

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio sul Cobalto Nitroprussiato come  
Materiale Attivo Elettrodico per Batterie  
Secondarie**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Luigi Baldassarro

**RELATORE**

Chiar.mo Prof. Marco Giorgetti

**CORRELATORE**

Dott. Angelo Mullaliu



# ABSTRACT

While the battery industry collects and uses the results of the last decade research, new generations of energy storage systems, not only based on lithium-ion, are investigated in laboratories all over the world. A class of materials showed new promising features towards this goal: Prussian Blue Analogues. This thesis work shows our research on Cobalt Nitroprusside  $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]$  in an evaluation as electrodic active material. This was reproducibly synthesized, and stoichiometry was defined by MP-AES and TGA analysis. Hence, PXRD analysis identified its crystalline phase. Electrochemical properties were evaluated through cyclic voltammetry (with  $\text{Mg}^{2+}$  as intercalation agent in aqueous electrolyte) and through galvanostatic cycling in organic electrolytes (for Lithium-Ion batteries). The latter tests were made in a coin cell layout. Finally, a XAFS *operando* analysis shows the participation on both metals in the redox process.

# RIASSUNTO

Mentre l'industria delle batterie raccoglie e utilizza i frutti delle ricerche degli scorsi decenni, nuove generazioni di accumulatori di carica, con tecnologia non solo al litio-ione, vengono studiati nei laboratori di tutto il mondo. Una classe di materiali ha mostrato nuove potenzialità in questa direzione: gli analoghi del Blu di Prussia. Percorrendo questa strada, il presente elaborato è frutto di ricerche incentrate sul Cobalto Nitroprussiato  $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]$  nella sua valutazione come materiale attivo elettrodico. Questo è stato sintetizzato con riproducibilità e ne è stata determinata la stechiometria attraverso MP-AES e TGA, quindi è stata individuata la fase cristallina con PXRD. Le proprietà elettrochimiche sono state studiate mediante voltammetria ciclica (caso batteria acquosa con  $\text{Mg}^{2+}$  come intercalante) e tramite cicli galvanostatici di carica e scarica nel caso di solventi organici (caso batterie Litio-Ione). Questi ultimi test sono stati eseguiti in configurazione di *coin cell*. Una analisi XAFS *operando* ha infine contribuito a fare luce circa la partecipazione di entrambi i metalli al processo redox.

# SOMMARIO

SOMMARIO	3
INDICE DELLE TABELLE E DELLE FIGURE	5
ELENCO ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	8
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>9</b>
1.1. OBIETTIVO	9
1.2. CONTESTO INDUSTRIALE	9
1.3. BATTERIE SECONDARIE	12
1.3.1. ACCUMULATORI AGLI IONI DI LITIO	12
1.3.2. OLTRE IL LITIO	18
1.3.3. ANALOGHI DEL BLU DI PRUSSIA (PBAs)	19
<b>2. MATERIALI E METODI</b>	<b>22</b>
2.1. SINTESI	22
2.2. CARATTERIZZAZIONE	25
2.2.1. CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE OTTENUTO	26
2.2.1.1. SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE ATOMICA MP-AES	26
2.2.1.2. ANALISI TERMOGRAVIMETRICA TGA	28
2.2.1.3. SPETTROSCOPIA FT-IR ATR	29
2.2.1.4. DIFFRAZIONE DI RAGGI-X CON METODO DELLE POLVERI	30
2.2.2. CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	32
2.2.2.1. PREPARAZIONE PASTA ELETTRODI	32
2.2.2.2. ANALISI DI VOLTAMMETRIA CICLICA	33
2.2.2.3. CICLI GALVANOSTATICI	36
2.2.3. SPETTROSCOPIA XAFS <i>OPERANDO</i>	39
2.3. TRATTAMENTO DATI	41
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>42</b>

3.1.	CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE OTTENUTO	42
3.1.1.	SINTESI	42
3.1.2.	MP-AES	43
3.1.3.	ANALISI TERMICA TGA	46
3.1.4.	FT-IR ATR	50
3.1.5.	DIFFRAZIONE DI RAGGI-X CON METODO DELLE POLVERI	52
3.2.	CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	55
3.2.1.	CV IN SOLUZIONE ACQUOSA	55
3.2.2.	RISULTATI CV SU COIN-CELL	61
3.2.3.	CICLI GALVANOSTATICI	64
3.2.4.	XAFS <i>OPERANDO</i>	74
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>76</b>
<b>5.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>77</b>
	RINGRAZIAMENTI	85

# INDICE DELLE TABELLE E DELLE FIGURE

<b>Fig. 1 a)</b> Quote di mercato per batterie secondarie in relazione ai MWh nominali venduti; <b>b)</b> Quote di mercato in milioni di dollari per categoria di utilizzo; <b>c)</b> Quote di fatturato per tipologie vendute; <b>d)</b> Categorie d'impiego per le batterie al litio. Le quattro figure sono tratte da [1].	10
<b>Fig. 2.</b> Panoramica sugli andamenti delle capacità specifiche e volumetriche per le principali tecnologie di accumulatori. Rif.[10].	12
<b>Fig. 3.</b> Schema di funzionamento per le prime batterie al litio. In figura è riportata la fase di scarica. Rif.[15].	13
<b>Fig. 4</b> Rappresentazione grafica della formazione di dendriti ad un anodo di litio. Ref [40].	14
<b>Fig. 5. a)</b> Illustrazione schematica del funzionamento della cella $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . Tratto da ref. [10]. <b>b)</b> Risposta di ciclabilità di diversi materiali elettrodi positive. Elettrodo negative: litio metallico. Elettrolita: PC/EC/DMC (1/1/3) con $\text{LiPF}_6$ (1M). C-rate: C/20. Tratto da ref. [25].	16
<b>Fig. 6.</b> Tabella riassuntiva per alcune batterie secondarie sviluppate. La tabella è stata tratta direttamente da RIF. [8].	17
<b>Fig. 7.</b> Struttura cubica a facce centrate degli analoghi del Blu di Prussia. rif [64]	19
<b>Tab. 1.</b> Calcoli delle masse per le rispettive sintesi condotte.	23
<b>Fig. 8.</b> Schema dell'asset strumentale della sintesi. (Produzione propria).	23
<b>Tab. 2.</b> Masse di Prodotto Solido ottenuto nelle sintesi.	24
<b>Foto 1.</b> Cobalto Nitroprussiato: <i>a)</i> trattato termicamente; <i>b)</i> non trattato termicamente.	25
<b>Foto 2.</b> Plug-in portacampione rotante. Il campione è visibile all'interno del capillare in borosilicato. I raggi X sono stati convogliati verso la zona imbrunita del capillare.	31
<b>Tab. 3.</b> Composizione della pasta elettrodica.	32
<b>Fig. 9.</b> Schema di un Potenziostato manuale impiegato in voltammetria. R: resistore variabile; C: contatto strisciante; A: amperometro; V: voltmetro; WE: elettrodo di lavoro; CE: contro-elettrodo; RE: elettrodo di riferimento. (Produzione propria adattata da <i>Skoog, West</i> , fondamenti di chimica analitica, IIIed.)	34
<b>Fig. 10.</b> Segnale di variazione del potenziale nel tempo in voltammetria ciclica.	34
<b>Fig. 11.</b> Schema assemblaggio di base per le coin cell preparate. (Produzione propria).	36
<b>Fig. 12.</b> Schema semplificato per cicli di carica e scarica in un galvanostato. In fase di carica il potenziale strumentale $V_S > V_B$ , potenziale della batteria; in scarica $V_S < V_B$ . Per la convenzione sul segno, l'intensità di carica $i$ è positiva per il ciclo di carica e negativa per la scarica. (Produzione Propria).	38

<b>Fig. 13. a)</b> Illustrazione schematica dell'assorbimento fotoelettrico. <b>b)</b> andamento del coefficiente di assorbimento di massa contro l'energia del raggio X. ....	40
<b>Tab. 4.</b> Concentrazioni effettive delle soluzioni dei reagenti. ....	43
<b>Tab. 5.</b> Masse di prodotto e rese percentuali ottenute per ciascuna sintesi. ....	43
<b>Fig. 14.</b> Estratto del report strumentale per la calibrazione delle rette per l'analisi MP-AES .....	44
<b>Fig. 15.</b> Estratto del report strumentale dei risultati dell'analisi MP-AES. ....	45
<b>Tab. 6.</b> Concentrazioni di Fe e Co nel prodotto sintetizzato e relativi rapporti stechiometrici ottenuti. ....	45
<b>Fig. 16.</b> Analisi Termogravimetrica per il campione CoNP_03. In seconda ascissa è riportato il calore scambiato per unità di massa. Per le etichette in rosso, temperatura e percentuale in peso in quel punto rispetto al peso iniziale; in nero le perdite in peso per il gradino indicato dalla doppia freccia. ....	47
<b>Fig. 17.</b> Analisi Termogravimetrica per il campione CoNP_04. ....	48
<b>Fig. 18.</b> Spettri in Trasmissione del Cobalto Nitroprussiato ottenuto dalle Sintesi S_03 e S_04. Le diciture fast e post fanno riferimento alla forma non idrata ed idrata. ....	50
<b>Tab. 7.</b> Attribuzione dei principali modi vibrazionali relativamente alle posizioni dei numeri d'onda. $\nu$ =stretching; $\delta$ =bending. ....	51
<b>Tab. 8.</b> Posizione dei segnali di trasmissione per il campione viola (fast) in relazione agli altri. ....	51
<b>Fig. 19.</b> Pattern di diffrazione ai raggi X su polvere per CoNP_03T in blu e CoNP_04T in rosso. In corrispondenza dei segnali principali sono riportati gli indici (hkl) dei piani di Miller corrispondenti. ....	52
<b>Fig. 20.</b> Struttura del cobalto nitroprussiato Fm-3m. ....	53
<b>Fig. 21.</b> Figure di diffrazione dei raggi x su polvere con rampa di riscaldamento. La colorazione dei segnali riflette l'intensità dei segnali in unità arbitrarie. ....	54
<b>Fig. 22.</b> Andamento del parametro di cella cubica in funzione della temperatura .....	54
<b>Fig. 23.</b> Studio in Voltammetria ciclica per differenti soluzioni elettrolitiche con velocità di scansione pari a 50mV/s. ....	55
<b>Tab. 9.</b> Condizioni sperimentali e valori di Capacità Specifica per le curve di <b>Fig. 23</b> . ....	56
<b>Fig. 24.</b> Studi in CV per quattro differenti soluzioni elettrolitiche, a velocità di scansione di 1mV/s per tutte e quattro le analisi. Per MgSO <sub>4</sub> è riportata la sovrapposizione di 5 cicli. ....	57
<b>Fig. 25.</b> 20 cicli in MgSO <sub>4</sub> 1M a 5mV/s. ....	58
<b>Fig. 26.</b> In primo piano: confronto fra i profili di CV ottenuti senza e con condizionamento al potenziale inferiore con velocità di scansione 1mV/s. In alto a sinistra: 12 cicli ottenuti post condizionamento dai quali è stata estratta la curva riportata in rosso. ....	59
<b>Fig. 27.</b> Studio in CV a 1mV/s in MgSO <sub>4</sub> 1M. Zinco metallico utilizzato come elettrodo negativo. ....	60

<b>Fig. 28.</b> Voltammetria Ciclica per coin-cell CoNP_111. Linea continua primo ciclo, linea tratteggiata secondo ciclo.....	61
<b>Fig. 29.</b> Studio dei potenziali inferiori per coin-cell con materiale attivo su foglio di alluminio. È stato esplorato il range 0,8- 0,2V. Sulla destra l'ingrandimento dell'area evidenziata. ....	63
<b>Tab. 10.</b> Tabella riassuntiva delle principali caratteristiche per le coin-cell studiate. ....	64
<b>Fig. 30.</b> Studio del range di potenziale utile per batterie di Cobalto Nitroprussiato. ....	65
<b>Fig. 31.</b> Capacità Specifica in funzione del numero di cicli. In seconda ascissa l'efficienza percentuale. I dati sono stati raggruppati per le C-rate impostate nei cicli. ....	67
<b>Fig. 32.</b> Andamento della Capacità Specifica in funzione del Potenziale. Dati raggruppati per C-rate. Carica parte alta, verso i 2,5 V. Scarica parte bassa, verso 0,2 V. ....	67
<b>Fig. 33.</b> Prima singola scarica a partire da coin-cell vergine CoNP_114.....	68
<b>Fig. 34.</b> Ciclabilità per CoNP_112.....	70
<b>Fig. 35.</b> Studio delle C-rate per la coin-cell CoNP_405C.....	71
<b>Fig. 36.</b> Andamento dei valori di capacità specifica contro il potenziale per CoNP_405C. ....	71
<b>Fig. 37. a)</b> 50 cicli ad 1C per CoNP_401C. In evidenza la prima scarica. <b>b)</b> Prima scarica a 1C per CoNP_401C. ....	72
<b>Fig. 38.</b> Capacità Specifica in funzione del potenziale per CoNP_402C.....	73
<b>Fig. 39.</b> Ciclabilità a bassi valori di C-rate per CoNP_402C. ....	73
<b>Fig. 40.</b> Riepilogo risultati XAFS <i>operando</i> . Per l'identificazione dei pannelli si veda il testo. ....	75

# ELENCO ABBREVIAZIONI E ACRONIMI

AM: Materiale Attivo

ATR: Riflettanza Totale Attenuata

CB: Carbon Black

CMC: Carbossi-Metil Cellulosa

CoNP: Cobalto Nitroprussiato

CV: Voltammetria Ciclica

DMC: Dimetilcarbonato

EC: Etilencarbonato

EES: Accumulatore Elettrochimico di Energia

EV: Veicolo Elettrico

FT-IR: Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

GCPL (o GC): Cicli Galvanostatici con Limitazione di Potenziale

LIB: Batterie agli Ioni di Litio

MP-AES: Microwave Plasma- Atomic Emission Spectroscopy

OCP: Potenziale a Circuito Aperto

PB: Blu di Prussia

PBAs: Analoghi del Blu di Prussia

PC: Propilencarbonato

PEG: Polietilenglicole

PXRD: Diffrazione di raggi X su Polveri

SEI: Solid Electrolyte Interphase

TGA: Analisi Termogravimetrica

VGCF: Fibre di Carbonio Preparate in Vapore

XAFS: Struttura Fine dell'Assorbimento dei raggi X

# 1. Introduzione

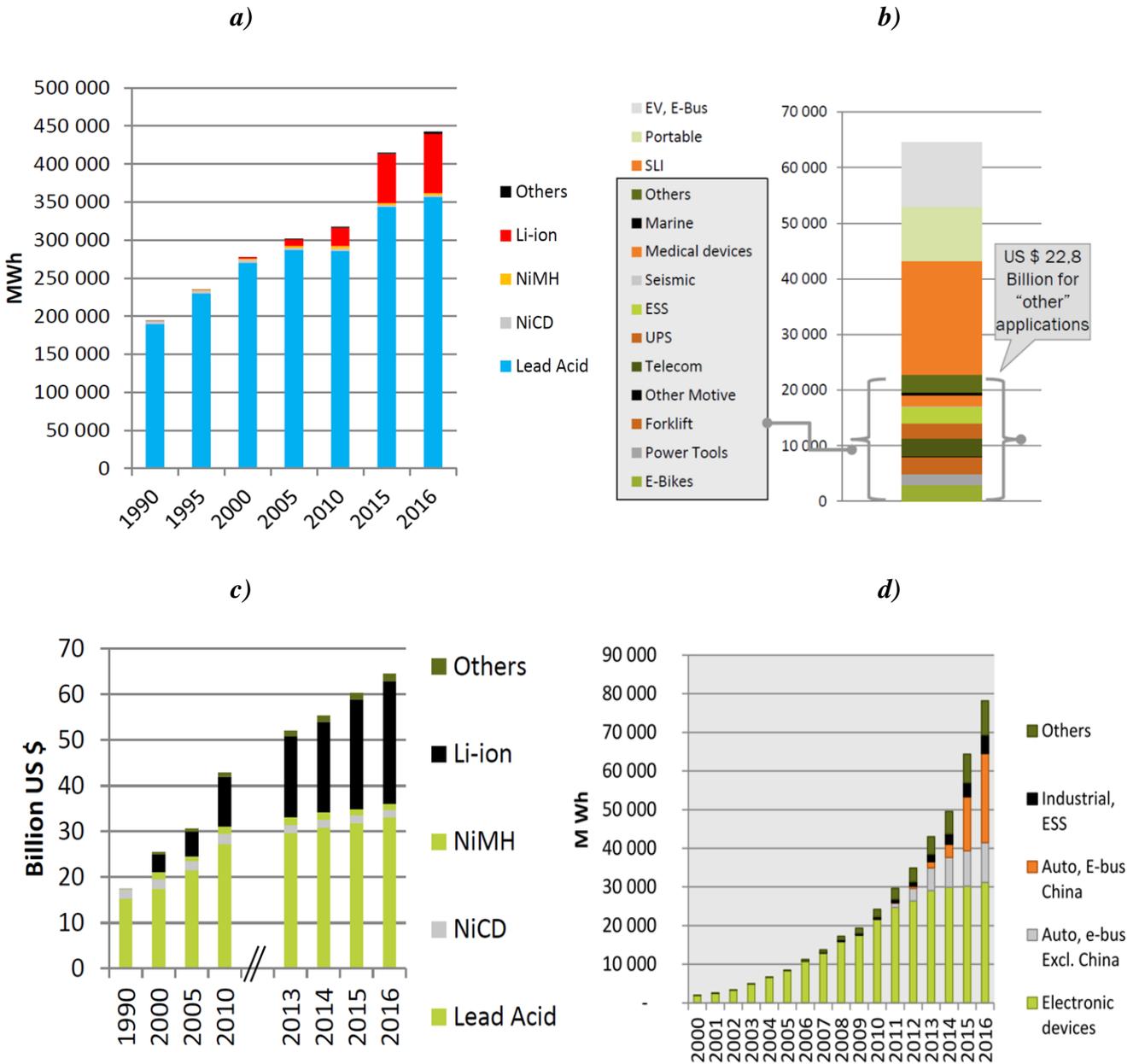
## 1.1. OBIETTIVO

Il presente elaborato riporterà i principali risultati della ricerca da me svolta in collaborazione con il mio correlatore Dr. Angelo Mullaliu all'interno del gruppo di ricerca del Prof. Marco Giorgetti. Lo studio ha visto il Cobalto Nitroprussiato  $\text{CoFe}(\text{CN})_5(\text{NO})$  al centro della ricerca. Questo è stato sintetizzato e caratterizzato al fine di valutarne l'applicazione come potenziale materiale attivo per elettrodi nella messa a punto di batterie secondarie, sia in soluzione organica che acquosa.

## 1.2. CONTESTO INDUSTRIALE

Il mercato mondiale delle batterie ricaricabili è in piena espansione. Nel 2016 ha toccato quota 65 miliardi di dollari, crescendo in media del 5% all'anno dal 1990. Il mercato è dominato dalle batterie Pb-acido, che rappresentano il 90% del totale di MWh nominali venduti (**Fig. 1a** [1]). Attualmente il principale impiego consiste nella realizzazione dei dispositivi SLI per veicoli (Starting, Lighting and Ignition) che coprono il 30% del fatturato totale (**Fig. 1b** [1]). Il mercato con il trend maggiormente in crescita è quello delle batterie al litio, che raccoglie il maggior ammontare di investimenti (**Fig. 1c** [1]). Nel 2016 sono stati venduti 2 miliardi di telefoni cellulari (+500% rispetto al 2000), 195 milioni di tablet e 165 milioni di pc portatili. Lo sviluppo incredibile del mercato dei dispositivi elettronici di consumo, dove la tecnologia al litio la fa da padrona (**Fig. 1d** [1]), ha permesso, grazie allo sviluppo tecnologico e all'ottimizzazione dei processi produttivi, l'abbattimento dei costi delle batterie al litio. Si è passati dai 2,6 \$/Wh del 2000 agli 0,15 \$/Wh del 2006 [1,2]. Una decisa svolta potrebbe arrivare dal mercato delle auto. Nel 2016 è stata superata quota 2 milioni di veicoli elettrici venduti (+60% rispetto al 2015) [3], pari allo 0,2% del mercato totale delle auto. Ha recentemente dichiarato Sergio Marchionne in un'intervista al salone dell'auto di Detroit 2018: “entro il 2025 meno della metà delle auto

prodotte al mondo sarà totalmente a benzina o diesel, lasciando strada ai motori ibridi ed elettrici, le case automobilistiche hanno meno di un decennio per reinventarsi” [4].



**Fig. 1** *a)* Quote di mercato per batterie secondarie in relazione ai MWh nominali venduti; *b)* Quote di mercato in milioni di dollari per categoria di utilizzo; *c)* Quote di fatturato per tipologie vendute; *d)* Categorie d’impiego per le batterie al litio. Le quattro figure sono tratte da [1].

Guardando alle prestazioni di punta, la *supercar* elettrica Tesla Model S ha tutte le caratteristiche (compreso il prezzo) di un'auto top di gamma. Il vero tallone di Achille sembrerebbe attualmente il discorso sull'autonomia dei veicoli. Nonostante la casa produttrice dichiari ottimisticamente fino a 600 km per ogni ricarica (contro i 350 riscontrati in alcuni test), una carica completa dalla rete domestica richiede 30 ore di attesa, decisamente insostenibile rispetto alle tempistiche per un pieno al distributore [5,6]. Numerose soluzioni sono in via di implementazione, dalle *superfast charge station* a l'impiego di batterie sostituibili in pochi secondi. Nonostante ciò, viste le dinamiche industriali coinvolte, la necessità di batterie più performanti è evidente, e chi riuscirà ad arrivare per primo sul mercato con un prodotto migliore potrebbe garantirsi un vantaggio sui competitor determinante.

La ricerca attiva sull'*energy storage* non riguarda solamente la realtà industriale dei veicoli elettrici o la commercializzazione di dispositivi wireless sempre più autonomi, leggeri e a ricarica rapida. Nei paesi industrializzati premere un pulsante vuol dire produrre luce, calore, comunicare istantaneamente. La rapida crescita della popolazione mondiale e l'aspettativa in termini di qualità della vita e di spartizione delle risorse da parte dei paesi in via di sviluppo appaiono insostenibili senza un drastico miglioramento nel controllo e nell'efficienza della produzione di energia, nel suo stoccaggio e nel suo utilizzo. Nell'ottica di un miglioramento della qualità della vita e della sostenibilità delle attività umane, la produzione attuale di energia elettrica, incentrata sull'utilizzo di fonti fossili, è destinata ad essere sostituita da fonti rinnovabili di energia, quali il sole il vento o le maree. Tuttavia, le fonti rinnovabili di energia sono disponibili solo ad intermittenza e dipendono da tempo, clima, stagione e posizione, mentre la richiesta e i consumi di elettricità sono costanti. Di conseguenza, lo sviluppo di sistemi di accumulo di energia su larga scala connessi ad impianti di produzione energetica rinnovabile è diventato un elemento chiave per l'applicabilità e la penetrazione di queste tecnologie nel mercato dell'energia [7,8].

Inoltre, per quanto riguarda il litio, utilizzato come componente elettrodo e come ione intercalante per gli accumulatori attualmente a più alto interesse, è di per sé un materiale potenzialmente esplosivo, che necessita il totale isolamento da acqua e ossigeno, comportando elevati costi di lavorazione, nonché la necessità di impiego di importanti misure di sicurezza, sia nei siti produttivi, che all'interno dei dispositivi stessi. Oltretutto, gran parte del litio accessibile all'estrazione si trova in zone remote o politicamente sensibili del pianeta. La sostituzione del litio nelle batterie, sia come materiale elettrodo

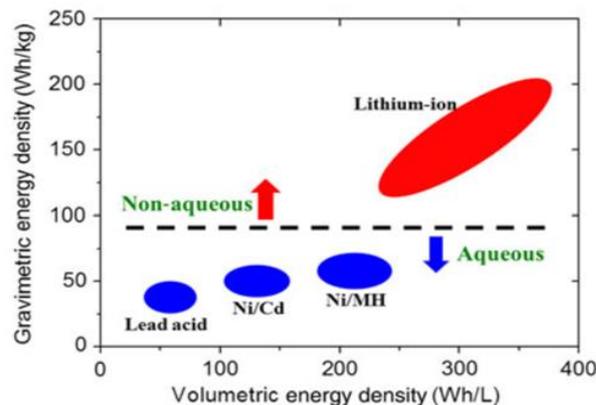
sia come trasportatore di carica è dunque un delicato e strategico argomento di ricerca [9–11].

## 1.3. BATTERIE SECONDARIE

### 1.3.1. Accumulatori agli ioni di Litio

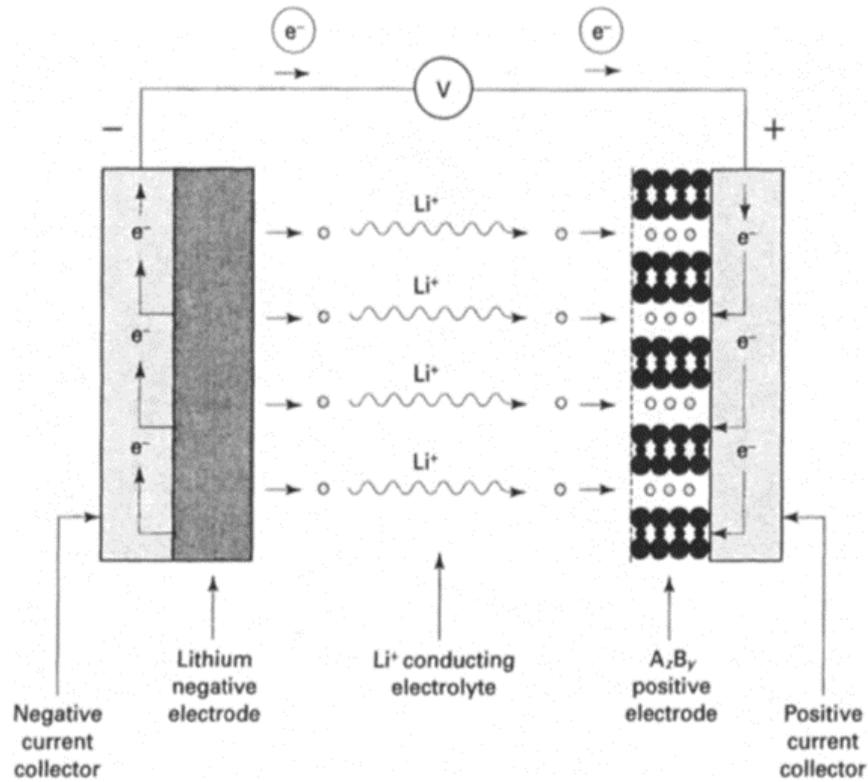
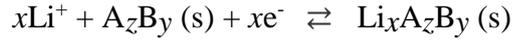
Gli accumulatori a ioni di litio, conosciuti anche come batterie al litio (LIB), sono una tecnologia introdotta sul mercato dalla Sony nei primi anni 90, basata principalmente sulla ricerca di Mizushima, Jones, Wiseman e Goodenough pubblicata nel 1980 [12] [13,14].

Il successo delle batterie al litio è dovuto all'elevata densità energetica che queste hanno dimostrato nei confronti delle precedenti tecnologie Pb/acido, Ni/Cd e Ni/MH. Come si potrà notare in **Fig. 2** [10], le batterie al litio godono di un maggior rapporto di energia erogata su peso e su volume, permettendone l'utilizzo in dispositivi nei quali la leggerezza e la miniaturizzazione del manufatto rappresentano un fattore critico di successo (pc portatili, smartphone, veicoli elettrici) [15].



**Fig. 2.** Panoramica sugli andamenti delle capacità specifiche e volumetriche per le principali tecnologie di accumulatori. Rif.[10].

Lo sviluppo iniziale delle LIB prevedeva l'utilizzo di Litio metallico come elettrodo negativo, una soluzione elettrolitica di ioni litio non-acquosa e un materiale all'elettrodo positivo in grado di dare una reazione redox reversibile con gli ioni litio, schematizzata come segue [15].

