

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

**Sintesi e caratterizzazione di batterie tipo rocking
chair basate sugli analoghi del blu di Prussia**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessandro Bina

RELATORE

Chiar.mo Prof. Marco Giorgetti

CORRELATORE

Dott. Min Li

ABSTRACT

the rapid progress in battery market requires the development of environmental friendly and economically feasible electrode materials based on earth abundant elements. For this purpose, in the present work, we report Prussian blue analogues (PBAs) based electrodes as a class of inorganic compounds that presents several useful electrochemical properties for energy storage applications. Synthesis of iron hexacyanocobaltate (FeHCC) was carried out by a simple and cost reducing coprecipitation method.

Different characterization techniques such as XAS, XRD, MP-AES and TGA were performed, allowing us to retrieve chemical formula, crystalline structure and local geometry of iron hexacyanocobaltate, titanium hexacyanoferrate and manganese hexacyanoferrate. Afterwards, electrochemical performance of the electrodes were evaluated by means of cyclic voltammetry, using K^+ and Na^+ ions from aqueous electrolyte as intercalation agents.

At the end, Gathering these information, allowed us to assemble and test different layouts of rocking chair type coin cells completely based on PBAs electrodes; cycling voltammetry and galvanostatic cycling techniques were used to evaluate the performances and collect information about the gravimetric capacity of these devices.

RIASSUNTO

La rapida espansione del mercato delle batterie incalza lo sviluppo di materiali elettrodi basati su elementi largamente disponibili sulla crosta terrestre, rispettosi dell'ambiente ed economicamente sostenibili. Nel presente elaborato si effettua lo studio di elettrodi basati sugli analoghi del blu di Prussia (PBA) come una classe di composti inorganici che presenta diverse proprietà elettrochimiche adatte per applicazioni legate all'energy storage. A tal riguardo, la sintesi del PBA ferro esacianocobaltato (FeHCC) è stata effettuata mediante un metodo di coprecipitazione semplice e poco costoso.

L'utilizzo di tecniche analitiche quali XAS, PXRD, MP-AES e TGA ha permesso di ricavare la composizione del ferro esacianocobaltato, dell'esacianoferrato di titanio e del manganese esacianoferrato nonché diverse informazioni di carattere strutturale. In seguito, le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi sono state valutate mediante voltammetria ciclica, utilizzando come agenti intercalanti gli ioni K^+ e Na^+ contenuti nel relativo elettrolita acquoso.

Infine, grazie ai dati così ottenuti, è stato possibile assemblare e testare diversi layout di coin cell in configurazione rocking chair completamente basate su elettrodi PBA; anche in questo

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

caso, la voltammetria ciclica e le tecniche galvanostatiche sono state utilizzate per valutare le prestazioni elettrochimiche e raccogliere informazioni sulla capacità gravimetrica ottenibile da questi dispositivi.

INDICE

| | | |
|-----------|---|----|
| I) | Abstract..... | ii |
| II) | Riassunto..... | ii |
| | | |
| 1. | Cenni teorici | |
| 1.1) | Contesto generale..... | 1 |
| 1.2) | Batterie post litio ad elettrolita acquoso..... | 4 |
| | 1.2a) <i>Principi di funzionamento</i> | 5 |
| | 1.2b) <i>Parametri di valutazione delle performance</i> | 8 |
| | 1.2c) <i>Batterie agli ioni sodio (SIB)</i> | 9 |
| | 1.2d) <i>Batterie agli ioni potassio (KIB)</i> | 12 |
| 1.3) | Materiali elettrodici: il blu di Prussia e i suoi analoghi..... | 13 |
| | 1.3a) <i>Blu di Prussia (PB)</i> | 13 |
| | 1.3b) <i>Analoghi del blu di Prussia (PBA)</i> | 16 |
| 1.4) | Tecniche elettrochimiche..... | 19 |
| | 1.4a) <i>Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)</i> | 19 |
| | 1.4b) <i>Voltammetria ciclica</i> | 21 |
| | 1.4c) <i>Curve galvanostatiche di carica-scarica</i> | 23 |
| | | |
| 2. | Parte sperimentale | |
| 2.1) | Sintesi della fase attiva..... | 25 |
| 2.2) | Preparazione dei pellet..... | 26 |
| 2.3) | Spettroscopia di emissione atomica (MP-AES)..... | 28 |
| 2.4) | Spettroscopia di assorbimento a raggi X (XAS)..... | 29 |
| 2.5) | Analisi termogravimetrica (TGA)..... | 34 |
| 2.6) | Diffrazione a raggi X con metodo delle polveri (PXRD)..... | 35 |

3. Analisi e discussione dei dati

| | |
|--|-----------|
| 3.1) Studio dei singoli elettrodi..... | 39 |
| 3.1a) <i>Elettrodo TiHCF</i> | 39 |
| 3.1b) <i>Elettrodo FeHCC</i> | 45 |
| 3.1c) <i>Elettrodo MnHCF</i> | 50 |
| 3.2) Studio di elettrodi combinati in coin cells:..... | 53 |
| 3.2a) <i>Coin cell TiHCF-TiHCF</i> | 53 |
| 3.2b) <i>Coin cell MnHCF-TiHCF</i> | 60 |
| 3.2c) <i>Coin cell TiHCF-FeHCC</i> | 62 |
| 4. Conclusioni..... | 65 |
| 5. Appendice A: Titanio esacianoferrato..... | 68 |
| 6. Appendice B: manganese esacianoferrato..... | 73 |
| 7. Appendice C: grafici supplementari..... | 77 |
| 8. Bibliografia..... | 78 |

1- CENNI TEORICI

1.1 - Contesto generale:

Nella società moderna, le innovazioni tecnologiche in campo elettronico hanno cambiato drasticamente il nostro stile di vita. L'inarrestabile diffusione dei dispositivi elettronici portatili e dei veicoli elettrici ha condotto ad un aumento del consumo di energia pro-capite, pertanto, risulta di fondamentale importanza garantire la possibilità di immagazzinamento dell'energia elettrica per assicurarne una distribuzione capillare e livellarne le fluttuazioni dovute ai diversi ritmi di produzione e consumo. Queste prime considerazioni, unite ad un mercato sempre più esigente, guidano lo sviluppo di nuove soluzioni per l'energy storage che siano in grado di offrire maggiore potenza e densità energetica; tuttavia, allo stesso tempo, il conseguente impatto ambientale legato al maggior consumo di energia non può essere ignorato, specie in una società sempre più sensibile nei confronti delle tematiche a livello di sostenibilità ambientale. In questo contesto la ricerca e lo sviluppo di nuovi materiali per lo stoccaggio energetico assume un ruolo cruciale: i ricercatori puntano a migliorare prestazioni ed affidabilità degli accumulatori sviluppando contemporaneamente soluzioni innovative che favoriscano uno sfruttamento efficiente, pulito e versatile dell'energia ottenuta da fonti rinnovabili [1].

Una panoramica generale del settore dell'energy storage viene mostrata in figura [1] dove si effettua un confronto diretto di varie tecnologie oggi disponibili, distinguendole principalmente in termini di capacità, densità energetica, prezzo, dimensione e potenziale per lo scale-up [2].

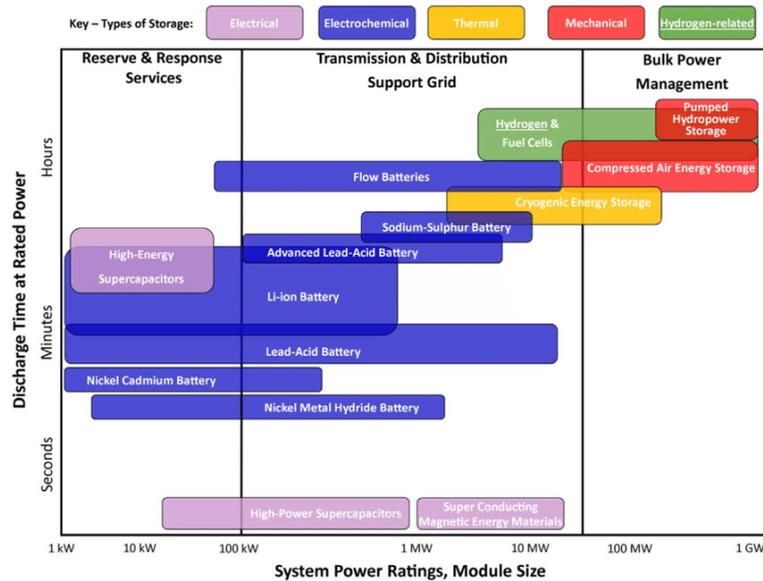


Figura 1: Distinzione tra le diverse soluzioni per lo stoccaggio di energia in funzione di tempo di scarica (asse Y), potenza disponibile e dimensioni del dispositivo (asse X).

Il presente elaborato di tesi sperimentale sarà focalizzato sullo stoccaggio energetico di tipo elettrochimico, ed in particolare sulle batterie. Il mercato delle batterie è un settore estremamente dinamico che nel 2018 ha raggiunto un valore pari a 80 miliardi di dollari, con una crescita media annua del 9% a partire dal 2010 [3]. Sebbene oltre il 70% del market share sia da attribuire alle batterie piombo-acido (largamente diffuse nel settore dell'automotive) il settore con il più alto tasso di crescita ed investimento è quello delle batterie al litio.

La tecnologia agli ioni di litio (LIB) è stata presentata nel 1976 da Stanley Whittingham [4] e, solo 15 anni dopo, i primi dispositivi commerciali sono stati introdotti sul mercato da Sony grazie soprattutto al lavoro di ricerca svolto da Goodenough, Yoshino e Whittingham stesso, vincitori del premio Nobel per la chimica nel 2019.

Il litio è un elemento particolarmente leggero, contraddistinto da un bassissimo potenziale di riduzione e, tra i vari cationi monovalenti, è quello col raggio ionico minore [5]. Tali fattori hanno consentito lo sviluppo di accumulatori caratterizzati da elevate capacità gravimetriche e volumetriche nonché da una impareggiabile energy density, rendendo di fatto le batterie al litio protagoniste indiscusse nei mercati dei dispositivi elettronici portatili e dell'automotive a zero emissioni.

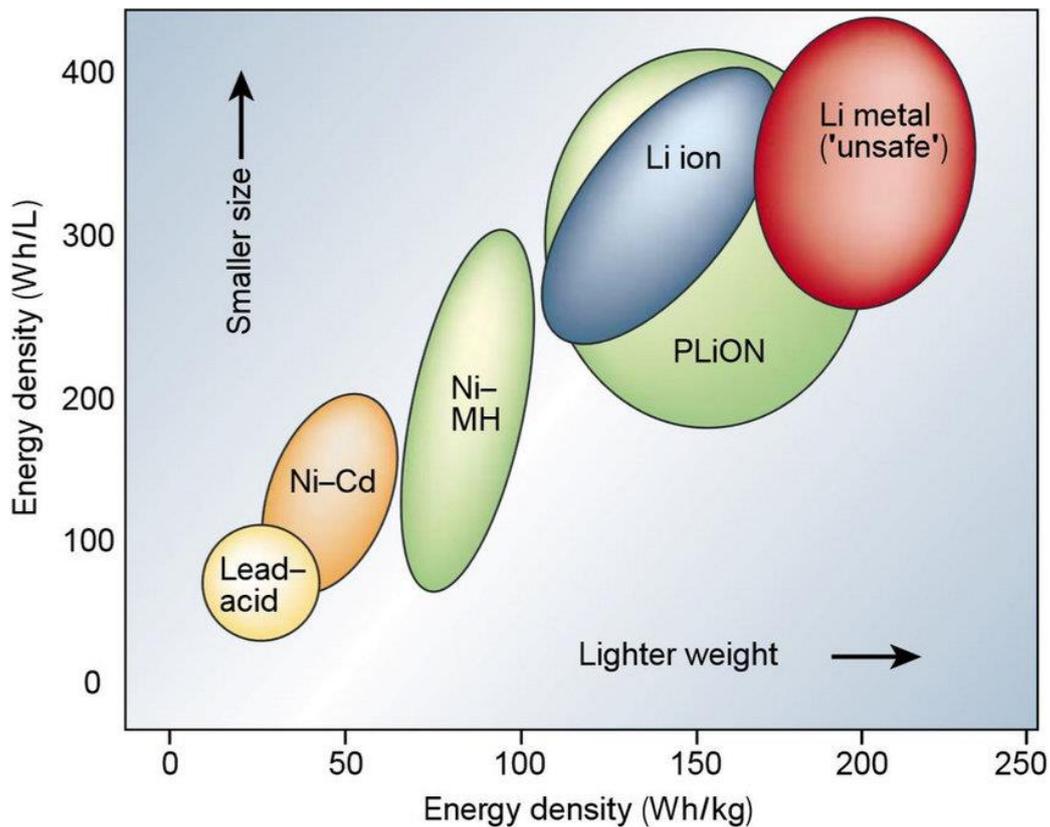


Figura 2: Ragone plot; comparazione della densità energetica dei vari dispositivi per energy storage. Il parametro è espresso come Wh/L e Wh/kg.

Attualmente, le celle agli ioni di litio commerciali hanno raggiunto una densità energetica pari a 250 Wh/Kg (celle 18650) e sono disponibili ad un costo inferiore ai 200 euro*kWh [6], comunque destinato a diminuire ulteriormente nei prossimi anni. Il materiale elettrodico più diffuso è il litio cobalto ossido (LiCoO_2), forte di una elevata capacità teorica di 274 mAh/g e di una cospicua capacità volumetrica (pari a 1363 mAh/cm^3) erogata mantenendo un voltaggio di scarica elevato e stabile per diversi cicli [5].

Nonostante le promettenti premesse finora dibattute bisogna anche considerare alcuni svantaggi legati a questa tecnologia:

- Il costante incremento della domanda di mercato delle LIB ha sollevato diverse preoccupazioni riguardanti il depauperamento delle risorse di litio e cobalto negli anni a venire. La maggior parte del litio proviene dai grandi laghi salati del sud America o dalle miniere di pegmatite in Canada e Zimbabwe; lo sfruttamento intensivo di questi siti sta causando diversi problemi di natura sociale ed ambientale che non possono essere ignorati [7]. A questo proposito gli studi più recenti hanno sottolineato la

necessità di investire sulle tecnologie per il riciclo delle batterie esauste al fine di limitare lo sfruttamento delle risorse naturali ed evitare una possibile carenza di materie prime già a partire dalla seconda metà del XXI secolo [8].

- Le batterie con elettrodi a base di ossidi di metalli di transizione (categoria che comprende le ampiamente diffuse litio cobalto ossido) hanno una bassa stabilità termica.

In termini generali, la stabilità termica di una cella dipende dalle sue dimensioni, dal design del prodotto e dai sistemi di controllo in essa collocati [5]. In caso di problemi intrinseci al dispositivo o di un suo scorretto utilizzo, l'eccessivo surriscaldamento del dispositivo (a temperature superiori ai 200°C) fa sì che l'elettrolita organico si infiammi generando il rilascio esotermico di ossigeno da cui consegue un ulteriore aumento incontrollato di temperatura tale da innescare un runaway termico che conduce fino all'eventuale esplosione della batteria [9].

In questo contesto, per far fronte ad un mercato in rapida espansione, è chiaro come la ricerca relativa alle celle agli ioni di litio manterrà un largo interesse in ambito scientifico negli anni a venire; tuttavia, i ricercatori sono costantemente impegnati a trovare soluzioni alternative che possano garantire dispositivi sempre più efficienti, sicuri ed economici. A tal riguardo, una soluzione che ha destato particolare interesse sono le batterie post-litio (definite anche batterie di seconda generazione) che fanno uso di elettrodi contenenti elementi largamente disponibili sulla crosta terrestre come il sodio, il potassio, il ferro e il titanio.

1.2 - Batterie post-litio ad elettrolita acquoso:

Da un punto di vista pratico, l'utilizzo di un elettrolita acquoso nella produzione di batterie garantisce un minor impatto ambientale, un contenimento dei costi e il raggiungimento di migliori standard di sicurezza (gli elettroliti acquosi non sono né tossici, volatili o infiammabili al contrario della controparte organica) a scapito di una limitata finestra di potenziale (1.23V) che si traduce in una densità energetica più bassa. D'altro canto, le soluzioni acquose non soffrono di problemi di conducibilità ionica al trasporto della carica.

Il presente elaborato tratta unicamente di batterie contenenti elettrolita a base acquosa, pertanto, a partire da questo punto, tutti i paragrafi saranno relativi a questa classe di dispositivi. È tuttavia doveroso puntualizzare che la maggior parte dei principi generali qui esposti possano essere riferiti anche alle batterie ad elettrolita organico.

1.2a - Principi di funzionamento:

Le celle elettrochimiche sono dispositivi in grado di convertire l'energia chimica contenuta all'interno di un materiale attivo in energia elettrica mediante una reazione reversibile di ossidoriduzione [10]. Una batteria non è altro che una serie di celle tra loro collegate in serie o in parallelo con lo scopo di aumentare rispettivamente la tensione o la capacità del dispositivo [11].

Nello specifico, gli accumulatori secondari trattati in questo elaborato, comunemente conosciuti come batterie ricaricabili, permettono di effettuare diversi cicli di carica/scarica di solito a scapito di una minor capacità rispetto alle batterie non ricaricabili.

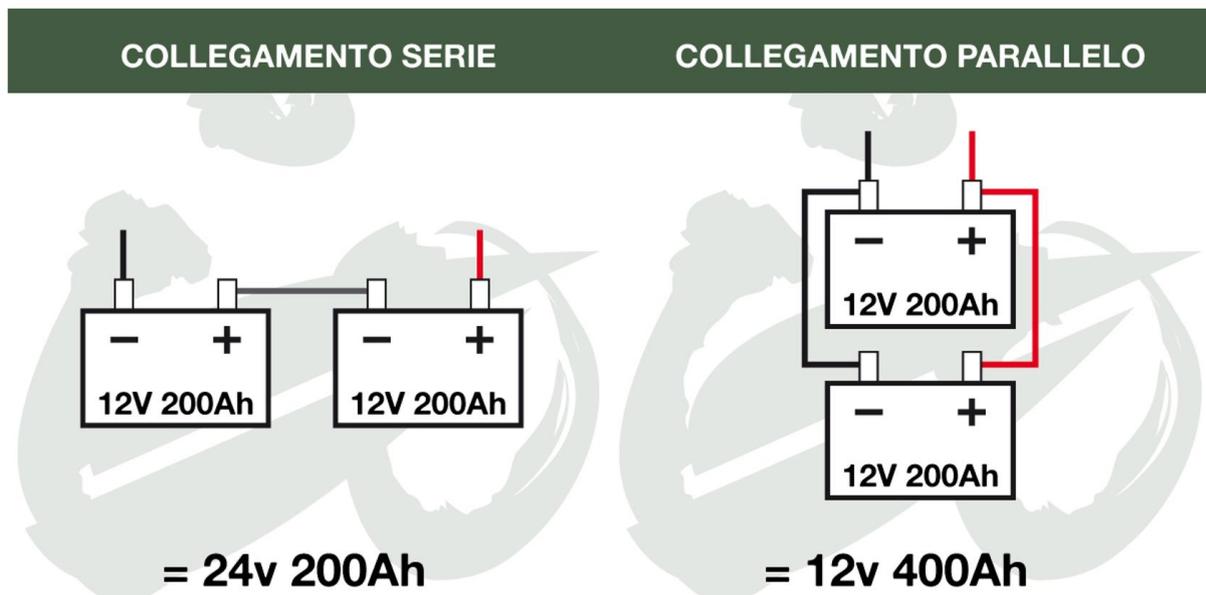


Figura 3: Rappresentazione del circuito per collegare in serie o in parallelo più celle elettrochimiche.

Il principio di funzionamento di un accumulatore secondario si basa generalmente sui processi di intercalazione ed estrazione degli ioni (in generale Na, K, Mg, Li) dagli elettrodi: durante il processo di scarica si assiste al movimento spontaneo degli ioni dall'anodo (elettrodo negativo) verso il catodo (elettrodo positivo). Contemporaneamente, collegando i due elettrodi tramite un circuito esterno, si osserva un flusso di elettroni dall'anodo verso il catodo volto a mantenere l'elettroneutralità del sistema e in grado di generare una corrente elettrica di intensità proporzionale alla quantità di carica trasferita e alla differenza di potenziale che si instaura tra i due elettrodi. La fase di ricarica segue lo stesso meccanismo redox forzato però in senso opposto (non spontaneo) ed avviene collegando a poli invertiti una cella scarica ad un

generatore esterno di potenziale. Si tenga presente che la polarizzazione degli elettrodi cambia in funzione della fase di carica e scarica; per convenzione si fa riferimento all'utilizzo della batteria in scarica considerando quindi l'elettrodo positivo come catodo e l'elettrodo negativo come anodo. Uno schema dei processi di carica e scarica è visibile in figura [4].

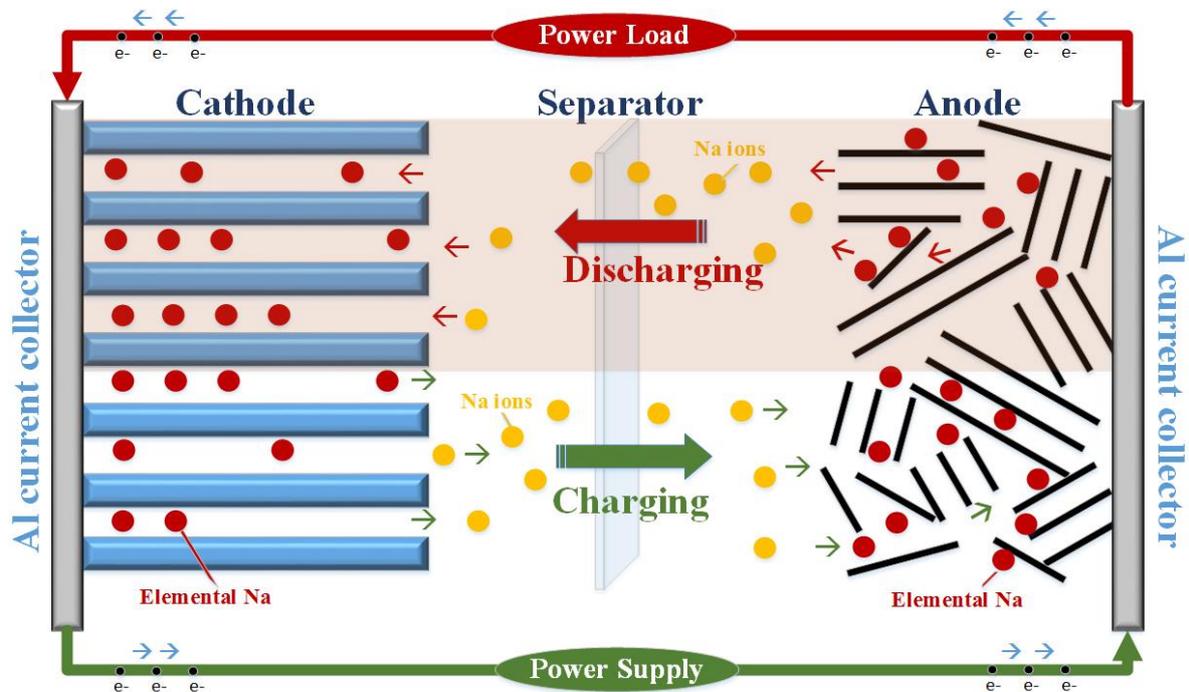


Figura 4: Rappresentazione schematica del funzionamento di una cella a base di ioni sodio sia durante il processo di carica che di scarica. Lo stesso schema è valido anche per le celle basate su ioni potassio.

Per poter garantire il meccanismo di funzionamento appena presentato, una cella elettrochimica è composta da alcuni componenti essenziali mostrati in figura [6]:

- Un polo positivo, o catodo. Elettrodo basato su materiali in grado di garantire l'intercalazione ed estrazione degli ioni senza subire modifiche strutturali;
- Un polo negativo, o anodo. Elettrodo che durante la fase di scarica fornisce gli elettroni al circuito mediante una reazione di ossidazione; può essere costituito da lastre di grafite o dallo stesso tipo di materiale utilizzato per il catodo (configurazione Rocking chair);
- L'elettrolita, ossia il conduttore ionico che facilita il movimento degli ioni tra i due elettrodi. In generale, l'elettrolita ideale soddisfa i seguenti requisiti: ampia finestra di potenziale, elevata conducibilità ionica, stabilità chimica lungo un ampio range di temperature, bassa volatilità ed infiammabilità, chimicamente ed elettricamente inerte rispetto agli altri componenti della cella, basso impatto ambientale e costi contenuti. È pressoché impossibile trovare un elettrolita in grado di soddisfare tutti questi requisiti, pertanto, in questo elaborato la scelta è ricaduta sugli elettroliti acquosi privilegiando

così i costi contenuti, l'elevato grado di sicurezza e il basso impatto ambientale a scapito di una limitata finestra di potenziale.

Nello specifico, come mostrato in figura [5] la stabilità di una cella si ottiene quando i potenziali chimici di anodo e catodo ricadono nell'intervallo di stabilità energetica dell'elettrolita (o energy gap). Nel caso in cui il livello più basso non occupato (LUMO) dell'elettrolita si trovasse ad un potenziale inferiore rispetto a quello dell'anodo (μ_A) si verificherebbe la sua riduzione, con il trasferimento di elettroni dall'anodo all'elettrolita stesso. Seguendo lo stesso ragionamento, se il potenziale dell'HOMO dell'elettrolita si trova a valori più elevati rispetto al livello di fermi del catodo (μ_C) si verificherebbe la sua ossidazione con il trasferimento di elettroni verso il catodo stesso [12].

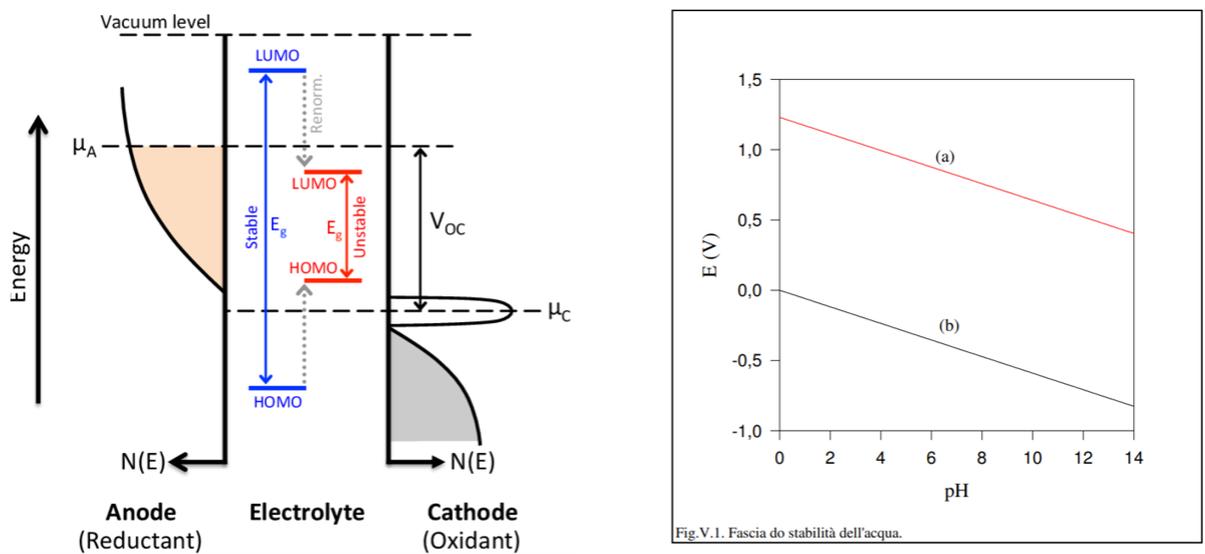


Figura 5: Posizione dei livelli HOMO e LUMO dell'elettrolita rispetto ai potenziali elettrochimici di fermi di anodo (μ_A) e catodo (μ_C). In blu è rappresentata la configurazione di un elettrolita stabile nei confronti dei processi di ossidoriduzione della cella; in rosso viene rappresentato un elettrolita non stabile che viene ossidato o ridotto interagendo rispettivamente con catodo e anodo.

In elettroliti acquosi di sali comuni l'intervallo di stabilità energetica si aggira sul valore di 1.23V; superare tale soglia provoca le reazioni di water splitting:

OXYGEN EVOLUTION REACTION



GENERATION OF DIHYDROGEN



- L'involucro della cella permette un corretto assemblaggio dei componenti sopracitati, evitando allo stesso tempo il contatto con l'ambiente esterno e la possibile insorgenza di reazioni indesiderate e corto circuiti che compromettono il corretto funzionamento

del dispositivo. In particolare, in caso di elettroliti liquidi si ricorre ad un separatore meccanico (permeabile all'elettrolita stesso) per evitare il contatto diretto tra i due elettrodi. Generalmente il separatore è costituito da una membrana porosa di polietilene, polipropilene o altri materiali inerti in grado di assorbire l'elettrolita; nel nostro caso la scelta è ricaduta su una membrana Whatman GF/A in fibra di vetro.

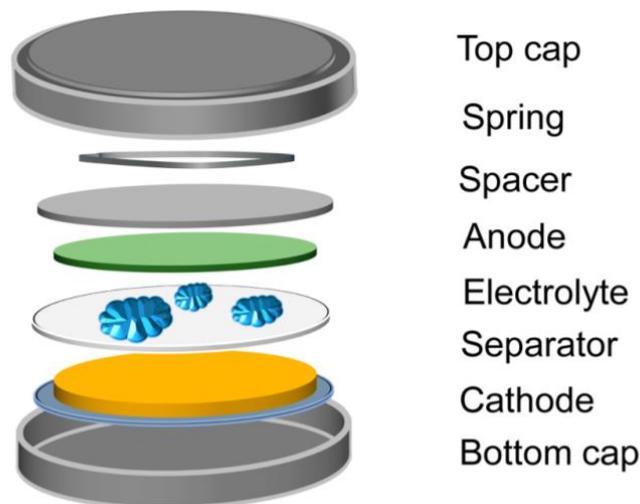


Figura 6: Componenti e assemblaggio di una cella elettrochimica di tipo CR2032.

1.2b – Parametri per valutazione delle performance:

Una cella elettrochimica può essere valutata in termini di voltaggio, capacità, energia e potenza che essa può fornire [13]. Si tratta di fattori che dipendono strettamente dalle caratteristiche del materiale attivo costituente gli elettrodi; di conseguenza, le diverse combinazioni di catodo, anodo ed elettrolita andranno a definire le performance dell'accumulatore nonché le possibili applicazioni a cui sarà destinato. In questo paragrafo vengono quindi elencati una serie di criteri utili al confronto di dispositivi con caratteristiche differenti.

- Il voltaggio “V” viene espresso in *volts*. In assenza di carico applicato, la tensione fornita in output da una cella viene detta potenziale di circuito aperto (OCP) [13] ed è strettamente collegata alla natura degli elettrodi installati nella stessa, infatti, da un punto di vista puramente teorico, corrisponde alla differenza dei potenziali di riduzione standard (a meno delle varie sovratensioni tra catodo e anodo).

- La capacità “C” rappresenta la carica elettrica che una batteria può fornire per un certo periodo di tempo ad una determinata corrente di scarica; si misura in ampere per ora (Ah); il concetto verrà approfondito nella sezione [3.2a].

A scopo comparativo si può usare la capacità gravimetrica [A*h/g] che esprime la capacità della cella normalizzata per grammo di materiale attivo [10].

- L’energia specifica definisce l’energia nominale di una batteria per unità di massa; può essere ricavata tramite l’integrale nella seguente equazione [eq.1]:

$$\varepsilon_p \left(Wh/Kg \right) = \int_0^t E * I dt \quad [eq.1]$$

Viene misurata in watt*ora/Kg [Wh/Kg] ed è rappresentativa del peso della batteria necessario a raggiungere un certo target di prestazione v .

- La potenza fornita è data dal prodotto della corrente che fluisce nel sistema per il voltaggio della cella:

$$P(W) = E * I \quad [eq. 2]$$

Il power rating di una batteria determina se questa è in grado di sostenere un certo assorbimento di corrente senza subire effetti di polarizzazione indesiderati [13]. Anche in questo caso il parametro ideale per eseguire confronti è la potenza specifica misurata per unità di massa [W/Kg].

Una rappresentazione grafica molto diffusa per il confronto delle celle elettrochimiche è il Ragone plot mostrato in figura [2]; si tratta di un grafico bilogarithmico che, considerando solamente i parametri di energia specifica (asse y) e potenza specifica (asse x), permette di valutare l’energia che un accumulatore può fornire e la rapidità con cui avviene l’erogazione di tale energia [14].

