.4 e 3.33 mAh/g, che corrispondono in totale ad un aumento del 12% sulla

capacità esibita nei limiti di tensione più restrittivi. Questo effetto è stato ottenuto a scapito dell'efficienza Coulombica che, specialmente variando il limite in carica, diminuisce in maniera elevata. Questo valore tende poi a stabilizzarsi nei cicli successivi.

3.2.2 Effetto del case di acciaio

Le celle B1 e B2 hanno mostrato una attività elettrochimica decisamente migliore delle celle A1 e A2. Per evidenziare se tale ritenzione della capacità al ciclaggio fosse dovuta al materiale catodico o piuttosto al diverso case utilizzato, è stata costruita e testata la cella B3, ottenuta dalla stessa polvere delle celle B1 e B2 ma montata in coin cell di acciaio non rivestito con coating di alluminio. La tensione misurata durante i cicli galvanostatici sulla cella B3 è mostrata in figura 24.

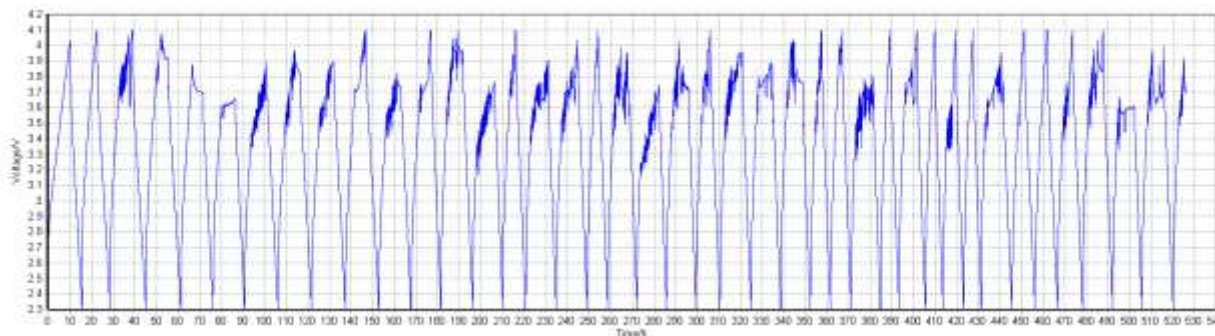


Figura 24. Primi 40 cicli di carica/scarica a C/10 della cella B3.

Da quanto mostrato l'utilizzo di reofori portacorrente di acciaio destabilizza le celle al sodio. Infatti, confrontando i profili di potenziale con quelli della cella A1 (Figura 16) si nota che, dopo due cicli condotti in maniera regolare, si instaura un fenomeno parassita che da una parte introduce una serie di spike nel profilo di tensione durante il processo di scarica e dall'altra impedisce il processo di stoccaggio dell'energia con una diminuzione sensibile dell'efficienza Coulombica. Per cercare di capire se questo fenomeno è legato direttamente al case della cella, è stata preparata una cella identica alle precedenti in cui è stato eliminato il catodo in modo tale che l'elettrolita fosse direttamente a contatto con il reoforo portacorrente. Questa cella è stata fatta ciclare tra gli stessi limiti di tensione della cella precedente (4.1/2.3). La figura 25a mostra i profili di tensione in funzione del tempo per un singolo ciclo.

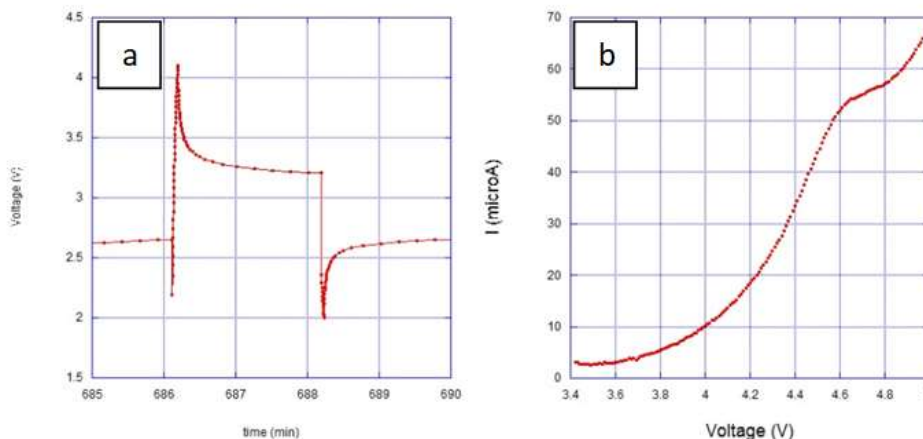


Figura 25 a) Cicli di carica e scarica di una cella di acciaio con anodo di sodio. b) Scansione di tensione della cella dal valore di circuito aperto fino a 5 V