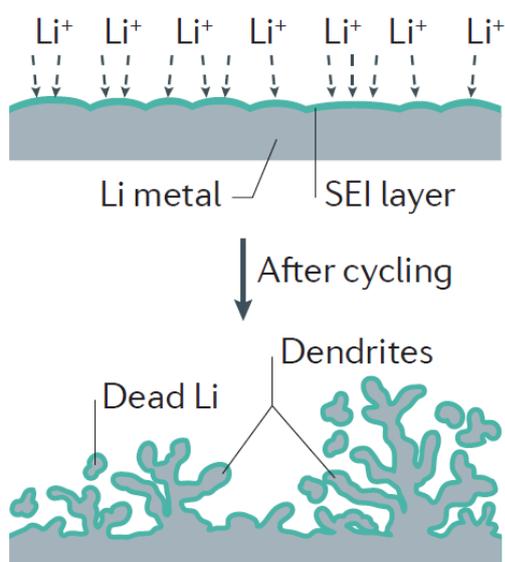


**Fig. 3.** Schema di funzionamento per le prime batterie al litio. In figura è riportata la fase di scarica. Rif.[15].

Materiali adatti ad assolvere la funzione di elettrodo positivo  $\text{A}_z\text{B}_y$  sono dotati generalmente di strutture rigide, con piani, canali o strutture aperte in grado di permettere l'inserzione e l'estrazione di ioni litio senza subire consistenti modifiche strutturali (ad esempio  $\text{TiO}_2$  o  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ). Questi devono anche essere in grado di accettare (e espellere) elettroni nelle loro bande di conduzione. Questi materiali sono conosciuti come *host* di inserzione o intercalazione. Il meccanismo generale di una LIB è illustrato schematicamente in **Fig. 3** [15]. Durante la fase di **scarica** avviene la dissoluzione del litio metallico, che si ossida, fungendo da anodo. Gli ioni litio della soluzione elettrolitica migrano verso l'elettrodo positivo, che si riduce intercalando ioni, fungendo da catodo. Gli elettroni prodotti all'anodo dall'ossidazione del litio percorrono il circuito esterno fino al catodo, generando una corrente elettrica avente energia dipendente dalla quantità di carica trasportata e dalla differenza di potenziale tra i due materiali. La scarica avviene spontaneamente. In fase di **carica** il meccanismo è il medesimo ma in verso opposto. Sulla

lastrina di litio metallico (che in questo caso è il catodo) avviene la riduzione degli ioni  $\text{Li}^+$  attraverso l'erogazione di corrente da parte di una fonte esterna (generalmente la rete domestica), alla quale la batteria viene collegata a poli invertiti rispetto alla sua fase di utilizzo. Questo determina la de-intercalazione degli ioni litio e conseguente ossidazione del materiale *host* (che in questo caso funge da anodo) [10,14–16]. Dal meccanismo appena ricavato è dunque possibile identificare un meccanismo generale di funzionamento per le batterie al litio, di seguito proposto. Si tenga presente che nonostante la terminologia anodo/catodo risulti invertita considerando la fase di carica e di scarica, per ragioni di sintesi in letteratura si fa spesso riferimento agli elettrodi negativi come anodi e gli elettrodi positivi come catodi, tenendo il punto di vista della scarica.

<b>Scarica</b>	Anodo (-)	$x\text{Li} \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^-$	Ox.
	Catodo (+)	$\text{A}_z\text{B}_y + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{A}_z\text{B}_y$	Red.
<b>Carica</b>	Catodo (-)	$x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow x\text{Li}$	Red.
	Anodo (+)	$\text{Li}_x\text{A}_z\text{B}_y \rightarrow \text{A}_z\text{B}_y + x\text{Li}^+ + xe^-$	Ox.



**Fig. 4** Rappresentazione grafica della formazione di dendriti ad un anodo di litio. Ref [40].

Questa configurazione originariamente proposta presentava delle problematiche intrinseche. La reazione di riduzione e ossidazione all'elettrodo negativo contenente litio metallico conducevano a fenomeni di passivazione e di modifica morfologica del materiale, con formazione di dendriti (**Fig. 4**), tale da ridurre le prestazioni in termini di densità energetica e di ciclabilità (il numero di cicli che la batteria riesce a compiere entro un range di prestazioni), compromettendone la sicurezza del dispositivo [17].

Per la soluzione del problema numerose strategie sono state proposte. In prima battuta sono state studiate le leghe di litio come naturali sostituti del solo litio metallico, con scarsi risultati a causa dell'espansione volumetrica indotta con la ciclazione [18]. È stata quindi studiata l'intercalazione di litio nella grafite. L'utilizzo di un elettrolita solido (PEG) con litio perclorato  $\text{LiCl}_4$  come fonte di ioni litio provocava nel giro di pochi cicli fenomeni di esfoliazione che ne limitavano l'applicazione [19].

La questione è stata risolta con l'introduzione di una soluzione applicativa nota con il nome di "*rocking-chair*". Questo concetto è stato introdotto da Lazzari e Scrosati nel 1980 [20]. Per assolvere al problema, il litio metallico all'elettrodo negativo è stato sostituito con delle strutture anch'esse adatte all'inserzione ionica, identificabili come  $\text{C}_n\text{D}_m$  (nel lavoro di Lazzari e Scrosati i due elettrodi intercalanti erano  $\text{Li}_x\text{WO}_2/\text{Li}_y\text{TiS}_2$ ) Con questa soluzione, gli ioni di litio nella soluzione elettrolitica migrano dentro e fuori entrambi gli elettrodi, proprio come su una "*rocking-chair*", e la reazione globale del processo può essere definita come segue, con la fase di scarica scritta da sinistra a destra e viceversa per la carica [21,22]:

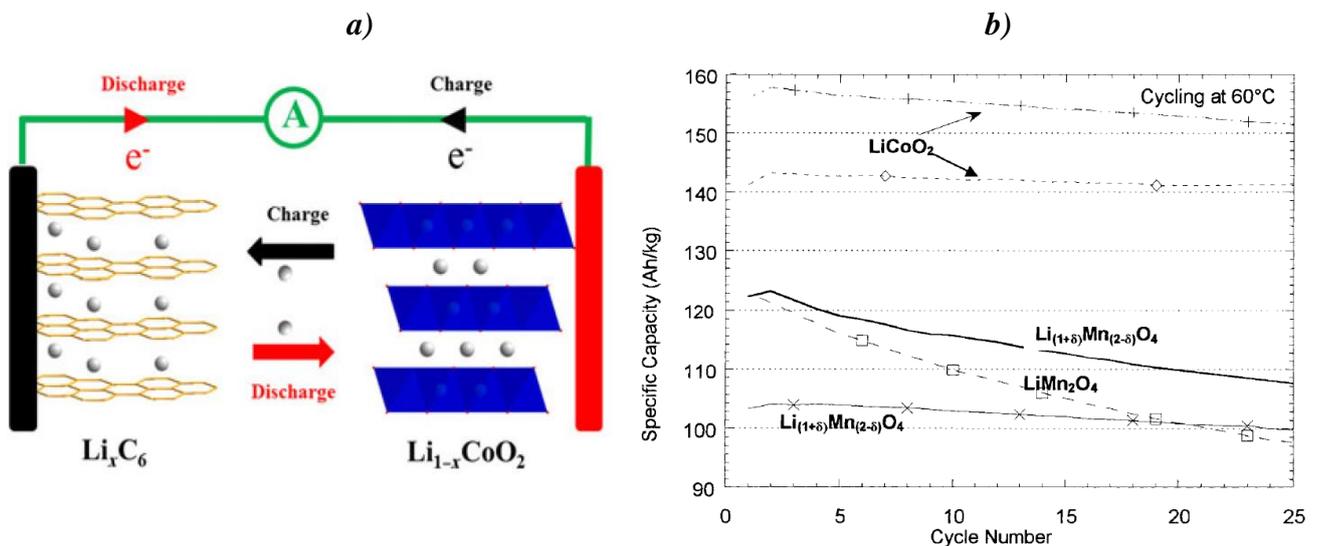


Infine, la scoperta delle inaspettate proprietà del carbonio disordinato di inserire litio, identificato come  $\text{LiC}_6$  [15,23], con uno stabile strato passivato protettivo, e il riuscito accoppiamento con un elettrodo positivo ad alto voltaggio come  $\text{LiCoO}_2$  [24], oggetto di studio del fondamentale articolo di Mizushima e Goodenough [12], ha condotto a quello che è possibile definire la più importante svolta per quello che riguarda i risvolti pratici sulle batterie secondarie della seconda metà del novecento [25]. Alla luce di questi studi Sony (nel 1991) e una joint venture Asahi Kasei/Toshiba (1992) hanno lanciato sul mercato i primi accumulatori a ioni di litio. Questi garantivano anzitutto una maneggevolezza a basso rischio di esplosione ( $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiC}_6$  sono molto più stabili del Litio metallico) e una elevata ciclabilità. L'impiego di un elettrolita organico permetteva di raggiungere forze elettromotrici di 4V, aumentando considerevolmente la densità energetica, alleggerendo e miniaturizzando gli accumulatori [26]. Di seguito viene riportato lo schema di reazioni e in **Fig. 5a** [10] una rappresentazione grafica di funzionamento.

<b>Scarica</b>	Anodo (-)	$\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^-$	Ox.
	Catodo (+)	$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$	Red.
<b>Carica</b>	Catodo (-)	$\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$	Red.
	Anodo (+)	$\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$	Ox.

L'attuale messa a punto a più alta diffusione applicativa è l'utilizzo di grafite come materiale elettrodico negativo e ossidi di cobalto come materiale attivo per l'elettrodo negativo [27]. Le performance e le specifiche tecniche di questa ed altre batterie sviluppate sono riportate in **Fig. 6** [8].

A fini illustrativi è riportato in **Fig. 5b** [25] l'andamento della capacità specifica esibita da  $\text{LiCoO}_2$  come materiale elettrodico positivo, in relazione ad altri materiali studiati. È stato adoperato Li metallico come materiale elettrodico negativo, al fine di valutare esclusivamente le proprietà del materiale studiato, in assenza di eventuali intercalazioni limitanti riguardanti un diverso elettrodo negativo.



**Fig. 5.** *a)* Illustrazione schematica del funzionamento della cella  $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . Tratto da ref. [10].  
*b)* Risposta di ciclabilità di diversi materiali elettrodici positive. Elettrodo negative: litio metallico. Elettrolita: PC/EC/DMC (1/1/3) con  $\text{LiPF}_6$  (1M). C-rate: C/20. Tratto da ref. [25].

**Table 1** Theoretical (Th.) and approximate practical (Pr.) specific (Sp.) energies of rechargeable batteries (theoretical values based on the masses of active electrode–electrolyte materials only; practical values based on mass of battery pack)<sup>a</sup>

System	Negative electrode	Positive electrode	OCV <sup>b</sup> (V)	Th. Sp. Cap. (Ah kg <sup>-1</sup> )	Th. Sp. En. (Wh kg <sup>-1</sup> )	Pr. Sp. En. (Wh kg <sup>-1</sup> )
Lead–acid	Pb	PbO <sub>2</sub>	2.1	83	171	20–40
Ni–Cd	Cd	NiOOH	1.35	162	219	20–40
Ni–MH	MH alloy	NiOOH	1.35	~178	~240	50–70
Na–S (350 °C)	Na	S	2.1–1.78 (2.0)	377	754	~120
Na–MCl <sub>2</sub> (300 °C)	Na	NiCl <sub>2</sub>	2.58	305	787	~90
Li-ion (1)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> CoO <sub>2</sub> (layered)	4.2–3.0 (3.7)	158 (for $x = 1.0$ )	584	100–150
Li-ion (2)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (spinel)	4.2–3.0 (4.0)	104 (for $x = 1.0$ )	424	80–100
Li-ion (3)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> FePO <sub>4</sub> (olivine)	3.4 (3.4)	117 (for $x = 1.0$ )	398	80–100
Li-ion (4)	Li <sub>4</sub> T <sub>15</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (spinel)	2.5 (2.5)	80 (for $x = 1.0$ )	200	50–70
Li-ion (5)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Advanced spinel Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>1.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	4.7 (4.7)	105 (for $x = 1.0$ )	493	Not yet commercialized
Li-ion (6)	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Advanced layered Li <sub>1-x</sub> MO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	4.6–3.0 (3.7)	160 (for $x = 1.0$ )	592	Not yet commercialized
Li-ion (7)	Li <sub>y</sub> Si <sup>d</sup> ( $y_{\max} \approx 4.2$ )	Advanced layered Li <sub>1-x</sub> MO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	4.0–2.5 (3.2)	263 (for $x = 1.0$ )	843	Not yet commercialized
Li–polymer (80–120 °C)	Li	LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3.3–2.0 (2.6)	~340	~884	~150 (Removed from market because of fires)
Li–S	Li	S	~2.0	584	~1168	Not yet commercialized
Li–O <sub>2</sub>	Li	O <sub>2</sub>	~3.0	584 (Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), 897 (Li <sub>2</sub> O)	~1752–2691	Not yet commercialized

<sup>a</sup> This table lists specific (gravimetric) energy densities only (Wh kg<sup>-1</sup>). Volumetric energy densities (Wh l<sup>-1</sup>) are equally important, particularly for transportation applications, but are not provided here for brevity. <sup>b</sup> OCV = open circuit voltage. Average values are provided in parentheses. <sup>c</sup> e.g., LiMn<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> derived from 0.33Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·0.67LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. <sup>d</sup> Li<sub>y</sub>Si–carbon composite anodes are to be introduced by Panasonic in commercial Li-ion cells with conventional cathode materials in 2012.<sup>8</sup>

**Fig. 6.** Tabella riassuntiva per alcune batterie secondarie sviluppate. La tabella è stata tratta direttamente da RIF. [8]

Come in riportato in **Fig. 6**, la capacità specifica della cella LiCoO<sub>2</sub>/LiC<sub>6</sub> ha densità energetica teorica pari a 584 Wh/kg, mentre il solo materiale catodico LiCoO<sub>2</sub> ha una capacità specifica di 158 mAh/g, confermato dal grafico di **Fig. 5b**.

Per quanto riguarda la soluzione elettrolitica, queste sono composte generalmente da un sale di litio (come LiPF<sub>6</sub> o LiClO<sub>4</sub>) disciolto in una miscela organica composta generalmente da carbonati sia lineari che ciclici (ad esempio etilen carbonato e dimetil carbonato). La soluzione così formulata è dotata sia di una elevata conducibilità elettrica che di una bassa viscosità, parametri che favoriscono la mobilità ionica [28]. Inoltre, durante la prima ciclazione imposta al materiale, la riduzione o l'ossidazione del solvente conducono generalmente alla formazione di uno strato passivante derivante dalla decomposizione di quest'ultimo, noto con la dicitura solid electrolyte interphase (SEI) [29]. La presenza di questo strato, in alcuni casi, protegge e previene indesiderate modifiche morfologiche, conferendo conseguentemente una maggiore stabilità ai materiali elettrodici. Questo si può tradurre in una aumentata ciclabilità della batteria [30].

### 1.3.2. Oltre il litio

I principali criteri per valutare la performance di un accumulatore sono sicurezza, costo, durata in termini di cicli, quantità di energia in grado di accumulare per carica, ed impatto ambientale. Escludendo la sicurezza, ordinare secondo priorità questi fattori dipende dall'applicazione. Ad esempio, la densità energetica gravimetrica e volumetrica rappresentano fattori di prim'ordine per i dispositivi portatili mentre per un impianto EES su larga scala i costi e ciclabilità superano di gran lunga gli altri [10]. La fortuna degli accumulatori al litio è dovuta a diversi fattori. L'utilizzo di soluzioni elettrolitiche organiche conferisce stabilità al sistema entro 4V di differenza di potenziale fra gli elettrodi, garantendo una densità energetica elevata, mentre per una soluzione acquosa difficilmente si riesce a superare gli 1,5 V [31]. Difatti, a parità di prestazioni di un materiale, la potenza erogata è chiaramente funzione della differenza di potenziale tra i due elettrodi. Una ulteriore valutazione strategica può riguardare il peso effettivo del manufatto finale. Il corpo batteria venduto, a causa della potenziale esplosività del litio [32], è dotato di una serie di dispositivi di sicurezza che appesantiscono il manufatto finale, abbassando di fatti la reale densità energetica [33].

Dunque, mentre la domanda di batterie al litio è in continua espansione, la comunità scientifica guarda oltre, alla ricerca di nuovi materiali e tecnologie, ponendo le basi per quei dispositivi già definiti come post-lithium Ion batteries (post-LIBs) [34,35].

Una tecnologia post-LIBs promettente vede l'utilizzo di Silicio come materiale anodico. Questo presenta una capacità specifica superiore al litio metallico (circa 4000 mAh/g contro i 3800 del Li). Tali proprietà sono note da tempo, ma soltanto con recenti sviluppi il problema della mancata formazione di un SEI stabile è stato risolto. Ciò era dovuto a variazioni volumetriche della struttura durante i meccanismi di litiazione e delitiazione, impedendo la formazione del SEI e limitando la ciclabilità del dispositivo a pochi cicli [36,37]. Scegliendo accuratamente la composizione della soluzione elettrolitica e stabilizzando la formulazione del materiale elettrodico mediante rinforzi polimerici e a dimensionamento controllato [38], si è riusciti ad ottenere un SEI stabile ed una più estesa ciclabilità. Nonostante questi sviluppi, sostituire la grafite con il silicio è un passaggio non attualmente sostenibile per la commercializzazione. Sono dunque previste diverse

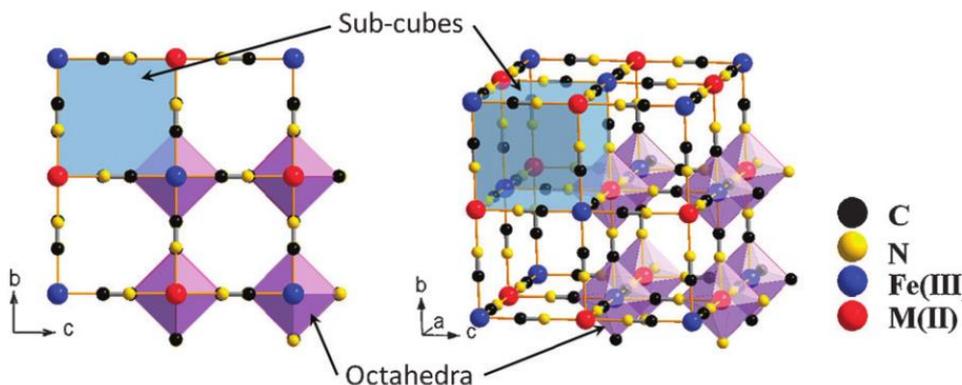
formulazioni per aggiungere agli anodi grafittici con composti a base silicio come  $\text{SiO}_x$  (con  $x \approx 1$ ) e silicio nanoparticellare [39]. Questo materiale, opportunamente accoppiato catodicamente, è in grado di raggiungere un'elevata densità energetica (fino a 700 Wh/L), ma con una ciclabilità ancora lontana da soluzioni applicative [40].

### 1.3.3. Analoghi del Blu di Prussia (PBAs)

Mentre l'industria raccoglie i frutti delle ricerche condotte negli anni 80, nuove generazioni di accumulatori di carica vengono studiati nei laboratori di tutto il mondo. Una classe di nuovi materiali ha mostrato ottime potenzialità in questa direzione: gli analoghi del Blu di Prussia.

La scoperta del Blu di Prussia (PB) risale al 1706, ad opera di Diesbach e Dippel. Quattro anni dopo compare la prima pubblicazione sulla scoperta, sul primo volume di *Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum* edita dalla Reale Società Prussiana delle Scienze [41,42].

Il Blu di Prussia, o più propriamente ferro(III)-esacianoferrato(II), di formula  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  per quanto riguarda la forma "insolubile" e formula  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  per la forma "solubile". In realtà la distinzione solubile/insolubile non deriva tanto dalla solubilità delle due forme ma da motivazioni storiche, legata alla formazione più o meno favorita di colloidali [43]. La formazione prevalente di una o dell'altra forma riflette le condizioni di reazione con le quali vengono condotte le sintesi. Queste riflettono la presenza più o meno abbondante di vacanze e/o dalla presenza di cationi interstiziali volti a garantire la neutralità del cristallo [44]. Ne è stata per la prima volta definita la struttura cristallina da Keggins e Miles [45]. Il PB presenta una struttura cubica costituita da  $\text{Fe}(\text{II})$



**Fig. 7.** Struttura cubica a facce centrate degli analoghi del Blu di Prussia. rif [64]

e Fe(III) alternati, localizzati in un reticolo cubico a facce centrate di gruppo spaziale  $Fm-3m$  **Fig. 7**. Con questa disposizione spaziale il Fe(III) risulta al centro di un ottaedro di azoti, mentre il Fe(II) circondato ottaedricamente da carboni [43,46]. Studi successivi hanno confermato l'alternanza delle posizioni atomiche secondo lo schema  $Fe^{II}-C\equiv N-Fe^{III}$  [47]. Il carattere di valenza-mista del PB da origine ad una struttura elettronica ricca di elettroni con interessanti proprietà magnetiche, ottiche ed elettroniche dovute ai trasferimenti di carica fra i centri metallici [48].

Le interessanti proprietà del PB hanno spinto la ricerca verso la sintesi di suoi analoghi, ottenuti per sostituzione di un ferro (sia un  $Fe^{II}$  che un  $Fe^{III}$ ) con altri metalli di transizione. Tali composti vengono appunto definiti Analoghi del Blu di Prussia, con generica formula  $A_xM_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$ , dove  $A$  è un catione interstiziale, solitamente alcalino, e  $M$  un metallo di transizione, quale Mn, Co, Ni, Cu, o Zn [49]. Il metallo  $M$  e il ferro sono connessi tramite leganti ciano a ponte e formano un network tridimensionale di unità ripetitive  $-NC-Fe-CN-M-NC-$ , con il ferro legato all'estremità C-terminale, e il metallo all'azoto-terminale. Gli analoghi del Blu di Prussia sono stati sintetizzati per una moltitudine di applicazioni, tra cui elettrocatalisi [50], conduttività ionica ed elettronica [51], protezione alla corrosione [52], ed utilizzati in diversi dispositivi, come apparecchi magnetici [53], setacci ionici [54], e sensori di diversi analiti, tra cui acqua ossigenata [55,56]. Un ulteriore interesse applicativo per i metallo-esacianoferrati è rappresentato dal loro impiego come materiali elettrodici per batterie, in quanto grazie alla loro struttura porosa e flessibile sono in grado di accomodare ioni, mantenendo una bassa tensione strutturale. Questi materiali sono stati testati per batterie secondarie, aprendo la strada ad una possibile strategia post-litio. Il loro prezzo contenuto, la facilità di sintesi e separazione, la maneggevolezza, rendono infatti questi composti competitivi in questo mercato. Inoltre, in un'ottica futura di rimpiazzo delle batterie litio-ione con ioni più disponibili e meno critici dal punto di vista economico e ambientale, i metallo-esacianoferrati offrono un'ottima versatilità nei confronti di diversi cationi, spaziando da quelli monovalenti, quali sodio [57,58] e potassio [59,60], a quelli bivalenti e trivalenti, quali calcio [61], magnesio [62], e alluminio [63].

*Goodenough et al.* [64] hanno studiato il comportamento dei PBAs ottenuti con  $M = Mn, Fe, Co, Ni$  e  $Zn$  in elettrolita organico con sodio metallico come materiale anodico ed  $Na^+$  come ione intercalante. Da questo studio si evince come la capacità specifica reversibile vari dai 35 mAh/g per  $M=Zn$ , a circa 100 mAh/g per  $M=Fe$ . Performance ben al di sopra

di quelle appena menzionate, sono state ottenute dal gruppo di *Cui* riguardo il rame esacianoferrato [65], il quale è stato provato riuscire a sostenere 40000 cicli. Sia il rame che il ferro possono risultare elettroattivi, partecipando al processo redox in carica e scarica.

Aumentare il numero di specie per unità formula partecipanti alla redox comporta un aumento di equivalenti di elettroni scambiati, e perciò un incremento di capacità specifica. Secondo questa strategia, il gruppo di ricerca che mi ha accolto ha studiato il rame nitroprussiato  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  [66], un analogo del Blu di Prussia e del rame esacianoferrato, che presenta un legante nitrosile e cinque gruppi ciano. Il rame (II) presenta un intorno con cinque gruppi ciano N-terminali ed una configurazione elettronica  $d^9$  soggetta ad effetto Jahn-Teller, mentre il ferro (II)  $d^6$  è ottaedricamente coordinato a cinque leganti ciano e un legante nitrosile. Entrambi i metalli, ferro e rame, possono agire da centri redox, modificando il loro numero di ossidazione e contribuendo ai processi di ossido-riduzione all'interno della batteria. La novità di questo composto è tuttavia rappresentata dal legante nitrosile, in quanto può anch'esso prestarsi all'aumento di capacità specifica, riducendosi secondo la seguente reazione:



Considerando il nitrosile inizialmente nella forma ossidata [67], si può avere sua riduzione a specie radicalica.

L'introduzione di un terzo centro redox nell'unità strutturale ha portato ad un incremento della capacità specifica. Tuttavia, la distorsione già presente nel materiale (causata dall'effetto Jahn-Teller) e quella indotta dal processo di litiazione provocano in questo caso un abbassamento delle prestazioni nei primi cicli di carica e scarica.

Per ovviare a questo problema si è scelto di studiare il cobalto nitroprussiato,  $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ , un ulteriore composto analogo, che presenta potenzialmente tre centri redox (Co, Fe, NO), e una struttura altamente simmetrica, come riportato in letteratura [68], che potrebbe mantenersi intatta nel processo di (de-)litiazione. Inoltre, si è voluto studiare il suo comportamento in un primo prototipo di batteria acquosa nel prospetto di batterie post-litio.

## 2. Materiali e metodi

### 2.1. SINTESI

La sintesi del  $\text{CoFe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  che verrà descritta in questo elaborato è stata condotta in ambiente acquoso, attingendo a una metodologia riportata in letteratura [69] opportunamente adattata dal mio gruppo di ricerca, seguendo le caratteristiche generali delle sintesi dei nitroprussati ed esacianoferrati.

Sono state condotte 4 sintesi, per le quali sono state mantenute le stesse concentrazioni dei reagenti. Inoltre, per una di queste sono stati amplificati i volumi, a parità di concentrazioni, al fine di fornire un primordiale approccio di scalabilità della stessa. Ciascuna sintesi e il relativo prodotto ottenuto sono stati catalogati e codificati, a fini di archiviazione e gestione, mediante lettere e numeri progressivi. Le sintesi sono state codificate con una *esse* maiuscola seguita da un numero progressivo intero a partire da 3 (*S\_03*, *S\_04*, *S\_05*, *S\_06*). I prodotti di sintesi, identificati con la sigla CoNP seguita dal numero progressivo relativo alla sintesi dai quali sono stati preparati (CoNP\_03 per la sintesi *S\_03*, CoNP\_05 per la sintesi *S\_05*).

La sintesi del Cobalto nitroprussiato è avvenuta facendo reagire, in ambiente acquoso, due soluzioni, una di Cobalto Nitrato Esaidrato ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), l'altra di Nitroprussiato di Sodio ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Entrambe le soluzioni sono state preparate in soluzione acquosa ed in rapporto molare 1:1 tra loro, con concentrazione pari a 20 mM. L'ambiente di reazione è consistito in una soluzione 1 M di  $\text{NaNO}_3$ . Un riepilogo dei calcoli effettuati per le diverse sintesi è riportato in **Tab. 1**.

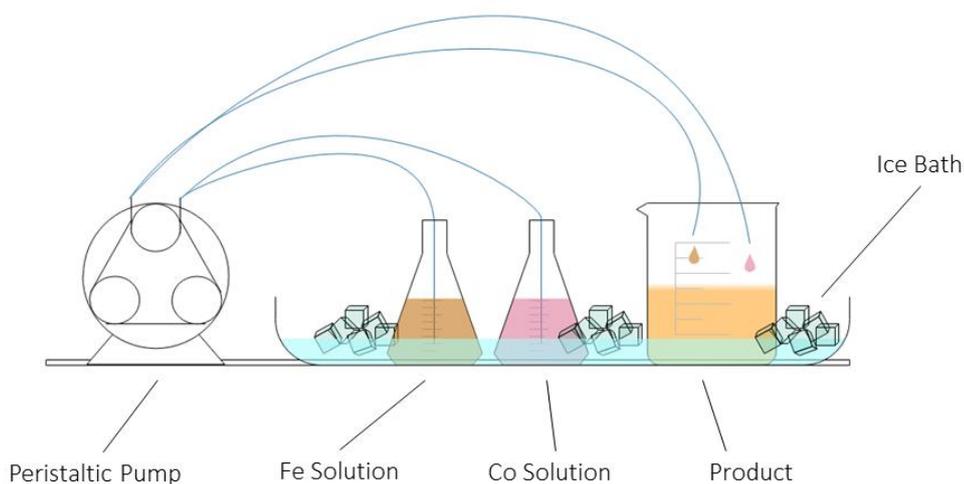
La sintesi è stata condotta miscelando goccia a goccia la soluzione del cobalto e la soluzione del ferro in un becher-reattore con la soluzione del Sodio Nitrato. La dinamica dell'aggiunta goccia a goccia è stata simulata mediante l'utilizzo di una pompa peristaltica Miniplus 2-Gilson. La pompa è stata settata a seguito di una misura dei flussi movimentati, al fine di ottenere 1,4mL/min corrispondenti a circa 4 giri/min. Tale portata nel settaggio strumentale corrisponde alla regolazione della pompa in 150/999 unità arbitrarie.

Codice Sintesi	Sostanza	Conc. [mol/L]	PM [g/mol]	Volume [L]	Massa [g]
S_03, S_04, S_06	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,02	291,04	0,1	0,58208
	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02	297,95	0,1	0,5959
	$\text{NaNO}_3$	1	84,99	0,05	4,2495
S_05	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,02	291,04	0,5	2,9104
	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02	297,95	0,5	2,9795
	$\text{NaNO}_3$	1	84,99	0,25	21,2475

**Tab. 1.** Calcoli delle masse per le rispettive sintesi condotte.

La sintesi è stata condotta con la soluzione del reattore in agitazione, e con le soluzioni dei reagenti e del prodotto poste in bagno di acqua e ghiaccio, al fine di garantirne la riproducibilità in temperatura, secondo l'asset strumentale riportato in Fig. 8.

L'agitazione magnetica è stata fornita da un VELP Heating-Magnetic Stirrer, con agitazione impostata a 6/10. Man mano che i reagenti venivano miscelati, la soluzione del prodotto assumeva una opacità color pesca, dovuta alla sospensione del prodotto appena



**Fig. 8.** Schema dell'asset strumentale della sintesi. (Produzione propria).

sintetizzato. Terminata l'agitazione, i becher reattori sono stati lasciati a decantare per 3 giorni, permettendo alle due fasi di separarsi.

