



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di una batteria prototipale sodio-ione

Pier Paolo Prosini, Maria Carewska e Cinzia Cento

PREPARAZIONE DI UNA BATTERIA PROTOTIPALE SODIO-IONE

Pier Paolo Prosini, Maria Carewska e Cinzia Cento (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PREPARAZIONE DEI MATERIALI E DEGLI ELETTRODI.....	6
2.1 PREPARAZIONE DEL RGO DECORATO CON SN.	6
2.2 PREPARAZIONE DEL NASTRO ANODICO A BASE DI RGO DECORATO CON SN.	7
2.3 PREPARAZIONE DEL $\text{NALi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{\delta}$	7
2.4 PREPARAZIONE DEL NASTRO ANODICO A BASE DI $\text{NALi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{\delta}$	7
2.5 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI.	7
2.6 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	8
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E DEI RISULTATI OTTENUTI.....	8
3.1 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL RGO DECORATO CON SN.	8
3.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL $\text{NALi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{\delta}$	10
3.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELL'ELETTRODO RGO DECORATO CON SN.	11
3.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL $\text{NALi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{\delta}$	15
3.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLA BATTERIA SODIO IONE.	16
4 CONCLUSIONI.....	18
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19

Sommario

Partendo dall'evidenza che molti dei materiali utilizzati nella realizzazione di batterie agli ioni di sodio sono stati presi in prestito dalla tecnologia delle batterie agli ioni di litio, in questo lavoro è stata realizzata una batteria agli ioni sodio utilizzando come anodo un ossido di grafene ridotto decorato con nanoparticelle di stagno, originariamente sviluppato come anodo per batterie agli ioni di litio. L'ossido di grafene ridotto decorato con nanoparticelle di stagno è stato caratterizzato da TGA, SEM e XRD e testato elettrochimicamente in una cella di sodio. Le proprietà elettrochimiche sono state valutate in funzione della velocità di scarica e del numero dei cicli. Parallelamente è stato sintetizzato tramite reazione allo stato solido un materiale catodico di formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$. Il materiale è stato caratterizzato da SEM e XRD e testato come catodo reversibile in una cella al sodio metallico. Infine i due materiali sono stati accoppiati per formare una batteria sodio-ione e le prestazioni della batteria sono state valutate in funzione della velocità di scarica e del numero dei cicli.

1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio rappresentano senza dubbio la tecnologia elettrochimica più efficiente per lo stoccaggio dell'elettricità. Tuttavia, il loro sviluppo per applicazioni su larga scala è limitato dal fatto che il litio non è così abbondante sulla crosta terrestre. Infatti, anche se il litio è presente in natura in molte rocce e in alcune salamoie, può comunque considerarsi un elemento raro: il litio infatti costituisce solo lo 0,002% della crosta terrestre ed appare solo 33° nella scala delle abbondanze relative degli elementi [1]. D'altra parte il sodio è molto abbondante; la crosta terrestre contiene il 2,6% di sodio in peso, rendendolo il sesto elemento più abbondante sulla Terra. Per quanto riguarda le caratteristiche elettrochimiche il sodio presenta un potenziale redox molto basso ($E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$ rispetto all'elettrodo di idrogeno standard, solo 0,3 V più alto rispetto a quello del litio) rendendo le celle elettrochimiche ricaricabili a base di sodio molto promettenti per applicazioni di stoccaggio energetico ad alta densità di energia [2]. Per le ragioni appena dette le batterie al sodio rappresentano un'alternativa economica alle più diffuse e costose batterie al litio. Inizialmente sviluppate come batterie ad alta temperatura [3], le attività di ricerca sulle batterie al sodio funzionanti a temperatura ambiente sono rapidamente aumentate negli ultimi anni, con l'obiettivo finale di sostituire le batterie di litio in applicazioni di grandi dimensioni. Gli studi sui materiali ad intercalazione adatti per l'utilizzo come catodi in batteria sodio-ione sono iniziati intorno agli anni '80 [4,5], ma il rapido sviluppo delle batterie agli ioni di litio ha frenato questa ricerca. Al contrario, negli ultimi anni è stato osservato un rinnovato interesse per le batterie sodio ione e diversi materiali sono stati studiati come anodi e catodi per applicazioni in batterie al sodio. A parte il fatto di utilizzare due metalli alcalini diversi (il litio ed il sodio), il principio di funzionamento delle batterie sodio ione e delle batterie litio ione è praticamente identico e molti dei materiali elettrodici che si utilizzano nella tecnologia sodio-ione sono stati presi in prestito dalla tecnologia litio ione. Tra questi, gli ossidi dei metallici di transizione di formula generale Na_xMeO_2 (Me = metallo di transizione) come NaNiO_2 e NaCrO_2 [4], NaMnO_2 [5], Na_xCoO_2 [6], Na_xVO_2 [7] NaFeO_2 [8], Na_xTiO_2 [9] ossidi di formula generale $\text{Na}_x\text{Me}^1_y\text{Me}^2_z\text{O}_4$ come $\text{Na}_x\text{Mo}_2\text{O}_4$ [10], $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ [11], $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ [12], composti polianionici di generale formula $\text{Na}_x\text{Me}_y(\text{PO}_4)_z\text{F}_w$ (Me = metallo di transizione) come $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F/C}$ [13], NaFePO_4 [14], $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [15] e $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [16] e blu di Prussia [$\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$] [17] e suoi analoghi come ad esempio il $\text{Na}_x\text{MeFe}(\text{CN})_6$, con Me = Fe [18], Co [19], Ni [18] e Mn [20]. D'altra parte, la grafite, l'anodo più comunemente usato nelle celle di ioni di litio, non interagisce con lo ione di sodio in modo apprezzabile [21]. Per questo motivo, l'identificazione di un idoneo elettrodo negativo è la chiave per il successo dello sviluppo di una batteria di sodio. La ricerca sui materiali da utilizzarsi come elettrodo negativo per batterie sodio ione è stata svolta sulle seguenti quattro categorie: (1) materiali carboniosi, (2) composti polianionici (come i fosfati), (3) ossidi e solfuri e (4) elementi e leghe metalliche di metalli di transizione [22]. La ricerca su materiali carboniosi in grado di interferire in modo reversibile con il sodio è stata focalizzata su carboni "dolci" e "duri". In contrasto con il carbone duro non grafitizzabile, il carbone dolce rappresenta una forma di carbonio grafitizzabile con una conduttività elettronica più elevata, i cui gradi di grafitizzazione e distanza interstrato possono essere determinati da appropriati trattamenti termici. Nei primi studi su anodi per batterie sodio ione è stato utilizzato del carbone dolce, preparato dalla pirolisi di coke di petrolio [23]. Utilizzando questo materiale sono stati ottenuti dei buoni risultati a patto di far ciclare le batterie a temperatura relativamente alta (86 °C). La reversibilità del processo di inserzione/estrazione del sodio a temperatura ambiente da carboni duri è stata riportata solo nel 2000 [24] con una capacità reversibile di 300 mAh g^{-1} , vicina a quella normalmente registrata per l'inserimento di litio nella grafite. Nel 2014 è stata anche dimostrata l'intercalazione reversibile del Na nella grafite [25]. Questo risultato è stato reso possibile grazie all'utilizzo di diglyme come solvente dell'elettrolita. La cella ha presentato una capacità reversibile di 100 mAh g^{-1} con ottima ritenzione di capacità. La seconda classe di materiali anodi per batterie sodio ione è rappresentata da composti polianionici. Un rappresentante tipico di questa classe di composti è il $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [26]. La terza classe è rappresentata dagli ossidi metallici: all'interno di questa classe particolare attenzione è stata riservata agli ossidi di titanio e ai loro polimorfi. Solo per citare un rappresentante di questa classe, un anatase nanosintetizzato (con una dimensione media del grano inferiore a 30 nm) è stato descritto come

