

Ricerca di Sistema elettrico



Studi di sintesi e caratterizzazione di catodi per celle sodio-ione a base di analoghi di blu di Prussia

L. Sbrascini, A. Patriarchi, L. Minnetti, F. Nobili



Studi di sintesi e caratterizzazione di catodi per celle sodio-ione a base di analoghi di blu di Prussia

L. Sbrascini, A. Patriarchi, L. Minnetti, F. Nobili (Università degli Studi di Camerino)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.2 – Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.

Linea di attività: LA 1.25

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile Linea di Attività: Francesco Nobili, UNICAM

Mese inizio previsto: 18

Mese inizio effettivo: 18

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	4
3	Prodotti attesi.....	5
4	Prodotti ottenuti	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	5
6	Sintesi delle attività svolte	5
7	Dettaglio delle attività svolte	6
7.1	Sintesi dei materiali.....	6
7.2	Caratterizzazione dei materiali.....	6
7.2.1	Caratterizzazione XRD	7
7.2.2	Caratterizzazione SEM/EDS	7
7.2.3	Caratterizzazione termogravimetrica	10
7.3	Caratterizzazione elettrochimica (semicella)	10
7.4	Caratterizzazione elettrochimica (cella completa)	16
7.5	Conclusioni.....	19
8	Bibliografia	19
9	Pubblicazioni scientifiche.....	20
10	Eventi di disseminazione	21

Indice delle figure

Figura 1 – Apparato utilizzato per la procedura sintetica di $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y\text{O}_{1-y}$	6
Figura 2 – Pattern XRD su polvere per a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C.	7
Figura 3 – Caratterizzazione SEM di NaMHCF_P: Immagini morfologiche ad ingrandimenti di a) 5 Kx e b) 50 Kx; c) Spettro EDS (inset: zona di campionamento) e relativi mapping elementali per d) Fe, e) Mn, f) Na, g) C e h) N.	8
Figura 4 – Caratterizzazione SEM di NaMHCF_C: Immagini morfologiche ad ingrandimenti di a) 5 Kx e b) 50 Kx; c) Spettro EDS (inset: zona di campionamento) e relativi mapping elementali per d) Fe, e) Mn, f) Na, g) C e h) N.	9
Figura 5 – Analisi termogravimetrica di a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C.	10
Figura 6 – Voltammetria ciclica di a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C ad uno scan rate di 0.1mV/s per i primi 5 cicli.	10
Figura 7 – a) Profili CV a diversi scan rate per NaMHCF_P; Trend lineare I_p vs. $v^{1/2}$ per NaMHCF_P in b) carica e c) scarica; d) Profili CV a diversi scan rate per NaMHCF_C; Trend lineare I_p vs. $v^{1/2}$ per NaMHCF_C in e) carica e f) scarica.	11
Figura 8 – Andamento del coefficiente di diffusione nel singolo ciclo per a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C.	12
Figura 9 – a) Cicli galvanostatici e b) Profili di potenziale per NaMHCF_P.	12
Figura 10 – a) Cicli galvanostatici e b) profili di potenziale per NaMHCF_C.	13
Figura 11 – a) Rate capability di NaMHCF_P e b) relativi profili di potenziale.	14
Figura 12 – a) Rate capability di NaMHCF_C e b) relativi profili di potenziale.	14
Figura 13 – a) Nyquist plot e b) andamento delle resistenze per NaMHCF_P; c) Nyquist plot e d) andamento delle resistenze per NaMHCF_C. $E=2V$, $\Delta E \pm 10mV$, $200kHz < f < 7mHz$	15
Figura 14 – a) Cicli galvanostatici e b) profili di potenziale per NaMHCF_C con binder CMC.	16
Figura 15 – a) Cicli galvanostatici e b) profili di potenziale per la cella completa HC NaMHCF_C.	17
Figura 16 – a) Nyquist plot e b) andamento delle resistenze per la cella completa HC NaMHCF_C (coin); c) Nyquist plot a diverse temperature e d) Arrhenius plot su cella completa HC NaMHCF_C (EL-Cell); e) Funzione DRT a diverse temperature da cella HC NaMHCF_C (EL-Cell); f) Funzione DRT su cella completa HC NaMHCF_C (coin). $E=4.25V$, $\Delta E \pm 10mV$, $200kHz < f < 7mHz$	18

1 Risultati attesi

I risultati attesi per il presente Rapporto Tecnico sono elencati di seguito, come da capitolato:

- Ottimizzazione della sintesi di analoghi di blu di Prussia tramite messa a punto delle condizioni di precipitazione e cristallizzazione, al fine di garantire un basso numero di difetti strutturali e alta capacità e stabilità durante i cicli galvanostatici;
- Realizzazione di elettrodi a base di formulazioni sostenibili con prestazioni paragonabili a quelle di analoghi elettrodi a base di PVDF/NM2P;
- Prestazioni dei catodi in termini di capacità specifica tra i 100 e i 140 mAh per grammo di materiale attivo.
- Compatibilità dei materiali catodici in cella completa con anodi carboniosi e elettrolita liquido.

I target per la valutazione sono i seguenti:

- KPI_1: Quantitativo di acqua reticolare < 10 % nei materiali catodici PBA;
- KPI_2: Capacità specifica tra 100 e 140 mAh/g (riferita alla massa di materiale attivo) per i catodi a base di PBA;
- KPI_3: Vita ciclica per elettrodi a base di PBA e formulazioni green con ritenzione di capacità pari all'80 % per almeno 100 cicli;
- KPI_4: Cella completa con tensione di lavoro ≥ 2.5 V.

2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti per il presente Rapporto Tecnico sono elencati di seguito:

- La sintesi di analoghi di blu di Prussia è stata ottimizzata tramite l'uso di agenti complessanti e antiossidanti, con condizioni di sintesi desiderabili in termini di possibilità di upscaling. È stato ottenuto un materiale con ridotto contenuto di difetti strutturali ed elevate prestazioni;
- Elettrodi con formulazioni sostenibili a base di CMC/H₂O sono stati realizzati e testati in cella in comparazione alle tradizionali formulazioni a base di PVDF/NM2P, con prestazioni paragonabili a queste ultime;
- Sono stati ottenuti materiali catodici con capacità specifica di circa 120-130 mAh/g;
- Il prodotto catodico finale ha mostrato un contenuto di acqua totale < 2 % dopo rimozione tramite trattamento termico;
- Una vita ciclica con ritenzione del 79.8 % è stata garantita per almeno 100 cicli in cella completa con formulazioni a base CMC/H₂O;
- La cella completa costruita con materiale anodico carbonioso mostra una tensione di lavoro di 2.75 V;
- La soluzione proposta e realizzata rappresenta un notevole passo avanti nella possibilità di utilizzare dispositivi di accumulo elettrochimico a basso costo ed elevata sostenibilità, quali le batterie Na-ione, per l'accumulo stazionario di energia prodotta da fonti rinnovabili e la stabilizzazione della rete elettrica.

Tali risultati saranno oggetto di una prossima pubblicazione scientifica, in quanto promettenti per lo sviluppo del materiale studiato.

In aggiunta a quanto previsto nel progetto, sono stati sintetizzati blu di Prussia di riferimento ($0 < x_{\text{Na}} < 1$) tramite metodologia già riportata in letteratura per valutare, in via preliminare, la compatibilità di questa classe di catodi con elettroliti gel-polimerici, di grande interesse applicativo. Questo studio è stato oggetto di pubblicazione scientifica.

3 Prodotti attesi

Di seguito è elencata la lista dei prodotti attesi per la LA:

- Materiali/elettrodi (Ottimizzazione della sintesi di analoghi di blu di Prussia e realizzazione di elettrodi a base di formulazioni sostenibili).
- Rapporto tecnico (Studi di sintesi e caratterizzazione di catodi per celle sodio-ione a base di analoghi di blu di Prussia).

4 Prodotti ottenuti

Di seguito è elencata la lista dei prodotti ottenuti nella LA:

- Materiali/elettrodi. È stata ottimizzata la sintesi di analoghi di blu di Prussia e sono stati realizzati elettrodi a base di formulazioni standard (legante PVdF) e sostenibili (legante Na-CMC).
- Rapporto tecnico. Il presente rapporto descrive studi di sintesi e caratterizzazione di catodi per celle sodio-ione a base di analoghi di blu di Prussia.

Le modalità di accesso ai materiali/elettrodi per gli utenti sono: disponibilità in laboratorio di 0.5 grammi di materiale ottimizzato e di 10 elettrodi conservati in atmosfera inerte.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Tutti i risultati attesi sono stati ottenuti. In riferimento ai target di valutazione (KPI), nonostante le prestazioni ottenute siano soddisfacenti in termini di capacità specifica, il KPI₃ non è stato pienamente raggiunto in semicella. In cella completa si è ottenuto un valore di ritenzione del 79.8%, in linea con il KPI₃. Per quanto riguarda le prestazioni in semicella vs. Na, si sono ottenuti valori di ritenzione molto prossimi al target (75-77% vs. 80%). Non si è quindi ritenuto necessario il ricorso al piano di rischio (utilizzo di metalli quali Ni e Co), al fine di mantenere una maggiore sostenibilità del sistema ed evitare l'utilizzo di metalli critici.