1.2c -Batterie agli ioni sodio:

Sebbene le prime ricerche relative alle batterie agli ioni sodio (SIB) risalgano alla fine degli anni 70 [15], sono state prematuramente interrotte a causa del rapido progresso degli accumulatori al litio.

Gli ioni litio e sodio godono di simili caratteristiche elettrochimiche ma, al contrario della loro controparte al litio, lo sviluppo delle SIB ha riscosso un minore successo a causa delle difficoltà nel trovare materiali elettrodici in grado di garantire elevate capacità gravimetriche [10].

A tal riguardo, come si può osservare in tabella [1], raggio ionico e massa atomica del sodio sono maggiori di quelle del litio, pertanto si riduce drasticamente la quantità di composti cristallini con canali abbastanza larghi per permettere una facile diffusione e intercalazione di tale ione [16].

Per superare le difficoltà appena esposte sono stati eseguiti diversi studi mirati a comprendere appieno il meccanismo di intercalazione dello ione Na^+ e, oggi, le SIB godono di un ritrovato interesse accademico come alternative economiche alle batterie al litio [17]. Il sodio è infatti un elemento particolarmente abbondante sulla crosta terrestre e la sua facilità di estrazione contribuisce notevolmente alla riduzione dell'impatto ambientale permettendo allo stesso tempo di ridurre i costi di approvvigionamento della materia prima.

| | Li^+ | Na^+ | K^+ | Mg^{2+} |
|---|---------------|---------------|--------------|------------------|
| Relative atomic mass (g/mol) | 6.94 | 23.00 | 39.10 | 24.31 |
| Mass-to-electron ratio | 6.94 | 23.00 | 39.10 | 12.16 |
| Shannon's ionic radii (Å) | 0.76 | 1.02 | 1.38 | 0.72 |
| E^0 versus SHE (V) | -3.04 | -2.71 | -2.93 | -1.55 |
| Theoretical capacity of metal electrodes ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) | 3861 | 1166 | 685 | 2205 |

Tabella 1: Proprietà chimiche e fisiche dei principali ioni utilizzati nelle celle elettrochimiche.

- I catodi per le ASIB (aqueous sodium ion batteries) devono soddisfare tutti i requisiti elettrochimici per poter operare in elettrolita acquoso: innanzitutto, il materiale catodico deve avere canali di dimensioni adatte per favorire la diffusione e l'intercalazione dello ione sodio (24% più grande dello ione Li) all'interno del reticolo cristallino, ciò si traduce in fasi attive con cristalli di dimensioni maggiori rispetto alle controparti al litio e una conseguente riduzione della capacità volumetrica (Tabella [1]). Il potenziale redox del materiale ospitante deve inoltre essere sufficientemente alto, per garantire un voltaggio elevato in output ma comunque limitato sotto la soglia della reazione di

evoluzione dell'ossigeno. Infine, L'elettrodo deve essere chimicamente stabile nell'elettrolita acquoso senza mostrare evidenti fenomeni di dissoluzione.

Tra le varie categorie di materiali catodici disponibili figurano gli ossidi dei metalli di transizione ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, V_2O_5) e gli analoghi del blu di Prussia [16]. I primi hanno dimostrato buone capacità di intercalazione dello ione sodio ma capacità volumetriche molto basse dell'ordine di alcune decine di mAh/g; i secondi rappresentano la classe di materiali che è stata studiata in questo elaborato in virtù delle promettenti performance di intercalazione e della facilità di modulazione delle caratteristiche elettrochimiche in fase di sintesi. Una trattazione più approfondita dei PBA è disponibile in sezione [1.3].

- La ricerca di un anodo è un fattore critico per lo sviluppo delle ASIB. Tra le varie complicazioni incontrate dai ricercatori figurano la bassa stabilità del materiale (soprattutto durante i cicli di carica/scarica) e, in generale, il potenziale troppo elevato a cui operano gli elettrodi (in elettroliti acquosi) che porta a scarse prestazioni in termini di capacità gravimetrica e densità energetica [18].

Le ASIB non possono essere fabbricate usando sodio metallico come anodo: il sodio metallico ha un punto di fusione estremamente basso (97°) e reagisce violentemente con l'acqua sviluppando idrogeno che, considerata l'estrema esotermicità della reazione, potrebbe incendiarsi e portare all'esplosione della cella.

Per ovviare a tale problema sono state sviluppate celle elettrochimiche seguendo un approccio già ampiamente studiato con le batterie al litio denominato “*rocking chair*” [19]. Nelle batterie di tipo rocking chair l'anodo di tipo metallico viene generalmente rimpiazzato con un composto non-metallico del tipo $\text{A}_y\text{M}_n\text{Y}_m$ (con $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$) in grado di immagazzinare e scambiare una grande quantità di ioni sodio. Tramite questo approccio si ottiene una cella con un funzionamento completamente basato sugli ioni presenti in soluzione, con l'anodo che lavorerà con un processo di intercalazione ed estrazione degli ioni analogo a quello del catodo, ma ad un diverso potenziale. Se l'elettrodo positivo della cella è composto da un accettore di elettroni non metallico del tipo A_zB_w l'intero processo elettrochimico che avviene all'interno della cella può essere schematizzato con la seguente reazione:



È necessario evidenziare come la grafite, l'anodo più comune nelle LIB di tipo rocking chair, non sia adatta ad operare all'interno di una SIB: la spaziatura tra gli strati (pari a 0.34 nm) è insufficiente per garantire una corretta intercalazione degli ioni sodio che richiedono teoricamente un gap minimo di 0.37nm [20].

Tra i materiali adatti allo scopo si annoverano la grafite espansa [18], il rame esacianoferrato (CuHCF) [10] o, ad esempio, nanocompositi a base di Sb/C [21].

Tuttavia, anche in questo contesto gli analoghi del blu di Prussia studiati in questo elaborato rappresentano una soluzione molto interessante per lo sviluppo di anodi ASIB. L'elevata dimensione dei canali all'interno del reticolo cristallino permette infatti una facile intercalazione degli ioni sodio. Di conseguenza, come accennato in precedenza, l'ostacolo principale nello sviluppo di un anodo consiste nel trovare un PBA in grado di operare in maniera stabile a bassi potenziali col fine di aumentare la capacità gravimetrica della cella.

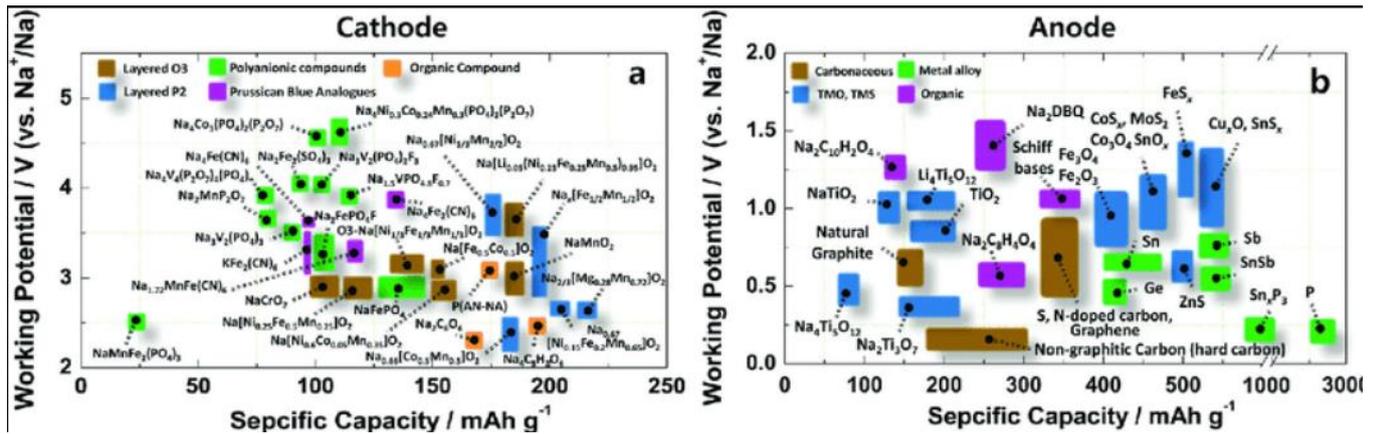


Figura 7: Grafico riassuntivo di materiali anodici e catodici disponibili per le SIB. Le varie soluzioni disponibili sono rappresentate in funzione di capacità e potenziale di lavoro (V vs Na⁺/Na; asse y).

1.2d - Batterie agli ioni potassio:

Il potassio è un elemento che costituisce il 2,5% del peso della crosta terrestre, dove è il settimo per abbondanza. Come accade per il sodio, la facilità di estrazione dei sali di potassio contribuisce a limitare l'impatto ambientale e a mantenere ridotti i costi di approvvigionamento della materia prima.

Nel campo dell'energy storage le soluzioni basate sugli ioni potassio sono particolarmente promettenti in quanto il maggior potenziale della coppia K/K⁺ (-2.92 V vs SHE) in confronto alla coppia Na/Na⁺ (-2.71 V vs SHE) permette di ottenere celle con una tensione operativa

maggiore [22]. Dalla tabella [1] si notano però il maggior raggio ionico e la maggior massa degli ioni potassio rispetto agli ioni sodio (e litio) lasciando presagire una maggior difficoltà di intercalazione e, di conseguenza, maggiori complicazioni nel trovare materiali elettrodi adatti. Tuttavia, le sopracitate caratteristiche non si traducono necessariamente in una minor capacità gravimetrica o in una minore densità energetica della cella elettrochimica; è stato infatti dimostrato come il potassio, al contrario del sodio, possa essere accoppiato ad anodi a base di grafite (già largamente presenti in commercio) esibendo risultati incoraggianti già nelle sue prime applicazioni (che si traduce in una capacità gravimetrica sino a 210/220 mAh/g) [23]. Inoltre, un'ultima caratteristica che contraddistingue le KIB nei confronti di LIB e NIB è la minor acidità di Lewis degli ioni potassio e la conseguente formazione di ioni solvatati di piccole dimensioni che garantisce una maggior conducibilità ionica e una miglior cinetica di diffusione nei pressi dell'interfaccia elettrolita/elettrodo [22].

1.3 - Materiali elettrodi: il blu di Prussia e i suoi analoghi:

I differenti approcci per lo sviluppo di materiali elettrodi comprendono diverse classi di materiali, tra queste si annoverano i polianioni di metalli di transizione, gli ossidi di metalli di transizione, i materiali carboniosi e gli analoghi del blu di Prussia.

Il lavoro descritto in questo elaborato si focalizza sugli analoghi del blu di Prussia implementati come fasi attive all'interno di elettrodi catodici ed anodici per assemblare celle elettrochimiche "rocking chair" ad elettrolita acquoso. I principali vantaggi di questa classe di materiali si possono riassumere in costi contenuti, facilità del processo di sintesi e struttura cristallina (di solito cubica) contraddistinta da larghe cavità e canali (siti interstiziali) capaci di accomodare ioni di varie dimensioni.

1.3a- Blu di Prussia (PB):

L'esacianoferrato ferrico, comunemente conosciuto come blu di Prussia, è un pigmento dal colore blu scuro scoperto in Germania all'inizio del diciottesimo secolo [24]. In seguito ad ulteriori ricerche condotte nel corso degli anni, le applicazioni del PB si sono espanse nel campo dell'immagazzinamento dell'idrogeno, biosensing [25], desalinizzazione di acqua di mare e trattamento delle acque di scolo [26].

La preparazione del blu di Prussia consiste in una reazione tra sali di Fe^{3+} con esacianoferrato di potassio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$); a seconda dell'esatta stechiometria dei reagenti e delle condizioni di reazione si potranno ottenere diverse formule [27]:

- La formula $(\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=14-16$) corrisponde alla versione “insolubile” del blu di Prussia dove circa il 25% dei complessi $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sono assenti e rimpiazzati da molecole di acqua coordinate al $\text{Fe}(\text{III})$.
- La formula $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-5$) corrisponde alla versione “solubile”. Il contenuto di molecole di acqua è in questo caso più basso in quanto metà dei centri delle celle cubiche sono occupati dagli ioni K^+ .

Diversamente da quanto ci si possa aspettare, i termini solubile e insolubile non sono riferiti all'effettiva solubilità in acqua bensì alla dimensione dei cristalli: il PB insolubile è costituito da cristalli in grado di aggregarsi e dar forma ad un precipitato mentre il PB solubile è composto da cristalli più piccoli che sussistono sotto forma di nanoparticelle in grado di formare una soluzione colloidale dal colore blu scuro.

Gli studi spettroscopici e XRD hanno confermato che sia la versione insolubile che quella solubile del blu di Prussia corrispondono allo stesso composto, visibile in figura [8]. Nello specifico, si tratta di un polimero di coordinazione con struttura cristallina di tipo cubico a facce centrate (FCC) costituito da un'unità ripetente del tipo $\text{Fe}(\text{II})\text{-C-N-Fe}(\text{III})$; in questa configurazione gli ioni di ferro(III) sono coordinati ottaedricamente da sei atomi di azoto mentre gli ioni ferro(II) sono coordinati ottaedricamente da atomi di carbonio [28]. Le dimensioni della singola unità cubica sono di 10.2 angstrom.

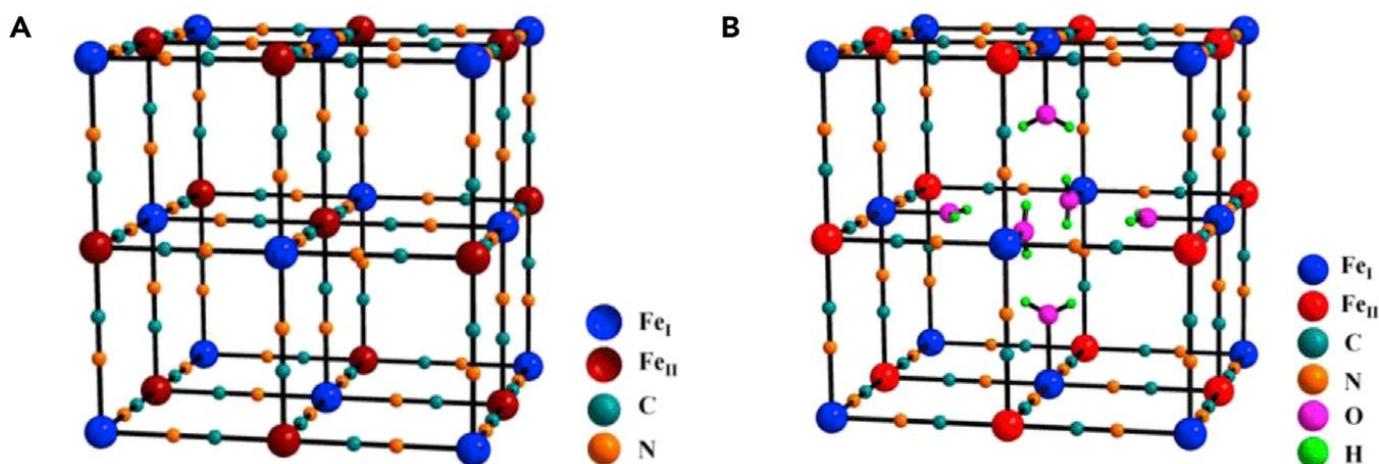


Figura 8: Reticoli cristallini del blu di Prussia solubile (sinistra) ed insolubile (destra).

Nel ciclo voltammogramma che si può osservare in figura [9] è possibile saggiare il comportamento redox in KCl 0.1M di un film di blu di Prussia elettrodepositato su un supporto in glassy carbon [29].

La completa ossidazione del materiale avviene in corrispondenza del set di picchi osservabile a circa 0.86V vs SHE; in queste condizioni l'elettrodo assume una colorazione denominata verde di Berlino. La reazione che accompagna il processo consiste nell'intrappolamento di un anione per compensare la perdita dell'elettrone dovuta all'ossidazione del materiale e può essere descritta con la seguente equazione:



Muovendosi verso potenziali catodici, in un range compreso tra 0.10 V e 0.15 V, si osserva una seconda coppia di picchi relativi alla coppia blu di Prussia/ bianco di Prussia. In questo caso la reazione che regola il processo redox comprende un trasferimento elettronico bilanciato da un ingresso di cationi all'interno del film elettrodico:

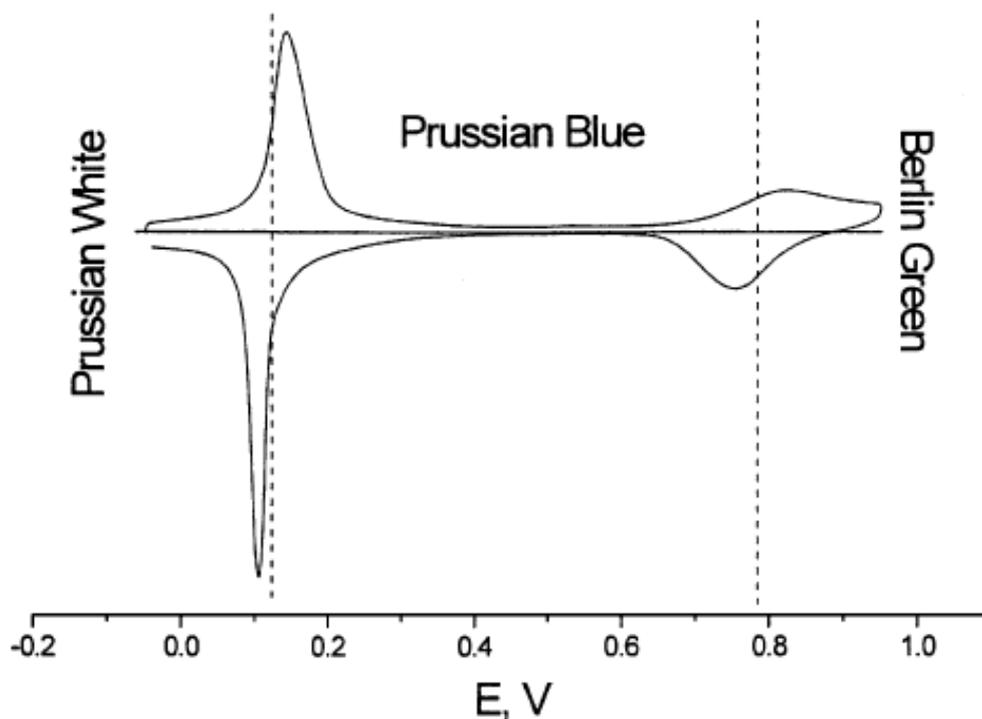
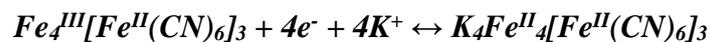


Figura 9: ciclo voltammogramma del blu di Prussia elettrodepositato su GC e registrato in KCl 0.1M.

1.3b - Analoghi del blu di Prussia (PBA):

Il blu di Prussia può subire modifiche della sua composizione chimica senza apportare rilevanti modifiche alla sua struttura cristallina, questa operazione permette di ottenere una classe di nuovi materiali denominati analoghi del blu di Prussia (PBA).

La struttura generica di un PBA può essere schematizzata come $A_xM_{ay}[M_b(CN)_6]_z \cdot nH_2O$; **A** rappresenta lo ione di un metallo alcalino come Li^+ , Na^+ e K^+ mentre **Ma** e **Mb** sono generalmente metalli di transizione tipo Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti [30]. Come accade per il blu di Prussia, Ma e Mb possono essere costituiti dallo stesso metallo di transizione.

Oltre che per il differente stato di valenza, la principale differenza che li contraddistingue è lo spin state che viene determinato dalla forza dei leganti attorno allo ione centrale. Nello specifico il metallo Ma, coordinato nella regione a campo debole MaN_6 , assume una configurazione high spin mentre il metallo Mb, coordinato nella regione a campo forte MbC_6 , assume una configurazione low spin [24]. I due ottaedri così costituiti risultano essere connessi da ponti C=N che formano un reticolo cubico a facce centrate con simmetria di tipo Fm-3m.

La sintesi degli analoghi del blu di Prussia può essere conseguita sia tramite metodi chimici che elettrochimici; la scelta di una precisa strategia sintetica permette di modulare la stechiometria finale della molecola rendendo di fatto possibile provare differenti combinazioni dei metalli Ma e Mb accoppiati con diversi ioni interstiziali [28].

I sopracitati procedimenti consentono di sintetizzare fasi attive per assemblare elettrodi con caratteristiche adatte all'energy storage; nello specifico:

- Ottenimento di cristalli costituiti da canali tridimensionali sufficientemente larghi tali da minimizzare le interazioni elettroniche con gli ioni interstiziali. Tale accorgimento permette di facilitare la diffusione nel reticolo per consentire elevati ratei di carica e scarica della cella e maggiori capacità gravimetriche. Si stima che il diametro dei siti interstiziali "A" si attesti intorno ai 4.6\AA mentre quello dei canali sia pari a circa 3.2\AA . Il relativo coefficiente di diffusione può variare tra 10^{-11} e $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ in funzione degli ioni dei metalli di transizione e dei cationi che si intercalano [24].

- Riduzione delle vacanze $[\text{Mb}(\text{CN})_6]^{4-}$ per migliorare il grado di cristallinità del materiale; parametro essenziale per la capacità specifica e le performance a lungo termine.

Durante lo sviluppo di materiali elettrodici per l'energy storage bisogna considerare infatti che il processo di intercalazione può provocare variazioni di colore del materiale legate transizioni di fase (visibili in figura[10]) che potrebbero degradare la struttura cristallina dell'elettrodo quando sottoposto a tanti cicli di carica/scarica [24].

A tal riguardo, gli studi eseguiti da *you et al.*[31] sui cristalli di blu di Prussia hanno confermato che un elevato numero di vacanze $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sono la causa di una diminuzione della conducibilità del materiale e provocano disordine nella struttura cristallina portandola al collasso. Allo stesso tempo, l'elevata quantità di acqua nei siti interstiziali impedisce la diffusione/ intercalazione degli ioni sodio, con un netto calo dell'efficienza coulombica e della ciclabilità. La conseguente sintesi di un campione di HQ- $\text{NaFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ con un minor numero di vacanze e un più basso contenuto di acqua ha condotto ad un drastico miglioramento delle performance, esibendo una capacità specifica di 170mAh/g (meccanismo di scambio di 2 elettroni) ed un'elevata stabilità di 150 cicli senza evidente ritenzione della capacità.

- Sintesi di materiali con due centri redox attivi. L'utilizzo dei PBA come elettrodi si basa sull'inserzione/estrazione del controione che avviene in contemporanea alla reazione redox dei metalli di transizione presenti nel reticolo. Nel caso di alcuni materiali come il Cobalto esacianoferrato (CoHCF), il rame esacianoferrato (CuHCF) [32] o il manganese esacianoferrato (MnHCF) [30] sia il metallo M_a che M_b (generalmente $\text{Fe}^{2+/3+}$) sono in grado di sostenere una reazione redox completa regolata dal seguente meccanismo:



Dati i differenti potenziali redox dei metalli M_a e M_b , durante i processi di carica scarica saranno osservabili due distinti plateau; inoltre, il trasferimento di due elettroni contribuisce ad un raddoppio teorico della capacità dell'elettrodo.

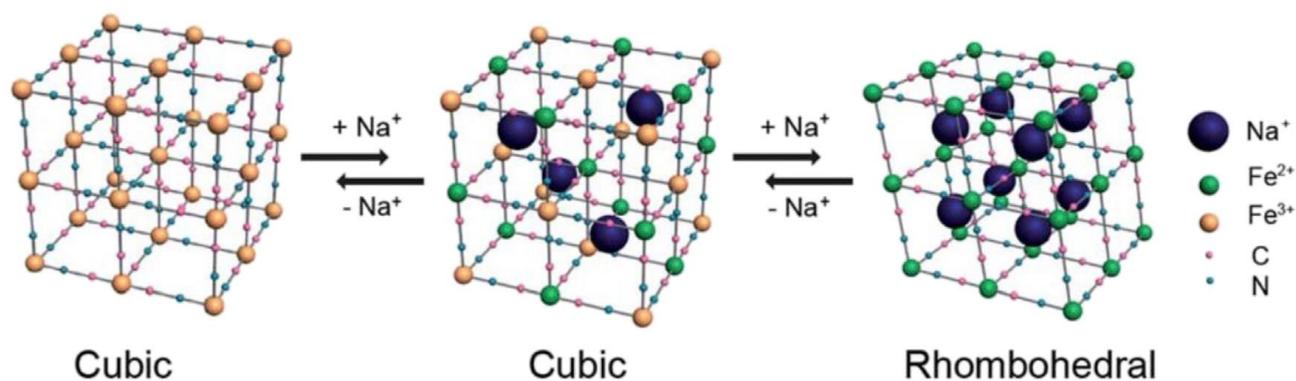


Figura 10: Possibili transizioni di fase che interessano alcuni PBA durante il processo di intercalazione e rimozione degli ioni.

Tra tutti i PBA esistenti, gli esacianoferrati di manganese[24]/nicel[33]/rame[34]/ferro[35] sono quelli più largamente studiati; per alcuni di questi materiali viene riportata attività elettrochimica in entrambi i siti metallici mentre in altri casi è stata individuata una sola specie attiva. Un riassunto delle loro prestazioni quando utilizzati per studi effettuati sulle SIB [24] è mostrato in tabella [2].

| Materiale attivo | plateau scarica (V vs SHE) | capacità teorica (mAh/g) |
|------------------|--|--------------------------|
| FeHCF | 0,90 (Fe _{ls}) 0,15(Fe _{hs}) | 170,7 |
| CoHCF | 1,13(Fe _{ls}) 0,63 (Co _{hs}) | 169,6 |
| NiHCF | 0,60(Fe _{ls}) | 84,9 |
| CuHCF | 0.50 (Fe _{ls}) | 83,4 |

Tabella 2: Performance elettrochimiche dei più Comuni PBA studiati per l'energy storage.

In conclusione, è ragionevole affermare che comprendere appieno il comportamento di un PBA non è cosa facile e richiede l'utilizzo di diverse tecniche analitiche.

Il presente elaborato riporta il processo di sintesi e caratterizzazione di elettrodi per applicazioni energetiche basati sugli analoghi del blu di Prussia ed è stato svolto nell'ambito del gruppo di ricerca del professor Marco Giorgetti nei laboratori del dipartimento di chimica industriale Toso Montanari dell'università di Bologna.

I materiali attivi oggetto del nostro studio sono il ferro esacianocobaltato (FeHCC), il titanio esacianoferrato (TiHCF) ed il manganese esacianoferrato (MnHCF). Ognuno dei sopracitati materiali è stato innanzitutto caratterizzato per valutarne i diversi aspetti chimici e fisici e quindi la potenziale applicazioni nell'ambito dell'energy storage post litio. In particolare, dal momento in cui la maggior parte degli studi pubblicati riguardo alle applicazioni energetiche dei PBA prevedono l'utilizzo come elettrodo catodico, è stata prestata particolare attenzione alla ricerca di un materiale in grado di soddisfare le caratteristiche richieste per applicazioni anodiche. La seconda parte del lavoro ha quindi previsto la realizzazione degli elettrodi e la conseguente caratterizzazione elettrochimica in elettrolita acquoso; grazie ai dati così ottenuti, è stato infine possibile assemblare e testare diversi layout di coin cell in configurazione rocking chair completamente basate su elettrodi PBA

I vantaggi di questo tipo di applicazione sono già stati discussi nei paragrafi precedenti e si possono riassumere nel costo ridotto del dispositivo, nel basso impatto ambientale dei componenti costituenti la cella e negli elevati livelli di sicurezza (soprattutto in confronto alle batterie al litio).

1.4 - Tecniche elettrochimiche:

1.4a - Electrochemical impedance spectroscopy:

L'impedenza è la misura della resistenza variabile nel tempo offerta da un mezzo attraversato da una corrente elettrica. L'impedenza interna di una batteria è un fattore chiave che ha effetti diretti su voltaggi operativi, capacità ed efficienza della stessa; in generale questa aumenta proporzionalmente all'invecchiamento della cella a causa della degradazione degli elettrodi e dell'elettrolita.

La spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS) è una tecnica non distruttiva che prevede l'applicazione di un potenziale AC di tipo sinusoidale con una certa ampiezza ed una frequenza variabile nel tempo in un intervallo prefissato nel range dei kHz e mHz. La conseguente risposta è un segnale di corrente sinusoidale che fluisce nel sistema con la stessa frequenza del potenziale applicato ma risulta sfasato di un certo angolo (ϕ) rispetto a quest'ultimo. [36]

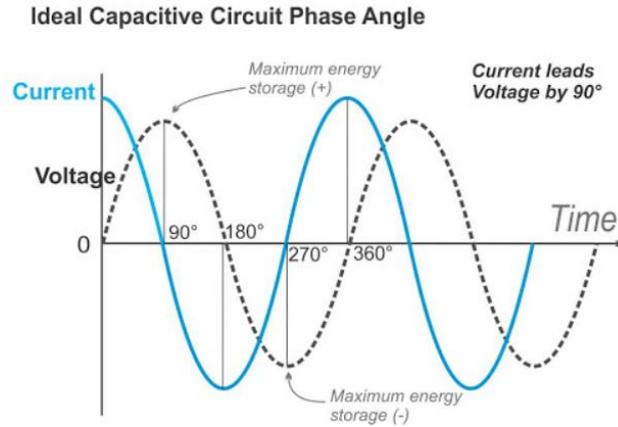


Figura 11: Rappresentazione del segnale sinusoidale del potenziale AC applicato durante una scansione EIS e relativo segnale di risposta sinusoidale in corrente shiftato di un angolo φ .

Le due sinusoidi, rappresentate in figura [11], si possono descrivere in funzione del tempo tramite le due seguenti equazioni:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad [eq.3]$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad [eq.4]$$

Entrambe le espressioni contengono il fattore di ampiezza (E_0 e I_0 rispettivamente) e di frequenza ω ; solamente nell'equazione relativa alla corrente indotta nel sistema è possibile notare anche il phase shift φ .

Il valore di impedenza del sistema verrà calcolato a partire dalla legge di ohm:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad [eq.5]$$

L'impedenza viene così formulata come rapporto delle equazioni [3] e [4]; ricorrendo infine alla relazione di Eulero $e^{j\varphi} = \cos(\varphi) + j\sin(\varphi)$ in cui φ rappresenta un numero reale e j rappresenta un'unità immaginaria sarà possibile esprimere l'impedenza come funzione complessa tramite l'equazione [6]: [37]

$$z(\omega) = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t - \varphi}} = Z_0 e^{j\varphi} = z_0 (\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad [eq.6]$$

I risultati ottenuti da una analisi EIS possono essere presentati ricorrendo al grafico di Bode o al grafico di Nyquist. Nello specifico il Nyquist plot consente di tracciare la componente immaginaria dell'impedenza in funzione della componente reale: in figura [12] viene mostrato il profilo ideale assunto dalla curva relativamente agli elettrodi testati in questo elaborato.

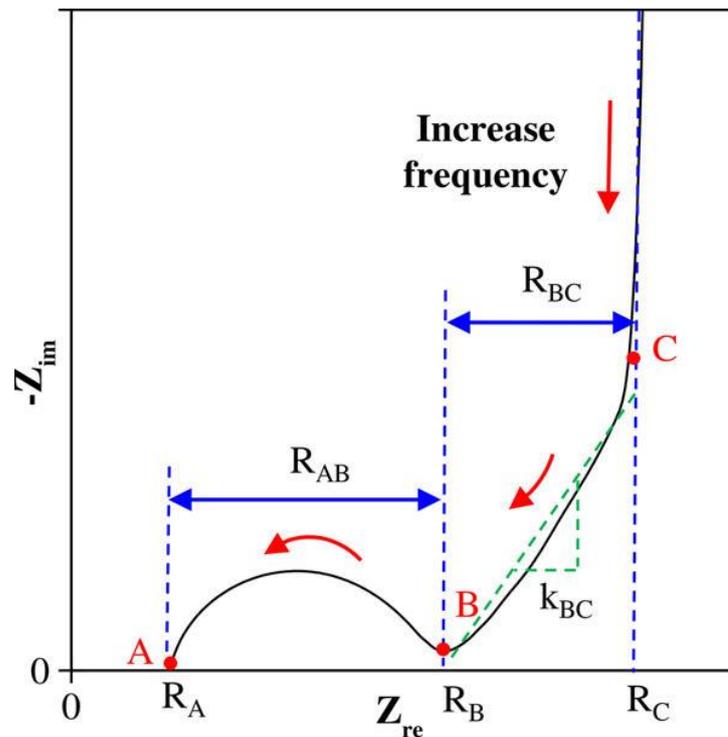


Figura 12: Nyquist plot; componente immaginaria di impedenza in funzione della componente reale.