elettrochimicamente attivo in batterie al Na [27]. La quarta classe di composti utilizzati come anodo nella tecnologia sodio-ione sono le leghe. I gruppi 14 e 15 della tavola periodica, compresi i metalli (Sn, Pb, Bi), i metalloidi (Si, Ge, As, Sb) e composti poliatomici non metallici (P), sono noti per formare composti binari con il Na. Tra questi, Sn [28] e Sb [29] e leghe Sn-Sb [30] sono stati ampiamente studiate come elettrodi negativi per batterie al Na. È stato anche dimostrato che la reversibilità della lega Na/Sn viene migliorata mediante l'impiego di un legante a base di poliacrilato [31]. All'interno di questa classe, una particolare attenzione è stata riservata ai materiali basati su stagno o composti dello stagno depositati su ossido di grafene ridotto (RGO): tra i vari composti possiamo menzionare lo SnS₂ [32], leghe Sn/Sb [33], nanoparticelle SnSe [34], Sn₄P₃ [35] e nanoparticelle di SnO₂ [36-38]. In un precedente lavoro [39] è stato dimostrato che RGO decorato con nanoparticelle di stagno (Sn-RGO) può essere utilizzato come elettrodo negativo in batterie litio-ione. Il precursore del materiale era formato da un derivato di stagno organico e da ossido di grafene (GO). Per preparare il precursore è stato utilizzato il metodo di sintesi idrotermale tramite microonde. Il composito Sn-RGO è stato poi ottenuto riscaldando il precursore in atmosfera H₂/Ar. L'idea fondamentale è che le particelle Sn disperse tra i fogli di grafene possano ridurre l'aggregazione irreversibile degli strati di grafene per formare stack grafite, consentendo di immagazzinare gli ioni di sodio attraverso il processo di chemisorbimento su eteroatomi e l'adsorbimento fisico superficiale reversibile su RGO. Inoltre la particella di Sn, formando una lega con sodio, possono contribuire ad aumentare la capacità del materiale. In questo lavoro abbiamo preparato, caratterizzato e testato elettrochimicamente un composito Sn-RGO come anodo per batterie sodio ione. Il materiale è stato analizzato tramite diffrazione ai raggi X (XRD), termogravimetria (TGA) e microscopia elettronica a scansione (SEM). In accordo con la precedente letteratura [31,39], un copolimero polistirene-acrilato (Pattex PL50) commercialmente disponibile è stato usato come legante per migliorare le caratteristiche dell'elettrodo di Sn-RGO. Per fabbricare una batterie sodio ione è stato utilizzato come catodo un ossido di sodio e litio stratificato, a base di nichel e manganese. Secondo Kim [40] et al. è stata scelta la seguente stechiometria per il materiale attivo del catodo: NaLi_{0,2}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O_δ. Studi precedenti basati su spettri XANES [40] hanno mostrato che in questo materiale il Mn e il Ni sono presenti come Mn⁴⁺ e Ni²⁺ rispettivamente; ne consegue che il materiale deve essere ricco di ossigeno (con δ > 2.2). Il litio è stato introdotto per stabilizzare la struttura in modo simile a quello osservato negli ossidi di metallo di transizione ricchi di litio come il Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O₂ [41,43]. Il materiale catodico è stato sintetizzato e caratterizzato tramite XRD e SEM. Un elettrodo è stato preparato utilizzando Teflon come legante e le prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo valutate in una batteria di sodio metallico. Infine, per valutare la fattibilità del Sn-RGO come anodo in una batterie sodio ione completa l'elettrodo anodico preparato con Sn-RGO è stato accoppiato con l'elettrodo catodico preparato con il NaLi_{0,2}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O_δ. La batteria è stata prima ciclata a C/10 e quindi le sue prestazioni valutate monitorando la capacità in funzione della velocità di scarica e del numero dei cicli.