Si è proceduto quindi alla separazione del solido dalla sospensione. Allontanata parte della fase acquosa surnatante al becher, la restante componente bifasica del fondo è stata separata mediante centrifuga Hettich Zentrifugen EBA30, cui sono seguiti 3 cicli di lavaggio con acqua e centrifuga a 5000 rpm per 30 minuti ciascun ciclo.

Terminata la separazione con centrifuga le provette con il prodotto sono state poste in stufa a 65°C presso il Lab. Analitica per una notte. L'indomani è stato raccolto il solido dalle provette, macinato in mortaio in agata e quindi pesati i prodotti delle reazioni. A fini informativi sono riportate le masse di prodotto ottenute (**Tab. 2**), rimandando i calcoli sulle rese al paragrafo relativo ai risultati e discussioni (§3.1.1)

Codice Sintesi	Codice Prodotto	Massa Prodotto [g]
S_03	CoNP_03	0,4445
S_04	CoNP_04	0,4453
S_05	CoNP_05	2,1838
S_06	CoNP_06	0,3873

**Tab. 2.** Masse di Prodotto Solido ottenuto nelle sintesi.

Per le prime due sintesi effettuate (S\_03 e S\_04), a seguito dell'operazione di raccolta del prodotto, una aliquota di ciascuna sintesi è stata sottoposta a **trattamento termico** in stufa a vuoto ISCC VO/VOP SERIES, secondo un programma termico di 24h, in vuoto, a 100°C. Le aliquote trattate termicamente hanno assunto la nomenclatura del prodotto iniziale seguite da una T maiuscola. Da questo momento in poi abbiamo avuto a disposizione, per le sintesi S\_03 e S\_04, 4 porzioni di prodotto di sintesi: 2 non trattate termicamente CoNP\_03 e CoNP\_04 e altre due trattate termicamente CoNP\_03T e CoNP\_04T. OSSERVAZIONE: i campioni posti in stufa hanno cambiato colore, passando da color pesca a color viola (**Foto 1**). A contatto con l'aria, probabilmente a causa dell'umidità, i campioni tornano alla colorazione pesca. Tale ipotesi è confermata dalla relativa indipendenza del colore sia dalla presenza di ossigeno che dalla temperatura. In un contenitore secco, chiuso e con aria all'interno, il colore viola persiste. Il cambio di colore avviene sia in presenza di aria (stufa convenzionale) sia in assenza (stufa a vuoto). Come sarà mostrato più avanti, il trattamento termico induce modifiche strutturali, probabilmente a causa dell'allontanamento di acqua, e la colorazione di ritorno, dal viola a pesca, non è del tutto completa. Il rosa sintetizzato fresco e il rosa di ritorno dal viola non sono

esattamente identici, ma comunque scarsamente distinguibili ad occhio nudo. A causa delle migliori prestazioni elettrochimiche delle aliquote trattate [58], tutti i prodotti delle altre sintesi hanno seguito il trattamento termico appena riportato.



**Foto 1.** Cobalto Nitroprussiato: *a)* trattato termicamente; *b)* non trattato termicamente.

## 2.2. CARATTERIZZAZIONE

I prodotti di sintesi sono stati caratterizzati sia dal punto di vista elementare e strutturale, sia per quanto riguarda il comportamento elettrochimico. Al fine di validare l'effettiva sintetizzazione del Cobalto Nitroprussiato sono stati misurati i rapporti elementari relativi di Ferro e Cobalto, attraverso analisi MP-AES. Una misura della quantità d'acqua coordinata e interstiziale ha visto l'impiego della tecnica TGA. La verifica circa eventuali modifiche indotte in fase di trattamento termico è ruotata intorno all'analisi FT-IR ATR e PXRD.

È stata quindi valutata la performance elettrochimica, passando attraverso la preventiva preparazione di una pasta opportunamente formulata, per l'utilizzo diretto del composto come materiale elettrodico, approfondita più avanti. In questa direzione sono state compiute analisi tramite potenziostato a tre elettrodi in voltammetria ciclica. È stata inoltre valutata la prestazione del materiale su batterie secondarie implementate su *Coin-Cell*, sia in elettrolita organico che in elettrolita acquoso, valutando diverse variabili sperimentali.

Lo studio sul materiale è passato infine attraverso lo studio in risposta ai raggi X. Tale studio è stato condotto presso il Sincrotrone Elettra di Trieste, dove sono state effettuate misure di X-ray Absorption Fine Structure *operando* e X-ray Diffraction Structure con rampa di temperatura, al fine di valutare il comportamento strutturale del materiale in fase di ciclazione galvanostatica (XAFS *operando*) e in fase di trattamento termico (XRD a T variabile).

## **2.2.1. Caratterizzazione del materiale ottenuto**

### **2.2.1.1. Spettroscopia di Emissione Atomica MP-AES**

L'analisi elementare della polvere sintetizzata è avvenuta tramite spettroscopia di emissione atomica con plasma alimentato da microonde. Lo strumento, un Agilent Technologies 4210 MP-AES, si pone sul mercato come alternativa della spettroscopia di emissione atomica con plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES) per analisi routinarie. Lo strumento a microonde si avvale inoltre di azoto come fonte di plasma, evitando argon e acetilene, abbassando sensibilmente i costi di gestione. Il campione, opportunamente portato in soluzione, viene aspirato da una pompa peristaltica, e atomizzato in plasma. La formazione del plasma avviene per ionizzazione del gas-plasma (azoto per MP-AES) innescata da una scintilla prodotta da una bobina Tesla. Il plasma, composto da ioni ed elettroni, viene alimentato attraverso l'applicazione di un campo magnetico di microonde, raggiungendo i 5000 K di temperatura. La soluzione del campione, nebulizzata, viene coinvolta nel plasma. Qui l'alta temperatura conduce all'atomizzazione del campione. Le collisioni nel plasma portano parte degli atomi a stati elettronici eccitati dai quali possono emettere fotoni per ritornare a stati energetici a più bassa energia. L'intensità dell'emissione è proporzionale alla concentrazione dell'elemento presente nel campione. Costruendo una retta di taratura, in un opportuno intervallo di linearità, è possibile determinare le concentrazioni elementari in campioni incogniti.

Contestualmente alla preparazione dei campioni sono stati preparati le soluzioni a concentrazione nota per la retta di calibrazione, a partire da standard da assorbimento atomico da 1000 ppm sia per il ferro che per il cobalto, attraverso le seguenti diluizioni:

Conc. Iniziale	Conc. Obiettivo	Volume da Prelevare	Volume finale
1000 ppm	80 ppm	4 mL	50 mL
1000 ppm	60 ppm	3 mL	50 mL
1000 ppm	40 ppm	2 mL	50 mL
1000 ppm	20 ppm	1 mL	50 mL

L'intervallo di valori coperti dalle rette è stato scelto, basandosi sulla stima della formula bruta del composto come anidro a formula  $\text{CoFe}(\text{CN})_5\text{NO}$ , in modo tale da far cadere sia il valore atteso nelle prossimità del centroide (50 ppm), sia per coprire l'intervallo di linearità della risposta strumentale per Fe e Co. Per il Fe le informazioni fornite dal produttore impongono come limite superiore 400 ppm mentre il Co 100 ppm. Come limite inferiore invece l'analisi si ferma a 0,1 ppm per entrambi i metalli.

Partendo dal solido del composto sintetizzato, il ferro risulta il 20% circa della massa molecolare ( $\text{MW}_{\text{Fe}}/\text{MW}_{\text{CoFe}(\text{CN})_5\text{NO}}=55,85/274,78=0,203$ ). È stata calcolata dunque una massa di circa 12,5 mg da sciogliere e portare a volume in un matraccio da 50 mL per avere circa 50 ppm di Fe. Ripetendo il calcolo per il composto considerato come pentaidrato, la massa da pesare risulta invece 16,3 mg. Dal momento che Fe e Co hanno circa stessa massa atomica, con il cobalto leggermente più pesante, è stata scelta una massa da diluire pari a circa 13 mg. Di seguito le pesate reali:

Composto	Massa [g]
CoNP_03	0,0135
CoNP_03T	0,0129
CoNP_04	0,0134
CoNP_04T	0,0134

Sono stati dunque preparati 8 matracci, di cui 4 con gli standard e 4 per i campioni. Tutte e 8 le soluzioni sono state acidificate con 0,5 mL di  $\text{HNO}_3$  68% per garantire la miglior riuscita dell'analisi. Il volume di acidificazione è stato scelto mantenendo la concentrazione volumetrica in acido degli standard da 1000 ppm presenti in reagentario.

Sia per il Fe che per il Co sono state scelte due lunghezze d'onda fra quelle disponibili in modo tale da evitare interferenze possibili fra i due metalli, attingendo da notizie che il

software dello strumento stesso fornisce. Per ognuna di queste, la concentrazione è stata ricavata mediando tre letture strumentali.

Elemento	Lunghezza d'onda [nm]
Fe	371,993
Fe	385,991
Co	350,228
Co	345,351

### 2.2.1.2. Analisi Termogravimetrica TGA

Sottoponendo una sostanza a variazioni di temperatura si rileva che nel corso del riscaldamento o del raffreddamento essa subisce modificazioni del suo stato fisico o della sua natura chimica. Le trasformazioni di stato e le trasformazioni chimiche avvengono con liberazione o assorbimento di calore. Pertanto il rilevamento delle temperature alle quali avvengono le trasformazioni, le misurazioni di calore assorbito o liberato, e le variazioni in peso del campione possono contribuire a caratterizzare il campione.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una metodologia utile allo studio delle variazioni in peso subite da un campione al variare della temperatura. Le variazioni in peso possono concernere semplicemente la perdita di umidità trattenuta nel campione, oppure reazioni chimiche più o meno complesse, nelle quali si abbia liberazione di sostanze gassose. L'atmosfera del blocco riscaldante può essere controllata, così come un rivelatore IR di gas in uscita risulterebbe utile ad identificare le sostanze che abbandonano il campione.

Per la caratterizzazione del nostro prodotto di sintesi si è fatto uso di un TA Instruments SDT Q600 accoppiato con un analizzatore IR per i gas prodotti in riscaldamento. Purtroppo, quest'ultimo non risultava disponibile, è stata quindi effettuata l'analisi senza rivelatore IR in uscita, concludendo l'interpretazione del termogramma attraverso dati in letteratura. L'analisi ha seguito una rampa di riscaldamento di 10 °C/min, in flusso di azoto, nell'intervallo di temperatura compreso fra 22°C(RT) e 600°C. A 600°C è stata imposta quindi una isoterma di 15 minuti in flusso di aria. È stato impiegato un portacampioni in allumina, previa rimozione a fiamma dei residui della precedente analisi. Sono stati analizzati i campioni CoNP\_03 e CoNP\_04, prodotti rispettivamente dalla sintesi S\_03 ed S\_04.

### 2.2.1.3. Spettroscopia FT-IR ATR

Il prodotto sintetizzato è stato sottoposto ad analisi di Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier, ricavandone lo spettro in trasmittanza direttamente dal campione allo stato solido, per mezzo della strumentazione Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Uatr Two. L'acquisizione dello spettro su polvere solida è avvenuta nella variante in stato solido, a Riflettanza Totale Attenuata.

L'energia della radiazione infrarossa può eccitare transizioni vibrazionali e rotazionali. Gli spettri di assorbimento infrarosso mostrano picchi più o meno stretti, originati dalle transizioni fra i vari livelli quantici vibrazionali. Le variazioni nei livelli rotazionali possono anch'esse dare origine ad una serie di picchi per ciascuno stato vibrazionale; con campioni liquidi o solidi, comunque, la rotazione è spesso impedita o prevenuta, e gli effetti di queste piccole differenze di energia non sono rilevati. Il numero di modi in cui una molecola può vibrare dipende dal numero di legami che essa contiene e dal numero di atomi che costituiscono la molecola. Gli spettrometri in trasformata di Fourier (FT-IR) hanno nel corso degli anni, sostituito gli spettrometri a dispersione. A differenza di questi ultimi, gli spettrometri FT-IR non contengono elementi dispersivi e tutte le lunghezze d'onda vengono rilevate e misurate contemporaneamente per mezzo di un interferometro di Michelson, che genera un segnale sinusoidale di interferenza, analizzabile via Trasformata di Fourier. Attraverso l'algoritmo FFT (Fast Fourier Transform) i segnali in ampiezza al rivelatore vengono convertiti dal dominio del tempo al dominio delle frequenze.

Per l'analisi condotta sul materiale da noi sintetizzato è stato impiegato un accessorio dello strumento volto all'acquisizione dello spettro tramite Riflettanza Totale Attenuata (ATR). L'onda evanescente che incide su una superficie dove si ha riflessione totale interna, interagisce con il mezzo esternamente a contatto con la superficie stessa. Se il materiale esterno assorbe alla lunghezza d'onda incidente, la radiazione che viaggia nel mezzo per riflessione interna totale, viene *attenuata*, arricchendosi dell'informazione relativa al materiale. La strumentazione è quindi, rispetto ad un generico spettrometro IR, diversa solo nella frazione di campionamento. Ciò permette la produzione di strumenti modulabili, come nel caso dello strumento da noi analizzato. È stato scelto questo asset strumentale

poiché, oltre al fine di ottenere uno spettro per l'identificazione del composto, era nostro interesse valutare la differenza in assorbimento della forma viola (in ipotesi, non idrata) e la forma rosa (in ipotesi, idrata). La tecnica utilizzata ha permesso di valutare, in via qualitativa, la presenza di acqua di idratazione nel composto. Portando il soluzione il campione questa valutazione non sarebbe stata possibile.

L'analisi è stata effettuata su 4 campioni (CoNP\_03; CoNP\_03T; CoNP\_04; CoNP\_04T) nell'intervallo  $600-4000\text{ cm}^{-1}$  con 16 acquisizioni per campione. Per quanto riguarda il campione CoNP\_04T l'analisi è stata effettuata due volte, una prima volta (con 8 acquisizioni), rapidamente, con il campione ancora nella sua forma non idrata (viola, indicata con la dicitura: *fast*) e una seconda volta dopo aver atteso che il campione cambiasse colore e si idratasse (rosa, indicato con la dicitura *post*). Proprio quest'ultima doppia osservazione ha fornito risultati interessanti. Chiaramente è stato preliminarmente acquisito un interferogramma di riferimento della sorgente (bianco), senza il campione, che è stato sottratto dal segnale. La procedura di acquisizione e sottrazione del bianco è stata effettuata anche prima di ogni misura, per evitare la lettura negli spettri di tracce dei campioni precedenti.

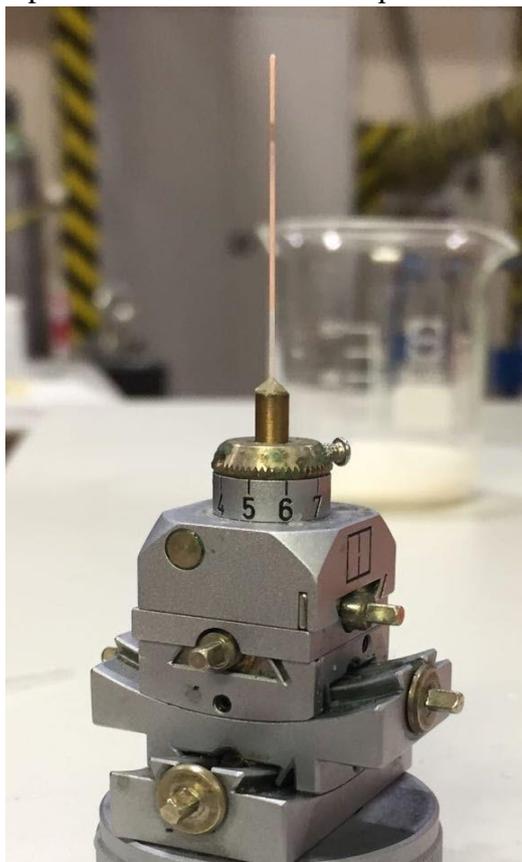
#### **2.2.1.4. Diffrazione di Raggi-X con Metodo delle Polveri**

Sono state effettuate due differenti analisi di diffrazione di raggi X su polvere (PXRD). In primo luogo, si è cercata l'informazione relativa alla fase cristallina dei materiali sintetizzati da due diverse sintesi, condotte secondo identica procedura. In secondo luogo, è stata studiata la possibile modifica strutturale indotta dal trattamento termico proposto per i prodotti di sintesi al fine di migliorarne le prestazioni elettrochimiche (§2.1) [58].

All'origine del segnale di diffrazione vi è l'interazione di *scattering* elastico coerente luce-materia. L'utilizzo della radiazione X è giustificato dalle lunghezze d'onda delle energie associatevi, dello stesso ordine di grandezza di quelle delle distanze interatomiche. Quando la radiazione interagisce con il campione, gli atomi che lo costituiscono agiscono come un reticolo di diffrazione, deviandone la traiettoria. Misurando gli angoli di deviazione si ricava la distanza fra i piani cristallini attraverso la legge di Bragg. Analizzando un singolo cristallo si ottengono le posizioni degli atomi scatteratori (dall'angolo  $2\theta$ ) e la relativa abbondanza (dall'intensità dei picchi), dai quali si risale al reticolo di Bravais

corrispondente. Per le polveri, a differenza dei singoli cristalli, abbiamo la presenza, più o meno preferenziale, di diversi domini cristallini e quindi diverse orientazioni degli stessi. Questa condizione necessita di un adeguato accorgimento sperimentale conosciuto come metodo delle polveri. Il metodo opera sotto la condizione secondo cui ogni possibile orientazione cristallina è ugualmente rappresentata in un campione in polvere. Per garantire la casualità delle strutture rappresentate, il campione viene ruotato contestualmente all'analisi. In questo modo viene risolta l'anisotropia. La figura di diffrazione puntiforme che si ottiene analizzando un singolo cristallo viene quindi rimpiazzata, per le polveri, da una figura a coni di diffrazione, o da intensità contro  $2\theta$ , a seconda del tipo di configurazione geometrica utilizzata. L'analisi di questi spettri conduce all'identificazione della fase cristallina.

Per i campioni CoNP\_03T e CoNP\_04T, prodotti delle sintesi S\_03 e S\_04 e trattati termicamente, sono stati raccolti i pattern di Diffrazione di Raggi-X su polvere. È stato adoperato un diffrattometro X'pert PANalytical con un angolo  $2\theta$  compreso fra  $10^\circ$  e  $70^\circ$ ,



**Foto 2.** Plug-in portacampione rotante. Il campione è visibile all'interno del capillare in borosilicato. I raggi X sono stati convogliati verso la zona imbrunita del capillare.

con una sorgente di Cu K-alfa ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ).

Il trattamento termico imposto al materiale ( $100^\circ\text{C}$  in stufa a vuoto per 24h) è stato studiato mediante analisi in diffrazione di raggi-X in rampa di temperatura. Tale studio è stato condotto presso Elettra-Sincrotrone, Trieste. La luce di sincrotrone ha permesso l'ottenimento di un raggio-X altamente collimato, con lunghezza d'onda pari a  $1 \text{ \AA}$ . Il campione sottoposto ad analisi è stato il CoNP\_06, prodotto nella sintesi S\_06. Questo è stato studiato mediante l'utilizzo di un portacampione per capillare rotante a 300 giri al minuto (**Foto 2**). Sono state studiate le seguenti temperature: 25, 50, 70, 100 e  $120^\circ\text{C}$ . Rampa di riscaldamento:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Prima di ogni misura, termostatazione di 1 ora alla temperatura in esame. La raccolta dei dati è

avvenuta in un range di  $2\theta$  compreso fra  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , con acquisizioni da 1 secondo per punto, ogni  $0,015^\circ$ . I pattern sono stati trattati all'interno del gruppo di ricerca per mezzo del software FullProf Suite [70]: attraverso un *Profile matching* si è potuto estrarre il parametro di cella caratterizzante la struttura cubica in esame, e osservare la sua evoluzione durante la rampa di temperatura.

## 2.2.2. Caratterizzazione Elettrochimica

### 2.2.2.1. Preparazione Pasta Elettrodi

Lo studio del comportamento elettrochimico del cobalto nitroprussiato è avvenuto previa preparazione di una pasta del materiale, attraverso la quale sono stati poi realizzati gli elettrodi esaminati. Tutta la caratterizzazione elettrochimica è avvenuta a partire da questa pasta, che è stata formulata secondo una procedura standard, facilmente reperibile in letteratura [71–73]. Le polveri dei materiali componenti la pasta sono stati macinati finemente in mortaio d'agata, fino all'ottenimento di una pasta gommosa scura ed omogenea, secondo la formulazione riportata in **Tab. 3**.

Materiale	Frazione in peso [%]
AM: Cobalto Nitroprussiato	70
Carbon Black	12
VGCF-H	12
PTFE	6

**Tab. 3.** Composizione della pasta elettrodica.

Il cobalto nitroprussiato, oggetto di studio e materiale attivo elettrochimicamente, è stato formulato al 70% in peso sul totale. Il Carbon Black e le fibre di carbonio cresciute in vuoto (VGCF-H) al 12% entrambe, come materiali conduttori, leganti elettrici della pasta. Il teflon, al 6%, legante fisico fra le parti, ha reso la formulazione omogenea e lavorabile.

Ottenuta la pasta elettrodica, questa è stata stesa, e ne sono stati ricavati gli elettrodi attraverso l'utilizzo di una fustella da 8mm. Non conoscendone la densità, non è risultato

possibile ricavare il volume dell'elettrodo e quindi calcolarne gli spessori. Come esplicitato di seguito, lo spessore  $h$  dell'elettrodo è stato monitorato e mantenuto entro una ridotta variabilità, attraverso misure della massa  $m$  dell'elettrodo, ammettendo una densità omogenea della pasta. È stata quindi identificata una grandezza definita *carico superficiale totale*, espressa in  $mg/cm^2$ , attraverso la quale abbiamo cercato di mantenere uno spessore, quindi un'area esterna, entro una ridotta variabilità. L'entità di carico superficiale totale è stata mantenuta nell'intervallo  $10-15 mg/cm^2$ . Questa valutazione è risultata necessaria per mantenere la superficie totale esterna circa costante, per minimizzare le variazioni degli effetti legati all'estensione superficiale. Tali variazioni potrebbero essere spunto per eventuali studi a venire.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \left[ cm^3 = mg * \frac{cm^3}{mg} \right]$$

$$\pi r^2 * h = \frac{m}{\rho} \quad \left[ cm^2 * cm = mg * \frac{cm^3}{mg} \right]$$

$$h = \frac{m}{\pi r^2} * \frac{1}{\rho} \quad \left[ cm = \frac{mg}{cm^2} * \frac{cm^3}{mg} \right]$$

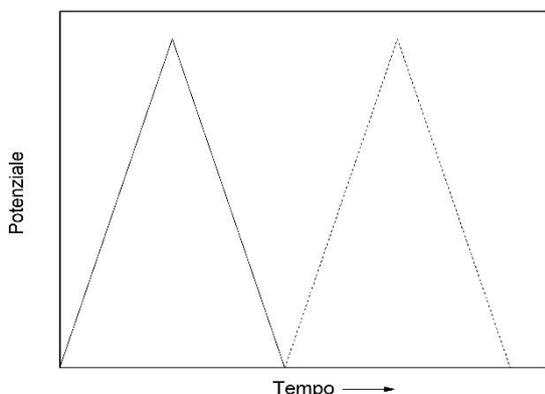
### 2.2.2.2. Analisi di Voltammetria Ciclica

L'analisi di Voltammetria Ciclica (CV) si è innestata nell'ottica della messa a punto di batterie ad elettrolita acquoso. Lo studio potenziostatico, per come se ne è fatto uso, simula a tutti gli effetti la funzionalità di una batteria.

Il termine *voltammetria* indica un insieme di metodi elettroanalitici in cui l'informazione sull'analita si ottiene a partire dalla misura della corrente che fluisce in una cella elettrochimica in funzione del potenziale applicato. In particolare, viene analizzato il segnale in condizioni che promuovono la polarizzazione di un elettrodo di lavoro. Il termine *polarizzazione*, si riferisce allo scostamento del potenziale dell'elettrodo dal valore previsto dell'equazione di Nernst a seguito di passaggio di corrente. Quando il grado di polarizzazione è completo, la corrente della cella diventa indipendente dal potenziale.

In voltammetria il potenziale dell'elettrodo di lavoro è variato sistematicamente mentre si misura la risposta della corrente. Questi segnali di eccitazione producono una corrente caratteristica che viene misurata. Nel caso della voltammetria ciclica il potenziale applicato

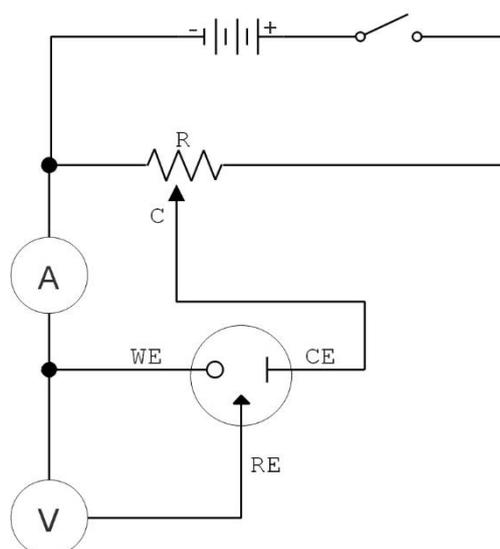
alla cella varia nel tempo secondo una forma triangolare (**Fig. 10**). L'imposizione del potenziale così applicato induce ciclicamente nel sistema l'ossidazione e la riduzione del materiale.



**Fig. 10.** Segnale di variazione del potenziale nel tempo in voltammetria ciclica.

Viene riportato, a fini esplicativi, lo schema di un potenziostato manuale (**Fig. 9**). Nella cella di misura sono immersi tre elettrodi all'interno di una soluzione contenente un eccesso di un elettrolita, generalmente non reattivo, chiamato elettrolita di supporto. Questo, solitamente un sale alcalino, riduce il trasporto per migrazione e diminuisce la resistenza della soluzione. Uno dei tre elettrodi è

l'elettrodo di lavoro (WE), il cui potenziale viene variato nel tempo rispetto al potenziale di un elettrodo di riferimento (RE). All'elettrodo di lavoro avvengono le reazioni di ossidazione e riduzione. L'elettrodo di riferimento ha un potenziale che rimane costante durante l'esperimento. Il terzo elettrodo è il contro elettrodo (CE), costituito generalmente da un filo di platino. La corrente nella cella passa tra l'elettrodo di lavoro e il contro



**Fig. 9.** Schema di un Potenziostato manuale impiegato in voltammetria. R: resistore variabile; C: contatto strisciante; A: amperometro; V: voltmetro; WE: elettrodo di lavoro; CE: contro-elettrodo; RE: elettrodo di riferimento. (Produzione propria adattata da *Skoog, West*, *fondamenti di chimica analitica*, IIIed.)

elettrodo. La sorgente di segnale è un alimentatore di tensione a corrente continua (nella figura una batteria), posto in serie ad un resistore variabile R. Muovendo opportunamente il contatto C sul resistore si ottiene il potenziale desiderato. La resistenza elettrica del voltmetro è elevata. Ciò rende trascurabile il passaggio di corrente tra elettrodo di lavoro e riferimento, convogliando la corrente verso il contro elettrodo. In questo modo è possibile ottenere un voltammogramma, registrando la corrente erogata fra WE e CE, in funzione del potenziale misurato fra WE e RE.

L'analisi in voltammetria ciclica è stata condotta previa preparazione dell'elettrodo di lavoro, sede del processo redox, contenente la pasta del materiale preparata come descritta precedentemente (§2.2.2.1). La pasta elettrodica, contenente il nostro materiale attivo, è stata fustellata in diametro di 8 mm, ottenendo un elettrodo di forma cilindrica, con carico superficiale totale compreso fra 10 e 15 mg/cm<sup>2</sup>. Il cilindro ottenuto è stato quindi avvolto in una maglia di alluminio, pressato e impregnato nella soluzione dell'elettrolita di supporto, per un'ora, sottovuoto. Come contro elettrodo è stato utilizzato un filo di platino e come elettrodo di riferimento uno SCE (Elettrodo Standard a Calomelano) Amel AN 25716B o AN31013D.

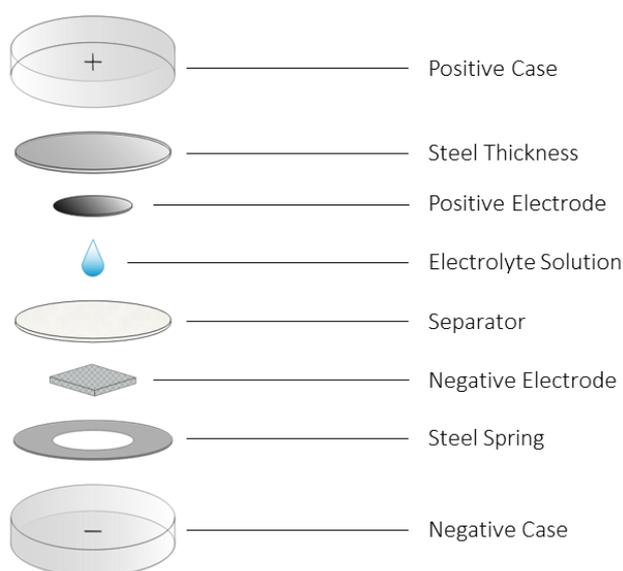
L'elettrolita di supporto ha svolto una duplice funzione. In primo luogo, è stato impiegato come sorgente di carica ionica in eccesso, secondo l'approccio comune alla tecnica. È stato inoltre impiegato come fonte di ioni intercalanti, partecipanti direttamente al processo redox con il materiale attivo.