6 Sintesi delle attività svolte

Nel presente rapporto, è illustrata una procedura di sintesi sostenibile e a basso impatto economico per la produzione di analoghi di blu di Prussia a base di Fe e Mn, tramite coprecipitazione in atmosfera inerte. L'effetto combinato di acido acetilsalicilico (complessante per Mn^{2+}) e acido ascorbico (complessante per Fe^{2+} e antiossidante) è stato valutato al fine di ottenere un materiale ad alto contenuto di sodio ($x_{\text{Na}} > 1.4$) e ridotti difetti strutturali. Il contenuto di acqua totale del campione è al di sotto del 2%, favorendo una transizione dalla fase monoclinica a quella romboedrica, più reversibile. Il materiale mostra una capacità specifica di 120-130mAh/g a C/5 e una buona rate capability fino a 10C. Test con

formulazioni elettrodiche sostenibili a base di CMC mostrano alta compatibilità e prestazioni paragonabili a elettrodi a base di PVdF. Infine, test in cella completa con anodo carbonioso forniscono risultati promettenti, con una ritenzione prossima all'80% in 100 cicli in una finestra di voltaggio di 2.75V.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sintesi dei materiali

La sintesi del materiale $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y\text{□}_{1-y}$ è stata effettuata tramite coprecipitazione in atmosfera inerte, usando acido acetilsalicilico (ASA) e acido ascorbico (ASC) come agenti complessanti e antiossidanti. L'obiettivo è quello di sfruttare la formazione del complesso $[\text{Mn}_3(\text{Sal})_4(\text{OAc})_2]$, riportato in letteratura¹, per rallentare la formazione del PBA, sfavorendo la presenza di acqua reticolare nella struttura cristallina². Al contempo, si sfrutta la presenza di ASC per la sua azione antiossidante, che dovrebbe sfavorire l'ossidazione dei metalli di transizione garantendo un contenuto di Na elevato³. Il setup di sintesi è mostrato in **Figura 1**.

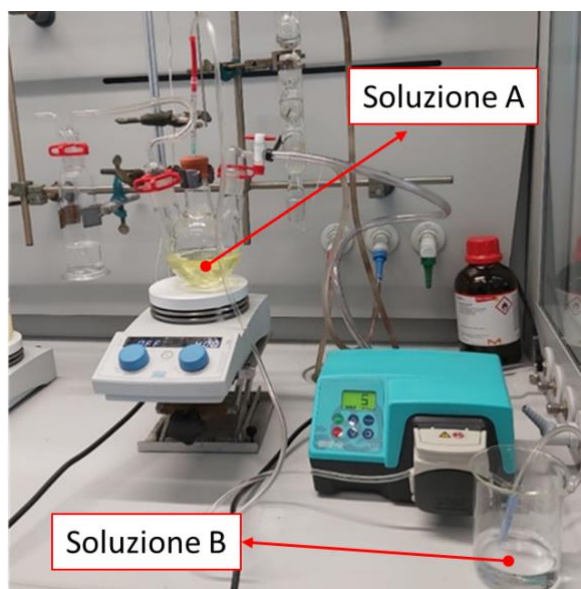


Figura 1 – Apparato utilizzato per la procedura sintetica di $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y\text{□}_{1-y}$.

Soluzioni preparate:

- **A:** $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (2.5mmol) + NaCl (1M), 50 mL
- **B:** $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (2.5mmol) + ASA (3.2mmol) + ASC (2mmol), 100 mL

La Soluzione B è stata aggiunta alla Soluzione A tramite pompa peristaltica (5rpm), mantenendo flusso costante di N_2 , temperatura ambiente e agitazione vigorosa (500rpm) per 24h. Il materiale ottenuto (NaMHCF_C) è stato lavato tramite centrifuga in acqua (3x6500rpm) ed etanolo (1x7000rpm). Infine, la polvere è stata seccata a 170 °C sottovuoto per 20h, per rimuovere l'acqua reticolare⁴. Una sintesi di controllo è stata effettuata senza ASA e ASC, e il prodotto ottenuto (NaMHCF_P) è stato recuperato e seccato con le stesse modalità descritte sopra.

7.2 Caratterizzazione dei materiali

Le polveri sono state analizzate tramite XRD, SEM/EDS e TGA, per determinare struttura, morfologia, stechiometria e contenuto di acqua.

7.2.1 Caratterizzazione XRD

In **Figura 2** sono mostrati i pattern XRD di NaMHCF_P e NaMHCF_C. Le misure sono state condotte nei laboratori di ENEA Casaccia.

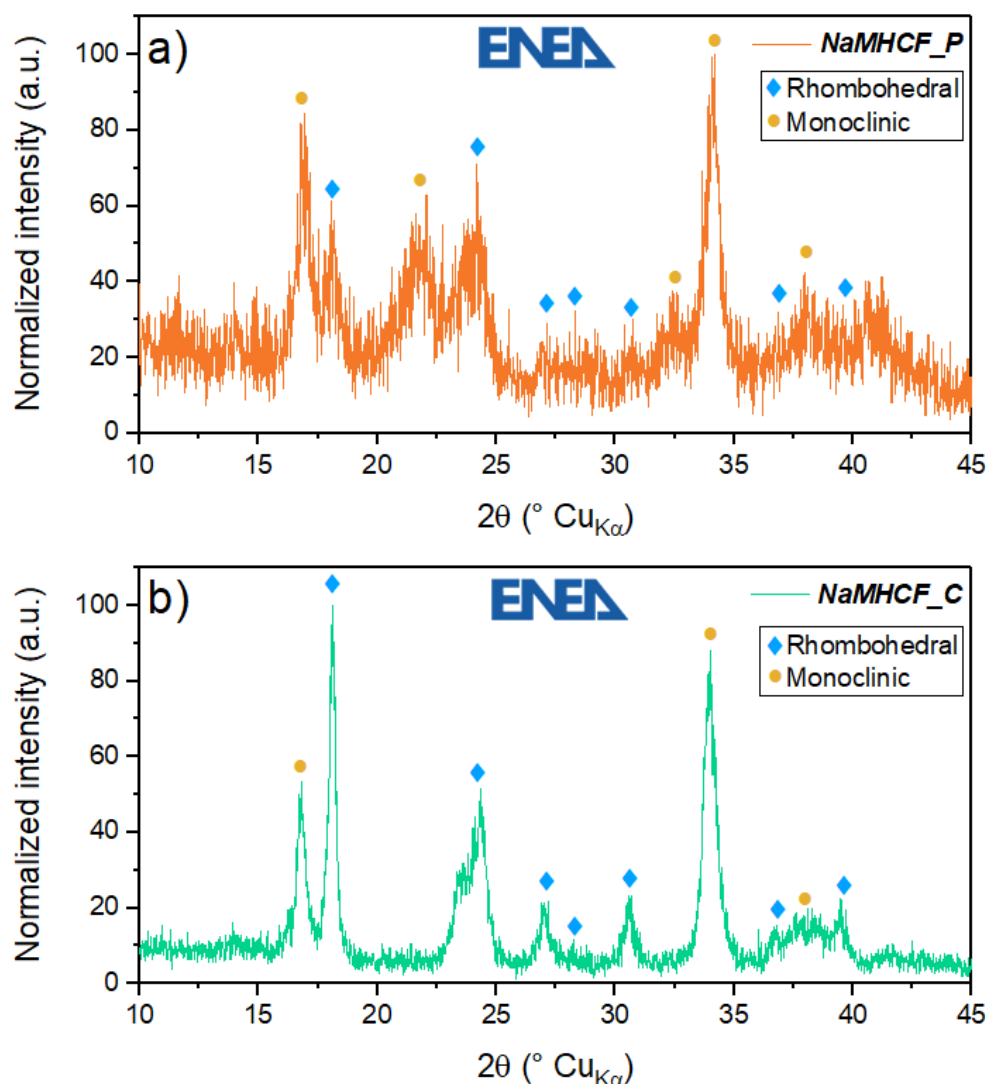


Figura 2 – Pattern XRD su polvere per a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C.

Entrambi i pattern mostrano la presenza di due fasi distinte, proprie dei PBA. In base al contenuto di Na e lacune strutturali, essi possono esistere nella fase monoclinica o in quella romboedrica. NaMHCF_P (**Figura 2a**) mostra una prevalenza della fase monoclinica, generalmente ottenuta quando vi è una minor quantità di Na in struttura e una maggior quantità di lacune^{4,5}. L'allargamento pronunciato dei picchi indica una struttura parzialmente amorfa e/o particelle di dimensioni nanometriche, a causa di una nucleazione troppo rapida e incompleta. NaMHCF_C (**Figura 2b**) mostra picchi più stretti e definiti, indice di una migliore nucleazione delle particelle e di una struttura cristallina più definita. La presenza maggioritaria della fase romboedrica indica una minor quantità di lacune strutturali e un maggior contenuto di Na.

7.2.2 Caratterizzazione SEM/EDS

La caratterizzazione morfologica ed elementare dei composti NaMHCF_P e NaMHCF_C è riportata in **Figura 3,4**.