2 Preparazione dei materiali e degli elettrodi

2.1 Preparazione del RGO decorato con Sn.

La procedura di sintesi è dettagliata altrove [44]. Brevemente, 0,5 g di GO (Nanoinnova Technologies SL - Madrid) sono dispersi tramite ultrasuoni in 50 ml di glicole etilenico (EG) fino alla formazione di una sospensione stabile. 1,50 g di acido poliacrilico (PAA, MW ~ 2000, Sigma - Aldrich) sono stati dispersi mediante sonicazione in circa 20 ml di EG. È stata preparata una soluzione di 0,05 M di stagno di-fenil-cloruro [(C₆H₅)₂SnCl₂] sciogliendo 0,344 g del composto in circa 20 ml di EG. La dispersione di PAA è stata aggiunta alla dispersione di GO goccia a goccia e la sospensione risultante è stata sottoposta a sonicazione per due ore. La soluzione di stagno organica viene lentamente aggiunta goccia a goccia alla sospensione di GO/PAA sotto vigorosa agitazione. La miscela risultante viene sottoposta ad ultrasuoni per ulteriori due ore. La miscela di reazione viene posta in un forno a microonde e irradiata con una potenza di 900 W per 10 minuti, sotto agitazione. Il solido nero che si forma è separato dalla soluzione residua per filtrazione, lavato

tre volte con etanolo ed essiccato in aria a 50 °C. Il residuo viene riscaldato in un forno a 800 °C sotto atmosfera riducente Ar/H₂ (95: 5) per cinque ore e lasciato raffreddare a temperatura ambiente.

2.2 Preparazione del nastro anodico a base di RGO decorato con Sn.

Vengono pesati 0,6 g di Sn-RGO e 0,136 g di carbone (Super P, MMM Carbon) e poi trasferiti in un mulino per la miscelazione. 0,064 g di Pattex PL50 (Henkel Düsseldorf, Germania) con una frazione di massa solida del 90% sono stati dispersi in 10 g di acqua. La sospensione viene successivamente aggiunta alla miscela di polvere e i componenti vengono mescolati facendo funzionare il mulino per alcuni minuti. La sospensione così ottenuta è stesa su un foglio di rame, coprendo una superficie di 100 cm². Dopo essiccazione in aria a 130-150 °C, la procedura viene ripetuta un numero di volte tale in modo da utilizzare tutta la sospensione. Una tipica composizione elettrodica negativa è composta per il 75,8% in peso da SnRGO, dal 7,0% in peso di colla Pattex PL50 e dal 17,2% in peso di carbone Super P. Gli elettrodi sono sagomati a formare un disco di diametro pari a 12 mm e con uno spessore di 77-83 micron. Il peso dell'elettrodo è risultato variare da 4,8 a 5,2 mg (in funzione dello spessore), il che corrisponde ad un carico specifico del materiale di 3,22-3,48 mg cm⁻². Elettrodi più leggeri (da 0,9 a 1,2 mg con un carico specifico di 0,60-0,80 mg cm⁻²) sono ottenuti ritagliando il nastro ad elettrodo in prossimità dei bordi. Prima della caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi sono stati essiccati riscaldandoli sotto vuoto a 110 °C per 12 h.

2.3 Preparazione del NaLi_{0,2}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O_δ.

Per la sintesi del materiale, è stata utilizzata una variante del metodo degli acetati, come proposto da Kalapsazova et al. [45]. 2,72 g di sodio acetato tri idrato (CH₃COONa•3H₂O, MW: 136,08, 0,02 moli, Aldrich), 0,408 g di litio acetato bi idrato (CH₃COOLi•2H₂O, MW: 102,02, 0,04 moli, Aldrich), 1,244 g di nichel (II) acetato tetra idrato (Ni(OCH₃)₂•4H₂O, MW: 248,84, 0,005 moli, Aldrich) e 3,676 g di manganese (II) tetra idrato ((CH₃COO)₂Mn•4H₂O, MW: 245,09, 0,015 mol, Aldrich) sono caricati in una giara di acciaio inossidabile, insieme a due sfere di acciaio. La giara è montata in un agitatore (SPEX 8000, CertPrep, Metuchen, NJ) e l'agitatore è azionato per 1 ora. Dopo la macinatura, la miscela di acetati diventa deliquescente. Il liquido viene trasferito in un crogiolo in ceramica, riscaldato in aria a 800 °C per 4 ore e lasciato raffreddare a temperatura ambiente.

2.4 Preparazione del nastro anodico a base di NaLi_{0,2}Ni_{0,25}Mn_{0,75}O_δ.

Il nastro catodo composito è realizzato mediante laminazione a rullo di una miscela formata da 0,4 g di materiale attivo, 0,0426 g di legante (Teflon, DuPont) e 0,0906 g di carbone conduttivo (Super P, MMM Carbon). La composizione del nastro elettrodico è pertanto 75,0% in peso di materiale attivo, 8,0% in peso di Teflon e 17% in peso di carbone Super P. Gli elettrodi vengono ritagliati dal nastro sotto forma di dischi con diametro di 12 mm e spessore variabile. In funzione dello spessore il peso degli elettrodi è risultato variabile da 12,8 a 30,3 mg corrispondenti ad un carico di massa del materiale attivo di 8,5-20,1 mg cm⁻².

2.5 Caratterizzazione dei materiali.

La morfologia dei materiali è stata studiata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM). Le microfotografie ad alto ingrandimento sono state eseguite usando un AURIGA, CrossBeam Workstation doppia colonna Focalizzato Ion Beam - SEM o in alternativa un Jeol JSM-5510LV. Gli esemplari sono direttamente montati su un nastro adesivo a doppio strato conduttivo, precedentemente montato su un

portacampioni. La composizione chimica superficiale è stata mappata con un sistema di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDR) (IXRF EDS-2000). La struttura del materiale è stata caratterizzata tramite diffrazione ai raggi X (XRD) (Smart Lab, Rigaku) utilizzando la radiazione Cu-K α . Le stabilità termiche sono state studiate con l'utilizzo di un strumento di termogravimetria (TG) accoppiato con l'analisi termica differenziale (DTA) (Q600 SDT, TA Instruments) dotato del software Thermal Solution (versione 1.4). Il riferimento per la taratura della temperatura è il punto Curie del nichel. Come materiale di confronto è stato utilizzato un ossido di alluminio con alto grado di purezza. Gli esperimenti sono stati eseguiti con un crogiolo di platino aperto (con sezione trasversale pari a 0,32 cm²) utilizzando circa 10-12 mg di campione. Il campione è stato riscaldato a partire dalla temperatura ambiente fino a 850 °C, con un gradiente di 10 °C min⁻¹. La temperatura di inizio è calcolata dal software di analisi termica (Universal Analysis versione 2.5) come l'intersezione tra la linea di base estrapolata e la tangente attraverso il punto di inflessione della curva peso/temperatura.