1.4b - Voltammetria ciclica:

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica di base che fornisce informazioni fondamentali a riguardo dei fenomeni cinetici e termodinamici che avvengono durante un processo di ossidoriduzione. Nello specifico di questo elaborato la tecnica è risultata utile per determinare meccanismi di reazione, presenza di intermedi durante un processo redox o per valutare la cinetica di trasferimento degli elettroni e la stabilità dei materiali stessi.

L'esperimento, come mostrato in figura [13], consiste nell'applicazione di un ciclo di potenziale ad onda triangolare ad un elettrodo immerso in una soluzione non agitata; a seconda delle necessità dell'utente sarà possibile compire un singolo ciclo o cicli multipli. La rampa di potenziale segue un andamento lineare con una velocità di scansione costante generalmente espressa in mv/s. [38]

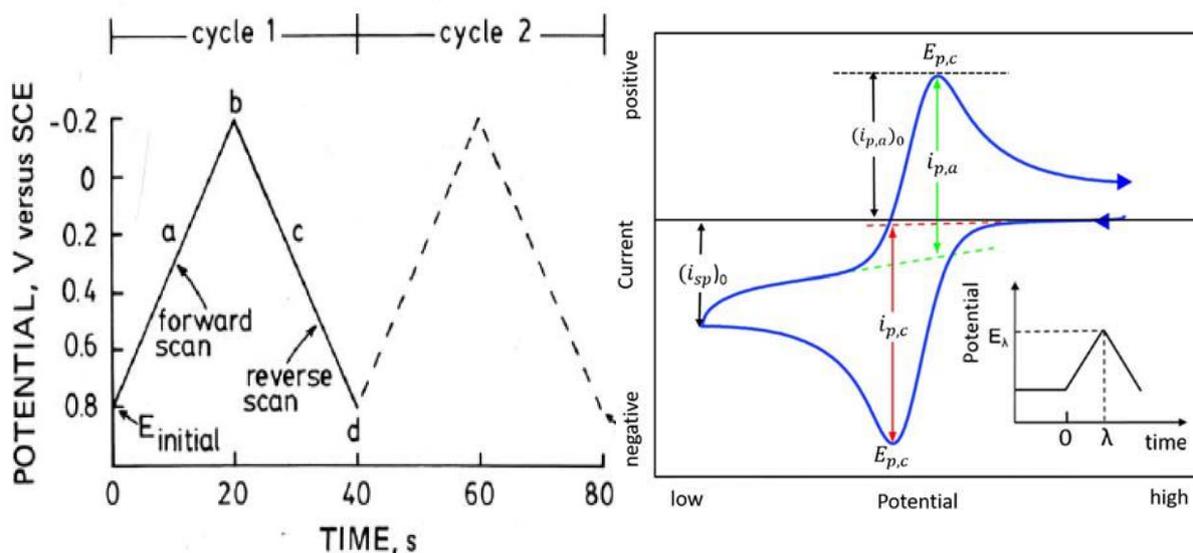


Figura 13. Onda triangolare di potenziale: La scansione avviene all'interno della stessa finestra di potenziale, sia in senso anodico che catodico, per un diverso numero di cicli. Il risultato dell'analisi, visibile nel grafico a destra, è una curva di risposta di corrente in funzione del potenziale applicato.

Il segnale che viene fornito come output è una corrente I che varia al variare del potenziale e permette di tracciare curve di risposta I vs E che presentano una tipica forma a picco, come mostrato in figura [13].

Effettuando una polarizzazione in senso catodico, in caso di presenza di una specie elettroattiva in soluzione, è possibile notare un repentino aumento di corrente in prossimità del suo potenziale standard di riduzione. Il consumo della specie ossidata origina infatti un processo diffusivo nelle vicinanze dell'elettrodo che va a determinare la forma del relativo picco di riduzione: nel momento in cui la concentrazione di specie ossidata è nulla sulla superficie dell'elettrodo si osserverà un picco descritto dalla relativa corrente di picco catodica $i_{p,c}$ e dal potenziale di picco catodico $E_{p,c}$. La seguente polarizzazione anodica, in presenza di una coppia redox reversibile, permetterà di osservare un picco descritto dalla corrente di picco anodica $i_{p,a}$ e dal relativo potenziale $E_{p,a}$. [38]

Da un punto di vista matematico, la corrente di picco per un processo reversibile è descritta dall'equazione di Randles-Sevcik:

$$i_p = 2.688 \cdot 10^8 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 * V^{1/2} \quad [eq 7]$$

dove i è espresso in A, C_0 in mol/l, A è l'area superficiale dell'elettrodo espressa in cm^2 e D coefficiente di diffusione espresso in cm^2/s .

1.4c - Curve galvanostatiche di carica-scarica:

Procedura dedicata esclusivamente al test delle prestazioni di una batteria a lungo termine. Trattandosi di una tecnica galvanostatica, la batteria verrà sottoposta ad una serie di cicli di carica/scarica a seguito del mantenimento di un valore di corrente costante che fluisce tra gli elettrodi della cella in maniera da simulare un carico fittizio applicato al dispositivo.

Fattore cruciale è rappresentato dalla corrente che si va ad imporre alla cella, comunemente espresso tramite il *C-rate*. Tale valore viene calcolato considerando la capacità teorica della cella (C_t) in esame, grandezza ideale stimata in funzione del tipo di materiale costituente l'elettrodo e della quantità di materiale attivo effettivamente presente nella cella stessa.

Per fare un esempio, applicare un C-rate pari a 0.5C consiste nel fornire la corrente necessaria a caricare (o scaricare) completamente il materiale attivo in 2 ore. Ne consegue che la corrente da fornire al sistema si calcola moltiplicando il C-rate desiderato per la capacità teorica del materiale elettrodico.

$$I(\text{mA}) = \text{c-rate} * \frac{C_t (\text{mAh})}{1(\text{h})} \quad [\text{eq.8}]$$

Il risultato ottenibile direttamente da un test galvanostatico è una curva che mette in relazione il potenziale in funzione del tempo dell'analisi, come mostrato in figura [14].

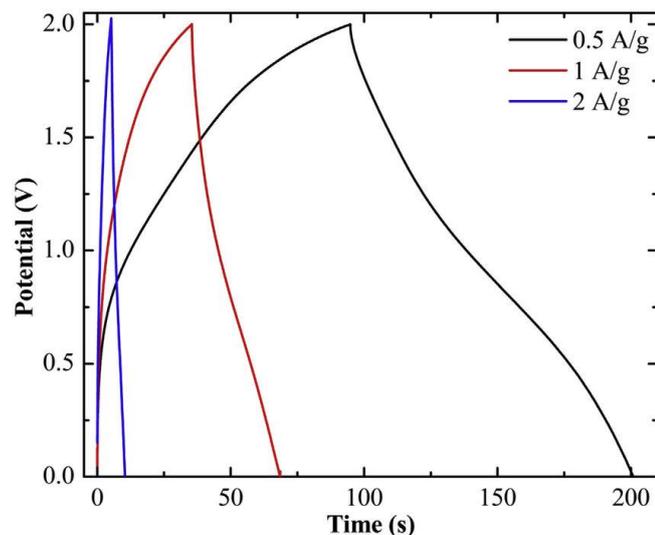


Figura 14: Curva galvanostatica che rappresenta sia il processo di carica che di scarica.

A seguito dell'esecuzione di un elevato numero di cicli carica/scarica sarà possibile estrapolare un quadro generale riguardante l'efficienza e la stabilità della cella (o semicella) esaminata. A tale riguardo in figura [15] viene mostrato un grafico che correla la capacità della batteria in funzione del numero di cicli effettuati a diverse C-rate.

Idealmente, un elettrodo dovrebbe essere in grado di sostenere un elevato numero di cicli sia a basse che ad alte correnti senza degradare significativamente le sue prestazioni e mantenendo pressoché inalterata la sua capacità. Tuttavia, evidenze sperimentali hanno dimostrato che gli elettrodi esibiscono performance peggiori se sottoposti a correnti elevate a causa della crescente difficoltà nel sostenere una reazione reversibile costituita dai processi di intercalazione e diffusione degli ioni all'interno del materiale.

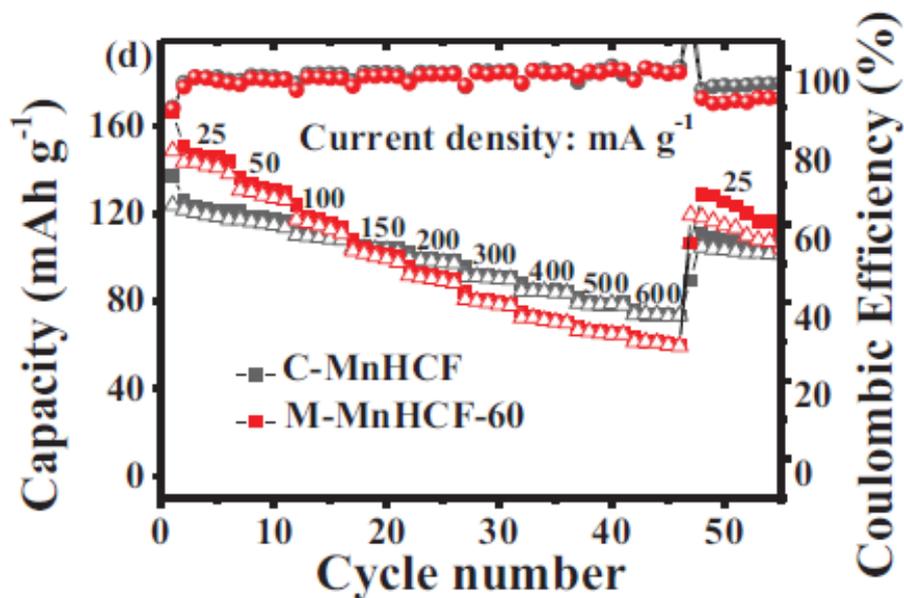


Figura 15: Performance galvanostatiche di un elettrodo di manganese esacianoferrato (MnHCF) testato per densità di corrente comprese tra 25 e 600 mAh/g [21]. I puntini rossi rappresentano l'efficienza coulombica della cella (asse y a destra).

2- Parte sperimentale

2.1 - Sintesi delle fasi attive:

In questo paragrafo viene descritta la sintesi del ferro esacianocobaltato (FeHCC). Gli altri due composti studiati nel presente elaborato, ossia il titanio esacianoferrato ed il manganese esacianoferrato, sono stati sintetizzati in precedenza dal nostro gruppo di ricerca. [39,40]

La sintesi della fase attiva FeHCC viene effettuata tramite una reazione di coprecipitazione. Nel dettaglio, il processo consiste nell'aggiungere contemporaneamente goccia a goccia le soluzioni di nitrato ferrico (FeNO_3) e potassio esacianocobaltato $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ in un pallone da 500 ml contenente una soluzione di KNO_3 preriscaldata a 40°C e agitata a 750rpm. L'operazione è stata effettuata avvalendosi di una pompa peristaltica che ha permesso di mantenere un flusso costante e precedentemente calibrato ad un valore pari a 4 mL/min.

La soluzione così ottenuta è stata sonicata per 30 minuti e fatta riposare per ulteriori due ore; durante questo intervallo di tempo il colore della soluzione è virato da un giallo trasparente ad un arancione opaco, indice di un'avvenuta precipitazione.

L'ultimo passaggio della sintesi consiste nella separazione del precipitato tramite sua centrifugazione. Sono state effettuate un totale di 4 centrifughe consecutive, ognuna della durata di 5 minuti, ad un regime di rotazione pari a 4000 rpm lavando ogni volta il precipitato con acqua distillata. Dopo un processo di essiccazione a peso costante effettuato in stufa a 60°C per 25h, il prodotto finito si presenta come una polvere granulosa di colore giallo tenue.

Non si esclude a priori la possibilità di ottenere risultati pressoché identici utilizzando sali analoghi come il sodio esacianocobaltato; tuttavia, come già sottolineato in precedenza, è necessario considerare che le caratteristiche chimiche e fisiche di un PBA dipendono strettamente da come viene effettuato il processo sintetico.

2.2 - Preparazione dei pellet:

Gli elettrodi utilizzati per i test elettrochimici effettuati sia nella classica cella a tre elettrodi che nella coin cell sono stati preparati seguendo due differenti strategie:

1- Elettrodi basati sul PTFE:

- *Composizione:* fase attiva 70% + carbon black 25% + PTFE 5%

Il carbon black svolge la funzione di aumentare la conducibilità elettrica del materiale mentre il PTFE agisce come binder per legare le due polveri e ottenere un materiale omogeneo dall'aspetto gommoso. I tre componenti vengono miscelati avvalendosi di un mortaio fino ad ottenere un foglietto dalla forma sottile che viene tagliato tramite una perforatrice per ottenere le specifiche desiderate.

- *Diametro:* 5mm, *spessore* <1mm, *peso compreso* tra 1 e 2 mg, *densità* 5 – 10 mg/cm²

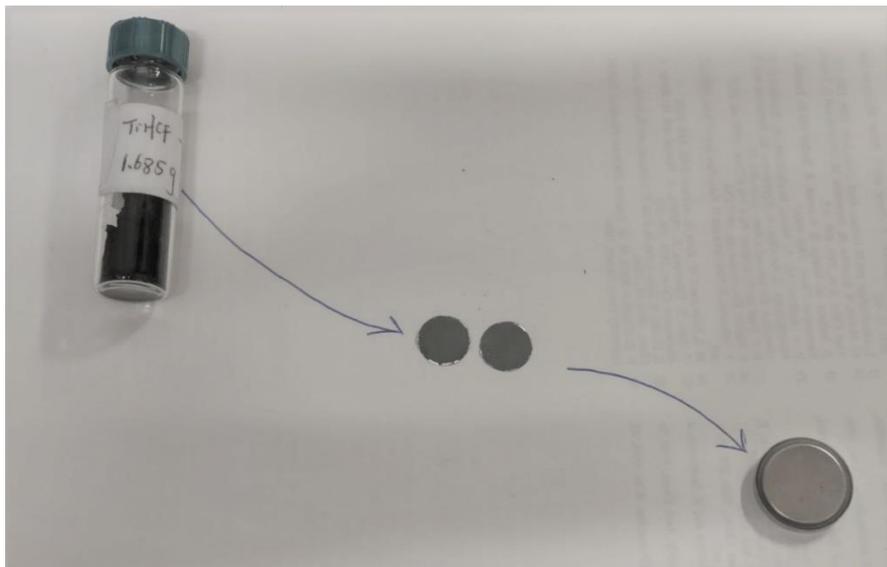


Figura 16: Polvere di materiale attivo, pellet a base di PTFE e coin cell.

Risulta doveroso evidenziare come non tutti gli elettrodi a base di PTFE sono tra loro identici. Durante il processo di mescolamento dei componenti elettrodi è difficile garantire l'ottenimento di una miscela perfettamente omogenea determinando quindi differenti composizioni della superficie elettrodica. Questo fattore potrebbe invalidare parzialmente la riproducibilità delle misure elettrochimiche, pertanto si rende necessario avvalersi di una tecnica più rigorosa per lo sviluppo di film elettrodi più omogenei.

2- Elettrodi slurry:

Una preparazione di tipo slurry consiste nello spalmare un film elettroattivo su supporti di diversa natura. L'elevata omogeneità del film preparato tramite un mulino a biglie permette di ottenere un elevato numero di elettrodi tra di loro molto simili in grado di garantire una migliore riproducibilità delle misure elettrochimiche.

in tabella [3] sono riportati i componenti utilizzati per ottenere uno slurry di ferro esacianocobaltato che è stato in seguito depositato su un foglio di alluminio:

| | | | |
|---------------------------|------------|------------------|-----------------|
| fase attiva | 300 mg | 85% del solido | / |
| Carbon black | 35.29 mg | 10% del solido | / |
| Binder + solvente | 176.4 mg | 5% del solido | 11% del liquido |
| solvente | 1252.96 mg | / | 89% del liquido |
| Peso totale slurry | 1764.96 mg | Fase liquida 80% | 352.93 mg |
| | | Fase solida 20% | 1411.72 mg |
| Peso biglie | 7058 mg | | |

Tabella 3: Componenti costituenti lo slurry FeHCC. I rapporti qui indicati sono frutto di diverse prove effettuate dal nostro gruppo di ricerca per ottenere la formulazione più adatta ad essere efficacemente distribuita su fogli di alluminio.

In generale come binder si utilizza polivinilidene fluoruro (PVDF) disponibile disciolto in solvente nmp in rapporto 10% w/w.

Le biglie per la macinazione sono disponibili in due diametri (10mm e 3mm) equamente distribuiti per raggiungere un peso 20 volte maggiore rispetto a quello della fase solida dello slurry.

La macinazione avviene impostando nel ball miller un regime di rotazione di 750rpm per due ore; al termine del processo lo slurry viene distribuito sui fogli di alluminio tramite uno spessimetro che, quando utilizzato correttamente, garantisce uno spessore costante (nel nostro caso pari a 200 μm). A seguito della deposizione l'elettrodo viene posto in stufa a 60° per una notte così da permettere la completa evaporazione del solvente dal film elettroattivo.

2.3 - Spettroscopia di emissione atomica:

La spettroscopia di emissione atomica è una tecnica di analisi spettroscopica che permette l'analisi elementare di diversi materiali.

Nel contesto di questo elaborato è stato utilizzato uno spettrometro Agilent Technologies 4210 MP-AES. L'apparato in questione è uno spettrometro di emissione atomica con plasma di azoto accoppiato induttivamente: la formazione del plasma avviene grazie alla ionizzazione dell'azoto per mezzo di un arco elettrico innescato da una bobina tesla mentre la successiva applicazione di un forte campo magnetico al gas ionizzato permette di raggiungere temperature prossime ai 5000° K.

Il campione, convogliato nel plasma e sottoposto a tali temperature, viene atomizzato. Gli atomi così formati, collidendo ulteriormente con il plasma, vengono continuamente eccitati ed emettono quindi fotoni per tornare allo stato fondamentale. Analizzando la lunghezza d'onda della radiazione caratteristica emessa e la sua intensità è possibile eseguire un'analisi sia di tipo quantitativo che di tipo qualitativo.

A tal riguardo, prima dell'esecuzione delle misure è stata aggiornata la curva di calibrazione dello strumento con una serie di soluzioni standard in maniera tale da poter correlare direttamente il segnale in uscita dal detector con l'effettiva concentrazione dell'elemento espressa in mg/L.

| cumulative results | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|
| | Fe | Co | K |
| λ (nm) | 259,94; 373,486; 371,993 | 240,75; 340,512; 371,993 | 693,877 |
| ppm (mg/l) | 5,768889 | 3,415556 | 0,73 |
| molecular weight (g/mol) | 55,84 | 58,93 | 39,1 |
| concentration (mmol/l) | 0,103311 | 0,056992 | 0,018718 |
| molar ratio (Fe) | 1 | 0,551658 | 0,181181 |
| molar ratio (Co) | 1,812716 | 1 | 0,328429 |

Tabella [4]. Risultati delle analisi mp-aes: il segnale in output dallo strumento è una concentrazione in ppm, dividendola per la massa molare dei relativi elementi è possibile ricavarne la concentrazione e quindi il loro rapporto molare

In tabella [4] è possibile osservare i risultati dell'analisi MP-AES effettuata sui campioni di FeHCC, TiHCF e MnHCF. Le stechiometrie risultanti ed i relativi pesi molecolari ad esse associati sono indicati di seguito:

- **FeHCC:** $K_{0.33}Fe_{1.81}[Co(CN)_6]$ PM=328.97 g/mol
- **TiHCF:** $Na_{0.86}Ti_{0.73}[Fe(CN)_6]*3H_2O$ PM=320.58 g/mol
- **MnHCF:** $Na_{1.75}Mn[Fe(CN)_6]_{0.8}*2,6H_2O$ PM=310.95 g/mol

In funzione dei dati ottenuti è stato possibile calcolare la capacità gravimetrica teorica dei materiali attivi tramite la seguente equazione [eq.9]:

$$\text{capacità gravimetrica teorica FeHCC} = \frac{F\left(\frac{C}{mol}\right)}{PM\left(\frac{g}{mol}\right)*3.6} = \frac{96485}{328.97*3.6} = 81.47 \left(\frac{mAh}{g}\right)$$

$$\text{capacità gravimetrica teorica TiHCF} = 83.60 \left(\frac{mAh}{g}\right)$$

$$\text{capacità gravimetrica teorica MnHCF} = 86.13 \left(\frac{mAh}{g}\right)$$

Il calcolo è stato effettuato considerando 1 mol di Na^+ /K^+ che partecipa alla reazione.

2.4 - Spettroscopia di assorbimento a raggi X:

La XAS è una tecnica spettroscopica elemento selettiva che consiste nel bombardare un singolo atomo di un campione con una radiazione x incedente con lo scopo di eccitare ed eventualmente ionizzare gli elettroni in esso contenuti. L'espulsione di un elettrone dal suo livello energetico avviene fornendo una specifica energia definita "soglia di assorbimento", in caso di elettroni di core si parla di soglia di assorbimento K (o K-edge). La legge che regola il fenomeno deriva dal principio di conservazione dell'energia ed è la seguente:

$$E - E_0 = E_k \quad [eq.10] \quad \text{con: } E = \text{energia della radiazione x incidente;} \\ E_0 = \text{energia della soglia di assorbimento;} \\ E_k = \text{energia cinetica residua del fotoelettrone.}$$

Un esperimento XAFS (X-ray absorption fine structure) si pone come obiettivo la misura del coefficiente di assorbimento lineare μ in funzione dell'energia della radiazione incidente. μ (cm⁻¹) rappresenta infatti la porzione di radiazione incidente assorbita da un certo materiale di spessore 'x' e può essere espresso tramite l'equazione [11]:

$$\mu * x = \ln \frac{I_0}{I} \quad [eq.11]$$

dove x rappresenta lo spessore del campione (cm), I il raggio trasmesso e I_0 il raggio incidente. Molto spesso, per il confronto di differenti materiali, conviene introdurre il coefficiente di assorbimento di massa μ_m (cm²/g), normalizzato in funzione della densità ρ dell'elemento assorbitore:

$$\frac{\mu}{\rho} * \rho * x = \ln \frac{I_0}{I} \quad [eq.12]$$

Il prodotto delle analisi XAS è un grafico che rappresenta il coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia della radiazione incidente; lo spettro così ottenuto può essere diviso in tre sezioni, in funzione dell'intervallo di energia considerato:

- 1) La regione pre-edge è situata a circa -15 eV prima della soglia di assorbimento. L'eventuale presenza di picchi di assorbimento in questa regione è da ricondurre a transizioni elettroniche che avvengono tra i livelli interni dell'atomo. Un tipo di transizione molto comune è quella che avviene dall'orbitale 1s verso il 3d; sebbene non permessa dalle regole di selezione ($\Delta L \pm 1$) è in realtà visibile a causa del mescolamento tra gli orbitali p-d negli elementi di transizione in cui la centro simmetria non è presente (o è distorta) e in cui gli orbitali d non sono completamente pieni.

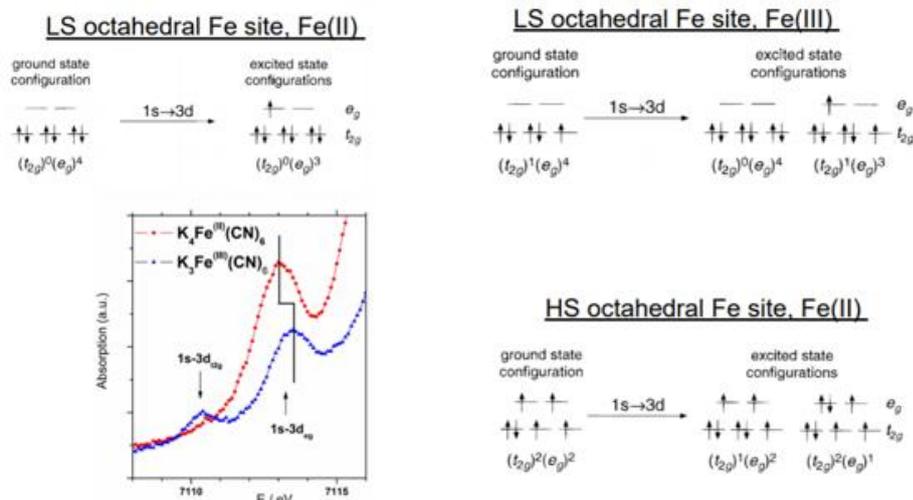


Figura 17: Diversi stati di ossidazione e di coordinazione del ferro generano diversi segnali pre-edge.

- 2) La regione XANES si sviluppa nelle immediate vicinanze della soglia edge, ossia il picco di assorbimento che indica la massima probabilità di ionizzare un elettrone al continuum. Questa regione è considerata come un'impronta digitale del campione: la forma e la posizione del picco edge nonché le oscillazioni dello spettro dovuti ai fenomeni di scattering multiplo con gli atomi adiacenti al fotoassorbitore sono strettamente legate alla geometria di coordinazione e allo stato di ossidazione dell'intorno chimico.
- 3) La regione EXAFS è caratterizzata da una struttura oscillatoria che si estende da 50eV fino a 1000eV dopo il picco edge. Da un punto di vista fenomenologico nella regione EXAFS il fotoelettrone agisce come una "sonda" a corto raggio; la sua propagazione è identificabile in un'onda elettronica che interagendo con gli atomi presenti nell'intorno chimico subisce una serie di interferenze (dovute ai fenomeni di scattering) che vanno determinare le oscillazioni del coefficiente μ tipiche di questa regione. Da uno spettro EXAFS è possibile ricavare informazioni strutturali relative all'intorno chimico del fotoassorbitore come numeri di coordinazione, distanze interatomiche e tipo di atomi presenti. Una analisi completa della funzione d'onda EXAFS è particolarmente complicata e pertanto non verrà affrontata in quanto poco utile agli scopi del progetto qui presentato.

In figura [18] è mostrato lo spettro XAS effettuato sugli atomi di ferro e cobalto del campione FeHCC. L'analisi è stata condotta su un pellet composto da 10mg di fase attiva e 100mg di cellulosa al sincrotrone Elettra di Trieste nella beamline XAFS 11.1, che opera a 2.0 GeV con una corrente di 300 mA. Gli spettri XAS sono stati registrati con geometria in trasmissione, alle soglie del Fe (7112 eV) e Co (7709 eV), monitorando anche l'energia di soglia di un campione sottile di Fe e Co metallico, come riferimenti per la calibrazione dell'energia del fascio incidente.

Le camere di ionizzazione, utilizzate come rivelatori, sono state riempite con un'atmosfera di Ar, N₂, ed He per ottenere rispettivamente il 10%, 70%, e 95% di assorbimento nelle camere I0, I1, e I2.

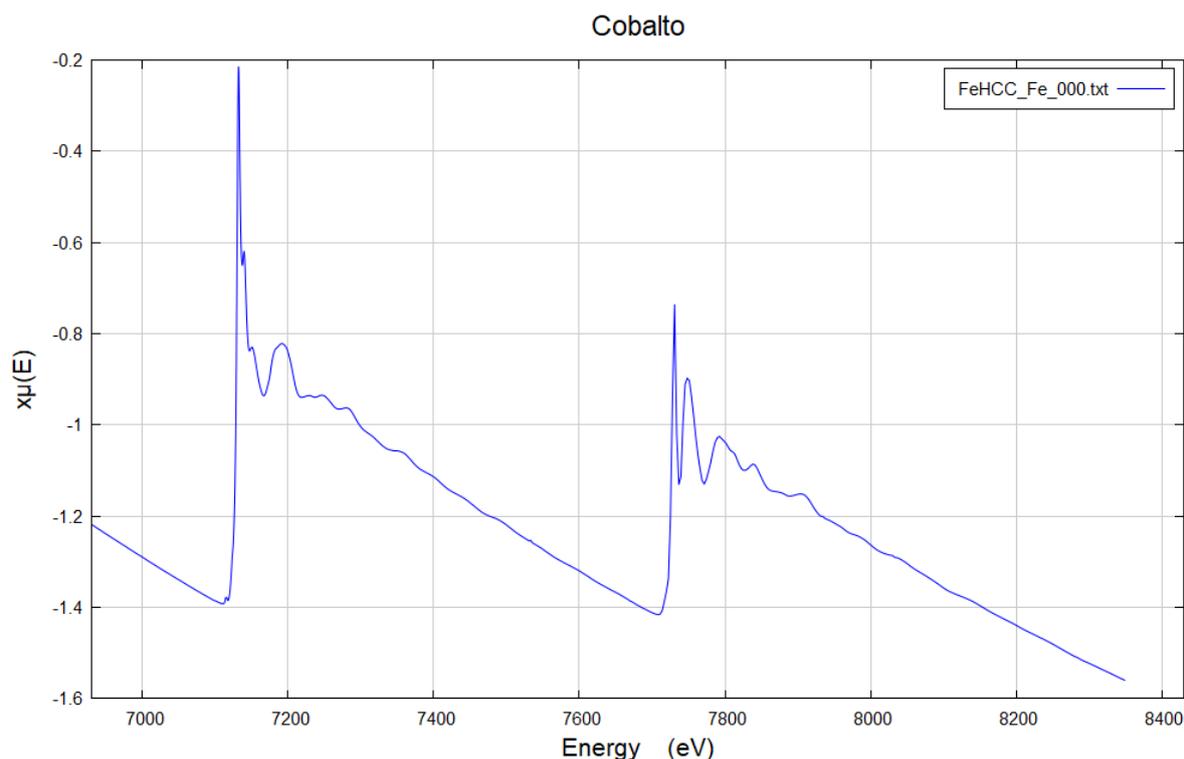


Figura 18: Spettro di assorbimento FeHCC. La soglia di assorbimento a sinistra, a 7112 eV, è relativa al ferro mentre la seconda a 7709 eV è quella del cobalto.

Misurando lo spettro di assorbimento del materiale FeHCC si ottengono, come previsto, due soglie contigue di assorbimento; la prima a 7112 eV è relativa al Fe, la seconda a 7709 eV è dovuta al Co. La sonda locale XAS permette di rivelare dettagli elettronici e strutturali propri degli atomi selezionati. Nello specifico, il profilo degli spettri XANES (identificabili considerando i primi 100eV attorno alla soglia di assorbimento), corroborati dalla successiva analisi EXAFS, indicano e confermano la presenza della catena lineare di atomi -Co-C-N-Fe-. In particolare, gli spettri qui presentati, sono in accordo con quelli pubblicati dal gruppo di ricerca di *Mullaliu et al.*[41], dove in realtà lo stato di ossidazione del ferro era misto tra il +3 e +2.

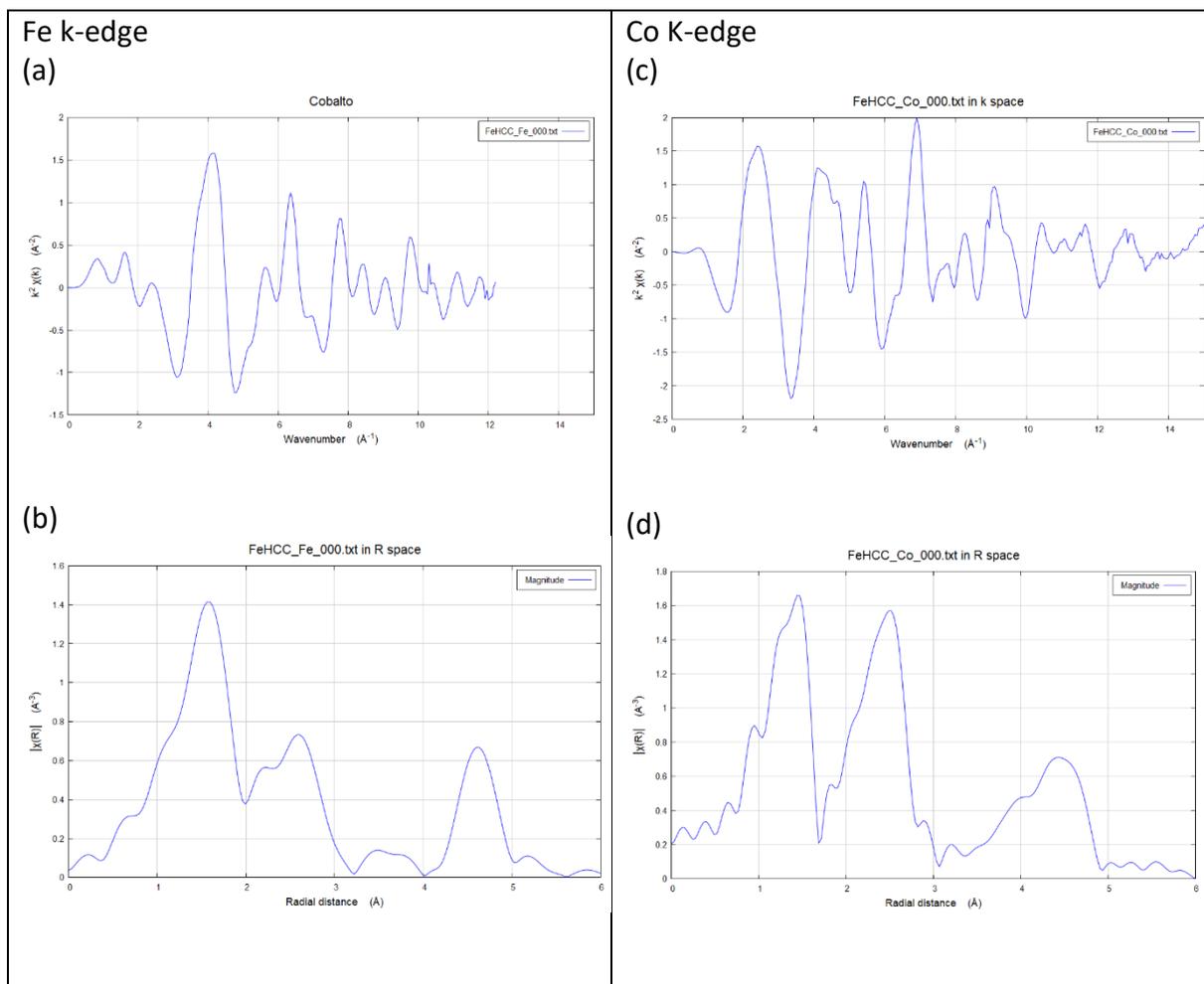


Figura 19: Estrapolazione del segnale EXAFS associato alla relativa trasformata di Fourier. Sono presentati i dati della soglia del ferro (a,b) e del cobalto (c,d).