Lo stesso potenziostato impiegato per la voltammetria ciclica è stato adattato allo studio del comportamento elettrico delle coin cell preparate per lo studio del materiale (§3.2.2). Al fine di valutare le prestazioni del complesso applicativo preparato, il cablaggio del potenziostato è stato collegato al lato della batteria con il materiale attivo alla parte dell'elettrodo di lavoro. Alla parte anodica della coin cell sono state collegate le estremità di contro e riferimento, cortocircuitate.

Il potenziostato MultiEmStat a 4 canali di PalmSens è stato impiegato per le analisi in voltammetria ciclica in soluzione acquosa. Il potenziostato CHI 660a di CH-Instruments per le analisi su coin cell.

### 2.2.2.3. Cicli Galvanostatici

Il Cobalto Nitroprussiato sintetizzato è stato sottoposto a caratterizzazione delle prestazioni di stoccaggio energetico, come materiale elettrodico, attraverso lo studio in cicli galvanostatici. Tale analisi ha permesso la valutazione delle proprietà strettamente connesse alla fase applicativa dello studio. Sono state infatti preparate e studiate delle *coin cell*, conosciute in italiano come batterie da orologio. Queste sono state da noi montate secondo differenti assemblaggi, discussi quando necessari nel corso di questo elaborato. Tutte le batterie montate hanno comunque presentato una componentistica di base comune, riportata nell'esplosivo di seguito proposto (**Fig. 11**).



**Fig. 11.** Schema assemblaggio di base per le coin cell preparate. (Produzione propria).

Di seguito viene riportato una breve descrizione circa la componentistica e le specifiche adottate nel corso dell'assemblaggio delle coin cell.

**Case positivo e case negativo:** in acciaio inox, modello 2032 (20mm di diametro e 3,2 mm di spessore a cella chiusa), acquistati presso Tob Machine, China;

**Molle e spessori:** in acciaio inox, molla conica e spessore a forma di dischetto; compatibili con modello 2032;

**Elettrodo negativo:** Per assemblaggio in elettrolita organico: lastrina di litio metallico, accuratamente pulita con raschietto e tagliata con fustella da 8 mm di diametro;

**Separatore:** Carta Whatman, imbevuta della soluzione elettrolitica;

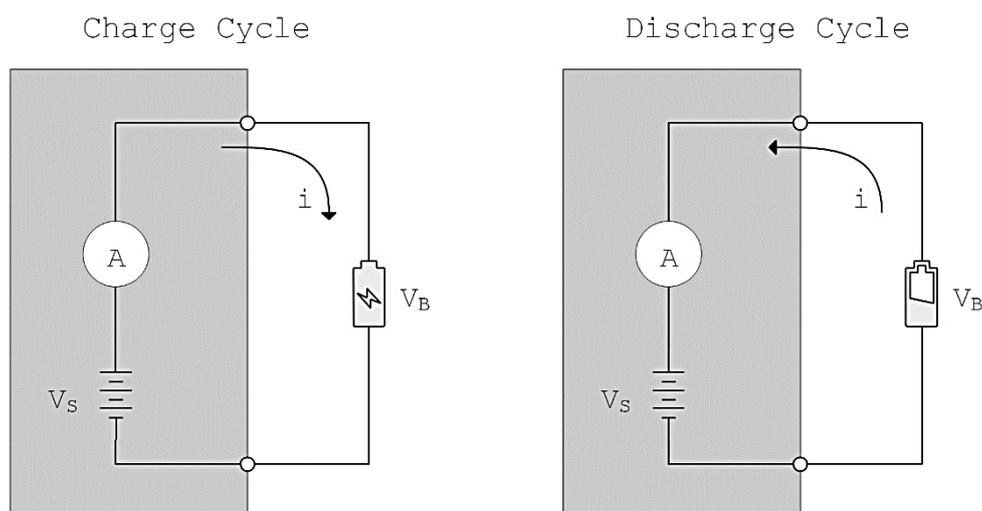
**Soluzione elettrolitica:**  $\text{LiPF}_6$  in EC:DEC 1%VC 5%FEC come elettrolita organico a base litio (EC: Etilen Carbonato; DEC: Dietilen Carbonato; VC: Vinil Carbonato; FEC: Fluoroetilen Carbonato);

**Elettrodo positivo:** Cobalto Nitroprussiato formulato con CMC (Carbossi Metil Cellulosa) come binder; depositato su foglio di rame o di alluminio (maggiori dettagli in §3.2.3.);

Definito l'assemblaggio queste venivano chiuse in pressa pneumatica a 1000 psi. Per le batterie a base di litio è stato necessario servirsi di una *glovebox* a flusso di argon. L'assemblaggio delle batterie acquose è avvenuto in aria. Per quanto riguarda la componentistica relativa alle coin cell studiate in spettroscopia XAS *operando*, sono stati adoperati accorgimenti tecnici discussi più avanti (§ 2.2.3)

Lo studio delle prestazioni è passato per l'analisi galvanostatica a limitazione di potenziale (GCPL), attraverso l'utilizzo di due differenti battery-tester. Un 8 channels MTI Battery Analyzer, impiegato per lo studio a basse correnti e uno Xiamen Battery testing System per lo studio in correnti a medie ed alte intensità. Il principio alla base dell'utilizzo dei battery tester è molto semplice: sono strumenti che simulano ciclicamente la fase di carica e scarica delle batterie, come se queste venissero impiegate nei comuni dispositivi.

Viene erogata e sottratta un'intensità di carica costante alle batterie, entro un predefinito range di potenziale. La limitazione in potenziale è necessaria al fine di evitare la riduzione e l'ossidazione dell'elettrolita. Da questa analisi è possibile risalire ad alcune grandezze caratterizzanti le performance delle batterie, delle quali ai fini di questo studio saranno discusse capacità specifica di carica e di scarica, l'efficienza dei due processi espressi come rapporto tra le capacità e le tempistiche relative di carica e scarica. È inoltre possibile definire il numero di cicli che un sistema di stoccaggio energetico può garantire entro un dato intervallo di prestazioni, ottenendo una stima sul tempo di vita del dispositivo. Un semplificato schema di funzionamento è proposto di seguito (**Fig. 12**).



**Fig. 12.** Schema semplificato per cicli di carica e scarica in un galvanostato. In fase di carica il potenziale strumentale  $V_S > V_B$ , potenziale della batteria; in scarica  $V_S < V_B$ . Per la convenzione sul segno, l'intensità di carica  $i$  è positiva per il ciclo di carica e negativa per la scarica. (Produzione Propria).

Per le correnti impostate, queste venivano calcolate a partire da una capacità teorica. Il calcolo della capacità teorica rappresenta un punto di inizio per le impostazioni delle correnti da studiare. Da una stima delle cariche potenzialmente intercalanti all'interno della struttura del materiale elettrodico, si giunge ad un valore di capacità specifica possibile per le cariche considerate. Da questo valore, definendo le tempistiche delle fasi di carica e scarica si giunge ad un valore di corrente da impostare nei cicli galvanostatici. Per confronto con i risultati ottenuti si va quindi a valutare l'attendibilità della stima effettuata. Di seguito l'impostazione del calcolo:

$$CS_t = \frac{F * n}{MW} \left[ CS_t = \frac{C}{mol} * \frac{mol}{g} = \frac{C}{g} = \frac{A * s}{g} \right]$$

con

- $CS_t$  = Capacità Specifica teorica
- $F$  = Costante di Faraday
- $n$  = numero di cariche scambiate
- $MW$  = massa molare del materiale

Come evinto dall'analisi dimensionale, il valore di capacità specifica corrisponde a Coulomb su grammo di materiale attivo. Da qui è possibile esprimere il valore in termini di Ampere per secondo per grammo. È tuttavia convenzione applicativa esprimere tale grandezza in milliampere per ora su grammo ( $\text{mAhg}^{-1}$ ). In questo elaborato verrà rispettata questa prassi e le capacità specifiche risultanti verranno riportate in  $\text{mAhg}^{-1}$ .

Una volta calcolata la capacità teorica vengono effettuati studi per diversi fattori moltiplicativi della corrente teorica, definiti *Current rates (C-rates)*. Tali fattori esprimeranno l'intervallo temporale atteso al singolo ciclo di carica e scarica. Segue un esempio di calcolo chiarificatore.

*Esempio di calcolo per le correnti da impostare nel galvanostato.* Supponendo l'intercalazione di 2 ioni  $\text{Li}^+$  per unità di formula  $\text{CoFe}(\text{CN})_5\text{NO}$ , calcolo della capacità specifica teorica:  $\text{CS} = 2 \cdot 96485 / 274,8 = 702 \text{ Cg}^{-1}$  corrispondenti a  $195 \text{ mAhg}^{-1}$ . Per una coin-cell con 5mg di materiale attivo si ottengono 0,975mAh. Questo valore viene quindi moltiplicato per il fattore di C-rate su cui si desidera indagare. Supponendo una carica o una scarica di 1 ora, si ottiene il valore di 1C pari a  $1\text{C} = 0,975 \text{ mA}$ . Per 2 semi-cicli in 1 ora (ovvero mezz'ora per semi-ciclo) si ottiene  $2\text{C} = 1,95 \text{ mA}$ . Per un semi-ciclo ogni 2h si ottiene  $\text{C}/2 = 0,487 \text{ mA}$ . Il valore espresso dal C-rate indica così una velocità di riferimento nel completamento del singolo semi-ciclo. Le correnti così impostate vengono poi confrontate con i risultati ottenuti in termini di durata per carica e scarica e quindi interpretate.

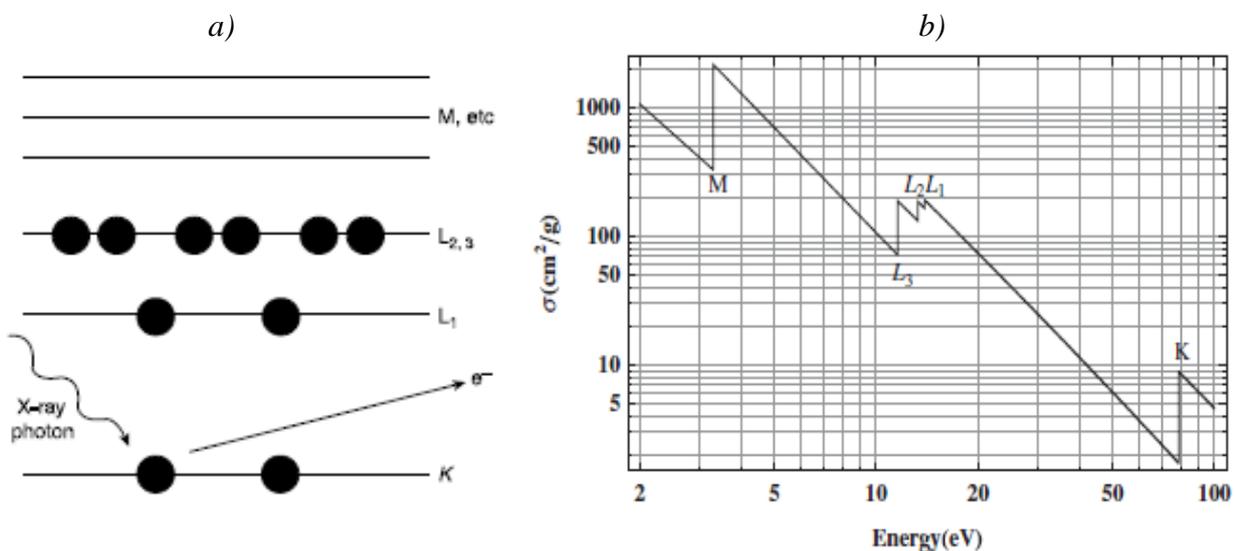
### 2.2.3. Spettroscopia XAFS *operando*

Al fine di indagare i fenomeni alla base del funzionamento delle batterie preparate, queste sono state sottoposte ad analisi di Spettroscopia XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*). L'analisi è stata condotta presso il Sincrotrone ELETTRA di Trieste.

I raggi X sono la parte di radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda compresa indicativamente fra  $10^{-8}$  e  $10^{-12}$  m. A questa energia la luce è prevalentemente assorbita dalla materia per effetto fotoelettrico. In questo processo un fotone X viene assorbito da un atomo e ne provoca l'espulsione di un elettrone di *core* (ad esempio 1s) (**Fig. 13a**). Questo fenomeno è all'origine della presenza di precise discontinuità registrate nell'assorbimento dei raggi X. Queste vengono definite soglie di assorbimento e riflettono

la struttura elettronica interna di un atomo. Il fotoelettrone con cinetica sufficiente ad abbandonare gli stati legati dell'atomo interagisce con il potenziale descritto dagli atomi vicini. Questa interazione è all'origine della struttura fine delle soglie di assorbimento (**Fig. 13b**). Da questa struttura fine è possibile estrarre, in condizioni di un elevato rapporto segnale/rumore, informazioni circa la struttura locale dell'intorno dell'atomo assorbitore (numeri di coordinazione, distanze, stati di ossidazione)

La strumentazione presente presso ELETTRA ha permesso l'analisi XAFS *operando* durante i cicli di carica e scarica di una coin cell appositamente preparata, attraverso la



**Fig. 13.** *a)* Illustrazione schematica dell'assorbimento fotoelettrico. *b)* andamento del coefficiente di assorbimento di massa contro l'energia del raggio X.

quale è stata condotta la radiazione X da sincrotrone. La coin cell è stata assemblata in modo tale da minimizzare le attenuazioni del segnale in uscita. A tal fine i *case* di acciaio sono stati forati al centro e coperti con fogli di Mylar, trasparenti alla radiazione. L'elettrodo a base di cobalto nitroprussiato è stato invece steso su alluminio anziché su rame.

## 2.3. TRATTAMENTO DATI

Il trattamento dei dati è stato avvenuto con l'ausilio di Origin<sup>PRO</sup> 9.0 64bit e Microsoft Excel 2016.

Per un rapido trattamento dei dati relativi alle voltammetrie cicliche è stato scritto uno script per Origin, qui di seguito riportato:

```
a=wks.ncols;
for(ii=1;ii<=a;ii+2) col($(ii)) [L]$=Potential;
    for(ii=1;ii<=a;ii+2) col($(ii)) [U]$ = V vs. SCE;
    for(ii=1;ii<=a;ii+2) wks.col$(ii).type = 4;
for(ii=2;ii<=a;ii+2) col($(ii)) [L]$=Current;
    for(ii=2;ii<=a;ii+2) col($(ii)) [U]$ = A;
    for(ii=2;ii<=a;ii+2) col($(ii)) [C]$= $(ii/2) Scan ;
    for(ii=2;ii<=a;ii+2) col($(ii))=col($(ii))/1000000;
    for(ii=2;ii<=a;ii+2) wks.col$(ii).type=1;
    for(ii=2;ii<=a;ii+2) plotxy ($(ii)) hide:=1 plot:=200 size:=0.5;
    for(ii=2;ii<=a;ii+2)   integ1 iy:=col($(ii)) type:=mat;
```

Il codice presenta una struttura a *loop*. Una volta importato il dato grezzo viene chiesto al software di compiere operazioni sulle colonne piene. Per le colonne dispari, contenenti i valori di potenziale, viene definito il nome della grandezza e dell'unità di misura (che andranno a definire il titolo dell'asse corrispondente) e vengono definite come *X*. Per le colonne pari, contenenti i valori di intensità di corrente, oltre a nome e unità di misura, viene chiesto di etichettare la colonna con un numero progressivo identificante il numero della scansione corrispondente. Ne viene inoltre convertito il valore da  $\mu\text{A}$  ad *A* e definite tali colonne come *Y*. Il comando successivo genera un grafico con layout definito per ciascuna curva. In ultimo viene chiesto di restituire il valore dell'area integrale delle curve presenti.

## 3. Risultati e discussione

Di seguito verranno esposti i principali risultati ottenuti secondo le metodologie precedentemente riportate. Si sono cercate ed ottenute innanzitutto informazioni relative alla stechiometria del prodotto di sintesi, attraverso analisi elementare ed analisi termogravimetrica. Individuata la stechiometria si è passati alla ricerca della presenza di gruppi funzionali legati, tramite spettroscopia infrarossa, come prima conferma della riuscita della sintesi. L'analisi di diffrazione dei raggi X su polveri ha permesso l'identificazione della fase e la comprensione delle trasformazioni strutturali indotte con il trattamento termico impostato. La caratterizzazione del comportamento elettrochimico del materiale attraverso voltammetrie cicliche e ciclazione galvanostatica ha simulato l'applicazione del cobalto nitroprussiato come materiale elettrodico per batterie. Lo studio XAFS *operando* ha permesso infine di ricavare informazioni di carattere fenomenologico circa il comportamento chimico del materiale in fase di carica e scarica in una coin cell.

### 3.1. CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE OTTENUTO

#### 3.1.1. Sintesi

Il prodotto sintetizzato è stato separato e quindi pesato. In **Tab. 4** sono riportate le masse e quindi le concentrazioni reali dei reagenti di ciascuna sintesi. In **Tab. 5** invece sono riportate le pesate di prodotto ottenuto per ciascuna delle sintesi condotte e le relative rese. Come si vedrà più avanti la stechiometria del prodotto sintesi risultante è stata così definita:



Sintesi	Sostanza	C <sub>reale</sub> [mol/L]	PM [g/mol]	Volume [L]	m <sub>reale</sub> [g]
S_03	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	0,020	291,04	0,1	0,5845
	Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] · 2H <sub>2</sub> O	0,020	297,95	0,1	0,5967
	NaNO <sub>3</sub>	0,999	84,99	0,05	4,2454
S_04	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	0,020	291,04	0,1	0,5832
	Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] · 2H <sub>2</sub> O	0,020	297,95	0,1	0,5998
	NaNO <sub>3</sub>	0,999	84,99	0,05	4,2466
S_05	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	0,020	291,04	0,5	2,9114
	Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] · 2H <sub>2</sub> O	0,020	297,95	0,5	2,9802
	NaNO <sub>3</sub>	0,100	84,99	0,25	21,2422
S_06	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	0,020	291,04	0,1	0,5824
	Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] · 2H <sub>2</sub> O	0,020	297,95	0,1	0,5963
	NaNO <sub>3</sub>	0,100	84,99	0,05	4,249

**Tab. 4.** Concentrazioni effettive delle soluzioni dei reagenti.

Codice Sintesi	Codice Prodotto	Massa Prodotto [g]	Resa [%]
S_03	CoNP_03	0,4445	61,1
S_04	CoNP_04	0,4453	61,3
S_05	CoNP_05	2,1838	60,2
S_06	CoNP_06	0,3873	53,4

**Tab. 5.** Masse di prodotto e rese percentuali ottenute per ciascuna sintesi.

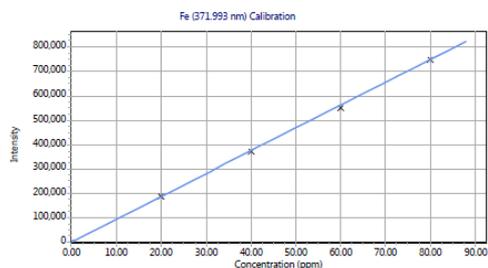
### 3.1.2. MP-AES

Di seguito vengono riportati i risultati relativi alle calibrazioni alle differenti lunghezze d'onda selezionate per l'analisi elementare di Ferro e Cobalto, direttamente estratti dal report dello strumento (**Fig. 14**).

In seguito alle calibrazioni sono state condotte le analisi per i campioni a concentrazione incognita, riassunte di seguito sempre riportando il dato originale del report strumentale (**Fig. 15**).

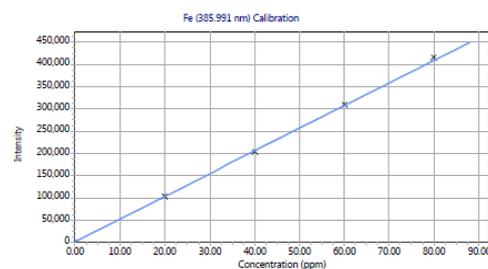
Fe (371.993 nm)  
 Intensity = 9361.81382346 \* Concentration - 0.02086895  
 Correlation coefficient: 0.99989

Standards	Intensity	Method Concentration	Calculated Concentration	% Error
Blank	0.00	0.00	0.00	N/A
Standard 1	186395.18	20.00	19.91	0.45
Standard 2	371320.63	40.00	39.66	0.84
Standard 3	550947.20	60.00	58.85	1.92
Standard 4	749578.29	80.00	80.07	0.08



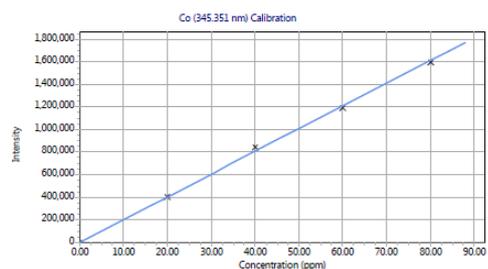
Fe (385.991 nm)  
 Intensity = 5120.05748663 \* Concentration - 0.04298098  
 Correlation coefficient: 0.99995

Standards	Intensity	Method Concentration	Calculated Concentration	% Error
Blank	0.00	0.00	0.00	N/A
Standard 1	102495.37	20.00	20.02	0.09
Standard 2	204114.26	40.00	39.87	0.34
Standard 3	309437.06	60.00	60.44	0.73
Standard 4	416191.66	80.00	81.29	1.61



Co (345.351 nm)  
 Intensity = 20168.78324653 \* Concentration + 0.03830664  
 Correlation coefficient: 0.99948

Standards	Intensity	Method Concentration	Calculated Concentration	% Error
Blank	0.00	0.00	0.00	N/A
Standard 1	403100.62	20.00	19.99	0.07
Standard 2	843826.79	40.00	41.84	4.60
Standard 3	1194913.67	60.00	59.25	1.26
Standard 4	1596292.18	80.00	79.15	1.07



Co (350.228 nm)  
 Intensity = 8935.16093953 \* Concentration + 0.00985755  
 Correlation coefficient: 0.99965

Standards	Intensity	Method Concentration	Calculated Concentration	% Error
Blank	0.00	0.00	0.00	N/A
Standard 1	174648.28	20.00	19.55	2.27
Standard 2	361306.77	40.00	40.44	1.09
Standard 3	519755.11	60.00	58.17	3.05
Standard 4	688073.52	80.00	77.01	3.74

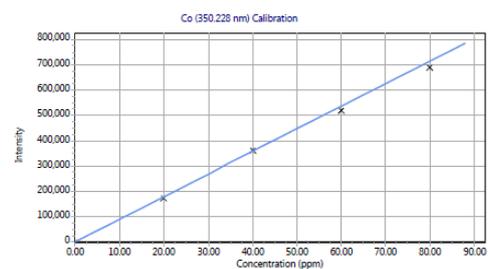


Fig. 14. Estratto del report strumentale per la calibrazione delle rette per l'analisi MP-AES

Ottenute le quantità di Fe e Co nei campioni è stato possibile ricavarne i rapporti stechiometrici nel composto, estrapolato dal rapporto fra la quantità dell'elemento nel campione in ppm fratto il peso molecolare dell'elemento stesso. Così facendo è stato possibile ricavare le quantità relative di Fe e Co all'interno dei campioni, quindi i coefficienti stechiometrici  $\nu$ . I risultati sono riaccolti in **Tab. 6**.

Label	Element Label (nm)	Conc	%RSD	Unadjusted Conc	Intensity	%RSD
CoNP_03	Fe (385.991 nm)	36.32 (ppm)	0.88	36.32 (ppm)	185956.13	0.88
CoNP_03	Fe (371.993 nm)	35.17 (ppm)	3.00	35.17 (ppm)	329260.08	3.00
CoNP_03	Co (345.351 nm)	35.72 (ppm)	1.09	35.72 (ppm)	720398.70	1.09
CoNP_03	Co (350.228 nm)	34.93 (ppm)	1.07	34.93 (ppm)	312099.27	1.07
CoNP_03T	Fe (385.991 nm)	28.82 (ppm)	1.27	28.82 (ppm)	147583.91	1.27
CoNP_03T	Fe (371.993 nm)	27.63 (ppm)	1.27	27.63 (ppm)	258622.79	1.27
CoNP_03T	Co (345.351 nm)	27.95 (ppm)	0.82	27.95 (ppm)	563749.01	0.82
CoNP_03T	Co (350.228 nm)	27.01 (ppm)	2.00	27.01 (ppm)	241298.46	2.00
CoNP_04	Fe (385.991 nm)	36.78 (ppm)	0.76	36.78 (ppm)	188310.01	0.76
CoNP_04	Fe (371.993 nm)	36.25 (ppm)	0.88	36.25 (ppm)	339375.22	0.88
CoNP_04	Co (345.351 nm)	36.64 (ppm)	0.68	36.64 (ppm)	738985.40	0.68
CoNP_04	Co (350.228 nm)	36.06 (ppm)	1.38	36.06 (ppm)	322237.87	1.38
CoNP_04T	Fe (385.991 nm)	32.08 (ppm)	0.15	32.08 (ppm)	164257.47	0.15
CoNP_04T	Fe (371.993 nm)	30.79 (ppm)	1.40	30.79 (ppm)	288234.45	1.40
CoNP_04T	Co (345.351 nm)	31.07 (ppm)	2.25	31.07 (ppm)	626642.98	2.25
CoNP_04T	Co (350.228 nm)	30.62 (ppm)	1.04	30.62 (ppm)	273596.29	1.04

Fig. 15. Estratto del report strumentale dei risultati dell'analisi MP-AES.

Campione	Elemento	lunghezza d'onda[nm]	Conc. [ppm]	AW [g/mol]	Conc/AW	Conc/AW Media	$\nu$
CoNP_03	Fe	385,991	36,32	55,845	0,6504	0,6401	1
		371,993	35,17	55,845	0,6298		
	Co	345,351	35,72	58,933	0,6061	0,5994	0,94
		350,228	34,93	58,933	0,5927		
CoNP_03T	Fe	385,991	28,82	55,845	0,5161	0,5054	1
		371,993	27,63	55,845	0,4948		
	Co	345,351	27,95	58,933	0,4743	0,4663	0,92
		350,228	27,01	58,933	0,4583		
CoNP_04	Fe	385,991	36,78	55,845	0,6586	0,6539	1
		371,993	36,25	55,845	0,6491		
	Co	345,351	36,64	58,933	0,6217	0,6168	0,94
		350,228	36,06	58,933	0,6119		
CoNP_04T	Fe	385,991	32,08	55,845	0,5744	0,5629	1
		371,993	30,79	55,845	0,5513		
	Co	345,351	31,07	58,933	0,5272	0,5234	0,93
		350,228	30,62	58,933	0,5196		

Tab. 6. Concentrazioni di Fe e Co nel prodotto sintetizzato e relativi rapporti stechiometrici ottenuti.

Il valore mediato per i 4 campioni del rapporto fra Fe e Co è risultato essere di **1:0,93**.

È stato successivamente determinato secondo la medesima procedura anche il contenuto in Sodio nei campioni, che è risultato essere in rapporto stechiometrico di **0,07:1** con il Ferro. In questo modo la formula molecolare del composto sintetizzato risulta essere:

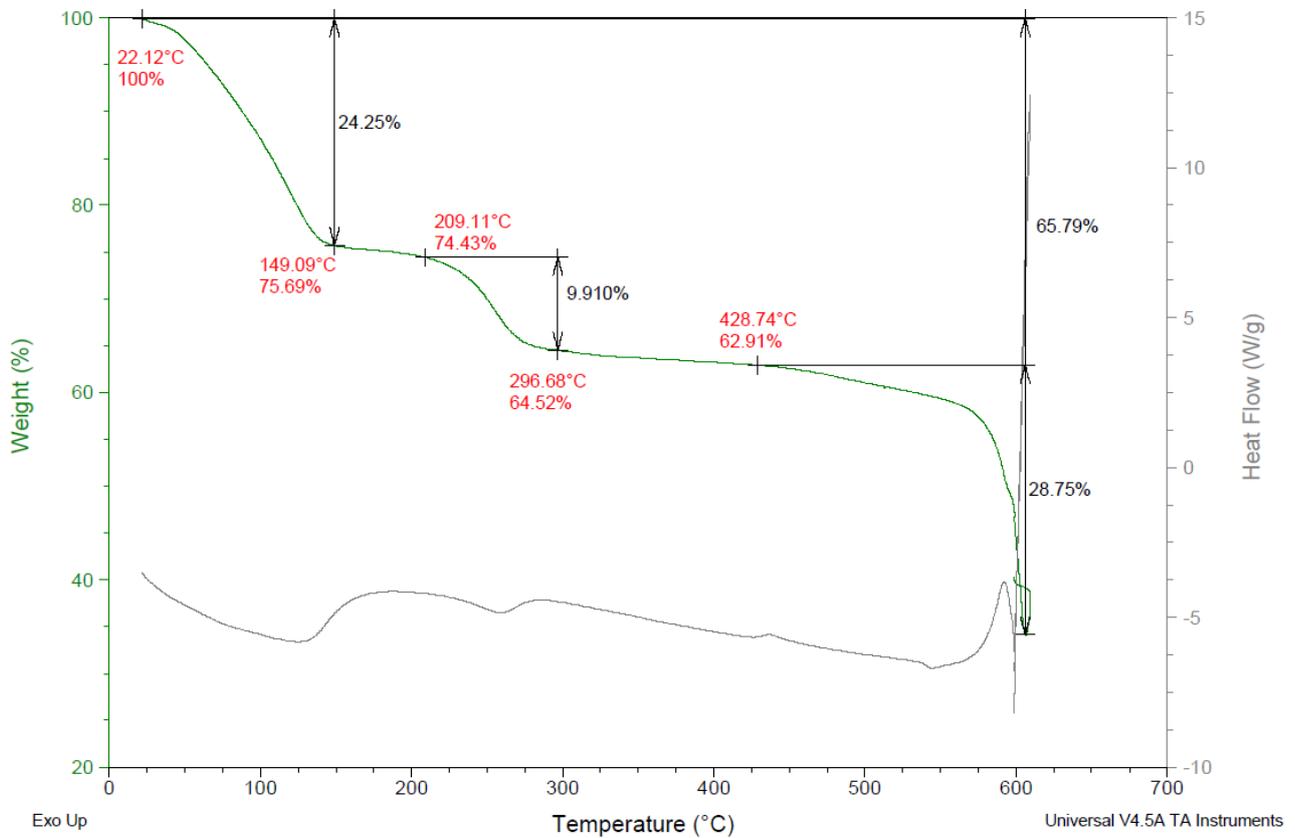


Con un contenuto in acqua  $x$  determinato tramite TGA.