2.6 Caratterizzazione elettrochimica.

Per la caratterizzazione elettrochimica sono stati ritagliati dal nastro elettrodico degli elettrodi circolari con diametro di 12 mm. Le loro caratteristiche elettrochimiche sono state testate in una cella al sodio a due elettrodi in cui il sodio funge sia come elettrodo di lavoro che come riferimento. Le celle sono state realizzate ponendo tra l'elettrodo positivo e quello negativo un disco di fibra di vetro, utilizzato come separatore. Le prestazioni cicliche e la durata ciclica delle celle sono state valutate in coin cell del tipo 2016 (2 cm di diametro e 1,6 mm di altezza). Come elettrolita è stata impiegata una soluzione di 1,0 M di NaClO₄ disciolta in propilene carbonato. Le prove di ciclazione sono state eseguite automaticamente con un ciclatore per batterie multicanale (Maccor 4000). Tutte le attività sperimentali sono state portate avanti a 20 °C in una camera secca (R.H <0,1% a 20°).

3 Descrizione delle attività svolte e dei risultati ottenuti

3.1 Caratterizzazione chimico-fisica del RGO decorato con Sn.

Le proprietà termiche del materiale Sn-RGO e le percentuali di stagno e carbone in esso contenuti sono state determinate tramite TGA.

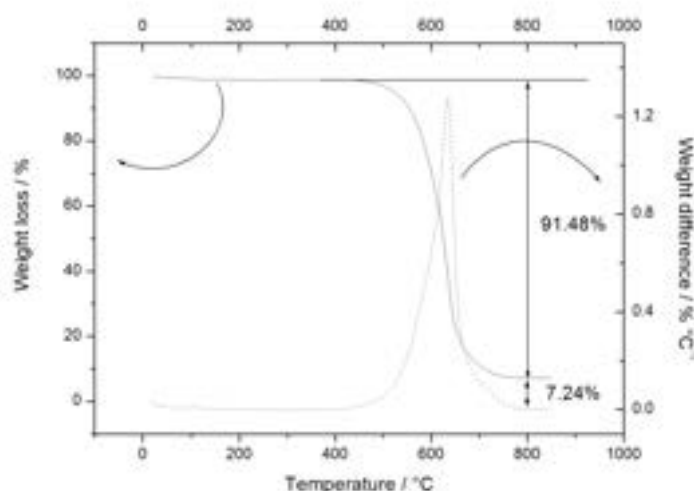


Figura 1. Curva TGA (linea solida) e analisi termica differenziale (linea tratteggiata) per il campione Sn-RGO. L'analisi termica è stata condotta ad una velocità di riscaldamento di 10 °C min⁻¹ da 20 a 850 °C.