La figura [19] contiene l'estrazione del segnale EXAFS e la corrispondente trasformata di Fourier (FT) relativamente alla soglia del ferro (grafici a,b) che a quella del cobalto (c,d). In entrambe le soglie di assorbimento il segnale è sicuramente costituito da differenti contributi sinusoidali, derivanti dall'interazione del fotoelettrone con i vari gusci di coordinazione atomici presenti attorno al fotoassorbitore. Tale indicazione è confermata dalle relative trasformate di Fourier. A tal riguardo, i tre picchi visibili in figura [19b] e [19d] sono dovuti agli atomi N, C, Co e agli C, N, Fe, per le soglie del Fe e Co, rispettivamente. Una prima analisi mediante fitting dello spettro EXAFS ha prodotto le seguenti distanze di coordinazione relative al frammento strutturale di base -Co-C-N-Fe: Co-N ≈ 1.86 Å; C \equiv N ≈ 1.17 Å; Fe-N ≈ 2.07 Å. Conseguentemente, considerando la struttura cubica del materiale, la distanza tra i due siti metallici, Co e Fe diviene 5.10 Å, che rappresenta la metà del parametro di cella "a". È interessante notare che tale quotazione è in accordo con il dato del parametro di cella determinato tramite l'analisi dello spettro di diffrazione delle polveri, ossia 10.18 Å.

2.5 - Analisi termogravimetrica (TGA):

Analisi di tipo termico che consiste nello studiare le continue variazioni in massa di un campione in funzione di una rampa di temperatura applicata in condizioni di atmosfera controllata.

L'analisi è stata condotta tramite lo strumento TA Instruments SDT Q600 applicando in atmosfera di azoto una rampa di temperatura pari a $5.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino al raggiungimento dei 550°C .

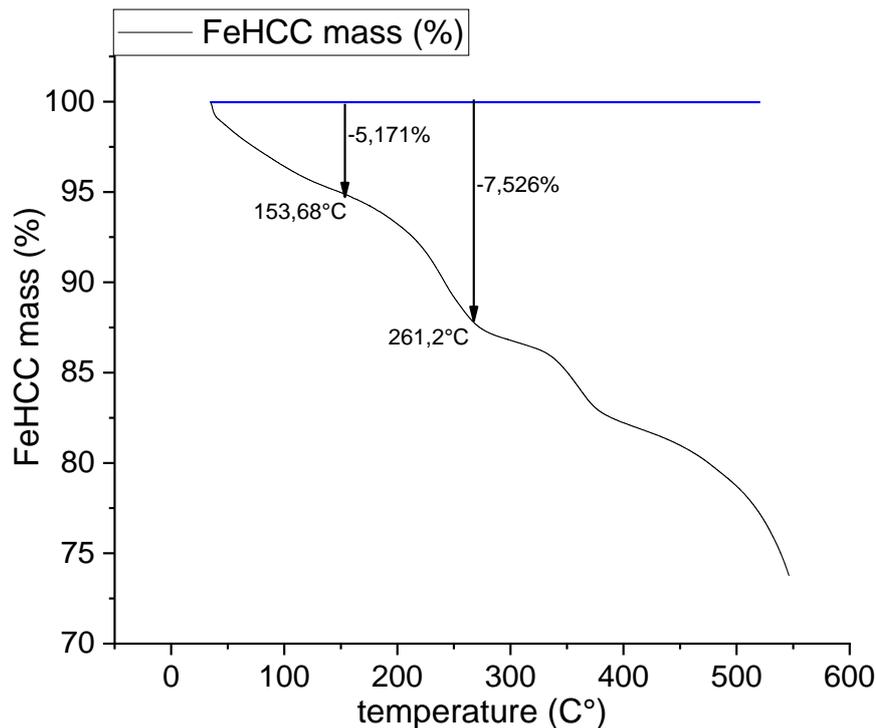


Figura 20: Analisi termogravimetrica del campione FeHCC. Le frecce indicano le 3 principali perdite di peso (grafico da aggiornare)

In figura [20] viene mostrato il termogramma del campione di FeHCC. L'interpretazione del termogramma è stata effettuata tramite confronto con i dati disponibili in letteratura [42,43]. Fino ai 200°C , è possibile osservare l'evaporazione dell'acqua interstiziale. Una seconda perdita di peso del 7,5% ad una temperatura di circa 250°C è da ricondurre all'evaporazione delle molecole di acqua strutturale coordinate nel reticolo cristallino mentre le consistenti perdite di peso osservabili a 350 e 500°C sono legate alla decomposizione del materiale stesso. Zhang *et al* [42] hanno riportato che In seguito al processo di decomposizione a 600° il materiale esibisce una stabilità termica fino a circa 1000°C .

Dai precedenti studi relativi alle TGA effettuate sui PBA è ragionevole ipotizzare che le perdite di peso fino ai 250° mostrate in figura [20] siano da attribuire unicamente all'evaporazione dell'acqua interstiziale e strutturale, possiamo così approssimare un contenuto complessivo di acqua nel nostro campione pari al 13,0%. Tramite i pesi molecolari del composto possiamo quindi ricavare il contenuto stechiometrico dell'acqua di idratazione:

$$\begin{cases} Y = 328,97 + 18x \\ 18x = 0.130y \end{cases}$$

$$\begin{cases} y = 378,12 \\ x = 2,73 \end{cases}$$

Per ogni unità di formula del materiale attivo sintetizzato risultano essere presenti 2,73 moli di acqua.

2.6 - Diffrazione a raggi-X con metodo delle polveri:

La diffrazione dei raggi X è una tecnica non distruttiva che studia e misura le interazioni tra un fascio di raggi X e la materia cristallina con lo scopo di determinarne gli aspetti strutturali. Un solido cristallino è costituito da svariate famiglie di piani cristallografici, ognuna delle quali può essere coinvolta nella riflessione dell'onda incidente.

Per comprendere a pieno le proprietà di una struttura cristallina è quindi necessario sondarne la distribuzione spaziale della densità elettronica; sono infatti gli elettroni costituenti un atomo a deviare la radiazione incidente. Tuttavia, considerata la natura dell'onda e le caratteristiche anisotrope del reticolo stesso, la riflessione non è sempre possibile ma limitata da specifiche relazioni angolari tra la direzione di incidenza della radiazione ed il piano cristallografico stesso. Tali considerazioni si possono riassumere nella legge di Bragg:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad [eq.13]$$

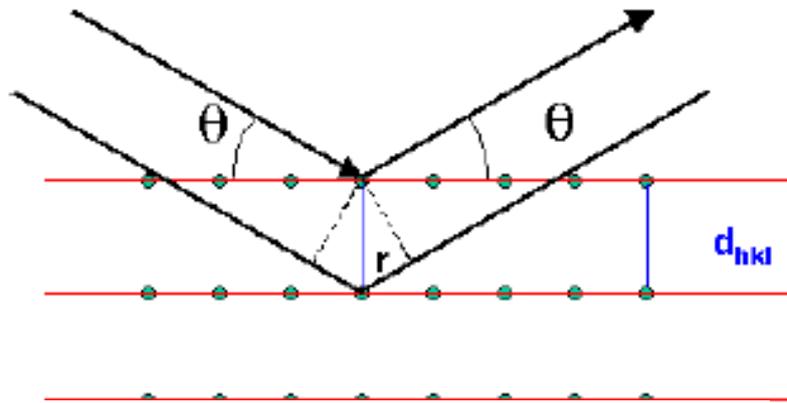


Figura 21: Interazione della radiazione con una superficie cristallina; vengono mostrati il raggio incidente e quello riflesso secondo un angolo ϑ .

Nello specifico, le condizioni per cui si genera interferenza costruttiva sono quelle dove i due vettori r (differenza tra il cammino ottico incidente e diffuso) sono pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. Soddisfatto questo vincolo, il raggio verrà diffuso in maniera differente a seconda della densità elettronica dell'atomo "scatteratore". Sarà quindi possibile risalire alla distribuzione spaziale dei componenti del reticolo cristallino anche grazie al fatto che la λ dei raggi x incidenti è dello stesso ordine di grandezza ($0.1/2A$) della dimensione degli scatteratori e della distanza che li separa.

Considerando il nostro scopo relativo alla sintesi di materiali attivi per applicazioni energetiche non è necessaria la crescita di un cristallo singolo, pertanto, si ricorre al metodo delle polveri. Tale metodo si basa sull'assunzione per cui ogni possibile orientazione del piano cristallino è rappresentata da un ugual numero di campioni in polvere. Il problema delle proprietà anisotrope del campione viene risolto ruotando lo stesso durante l'analisi. Lo spettro risultante dall'analisi è rappresentato da una figura a coni di diffrazione che può essere convertita in uno spettro di intensità in funzione dell'angolo 2θ .

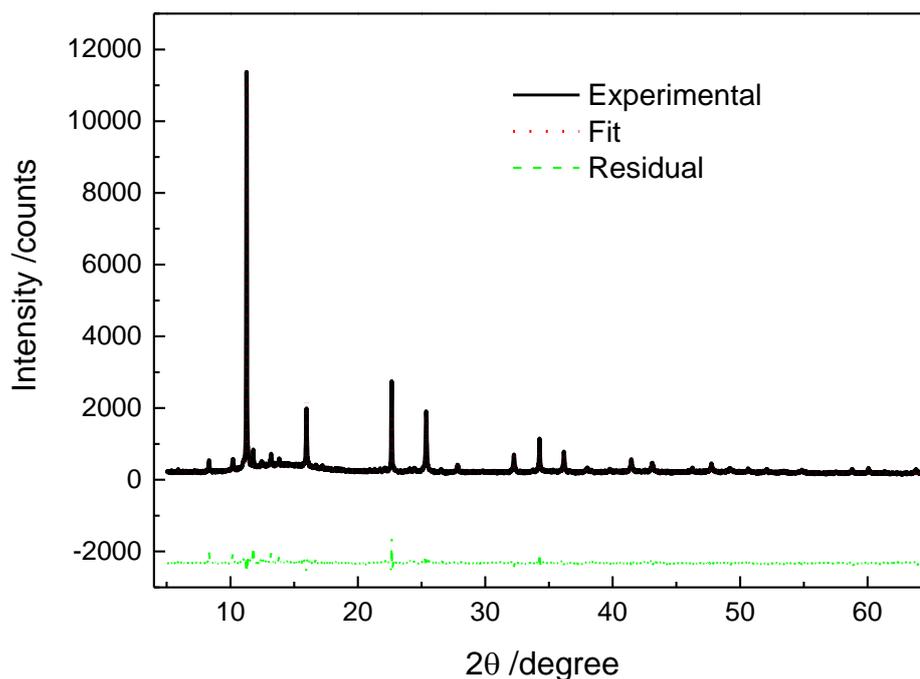


Figura 22: Refinement dell'analisi XRD eseguita sul materiale attivo FeHCC.

L'analisi P-XRD è stata eseguita al sincrotrone Elettra di Basovizza (Trieste) nella beamline MCX. L'ottica della beamline è composta da due specchi e dal monocromatore: un primo specchio cilindrico rivestito in Platino collima il fascio sul monocromatore a doppio cristallo Si (111) con focalizzazione orizzontale; il secondo specchio (sempre rivestito in platino) è piatto e pieghevole e si occupa della messa a fuoco verticale [44]. Per assolvere allo scopo è stata utilizzata una radiazione X monocromatica con lunghezza d'onda di 1.000Å. Il campione, inserito in un capillare, ruotava a 300rpm durante l'esecuzione dell'analisi. I dati sono stati registrati nel range $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$ e i risultati dell'elaborazione sono visibili in figura [22]; Un primo confronto con i dati forniti in letteratura [41,45] ha confermato l'identità del materiale attivo. Il pattern del segnale P-XRD è stato in seguito rifinito con il software "Full Proof Suite", il processo ha confermato la struttura cubica del campione (appartenente al gruppo spaziale F43-m) caratterizzata da un parametro cristallino $a=10.183(5)$ Å. Il volume di cella per unità di formula è di 1055.9 Å³ ed è indice di una struttura con canali di grandi dimensioni ed elevato volume libero propri di un materiale attivo adatto a favorire i processi di intercalazione e diffusione degli ioni.

| gruppo spaziale | F43-m | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|----------|---------|----------|
| parametri di cella | a | b | c | α | β | γ |
| | 10.183 | 10.183 | 10.183 | 90 | 90 | 90 |

Tabella 5: parametri PXRD del reticolo del Ferro esacianocobaltato.

3- Analisi e discussione dei dati

In seguito al processo di caratterizzazione degli elettrodi, in questa sezione viene presentata la valutazione delle performance elettrochimiche degli elettrodi singoli e, in seguito, combinati in coin cell operanti in elettrolita acquoso (KNO_3 e NaNO_3 1M) secondo le tecniche riportate in sezione [1.4]. In funzione di alcune prove preliminari inerenti la concentrazione elettrolitica, possiamo affermare che questa non influenzi significativamente le prestazioni dei dispositivi qui presentati. È stato quindi scelto di adottare una concentrazione 1M per tutte le prove eseguite dal momento in cui appare la soluzione in grado di garantire una maggior stabilità delle misure voltammetriche. Il fattore concentrazione non è stato ulteriormente approfondito, pertanto se ne rimanda una più accurata analisi a lavori prossimi. Prima dell'esecuzione di una qualsiasi analisi elettrochimica l'elettrodo viene pesato per garantire l'accuratezza della successiva elaborazione dati ed immerso sottovuoto nella soluzione elettrolitica per favorire il contatto della stessa con tutto il materiale attivo.

Per facilitare la comprensione della analisi così effettuate saranno prima proposti i risultati ottenuti testando singolarmente gli elettrodi nella cella elettrochimica descritta in sezione [3.1] mentre in un secondo momento verranno presentate le analisi relative alle diverse coin cell assemblate secondo lo schema visibile in figura [6].

3.1 - Studio elettrochimico dei singoli elettrodi:

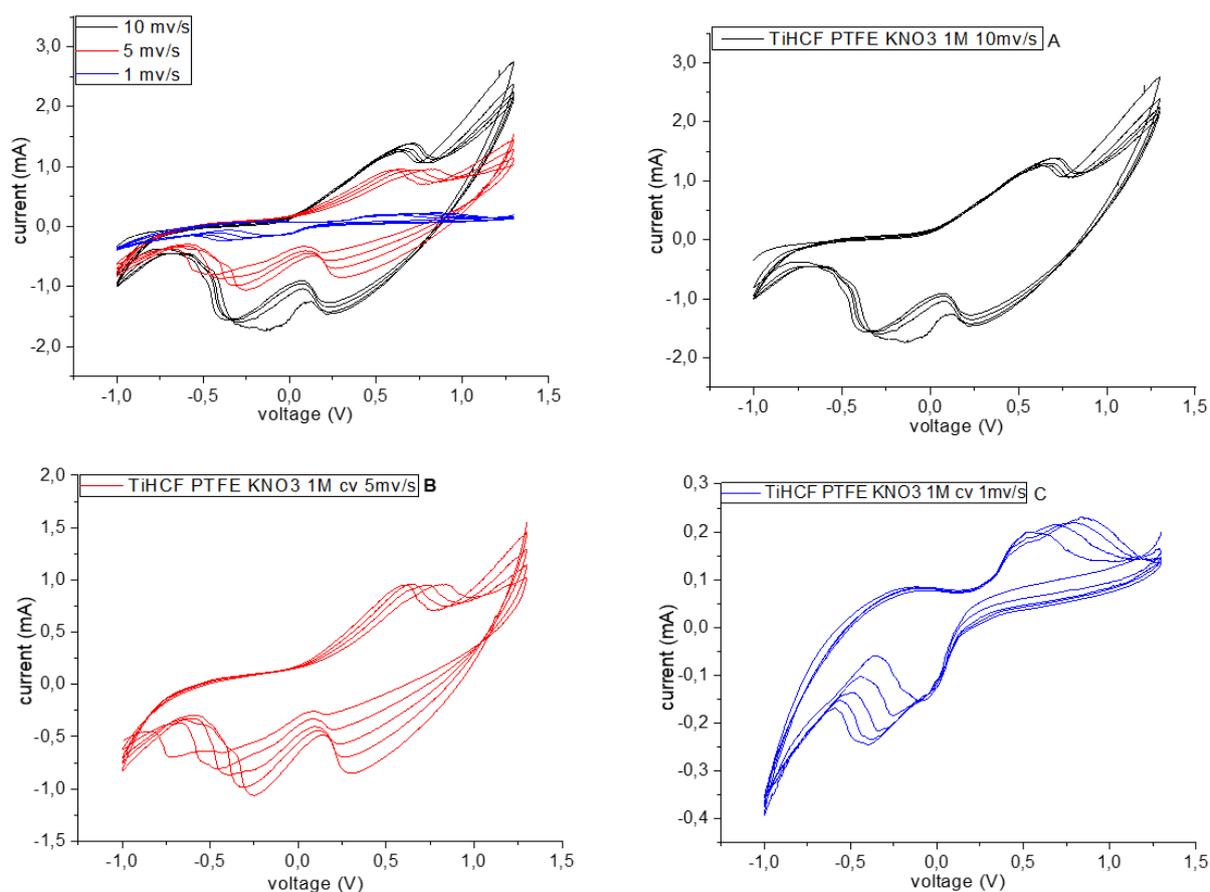
Prima di procedere con l'assemblaggio delle coin cell è stato necessario valutare le prestazioni dei singoli elettrodi tramite una classica cella elettrochimica così composta:

- Elettrodo di riferimento: Amel mod. (AN303) tipo SCE. Tutti i voltaggi indicati da questo punto in poi saranno da riferirsi a questo specifico elettrodo.
- Contro elettrodo: filo di platino.
- Elettrodo di lavoro: pellet a base di PTFE o pellet di tipo slurry preparati secondo i criteri descritti nella sezione [2.2] e racchiusi in una maglia di alluminio opportunamente sigillata per garantire il contatto elettrico.

Tutti i test sono stati condotti avvalendosi dei potenziostati *CHI Instruments mod. 660b e 620* mentre l'elaborazione dei dati è stata effettuata tramite il software *OriginLab 2018*.

3.1a - Elettrodo titanio esacianoferrato (TiHCF):

Introducendo questo paragrafo è doveroso sottolineare come gli esacianoferrati di titanio sono stati largamente studiati come materiali elettrodici in virtù dell'elevata stabilità del loro reticolo cristallino. La presenza del titanio nella struttura di un PBA costituisce un ruolo chiave nel facilitare il trasferimento di carica in applicazioni anodiche e, allo stesso tempo, garantisce stabilità strutturale alla fase attiva quando utilizzata come elettrodo catodico [46]. In questo paragrafo andremo quindi ad indagare il comportamento elettrochimico del TiHCF soffermandoci in particolare sulla possibilità di impiegare questo materiale sia come elettrodo catodico che anodico in una coin cell con configurazione simmetrica.



v

Figura 23: Ciclovoltammogrammi del pellet PTFE di TiHCF registrati in KNO_3 1M.

In figura [23] sono mostrate le ciclovoltammetrie di un pellet PTFE a base di TiHCF registrate in un range di potenziale compreso tra -1V e 1.4V. la presenza dei picchi coincide con fenomeni di ossidazione (picchi positivi) e riduzione (picchi negativi) del materiale attivo presente sull'elettrodo di lavoro.

Non essendo possibile ricavare questa informazione direttamente dalle ciclovoltammetrie, l'assegnazione dei picchi viene fatta tramite confronto con le misure presenti in letteratura. Nel caso del titanio esacianoferrato, in accordo con le pubblicazioni di *Luo et al.* [47], possiamo assegnare alla coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{+2}$ il set di picchi identificabili a 0.2/0.7V, mentre il singolo segnale visibile a -0.4V può essere attribuito alla riduzione del Ti^{4+} .

I principi teorici alla base di una ciclovoltammeteria suggeriscono che si dovrebbe assistere ad una miglior risoluzione dei picchi al diminuire della velocità di scansione a cui viene condotta l'analisi. Questa affermazione è giustificata soprattutto nel caso di elettrodi che sono sottoposti a processi di intercalazione in quanto una cinetica lenta favorisce la diffusione degli ioni nel

reticolo cristallino. Tuttavia, in disaccordo con queste assunzioni teoriche e considerando principalmente la stabilità del responso voltammetrico, è ragionevole constatare che le prestazioni del materiale qui presentato peggiorano al calare della velocità di scansione. Nello specifico, le misure eseguite a 5mv/s e 2mv/s mostrano una bassa stabilità nella posizione dei picchi, con la completa scomparsa del picco di riduzione del ferro nella prova effettuata a velocità di scansione più lenta. Purtroppo, avvalendosi solamente di un ciclovoltammogramma, non è possibile chiarire con precisione i processi che avvengono all'interno dell'elettrodo durante l'esperienza elettrochimica.

In conclusione, le condizioni di operatività ideali dell'elettrodo coincidono con la prova effettuata a 10mv/s, sebbene applicando una velocità di scansione così elevata il processo di intercalazione degli ioni avviene solo sulla superficie del film elettrodico con una conseguente diminuzione dei siti occupati e quindi della capacità specifica di intercalazione.

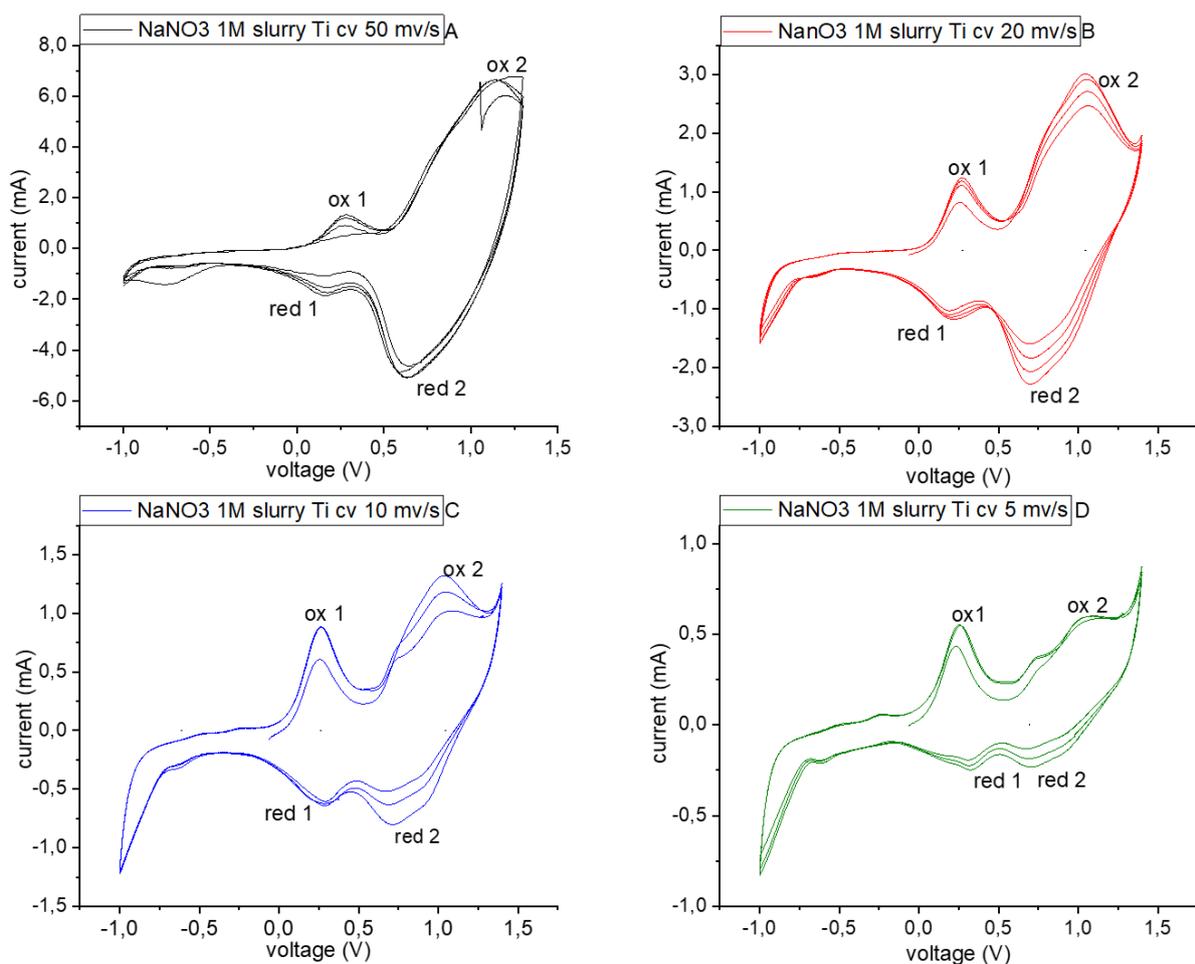


Figura 24: Ciclovoltammogrammi del pellet slurry TiHCF registrati in NaNO₃ 1M.

Lo stesso tipo di analisi è stata riprodotta sostituendo i pellet a base di PTFE con dei pellet prodotti con tecnologia slurry. La diversa formulazione di questi elettrodi garantisce una maggior facilità di intercalazione degli ioni, pertanto, è possibile osservare in figura [24] tutti e quattro i picchi relativi alla doppia reazione di ossidoriduzione che coinvolge il materiale elettroattivo. In accordo con i principi teorici [38], eseguendo le prove a velocità di scansione più lente si ottiene un aumento della risoluzione dei picchi di ossidoriduzione (rendendo di fatto più evidente la separazione tra gli stessi) in quanto il responso elettrochimico segue in maniera più fedele la cinetica del sistema redox.

Per minimizzare eventuali limitazioni legate alla diffusione dell'elettrolita, l'assegnazione dei picchi è stata effettuata considerando unicamente l'analisi condotta con una velocità di scansione di 5mV/s (visibile in figura [24d]). Uno studio elettrochimico del titanio esacianoferrato è stato effettuato da *Luo et al.* [47] utilizzando una cella elettrochimica a due elettrodi contenente elettrolita organico. Se confrontate con le nostre analisi, le differenti condizioni sperimentali dell'articolo sopra riportato non ci hanno permesso di riferirci direttamente ai potenziali lì indicati, tuttavia, ci hanno fornito le basi per assegnare il set di picchi a 0.25/0.35 V alla coppia redox Ti^{4+}/Ti^{3+} mentre la coppia di picchi a 0.7/1.1V corrisponde al sistema redox di Fe^{2+}/Fe^{3+} .

L'elevata stabilità dell'elettrodo si traduce in picchi definiti, tuttavia, considerando le variazioni di intensità dei vari segnali redox è ragionevole ipotizzare un cambiamento strutturale che coinvolge il materiale attivo durante l'analisi. In accordo con i dati presentati, gli studi riportati in letteratura da *Li et al.* [48], sebbene effettuati in elettrolita organico, suggeriscono che il contributo della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} cali gradualmente in favore della coppia Ti^{4+}/Ti^{3+} a dimostrare una conseguente attivazione dei siti del titanio durante l'esecuzione dei cicli.

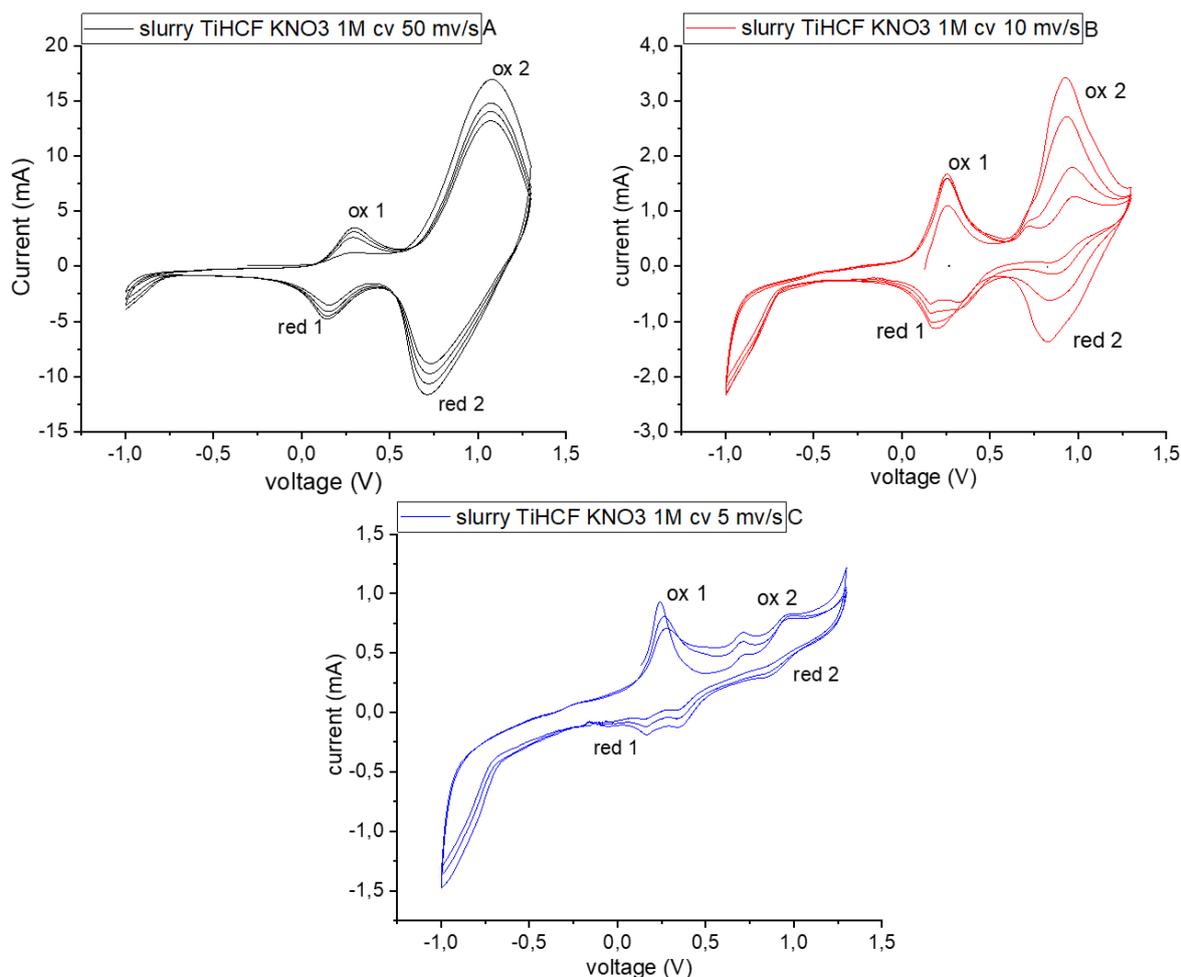
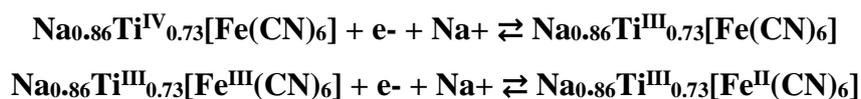


Figura 25: Ciclovoltammogrammi del pellet slurry a base di TiHCF registrati in KNO_3 1M.