Chiaramente, mancando l'elettrodo depolarizzante, la tensione di cella durante il processo di carica raggiunge rapidamente la tensione di fine carica e dopo un breve periodo di riposo inizia la scarica che,

ugualmente a quanto visto in carica, dura un tempo brevissimo; osservando la figura si nota che nessun processo parassita coinvolge la cella neppure dopo parecchi cicli di carica e scarica. Questo comportamento sembrerebbe dimostrare che in realtà non ci sia una interazione diretta tra il portacorrente e l'elettrolita o tra il portacorrente e l'anodo di sodio metallico, tale da causare l'instabilità osservata durante le prove con le coin cell di acciaio. Per evidenziare ulteriormente l'interazione del portacorrente con l'elettrolita, sulla cella è stata condotta una scansione di potenziale, portando la cella dalla tensione registrata in condizione di circuito aperto fino alla massima tensione fornita dal ciclatore e pari a 5.0 V. La scansione è stata effettuata ad una velocità di 5 mV/sec e la figura 25b riporta l'andamento della corrente in funzione della tensione di cella. All'aumentare della tensione impostata sulla cella si osserva un graduale aumento della corrente che comunque a 4.6 V supera appena il valore di 50 μ A. Il basso valore della corrente registrato permette di escludere la presenza di fenomeni corrosivi sul portacorrente in quanto, in caso contrario, il valore di corrente misurato sarebbe stato notevolmente più alto. Pur se questa esperienza non ci ha permesso di comprendere quale sia la causa che determina il fenomeno che conduce all'instabilità della cella, possiamo comunque concludere che l'instabilità è correlata alla presenza simultanea dell'elettrodo e del portacorrente di acciaio. Per comprendere appieno il fenomeno occorrerà fare delle supposizioni teoriche e progettare appropriate sperimentazioni che permettano di capire l'origine del fenomeno che rende instabile l'elettrodo quando posto in connessione con un portacorrente di acciaio.

3.2.3 Effetto della corrente di carica/scarica

Come è ben noto, l'utilizzazione del materiale è funzione della corrente di scarica. Per valutare la risposta in corrente del materiale in figura 26 è riportata la tensione di cella in funzione della capacità del campione B2 per 5 diverse velocità di scarica: C/10, corrispondente ad una corrente di 0.055mA (pari a 10mA/g), C/5, C, 2C, 3C e 5C.

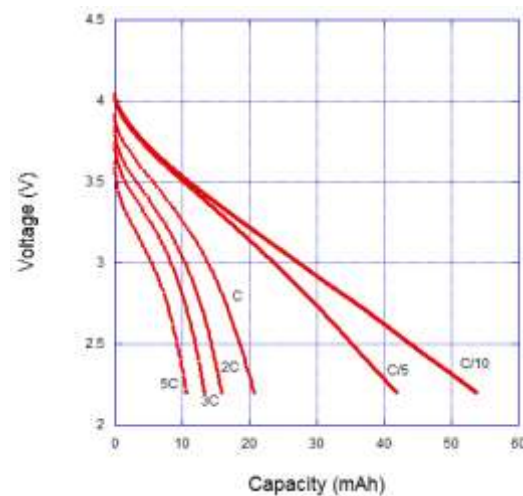


Figura 26. Profili di tensione registrati per la cella B2 a sei differenti valori di corrente (i valori di corrente espressi come C rate sono riportati nel grafico).

In figura 27 è riportato il plot di Ragone (energia vs potenza) in doppia scala logaritmica per il materiale ball milled e, per confronto, il relativo plot di Ragone ottenuto in precedenza per il materiale tal quale. Si notano due differenze principali: la prima è che il materiale ball milled ha valori di energia e potenza minori, ma questo era prevedibile visto che i valori di capacità specifici del materiale ball milled erano inferiori rispetto al tal quale. La seconda è che la variazione di potenza in funzione dell'energia specifica del materiale ball milled presenta un andamento lineare mentre quella del materiale tal quale mostra un gomito che separa quindi due zone con pendenza differente. A bassa potenza si assiste ad una bassa variazione di energia con l'aumento della corrente di scarica. Superato però il valore critico di 300 mWh g^{-1} , la perdita di energia con l'aumento della corrente diventa molto marcato. I valori massimi di energia, calcolati a valori di potenza di 30 mW g^{-1} sono di 162 mWh g^{-1} per il materiale ball milled (B1) e di 191 mWh g^{-1} per il materiale tal quale (A1). Questi valori risultano più bassi di circa un 60% rispetto ai valori esibiti da

materiali catodici utilizzati in batterie al litio, sia per i più bassi valori di tensione ma soprattutto per i bassi valori di capacità esibiti.