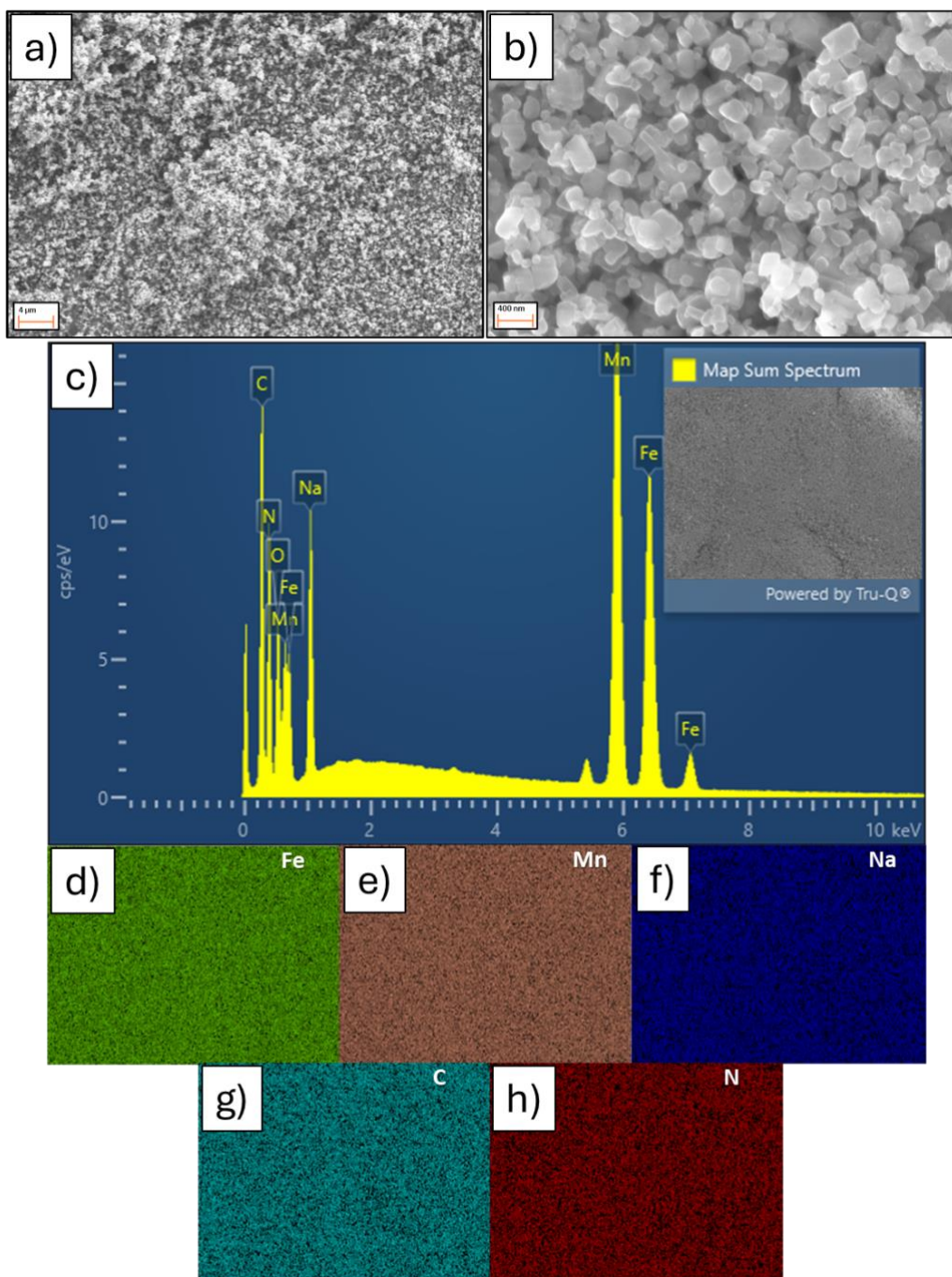
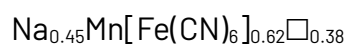


Figura 3 – Caratterizzazione SEM di NaMHCF_P: Immagini morfologiche ad ingrandimenti di a) 5 Kx e b) 50 Kx; c) Spettro EDS (inset: zona di campionamento) e relativi mapping elementali per d) Fe, e) Mn, f) Na, g) C e h) N.

Dalle micrografie in **Figura 3a,b** è possibile osservare una morfologia del materiale non ben definita e vertici arrotondati, con particelle nanometriche che indicano una crescita limitata durante sintesi, in linea con quanto dedotto da XRD. Lo spettro EDS (**Figura 3c**) e i mapping elementali (**Figura 3d-h**) indicano assenza di residui di sintesi e una distribuzione omogenea degli elementi. Dai rapporti tra le percentuali atomiche degli elementi, la stechiometria ottenuta per il composto NaMHCF_P è:



I risultati indicano una bassa quantità di Na presente in struttura e un numero di lacune elevato dopo rimozione dell'H₂O, in linea con la formazione prevalente della fase monoclinica.

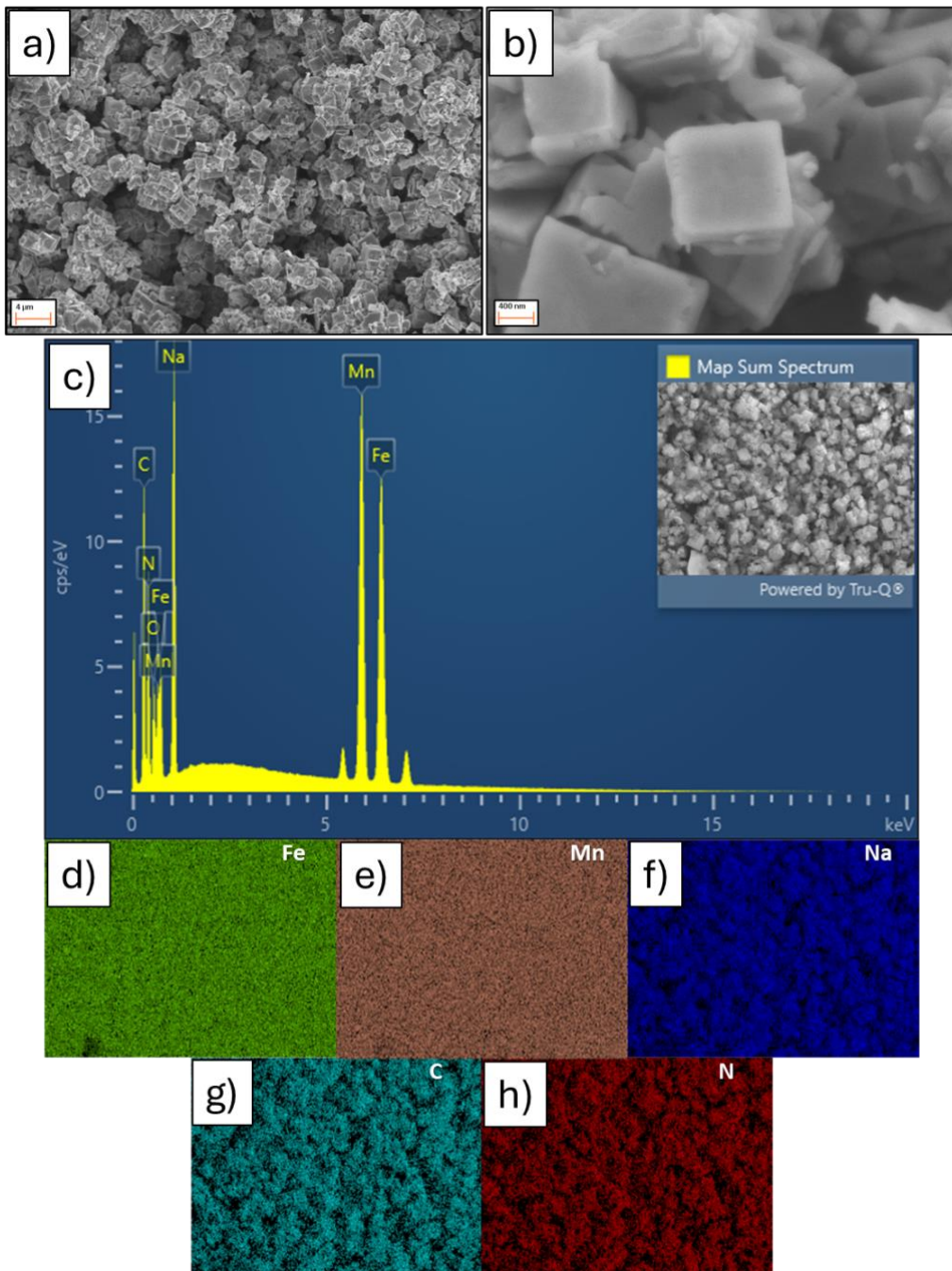


Figura 4 – Caratterizzazione SEM di NaMHCF_C: Immagini morfologiche ad ingrandimenti di a) 5 Kx e b) 50 Kx; c) Spettro EDS (inset: zona di campionamento) e relativi mapping elementali per d) Fe, e) Mn, f) Na, g) C e h) N.

Le micrografie in **Figura 4a,b** mostrano che la procedura di sintesi con ASA e ASC ha garantito una buona nucleazione delle particelle nel range micrometrico, con morfologia cubica definita. Lo spettro EDS (**Figura 4c**) e i mapping elementali (**Figura 4d-h**) indicano assenza di residui e distribuzione omogenea degli elementi. Dai rapporti tra le percentuali atomiche, la stechiometria stimata per NaMHCF_C è:



I risultati indicano che la procedura di sintesi ha prodotto un materiale ad elevato contenuto di sodio e un basso numero di lacune strutturali dopo rimozione dell'H₂O, in linea con la formazione della fase romboedrica.

7.2.3 Caratterizzazione termogravimetrica

Per valutare la completa rimozione dell'acqua reticolare residua dopo sintesi, un'analisi TGA è stata effettuata su entrambe le polveri dopo essiccazione in Büchi. I risultati sono mostrati in **Figura 5a,b**.

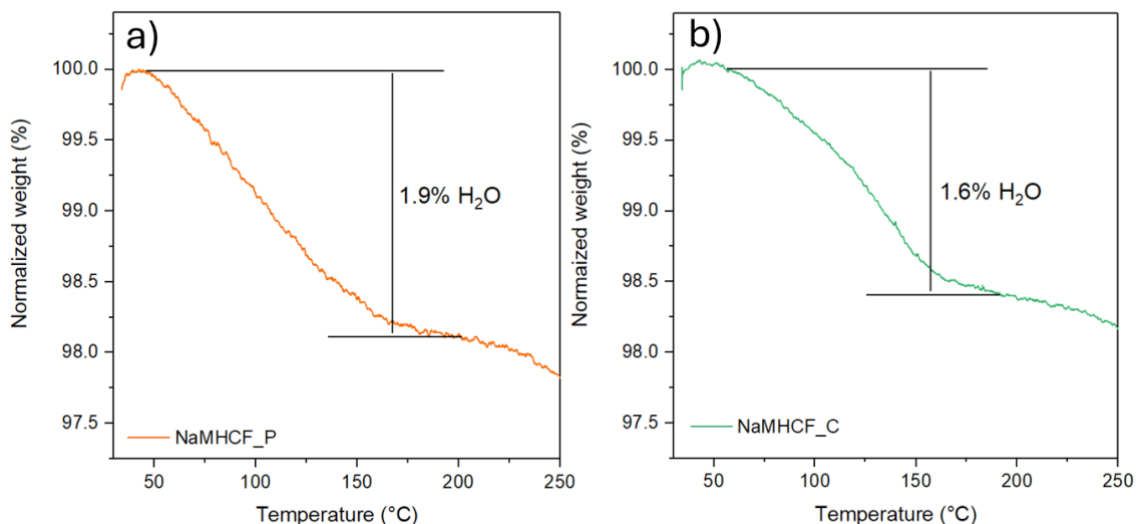


Figura 5 - Analisi termogravimetrica di a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C.