### 3.1.3. Analisi Termica TGA

Come anticipato in §2.2.1.3, in assenza del rilevatore IR dei gas in uscita dal materiale, i risultati ottenuti sono stati confrontati con gli studi [68,74] per l'identificazione delle specie uscenti. Sono stati analizzati i campioni CoNP\_03 e CoNP\_04, ovvero i prodotti delle sintesi S\_03 e S\_04 non sottoposti a trattamento termico. Di seguito i risultati delle prove (**Fig. 16** e Fig. 17)

Per il grafico di CoNP\_03 è rappresentata in seconda ordinata la potenza termica scambiata per unità di massa. I grafici mostrano un andamento molto simile. Per entrambi i campioni risulta essere presente il 24% circa in massa di acqua. Da tale informazione è possibile ricavare l'indice stechiometrico d'acqua nella formula molecolare. Per le ulteriori perdite di peso è lecito presupporre che appartengano a perdite di CN e NO. La perdita in peso totale è del 65% circa. Interessante notare l'aumento in peso del materiale a seguito dell'introduzione di aria a 600°C, dovuto alla formazione di ossidi.

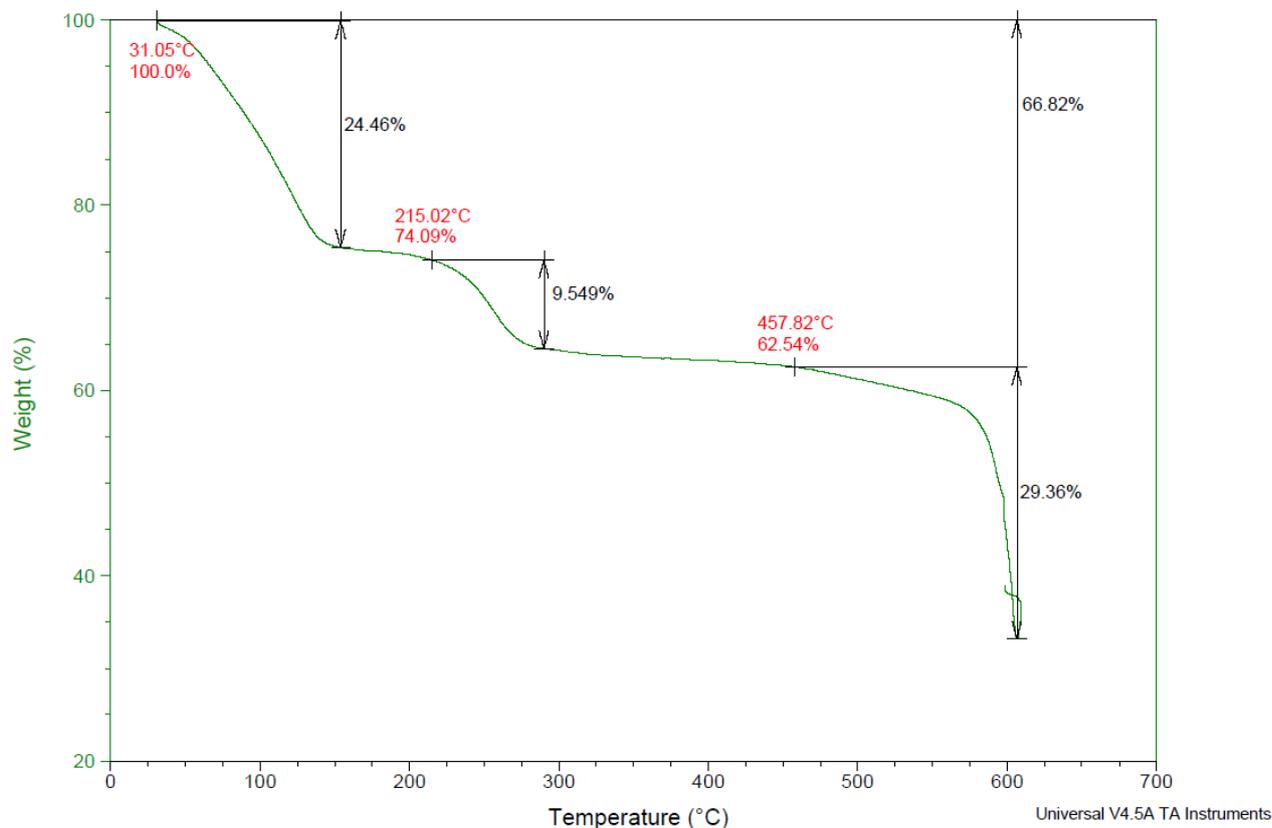


**Fig. 16.** Analisi Termogravimetrica per il campione CoNP\_03. In seconda ascissa è riportato il calore scambiato per unità di massa. Per le etichette in rosso, temperatura e percentuale in peso in quel punto rispetto al peso iniziale; in nero le perdite in peso per il gradino indicato dalla doppia freccia.

## Calcoli quantitativi

### $H_2O$

Supponendo che la perdita in peso dell'acqua si attesti attorno ai 100 °C e che il segnale di caduta nel grafico sia attribuibile alla sola acqua, essa inizia ad allontanarsi dal composto già intorno ai 20-30 °C (i campioni non sono stati disidratati prima dell'analisi) fino ai 150 °C. È appena visibile, anche in derivata, un leggero flesso negativo superati i 100 °C. Ciò potrebbe testimoniare la compresenza di acqua interstiziale e di acqua strutturale. Questa



**Fig. 17.** Analisi Termogravimetrica per il campione CoNP\_04.

informazione andrà cercata attraverso ulteriori analisi. Considerando un 24% in peso d'acqua è possibile calcolare, attraverso i pesi molecolari, l'acqua contenuta nel campione:



$$\begin{cases} y = PM_{Na_{0,7}Co_{0,93}Fe(CN_5)(NO)} + xPM_{H_2O} \\ 18x = 0,24y \end{cases}$$

$$\begin{cases} y = 272,34 + 18x \\ 18x = 0,24y \end{cases}$$

$$\begin{cases} y = 357,9 \\ x = 4,8 \end{cases}$$

Dall'analisi TGA risultano quindi 4,8 molecole d'acqua di idratazione, approssimabili a 5. La **stechiometria** del prodotto sintetizzato risulta essere:



L'indice stechiometrico di acqua così stimato è del tutto in linea con gli altri studi sul cobalto nitroprussiato [68,69]

### *CN e NO*

Per quanto riguarda invece le perdite di peso attestatesi attorno ai 210°C e 430°C, in assenza dell'analizzatore IR, è difficile stabilire di cosa effettivamente si tratti. L'analisi andrebbe quindi ripetuta con l'ausilio di tale rilevatore. Le perdite in peso del 9-10% prima e del 30% poi, in base ad un calcolo attraverso i pesi molecolari, potrebbero essere, in via ipotetica, attribuite come segue:

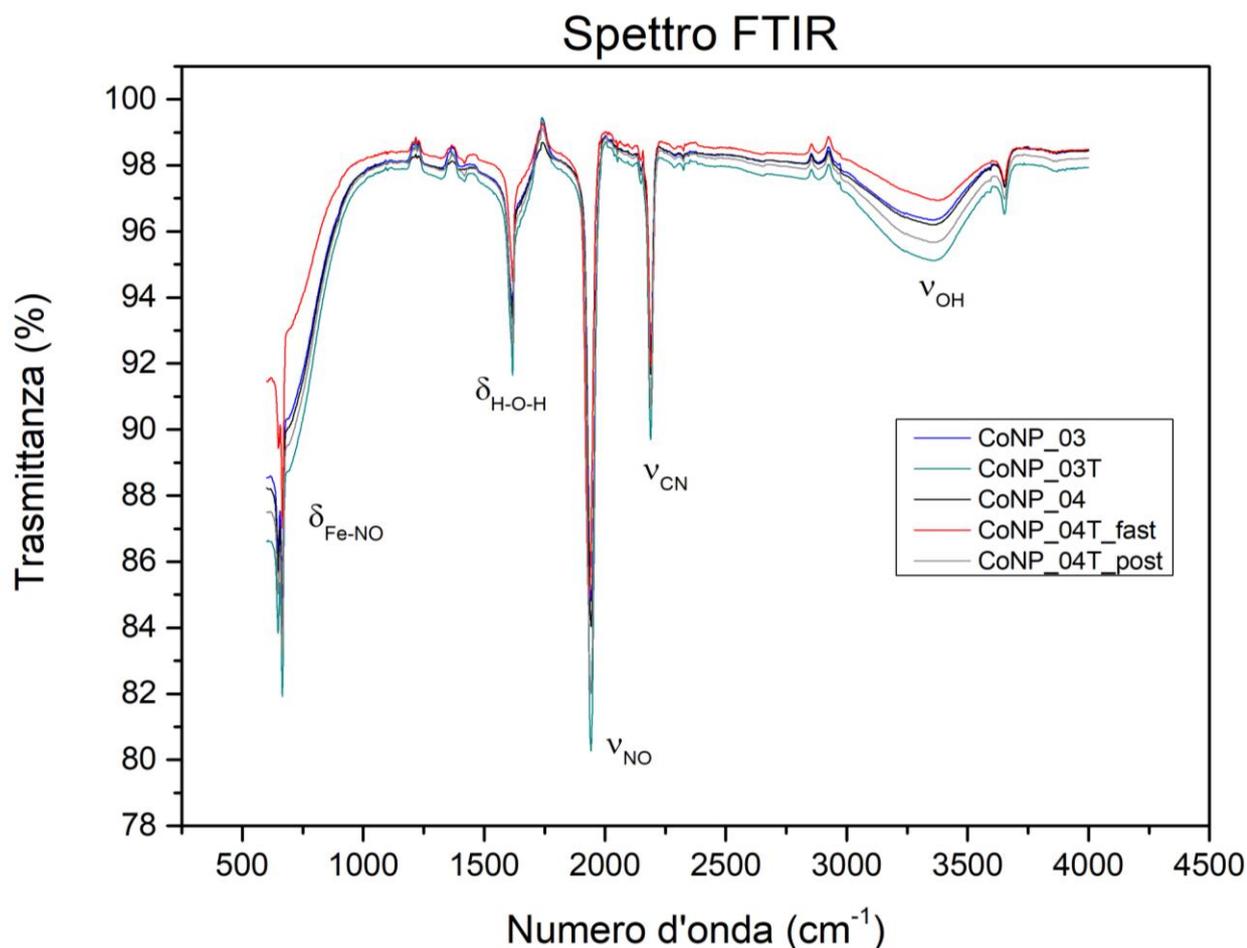
$$1 - \frac{PM_{\text{Co}_{0,9}\text{Fe}(\text{CN}_5)(\text{NO})} - PM_{\text{NO}}}{PM_{\text{Co}_{0,9}\text{Fe}(\text{CN}_5)(\text{NO})}} = 0,112 \quad \rightarrow \text{Perdita in peso attesa} = 11,2\%$$

$$1 - \frac{PM_{\text{Co}_{0,9}\text{Fe}(\text{CN}_5)(\text{NO})} - PM_{\text{CN}}}{PM_{\text{Co}_{0,9}\text{Fe}(\text{CN}_5)(\text{NO})}} = 0,097 \quad \rightarrow \text{Perdita in peso attesa} = 9,7\%$$

In base a quanto calcolato sembrerebbe che il primo legante ad abbandonare il campione possa essere un CN. Per il secondo salto invece, dato che potrebbe essere una perdita di tre leganti a peso molecolare molto simile (ovvero 4 combinazioni dei due), non ci sono condizioni per avanzare ipotesi.

### 3.1.4. FT-IR ATR

Di seguito viene mostrato il grafico riportante la somma degli interferogrammi ottenuti per i diversi campioni (**Fig. 18**), la cui preparazione è stata descritta in §2.2.1.3.



**Fig. 18.** Spettri in Trasmittanza del Cobalto Nitroprussiato ottenuto dalle Sintesi S\_03 e S\_04. Le diciture fast e post fanno riferimento alla forma non idrata ed idrata.

L'attribuzione dei picchi è avvenuta confrontando i risultati ottenuti con lo studio sul cobalto nitroprussiato pubblicato da *Mullica et al.* nel 1991 [68]. Le attribuzioni principali sono raccolte in **Tab. 7**. Come da uso comune, sono stati indicati con  $\nu$  i modi vibrazionali di *stretching* e con  $\delta$  quelli di *bending*.

Assegnazione	Numero d'onda [cm <sup>-1</sup> ]
Fe-NO ( $\delta$ )	665
H-O-H ( $\delta$ )	1618
N $\equiv$ O ( $\nu$ )	1941 (1948 [68])
C $\equiv$ N ( $\nu$ )	2188
OH ( $\nu$ )	Da 3200 a 3600

**Tab. 7.** Attribuzione dei principali modi vibrazionali relativamente alle posizioni dei numeri d'onda.  $\nu$ =stretching;  $\delta$ =bending.

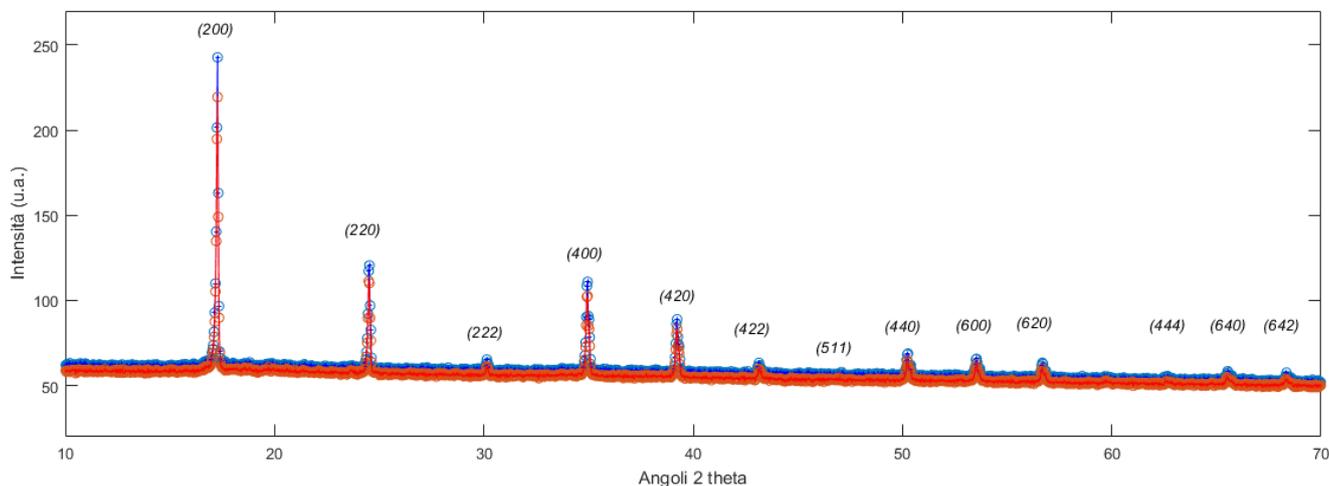
La concordanza con i risultati di Mullica [68] sembrerebbe confermare la presenza dei modi vibrazionali attesi dalla presenza dei gruppi funzionali tipici del Cobalto Nitroprussiato, confermando la formazione del prodotto di sintesi desiderato. L'unica discrepanza è stata riscontrata con il segnale stretching dell'N $\equiv$ O.

È doveroso notare che i picchi attribuiti a C $\equiv$ N, N $\equiv$ O e Fe-NO cadono esattamente allo stesso numero d'onda per tutti i campioni, eccetto per la forma non idrata del composto (CoNP\_04T\_ *fast*). Per tutti e tre i segnali abbiamo uno shift delle posizioni dei picchi di qualche cm<sup>-1</sup> (**Tab. 8**). Tali spostamenti energetici, relativi all'accessibilità dei moti vibrazionali, sono probabilmente attribuibili all'acqua interstiziale presente nel composto. La presenza o meno di acqua nell'intorno chimico del composto potrebbe indurre a riassetamenti strutturali, con conseguente modifica dei livelli energetici vibrazionali. Per quanto riguarda invece i segnali di OH( $\nu$ ) e H-O-H( $\delta$ ), in linea con le attese, non subiscono shift bensì un differente conteggio di fotoni al rivelatore per la forma idrata (rosa, *post*) e non idrata (viola, *fast*). Ciò dovrebbe confermare l'ipotesi iniziale. L'evidente differenza di colore fra la forma rosa, esposta all'aria, e la forma viola, non esposta all'aria, è molto probabilmente dovuta alla presenza o meno di acqua di idratazione, dovuta all'umidità dell'aria.

	Numero d'onda [cm <sup>-1</sup> ]		
	C $\equiv$ N ( $\nu$ )	N $\equiv$ O ( $\nu$ )	Fe-NO ( $\delta$ )
CoNP_04T_ <i>fast</i>	2191	1934	666
<b>Tutti gli altri</b>	2188	1941	665

**Tab. 8.** Posizione dei segnali di trasmittanza per il campione viola (*fast*) in relazione agli altri.

### 3.1.5. Diffrazione di Raggi-X con Metodo delle Polveri

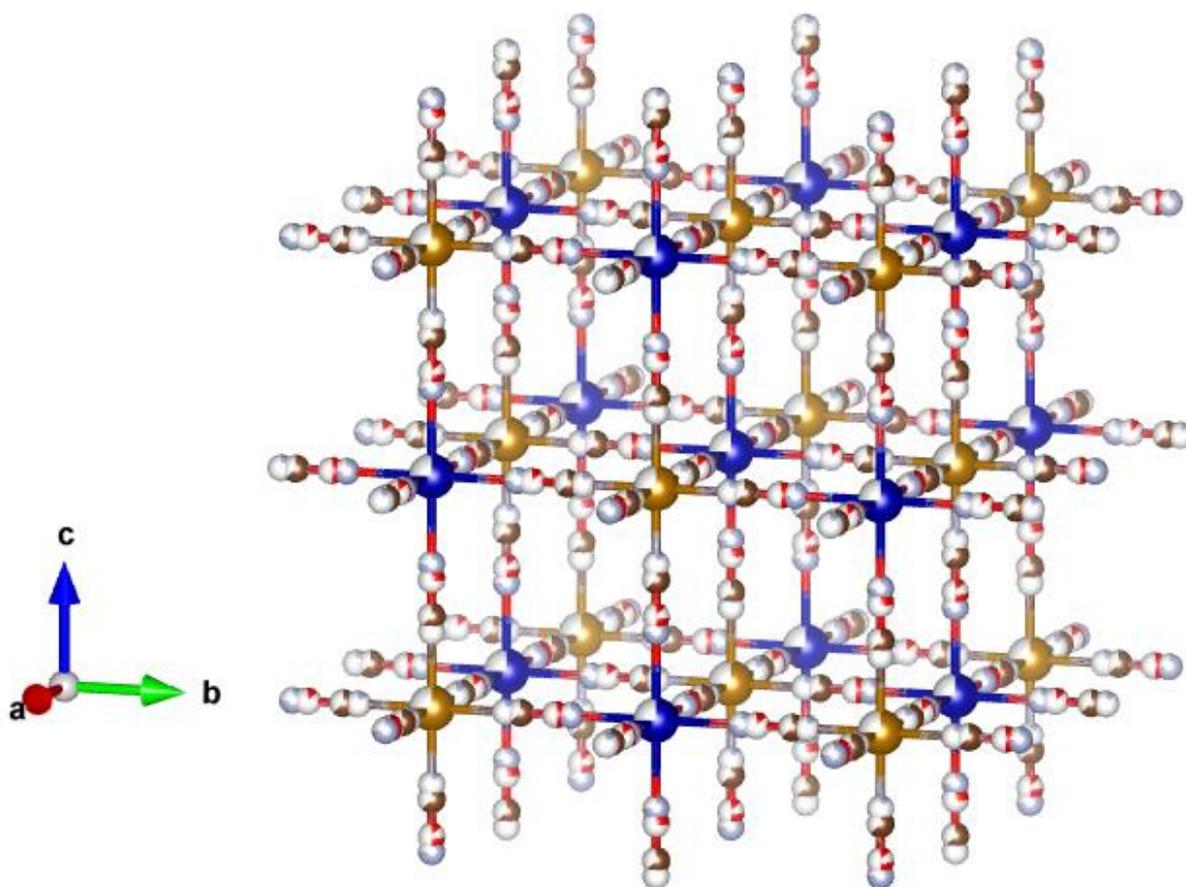


**Fig. 19.** Pattern di diffrazione ai raggi X su polvere per CoNP\_03T in blu e CoNP\_04T in rosso. In corrispondenza dei segnali principali sono riportati gli indici (hkl) dei piani di Miller corrispondenti.

Dall'analisi dei pattern PXRD ottenuti dai campioni CoNP\_03T e CoNP\_04T è risultata la stessa fase cristallina per i due composti. Le posizioni e il numero dei picchi corrispondono ad una struttura cubica di gruppo spaziale  $Fm-3m$ , identificata per confronto con *Mullica et al* [68]. La numerazione proposta tra parentesi nel grafico rappresenta la terna degli indici dei piani di Miller ( $hkl$ ). La sovrapposizione completa dei pattern di diffrazione mostra l'equivalenza della fase cristallina dei due campioni (**Fig. 19**).

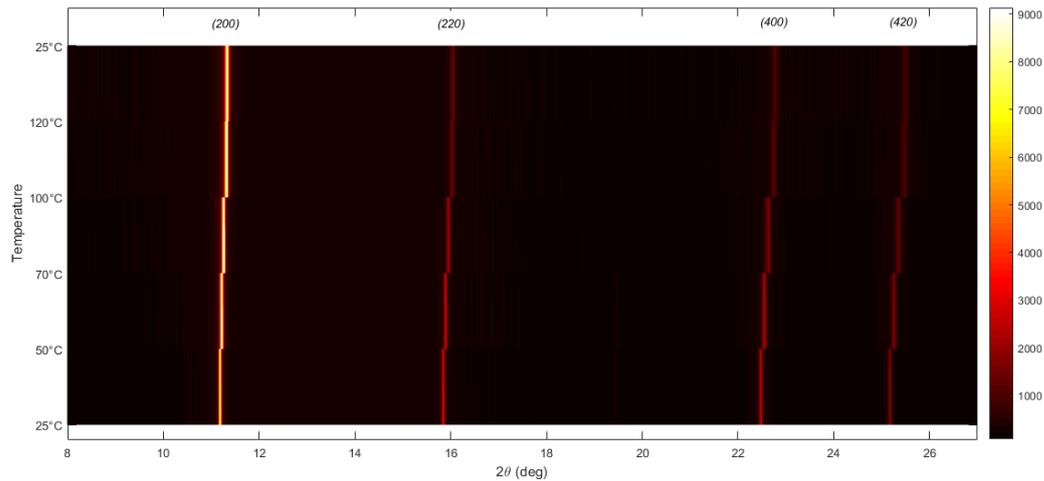
In **Fig. 20** è riportata la struttura modello del cobalto nitroprussiato, pubblicata da *Mullica et. al* [68] e raffigurata per mezzo del software VESTA [75]. L'ausilio di palline parzialmente colorate, indicanti i vari atomi, permette la rappresentazione grafica della diversa occupazione degli atomi stessi. La struttura cubica a facce centrate,  $Fm-3m$ , presenta un gran numero di vacanze e un'occupazione del ferro e del cobalto pari a  $\frac{3}{4}$ . Il ferro coordina cinque gruppi ciano e un nitrosile, mentre il cobalto è legato a cinque gruppi ciano e una molecola d'acqua. Sia il gruppo nitrosile che l'acqua strutturale non agiscono da leganti a ponte, a differenza dei cianuri i quali connettono chimicamente e strutturalmente i due metalli, dando luogo a catene ripetitive Fe-C-N-Co ortogonali costituenti il reticolo cubico.

I pattern derivanti dall'analisi in scansione di temperatura sono riportati in **Fig. 21** con vista dall'alto. I vari colori riportati nella mappa corrispondono alle intensità delle riflessioni proposte in numero ridotto, a solo scopo illustrativo. Come si può notare, si ha uno shift di tutti i picchi al variare della temperatura fino a 120°C verso angoli  $2\theta$  maggiori: questo sta ad indicare una contrazione della cella strutturale, probabilmente correlato alla perdita di acqua interstiziale al crescere della temperatura. Inoltre, durante la rampa le riflessioni perdono di intensità, tranne quella corrispondente al piano (200), che inversamente acquista intensità. Questo fatto indica che non si ha una perdita dell'ordine strutturale, piuttosto un riarrangiamento. Avvenuta la perdita di acqua, il pattern a 25°C dopo il raffreddamento eguaglia il precedente a 120°C. Quest'ultima figura di diffrazione rappresenta con molta probabilità la struttura di CoNP utilizzato come materiale attivo nelle coin cell preparate. Queste difatti vengono preparate in atmosfera inerte e in condizioni di disidratazione spinta.

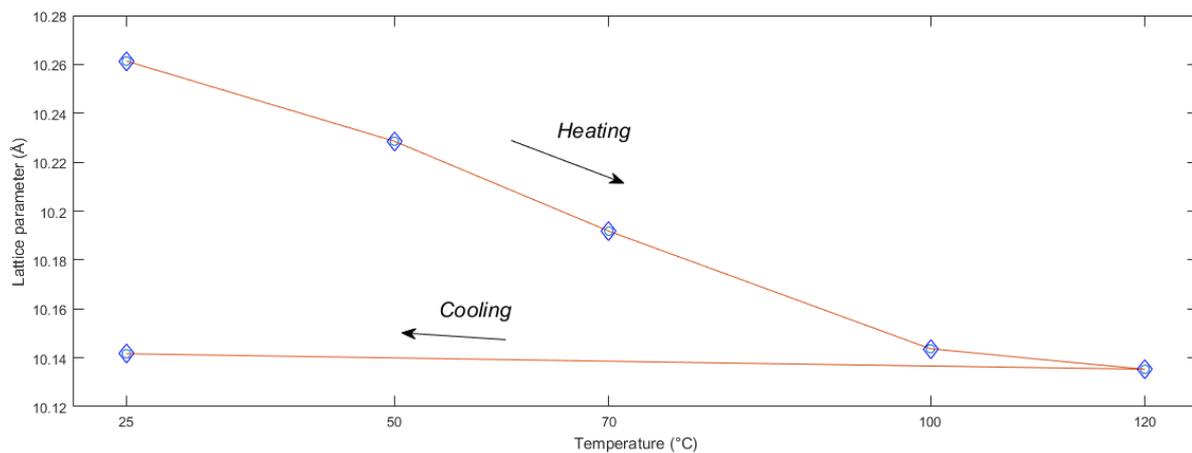


**Fig. 20.** Struttura del cobalto nitroprussiato Fm-3m.

In **Fig. 22** è riportato l'andamento del parametro di cella al variare della temperatura, ricavato dall'analisi di *Profile matching*. Si conferma la contrazione della struttura concomitante alla perdita di acqua interstiziale. Il parametro di cella passa da un valore di 10.26 Å a 25°C nella sua forma idrata ad uno di 10.14 Å dopo aver perso l'acqua interstiziale. Tale parametro di cella si mantiene costante anche dopo il successivo raffreddamento.



**Fig. 21.** Figure di diffrazione dei raggi x su polvere con rampa di riscaldamento. La colorazione dei segnali riflette l'intensità dei segnali in unità arbitrarie.