Le analisi eseguite in potassio nitrato, riportate in figura [25], sono pressoché identiche a quelle effettuate in sodio nitrato e forniscono per questo un'ulteriore conferma delle conclusioni sopra riportate. Questa specifica prova ha evidenziato come il titanio esacianoferrato sia un materiale attivo particolarmente versatile, in grado di intercalare ioni con diverse caratteristiche chimiche e fisiche mantenendo praticamente inalterate le performance elettrochimiche.

Al netto di queste considerazioni, in via del tutto teorica, possiamo esprimere il meccanismo elettrochimico di intercalazione (ed estrazione) degli ioni tramite le seguenti equazioni:



| scan rate (mv/s) | current NaNO ₃ (A) | | | |
|---------------------|-------------------------------|-----------|----------|-----------|
| | ox 1 | red 1 | ox 2 | red 2 |
| 50 | 0,00131 | -0,00662 | 0,00186 | -0,00506 |
| 20 | 0,00125 | -0,003 | 0,00175 | -0,00228 |
| 10 | 8,86E-04 | -0,00133 | 8,00E-04 | -6,43E-04 |
| 5 | 5,51E-04 | -6,04E-04 | 2,35E-04 | -2,47E-04 |

| scan rate (mv/s) | current KNO ₃ (A) | | | |
|---------------------|------------------------------|-----------|----------|-----------|
| | ox 1 | red 1 | ox 2 | red 2 |
| 50 | 0,0035 | -0,048 | 0,017 | -0,0117 |
| 20 | / | / | / | / |
| 10 | 1,69E-03 | -0,00112 | 3,41E-03 | -1,36E-03 |
| 5 | 9,35E-04 | -1,95E-04 | 8,13E-04 | 3,07E-04 |

Tabella 6: Correnti di picco relative ai segnali voltammetrici degli elettrodi TiHCF in NaNO₃ e KNO₃.

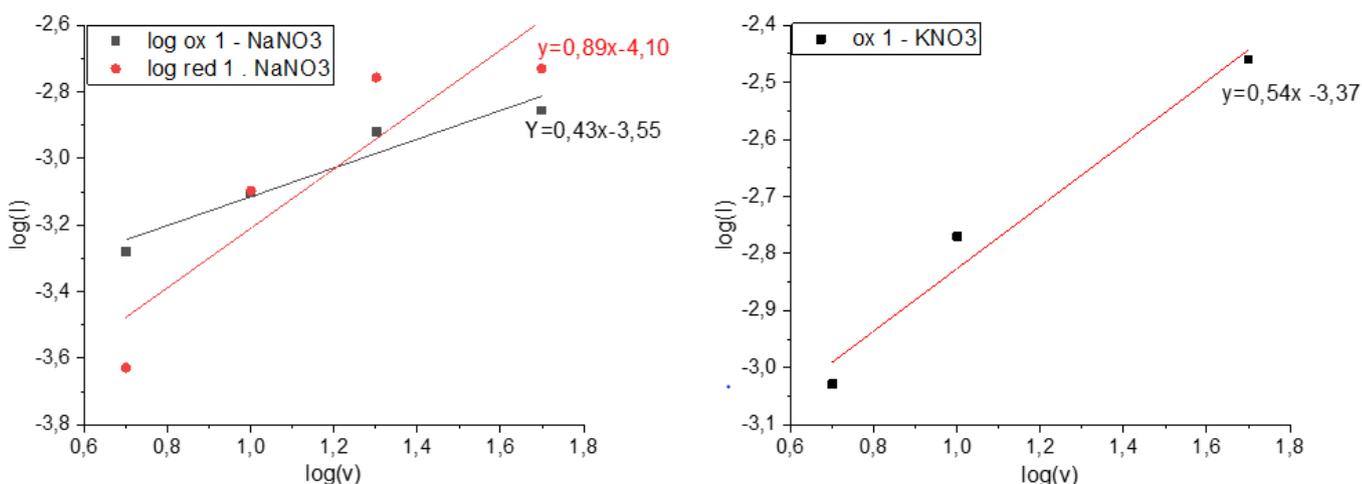


Figura 26: Studio cinetico pellet TiHCF effettuato relativamente alle prove in NaNO₃ e KNO₃.

Uno studio relativo alla cinetica del meccanismo di inserzione degli ioni nelle cavità del materiale attivo può essere realizzato valutando le variazioni della corrente di picco I_p espressa in funzione della velocità di scansione. Nello specifico, velocità di scansione e corrente di picco sono legate dalla legge $i=av^b$ dove i è la corrente di picco, v la velocità di scansione ed a e b due parametri adimensionali. Raffigurando un grafico $\log(i)$ vs $\log(v)$ possiamo ricavare il parametro b direttamente dal valore della pendenza della retta di tendenza che unisce i vari punti.

Nel caso del titanio esacianoferrato le informazioni cinetiche sono state ricavate utilizzando le correnti di picco tabulate in tabella [6]; è stato necessario considerare l'evolversi del comportamento del materiale durante l'esecuzione delle analisi, fattore che si traduce nella presenza di picchi multipli spesso congiunti in un singolo segnale in ossidoriduzione (è il caso del segnale "ox 2") o addirittura nella scomparsa di questi ultimi. Al netto di queste osservazioni, lo studio è stato condotto solamente nei confronti dei segnali visibili in figura [26]. Nello specifico, il parametro "b" assume un valore pari a 0.54 in elettrolita KNO_3 e 0.89 in elettrolita NaNO_3 . Ciò significa che nel primo caso, in accordo con l'equazione di Randles Sevcick, si assiste ad un processo reversibile controllato unicamente dalla diffusione degli ioni e quindi dalla loro inserzione o rimozione dalle cavità cristalline. Nel caso dell'elettrolita sodio nitrato la cinetica elettrodica è invece regolata sia dalla diffusione ionica sia dagli effetti capacitivi dovuti all'accumulazione degli ioni all'interfaccia elettrodo/elettrolita (doppio strato elettronico) che andranno in seguito a reagire sulla superficie dell'elettrodo.

Altro fattore di cui tener conto è "l'appiattimento" della curva che risulta evidente considerando le misure eseguite con una velocità di scansione più elevata; un tale comportamento è giustificabile col fatto che aumentando la velocità di scansione la reazione di ossidoriduzione avviene principalmente sulla superficie dell'elettrodo in quanto l'elettrolita non ha tempo a sufficienza per diffondere nel bulk del materiale attivo.

3.1b - Elettrodo ferro esacianocobaltato (FeHCC):

Precedenti studi effettuati su elettrodi di ferro esacianocobaltato hanno evidenziato un elevato grado di reversibilità nelle reazioni di intercalazione ed estrazione ionica nonché un'elevata stabilità ai cicli di carica/scarica, descrivendo il materiale come una soluzione interessante per applicazioni energy storage [41]. La risposta elettrochimica della fase attiva è stata inizialmente valutata avvalendosi di pellet a base di PTFE. In generale, le prestazioni ottenute ricorrendo a questa specifica formulazione sono altalenanti: la maggior parte dei responsi ciclovoltammetrici è costituita unicamente da un segnale di tipo capacitivo, con la totale assenza dei picchi legati a fenomeni di ossidoriduzione del materiale attivo.

Quando presenti, forma e posizione dei picchi di ossidoriduzione differiscono drasticamente in funzione del pellet utilizzato, come dimostrato in figura [27]; un tale comportamento ci spinge ad ipotizzare che le dimensioni dell'elettrodo di lavoro siano determinanti nel definire quello che è il responso voltammetrico. In conclusione, possiamo attribuire le altalenanti prestazioni

dell'elettrodo a base di PTFE ad un elevato grado di disomogeneità del materiale originatosi durante il processo di miscelazione dei componenti elettrodi stessi.

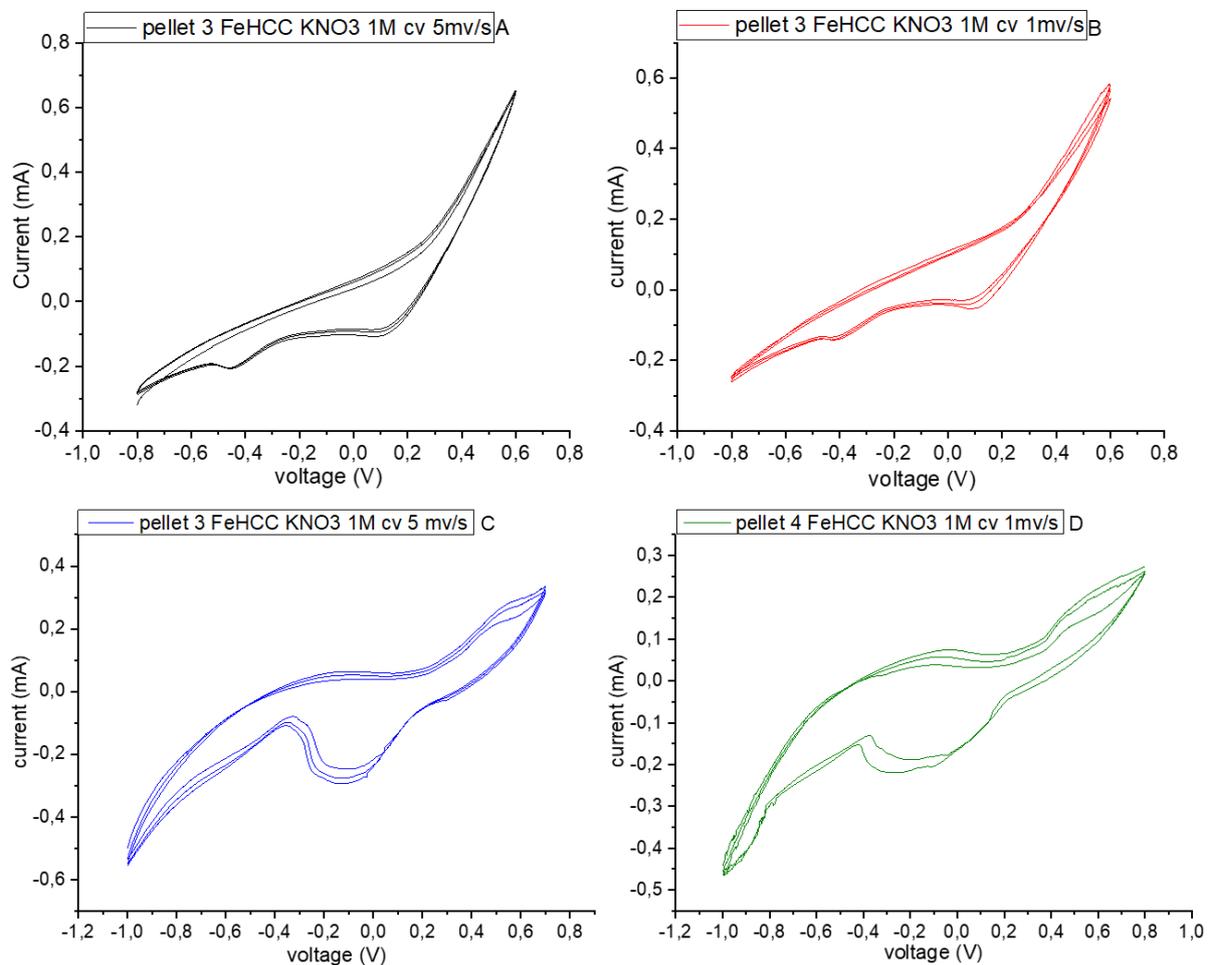


Figura 27: Studio elettrochimico elettrodi FeHCC a base PTFE svolto in KNO_3 1M. I grafici A e B sono relativi al pellet "3" mentre C e D si riferiscono al pellet "4".

Con lo scopo di migliorare le performance elettrochimiche del materiale, sono state eseguite ulteriori analisi utilizzando elettrodi di tipo slurry. La forma e la regolarità dei responsi voltammetrici visibili in figura [28] denotano la maggior stabilità della formulazione in merito ai processi di ossidoriduzione che coinvolgono la fase attiva.

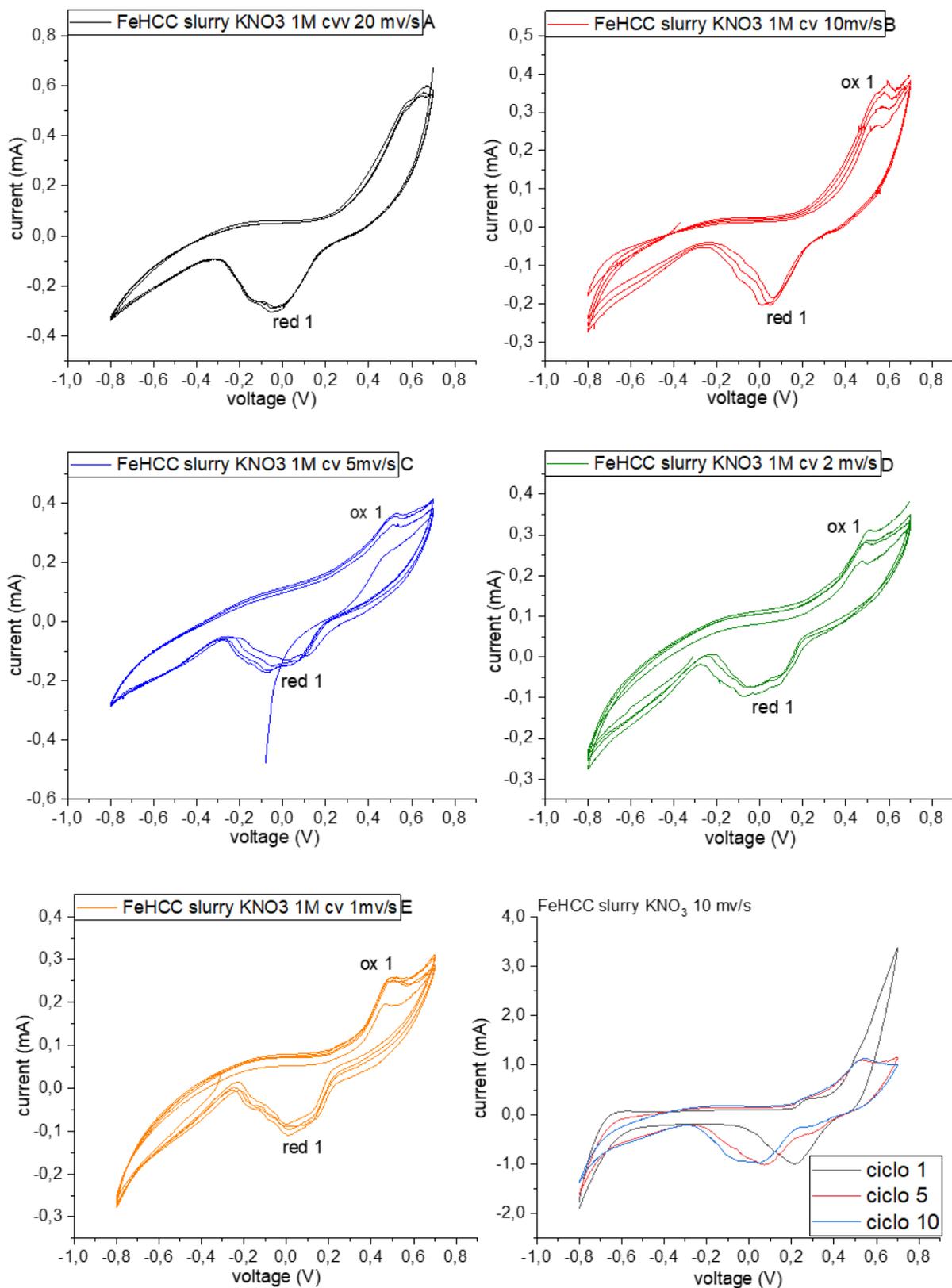


Figura 28: Ciclovoltammogrammi pellet slurry FeHCC registrati in KNO₃ 1M. nel grafico in basso a destra viene mostrato il confronto dei cicli voltammetrici 1,5 e 10 per l'analisi eseguita a 10mv/s.

Le ciclovoltammetrie sono state eseguite applicando diverse velocità di scansione in elettrolita KNO_3 1M e NaNO_3 1M (le analisi relative a quest'ultimo elettrolita sono mostrate in appendice c); il range di potenziale scelto consente di rimanere nella finestra di stabilità degli elettroliti acquosi ed è compreso tra -0.8 e 0.7V.

I grafici così ottenuti evidenziano la costante presenza di un largo picco in riduzione situato nella finestra di potenziale +0.2/-0.2V, il relativo picco in ossidazione appare ad un potenziale di circa 0.55V esibendo un segnale poco definito e presente unicamente nelle prove eseguite in KNO_3 applicando velocità di scansione lente.

In funzione di quanto scritto finora, e, in accordo con le prove eseguite da *Ciabocco et al.* [49], possiamo affermare che il materiale è soggetto ad un singolo processo di ossidoriduzione che coinvolge la coppia $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Il processo redox è associato all'intercalazione degli ioni K^+/Na^+ all'interno del reticolo cristallino durante la scansione in senso anodico e al loro rilascio durante la scansione in senso catodico e può essere schematizzato tramite la seguente equazione:



Per quanto riguarda l'elettroattività della coppia $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, basandosi ancora sulle conclusioni raggiunte da *Ciabocco et al* [49], si suppone possa manifestarsi solamente nel caso in cui il composto cristallizzi nella sua forma insolubile (maggiori dettagli su questa notazione sono disponibili in sezione [1.3]). È proprio tale fattore che ci spinge ad ipotizzare che negli elettrodi che presentano un doppio picco redox in riduzione si possa verificare la coesistenza della forma solubile ed insolubile del Ferro esacianocobaltato. Ad ogni modo, saranno necessari ulteriori studi per chiarire l'effettiva attività del cobalto.

prolungando la voltammetria per un elevato numero di scansioni (figura [28F]) è possibile osservare un leggero peak shift del segnale in riduzione verso potenziali più catodici. Questo aspetto non è da trascurare nell'ambito dello sviluppo di elettrodi per batterie in quanto potrebbe influenzare il voltaggio operativo e le prestazioni della cella; saranno pertanto necessarie ulteriori prove per valutare il comportamento e la struttura del materiale elettroattivo quando sottoposto ad un elevato numero di cicli carica/scarica.

| scan rate (mV/s) | Current (A) | | | |
|---------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | red 1 - KNO ₃ | ox 1 - KNO ₃ | red 1 - NaNO ₃ | ox 1 - NaNO ₃ |
| 20 | -3,06E-04 | / | -5,61E-05 | / |
| 10 | -2,08E-04 | 3,80E-04 | -5,59E-05 | / |
| 5 | -1,67E-04 | 3,61E-04 | -4,56E-05 | / |
| 2 | -9,98E-05 | 3,15E-04 | -3,53E-05 | / |
| 1 | -9,76E-05 | 2,61E-04 | -3,08E-05 | 1,09E-04 |
| b value | 0,48 / | | 0,27 / | |

Tabella 7: Valori di corrente dei picchi di ossidoriduzione del materiale attivo FeHCC. I valori sono indicati sia per elettrolita KNO₃ che NaNO₃.

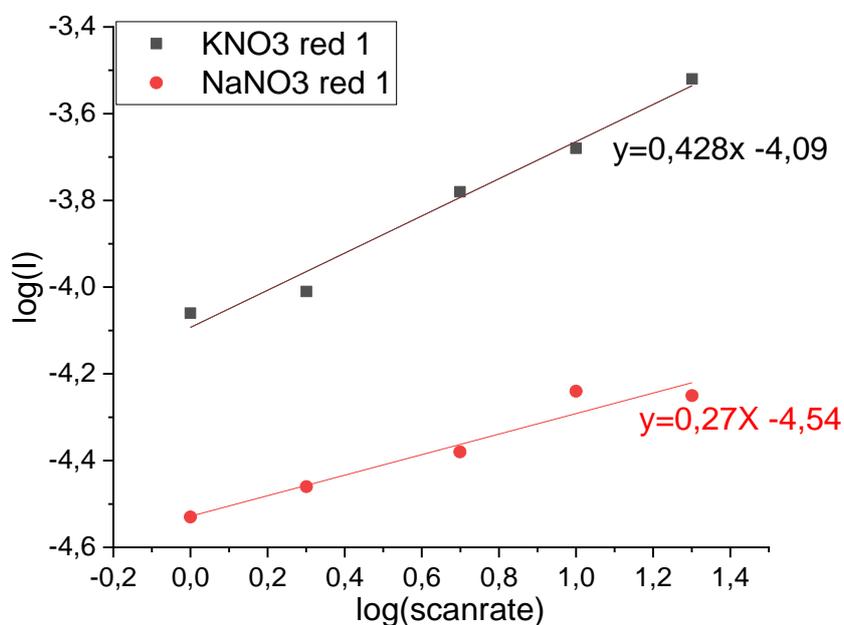


Figura 29: Studio cinetico elettrodi slurry FeHCC effettuato sul picco in riduzione "red 1".

Le informazioni cinetiche sono state ricavate ricorrendo alle correnti di picco tabulate in tabella [7]; data la bassa risoluzione (o la completa assenza) dei picchi in ossidazione i valori del parametro "b" sono riferiti unicamente ai segnali in riduzione. Dal grafico in figura [29] si estrapola un valore di b pari a 0.428 per l'elettrolita KNO₃ e 0.270 per l'elettrolita NaNO₃. Il valore ottenuto in potassio nitrato, in accordo con l'equazione di Randles Sevcik, esprime un andamento delle correnti di picco (quasi) proporzionale con $v^{0.5}$ identificando un processo elettrochimico reversibile controllato solamente dalla diffusione degli ioni nel materiale elettroattivo. Possiamo sostanzialmente trarre le stesse conclusioni anche considerando i

risultati ottenuti in sodio nitrato; in questo caso la pendenza della retta è più bassa, ma potrebbe avvicinarsi al valore teorico di 0.5 se si esclude l'analisi effettuata alla velocità di scansione di 20 mV/s.

3.1c - Elettrodo manganese esacianoferrato (MnHCF):

In figura [30] sono mostrate le ciclovoltammetrie effettuate su un pellet a base di PTFE contenente una fase attiva di manganese esacianoferrato. Il materiale è stato scelto in quanto costituito unicamente da metalli abbondanti sulla crosta terrestre ed in funzione degli elevati potenziali di intercalazione ionica se comparato ad altri PBAs [50]. Le prove sono state eseguite in elettrolita sodio nitrato applicando un range di potenziale compreso tra -0.40V e 1.30V, valori che consentono di rimanere nella finestra di stabilità degli elettroliti acquosi.

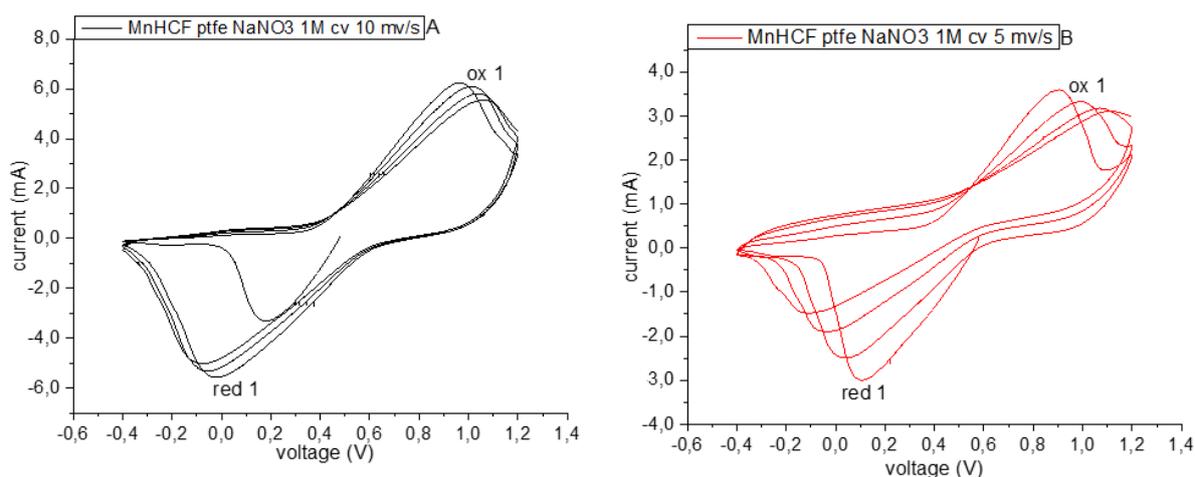
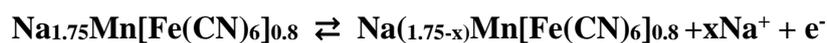


Figura 30: responso voltammetrico dei pellet PTFE MnHCF registrato in NaNO₃ 1M.

Il responso ciclovoltammetrico evidenzia l'estrazione degli ioni sodio durante la scansione anodica che si traduce nel singolo picco in ossidazione a 0.90/1.00V. Invertendo la polarizzazione si assiste ad un singolo step di intercalazione ionica identificabile nel picco in riduzione presente a -0.10V. I dati raccolti sono concordanti con il lavoro eseguito da *Mullialu et al* [50] che ha dimostrato tramite analisi XAS e XRD l'elettroattività di entrambi i centri metallici Fe³⁺/Fe²⁺ e Mn³⁺/Mn²⁺ situati nel materiale attivo, nonostante la presenza di un singolo set di picchi di ossidoriduzione. La reazione che regola il processo elettrochimico può in via teorica essere schematizzata come segue:



Purtroppo, il campione analizzato esibisce una bassa stabilità strutturale, evidente soprattutto nell'analisi eseguita a 5 mv/s, dove si osserva la costante diminuzione dell'intensità di corrente di picco durante il susseguirsi dei cicli voltammetrici (figura [30B]).

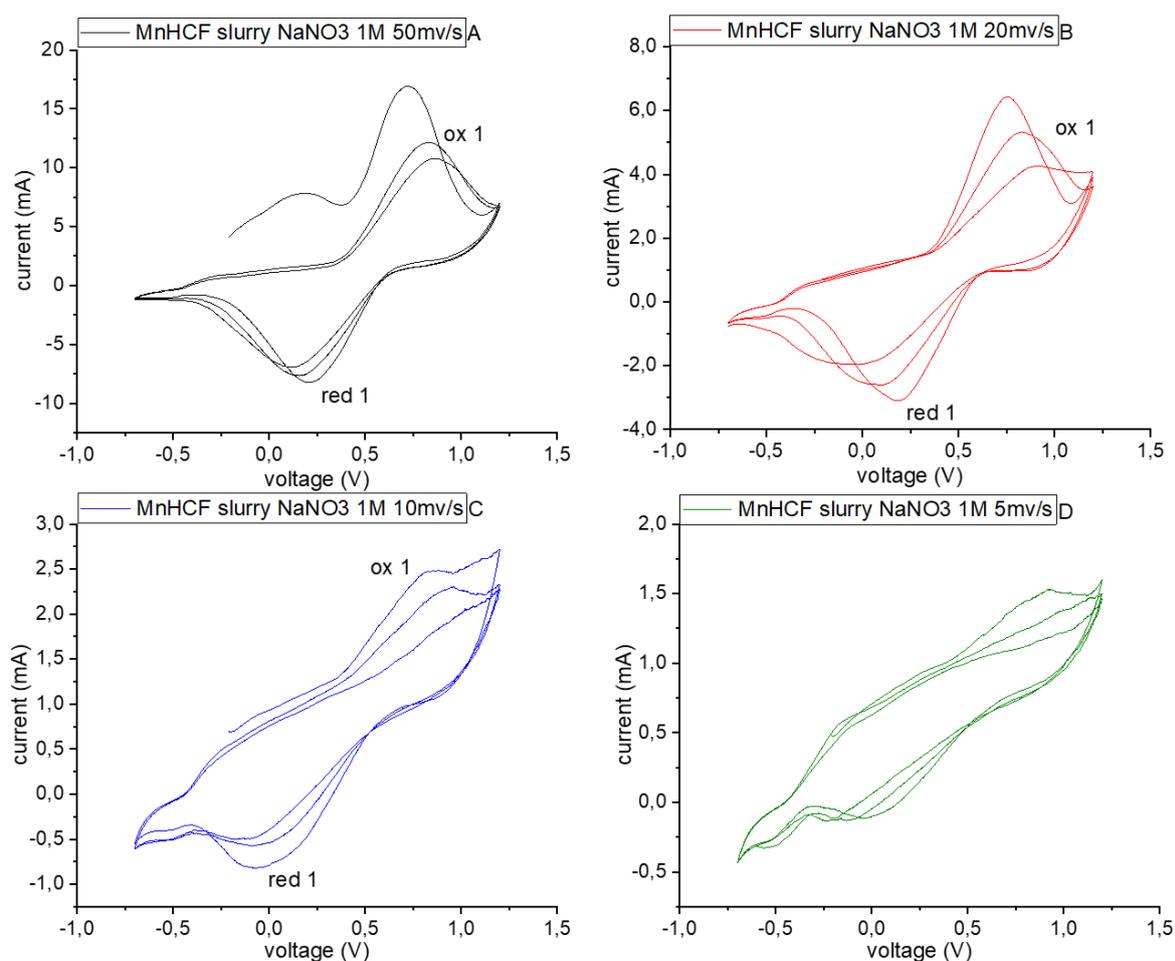


Figura 31: Risposta voltammetrica dei pellet slurry MnHCF in NaNO_3 1M.

Al contrario di quanto visto finora, l'utilizzo di elettrodi di tipo slurry non ha confermato l'atteso miglioramento prestazionale rispetto agli elettrodi a base PTFE, confermando sia la presenza di un singolo processo di ossidoriduzione sia la bassa stabilità dell'elettrodo (soprattutto a velocità di scansione più lente) mostrato in figura [31]. I dati riportati in letteratura da Song et al [43] hanno evidenziato come la rimozione dell'acqua interstiziale dal reticolo cristallino induca una transizione nella struttura cristallina del materiale (da monoclinica a romboidale) accompagnata da un consistente miglioramento delle performance

elettrochimiche. Si tratta di un aspetto sicuramente da approfondire anche nei confronti del materiale elettroattivo studiato in questo elaborato.

| scan rate (mv/s) | Current (A) | |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|
| | red 1 - NaNO ₃ | ox 1 - NaNO ₃ |
| 50 | -8,27E-03 | 0,0122 |
| 20 | -3,06E-03 | 6,41E-03 |
| 10 | -8,09E-04 | 2,49E-03 |
| 5 | -1,47E-04 | 1,53E-03 |
| b value | 1,74 | 0,93 |

Tabella 8: Correnti di picco dei segnali redox del materiale attivo MnHCF.

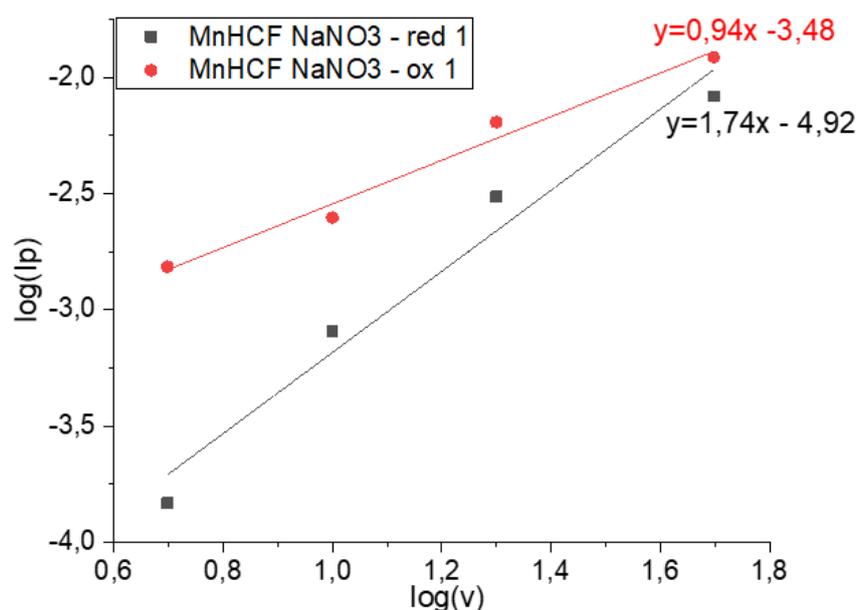


Figura 32: Studio cinetico elettrodi slurry MnHCF effettuato sul picco in riduzione "ox 1".

In tabella [8] è descritto l'andamento delle correnti di picco I_p in funzione delle velocità di scansione applicate. Lo studio cinetico effettuato in figura [32] considerando il picco in ossidazione "ox 1" restituisce un valore b pari a 0.94. La corrente di picco varia in maniera proporzionale con la scan rate, il relativo processo elettrochimico è quindi controllato sia dalla diffusione che da effetti capacitivi dovuti al film sottile che si va a creare nei pressi della superficie elettrodica, lasciando presagire una reazione che avviene principalmente sulla superficie del film piuttosto che nel bulk del materiale attivo.