Nonostante non vi sia una separazione netta tra la perdita di acqua adsorbita e quella reticolare, i due contributi vengono eliminati entro i 200°C⁴. Per entrambi i composti, il contenuto di acqua totale è risultato <2%.

7.3 Caratterizzazione elettrochimica (semicella)

La caratterizzazione elettrochimica dei materiali è stata effettuata in semicelle a 3 elettrodi. Le formulazioni impiegate per gli elettrodi sono in rapporto 70:20:10 (materiale attivo:C65: binder), e l'elettrolita usato è una soluzione NaPF₆ 1M in EC:PC + 2% FEC. L'intervallo di potenziale è 4.25V > E > 2.00V

Per entrambi i materiali, i processi redox sono stati analizzati tramite voltammetria ciclica (**Figura 6a,b**), effettuata ad una scan rate di 0.1mV/s per 5 cicli.

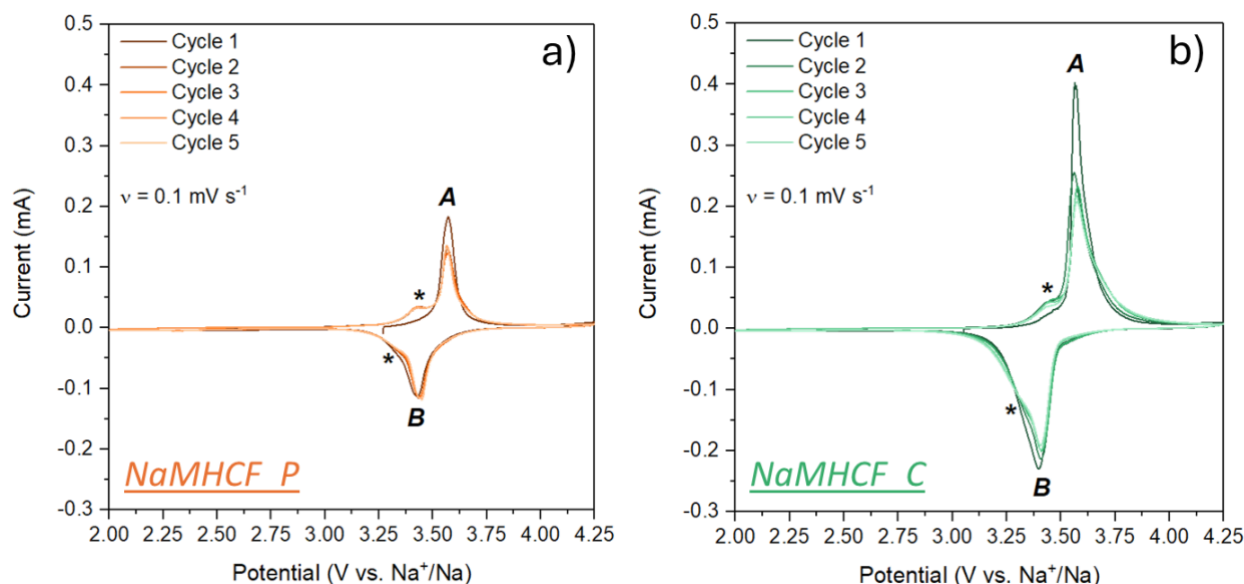


Figura 6 - Voltammetria ciclica di a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C ad una scan rate di 0.1mV/s per i primi 5 cicli.

Dalle CV è possibile osservare la presenza di un picco principale sia in ossidazione (picco **A**) che in riduzione (picco **B**), ascrivibili alla fase romboedrica. La presenza di ulteriori picchi (indicati con *****) è dovuta alla fase monoclina, in cui i processi di Fe e Mn avvengono separatamente⁶. Considerando i rapporti tra i picchi è possibile notare un maggiore contributo della fase monoclina per NaMHCF_P, in cui questa è la fase predominante. Le intensità delle correnti di picco sono inoltre sensibilmente più alte per NaMHCF_C, dato il contenuto di Na maggiore. In generale, la fase monoclina è meno desiderabile in quanto più prona a trasformazioni irreversibili durante estrazione di Na. La fase romboedrica, più distorta, tende invece a formare una fase intermedia più stabile e reversibile durante i cicli⁵.

Per valutare differenze nel trasporto ionico, sono state effettuate misure a diversi scan rate (0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3mV/s), stimando il coefficiente di diffusione (D_{CV})⁷. I risultati sono riportati in **Figura 7**.

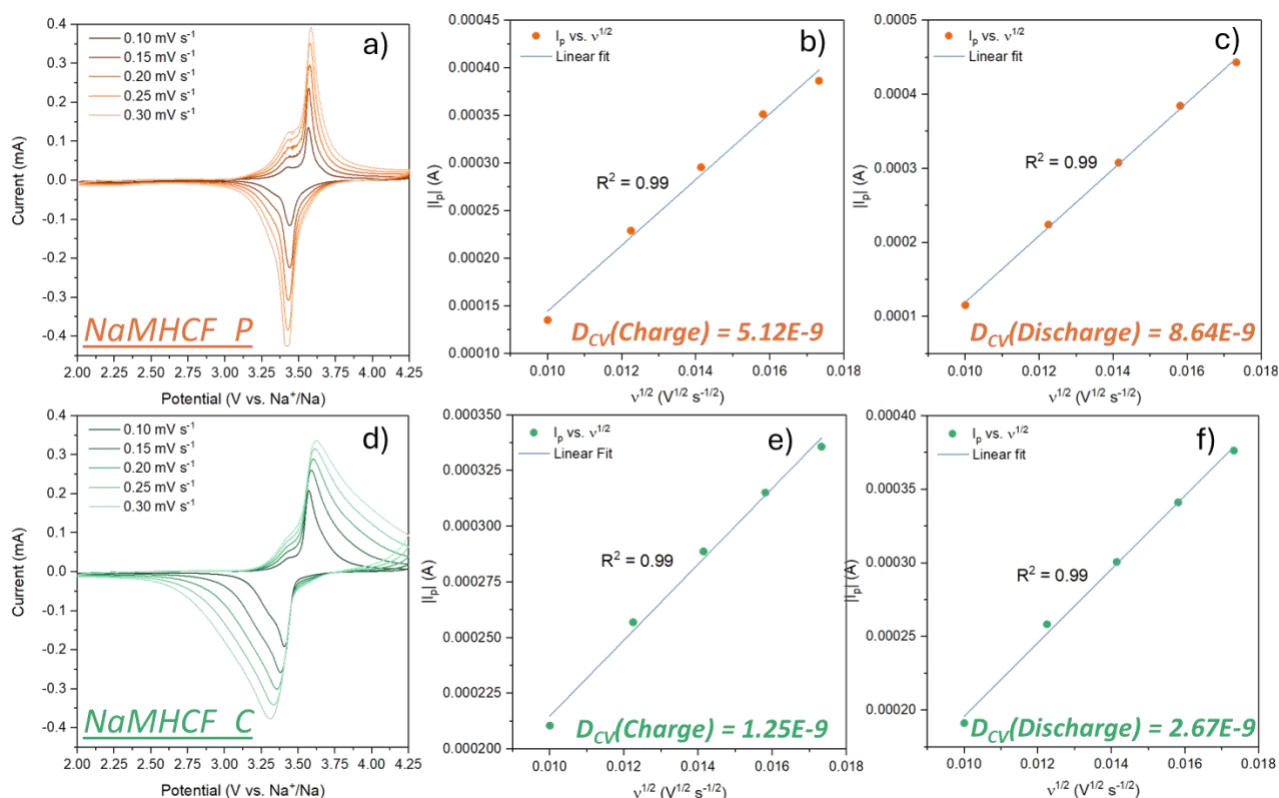


Figura 7 – a) Profili CV a diversi scan rate per NaMHCF_P; Trend lineare I_p vs. $v^{1/2}$ per NaMHCF_P in b) carica e c) scarica; d) Profili CV a diversi scan rate per NaMHCF_C; Trend lineare I_p vs. $v^{1/2}$ per NaMHCF_C in e) carica e f) scarica.

Dai profili CV dei materiali (**Figura 7a,d**), è possibile notare un allargamento dei picchi più pronunciato per NaMHCF_C, indice di una diffusione più lenta rispetto a NaMHCF_P. Questo fenomeno è probabilmente dovuto alla struttura romboedrica più distorta, che rallenta la diffusione degli ioni Na^+ . Ciò è confermato dai coefficienti di diffusione, sia in carica (**Figura 7b,e**) che in scarica (**Figura 7c,f**), più elevati per NaMHCF_P. Tuttavia, i valori D_{CV} presentano lo stesso ordine di grandezza, indice che il trasporto ionico è simile per i due materiali.

Per avere una stima più accurata dell'andamento dei coefficienti di diffusione nel singolo ciclo galvanostatico, è stata effettuata una misura GITT⁸, con 20 impulsi in carica e 20 impulsi in scarica a C/10 e step di rilassamento a circuito aperto di 90min ognuno (**Figura 8**).