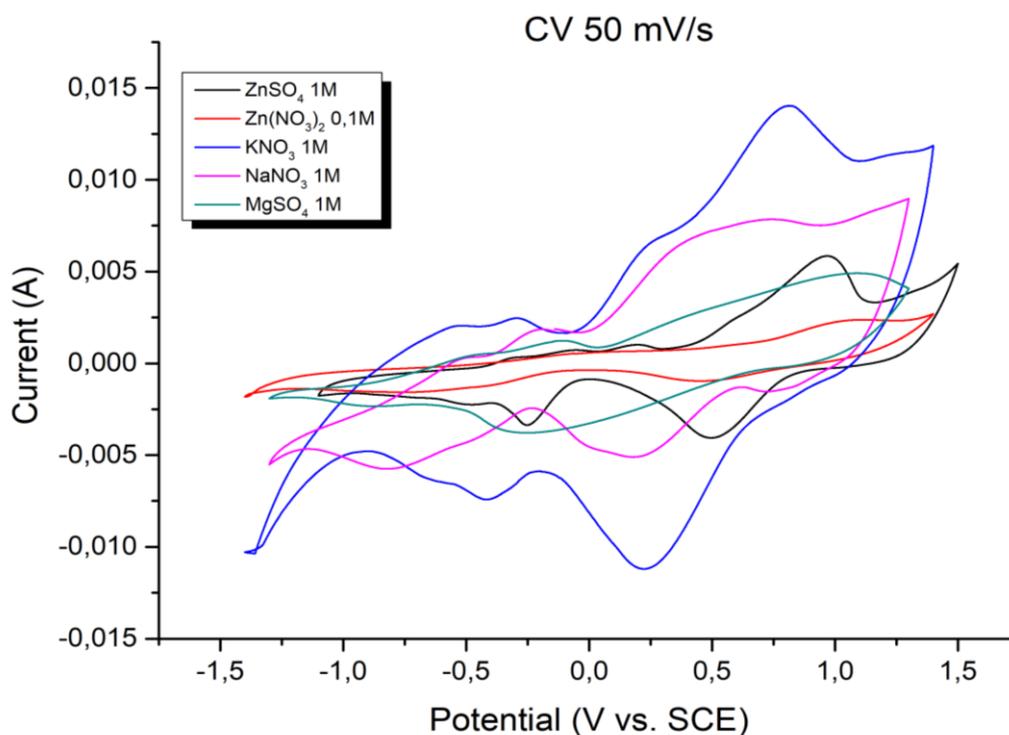


**Fig. 22.** Andamento del parametro di cella cubica in funzione della temperatura

## 3.2. CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

### 3.2.1. CV in soluzione acquosa

Di seguito verranno riportati i risultati relativi agli studi in voltammetria ciclica in soluzione acquosa. Il materiale è stato studiato attraverso la formulazione della pasta elettrodica riportata in §2.2.2.1. Sono state valutate le prestazioni elettrochimiche del materiale in relazione a diverse soluzioni elettrolitiche (**Fig. 23**). In **Tab. 9** ne sono riportate le principali caratteristiche sperimentali. Al fine di ottenere una grandezza facilmente maneggiabile e confrontabile con le prestazioni delle batterie, è stata calcolata la capacità specifica, utilizzando le voltammetrie. Questa viene ricavata a partire dall'area integrale interna alla curva chiusa. Normalizzando per la massa di materiale attivo contenuta all'elettrodo e la velocità di scansione se ne ricava il valore di capacità specifica in mAh/g. Il valore ottenuto è stato quindi diviso per 2, attribuendo per ipotesi egual valore alla fase di scarica e alla fase di carica.



**Fig. 23.** Studio in Voltammetria ciclica per differenti soluzioni elettrolitiche con velocità di scansione pari a 50mV/s.

Elettrolita	Range di Potenziale [V vs SCE]	Area Integrale [AV]	Massa di materiale attivo [mg]	Velocità di Scansione [mV/s]	CS [mAh/g]
ZnSO <sub>4</sub> 1M	-1,1 ~ +1,5	7,77E-03	5,11	50	4,23
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1M	-1,4 ~ +1,4	3,48E-03	4,83	50	2,00
KNO <sub>3</sub> 1M	-1,4 ~ +1,4	2,67E-02	4,2	50	17,66
NaNO <sub>3</sub> 1M	-1,4 ~ +1,4	1,50E-02	5,11	50	8,16
MgSO <sub>4</sub> 1M	-1,3 ~ +1,3	8,20E-03	5,18	50	4,40

**Tab. 9.** Condizioni sperimentali e valori di Capacità Specifica per le curve di **Fig. 23** .

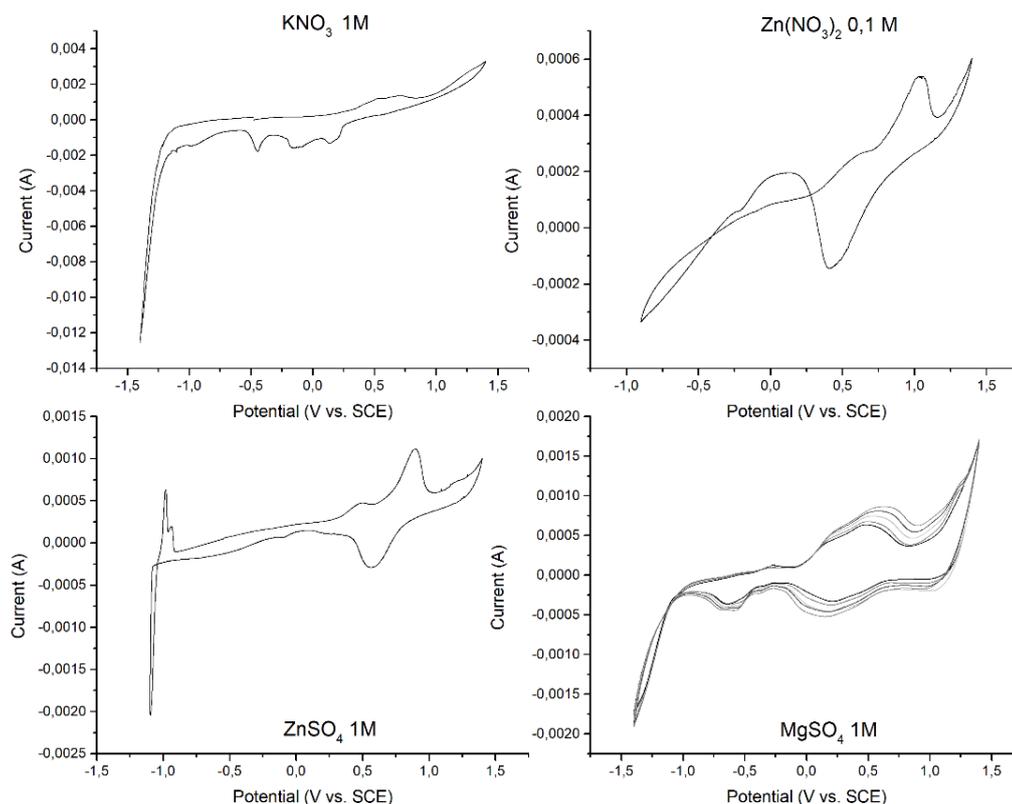
La presenza di picchi, più o meno regolari, per le soluzioni elettrolitiche proposte in **Fig. 23** identifica la presenza di reazioni multiple di riduzione (verso il basso) ed ossidazioni (verso l'alto) al materiale attivo. Sarà dunque possibile scrivere, in via ipotetica e generale, la seguente reazione:



Dove in via di principio, sia Co che Fe ma anche NO possono partecipare al processo redox.

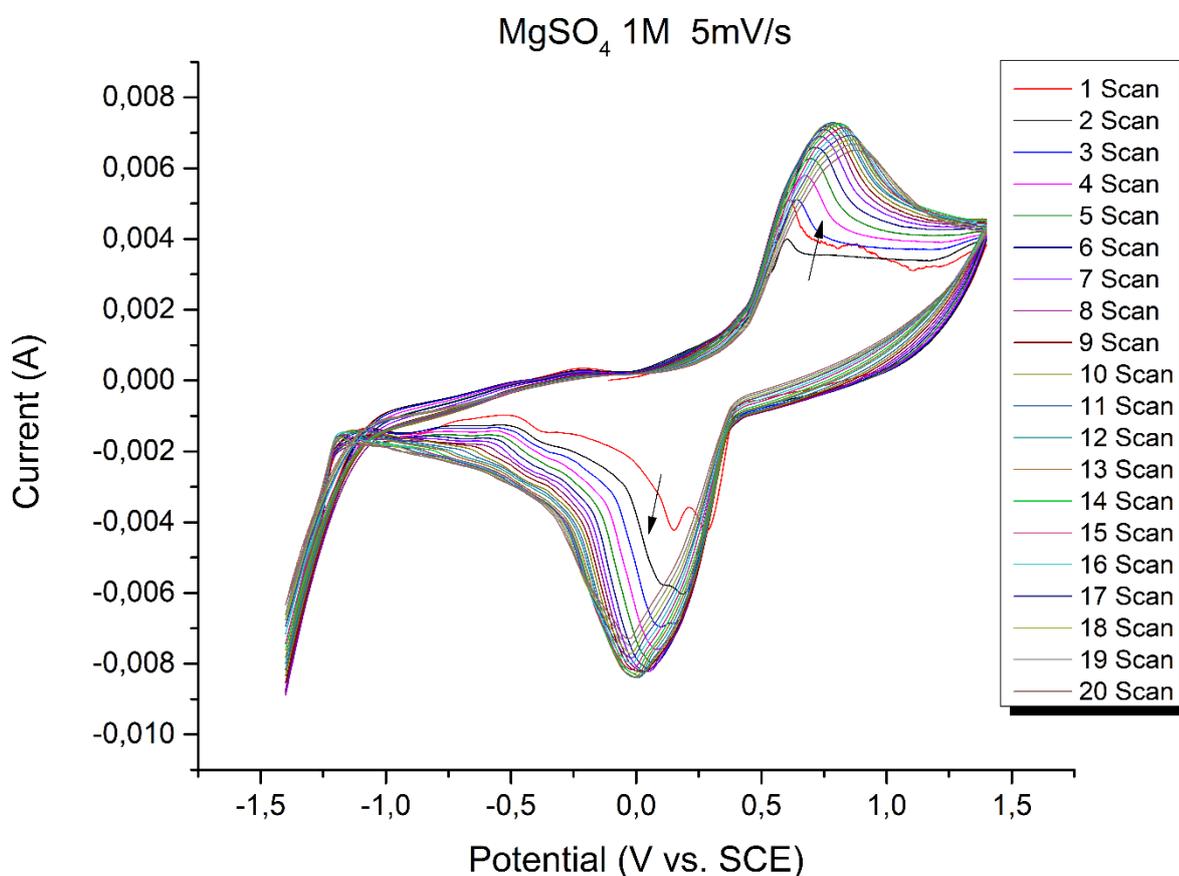
Il range di potenziale applicato è stato individuato a partire da un'analisi del bianco. È stato studiato il range di potenziale compreso fra -1,5V e +1,5V, con la sola maglia di alluminio come elettrodo di lavoro. Il potenziale al quale avveniva la reazione di riduzione e ossidazione della soluzione delimitava i confini della finestra di potenziale.

Tra le soluzioni elettrolitiche oggetto di analisi è stata approfondita l'attenzione nei confronti del magnesio solfato. I motivi di questa scelta sono molteplici. Nonostante l'impiego di questo sale non mostri la miglior capacità specifica fra quelli riportati in **Tab. 9**, ciò è vero esclusivamente per elevate velocità di scansione. Come è mostrato in **Fig. 24**, per basse velocità di scansione l'andamento non è più il medesimo. In questo caso il miglior valore di capacità specifica è da attribuire al nitrato di potassio (80 mAh/g) che però mostra un andamento eccessivamente irregolare e non riproducibile. Sempre per avere un riscontro maneggiabile con eventuali batterie, confrontando i dati corrispondenti agli altri cationi, le capacità specifiche calcolate assumono valori pari a 35 mAh/g per  $\text{MgSO}_4$ , 5 mAh/g per  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , e 17 mAh/g per  $\text{ZnSO}_4$ . Rispetto alle altre soluzioni elettrolitiche, quella di  $\text{MgSO}_4$  esibisce una maggiore stabilità al variare delle velocità di scansione e una maggiore riproducibilità dei risultati. Anche la forma e la regolarità delle curve denota una maggiore stabilità del composto in relazione alle riduzioni e ossidazioni del materiale.



**Fig. 24.** Studi in CV per quattro differenti soluzioni elettrolitiche, a velocità di scansione di 1mV/s per tutte e quattro le analisi. Per  $\text{MgSO}_4$  è riportata la sovrapposizione di 5 cicli.

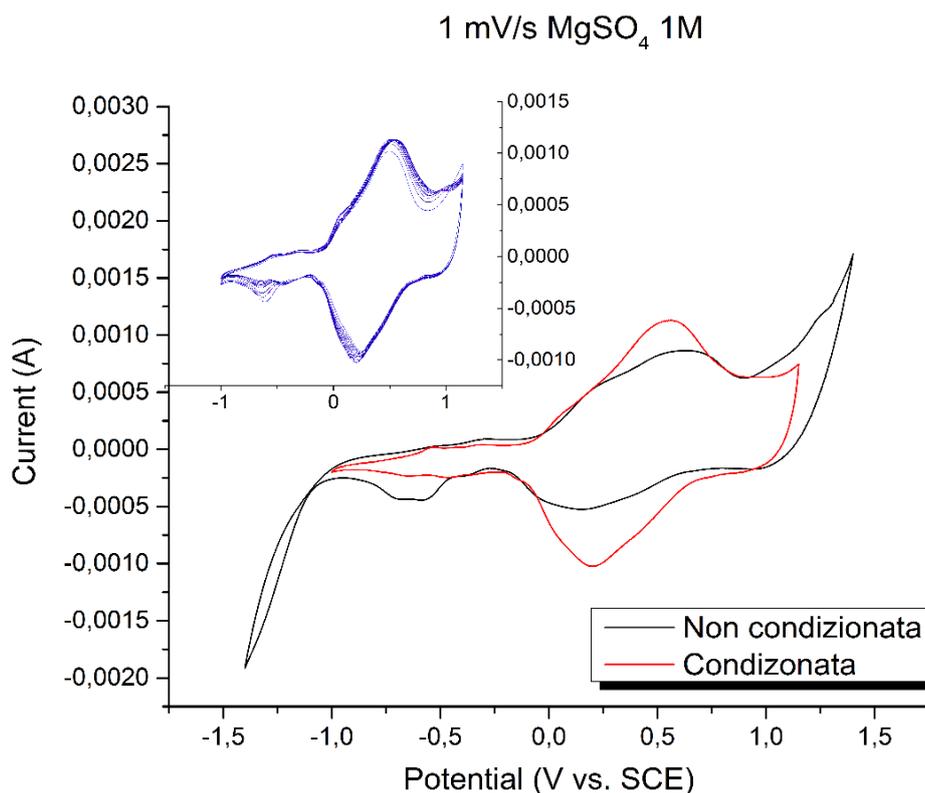
Per  $\text{MgSO}_4$  le curve mostrano una buona sovrapposibilità anche per un numero alto di cicli. Questa caratteristica è potenzialmente interessante per lo sviluppo di un materiale per batterie. In **Fig. 25** sono riportati 20 cicli effettuati a  $5\text{mV/s}$ . Si noti come con il procedere dei cicli, l'altezza e la posizione dei picchi si spostano leggermente verso potenziali e correnti maggiori, fino al decimo ciclo, per poi riassetarsi a valori leggermente più bassi. Va considerato che lo stesso elettrodo utilizzato nella prova aveva già ciclato più volte in altre prove. Il valore quindi di 10 cicli non va interpretato come dato assoluto.



**Fig. 25.** 20 cicli in  $\text{MgSO}_4$  1M a  $5\text{mV/s}$

Inoltre lo ione  $\text{Mg}^{2+}$  è bivalente, a differenza di  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . Ciò implica, a parità di ione intercalante, il doppio della carica trasportata, e quindi una maggiore potenzialità tecnologica. Guardando sempre ad una possibile soluzione applicativa, il  $\text{MgSO}_4$  è molto disponibile ed economico ( $157\text{€}/\text{kg}$  contro i  $8200\text{€}/\text{kg}$  del litio esafluorofosfato; fonte: [sigmaaldrich.com](http://sigmaaldrich.com)) e non presenta particolari problematiche di maneggiamento. Per quello che riguarda la concentrazione della soluzione elettrolitica, questa pare non influenzare in

modo significativo le prestazioni ottenute. Per questo motivo la dinamica della concentrazione non è stata ulteriormente approfondita e se ne rimanda una più attenta analisi ad approfondimenti successivi. Eventuali altri approfondimenti potrebbero inserirsi nello studio su spessori, massa di materiale attivo e geometrie della pasta elettrodica fustellata come elettrodo.



**Fig. 26.** In primo piano: confronto fra i profili di CV ottenuti senza e con condizionamento al potenziale inferiore con velocità di scansione 1mV/s. In alto a sinistra: 12 cicli ottenuti post condizionamento dai quali è stata estratta la curva riportata in rosso.

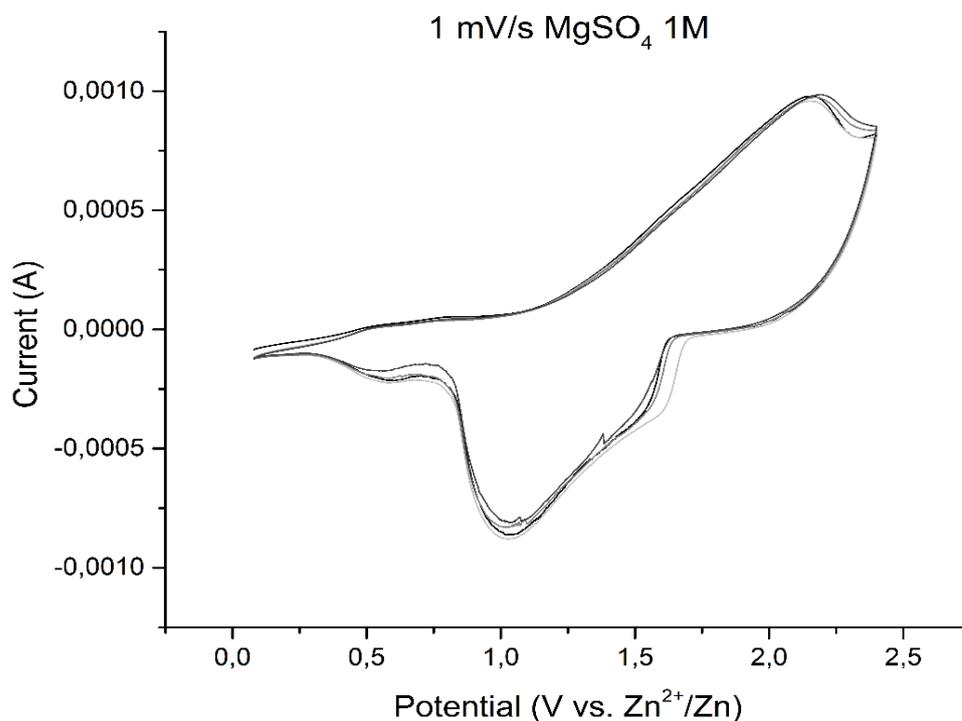
Una miglioramento delle prestazioni è stata ottenuta quando l'elettrodo, prima dell'esplorazione voltammetrica, è stato mantenuto al potenziale inferiore di -1 V per 5 minuti (**Fig. 26**). Ciò ha probabilmente forzato l'arricchimento di ioni Mg<sup>2+</sup> nella struttura di Cobalto Nitroprussiato. Considerati i tempi di condizionamento al potenziale inferiore, il suo valore è stato impostato ad un valore meno negativo rispetto alle precedenti analisi, per prevenire qualsiasi riduzione dell'elettrolita. Per una scansione a 1mV/s le capacità specifiche si sono mantenute attorno ai 40 mAh/g, nonostante la netta diminuzione della finestra di potenziale

esplorata. I profili delle curve si mantengono sovrapponibili per un elevato numero di cicli, denotando una certa stabilità.

Sono state infine effettuate delle prove utilizzando come elettrodo negativo zinco (**Fig. 27**). Questo è stato depositato su una maglia di alluminio e collegato ai cablaggi del riferimento e del controelettrodo cortocircuitati. Queste prove hanno a tutti gli effetti simulato una batteria in elettrolita acquoso:

**Al mesh | Zn | MgSO<sub>4</sub> [1M] | CoNP | Al mesh**

con Cobalto Nitroprussiato come materiale attivo all'elettrodo positivo e zinco metallico come elettrodo negativo. La differenza di potenziale della batteria così ottenuta è risultata essere circa 0,8 V, ben lontano dai 3,6 V delle batterie al litio commercializzate, ma comunque un buon risultato per una batteria acquosa. Anche queste analisi sono state condotte dopo stazionamento per 5 minuti al potenziale inferiore. I potenziali sono stati chiaramente riportati al potenziale di riduzione dello zinco e non più allo SCE. La capacità specifica risultante è 35 mAh/g, in linea con le altre.

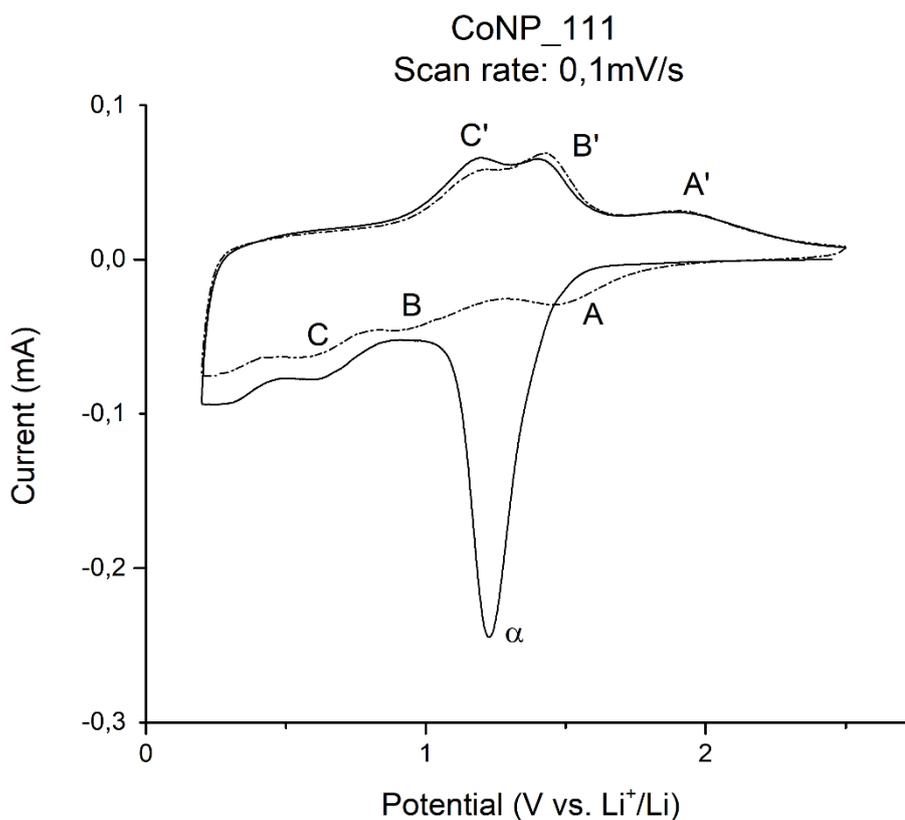


**Fig. 27.** Studio in CV a 1mV/s in MgSO<sub>4</sub> 1M. Zinco metallico utilizzato come elettrodo negativo.

### 3.2.2. Risultati CV su coin-cell

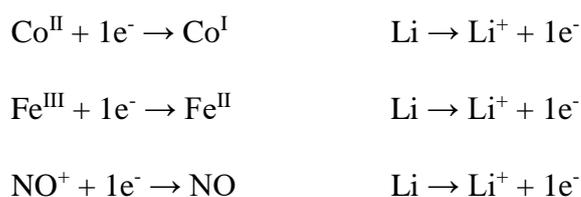
Di seguito verranno riportati i risultati delle voltammetrie cicliche condotte con potenziostato su coin cell. Queste hanno visto l'impiego del cobalto nitroprussiato come materiale attivo dell'elemento catodico. Saranno riportate due batterie, una con cobalto nitroprussiato depositato su supporto in rame (CoNP\_111) e l'altra su supporto in alluminio (CoNP\_402C). In entrambi i casi all'elettrodo negativo una lastrina di litio e come elettrolita una soluzione organica con  $\text{Li}^+$  come ione intercalante. Maggiori dettagli sulle composizioni e le soluzioni strumentali sono riportati nel paragrafo successivo.

○ CoNP\_111

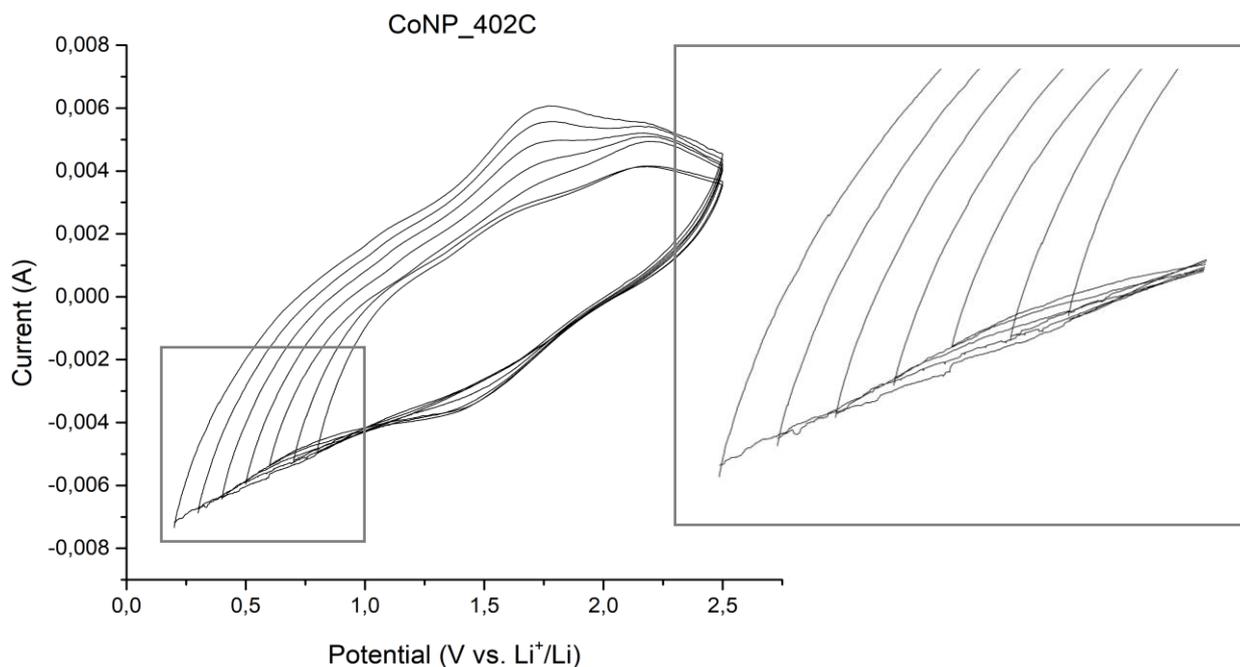


**Fig. 28.** Voltammetria Ciclica per coin-cell CoNP\_111. Linea continua primo ciclo, linea tratteggiata secondo ciclo.

In **Fig. 28** è riportata la voltammetria ciclica per la coin cell CoNP\_111. Il range di potenziale esplorato è stato 0,2-2,5 V contro il potenziale della coppia Li/Li<sup>+</sup>. È stata impostata una velocità di scansione di 0,1 mV/s, partendo dal potenziale di circuito aperto (OCP) pari a 2,5 V. È stato possibile studiare il potenziale in un range così esteso poiché il collettore di corrente del catodo era costituito da un foglietto di rame, stabile a potenziali compresi tra 0.0 e 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. In figura sono stati identificate 3 coppie redox (AA'-BB'-CC'), corrispondenti ad altrettanti picchi di ossidazione/riduzione. Stabilire una corrispondenza fra le coppie di picchi e le reazioni è di difficile determinazione. È tuttavia possibile esporre delle ipotesi, da avvalorare con studi futuri. La riduzione di Co Fe e NO, come riportato in fondo, e la loro corrispondente ossidazione sono meccanismi del tutto plausibili. Il primo e il secondo ciclo assumono profili sovrapponibili, ad eccezione della prima scarica, dove è ben visibile un picco a 1,2 V. Questo picco compare esclusivamente per la prima scarica di tutte le coin cell testate, ed è fondamentale per l'ottenimento di alte prestazioni per i cicli a venire. In relazione a questo picco è possibile esprimere qualche considerazione. All'area sottesa al solo picco corrisponde una capacità di 0,3872 C. Dalla massa di materiale attivo e dalla velocità di scansione si passa quindi a definirla come capacità specifica, pari a 307 mAh/g. Da questo valore risultano 3 cariche scambiate nel processo per unità formula, vale a dire possibile reazione con 3 Li<sup>+</sup>. Reazioni di riduzione (all'elettrodo positivo, catodo in scarica) e ossidazione (elettrodo negativo, anodo in scarica) plausibili possono essere le seguenti:



L'ipotesi di riduzione del cobalto e del ferro nella prima scarica è sostenuta dai risultati XAFS *operando* (§3.2.4). Per le riduzioni di NO<sup>+</sup>, diversi autori ne riportano evidenze sperimentali [66,76,77].



**Fig. 29.** Studio dei potenziali inferiori per coin-cell con materiale attivo su foglio di alluminio. È stato esplorato il range 0,8- 0,2V. Sulla destra l'ingrandimento dell'area evidenziata.

○ CoNP\_402C

Per la coin CoNP\_402C è stato studiato il range di potenziale ottimale per la ciclabilità della batteria in vista di misure XAFS *operando*. A questo scopo infatti non è possibile utilizzare un collettore di rame, in quanto questo attenuerebbe troppo la radiazione incidente, bensì un collettore di alluminio. Quest'ultimo può però reagire con la soluzione di elettrolita, formando una lega con litio, e dando problemi di contatto elettrico all'interno del dispositivo [78]. Tenendo fermo il potenziale superiore a 2,5 V rispetto al litio, è stato esplorato il potenziale inferiore, partendo da 0,8 V fino a 0,2 V ogni 0,1 V, ad una velocità di scansione di 5mV/s. Come si potrà notare dal grafico di **Fig. 29**, scendendo al di sotto dei 0,8 V il segnale comincia a diventare instabile, denunciando l'instabilità del sistema al di sotto di quel potenziale. Per questo motivo per le coin-cell di questa classe è stato mantenuto, per le prove successive, un intervallo di potenziale compreso fra 2,5 e 0,8 V rispetto a Li/Li<sup>+</sup>.