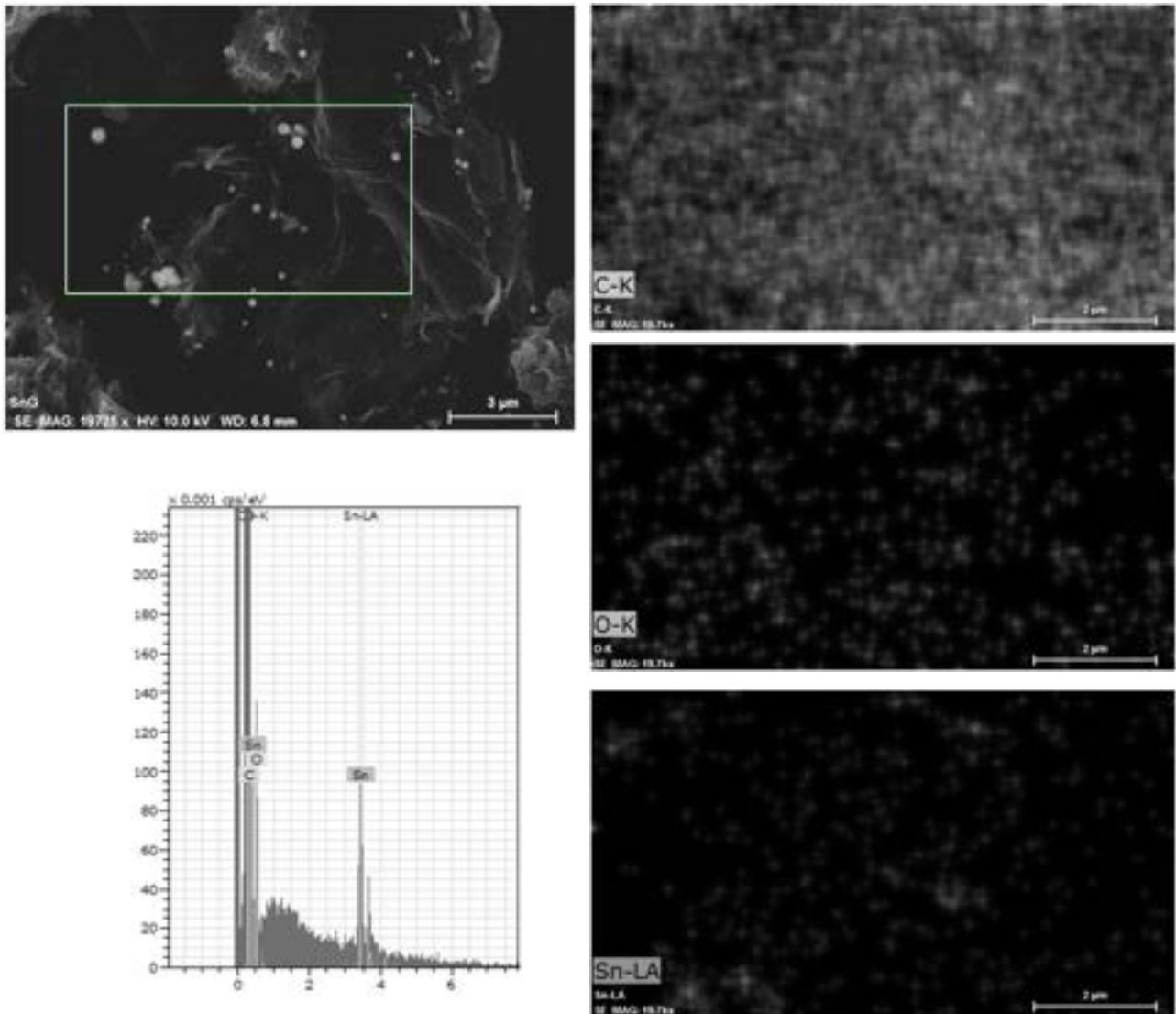


Figura 2. In alto a sinistra: microfotografia eseguita con microscopio elettronico a scansione (SEM) del Sn-RGO; il rettangolo delimitato dalla linea bianca indica l'area in cui è stata condotta l'analisi EDS. In basso a sinistra: spettro EDS che mostra la presenza di carbonio, ossigeno e stagno. In alto a destra: i punti bianchi indicano la presenza di carbonio. Al centro a destra: i punti bianchi indicano la presenza di ossigeno. In basso a destra: i punti bianchi indicano la presenza di stagno.

La prova è stata effettuata in aria ad una velocità di riscaldamento di $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ riscaldando il campione da 20 a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il risultato della prova è riportato in Fig. 1. Il campione Sn-RGO non presenta variazioni di peso fino a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, confermando l'assenza di gruppi carboniosi contenenti ossigeni labili (quali gruppi alcolici, carbonili o carbossili). Un cambiamento importante del peso, pari al 91,48%, si verifica tra 550 e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tale perdita di peso è con buona probabilità riconducibile all'ossidazione dei fogli di grafene presenti nel materiale composito. La DTA mostra un singolo picco centrato a $625\text{ }^{\circ}\text{C}$. La percentuale di peso del residuo finale è di circa il 7,24%. Poiché tutto il metallo contenuto nel campione, durante il trattamento termico è convertito nell'ossido corrispondente, questa percentuale rappresenta il contenuto totale di stagno espresso come SnO_2 . La figura 2 (in alto a sinistra) mostra l'immagine SEM del Sn-RGO. I fogli di grafene

sono osservati come increspature sul fondo della figura. Gli strati sono parzialmente ripiegati e avvolti insieme, con una struttura simile alla grafite esfoliata ottenuta riscaldando la grafite naturale. Lo stagno appare sottoforma di particelle sferiche depositate sulla superficie dei fogli di grafene. Le particelle di stagno hanno una dimensione compresa tra 200 e 400 nm e sono altamente disperse e non distribuite omogeneamente sui fogli di grafene. L'analisi EDS è stata condotta su una zona rettangolare raffigurata in fig. 2 come delimitata da una linea bianca. Il risultato è presentato in Fig. 2 (in basso a sinistra). L'EDS consente di identificare la presenza di stagno, carbonio e ossigeno. Le mappe di distribuzione dei tre elementi sono raffigurate sulla destra di Fig. 2. Poiché il componente principale del campione è il grafene, il carbonio viene trovato uniformemente distribuito in tutta l'area sotto osservazione. L'ossigeno è uniformemente disperso nella matrice di grafene. Lo stagno è anch'esso disperso nella matrice di grafene, ma è concentrato in corrispondenza delle particelle sferiche osservate nell'immagine SEM. Le particelle sferiche si sono probabilmente formate durante il trattamento di riscaldamento a 800 °C mediante segregazione di stagno fuso (il punto di liquefazione dello stagno è di circa 232 °C). L'analisi XRD (Figura 3) ci fornisce informazioni sulla struttura cristallina della stagno presente nel materiale.

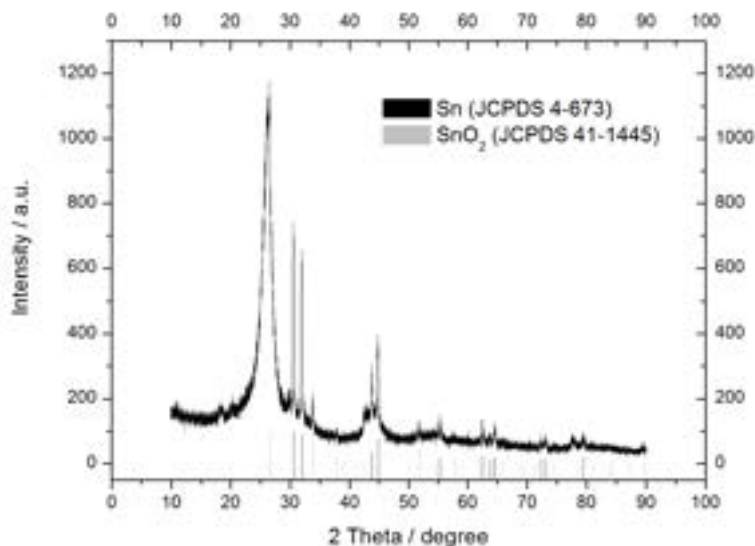


Figura 3. Diffrazione a raggi X (XRD) del Sn-RGO. Le linee nere e grigie rappresentano rispettivamente la posizione e l'intensità dei picchi di diffrazione dell'ossido di stagno e dello stagno metallico.

I picchi illustrati nella figura 3 possono essere indicizzati come appartenenti a stagno metallico con struttura tetragonale (JCPDS card n° 4-673) e ossido di stagno con struttura di cassiterite (JCPDS card n° 41-1445). L'ampio picco a $2\theta = 26,42^\circ$ può essere attribuito alla diffrazione di nano fogli di grafene disordinati [46] parzialmente sovrapposti l'un l'altro durante il trattamento ad alta temperatura.