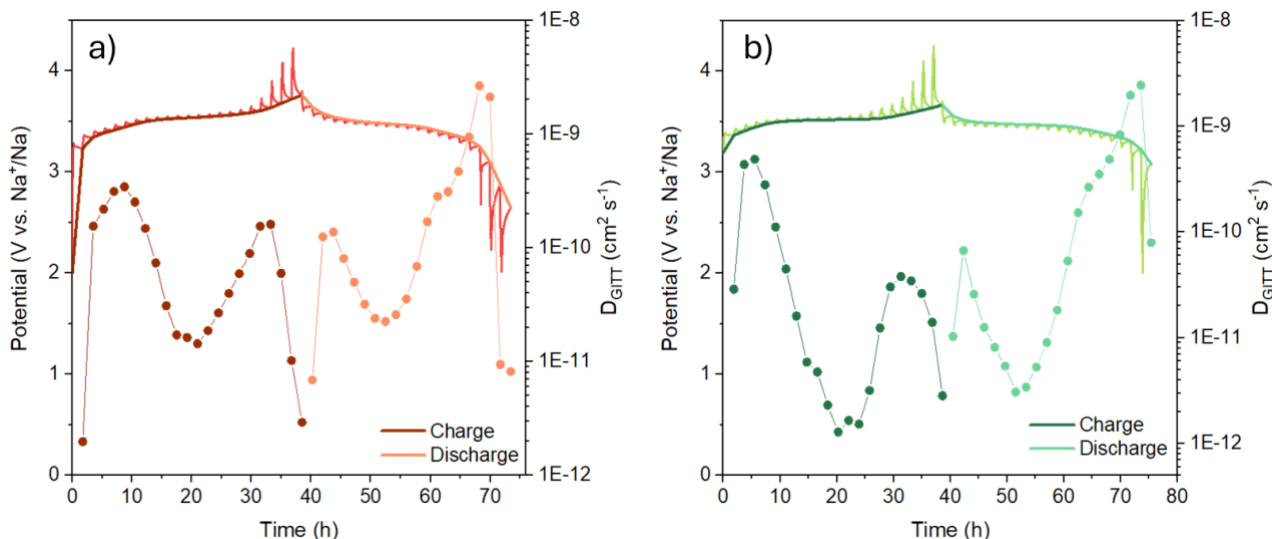


Figura 8 – Andamento del coefficiente di diffusione nel singolo ciclo per a) NaMHCF_P e b) NaMHCF_C.

Il trend del coefficiente di diffusione è molto simile per entrambi i materiali (**Figura 8a,b**), con un picco di minimo sia in carica che in scarica in corrispondenza dei processi redox principali (3.5V). I valori di D_{GITT} per NaMHCF_C sono leggermente inferiori a quelli di NaMHCF_P, come già osservato in **Figura 7**, per la maggiore distorsione della struttura. L'andamento complessivo e gli ordini di grandezza dei valori ottenuti sono in linea con la letteratura per materiali simili⁹.

Le prestazioni dei materiali sintetizzati sono state testate in semicella tramite ciclazione galvanostatica a C/5 (**Figura 9,10**).

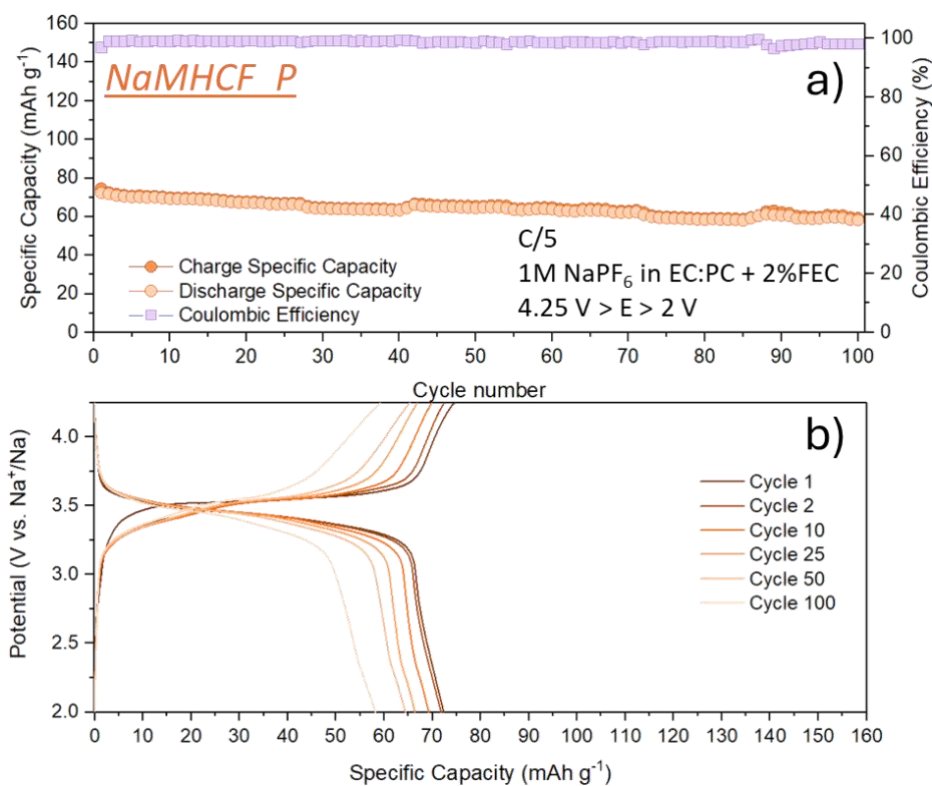


Figura 9 – a) Cicli galvanostatici e b) Profili di potenziale per NaMHCF_P.

Dalla ciclazione in **Figura 9a**, NaMHCF_P presenta una capacità iniziale di 75mAh/g, corrispondente a $0.43 \text{ Na}^+_{\text{eq}}$ scambiati durante la carica, in linea con la stechiometria stimata. L'efficienza coulombica iniziale è inferiore al 100%, indice che il materiale non è in grado di

accettare un quantitativo di Na superiore a quello inizialmente presente. Questo effetto è probabilmente dovuto all'incompleta formazione della struttura cristallina e alle numerose lacune strutturali: l'acqua reticolare in ingresso durante sintesi sostituisce gruppi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, causando la presenza di lacune dopo rimozione⁴. La perdita di ioni Fe^{2+} redox-attivi causano quindi una diminuzione della carica scambiata. Nel complesso, il materiale mostra comunque un'efficienza coulombica prossima al 100% e una ritenzione di capacità del 77% dopo 100 cicli, con una bassa capacità finale di 58 mAh/g. I profili di potenziale in **Figura 9b** mostrano la presenza di un piccolo plateau a circa 3.3V (fase monoclina) e di un plateau principale a 3.5V (fase romboedrica), come osservato in CV.

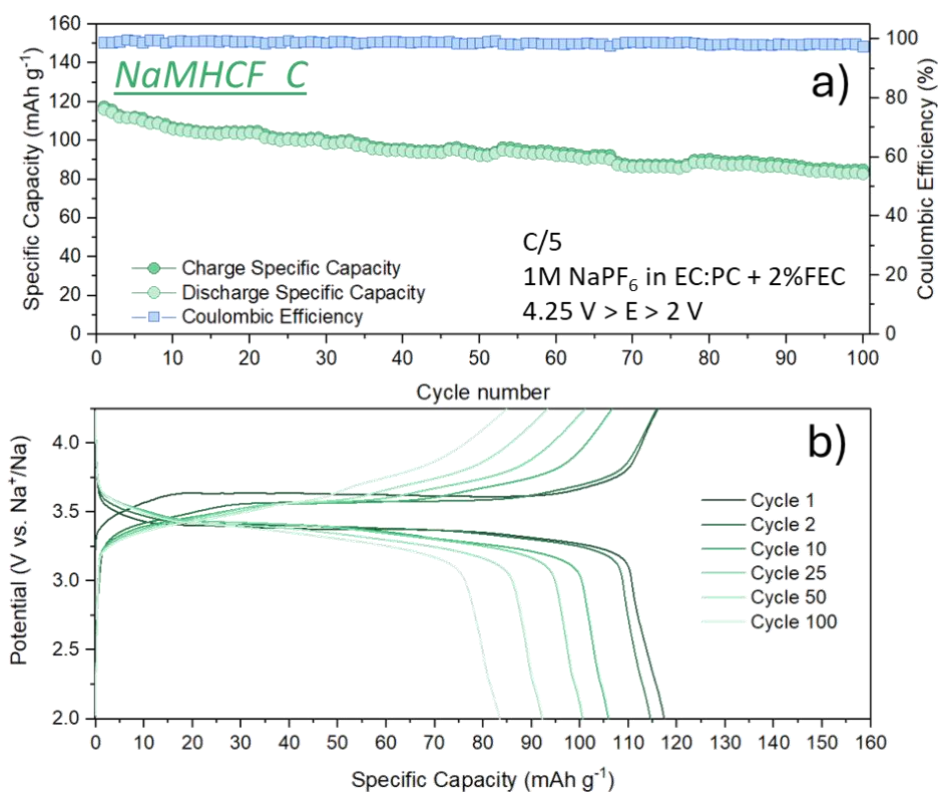


Figura 10 – a) Cicli galvanostatici e b) profili di potenziale per NaMHCF_C.

Dalla ciclazione in **Figura 10a**, NaMHCF_C mostra un'elevata capacità iniziale di 120mAh/g, corrispondente a $1.41\text{Na}^+_{\text{eq}}$ scambiati durante la carica, anche in questo caso in linea con la stechiometria stimata. L'efficienza coulombica iniziale è inferiore al 100%, ma la procedura di sintesi ha favorito una minor presenza di lacune strutturali e l'incorporazione di più ioni Na^+ , risultando in una capacità maggiore. Nel complesso, il materiale mostra sempre un'efficienza coulombica prossima al 100% e una ritenzione di capacità del 75% dopo 100 cicli. I profili di potenziale in **Figura 10b** mostrano una presenza meno pronunciata del plateau a 3.3V, con un plateau a 3.5V più definito.

Test di Rate capability sono stati effettuati per entrambi i materiali (**Figura 11,12**), applicando correnti da C/10 a 10C, per poi ripristinare la corrente di ciclazione standard (C/5).