Le analisi mostrate in questa sezione sono state riprodotte anche in elettrolita potassio nitrato senza però ottenere i risultati aspettati. Possiamo giustificare la mancata risposta dell'elettrodo ipotizzando una scarsa compatibilità del materiale attivo con lo ione potassio (più grande e pesante dello ione sodio) o semplicemente a causa di una formulazione non ideale degli elettrodi slurry e PTFE.

A seguito di questi risultati ed in virtù degli elevati potenziali operativi esibiti dal materiale elettroattivo, l'elettrodo è stato impiegato con discreto successo come catodo in una batteria MnHCF-TiHCF; i risultati sono presentati in sezione [3.2c]. Si rimanda comunque ad eventuali lavori successivi l'affinamento del processo di sintesi, l'ottimizzazione riguardante la formulazione degli elettrodi ed un più rigoroso approfondimento del comportamento dell'elettrodo quando opera in soluzioni elettrolitiche a base di potassio nitrato.

3.2 – Studio elettrochimico di elettrodi combinati in coin cells:

3.2a - Coin cell TiHCF-TiHCF:

Gli elettrodi a base di titanio esacianoferrato soddisfano i requisiti di base per l'utilizzo in batterie simmetriche a base acquosa; le analisi elettrochimiche evidenziano infatti la presenza di due coppie redox attive tra loro sufficientemente separate per garantire una discreta tensione fornita come output dal dispositivo.

In questo paragrafo verranno quindi analizzate le prestazioni di una coin cell costituita da due elettrodi simmetrici a base di titanio esacianoferrato. Come suggerisce il nome, gli elettrodi simmetrici sono una coppia di elettrodi identici che possono essere utilizzati sia come catodo che come anodo all'interno dello stesso dispositivo per lo stoccaggio energetico [51].

L'impiego di batterie simmetriche garantisce una semplificazione e riduzione dei costi del processo di manifattura, rendendo di fatto questi dispositivi interessanti per applicazioni su larga scala dal momento che solamente un solo materiale deve essere sintetizzato [52]. In aggiunta, l'espansione volumetrica che interessa le batterie asimmetriche risulta minimizzata in quanto l'espansione del catodo viene compensata dalla restrizione dell'anodo (aspetto non direttamente considerato nell'ambito di questo elaborato).

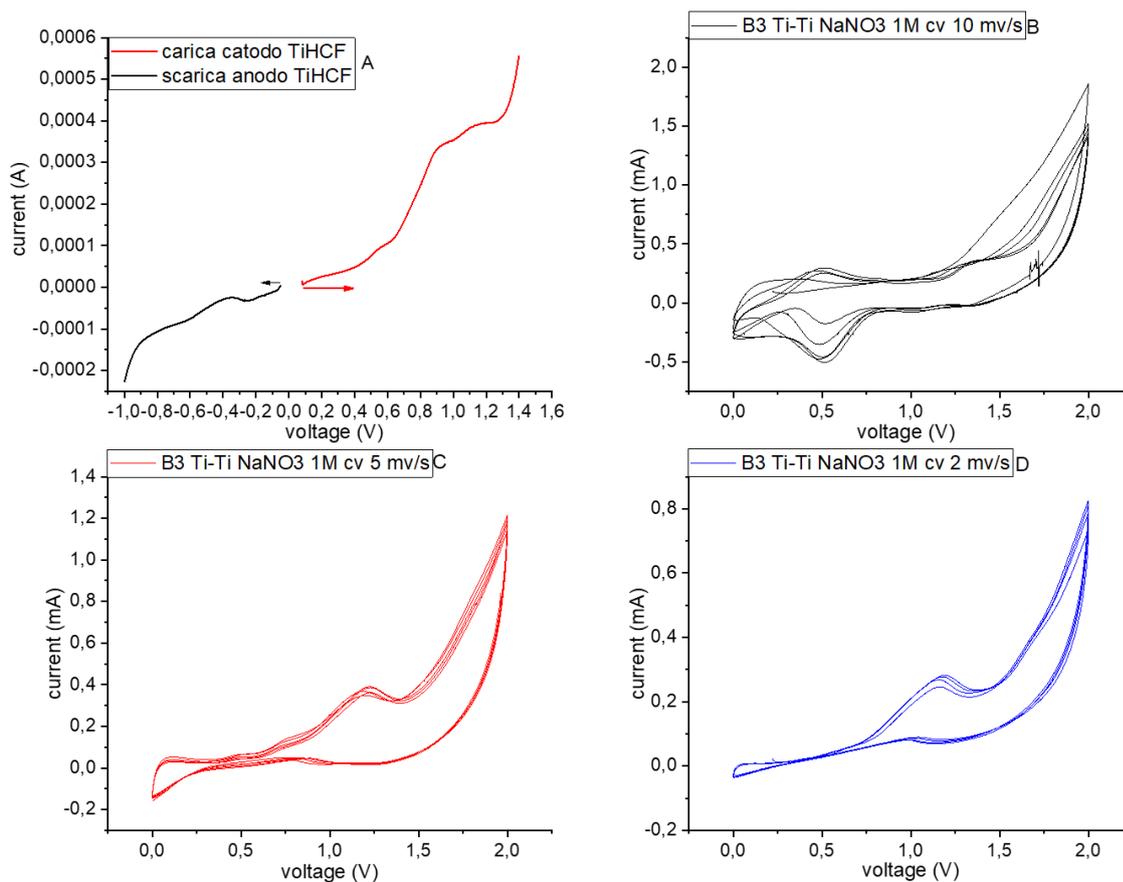


Figura 33: Pre-carica e pre-scarica elettrodi (A); ciclovoltammogrammi B3 effettuati in NaNO_3 1M.

Come precisato da Zhang *et al* [52], prima di assemblare una cella simmetrica è necessario che l'elettrodo positivo si trovi in uno stato desodato mentre l'anodo deve contenere un'elevata quantità di ioni sodio (e quindi elettroni). In questa maniera si massimizza la differenza di potenziale tra i due elettrodi e si facilitano i processi di intercalazione/deintercalazione con lo scopo di aumentare la capacità del dispositivo.

Nel nostro caso, l'operazione di pre-carica dell'anodo è stata effettuata con una voltammetria a scansione lineare (LSV) condotta a partire dal potenziale di circuito aperto fino al raggiungimento di -1.0V a cui segue una curva amperometrica (I-t) in cui si applica un potenziale statico di -1V per stabilizzare l'elettrodo. il processo di pre-scarica del catodo è analogo a quello sopraccitato, tuttavia verrà applicata una polarizzazione anodica fino a 1.4V per estrarre gli ioni dal reticolo cristallino.

Le voltammetrie di carica e scarica così come le performance elettrochimiche della relativa coin cell "B3", basata su elettrodi di tipo slurry, sono visibili in figura [33]. Le ciclovoltammetrie sono state condotte a diverse velocità di scansione in un range di potenziale compreso tra $0,0\text{V}$ e $2,0\text{V}$ ed evidenziano una importante evoluzione della fase attiva durante l'analisi. Nello

specifico, i primi voltammogrammi registrati con una velocità di scansione pari a 10mv/s mostrano una coppia di picchi a 0.5V che scompare gradualmente per essere sostituita da un picco in ossidazione a 1.2V visibile nelle prove effettuate a 5 e 2 mv/s. In accordo con le prove effettuate nel paragrafo [3.1a] possiamo attribuire l'attività della coppia Ti^{3+}/Ti^{4+} al set di picchi a 0.5/0.6V mentre il picco a 1.2V alla coppia Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Una prima stima sulla capacità della batteria può essere estrapolata direttamente integrando le curve ciclovoltammetriche di carica e scarica. Dal momento in cui una batteria deve essere in grado di gestire un processo di scarica molto lento è ragionevole effettuare questo tipo di calcolo considerando esclusivamente le misure registrate con basse velocità di scansione.

Il processo di integrazione viene gestito direttamente dal software del potenziostato CHI 660b e restituisce l'area sottesa alla curva ciclovoltammetrica che, tramite l'equazione [14], può essere espressa sotto forma di capacità gravimetrica:

$$capacità \left(\frac{mAh}{g} \right) = \frac{\int IdV}{3.6 * v * m}$$

Dove m è la massa dell'elettrodo, v la velocità di scansione applicata e dV il range di voltaggio con cui è stata eseguita l'analisi. Il responso viene fornito sotto forma di un grafico potenziale-capacità come quello mostrato in figura [34]; per ricavare la capacità della coin cell sia durante la carica che durante la scarica sarà sufficiente tracciare l'intercetta della relativa curva con l'asse delle ascisse.

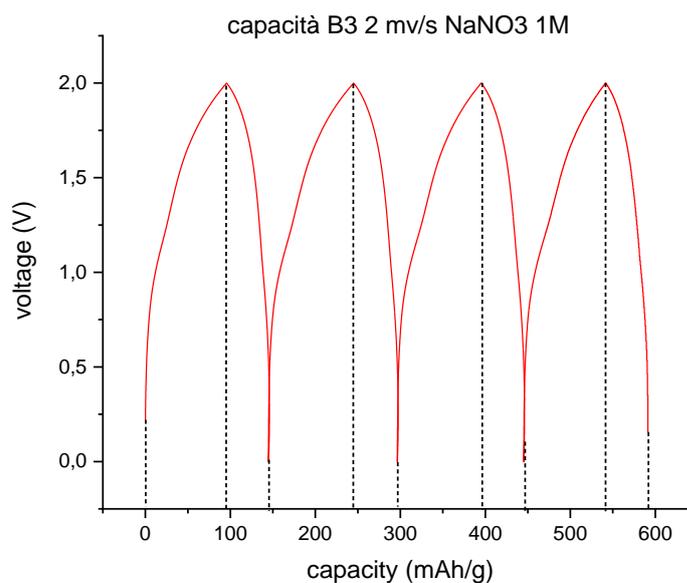


Figura 34: Capacità di carica e scarica della coin cell B3 ricavata dalle ciclovoltammetrie. I valori di capacità di ogni ciclo si ricavano dall'intersezione delle linee tratteggiate verticali con l'asse delle ascisse.

Nel caso della coin cell B3 la stima della capacità è stata effettuata considerando la ciclovoltammetria registrata a 2mv/s. La capacità del dispositivo rimane pressoché costante durante l'intera misura e si attesta circa sui 65 mAh/g per i cicli di carica e 35 mAh/g per i cicli di scarica. Considerando la capacità teorica del TiHCF pari a 83.60 mAh/g quando viene intercalata una mole di ioni Na^+ , il prototipo in esame è in grado di intercalare 0.77 mol di ioni sodio durante il processo di carica ed estrarne 0.43 moli durante il ciclo di scarica.

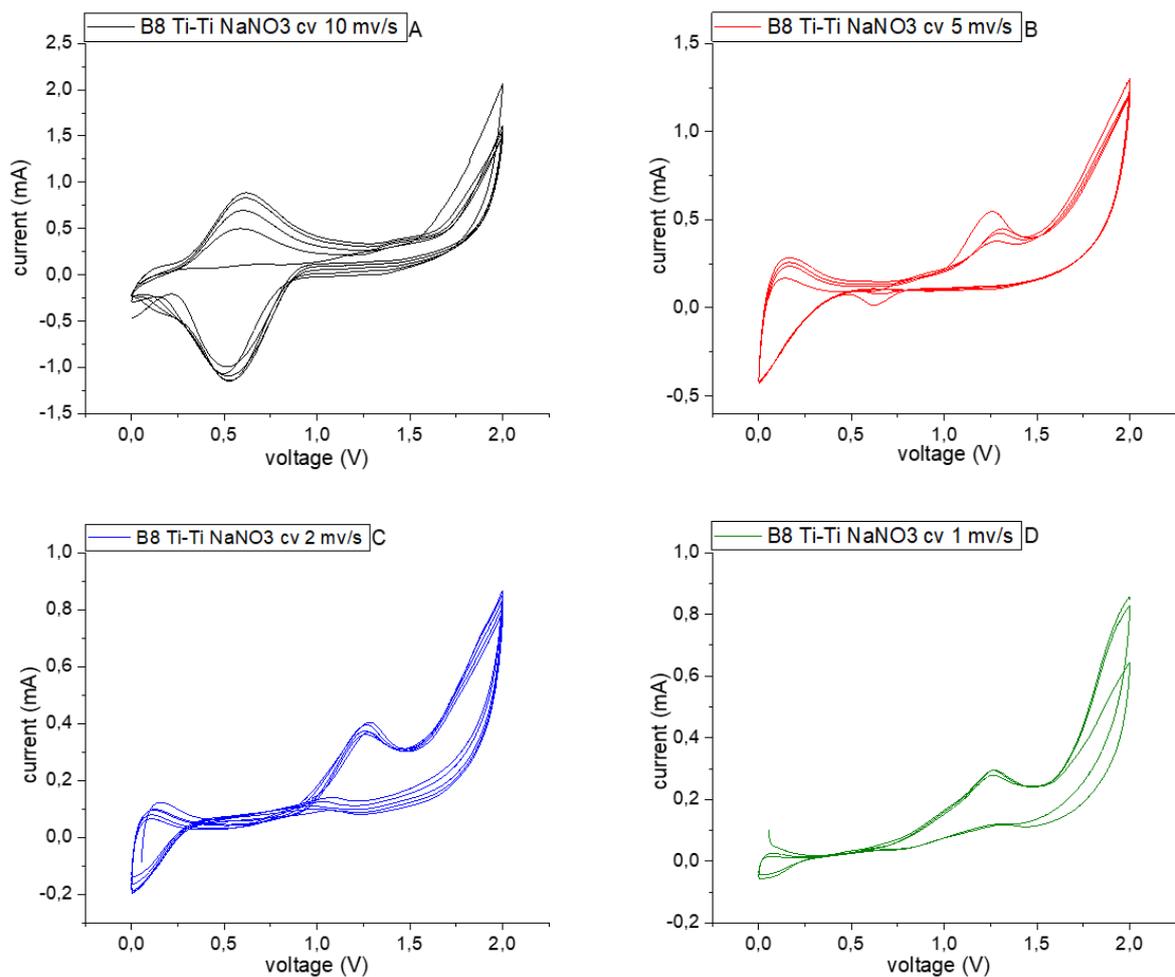


Figura 35: Ciclovoltammogrammi coin cell B8 effettuati in NaNO_3 1M.

Nel prototipo di coin cell “B8” (assemblata con elettrodi simmetrici di tipo slurry) sono state eseguite le medesime prove sopra riportate per la coin cell “B3”; la differenza principale risiede nel fatto che gli elettrodi di questo dispositivo non sono stati sottoposti a nessun processo di pre-carica e pre-scarica. Dai grafici visibili in figura [35] non si riscontrano sostanziali differenze nel comportamento delle due coin cell, pertanto, si può avanzare l'ipotesi che le

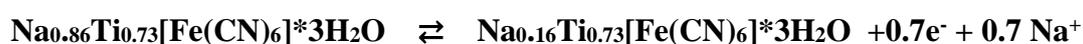
operazioni di pre-carica e pre-scarica degli elettrodi non siano strettamente necessarie. Possiamo giustificare un tale comportamento supponendo che all'interno della coin cell gli elettrodi lavorino singolarmente. Ad esempio, durante una fase di scarica gli ioni estratti dall'anodo non vengono direttamente intercalati nel catodo ma saranno semplicemente riversati nella soluzione elettrolitica. Sarà tuttavia necessario effettuare analisi più approfondite per chiarire in maniera più rigorosa questo aspetto.

L'integrazione delle curve voltammetriche è stata effettuata sulla misura registrata a 2 mv/s per consentire il confronto diretto con la coin cell B3; i risultati di tale elaborazione sono visibili in figura [36]. La coin cell B8 è in grado di garantire una capacità di 40 mAh/g (0.48 moli di Na⁺) durante i cicli di carica e 24 mAh/g (0.29 mol. Na⁺) durante i cicli di scarica. Considerando invece la ciclovoltammetria registrata ad 1 mv/s le capacità salgono rispettivamente a 60 mAh/g e 33 mAh/g. Come ipotizzato all'inizio, confrontando i valori di capacità raggiunti con i dispositivi B3 e B8 abbiamo ottenuto la conferma che le operazioni di pre-carica e pre-scarica dei relativi elettrodi garantiscano il raggiungimento di capacità più elevate sebbene da un punto di vista puramente qualitativo la forma dei responsi voltammetrici appaia molto simile.

Inoltre, dal momento che non sono state eseguite operazioni di pre-carica e pre-scarica per il primo ciclo effettuato sulla coin cell "B8", conviene partire con una polarizzazione anodica in modo tale da rimuovere gli ioni sodio dall'elettrodo e garantire così la massima capacità di intercalazione durante il seguente ciclo di riduzione.

Considerando quindi la prima scansione anodica, eseguita con una velocità di scansione di 10 mv/s, si ricava una capacità di 11.78 mAh/g equivalente alla rimozione di 0.14 mol di ioni Na⁺. Anche in questo caso il valore è stato ottenuto considerando la capacità teorica del materiale di 83.60 mAh/g quando si rimuove una mol di ioni sodio.

Al diminuire della velocità di scansione si favorisce l'intercalazione degli ioni nelle zone interne dell'elettrodo piuttosto che sulla superficie, pertanto, durante il primo ciclo anodico dell'analisi effettuata con una scan rate di 1 mv/s sono stati rimosse 0.70mol di ioni Na⁺ corrispondenti ad una capacità di 58.63 mAh/g. possiamo schematizzare questo processo con la seguente reazione:



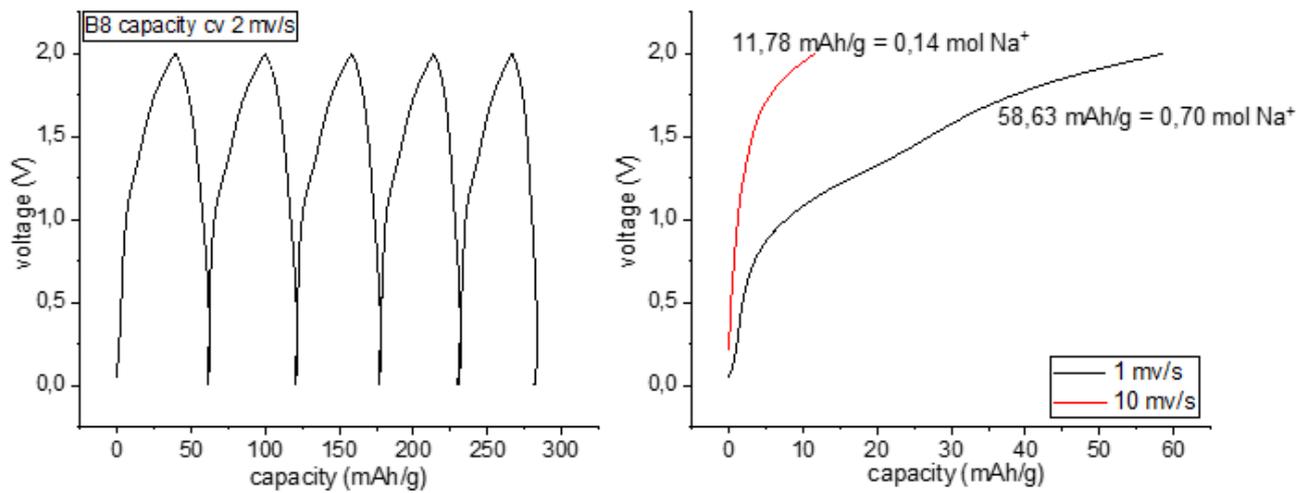


Figura 36: Capacità della coin cell B8 (A) a 2mv/s e del primo ciclo anodico a 10 mv/s e 1mv/s (B).

Un metodo più rigoroso per il calcolo della capacità di una batteria consiste nell'esecuzione delle curve galvanostatiche di carica/scarica. Come già spiegato in sezione [1.4c], le tecniche galvanostatiche (al contrario delle ciclovoltammetrie sopra riportate) sono utilizzate per eseguire cicli di carica/scarica imponendo un valore costante di corrente. Questo tipo di approccio va a simulare sulla coin cell un carico esterno che assorbe una certa corrente per funzionare restituendo in questa maniera valori di capacità più attendibili.

I valori di C-rate da applicare alla coin cell vengono calcolati a partire dalla capacità teorica del materiale attivo e dalla sua quantità effettivamente contenuta all'interno dell'elettrodo utilizzato nella cella stessa; di seguito viene riportato l'esempio della "B11" mostrata in figura [37]:

$$\text{capacità teorica TiHCF} = \frac{F \left(\frac{C}{\text{mol}} \right)}{PM \left(\frac{g}{\text{mol}} \right) * 3.6} = \frac{96485}{320.58 * 3.6} = 83.60 \left(\frac{\text{mAh}}{g} \right)$$

$$\text{fase attiva contenuta nell'elettrodo} = (5.7\text{mg} - 4.33\text{mg}) * 0.70 = 4.06 \text{ mg}$$

$$C - \text{rate} = \frac{83.60\text{mAh}}{g} * 4.06 * 10^{-3}g = 0.339 \text{ mAh} \Rightarrow 1C$$

$$0.170 \text{ mAh} \Rightarrow 0.5C$$

$$0.0678 \text{ mAh} \Rightarrow 1/5C$$

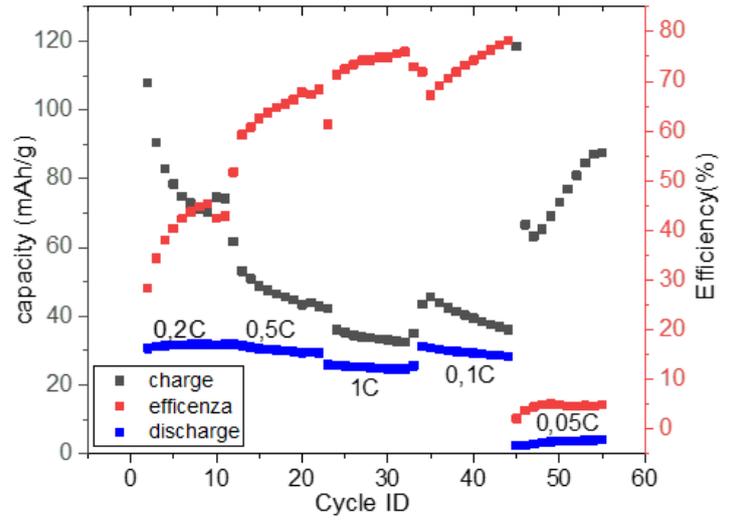
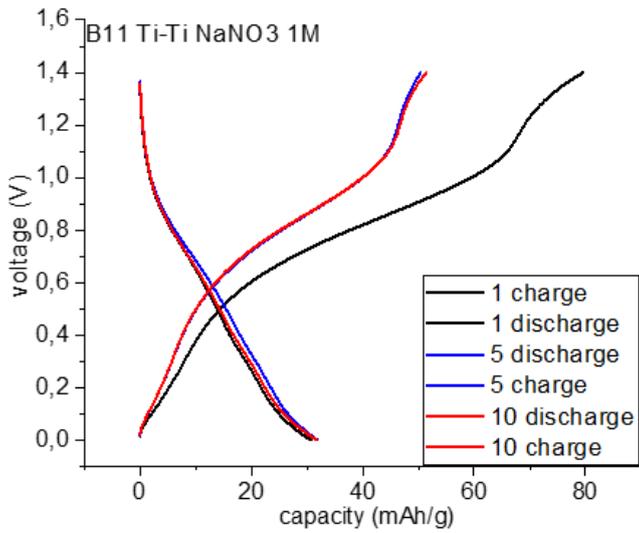


Figura 37: Curve di carica scarica del prototipo B11 relative ai cicli 1, 5, 10 (A); capacità ed efficienza dei vari cicli di carica/scarica eseguiti a diversi C-RATE (B).

Idealmente, per poter raggiungere capacità elevate, una batteria dovrebbe essere in grado di fornire corrente mantenendo un voltaggio costante per un lungo periodo di tempo. Questo sistema di funzionamento si traduce in un plateau di voltaggio osservabile nel grafico che relaziona il voltaggio in funzione della capacità. Come si evince dall'elevata pendenza delle curve, il sistema Ti-Ti da noi studiato e mostrato in figura [37] non esibisce alcun plateau di voltaggio; nonostante ciò, è stata individuata un'area di funzionamento ideale della cella compresa tra 0.3 e 1.0V.

La coin cell è stata testata a 1c, c/2, c/5, c/10 e c/20 in un range di potenziale compreso tra 0.0V e 1.4V. Il potenziale di OCP si attesta circa sui 0.4V. A partire dalle curve di carica/scarica visibili in figura [37a] è stata infine calcolata la capacità del dispositivo tramite l'equazione [15]:

$$C = I * \Delta t / m \quad [eq.15]$$

Escludendo i cicli effettuati a c/20, il dispositivo "B11" garantisce una capacità di scarica costante e pari a circa 30/32 mAh/g. La capacità della cella durante i cicli di carica non è costante e tende a diminuire di volta in volta, pertanto, l'efficienza columbica cresce continuamente fino a raggiungere valori del 75%.

Considerando la capacità teorica del materiale $\text{Na}_{0.86}\text{Ti}_{10.73}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pari a 71.9 mAh/g quando tutte le 0.86 mol di Na^+ in esso presenti partecipano alla reazione, i risultati da noi ottenuti appaiono modesti ma comunque sufficienti per confermare il corretto funzionamento

della cella. Eseguendo studi più approfonditi focalizzati sull'affinamento del processo di sintesi e deposizione del materiale attivo sugli elettrodi sarà possibile migliorare le prestazioni della cella elettrochimica.

Le performance delle coin cell TiHCF-TiHCF con elettrolita KNO_3 risultano paragonabili a quelle eseguite in elettrolita NaNO_3 qui presentate. Per completezza dei dati, un riassunto delle performance delle coin cell analizzate in questa sezione è disponibile qua sotto nella tabella [9].

| coin cell # | elettrolita | massa materiale attivo (mg) | scan rate (mv/s) | capacità carica (mAh/g) | capacità scarica (mAh/g) |
|-------------|-----------------|-----------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|
| B3 | NaNO_3 | 0.97 | 2 | 65 | 35 |
| B8 | NaNO_3 | 1,75 | 1 | 60 | 33 |
| B35 | KNO_3 | 1.58 | 1 | 56 | 29 |

Tabella 9: Riassunto delle performance elettrochimiche delle coin cell TiHCF-TiHCF.

3.2b - Coin cell TiHCF-FeHCC:

dalle analisi effettuate nelle sezioni [3.1a] e [3.1b] è stato riscontrato che la coppia redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ del titanio esacianoferrato è attiva a potenziali anodici (intorno a 0.7/1.1V) mentre la coppia redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ del ferro esacianocobaltato presenta attività elettrochimica nella regione catodica tra 0 e -0.2V.

A fronte di queste caratteristiche, in questo paragrafo vengono analizzate le prestazioni di una coin cell composta da un elettrodo slurry di TiHCF operante come catodo e un elettrodo slurry FeHCC impiegato come anodo; da un punto di vista completamente teorico, basandosi sulla posizione dei picchi redox, la batteria dovrebbe essere in grado di fornire un potenziale di circuito aperto compreso tra 0.7 e 1V.

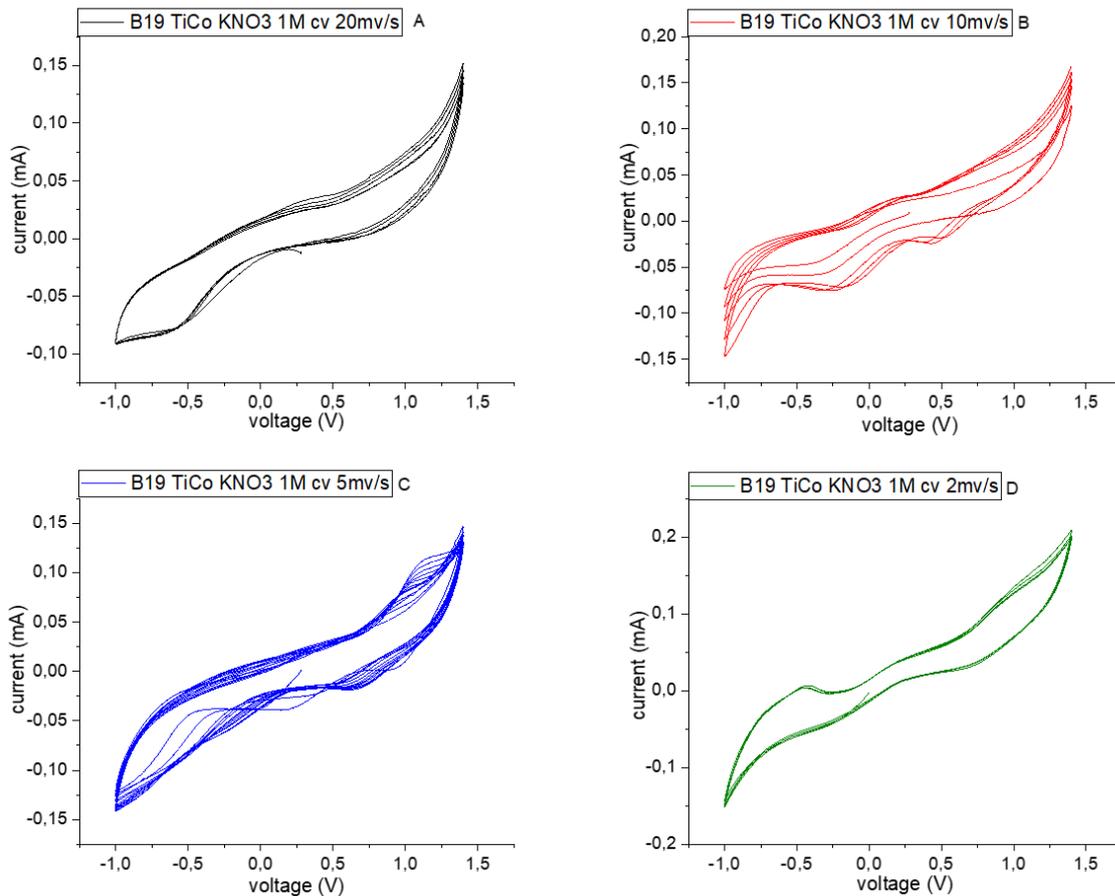


Figura 38: Ciclovoltammogrammi B19 TiHCF-FeHCC registrati in KNO_3 1M.

In figura [38] viene mostrato un primo set di ciclovoltammetrie eseguite in potassio nitrato 1M applicando diverse scan rate in un range di potenziale compreso tra -1.0 e 1.4V. Il responso ciclovoltammetrico non è stabile ed è quindi possibile riscontrare diversi picchi di ossidoriduzione che compaiono e scompaiono in funzione della velocità di scansione applicata; non è stato possibile reperire alcun dato in letteratura relativamente a questo tipo di dispositivo, perciò, risulta difficoltoso stabilire una precisa relazione tra i picchi in ossidoriduzione e le relative coppie redox. In prima approssimazione possiamo assegnare i picchi a potenziali compresi tra 0.5 e 1.5V all'attività elettrochimica del titanio esacianoferrato mentre i picchi presenti a potenziali inferiori di 0.0V possono essere riferiti all'attività del ferro esacianocobalto. La prova è stata ripetuta anche in sodio nitrato; i risultati sono presentati per completezza in appendice [c] e hanno ricondotto alle stesse conclusioni sopra descritte.

È tuttavia rigoroso sottolineare che una batteria operante in un range di potenziale che comprende anche valori negativi non risulta utile all'atto pratico; per questo motivo una

seconda analisi elettrochimica è stata effettuata ciclando la coin cell solamente a potenziali positivi. I risultati di queste prove sono visibili in figura [39].