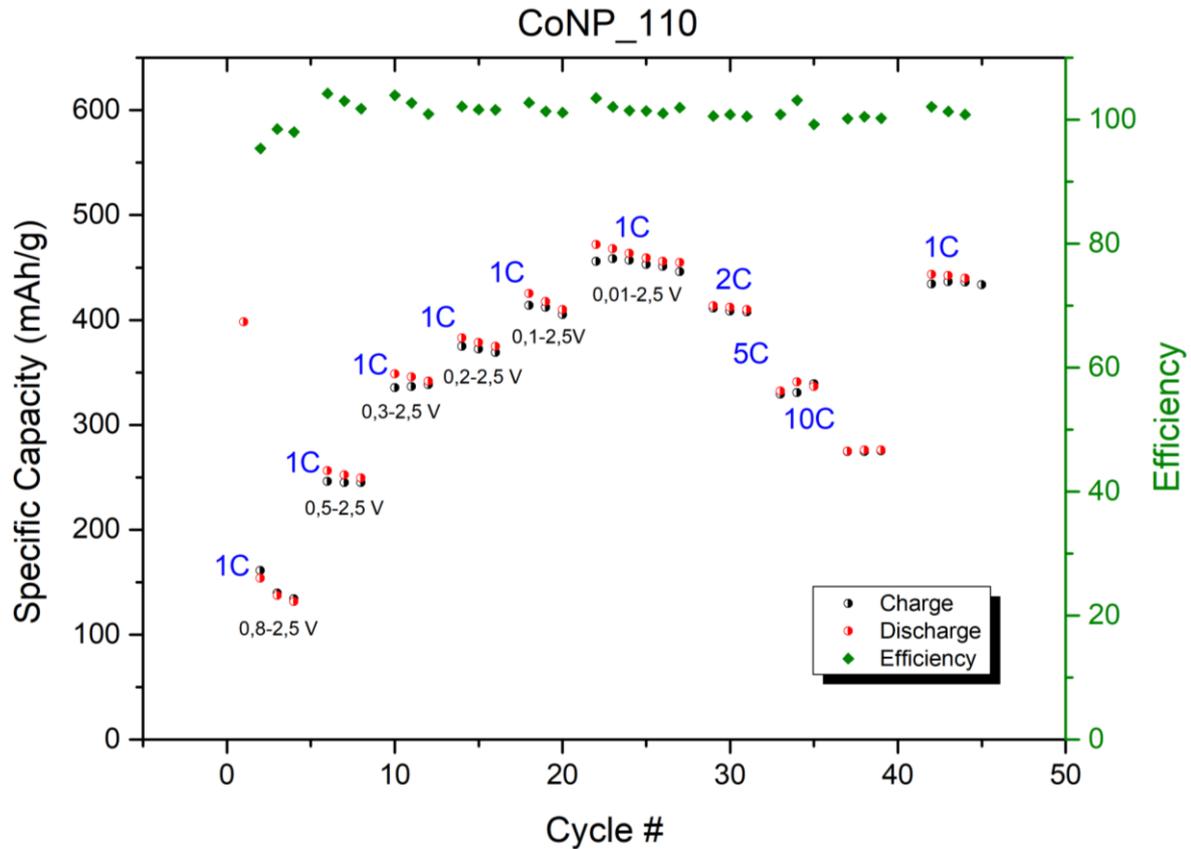
### 3.2.3. Cicli Galvanostatici

Il cobalto nitroprussiato sintetizzato è stato studiato in qualità di materiale attivo catodico per coin cell. Sono state considerate diverse varianti che verranno di volta in volta riportate. Nella stesura verranno raggruppati i risultati in base al materiale di supporto sul quale è stato depositato lo *slurry* del materiale attivo. Questo difatti è stato ottenuto macinando in *ball mill* il cobalto nitroprussiato con altri materiali, secondo criteri del tutto analoghi a quelli seguiti per la formulazione della pasta elettrodica utilizzata in voltammetria ciclica. Nello specifico, il materiale attivo (70%), i leganti elettrici (24%) e il legante fisico (CMC, carbosimetil cellulosa, 6%) sono stati macinati con l'aggiunta di pochi microlitri di acqua come agente disperdente in un *jar* in agata con 4 palline, anch'esse in agata. Lo *slurry* ottenuto in seguito a un'ora di macinazione è andato a ricoprire un supporto metallico conduttore, un foglio di rame o alluminio, sul quale ha aderito per evaporazione del solvente. Per chiarezza viene riportato un sunto delle principali caratteristiche delle coin-cell trattate (**Tab. 10**).

Supporto	Codice Coin-Cell	Formulazione Elettrodo	Estremi Inf. e Sup. di Potenziale (V vs. Li/Li <sup>+</sup> )		Anodo	Ione Intercalante
Cu	CoNP_110	AM=0,699; CB=0,124; VGCF=0,120; CMC=0,057	0,8-0,01	2,5	Litio Metallico	Li <sup>+</sup>
	CoNP_111	AM=0,699; CB=0,124; VGCF=0,120; CMC=0,057	0,2	2,5	Litio Metallico	Li <sup>+</sup>
	CoNP_112	AM=0,699; CB=0,124; VGCF=0,120; CMC=0,057	0,2	2,5	Litio Metallico	Li <sup>+</sup>
	CoNP_114	AM=0,699; CB=0,124; VGCF=0,120; CMC=0,057	0,2	2,5	Litio Metallico	Li <sup>+</sup>
Al	CoNP_401C	AM=0,699; CB=0,124; VGCF=0,120; CMC=0,057	0,8	2,5	Litio Metallico	Li <sup>+</sup>
	CoNP_404C	AM=0,699; CB=0,124; VGCF=0,120; CMC=0,057	0,8	2,5	Litio Metallico	Li <sup>+</sup>
	CoNP_405C	AM=0,699; CB=0,124; VGCF=0,120; CMC=0,057	0,8	2,5	Litio Metallico	Li <sup>+</sup>

**Tab. 10.** Tabella riassuntiva delle principali caratteristiche per le coin-cell studiate.

○ CoNP\_110



**Fig. 30.** Studio del range di potenziale utile per batterie di Cobalto Nitroprussiato.

Per la coin-cell CoNP\_110 sono stati studiati primariamente i potenziali ai quali far lavorare le celle (**Fig. 30**). Questo è stato individuato fra 0,2 e 2,5 Volt rispetto alla coppia Li/Li<sup>+</sup>. Nonostante la soluzione elettrolitica permetta di spingersi ulteriormente in basso verso potenziali inferiori, uno studio [79] ha identificato una massiccia inserzione di litio nella grafite al di sotto di 0,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Individuato il range di potenziale ottimale sono state studiate diverse C-rate. Queste sono state analizzate nell'intervallo fra 0,01 e 2,5 V. Se ne rimanda il commento ai grafici successivi, dove il corretto intervallo di potenziale ha fornito risultati più affidabili. Come proposto in §2.2.2.3 è stata calcolata la capacità specifica teorica per il calcolo delle C-rate. La soluzione elettrolitica organica a base litio ha necessitato la disidratazione del composto prima della sua formulazione. Per il calcolo della capacità specifica si è dunque fatto riferimento alla formula molecolare del composto privo di acqua. Considerando inoltre che le prove sui cicli galvanostatici sono state

intraprese prima dell'ottenimento dei reali rapporti stechiometrici, si è fatto riferimento alla formula molecolare contenente 1 cobalto per unità formula e non 0,9 come risultante dall'analisi elementare. Per un confronto diretto dei risultati si è mantenuto questo valore per tutti i cicli galvanostatici effettuati, ricordando che il calcolo della capacità specifica teorica è un valore di riferimento iniziale, continuamente soggetto a revisioni sia per quello che riguarda i pesi molecolari, sia per quello che riguarda gli ioni litio intercalanti effettivamente per unità di formula. Sono stati considerati 2 ioni  $\text{Li}^+$  come intercalanti per unità formula di cobalto nitroprussiato. Di seguito il calcolo della capacità specifica teorica.

$$CS_t = F \cdot n \cdot MW^{-1} = 96485 \cdot 2 \cdot 274,78^{-1} = 702,28 \text{ Cg}^{-1} \text{ corrispondenti a } 195 \text{ mAhg}^{-1}$$

Dalla massa di materiale attivo al catodo della coin-cell si ottiene il calcolo delle C-rate, per 1C (1 carica o scarica all'ora):

$$1C = CS_t \cdot (\text{Frazione di AM}) \cdot \text{massa elettrodo} \cdot h^{-1} = 195 \cdot 0,699 \cdot 0,5 = 68 \text{ mA}$$

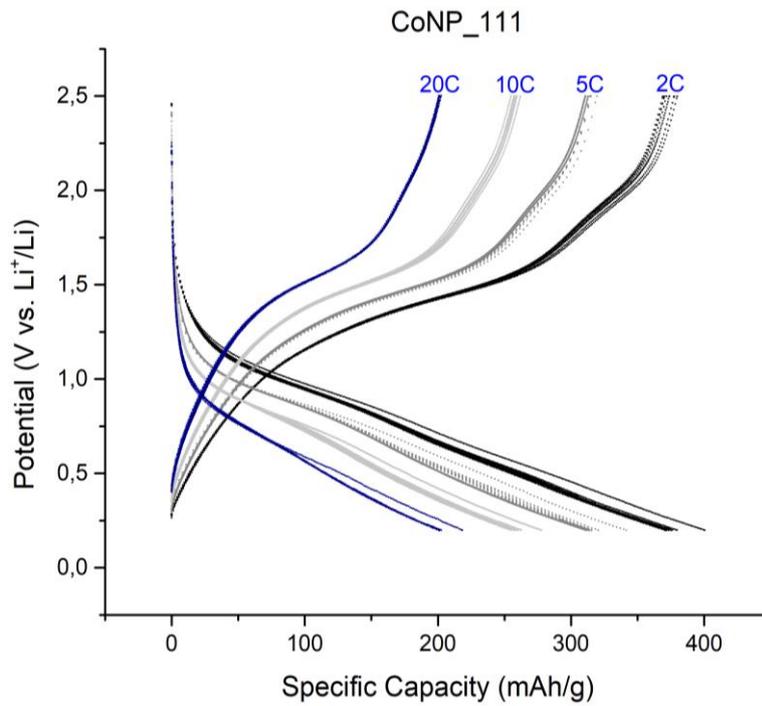
#### ○ *CoNP\_111*

In **Fig. 32** viene riportato il grafico dell'andamento del potenziale rispetto alla coppia  $\text{Li}/\text{Li}^+$  contro la capacità specifica. Si noti la sovrapposizione delle curve per medesima C-rate. Ciò indica stabilità del materiale nelle fasi del ciclo. La prima scarica per gruppo di C-rate devia sempre dalle successive. Questo effetto è probabilmente dovuto ai tempi di risposta che il sistema batteria necessita rispetto alla modifica delle correnti impostate. I cicli infatti sono avvenuti consecutivamente, anche fra una C-rate e l'altra. È plausibile attribuire tale discordanza all'inerzia opposta al cambio di corrente impostata.

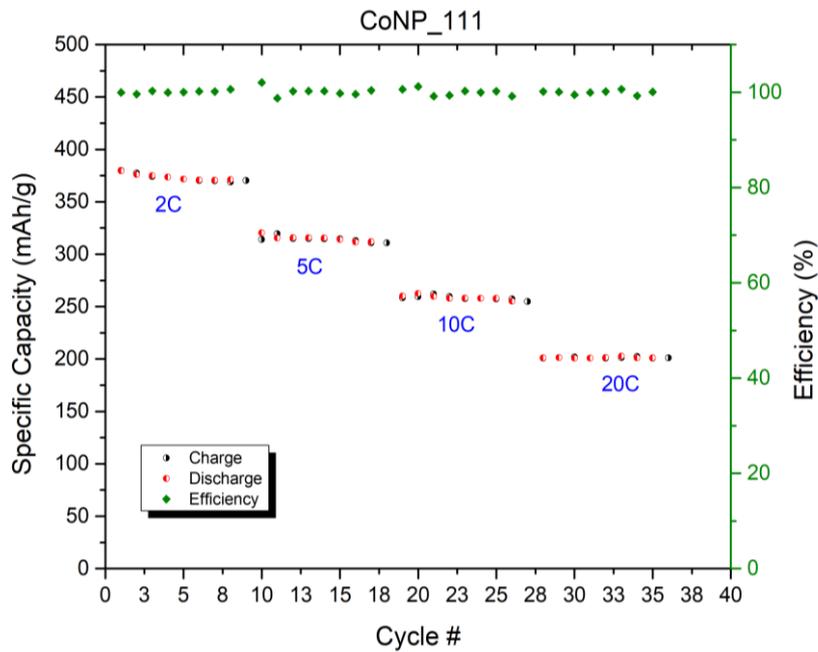
Un dato interessante di **Fig. 32** è la formazione di un mite *plateau* nel range 1.0-1,5 V, e la generale assenza di un plateau in un intervallo ristretto di potenziale. Questo ci porta ad ipotizzare che l'energia del sistema varia continuamente e gradualmente con l'inserzione o l'estrazione di litio nella struttura.

In **Fig. 31** è riportato l'andamento della capacità specifica di carica e scarica in funzione del numero di cicli effettuati, in relazione alle C-rate impostate: 2C, 5C, 10C e 20C, nel range di potenziale compreso fra 0,2 e 2,5 V. Il dato relativo alle capacità specifiche è

stato ottenuto dallo strumento, tenendo in considerazione la corrente applicata, il tempo trascorso e la quantità di materiale attivo presente, ed è una misura, da non confondere con



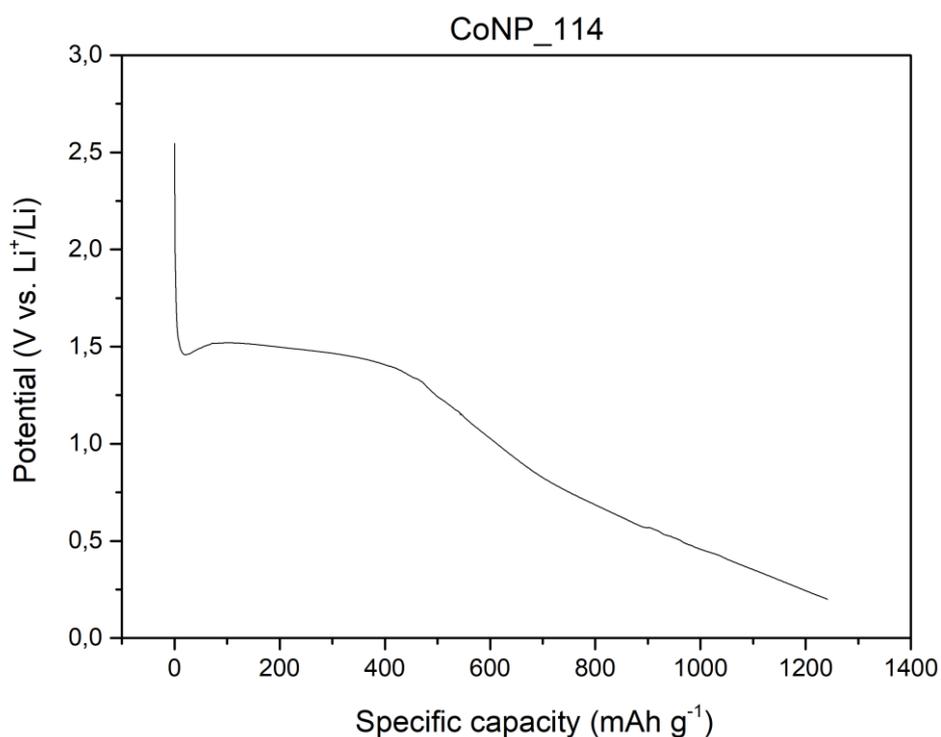
**Fig. 32.** Andamento della Capacità Specifica in funzione del Potenziale. Dati raggruppati per C-rate. Carica parte alta, verso i 2,5 V. Scarica parte bassa, verso 0,2 V.



**Fig. 31.** Capacità Specifica in funzione del numero di cicli. In seconda ascissa l'efficienza percentuale. I dati sono stati raggruppati per le C-rate impostate nei cicli.

il valore di CSt espresso precedentemente. Si noti come la capacità specifica del singolo emiciclo, anche a già a 2C, raggiunga valori superiori a 350 mAh/g. In seconda ascissa è riportato il valore di efficienza percentuale, ricavato dal rapporto fra capacità specifica di scarica e capacità specifica di carica. Tale rapporto indica l'efficienza della batteria in termini di reversibilità delle due fasi del ciclo. Una bassa efficienza implicherebbe una potenziale irreversibilità dell'intercalazione dello ione. Come mostrato nel grafico, l'efficienza della batteria CoNP\_110 oscilla intorno al 100%, per tutte le C-rate studiate.

Nel corso delle prove è saltato fuori un aspetto degno di approfondimenti. Come si può notare già dal grafico di **Fig. 30** la prima scarica del materiale assume un comportamento del tutto diverso dalle altre fasi successive di ciclaggio. La capacità specifica relative a questo emiciclo è decisamente più alta rispetto alle altre. In **Fig. 32** il dato non compare, poiché la coin CoNP\_111 vergine era stata sottoposta ad analisi di voltammetria ciclica su coin cell (§3.2.2). La singolarità della prima fase di scarica era già comparsa per lo studio in voltammetria ciclica sulle coin cell. I due aspetti sono in stretta relazione tra loro. Il dato singolare compare esclusivamente per il primo semiciclo di scarica, a partire da una coin cell vergine. Per la CoNP\_110 il dato è disponibile ma è limitato ad un range di potenziale compreso fra 0,8 e 2,5 V.



**Fig. 33.** Prima singola scarica a partire da coin-cell vergine CoNP\_114

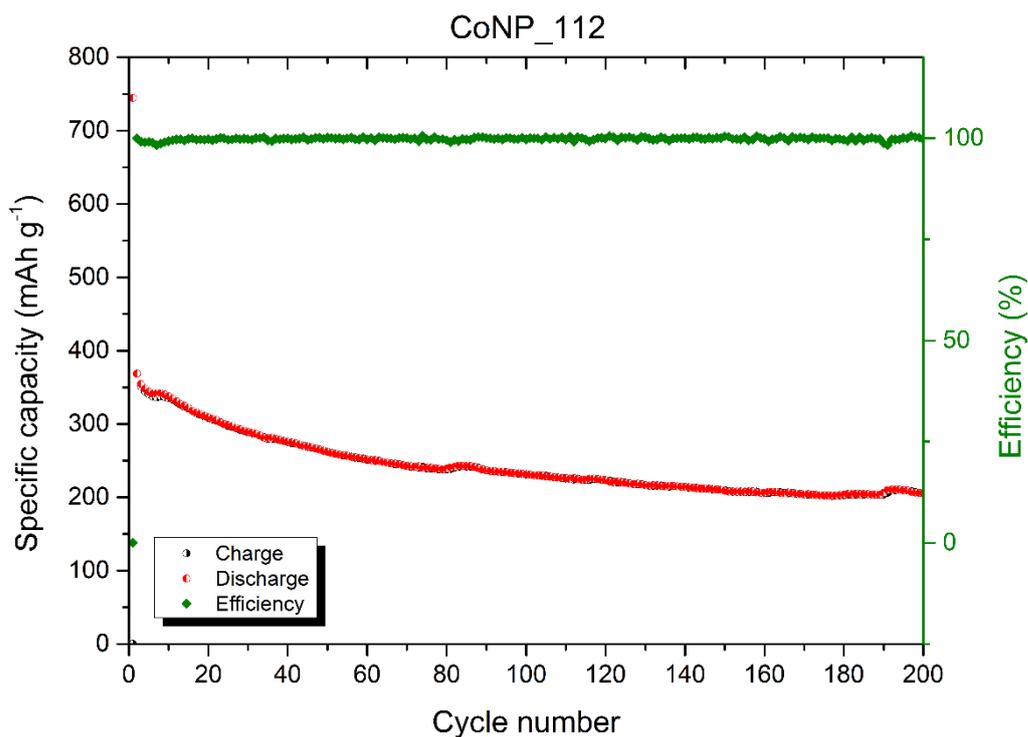
- CoNP\_114

A partire dalla considerazione appena riportata è stata studiata la prima scarica del materiale a partire da una coin cell vergine, la CoNP\_114 (**Fig. 33**). Nel tentativo di riuscire ad estrarre informazioni circa la natura fenomenologica della questione, tale scarica è stata studiata in condizioni di  $C/10$ , vale a dire, rispettivamente al calcolo di  $CS_t$ , un decimo di ciclo all'ora. È stata scelta questa strada per raccogliere una curva il più dettagliata possibile, oltre che per fornire tempo adeguato al materiale per rispondere alla sollecitazione. La capacità che si ottiene durante la prima scarica, totalmente riproducibile ed in linea con gli altri risultati, è di entità enorme, pari a 6 volte quella ipotizzata. Questa potrebbe essere data dalla riduzione di componenti della soluzione di elettrolita al catodo, necessaria per un successivo ciclaggio performante [80].

- CoNP\_112

Per la coin 112 è stata studiata la prestazione in ciclabilità (**Fig. 34**). La batteria è stata sottoposta a 200 cicli, mostrando un lieve calo delle prestazioni ed una efficienza costante intorno al 100%, nonostante sia stata imposta una corrente di 10C, corrispondente cioè ad una carica o una scarica di circa 6 minuti. Questo sta ad indicare come il materiale lavori bene anche ad alte correnti, oltre che a basse C rate.

Allo studio delle coin-cell su supporto di rame sono stati affiancate le prove condotte per lo stesso cobalto nitroprussiato depositato su foglio di alluminio. Questo è stato indispensabile per lo studio di assorbimento di radiazione X (XAFS) in modalità *operando*. Infatti, il collettore di rame tenderebbe ad assorbire in larga misura la radiazione incidente, ed il segnale in uscita ne risulterebbe drasticamente attenuato. Sono state per la gran parte replicate le analisi già riportate. Il range di potenziale impostato è stato tenuto fra 0,8 e 2,5 V, come anticipato in §3.2.2 e [78], per evitare la formazione di una lega alluminio-litio.



**Fig. 34.** Ciclabilità per CoNP\_112.

○ CoNP\_405C

Come per la CoNP\_111 è stata studiata la prestazione in relazione alle C-rate (Fig. 35). È possibile notare come le prestazioni in termini di capacità specifica risultino inferiori rispetto alle analoghe batterie con supporto di rame. Ciò è dovuto alla ridotta finestra di potenziale disponibile per la coin cell con alluminio. Sempre relativamente alla CoNP\_111 le prestazioni qui calano più velocemente al variare della C-rate. Per l'analogia in rame, nel passaggio da 2C a 20C le prestazioni vengono dimezzate e stanno comunque nell'intorno dei 200 mAh/g. Per la 405C invece, per lo stesso intervallo di C-rate, le prestazioni diventano circa un quinto. Nel ritorno a correnti 1C' è possibile inoltre notare come la prestazione risulti più altalenante, denunciando probabilmente una minore stabilità di questo asset strumentale.

In **Fig. 36** è riportato l'andamento della capacità specifica contro il potenziale rispetto alla coppia Li/Li<sup>+</sup>. Si noti l'assenza di plateaux confinati ad un ristretto range di potenziali, come già osservato in precedenza per collettori di rame. La non sempre sovrapponibilità delle curve inoltre, soprattutto superati i 50 cicli (1C'), pare confermare quanto affermato precedentemente circa la minore stabilità di questa soluzione sperimentale.

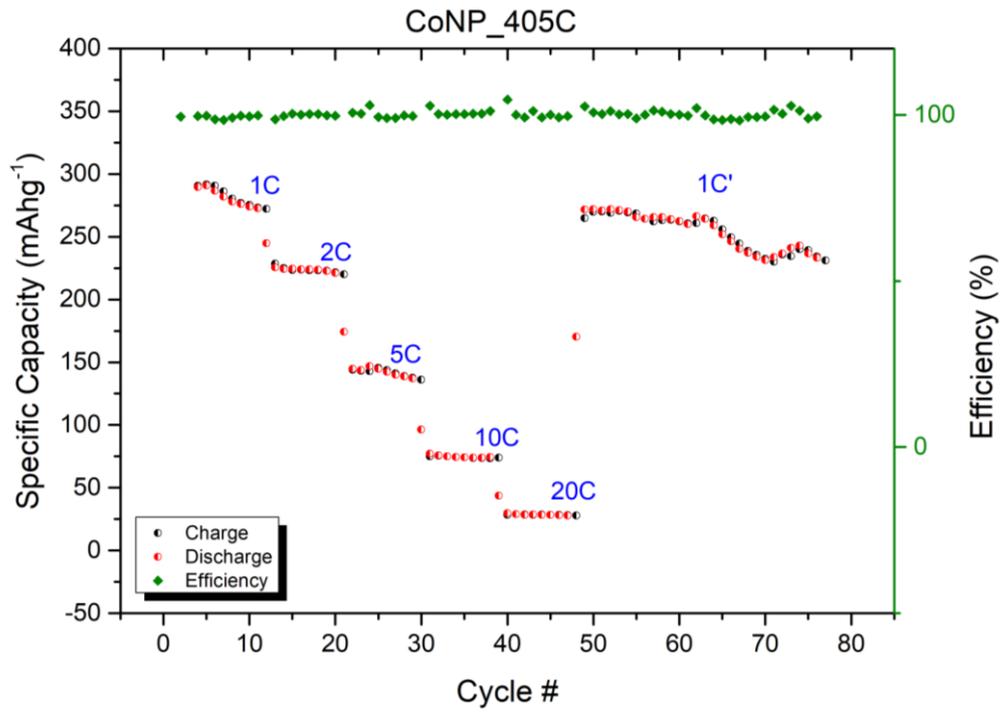


Fig. 35. Studio delle C-rate per la coin-cell CoNP\_405C.

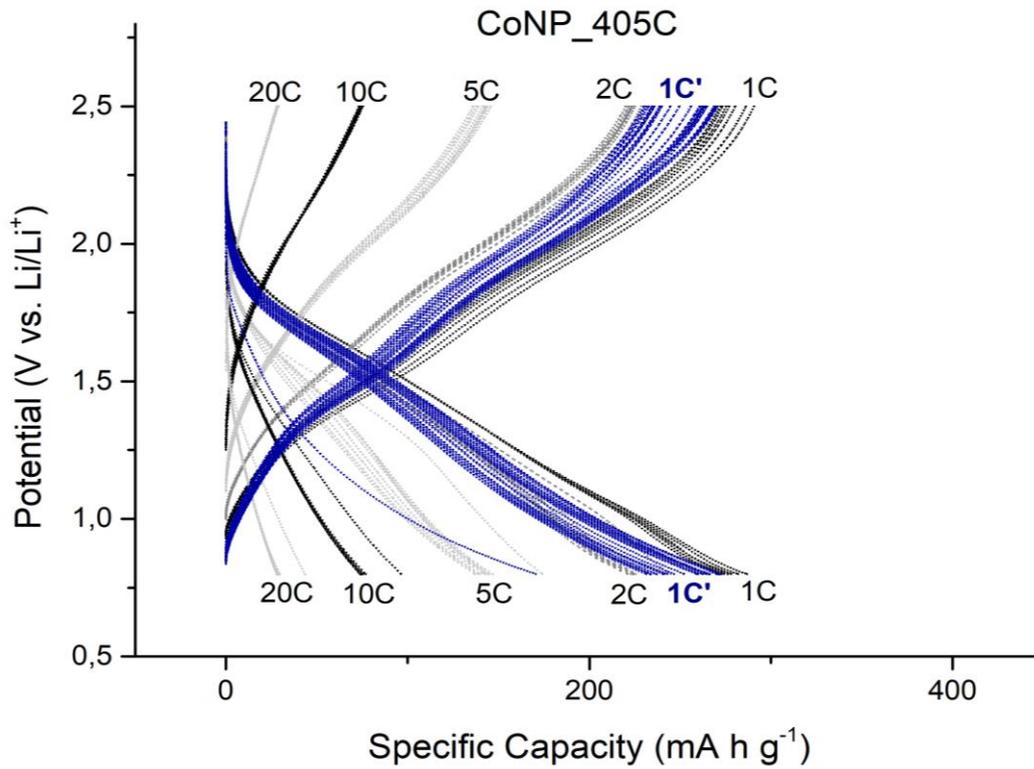
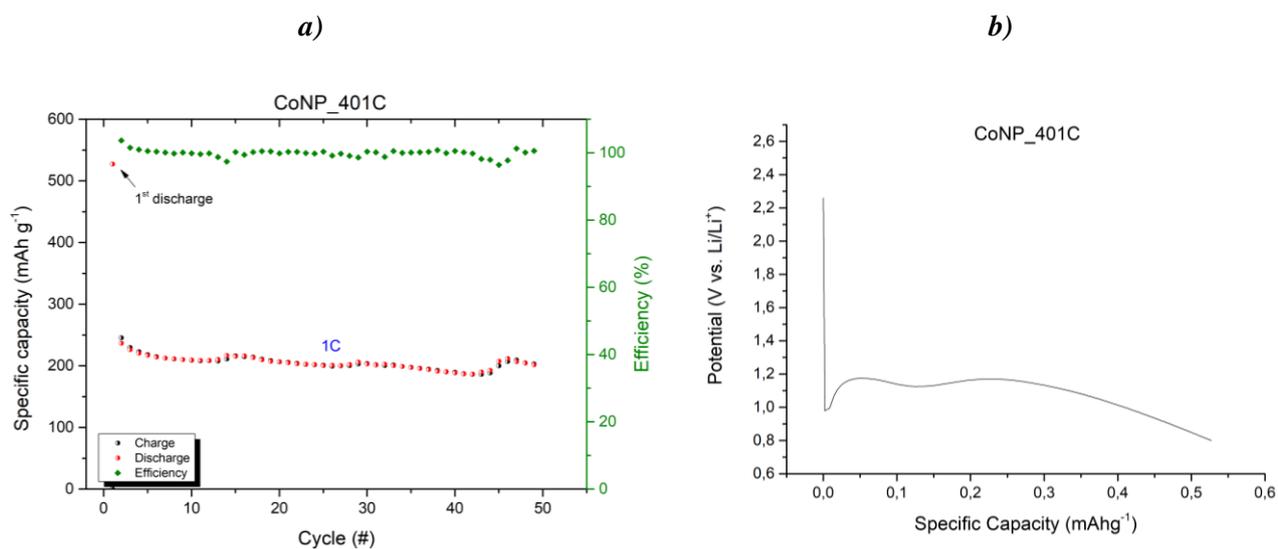


Fig. 36. Andamento dei valori di capacità specifica contro il potenziale per CoNP\_405C.