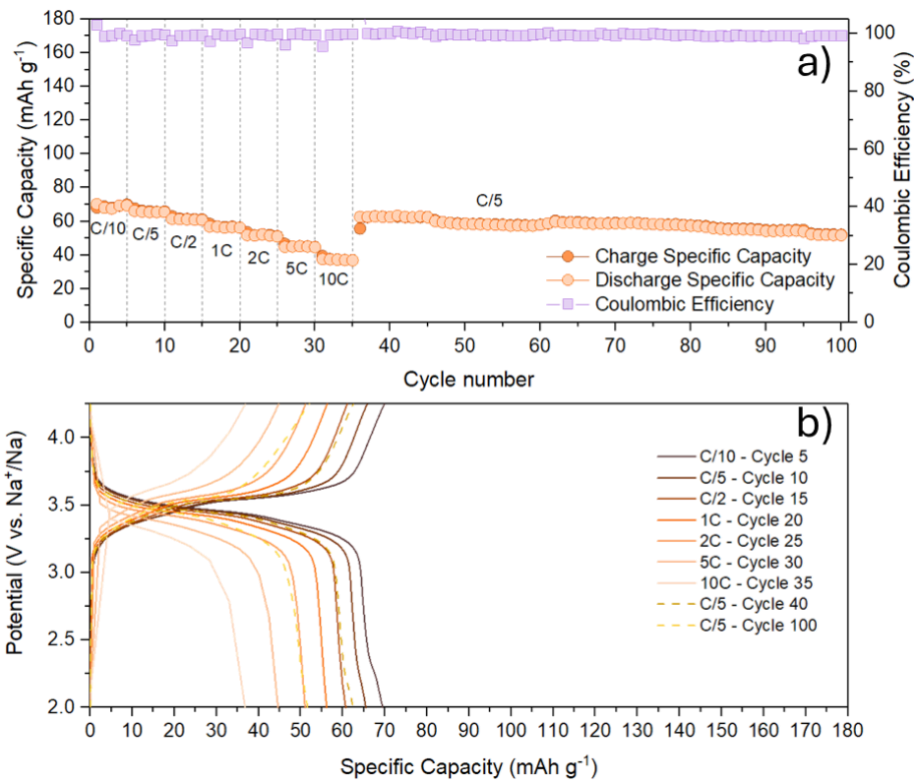


Figura 11 - a) Rate capability di NaMHCF_P e b) relativi profili di potenziale.

La rate capability di NaMHCF_P (**Figura 11a,b**) mostra una diminuzione progressiva della capacità all'aumentare del C-rate applicato, con buon un recupero di capacità quando la corrente di C/5 viene ripristinata e una buona efficienza coulombica. Tuttavia, i valori di capacità restano molto bassi anche per C-rate molto lenti.

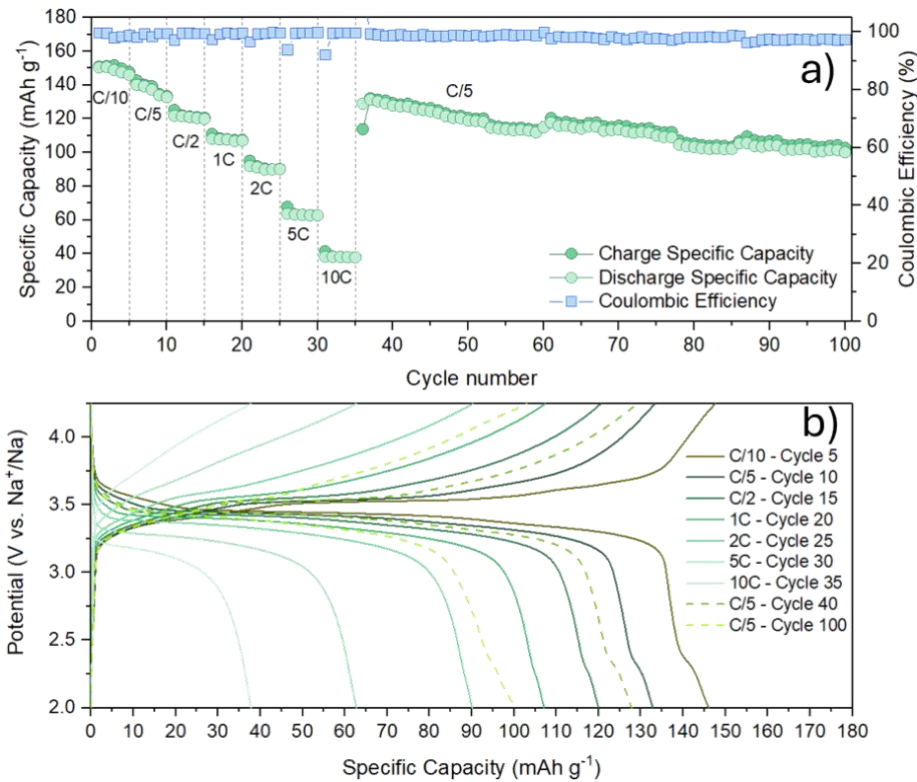


Figura 12 - a) Rate capability di NaMHCF_C e b) relativi profili di potenziale.

La rate capability di NaMHCF_C (**Figura 12a,b**) mostra un trend simile al materiale di controllo, ma le capacità si attestano su valori più alti, specialmente a bassi C-rate. Alle correnti più alte, il materiale mostra valori simili a NaMHCF_P, mantenendo comunque valori di circa 35mAh/g a 10C. Al ripristino della corrente C/5 il materiale mostra un buon recupero della capacità ed efficienze coulombiche sempre superiori a 99%.

Misure di impedenza sono state acquisite in celle a 3 elettrodi per valutare l'andamento dei contributi alla polarizzazione all'aumentare dei cicli (**Figura 13**).

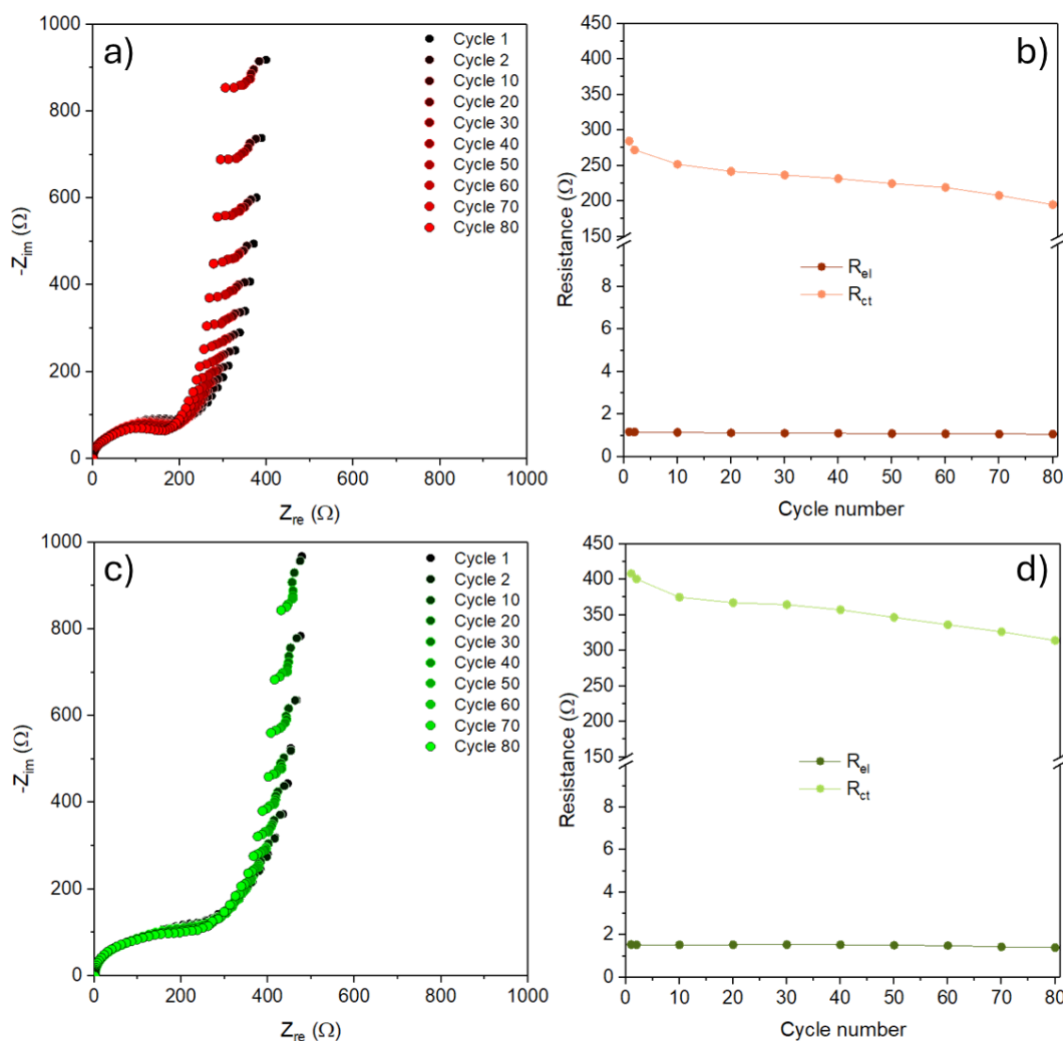


Figura 13 – a) Nyquist plot e b) andamento delle resistenze per NaMHCF_P; c) Nyquist plot e d) andamento delle resistenze per NaMHCF_C. E=2V, $\Delta E \pm 10 \text{ mV}$, $200 \text{ kHz} < f < 7 \text{ mHz}$.

La procedura di interpolazione è stata effettuata tramite fit non-lineare, utilizzando il circuito equivalente $R_{el}(R_{ct}Q_{ct})W_0^{10}$, dove R_{el} è la resistenza dell'elettrolita, R_{ct} e Q_{ct} sono la resistenza al trasferimento di carica e la capacitanza dovuta al doppio strato elettrico, e W_0 descrive la diffusione nel bulk dell'elettrodo con accumulo di carica (elettrodo bloccante)¹¹. In generale, NaMHCF_P (**Figura 13a,b**) e NaMHCF_C (**Figura 13c,d**) hanno un comportamento simile in termini di polarizzazione. I valori di R_{el} sono costanti fin dal primo ciclo, e suggeriscono la formazione di uno strato di passivazione sottile e stabile. I valori di R_{ct} sono più alti nei primi due cicli, ma si stabilizzano velocemente dal ciclo 10, indice di un'attivazione iniziale rapida. Nel complesso, la distorsione dovuta a un maggior contenuto di Na e una minor presenza di lacune non impedisce il trasferimento di carica in maniera significativa.

Infine, le prestazioni del solo materiale preparato tramite sintesi ottimizzata (NaMHCF_C) sono state testate in semicella con una formulazione a base di CMC (**Figura 14**).