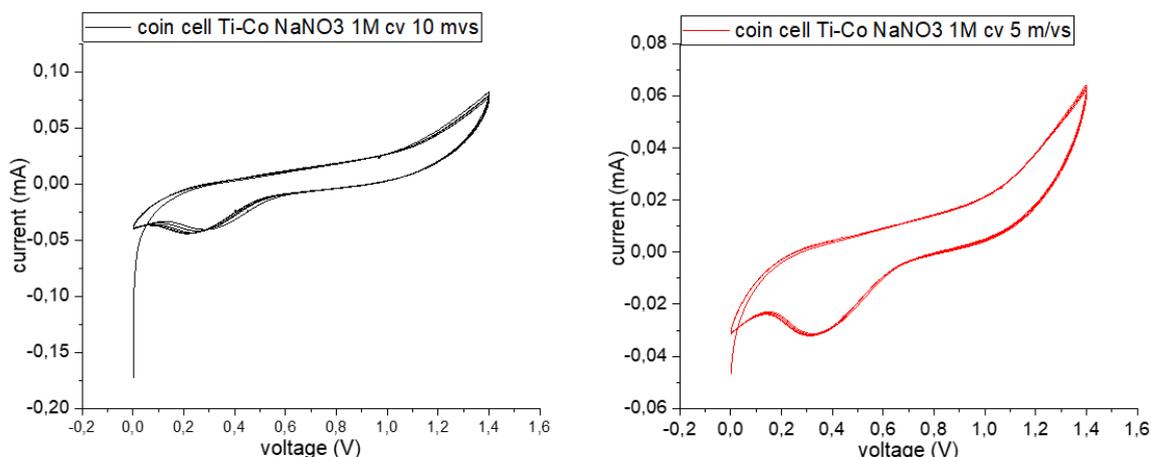


Figura 39: Ciclovoltammogrammi a potenziale positivo della coin cell B24 TiHCF-FeHCC registrati in KNO_3 1M.

Il responso voltammetrico misurato tra 0.0V e 1.4V è costituito da un singolo picco in ossidoriduzione individuabile tra 0.2V e 0.4V la cui integrazione restituisce valori di capacità gravimetrica di circa 1 mAh/g. Le prestazioni della batteria non hanno quindi soddisfatto le attese e raffigurano un dispositivo con caratteristiche non adatte all'energy storage.

data l'assenza di picchi in ossidoriduzione a sovratensioni elevate, è ragionevole ipotizzare che il titanio esacianoferrato (così come il cobalto esacianoferrato) sia un materiale attivo in grado di lavorare idealmente come anodo piuttosto che come catodo; si rimanda comunque a studi futuri l'avvaloramento di questa ipotesi.

In conclusione, si suggerisce di approfondire lo studio dei cambiamenti che coinvolgono il materiale attivo durante l'esecuzione dei cicli carica/scarica in maniera tale da poter assegnare i picchi in ossidoriduzione alle relative coppie redox ed eventualmente migliorare le prestazioni della coin cell.

3.2c - Coin cell TiHCF-MnHCF:

In funzione dei risultati descritti nel capitolo precedente con la coin cell TiHCF-FeHCC il titanio esacianoferrato viene ora impiegato come materiale anodico, accoppiato con un catodo a base di manganese esacianoferrato a formare la coin cell TiHCF-MnHCF. Il dispositivo è basato interamente su elettrodi di tipo slurry e viene testato per mezzo delle consuete tecniche ciclovoltammetriche.

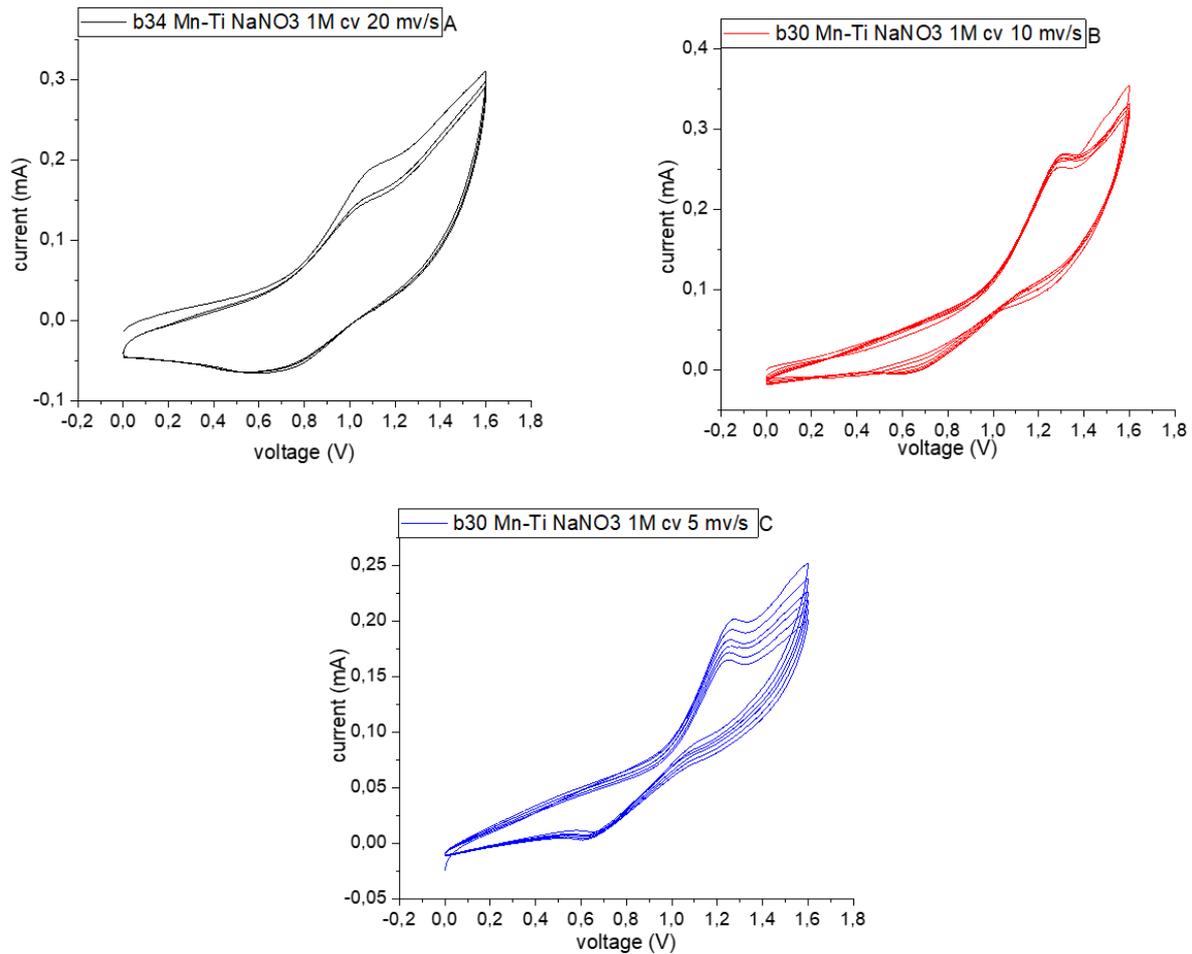


Figura 40: Ciclovoltammetria B34/B30 in NaNO_3 1M. sono visibili i voltammogrammi a 20mv/s (A), 10 mv/s (B) e 5mv/s (C).

La prova visibile in figura [40] è stata effettuata senza pre-caricare e pre-scaricare gli elettrodi, sono state applicate differenti velocità di scansione nell'intervallo di potenziale 0.0V-1.7V. Per mezzo di questa analisi il dispositivo B30 restituisce un picco in ossidazione visibile a 1.2/1.4V e un tenue picco in riduzione a 1.1V circa nella sola cv a 10 mv/s che dopo pochi cicli lascia spazio ad un più intenso segnale in riduzione situato a 0.65V. la sola analisi condotta a 20mv/s è relativa al prototipo di coin cell B34, pertanto, la posizione dei picchi in ossidoriduzione non può essere direttamente confrontata con le misure effettuate sul campione B30, ma conferma comunque l'andamento generale del responso ciclovoltammetrico per questa classe di dispositivi. l'assegnazione dei picchi redox viene proposta in accordo con le prove effettuate nei paragrafi [3.1a] e [3.1c] consentendoci dunque di attribuire l'attività dei metalli del manganese esacianoferrato al set di picchi a 1.1/1.2V mentre il picco a 0.65V alla coppia $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ del titanio esacianoferrato.

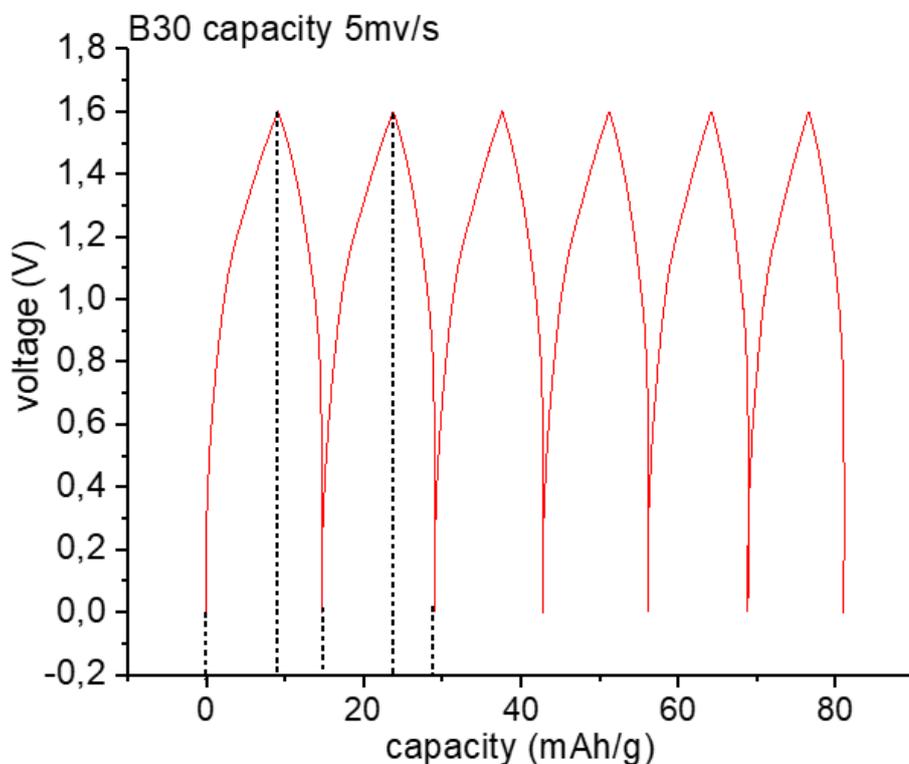


Figura 41: Capacità della coin cell B30 calcolata integrando la cv a 5 mV/s.

L'integrazione del ciclo voltammogramma, visibile in figura [41] è stata effettuata relativamente al dispositivo B30 considerando la sola analisi a 5 mV/s. La coin cell assicura una capacità di 9 mAh/g durante il processo di carica e di 6 mAh/g durante il processo di scarica. Purtroppo, l'assenza di dati raccolti a basse velocità di scansione influisce negativamente sui valori di capacità del dispositivo; inoltre, come è già stato riscontrato per la coin cell Ti-Ti descritta in sezione [3.2a], si potrebbe ottenere un ulteriore aumento di capacità specifica effettuando un'operazione di pre-carica e pre-scarica degli elettrodi.

I cicli galvanostatici effettuati su diverse coin cell TiHCF-MnHCF non hanno restituito risultati apprezzabili nemmeno adottando elevate correnti di carica/scarica, va comunque sottolineato che le diverse coin cell mantenevano un potenziale di circuito aperto compreso tra 0.70/0.90V.

4- CONCLUSIONI

In questo progetto di tesi è stata effettuata una serie di studi riguardanti elettrodi costituiti da materiali attivi a base di analoghi del blu di Prussia per applicazioni energetiche.

Il lavoro è iniziato con la sintesi del Ferro esacianocobaltato (FeHCC) seguendo un metodo di coprecipitazione economico e facilmente riproducibile. Il seguente processo di caratterizzazione effettuato secondo le tecniche MP-AES e TGA ha dapprima convalidato l'effettiva identità del materiale attivo con composizione $K_{0.33}Fe_{1.81}[Co(CN)_6] \cdot 2.7H_2O$ mentre le successive analisi XRD e XAFS hanno confermato la presenza di un composto cristallino con cella cubica di tipo f-43m e unità ripetente -Co-C-N-Fe- contraddistinto da ampie cavità in grado di favorire la diffusione degli ioni nel reticolo.

La seconda parte del lavoro ha previsto la caratterizzazione elettrochimica in elettrolita acquoso di elettrodi a base di Ferro esacianocobaltato (FeHCC), titanio esacianoferrato (TiHCF) e manganese esacianoferrato (MnHCF), studiati sotto forma di pellet a base di PTFE o pellet preparati con la più avanzata tecnica slurry. Tutti e 3 gli elettrodi PBA appena citati hanno garantito buone prestazioni elettrochimiche. In particolare, il titanio esacianoferrato è costituito da due coppie redox elettroattive Fe^{3+}/Fe^{2+} e Ti^{4+}/Ti^{3+} che lo rendono un materiale attivo ideale per l'impegno in una coin cell con elettrodi simmetrici. Il ferro esacianocobaltato presenta picchi di ossidoriduzione legati alla coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} individuati a potenziali relativamente bassi e pertanto può essere utilizzato come materiale anodico mentre il manganese esacianoferrato può essere idealmente impiegato come elettrodo catodico grazie all'elevato potenziale a cui compare il segnale redox delle coppie Mn^{3+}/Mn^{2+} e Fe^{3+}/Fe^{2+} .

I dati così raccolti sono stati propedeutici all'assemblaggio di tre tipi di coin cells derivanti da altrettante combinazioni degli elettrodi a nostra disposizione:

- La coin cell simmetrica TiHCF-TiHCF è un dispositivo particolarmente interessante in quanto utilizzando due elettrodi identici permette il contenimento dei costi di fabbricazione. I prototipi da noi testati in KNO_3 e $NaNO_3$ hanno garantito una capacità costante di 30/32 mAh/g nei cicli galvanostatici effettuati a 1C, C/2, C/5 e C/10 mantenendo un potenziale di circuito aperto intorno ai 300mV. È stato inoltre riscontrato che effettuare un'operazione di pre-carica e pre-scarica degli elettrodi prima di assemblare la coin cell permette di ottenere un aumento della capacità gravimetrica del dispositivo.

- La coin cell TiHCF-FeHCC non ha soddisfatto le nostre aspettative e allo stato attuale non rappresenta un dispositivo sfruttabile da un punto di vista pratico. I risultati delle analisi suggeriscono che entrambi gli elettrodi utilizzati siano adatti soprattutto per applicazioni anodiche.
- I prototipi di coin cell basati sugli elettrodi TiHCF e MnHCF, sebbene corredati di un responso elettrochimico stabile, hanno restituito una modesta capacità in scarica di 6mAh/g derivante dall'integrazione dei ciclovoltammogrammi. Non è stato possibile acquisire dei cicli galvanostatici validi, tuttavia confidiamo che in seguito ad un processo di ottimizzazione degli elettrodi il dispositivo possa garantire un incremento delle sue prestazioni.

La ricerca riguardante le celle elettrochimiche di seconda generazione è particolarmente attiva ed è spinta dalla necessità di trovare alternative più economiche ed ecosostenibili rispetto alle soluzioni attualmente in commercio. Lo sviluppo delle batterie è tuttavia un processo lungo e particolarmente complicato che richiede un'attenta valutazione di diversi parametri. A tal riguardo, nel presente elaborato sono state gettate le prime basi per lo sviluppo di dispositivi ad elettrolita acquoso basati completamente su analoghi del blu di Prussia. Eventuali studi futuri potrebbero ad esempio includere un processo di affinamento della sintesi delle fasi attive e della formulazione degli elettrodi o approfondire il meccanismo elettrochimico di reazione tra gli ioni intercalanti ed i siti attivi dell'elettrodo stesso, con lo scopo di migliorare le prestazioni e l'efficienza generale del dispositivo.

Appendice A. Caratterizzazione del titanio esacianoferrato:

L'analisi di diffrazione a raggi X con metodo delle polveri è stata effettuata al sincrotrone Elettra di Basovizza (Trieste). Per assolvere allo scopo è stata utilizzata la radiazione incidente monocromatica della beamline "MCX" con lunghezza d'onda di 1Å. Il campione, inserito in un capillare, ruotava a 300rpm durante l'esecuzione dell'analisi.

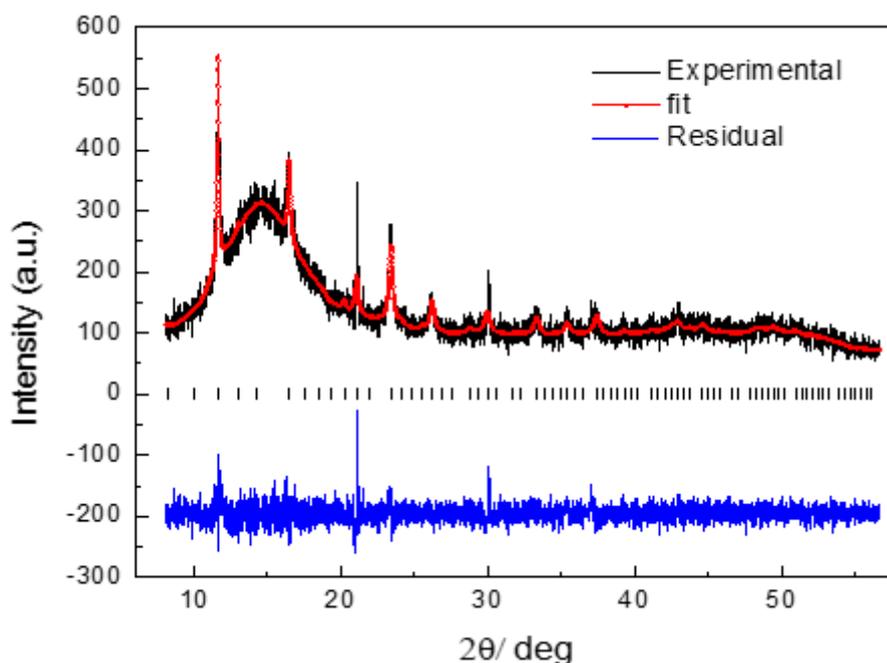


Figura 42: Pattern PXRD del campione TiHCF.

| gruppo spaziale | p m-3 m | | | | | |
|--------------------|---------|--------|--------|----------|---------|----------|
| parametri di cella | a | b | c | α | β | γ |
| | 9,8625 | 9,8625 | 9,8625 | 90 | 90 | 90 |

Tabella 10: Parametri cristallini del materiale attivo TiHCF.

I dati sono stati registrati nel range $8^\circ < 2\theta < 56^\circ$ e successivamente rifiniti con il software Full Proof Suite. I risultati dell'elaborazione sono visibili in figura [42] ed hanno confermato la presenza di una struttura cubica appartenente al gruppo spaziale $p m-3 m$ caratterizzata da un parametro di reticolo $a = 9.8625 \text{ \AA}$.

il volume della cella (calcolato per unità di formula) ammonta a 479.66 \AA^3 ed è indice di una struttura relativamente aperta con un elevato volume libero adatto ad una facile diffusione ed intercalazione degli ioni.

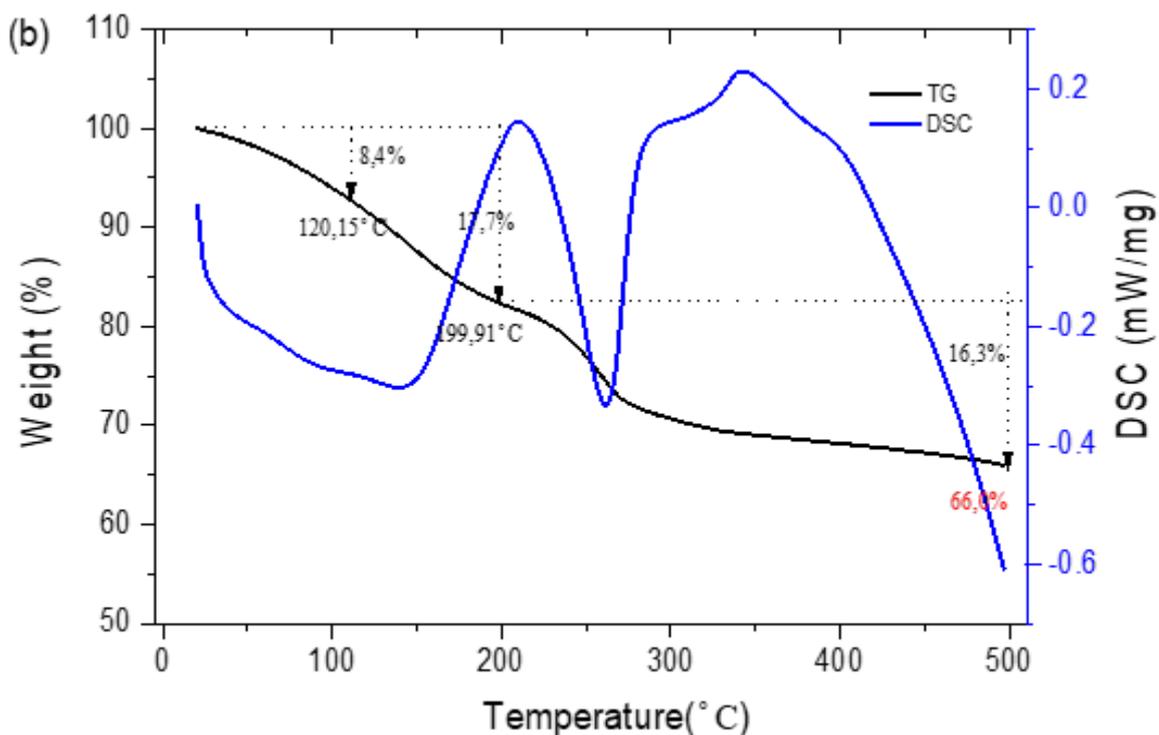


Figura 43: Analisi termogravimetrica (linea nera) e DSC (linea blu) del campione TiHCF.

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita in aria stabilendo una rampa di 5°C/min fino al raggiungimento dei 550°C. dal grafico di figura [43] è possibile individuare 2 principali perdite di peso; la prima, a ridosso dei 120°C, corrisponde alla perdita dell'acqua interstiziale mentre la seconda, compresa tra 120°C e 200°C, è relativa all'eliminazione dell'acqua interstiziale. Ogni perdita di peso successiva ai 200°C, fino al raggiungimento del 66.6% di materiale residuo, può essere ricondotta alla decomposizione del reticolo.

A seguito di questa analisi si può considerare un contenuto complessivo di acqua pari al 17.7% suddivisa in 8.4% di acqua adsorbita e 9.4% di acqua interstiziale. Basandosi su questi valori è stata stimata la presenza di 3 molecole di acqua per mole di materiale attivo.

La successiva caratterizzazione mediante spettroscopia di assorbimento a raggi X (XAS) è stata focalizzata sull'analisi delle soglie K del titanio. L'esperimento è stato condotto al sincrotrone Elettra di Trieste alla beamline 11.2.

L'interpretazione degli spettri XANES è basata principalmente sulla regione pre-edge esibita in figura [44] dove si può apprezzare la presenza di un picco a 4970.91eV seguito da un debole segnale a 4974.52eV. l'intorno chimico del titanio nel materiale TiHCF è analogo a quello del diossido di titanio (TiO₂) il cui spettro XANES è reso disponibile in figura [44]. Considerando

le analisi di *Luca et al. [53]* effettuate su un campione di TiO₂ (con forma polimorfica anatasio) sono state individuate tre segnali pre-edge identificati come A1 (4968.8 eV), A3 (4971.9 eV) e B (4974.3 eV). Sebbene sia ancora incerta l'assegnazione dei 3 picchi pre-edge, vi è un accordo generale sul fatto che i segnali A3 e B siano dovuti alle transizioni dipolo proibite degli elettroni di core verso gli orbitali con ibridazione 3d-4p. Sebbene non sia possibile un confronto diretto degli spettri dei due campioni a causa delle differenti condizioni con cui sono state eseguite le analisi, possiamo comunque assumere che i segnali pre-edge individuati nel campione TiHCF possano essere attribuiti alle transizioni verso gli orbitali 3p-4d del titanio. Come già sottolineato nella sezione [2.3] la presenza di transizioni dipolo proibite è un chiaro indice della distorsione della struttura cristallina del materiale nel sito ottaedrico del titanio.

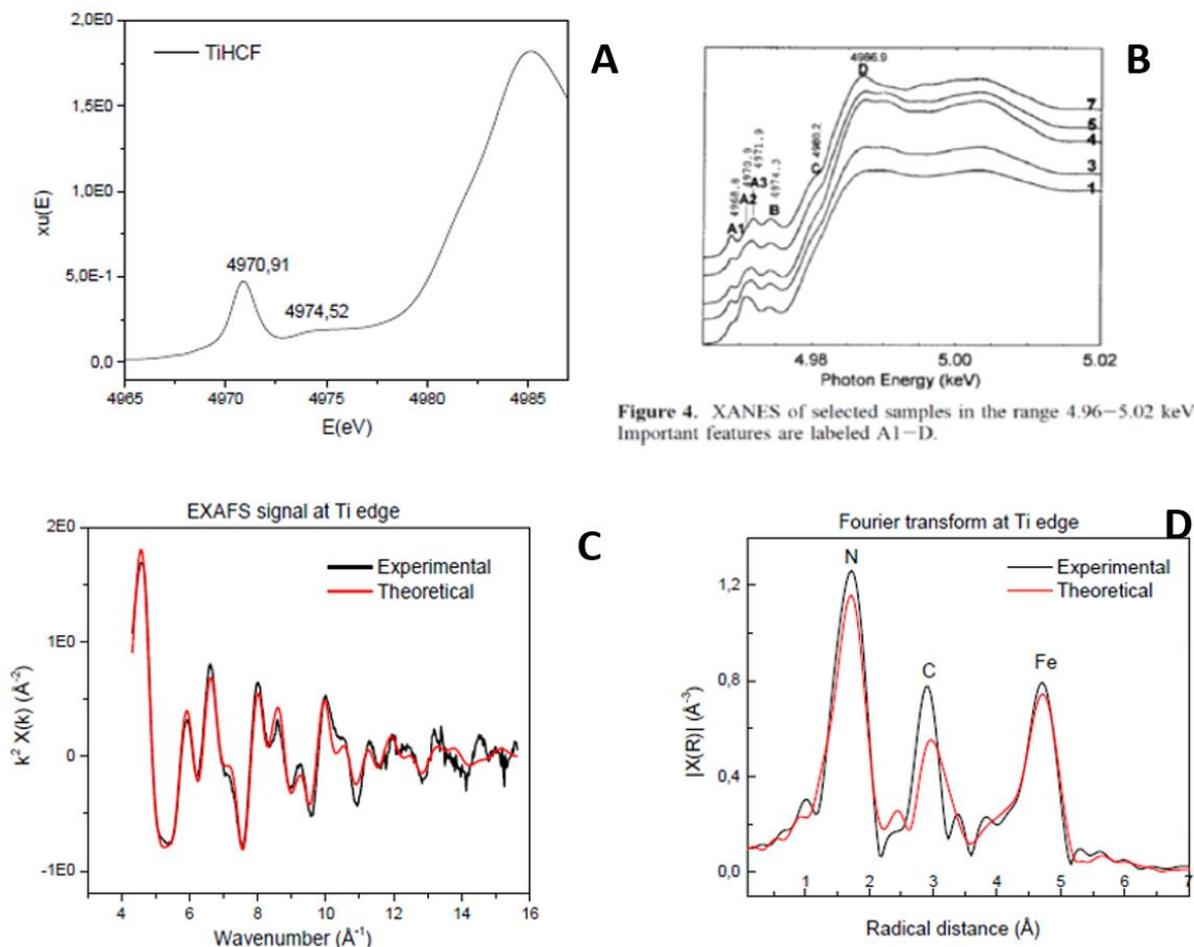


Figura 44: Regione pre-edge del campione sintetizzato di TiHCF confrontata con un campione di anatasio (grafici A e B) e segnali EXAFS con trasformata di Fourier (grafici C e D rispettivamente).

Dal momento in cui la regione EXAFS è costituita da un segnale che dipende dalla natura ondulatoria degli elettroni è conveniente presentare le analisi riferendosi al numero d'onda K del fotoelettrone piuttosto che all'energia della radiazione X incidente. La relazione che intercorre tra K ed E è contenuta nell'equazione [16]:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (E - E_0)}{h}} \quad [eq. 16]$$

Il segnale così ottenuto è stato quindi elaborato con il software Athena, amplificando le oscillazioni ad alte frequenze tramite il parametro k^2 e applicando la trasformata di Fourier per estrapolare i singoli segnali sinusoidali. Il risultato dell'intero processo è visibile nelle figure [44] e [45].

Analizzando il segnale EXAFS elaborato con la trasformata di Fourier si rileva la presenza di tre gusci di coordinazione che backscatterano gli atomi del titanio fotoassorbitore. Nota la struttura del titanio esacianoferrato possiamo attribuire al primo picco di figura [44] il legame Ti-N ($\approx 1.7 \text{ \AA}$), mentre il secondo e terzo picco sono relativi rispettivamente ai gusci del carbonio ($\approx 2.9 \text{ \AA}$) e del ferro ($\approx 4.7 \text{ \AA}$).

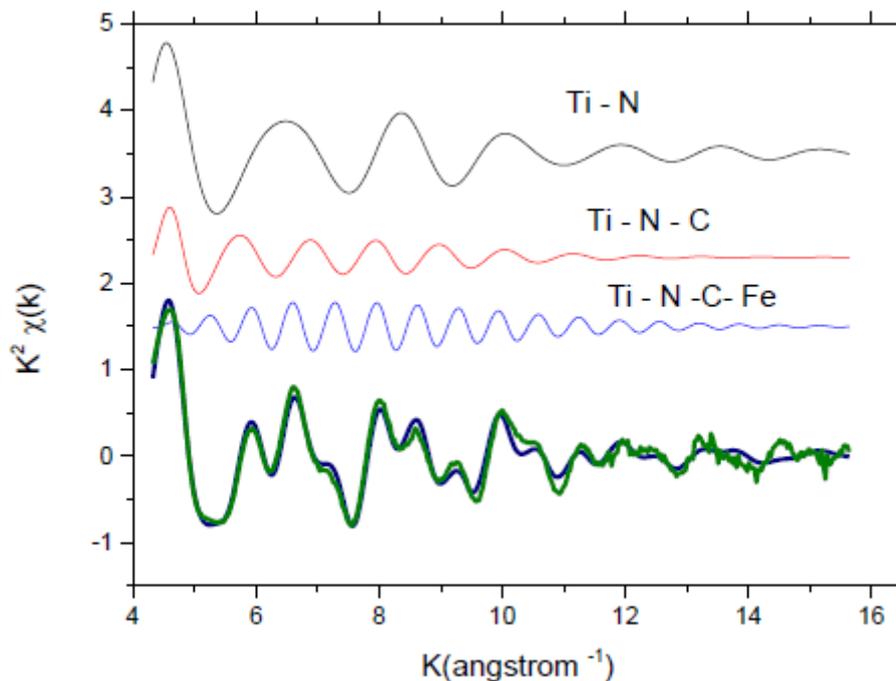


Figura 45: Contributi teorici al segnale EXAFS TiHCF.

In figura [45] viene riportato il segnale EXAFS scomposto nei suoi singoli contributi teorici. La curva più in basso riproduce invece la sovrapposizione del segnale teorico con quello sperimentale dimostrando l'affidabilità di questo tipo di analisi.

I segnali qui mostrati sono relativi ai differenti gusci di coordinazione discussi in precedenza: il primo guscio è il Ti-N a cui seguono il Ti-C e il Ti-Fe. Ognuno di questi gusci contribuisce a determinare il segnale complessivo, sebbene in questo contesto assume particolare importanza il contributo a quattro corpi relativo alla catena Ti-N-C-Fe dove i metalli (nello specifico il ferro) vanno a modulare la forma del segnale EXAFS.