3.2 Caratterizzazione chimico-fisica del $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$

La figura 4 mostra la foto effettuata al microscopio SEM del $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$. È possibile osservare una morfologia compatta e una struttura densa con strati delaminati. Questa morfologia deve essere il risultato dell'alta temperatura di sintesi che ha consentito la crescita dei grani e la riduzione della porosità. Il materiale appare formato da sottili strutture rettangolari primarie con bordi molto taglienti con lunghezza nell'intervallo di 3-10 μm . Queste strutture primarie sono impilate in modo disordinato. Il risultato è la formazione di una struttura secondaria arrotondata con i bordi increspatisi, che ricordano una rosa del deserto. Il diffrattogramma XRD del materiale è mostrato in Fig. 5. I picchi di riflessione sono taglienti e stretti, indicando così un elevato grado di cristallizzazione. I picchi possono essere indicizzati secondo la

struttura esagonale P2, gruppo spaziale P63/mmc di $\alpha\text{-Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ (JCPDS CARD n° 27-0751). Altri piccoli picchi possono essere attribuiti a fasi secondarie [47].

3.3 Caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo RGO decorato con Sn.

Il Sn-RGO è stato utilizzato come elettrodo di lavoro in una cella di sodio in cui il sodio aveva funzione sia di elettrodo di lavoro che di elettrodo di riferimento. L'elettrodo è stato caratterizzato da cicli galvanostatici condotti ad una velocità di scarica molto lenta: i cicli sono stati condotti a corrente di scarica pari a 60 mA g^{-1} , tra 0,05 V e 2,00 V e la Figura 6 riporta i corrispondenti profili di tensione. Il primo ciclo di scarica è caratterizzato da una capacità irreversibile abbastanza grande. Durante la scarica la cella è stata in grado di assorbire circa 390 mAh g^{-1} (questa capacità specifica è riferita al peso totale dell'elettrodo (Sn-RGO + carbon + Pattex PL50) senza considerare il peso del collettore di corrente. la capacità recuperata nel successivo ciclo di carica era di circa 205 mAh g^{-1} , corrispondente ad un'efficienza iniziale Coulombica del 52,5%.

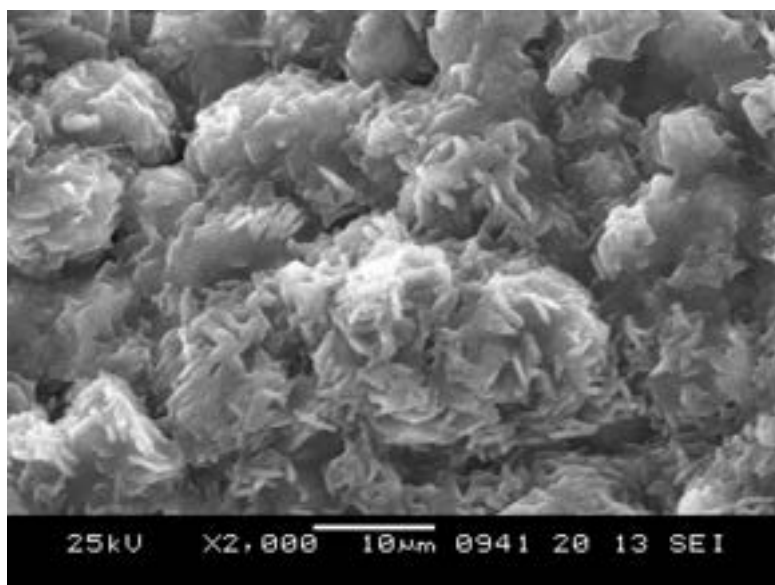


Figura 4. Microfotografia eseguita con microscopio elettronico a scansione (SEM) del $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$.

Nel ciclo di scarica successivo la capacità inserita nell'elettrodo è risultata inferiore a 200 mAh g^{-1} e circa il 97% è stato recuperato in carica. Al terzo ciclo la cella ha iniziato a funzionare in modo reversibile: la capacità in carica e scarica è stata di 170 mAh g^{-1} con un'efficienza Coulombica del 100%. Questa capacità è stata considerata come la capacità nominale dell'elettrodo e tutte le velocità di scarica utilizzate nel seguito del lavoro sono riferite a questa capacità.

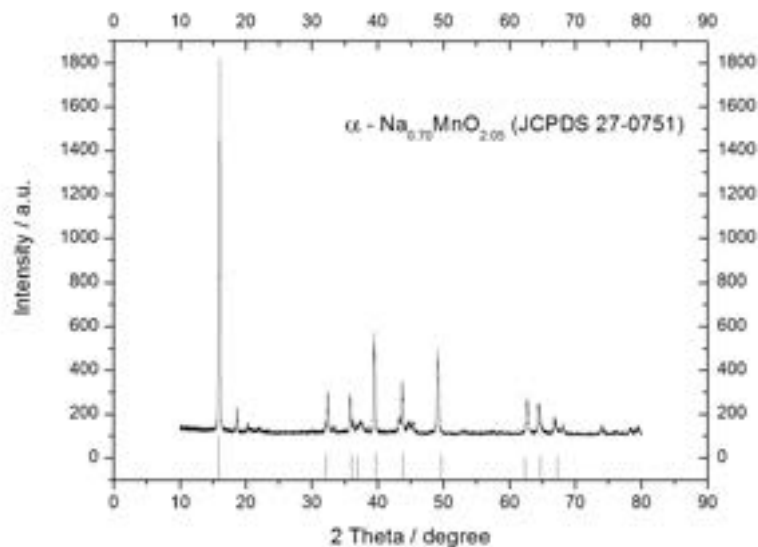


Figura 5. Diffrazione a raggi X (XRD) $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$. Le linee nere rappresentano la posizione e l'intensità dei picchi di diffrazione dell' $\alpha\text{-Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ (JCPDS n° 27-0751).

La fonte della capacità irreversibile del primo e del secondo ciclo può essere attribuita a diversi fattori: i) la riduzione irreversibile dell'ossido di stagno [48], ii) le trappole di ioni sodio presenti sui fogli di grafene o la presenza di siti difettivi [42], e iii) la formazione di uno strato solido elettrolitico di interfase (SEI) stabile [49,50].