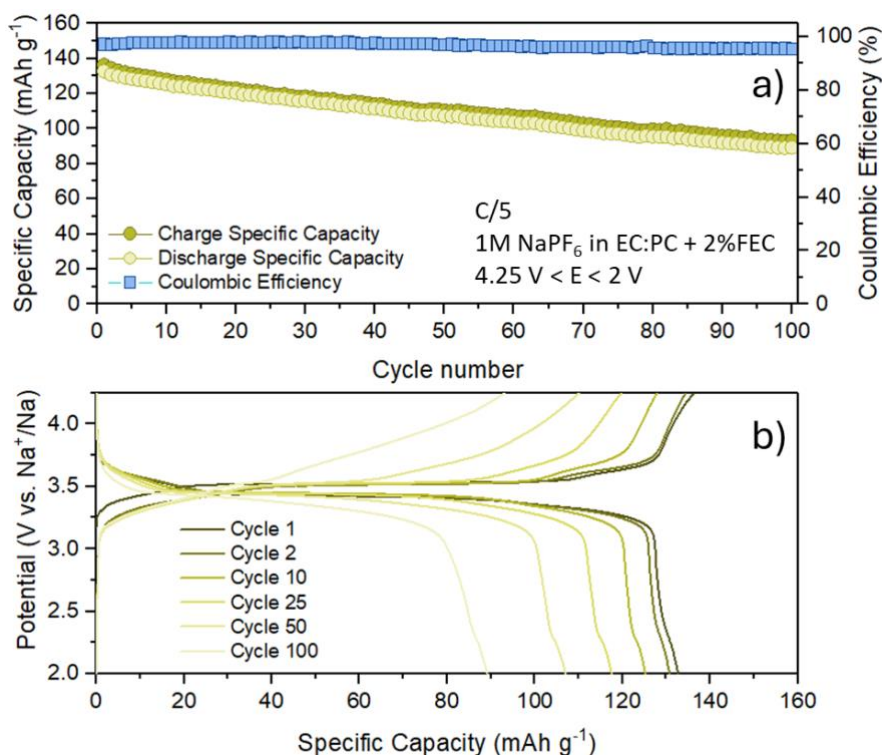


Figura 14 - a) Cicli galvanostatici e b) profili di potenziale per NaMHCF_C con binder CMC.

Dalla ciclazione in **Figura 14a**, l'elettrodo NaMHCF_C testato con CMC presenta un'elevata capacità iniziale >130mAh/g e un'efficienza coulombica iniziale superiore al 96%. Il materiale mostra un'efficienza coulombica media prossima al 100% e una ritenzione di capacità del 71% dopo 100 cicli. I profili di potenziale in **Figura 14b** mostrano un plateau principale a 3.5V. I dati sono in linea con i risultati mostrati in **Figura 10**, indice che la formulazione con CMC non influenza negativamente le proprietà elettrochimiche.

7.4 Caratterizzazione elettrochimica (cella completa)

Date le buone prestazioni di NaMHCF_C in semicella, elettrodi a base di CMC sono stati testati in cella completa con anodo carbonioso commerciale (Kuranode). Le formulazioni elettrodiche (materiale attivo:C65:CMC) sono state ottimizzate a 80:10:10 per il catodo e 90:5:5 per l'anodo. La ciclazione è stata effettuata in coin-cell a una corrente di C/2, con 3 cicli di formazione a C/10, nell'intervallo 4.25V > E > 1.5V (**Figura 15**).

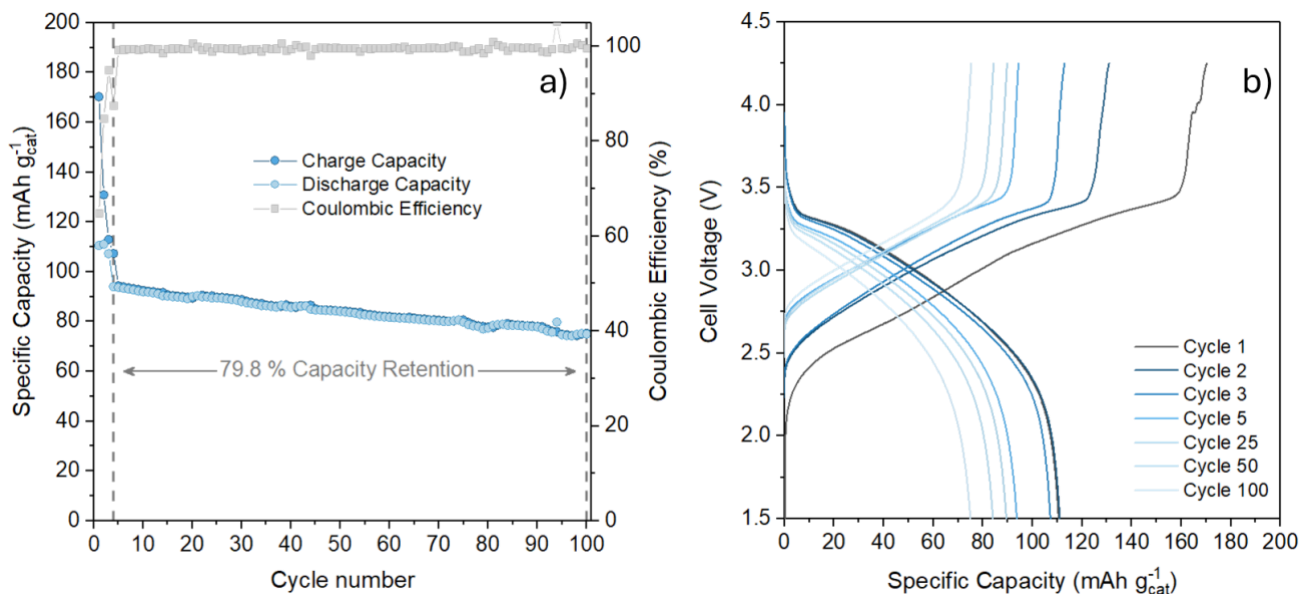


Figura 15 – a) Cicli galvanostatici e b) profili di potenziale per la cella completa HC || NaMHCF_C.

Dalla ciclazione in **Figura 15a**, la cella completa presenta un'elevata capacità iniziale di 170mAh/g_{cat} e un'efficienza coulombica iniziale di circa 65%, dovuta alla formazione del SEI all'anodo. Dopo attivazione, la cella mostra un'efficienza coulombica prossima al 100% e una ritenzione di capacità del 79.8% dopo 100 cicli, con capacità paragonabili a quelle delle semicelle. I profili di potenziale (**Figura 15b**) mostrano la combinazione dei segnali dei due elettrodi, con un voltaggio medio di circa 3V. Nel complesso, nonostante la ritenzione non ancora ottimale, la cella completa soddisfa i target dichiarati e mostra risultati promettenti per ulteriori sviluppi.

Poiché il setup di cella a due elettrodi (più rappresentativo di un sistema per applicazione reale) non permette di separare i vari contributi, maggiori informazioni sono state ottenute tramite misure di impedenza, comparando il setup a 2 elettrodi con uno a 3 elettrodi (EL-Cell), come mostrato in **Figura 16**.

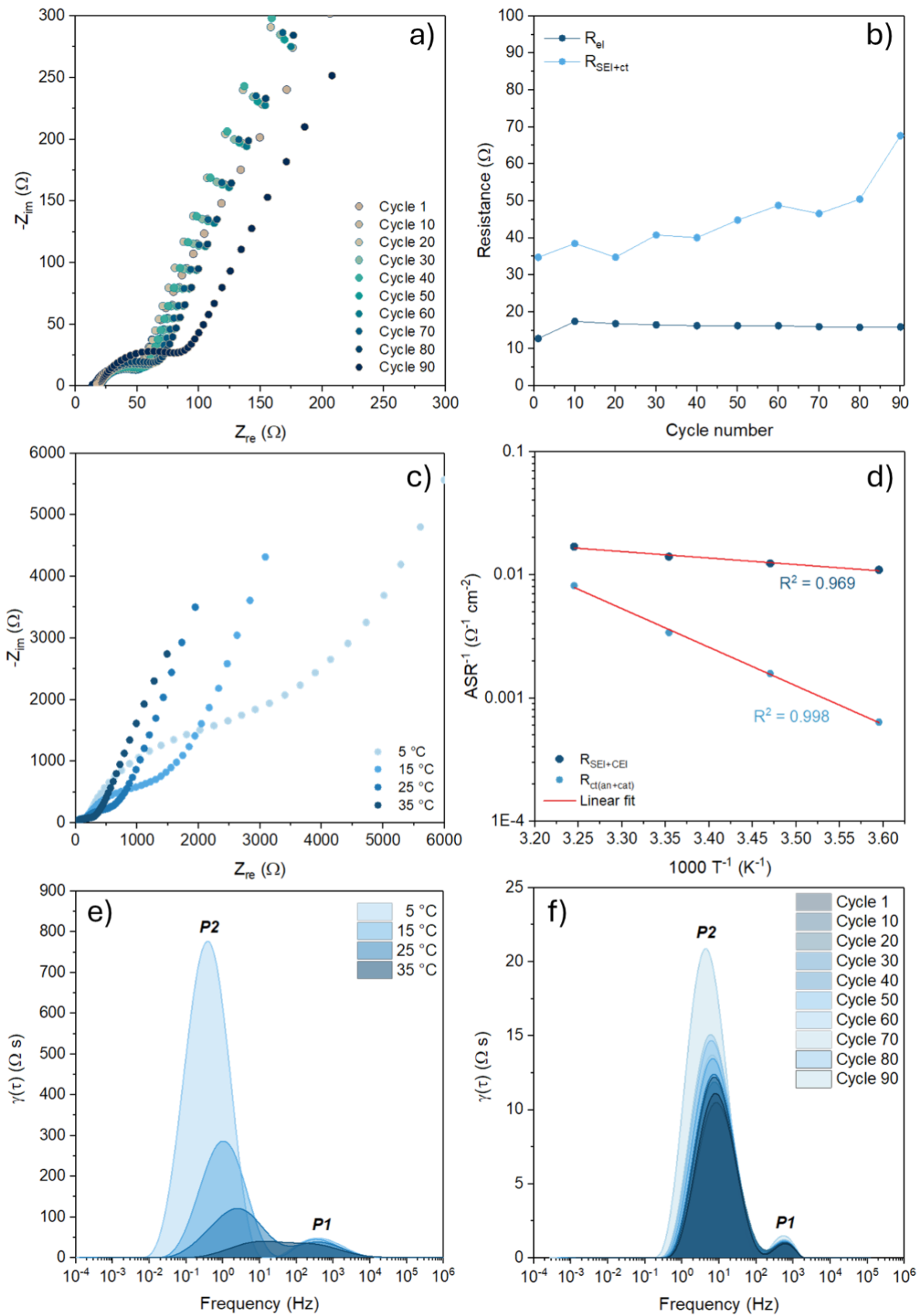


Figura 16 – a) Nyquist plot e b) andamento delle resistenze per la cella completa HC || NaMHCF_C (coin); c) Nyquist plot a diverse temperature e d) Arrhenius plot su cella completa HC || NaMHCF_C (EL-Cell); e) Funzione DRT a diverse temperature da cella HC || NaMHCF_C (EL-Cell); f) Funzione DRT su cella completa HC || NaMHCF_C (coin). $E=4.25\text{V}$, $\Delta E \pm 10\text{mV}$, $200\text{kHz} < f < 7\text{mHz}$.