Il miglior fitting è stato ottenuto con un valore di E pari a 4973.6 eV; in queste condizioni, considerando la catena lineare Fe-C-N-Ti, sono state trovate le seguenti distanze interatomiche: Fe-C (1.87 Å); C≡N (1.18 Å), e Ti-N (2.079 Å) che risultano essere in accordo con quelle ricavate per altri esacianoferrati simili. [54]

Appendice B. Caratterizzazione manganese esacianoferrato:

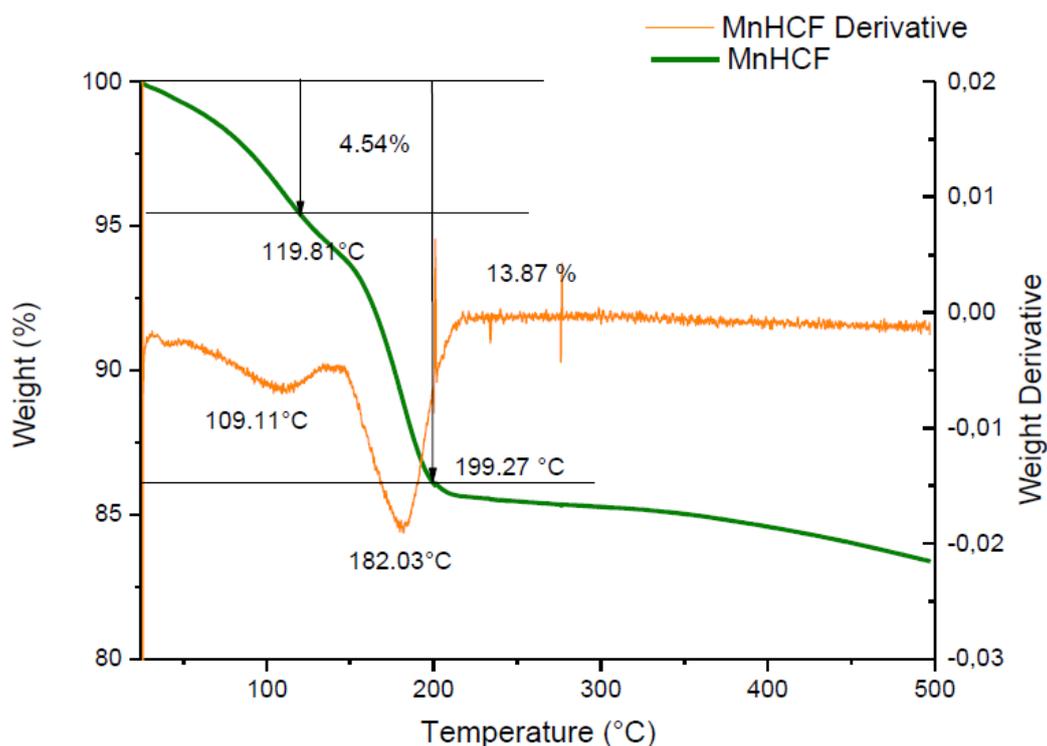


Figura 46: Termogramma campione MnHCF. Il segnale in rosso mostra la derivata del termogramma.

L'analisi TGA visibile in figura [46] è stata effettuata su una polvere di manganese esacianoferrato ed eseguita in aria stabilendo una rampa di 5°C/min a partire da temperatura ambiente fino al raggiungimento dei 550°C. Il campione così analizzato mostra una prima perdita a 120°C dovuta all'evaporazione dell'acqua assorbita; una seconda perdita di peso più consistente attorno ai 190°C è relativa all'eliminazione dell'acqua interstiziale. Scaldando a temperature più alte si assiste ad una decomposizione del reticolo cristallino.

Considerando un contenuto totale di acqua pari al 13.87% è stata stimata la presenza di 2.6 molecole di acqua per unità di formula del composto.

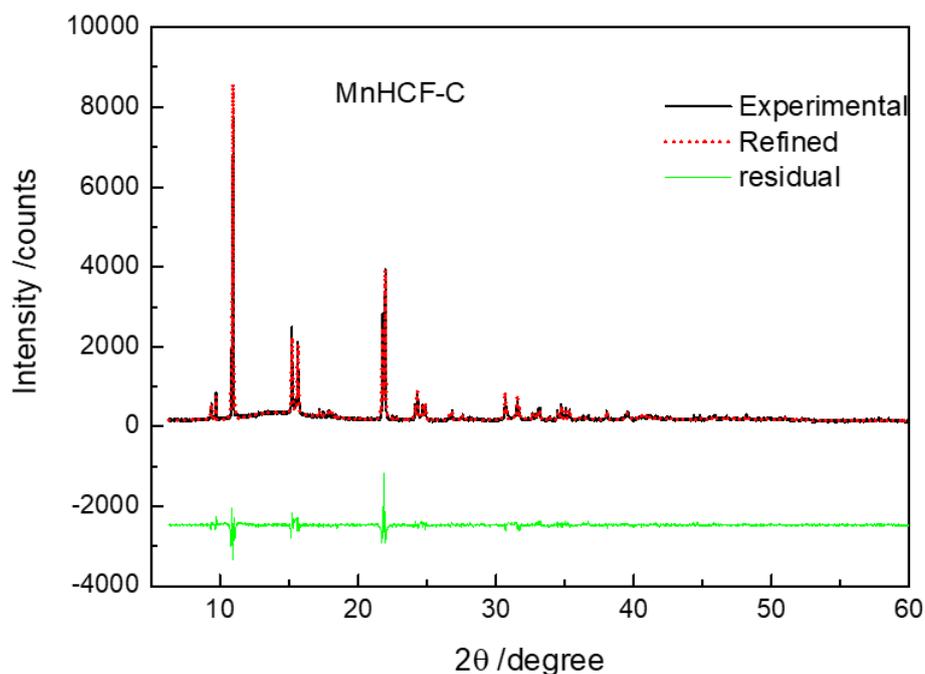


Figura 47: Pattern PXRd campione MnHCF.

L'analisi P-XRD è stata eseguita al sincrotrone Elettra di Basovizza (Trieste) nella beamline MCX. Per assolvere allo scopo è stata utilizzata una radiazione X monocromatica con lunghezza d'onda di 1Å. Il campione, inserito in un capillare, ruotava a 300rpm durante l'esecuzione dell'analisi. I dati sono stati registrati nel range $8^\circ < 2\theta < 56^\circ$ ed analizzati tramite il software Match!. I risultati dell'elaborazione sono visibili in figura [47], Un primo confronto con i dati forniti in letteratura [50] ha confermato l'identità del materiale attivo: il gruppo spaziale risulta essere p 21/n. I parametri del pattern XRD, in seguito rifiniti con il software Full Proof Suite, vengono presentati in tabella [11].

| # | valore |
|------------------------------|---------|
| a/ Å | 105.567 |
| b/ Å | 74.757 |
| c/ Å | 74.084 |
| β / deg | 92.141 |
| Cell volume / Å ³ | 584.258 |
| Bragg R-factor | 23.07 |

Tabella 11: Parametri della cella cristallina del campione MnHCF.

La successiva caratterizzazione mediante spettroscopia di assorbimento a raggi X (XAS) è stata focalizzata sull'analisi delle soglie K del Mn e del Fe. L'esperimento è stato condotto al sincrotrone Elettra di Trieste alla beamline 11.2.

Nella regione XANES, relativamente alle K-edge di Mn e Fe, sono state individuati segnali pre-edge che indicano distorsioni nell'ambiente di coordinazione dei due elementi con una conseguente perdita di centro simmetria.

La sezione pre-edge del Fe, visibile in figura [48], esibisce una transizione 1s-3d dipolo proibita (ma quadrupolo permessa) a 7114 eV; il Fe^{II} esacoordinato alla terminazione carboniosa del legame cianuro dovrebbe assumere uno stato low spin con una configurazione elettronica $t_{2g}^6 e_g^0$, conseguentemente, l'unica transizione possibile è quella verso gli orbitali 3d- e_g . I segnali visibili per energie >7115eV sono anch'essi relativi a transizioni dipolo proibite verso stati elettronici liberi e riflettono gli effetti a lungo raggio relativi ai gusci di coordinazione presenti oltre il legame cianuro.

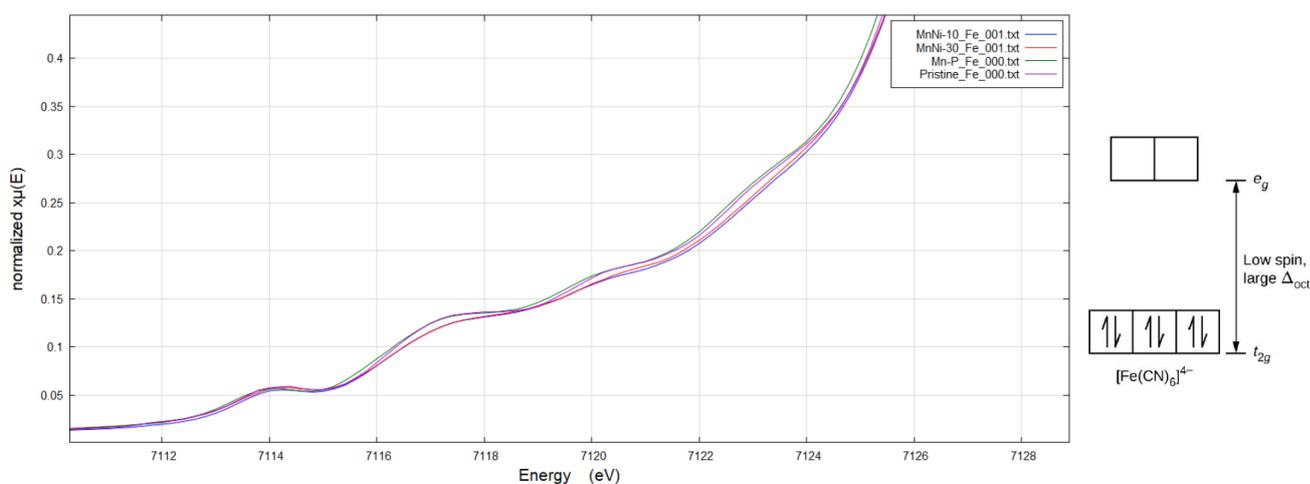


Figura 48: Regione pre-edge antecedente alla soglia K del Fe nel campione MnHCF.

Il manganese (Mn^{2+}) si trova in una configurazione d^5 ad alto spin. Il metallo si trova in un ambiente ottaedrico ed è esacoordinato alla terminazione N del legame cianuro. La molteplicità di spin è $S= \frac{1}{2}$, pertanto, sono possibili le transizioni verso orbitali t_{2g} o e_g . A tal riguardo lo spettro del campione sintetizzato mostra una transizione 1s-3d a 6540eV e una verso gli orbitali 4p a 6546eV.

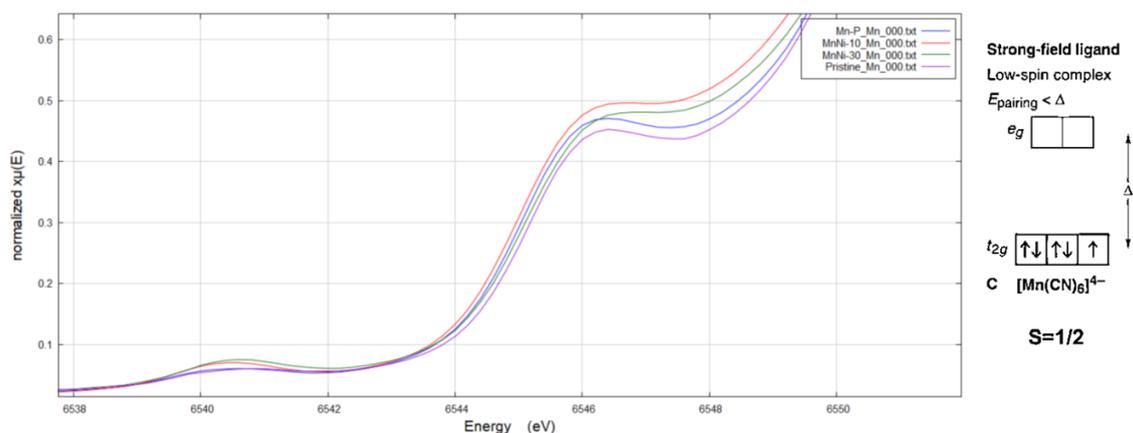


Figura 49: Regione pre-edge antecedente alla soglia K del Mn nel campione MnHCF.

In figura [50] viene riportato il segnale EXAFS direttamente confrontato con gli spettri disponibili in letteratura [50]. I segnali mostrati nella parte sinistra dello spettro sono relativi ai differenti gusci di coordinazione propri del Manganese: il primo guscio è il Mn-N a cui seguono il Mn-C e il Mn-Fe. Lo spettro del ferro conferma quanto appena detto: il primo guscio è il Fe-C a cui seguono il Mn-N e il Fe-Mn.

In queste condizioni considerando la catena lineare Fe-C-N-Mn sono state trovate le seguenti distanze interatomiche: Fe-C (1.87); C≡N (1.18), e Mn-N (2.182).

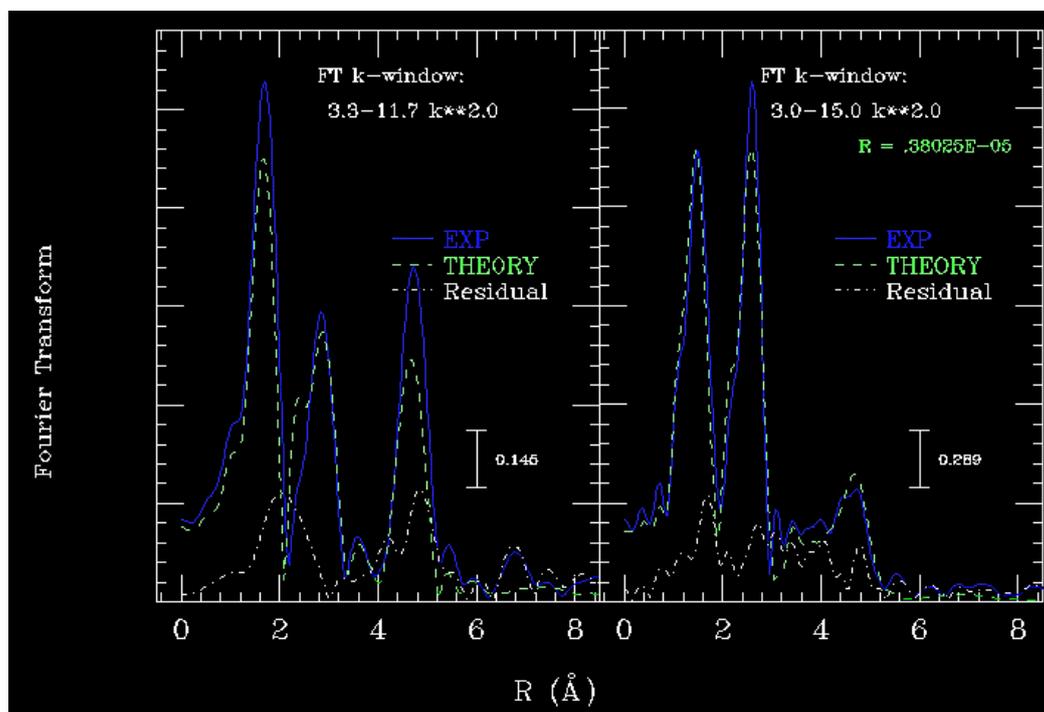


Figura 50: segnale EXAFS di Fe e Mn del campione MnHCF.

Appendice C. grafici supplementari:

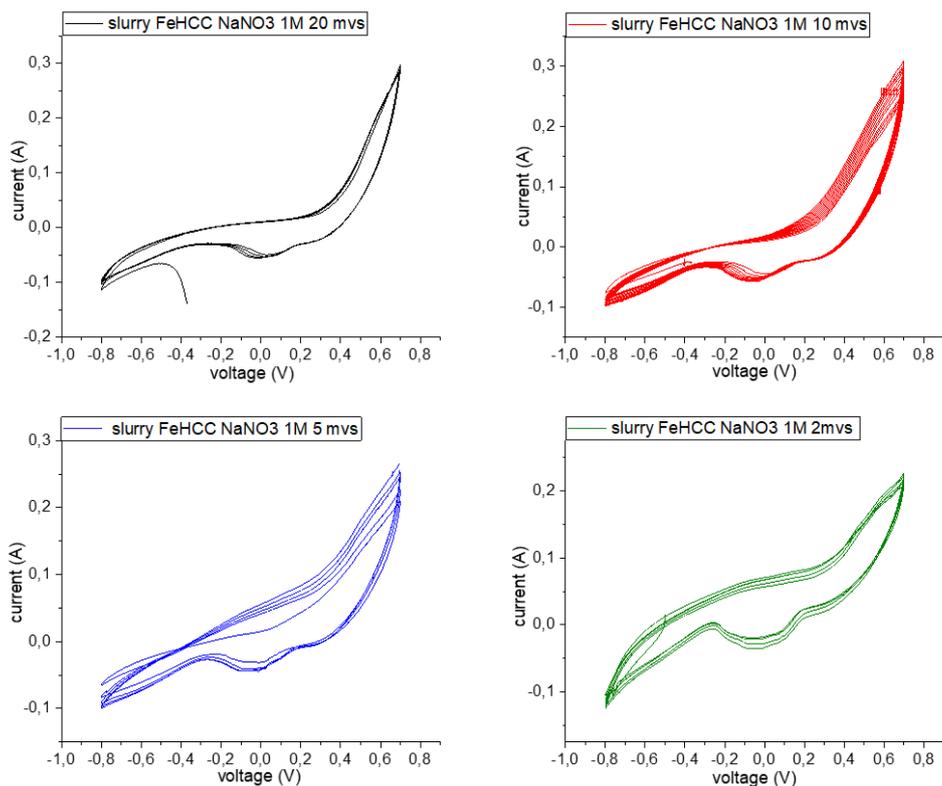


Figura 51: Ciclovoltammogrammi elettrodo FeHCC di tipo slurry registrati in NaNO₃ 1M. riferirsi alla sezione [3.1b]

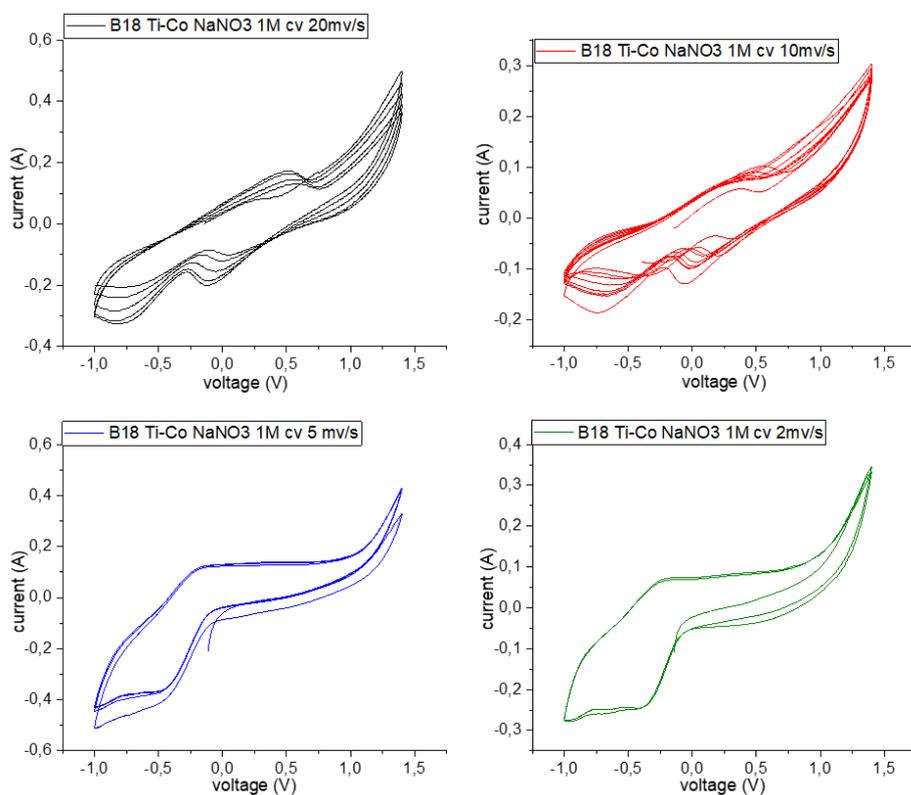


Figura 52: Ciclovoltammogrammi coin cell TiHCF-FeHCC registrati in NaNO₃ 1M. riferirsi alla sezione [3.2b]

BIBLIOGRAFIA

- 1) Liu, C.; Li, F.; Ma, L.-P.; Cheng, H.-M. Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials* 2010, 22 (8), E28–E62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>.
- 2) Møller, K. T.; Jensen, T. R.; Akiba, E.; Li, H. wen. Hydrogen - A Sustainable Energy Carrier. *Progress in Natural Science* 2017, 27 (1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>.
- 3) Itd, R. and M. Europe Lithium Ion Battery Market (2018-2024): Market Forecast by Power Capacities, by Components, by Materials, Bb Countries, by Applications and Competitive Landscape <https://www.researchandmarkets.com/reports/4464257/europe-lithium-ion-batterymarket-2018-2024> (accessed Jan 8, 2021).
- 4) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* 1976, 192 (4244), 1126–1127. <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>.
- 5) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today* 2015, 18 (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- 6) Nayak, P. K.; Yang, L.; Brehm, W.; Adelhelm, P. From Lithium-Ion to sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57 (1), 102–120. <https://doi.org/10.1002/anie.201703772>.
- 7) Wanger, T. The Lithium Future—Resources, Recycling, and the Environment. *Conservation Letters* 2011, 4, 202–206. <https://doi.org/10.1111/j.1755-263X.2011.00166.x>.
- 8) Greim, P.; Solomon, A. A.; Breyer, C. Assessment of Lithium Criticality in the Global Energy Transition and Addressing Policy Gaps in Transportation. *Nat commun* 2020, 11 (1), 4570. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18402-y>
- 9) Lisbona, D.; Snee, T. A Review of Hazards Associated with Primary Lithium and Lithium-Ion Batteries. *Process Safety and Environmental Protection* 2011, 89 (6), 434–442. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.06.022>.
- 10) Muñoz, M. J. P.; Martinez, E. C. Prussian Blue Based Batteries; SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology; Springer International Publishing, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-91488-6>.

- 11) ENEA. Le batterie al litio. <http://www.uttei.enea.it/veicoli-a-basso-impatto-ambientale/file-veicoli-basso-impatto-ambientale/le-batterie-al-litio>.
- 12) Kumar, N.; Siegel, D. J. Interface-Induced Renormalization of Electrolyte Energy Levels in Magnesium Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7 (5), 874–881. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00091>.
- 13) Modern Batteries; Elsevier, 1997. <https://doi.org/10.1016/B978-0-340-66278-6.X5000-1>.
- 14) Lee, Sang C & Jung, Woo Young. (2016). Analogical Understanding of the Ragone plot and a New Categorization of Energy Devices. *Energy Procedia.* 88. 526-530. 10.1016/j.egypro.2016.06.073.
- 15) Abraham, K. M. Intercalation Positive Electrodes for Rechargeable Sodium Cells. *Solid State Ionics* 1982, 7 (3), 199–212. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90051-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90051-0).
- 16) Qian, J.; Wu, C.; Cao, Y.; Ma, Z.; Huang, Y.; Ai, X.; Yang, H. Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 2018, 8 (17), 1702619. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702619>.
- 17) Yu, L.; Wang, L. P.; Liao, H.; Wang, J.; Feng, Z.; Lev, O.; Loo, J. S. C.; Sougrati, M. T.; Xu, Z.J. Understanding Fundamentals and Reaction Mechanisms of Electrode Materials for Na-Ion Batteries. *Small* 2018, 14 (16), e1703338. <https://doi.org/10.1002/sml.201703338>.
- 18) Chen, L.; Fiore, M.; Wang, J. E.; Ruffo, R.; Kim, D.-K.; Longoni, G. Readiness Level of Sodium-Ion Battery Technology: A Materials Review. *Advanced Sustainable Systems* 2018, 2 (3), 1700153. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700153>.
- 19) Scrosati, B. Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept? *J. electrochem. Soc.* 1992, 139 (10), 2776. <https://doi.org/10.1149/1.2068978>.
- 20) Balogun, M.-S.; Luo, Y.; Qiu, W.; Liu, P.; Tong, Y. A Review of Carbon Materials and Their Composites with Alloy Metals for Sodium Ion Battery Anodes. *Carbon* 2016, 98, 162–178. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.091>.
- 21) Qian, J.; Chen, Y.; Wu, L.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. High Capacity Na-Storage and Superior Cyclability of Nanocomposite Sb/C Anode for Na-Ion Batteries. *Chem. Commun.* 2012, 48 (56), 7070–7072. <https://doi.org/10.1039/C2CC32730A>.

- 22) Wu, X.; Leonard, D.; Ji, X. Emerging Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries: Challenges and Opportunities. *Chemistry of Materials* 2017, 29. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01764>.
- 23) Luo, W.; Wan, J.; Ozdemir, B.; Bao, W.; Chen, Y.; Dai, J.; Lin, H.; Xu, Y.; Gu, F.; Barone, V.; Hu, L. Potassium Ion Batteries with Graphitic Materials. *Nano Lett.* 2015, 15 (11), 7671–7677. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03667>.
- 24) Wang, B.; Han, Y.; Wang, X.; Bahlawane, N.; Pan, H.; Yan, M.; Jiang, Y. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. *iScience* 2018, 3, 110–133. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.04.008>
- 25) Karyakin, A. A.; Gitelmacher, O. V.; Karyakina, E. E. Prussian Blue-Based First-Generation Biosensor. A Sensitive Amperometric Electrode for Glucose. *Anal. Chem.* 1995, 67 (14), 2419–2423. <https://doi.org/10.1021/ac00110a016>.
- 26) Vipin, A. K.; Hu, B.; Fugetsu, B. Prussian Blue Caged in Alginate/Calcium Beads as Adsorbents for Removal of Cesium Ions from Contaminated Water. *J Hazard Mater* 2013, 258–259, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.024>.
- 27) Dacarro, G.; Taglietti, A.; Pallavicini, P. Prussian Blue Nanoparticles as a Versatile Photothermal Tool. *Molecules* 2018, 23 <https://doi.org/10.3390/molecules23061414>
- 28) Ludi, A.; Güdel, H. U.; Müller, A.; Diemann, E.; Jørgensen, C. K.; Hathaway, B. J.; Schäffer, C. E.; Magyar, B.; Müller, U. *Inorganic Chemistry; Structure and Bonding*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1973. <https://doi.org/10.1007/BFb0016868>.
- 29) Karyakin, A. A. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. 2001, No. 10, 7.
- 30) Tang, Y.; Li, W.; Feng, P.; Zhou, M.; Wang, K.; Wang, Y.; Zaghbi, K.; Jiang, K. High-Performance Manganese Hexacyanoferrate with Cubic Structure as Superior Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* 2020, 30 (10), 1908754. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908754>
- 31) You, Y.; Wu, X.-L.; Yin, Y.-X.; Guo, Y.-G. High-Quality Prussian Blue Crystals as Superior Cathode Materials for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7 (5), 1643–1647. <https://doi.org/10.1039/C3EE44004D>.
- 32) Mullaliu, A.; Aquilanti, G.; Conti, P.; Plaisier, J. R.; Fehse, M.; Stievano, L.; Giorgetti, M. Copper Electroactivity in Prussian Blue-Based Cathode Disclosed by Operando

- XAS. *J. Phys.Chem. C* 2018, 122 (28), 15868–15877. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03429>.
- 33) Rehman, R.; Peng, J.; Yi, H.; Shen, Y.; Yin, J.; Li, C.; Fang, C.; Li, Q.; Han, J. Highly Crystalline Nickel Hexacyanoferrate as a Long-Life Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *RSC Adv.* 2020, 10 (45), 27033–27041. <https://doi.org/10.1039/D0RA03490H>.
- 34) Jia, Z.; Wang, J.; Wang, Y. Electrochemical Sodium Storage of Copper Hexacyanoferrate with a Well-Defined Open Framework for Sodium Ion Batteries. *RSC Adv.* 2014, 4 (43), 22768–22774. <https://doi.org/10.1039/C4RA02559H>.
- 35) You, Y.; Yu, X.; Yin, Y.; Nam, K.-W.; Guo, Y.-G. Sodium Iron Hexacyanoferrate with High Na Content as a Na-Rich Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Nano Res.* 2015, 8 (1), 117–128. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0588-7>.
- 36) Meddings, N.; Heinrich, M.; Overney, F.; Lee, J.-S.; Ruiz, V.; Napolitano, E.; Seitz, S.; Hinds, G.; Raccichini, R.; Gaberšček, M.; Park, J. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Commercial Li-Ion Cells: A Review. *Journal of Power Sources* 2020, 480, 228742. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228742>.
- 37) Innocenti, M.; Becucci, L.; Tramonti, V. Electrochemical investigation of the effect of the lipodepsipeptide syringomycin, SRE, on supported lipid monolayer. 72.
- 38) Huang, X.; Wang, Z.; Knibbe, R.; Luo, B.; Ahad, S. A.; Sun, D.; Wang, L. Cyclic Voltammetry in Lithium–Sulfur Batteries—Challenges and Opportunities. *Energy Technology* 2019, 7 (8), 1801001. <https://doi.org/10.1002/ente.201801001>
- 39) Li, Min; Synthesis, Characterisation and electrochemical study of Titanium Hexacyanoferrate electrode material. University of Bologna. 2018/2019.
- 40) Maisuradze Mariam; Synthesis and Characterization of Double Metal Hexacyanoferrates. University of Bologna. 2018/2019.
- 41) Mullaliu, A.; Conti, P.; Aquilanti, G.; Plaisier, J. R.; Stievano, L.; Giorgetti, M. Operando XAFS and XRD Study of a Prussian Blue Analogue Cathode Material: Iron Hexacyanocobaltate. *Condensed Matter* 2018, 3 (4), 36. <https://doi.org/10.3390/condmat3040036>.
- 42) Zhang, K.; Varma, R. S.; Jang, H. W.; Choi, J.-W.; Shokouhimehr, M. +Iron Hexacyanocobaltate Metal-Organic Framework: Highly Reversible and Stationary

Electrode Material with Rich Borders for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 2019, 791, 911–917. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.379>

- 43) Song, J.; Wang, L.; Lu, Y.; Liu, J.; Guo, B.; Xiao, P.; Lee, J.-J.; Yang, X.-Q.; Henkelman, G.; Goodenough, J. B. Removal of Interstitial H₂O in hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (7), 2658–2664. <https://doi.org/10.1021/ja512383b>.
- 44) Elettra Sincrotrone Trieste <https://www.elettra.trieste.it/it/lightsources/elettra/elettra-beamlines>.
- 45) Widmann, A.; Kahlert, H.; Petrovic-Prelevic, I.; Wulff, H.; Yakhmi, J. V.; Bagkar, N.; Scholz, F. Structure, Insertion Electrochemistry, and Magnetic Properties of a New Type of Substitutional Solid Solutions of Copper, Nickel, and Iron Hexacyanoferrates/Hexacyanocobaltates. *Inorg Chem* 2002, 41 (22), 5706–5715. <https://doi.org/10.1021/ic0201654>.
- 46) Guo, S.; Yi, J.; Sun, Y.; Zhou, H. Recent Advances in Titanium-Based Electrode Materials for Stationary Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9 (10), 2978–3006. <https://doi.org/10.1039/C6EE01807F>.
- 47) Luo, Y.; Shen, B.; Guo, B.; Hu, L.; Xu, Q.; Zhan, R.; Zhang, Y.; Bao, S.; Xu, M. Potassium Titanium Hexacyanoferrate as a Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2018, 122, 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.06.014>.
- 48) Li, M.; Mullaliu, A.; Passerini, S.; Giorgetti, M. Titanium Activation in Prussian Blue Based Electrodes for Na-ion Batteries: A synthesis and Electrochemical Study. *Batteries* **2021**, 7, 5. <https://doi.org/10.3390/batteries7010005>.
- 49) Ciabocco, M.; Berrettoni, M.; Chillura, D. F. M.; Giorgetti, M. Electrochemistry of TiO₂–Iron Hexacyanocobaltate Composite Electrodes. *Solid State Ionics* 2014, 259, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.02.019>.
- 50) Mullaliu, A.; Asenbauer, J.; Aquilanti, G.; Passerini, S.; Giorgetti, M. Highlighting the Reversible Manganese Electroactivity in Na-Rich Manganese hexacyanoferrate Material for Li and Na-Ion Storage. *Small Methods* 2020, 4 (1), 1900529. <https://doi.org/10.1002/smtd.201900529>.
- 51) Zhang, L.; Dou, S. X.; Liu, H. K.; Huang, Y.; Hu, X. Symmetric Electrodes for electrochemical Energy-Storage Devices. *Advanced Science* 2016, 3 (12), 1600115. <https://doi.org/10.1002/advs.201600115>

- 52) Zhang, J.; Zhang, D.; Niu, F.; Li, X.; Wang, C.; Yang, J. FeFe(CN)₆ Nanocubes as a Bipolar Electrode Material in Aqueous Symmetric Sodium-Ion Batteries. *Chempluschem* 2017, 82 (9), 1170–1173. <https://doi.org/10.1002/cplu.201700258>.
- 53) Luca, V.; Djajanti, S.; Howe, R. F. Structural and Electronic Properties of Sol–Gel Titanium Oxides Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102 (52), 10650–10657. <https://doi.org/10.1021/jp981644k>.
- 54) Wardecki, D.; Ojwang, D. O.; Grins, J.; Svensson, G. Neutron Diffraction and EXAFS Studies of K_{2x/3}Cu[Fe(CN)₆]_{2/3}·nH₂O. *Crystal Growth & Design* 2017, 17 (3), 1285–1292. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01684>