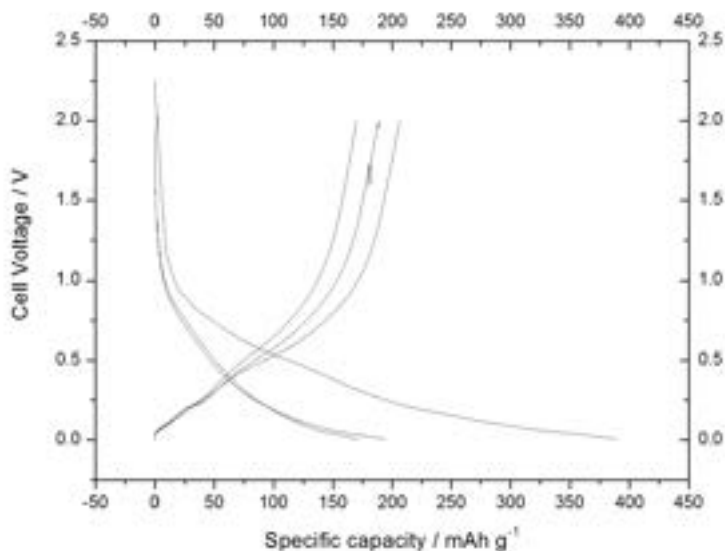


Figura 6. Profili di tensione registrati durante i primi tre cicli di carica/scarica per l'elettrodo basato su Sn-RGO. I cicli sono stati condotti a 60 mA g^{-1} tra 0,05 V e 2,00 V.

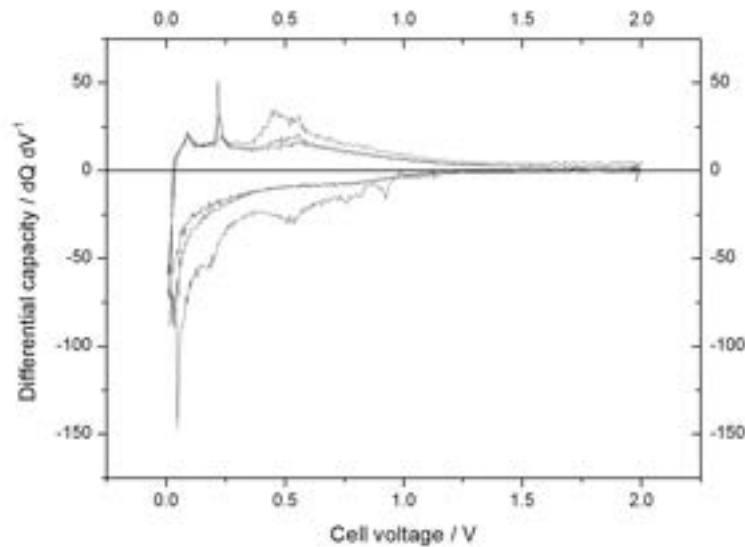


Figura 7. Capacità differenziale registrata durante i primi tre cicli per l'elettrodo basato su Sn-RGO.

Per meglio capire cosa succede durante i cicli di carica/scarica, la Figura 7 riporta i profili di capacità differenziale $dQdV^{-1}$ vs. V registrati durante i primi tre cicli. Nel primo ciclo di scarica, il picco situato a circa 1,0 V è associato alla reazione di conversione irreversibile dello SnO_2 con lo ione sodio che porta alla formazione di una interfaccia solida elettrolitica indotta dalla decomposizione dell'elettrolita sulla superficie del Sn-RGO. Questo picco scompare durante il ciclo successivo, perché la decomposizione dell'elettrolita è ostacolata a causa della presenza dell'interfaccia solida formatasi sulla superficie dell'elettrodo. I picchi a 0,18 V e 0,02 V possono essere attribuiti alla riduzione del sodio sulla superficie dello stagno per formare lega Na_xSn . Nella prima fase di carica, due picchi a 0,075 e 0,22 V possono essere attribuiti alla estrazione di sodio dalla lega Na_xSn . Un ampio picco anodico a 0,45 V può essere correlato con un comportamento capacitivo attribuito all'elettro-adsorbimento/desorbimento di ioni sodio sulla superficie del RGO [51,52]. Osservando il secondo e il terzo ciclo di scarica, ne consegue che l'assorbimento degli ioni sodio nello strato di grafene inizia a 1,25 V e continua a bassa tensione. In carica, il picco a 0,087 V rimane invariato mentre i picchi a 0,22 e 0,50 V diminuiscono con il progredire dei cicli. Di conseguenza, è possibile concludere che sia il meccanismo di formazione della lega Sn/Na sia il processo reversibile di chemiadsorbimento su eteroatomi e l'adsorbimento fisico sulla superficie di RGO contribuiscono alla capacità dell'elettrodo. La Figura 8 (in alto) mostra i profili di tensione dell'elettrodo Sn-RGO quando viene fatto ciclare a varie velocità di carica. L'elettrodo è stato sempre scaricato alla corrente di scarica più bassa (0.016 mA), corrispondente alla velocità C/10 (scarica in 10 ore). Alla più bassa velocità di carica l'elettrodo è in grado di fornire quasi la capacità nominale (165 mAh g^{-1}). Aumentando la corrente di carica si osserva una diminuzione della capacità e un aumento della tensione di carica media. La capacità diminuisce fino a 118 mAh g^{-1} a 1C (circa il 70% della capacità nominale) e a 93 mAh g^{-1} a 5C (circa il 38% della capacità nominale). La tensione media della cella aumenta da 0,63 V (a velocità C/10) a 0,90 V (a C rate) e a 1,11 V (a 5 C rate). La figura 8 (in basso) è un grafico in doppio logaritmo in cui la capacità specifica viene riportata in funzione della corrente specifica. Si osserva un comportamento lineare: dalla regressione lineare è possibile valutare il coefficiente angolare della retta che corrisponde alla potenza cui elevare la corrente di scarica per ottenere la capacità specifica:

$$S.C. = 239.77 * j^{-0.144}$$

dove S.C. è la capacità specifica e j è la corrente specifica. Il fattore esponenziale, che determina la velocità di decadimento della capacità specifica all'aumentare della corrente di scarica, è risultato essere pari a -0.144. La ritenzione della capacità in funzione del numero dei cicli è riportata in Figura 9, unitamente al coefficiente di carica (il coefficiente di carica è il rapporto tra la quantità di carica utilizzata per ricaricare

completamente la batteria e la carica liberata al ciclo successivo). La cella è stata ciclata in carica e scarica a varie velocità che sono indicate in figura 9. Due aspetti possono essere immediatamente notati: i) alla stessa velocità di carica la capacità specifica è più bassa rispetto alla capacità osservata nell'esperimento precedente; e ii) diminuendo la velocità di scarica aumenta il coefficiente di carica. Il primo aspetto è facilmente spiegato considerando che nell'esperimento precedente la cella è stata sempre scaricata alla velocità più bassa (C/10), mentre in questo esperimento la velocità di carica coincideva con quella di scarica.