Dai Nyquist plot in cella completa (**Figura 16a**) è possibile notare la presenza di un solo semicerchio relativo alla somma dei diversi processi. L'andamento delle polarizzazioni (**Figura 16b**) è stato ottenuto tramite fit non-lineare¹⁰ usando il circuito equivalente $R_{el}(R_{SEI+ct})W_0$, dove il parallelo (RQ) rappresenta la somma dei contributi anodico e catodico. L'andamento di R_{el} ha un incremento al ciclo 1 dovuto alla formazione degli strati di passivazione (principalmente SEI anodico), ma si stabilizza nei cicli successivi, suggerendo una rapida e completa formazione. R_{SEI+ct} ha invece un andamento più stabile nei primi cicli, con un incremento più pronunciato dopo 50 cicli. Sono dunque state acquisite impedenze su cella a 3 elettrodi e a diverse temperature per separare il contributo di R_{SEI} da quello di R_{ct} (**Figura 16c,d**). Le dispersioni Nyquist mostrano due contributi distinti a diverse frequenze. Dal plot di Arrhenius, il semicerchio a più basse frequenze ha un andamento lineare con la temperatura ($R^2=0.998$), e può essere attribuito senza ambiguità al trasferimento di carica dei due materiali $R_{ct(an+cat)}$. Il contributo a frequenze maggiori, meno lineare, è invece dovuto agli strati di passivazione $R_{SEI+CEI}$. Dai Nyquist ottenuti a diverse temperature è stata sottratta la parte diffusiva ed è stata calcolata la funzione DRT (regolarizzazione di Tikhonov, $\lambda=0.01$)^{12,13}, per cercare di separare i contributi di anodo e catodo (**Figura 16e**). Tuttavia, i singoli processi non sono sufficientemente separati in termini di frequenza per permettere una separazione ottimale. Nonostante ciò, i picchi ottenuti confermano l'assegnazione dei processi redox: $P1=R_{SEI+CEI}$ e $P2=R_{ct(an+cat)}$. Calcolando la funzione DRT dai dati ottenuti in coin-cell (**Figura 16f**), e confrontando con i dati in **Figura 16e**, è possibile notare che l'andamento di $P1$ all'aumentare dei cicli è pressoché costante, mentre $P2$ tende a crescere progressivamente. L'incremento della resistenza osservato in **Figura 16a,b** può dunque essere attribuito ad un peggioramento del trasferimento di carica. Confrontando inoltre con i dati in **Figura 13**, il contributo di R_{ct} del catodo ha un andamento stabile all'aumentare dei cicli. Questo suggerisce che l'aumento della polarizzazione in cella completa (e la conseguente diminuzione della capacità) sia principalmente a carico dell'anodo.

7.5 Conclusioni

In conclusione, la sintesi proposta è risultata efficace nel produrre un materiale sostenibile, ad alto contenuto di Na e con una presenza limitata di lacune strutturali dovute ad acqua reticolare. Le prestazioni sono in linea con materiali simili già riportati in letteratura, ma con una procedura sintetica molto meno impattante (T ambiente, 24h ageing). L'acqua reticolare è stata rimossa tramite essiccazione, risultando in un contenuto di acqua totale <2% e la formazione di una struttura romboedrica. Capacità specifiche dell'ordine di 120-130 mAh/g sono state ottenute sia con formulazione elettrodica tradizionale che con formulazione green a base di CMC, con ritenzioni in semicella tra 71% e 77% in 100 cicli. Test in cella completa con formulazioni green mostrano la compatibilità del materiale con hard carbon commerciale, ottenendo buone capacità specifiche e una ritenzione prossima all'80% in 100 cicli, con degradazioni probabilmente imputabili al comparto anodico.

8 Bibliografia

- (1) Gusev, A.; Baluda, Y.; Braga, E.; Kryukova, M.; Kiskin, M.; Chuyan, E.; Ravaeva, M.; Cheretaev, I.; Linert, W. Mn(II), Co(II), Ni(II) and Zn Salicylates: Synthesis, Structure and Biological Properties Studies. *Inorganica Chim Acta* 2021, 528. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120606>.
- (2) Wu, X.; Wu, C.; Wei, C.; Hu, L.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Wang, J.; Yang, H. Highly Crystallized Na₂CoFe(CN)₆ with Suppressed Lattice Defects as Superior Cathode Material for Sodium-Ion

- Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016, 8 (8), 5393–5399. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12620>.
- (3) Wang, P.; Li, Y.; Zhu, D.; Gong, F.; Fang, S.; Zhang, Y.; Sun, S. Treatment Dependent Sodium-Rich Prussian Blue as a Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Dalton Transactions* 2022, 51(25), 9622–9626. <https://doi.org/10.1039/d2dt01171a>.
 - (4) Maddar, F. M.; Walker, D.; Chamberlain, T. W.; Compton, J.; Menon, A. S.; Copley, M.; Hasa, I. Understanding Dehydration of Prussian White: From Material to Aqueous Processed Composite Electrodes for Sodium-Ion Battery Application. *J Mater Chem A Mater* 2023, 11(29), 15778–15791. <https://doi.org/10.1039/d3ta02570e>.
 - (5) Li, M.; Gaboardi, M.; Mullaliu, A.; Maisuradze, M.; Xue, X.; Aquilanti, G.; Rikkert Plaisier, J.; Passerini, S.; Giorgetti, M. Influence of Vacancies in Manganese Hexacyanoferrate Cathode for Organic Na-Ion Batteries: A Structural Perspective. *ChemSusChem* 2023, 16 (12). <https://doi.org/10.1002/cssc.202300201>.
 - (6) Song, J.; Wang, L.; Lu, Y.; Liu, J.; Guo, B.; Xiao, P.; Lee, J. J.; Yang, X. Q.; Henkelman, G.; Goodenough, J. B. Removal of Interstitial H₂O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery. *J Am Chem Soc* 2015, 137 (7), 2658–2664. <https://doi.org/10.1021/ja512383b>.
 - (7) Randles, J. E. B. Kinetics of Rapid Electrode Reactions. *Discuss. Faraday Soc.* 1947, 1, 11–19.
 - (8) Weppner, W.; Huggins, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb. *J. Electrochem. Soc* 1977, 124, 1569.
 - (9) Qin, M.; Ren, W.; Jiang, R.; Li, Q.; Yao, X.; Wang, S.; You, Y.; Mai, L. Highly Crystallized Prussian Blue with Enhanced Kinetics for Highly Efficient Sodium Storage. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021, 13(3), 3999–4007. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20067>.
 - (10) Boukamp, B. A. A Nonlinear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Immittance Data of Electrochemical Systems. *Solid State Ion* 1986, 20, 31–44.
 - (11) Lazanas, A. C.; Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au.* American Chemical Society June 21, 2023, pp 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
 - (12) Ciucci, F.; Chen, C. Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Using the Distribution of Relaxation Times: A Bayesian and Hierarchical Bayesian Approach. *Electrochim Acta* 2015, 167, 439–454. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.123>.
 - (13) Gavriluk, A. L.; Osinkin, D. A.; Bronin, D. I. The Use of Tikhonov Regularization Method for Calculating the Distribution Function of Relaxation Times in Impedance Spectroscopy. *Russian Journal of Electrochemistry* 2017, 53(6), 575–588. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060040>.

9 Pubblicazioni scientifiche

Le seguenti pubblicazioni scientifiche sono state ottenute dal lavoro svolto nella LA:

- A. Patriarchi, J. Caroni, L. Minnetti, L. Sbrascini, H. Darjazi, F. Nobili, M.Á. Muñoz-Márquez, “Impact of Prussian Blue Particle Size Distribution on Electrochemical Performance of Gel Polymer Electrolyte-Based Na-Ion Cells”, *ChemElectroChem* 2025, e202400350, <https://doi.org/10.1002/celec.202400350>

- L. Sbrascini, A. Staffolani, A. Patriarchi, L. Minnetti, F. Nobili, "Sustainable Synthesis and Characterization of Na-rich Prussian Blue Analogue for Na-ion Batteries" – In preparazione

10 Eventi di disseminazione

L'attività svolta è stata oggetto dei seguenti eventi di disseminazione:

- IWES2024 – Università La Sapienza, Roma – Presentazione orale: *"Impact of Prussian Blue Particle Size Distribution on Electrochemical Performance of Gel Polymer Electrolyte-based Na-ion Cells"*
- NanoInnovation2024 – Conference and Exhibition, Università La Sapienza, Roma – Presentazione orale: *"Synthesis and Characterization of Prussian Blue Analogues as Cathodes for Sodium-ion Batteries"*