○ *CoNP\_401C*

Riprendendo l'analisi sulla stabilità dei cicli, riportiamo un grafico (**Fig. 37a**) con ciclaggio 1C nell'intervallo di potenziale 0,8-2,5 V rispetto al litio. Oltre la conferma di una minore stabilità rispetto all'assemblaggio con rame, avendo intrapreso lo studio su una coin cell vergine, è possibile notare anche in questo caso l'altissimo valore in capacità specifica del primo ciclo da coin vergine. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.b** è mostrata la prima scarica a 1C. Il calo delle prestazioni è probabilmente dovuto alla più ristretta finestra di potenziale esplorata. Il ciclaggio della batteria avviene ugualmente. Ciò permetterà l'impiego del supporto in alluminio per gli studi XAFS *operando*.



**Fig. 37. a)** 50 cicli ad 1C per CoNP\_401C. In evidenza la prima scarica. **b)** Prima scarica a 1C per CoNP\_401C.

○ *CoNP\_402C*

Per la batteria 402C sono state studiate ciclabilità a C-rate basse. Da qui è risultata una evidente maggiore stabilità nei cicli, come è mostrato in **Fig. 39** e **Fig. 38**.

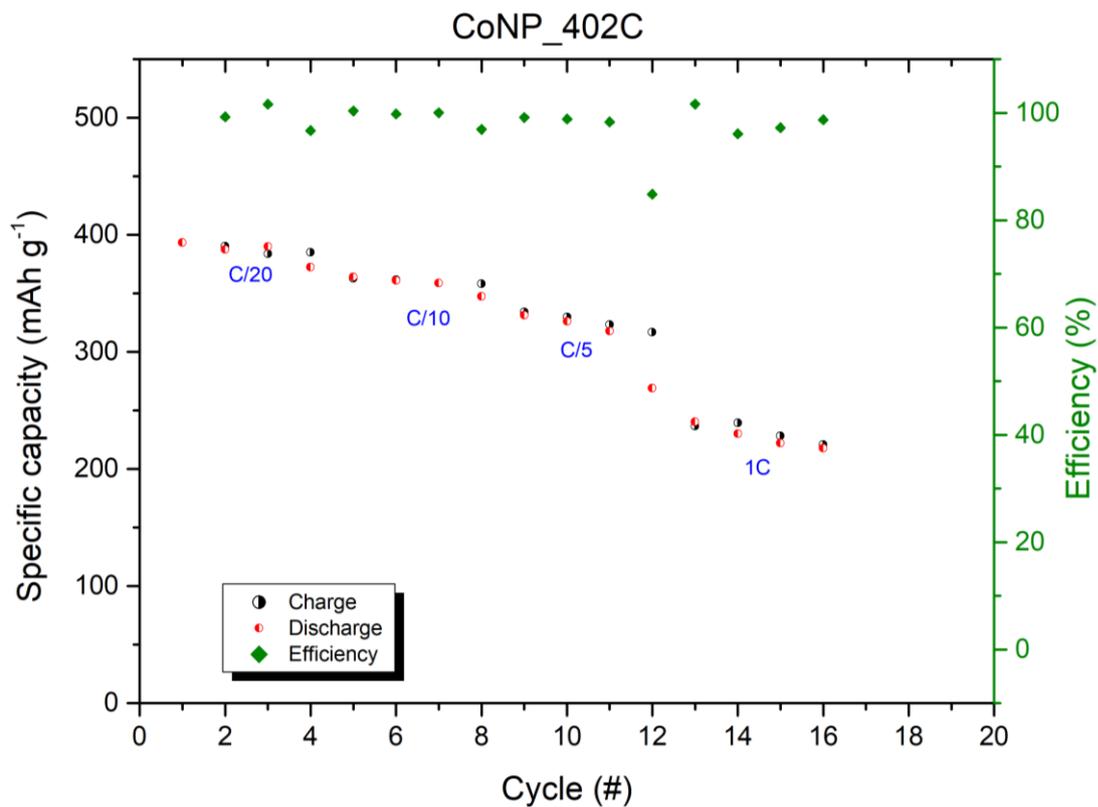


Fig. 39. Ciclabilità a bassi valori di C-rate per CoNP<sub>402C</sub>.

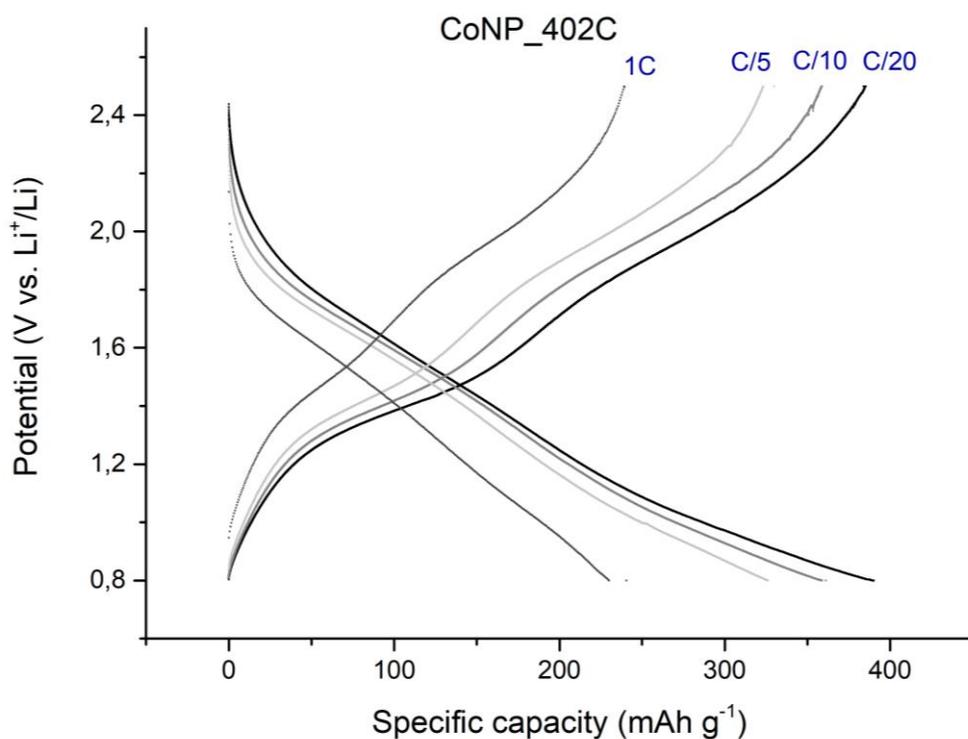
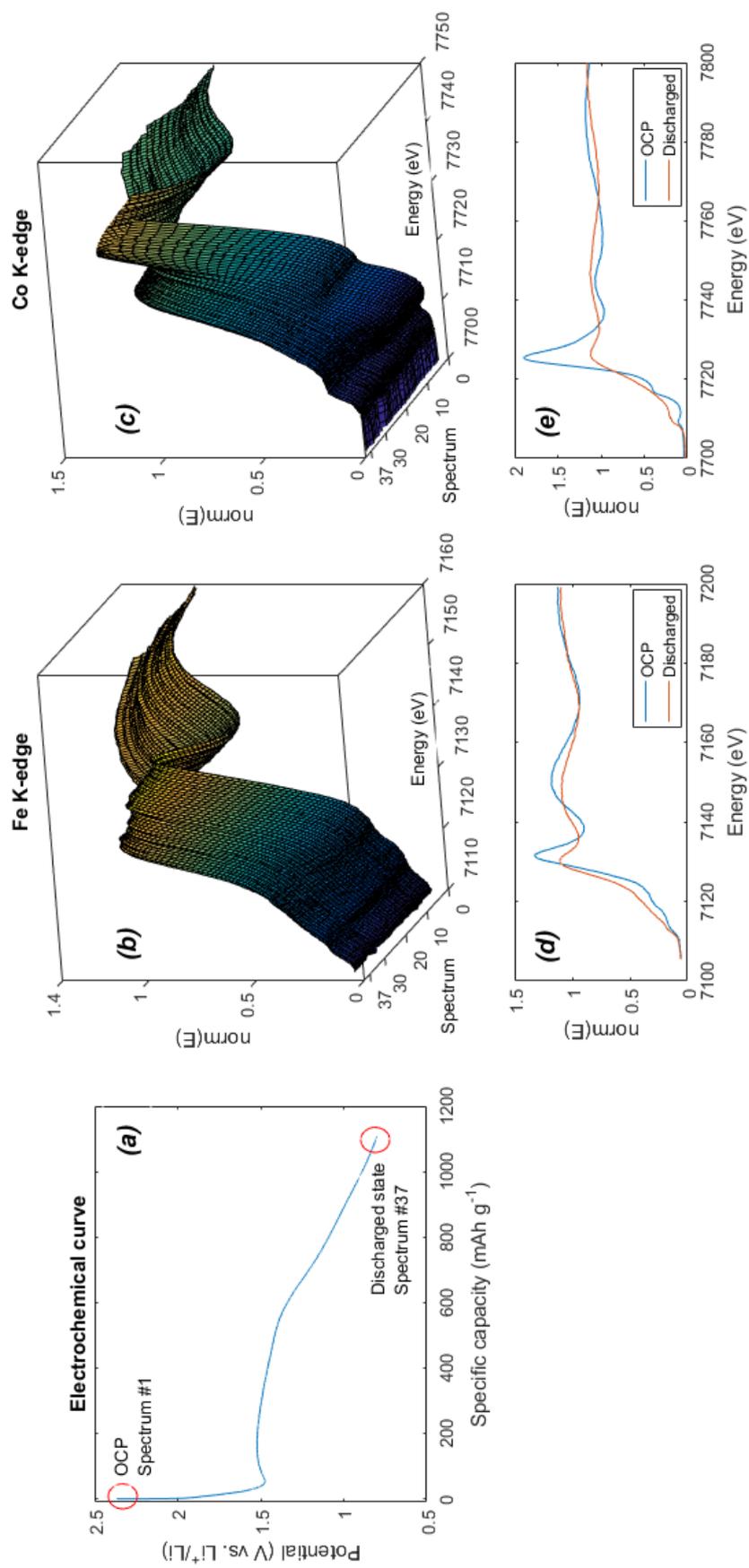


Fig. 38. Capacità Specifica in funzione del potenziale per CoNP<sub>402C</sub>.

### 3.2.4. XAFS *operando*

In **Fig. 40** è riportato il riepilogo dello studio XAFS in modalità *operando*. In **Fig. 40a** è presentata la curva elettrochimica registrata durante lo studio spettroscopico: dal valore di potenziale a circuito aperto (OCP) si è imposta una corrente negativa (*C rate*: C/10) fino a giungere a 0.8 V vs. la coppia Li/Li<sup>+</sup>, rilevando in contemporanea gli spettri XAFS alla soglia K di entrambi i metalli, Fe e Co. La registrazione degli spettri è iniziata al valore di OCP e terminata a fine scarica al 37esimo spettro. Tale modalità di acquisizione del dato consente il continuo monitoraggio strutturale ed elettronico dovuto ai due metalli selezionati mediante le rispettive soglie K. Nei pannelli (**b**) e (**c**) sono riportati gli andamenti delle soglie K al ferro e cobalto, rispettivamente, in funzione dell'energia. Gli spettri mostrati sono stati opportunamente normalizzati, dopo aver definito una linea di *pre-edge* e un polinomio quadratico di *post-edge*. Infine, i pannelli (**d**) ed (**e**) raffigurano gli spettri raccolti a OCP e a fine scarica sia per il ferro che per il cobalto. Gli spettri alle due soglie si modificano sostanzialmente sia nelle posizioni che intensità delle varie features presenti nelle tracce XANES. Tali modifiche riguardano non solo la zona del *pre-edge* ma anche quella dell'*edge* e delle prime risonanze delle XANES. Uno studio accurato delle varie modifiche strutturali ed elettroniche dei segnali riportati in figura va oltre lo scopo di questa tesi ma un dato è considerevole e vale la pena di essere citato: le energie di soglia di entrambi i metalli si spostano verso valori minori, denotando una riduzione della carica associata al centro metallico, ovvero un abbassamento dello stato di ossidazione. In altre parole, sia Fe che Co sono elettroattivi durante il processo di scarica. In definitiva, l'ipotesi fatta in precedenza, per la quale entrambi i siti metallici erano considerati elettroattivi e attivamente partecipanti al processo redox in scarica, è qui confermata.



**Fig. 40.** Riepilogo risultati XAFS *operando*. Per l'identificazione dei pannelli si veda il testo.

## 4. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono state valutate le proprietà elettrochimiche del Cobalto Nitroprussiato come materiale attivo elettrodico per batterie secondarie al litio-ione e post-litio. Il materiale è stato sintetizzato alimentando goccia a goccia i reagenti in rapporto molare 1:1, ottenendo un'ampia riproducibilità con una resa del 60% circa, anche con l'espansione dei volumi di reazione. Il prodotto ottenuto è stato caratterizzato tramite MP-AES e TGA, pervenendo alla seguente stechiometria:  $\text{Na}_{0,07}\text{Co}_{0,93}\text{Fe}(\text{CN}_5)(\text{NO}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . L'analisi FT-IR ATR e l'PXRD hanno confermato l'identità del prodotto di sintesi desiderato. L'analisi PXRD ha permesso inoltre l'identificazione della fase cristallina, individuata come corrispondente al gruppo spaziale *Fm-3m*, e lo studio delle eventuali modifiche strutturali indotte dal trattamento termico. Le prestazioni elettrochimiche hanno mostrato un potenziale impiego sia in celle litio-ione con elettrolita organico sia in elettrolita acquoso sfruttando l'intercalazione e il rilascio di  $\text{Mg}^{2+}$  nella struttura ospitante. Le relative voltammetrie mostrano in entrambi gli elettroliti la presenza di più picchi ascrivibili a processi redox multipli, confermati dalle interessanti capacità specifiche osservate mediante curve di carica e scarica. L'analisi degli spettri XAFS *operando* confermano che almeno entrambi i metalli sono redox-attivi nella reazione di intercalazione/rilascio degli ioni in soluzione.

## 5. Bibliografia

- [1] C. Pillot, The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2015-2025, Adv. Automot. Batter. Conf. (2016).
- [2] O. Schmidt, A. Hawkes, A. Gambhir, I. Staffell, The future cost of electrical energy storage based on experience rates, Nat. Energy. 6 (2017) 17110. doi:10.1038/nenergy.2017.110.
- [3] IEA International Energy Agency, Global EV Outlook 2017: Two million and counting, IEA Publ. (2017) 1–71. doi:10.1787/9789264278882-en.
- [4] <http://www.lastampa.it/2018/01/15/economia/marchionne-entro-il-oltre-la-met-delle-auto-saranno-elettriche-o-ibride-hwRHEYf7TIBI3FIdztTsWJ/pagina.html>
- [5] [https://www.tesla.com/it\\_IT/models](https://www.tesla.com/it_IT/models)
- [6] [https://www.quattroruote.it/news/primo\\_contatto/2018/01/08/top\\_drive\\_directors\\_s\\_cut\\_tesla\\_model\\_s.html](https://www.quattroruote.it/news/primo_contatto/2018/01/08/top_drive_directors_s_cut_tesla_model_s.html)
- [7] H. Kim, J. Hong, K.Y. Park, H. Kim, S.W. Kim, K. Kang, Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries, Chem. Rev. 114 (2014) 11788–11827. doi:10.1021/cr500232y.
- [8] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7854. doi:10.1039/c2ee21892e.
- [9] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage, Angew. Chemie - Int. Ed. 54 (2015) 3432–3448. doi:10.1002/anie.201410376.
- [10] J.B. Goodenough, A. Manthiram, A perspective on electrical energy storage, MRS Commun. 4 (2014) 135–142. doi:10.1557/mrc.2014.36.
- [11] A. Yaksic, J.E. Tilton, Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium, Resour. Policy. 34 (2009) 185–194. doi:10.1016/j.resourpol.2009.05.002.

- [12] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics*. 3–4 (1981) 171–174. doi:10.1016/0167-2738(81)90077-1.
- [13] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [14] B. Dunn, B. Dunn, H. Kamath, J. Tarascon, Electrical energy storage for the grid for the Grid : A Battery of choices, *Sci. Mag.* 334 (2011) 928–936. doi:10.1126/science.1212741.
- [15] D.H. Collins, Modern batteries. An introduction to electrochemical power sources, *J. Power Sources*. 14 (1985) 331–332. doi:10.1016/0378-7753(85)80049-5.
- [16] Z. Zhang, S.S. Zhang, *Rechargeable Batteries*, 2015. doi:10.1007/978-3-319-15458-9.
- [17] B. Scrosati, Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2776. doi:10.1149/1.2068978.
- [18] A.N. Dey, Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1547. doi:10.1149/1.2407783.
- [19] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources*. 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [20] M. Lazzari, A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 773. doi:10.1149/1.2129753.
- [21] D. Guyomard, J.-M Tarascon, Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.* 6 (1994) 408–412. doi:10.1002/adma.19940060516.
- [22] V. Bagotzkt, Materials for advanced batteries, *Journ. of Pow. Sourc.* 8 (1982) 409. doi:10.1016/0378-7753(82)85008-8
- [23] Asahi KASEI, JP, 1987, US patent n.4 668 595
- [24] H. Shimotake, *Progress in Batteries and Solar Cells*, JEC Press, 1990. <https://books.google.it/books?id=o6EPkgAACA AJ>.

- [25] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 3–22.  
doi:10.1016/S0013-4686(99)00189-9.
- [26] A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5798–5800. doi:10.1002/anie.201105006.
- [27] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.* 10 (1998) 725–763.  
doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [28] R. Wenige, M. Niemann, U. Heider, M. Jungnitz, V. Hilarius, Liquid Electrolyte Systems For Advanced Lithium Batteries.pdf, (1998) 63–76.
- [29] E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047. doi:10.1149/1.2128859.
- [30] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6332–6341.  
doi:10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [31] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, “Water-in-Salt” Electrolyte Enables High Voltage Aqueous Li-ion Chemistries, *Science* (80-. ). 350 (2015) 938–943.
- [32] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *J. Power Sources.* 208 (2012) 210–224.  
doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [33] A.R. Batteries, Safety of lithium-ion batteries, (2013).
- [34] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Adv. Mater.* 22 (2010) 170–192.  
doi:10.1002/adma.201000717.
- [35] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19–29.

doi:10.1038/nmat3191.

- [36] T.H. Hwang, Y.M. Lee, B.S. Kong, J.S. Seo, J.W. Choi, Electrospun core-shell fibers for robust silicon nanoparticle-based lithium ion battery anodes, *Nano Lett.* 12 (2012) 802–807. doi:10.1021/nl203817r.
- [37] M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui, 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4966–4985. doi:10.1002/adma.201301795.
- [38] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today.* 7 (2012) 414–429. doi:10.1016/j.nantod.2012.08.004.
- [39] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, X. Su, Recent advancement of SiO<sub>x</sub> based anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 363 (2017) 126–144. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.073.
- [40] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). doi:10.1038/natrevmats.2016.13.
- [41] A. Kraft, G. Gmbh, E.S. Charlotte, “ NOTITIA CERULEI BEROLINENSIS NUPER INVENTI ” ON THE 300th ANNIVERSARY OF THE FIRST PUBLICATION ON PRUSSIAN BLUE, 36 (2011).
- [42] J.L. Frisch, Notitia Coerulei Berolinensis nuper inventi, *Misc. Berolinensia Ad Incrementum Sci.* (1710) 377.
- [43] A.A. Karyakin, Prussian Blue and Its Analogues : Electrochemistry and Analytical Applications, (2001) 813–819.
- [44] J.C. Wojde, I.D.P.R. Moreira, S.T. Bromley, F. Illas, On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations : The case of Prussian Blue On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic d, 44713 (2008). doi:10.1063/1.2824966.
- [45] J.F. Keggin, F.D. Miles, Structures and Formulæ of the Prussian Blues and Related Compounds, *Nature.* 137 (1936) 577. <http://dx.doi.org/10.1038/137577a0>.
- [46] R.Y. Wang, C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Highly Reversible Open

- Framework Nanoscale Electrodes for Divalent Ion Batteries, (2013).  
doi:10.1021/nl403669a.
- [47] F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Haelg, Neutron diffraction study of Prussian Blue,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Location of water molecules and long-range magnetic order, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 956–959. doi:10.1021/ic50206a032.
- [48] M. Giorgetti, G. Aquilanti, M. Ciabocco, M. Berrettoni, Anatase-driven charge transfer involving a spin transition in cobalt iron cyanide nanostructures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22519–22522. doi:10.1039/c5cp03580e.
- [49] M. Giorgetti, A Review on the Structural Studies of Batteries and Host Materials by X-Ray Absorption Spectroscopy, *ISRN Mater. Sci.* 2013 (2013) 1–22. doi:10.1155/2013/938625.
- [50] G.L. de Lara González, H. Kahlert, F. Scholz, Catalytic reduction of hydrogen peroxide at metal hexacyanoferrate composite electrodes and applications in enzymatic analysis, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 1968–1974. doi:10.1016/j.electacta.2006.08.006.
- [51] P.J. Kulesza, Switching between Solid-State Electroactivity, Coupled with Ionic Conductivity, and Semiconducting or Dielectric Properties in Dry Mixed-Metal Hexacyanoferrate Powders, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2395–2397. doi:10.1021/ic00338a002.
- [52] Z. Deng, Application of Electroactive Films in Corrosion Protection, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1911. doi:10.1149/1.2085899.
- [53] A.O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, C. Cyanide, Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide, *Science* (80-. ). 272 (2016) 704–705.
- [54] R. Chen, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, M. Kurihara, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa, Preparation of a film of copper hexacyanoferrate nanoparticles for electrochemical removal of cesium from radioactive wastewater, *Electrochem. Commun.* 25 (2012) 23–25. doi:10.1016/j.elecom.2012.09.012.
- [55] M. Giorgetti, E. Scavetta, M. Berrettoni, D. Tonelli, Nickel hexacyanoferrate membrane as a coated wire cation-selective electrode., *Analyst.* 126 (2001) 2168–

2171. doi:10.1039/b107034g.
- [56] M. Giorgetti, D. Tonelli, M. Berrettoni, G. Aquilanti, M. Minicucci, Copper hexacyanoferrate modified electrodes for hydrogen peroxide detection as studied by X-ray absorption spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 965–973. doi:10.1007/s10008-013-2343-5.
- [57] Y. Moritomo, S. Urase, T. Shibata, Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution, *Electrochim. Acta.* 210 (2016) 963–969. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.205.
- [58] J. Song, L. Wang, Y. Lu, J. Liu, B. Guo, P. Xiao, J.J. Lee, X.Q. Yang, G. Henkelman, J.B. Goodenough, Removal of interstitial H<sub>2</sub>O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2658–2664. doi:10.1021/ja512383b.
- [59] C.D. Wessells, S. V. Peddada, R.A. Huggins, Y. Cui, Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries, *Nano Lett.* 11 (2011) 5421–5425. doi:10.1021/nl203193q.
- [60] A. Eftekhari, Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode, *J. Power Sources.* 126 (2004) 221–228. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.08.007.
- [61] T. Shiga, H. Kondo, Y. Kato, M. Inoue, Insertion of Calcium Ion into Prussian Blue Analogue in Nonaqueous Solutions and Its Application to a Rechargeable Battery with Dual Carriers, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 27946–27953. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10245.
- [62] M.S. Chae, J. Hyoung, M. Jang, H. Lee, S.-T. Hong, Potassium nickel hexacyanoferrate as a high-voltage cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries, *J. Power Sources.* 363 (2017) 269–276. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.094.
- [63] S. Liu, G.L. Pan, G.R. Li, X.P. Gao, Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2014) 959–962. doi:10.1039/C4TA04644G.
- [64] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J.B. Goodenough, Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6544.

doi:10.1039/c2cc31777j.

- [65] C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, *Nat. Commun.* 2 (2011) 550–555.  
doi:10.1038/ncomms1563.
- [66] A. Mullaliu, M.T. Sougrati, N. Louvain, G. Aquilanti, M.L. Doublet, L. Stievano, M. Giorgetti, The electrochemical activity of the nitrosyl ligand in copper nitroprusside: a new possible redox mechanism for lithium battery electrode materials?, *Electrochim. Acta.* 257 (2017) 364–371.  
doi:10.1016/j.electacta.2017.10.107.
- [67] Y. Nanba, D. Asakura, M. Okubo, H. Zhou, K. Amemiya, K. Okada, P.-A. Glans, C.A. . Jenkins, E. Arenholz, J. Guo, Anisotropic charge-transfer effects in the asymmetric Fe(CN) 5 NO octahedron of sodium nitroprusside: a soft X-ray absorption spectroscopy study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7031–7036.  
doi:10.1039/C3CP55471F.
- [68] D.F. Mullica, D.B. Tippin, E.L. Sappenfield, Synthesis, Spectroscopic Studies and X-Ray Crystal Structure Analysis of Cobalt Nitroprusside, *Co[Fe(CN)5NO]·5H2O*, *J. Coord. Chem.* 24 (1991) 83–91.  
doi:10.1080/00958979109409738.
- [69] S. Devaramani, P. Malingappa, Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: Application to sulfite sensing in food and water samples, *Electrochim. Acta.* 85 (2012) 579–587.  
doi:10.1016/j.electacta.2012.08.105.
- [70] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter.* 192 (1993) 55–69.  
doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [71] W. Wu, A. Mohamed, J.F. Whitacre, Microwave Synthesized {NaTi}2({PO}4)3 as an Aqueous Sodium-Ion Negative Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A497--A504. doi:10.1149/2.054303jes.
- [72] J.O.G. Posada, A.J.R. Rennie, S.P. Villar, V.L. Martins, J. Marinaccio, A. Barnes, C.F. Glover, D.A. Worsley, P.J. Hall, Aqueous batteries as grid scale energy

- storage solutions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 1174–1182.  
doi:10.1016/j.rser.2016.02.024.
- [73] L. Wang, J. Song, R. Qiao, L.A. Wray, M.A. Hossain, Y.-D. Chuang, W. Yang, Y. Lu, D. Evans, J.-J. Lee, S. Vail, X. Zhao, M. Nishijima, S. Kakimoto, J.B. Goodenough, Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries., *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2548–2554.  
doi:10.1021/ja510347s.
- [74] L. Reguera, J. Balmaseda, C.P. Krap, E. Reguera, Hydrogen storage in porous transition metals nitroprussides, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 10490–10501.  
doi:10.1021/jp801955p.
- [75] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.  
doi:10.1107/S0021889811038970.
- [76] M.D. Carducci, M.R. Pressprich, P. Coppens, Diffraction studies of photoexcited crystals: Metastable nitrosyl-linkage isomers of sodium nitroprusside, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2669–2678. doi:10.1021/ja9625743.
- [77] P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes, *Chem. Rev.* 102 (2002) 861–883. doi:10.1021/cr000031c.
- [78] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9891.  
doi:10.1039/c0jm04353b.
- [79] C. Sole, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, *In situ* Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 223–237.  
doi:10.1039/C4FD00079J.
- [80] Y. Park, S.H. Shin, H. Hwang, S.M. Lee, S.P. Kim, H.C. Choi, Y.M. Jung, Investigation of solid electrolyte interface (SEI) film on LiCoO<sub>2</sub> cathode in fluoroethylene carbonate (FEC)-containing electrolyte by 2D correlation X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *J. Mol. Struct.* 1069 (2014) 157–163.  
doi:10.1016/j.molstruc.2014.01.041.

# RINGRAZIAMENTI

Desidero porgere i miei più sinceri ringraziamenti al Prof. Marco Giorgetti, saggio capitano, per la fiducia e la disponibilità mostratami, è stato un onore per me far parte della sua brigata. Colgo l'occasione per complimentarmi con il lavoro che quotidianamente svolge, con passione ed energia. Come potrei non ringraziare Angelo, valoroso e infaticabile guerriero. Senza di te mi sarei annoiato il doppio (e divertito la metà). Spero un giorno di poterti restituire quanto mi hai dato. Ringrazio i miei genitori, per non aver fatto altro che mettere ali ai miei sogni, e mio fratello, altra parte di me. Ringrazio la mia famiglia tutta per avermi viziato in ogni modo, e in particolare nonna Angelina, nostra colonna portante, nostro faro nella notte. Un ultimo ma non ultimo grazie va a Lucia, che con i suoi occhi blu, sopporta i miei difetti e supporta le mie scelte, con immensa dolcezza riesci sempre a farmi stare meglio. Che il destino possa darmi occasione di ricambiare.