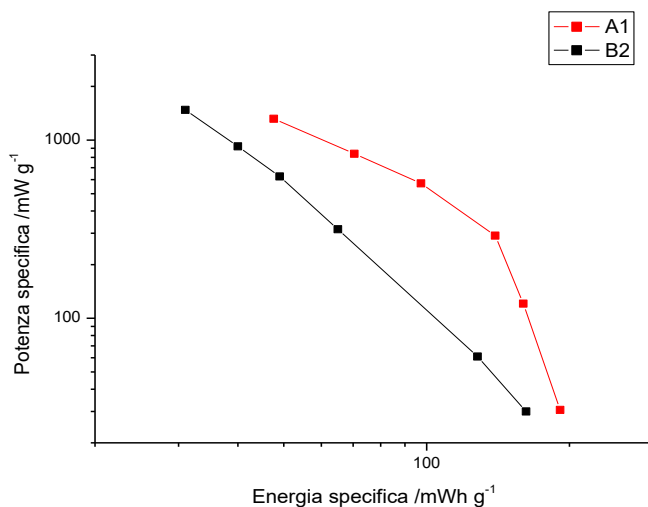


Figura 27. Plot di Ragone che riporta l'energia specifica esibita dal materiale in funzione della potenza specifica per il materiale ball milled B1 (nero) e tal quale A1 (rosso).

4 Conclusioni

La presenza di ossigeno durante la preparazione dei catodi e delle celle non si è rivelata influente: celle preparate in glove-box hanno mostrato lo stesso comportamento di quelle realizzate in atmosfera. Un fattore determinante sulle prestazioni è stato individuato nel contatto dell'acciaio della coin cell con il catodo. Celle realizzate con il medesimo materiale ma incapsulate in coin cell con acciaio rivestito di alluminio hanno ciclato senza degradazione della capacità. Avendo individuato che l'origine della instabilità delle celle nel materiale delle celle non si è ritenuto opportuno verificare l'ipotesi secondo la quale la scarsa ciclabilità fosse dovuta all'anodo di sodio metallico realizzando celle elettrochimiche in cui l'anodo di sodio metallico era sostituito con opportuni materiali ad intercalazione. Il tentativo di omogeneizzare il materiale ball milling non si è invece rivelato efficace: le celle realizzate con tali catodi hanno mostrato capacità inferiori, a causa della distruzione dell'ordine cristallografico del materiale. Nonostante le notevoli miglieorie registrate, le celle esibiscono ancora una capacità inferiore a quella teorica. Ciononostante, per la facile reperibilità del sodio e per il costo che si prospetta essere molto più basso della controparte al litio, questo tipo di batteria risulta interessante per la realizzazione di sistemi di accumulo di grandi dimensioni. A tal fine occorrerà comunque realizzare dispositivi completi di cui valutare prestazioni e costi.

5 Riferimenti bibliografici

1. S. Mukherjee, S. B. Mujib, D. Soares and G. Singh, "Review Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries", *Materials* 12 (2019), 1952
2. 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." (ENEA), RdS/PAR2016/150

3. P. P. Prosini, P. Gislou, C. Cento, L. Della Seta "Ottimizzazione della sintesi del $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$ e del $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e preparazione dei materiali" Report RdS/PAR2017/163
4. J. Xu, D.H. Lee, R.J. Clement et al. Chem. Mater. 26, 2 (2014), 1260-69
5. D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar "The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage". Angew. Chem. Int. 54 (2015), 3431–3448
6. D. A. Edwards, R. N. Hayward "Transition metal acetates" Can. J. Chem., 1968
7. J.V. Bellini, S.N. de Medeiros, A.L.L. Ponzoni, F.R. Longen, M.A.C. de Melo, A. Paesano Jr. "Manganese ferrite synthesized from Mn(II) acetate+hematite freeze-dried powders" Mat. Chem and Phys. 105 (2007) 92-98
8. D. Kim, S. Kang, M. Slater, S. Rood "Enabling Sodium Batteries using lithium-substituted sodium layered transition metal oxide cathodes", Adv. Energy Mat. 1, 3 (2011), 333-336

6 Abbreviazioni ed acronimi

| | |
|-----|----------------------------------------|
| EDS | Spettroscopia a dispersione energetica |
| EDX | Spettroscopia a dispersione a raggi X |
| PM | peso molecolare |
| RDX | Diffrattometria a raggi X |
| SEM | Microscopia elettronica a scansione |
| TGA | Analisi termogravimetrica |