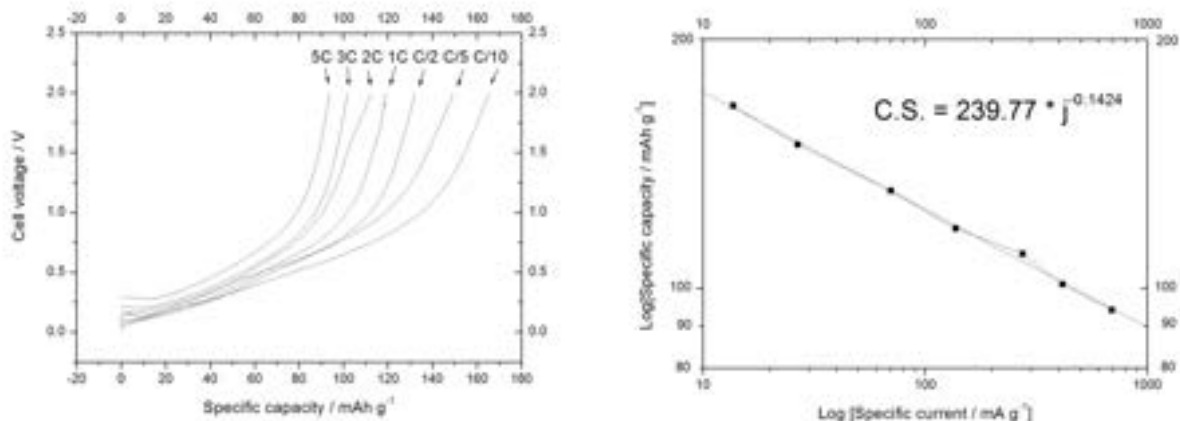


Figura 8. A sinistra: profili di tensione per l'elettrodo basato su Sn-RGO registrati a varie velocità di carica in funzione della capacità specifica. I rate di carica sono riportati in figura. A sinistra: grafico in doppio logaritmo della capacità specifica in funzione della corrente specifica. L'equazione all'interno del grafico mostra il risultato dell'interpolazione lineare.

Ne consegue che le condizioni di scarica influiscono fortemente sulla capacità dell'elettrodo. Il secondo aspetto è più difficile da giustificare. Una possibile spiegazione potrebbe essere la presenza di una reazione parassita, ovvero l'ossidazione dell'elettrolita. Il verificarsi di questa reazione parassitaria, consumando parte della carica, potrebbe determinare un aumento del coefficiente di carica. Questa reazione si verifica probabilmente ad alta tensione, in prossimità della fine della carica. A velocità di carica elevate il periodo di tempo in cui l'elettrodo rimane ad alta tensione è basso e l'entità della reazione parassita è minima. Riducendo la velocità di carica il tempo trascorso dall'elettrodo ad alta tensione aumenta e, proporzionalmente, aumenta il contributo della reazione parassitaria. Questo comportamento suggerisce che la fonte di reazioni parassitarie non è probabilmente da ascrivere all'irreversibilità del processo di stoccaggio, ma invece da ricercare in qualche instabilità all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Infatti, contrariamente a quanto avviene alla controparte batterie litio ione, l'interfaccia solida formata in batterie sodio ione è notevolmente più sottile [50], principalmente basata su componenti inorganici e soprattutto influenzata da instabilità sia sul carbonio [53] che sugli elettrodi a base di stagno [54]. Per validare la supposizione che i processi irreversibili si verificano principalmente a tensioni elevate, la tensione di carica finale dell'elettrodo è stata abbassata da 2,0 V a 1,0 V mantenendo la stessa velocità di carica (cicli da 90 a 106 in Figura 9). Corrispondentemente si osserva una diminuzione del coefficiente di carica, confermando la validità della supposizione. Si può quindi dedurre che, al fine di aumentare la reversibilità del processo, è preferibile mantenere la tensione dell'anodo il più basso possibile ma ad un livello tale da consentire una buona capacità di accumulo per garantire, allo stesso tempo, capacità elevate e buona reversibilità.

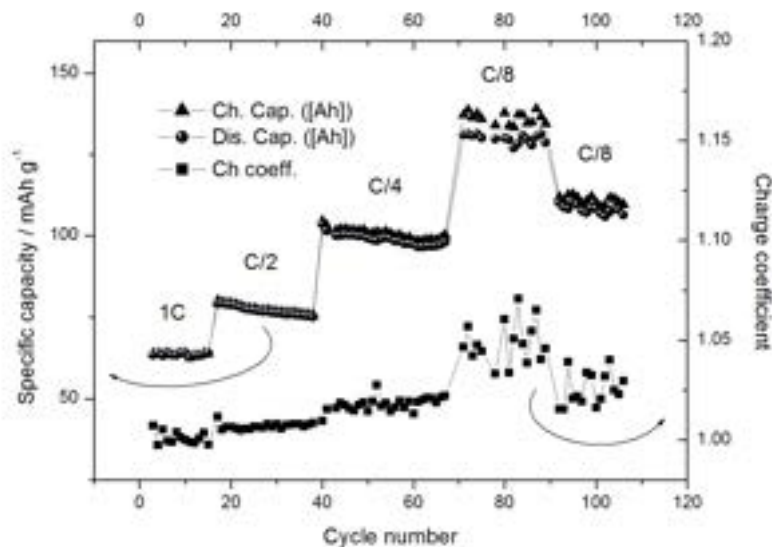


Figura 9. Capacità specifica in carica (triangoli) e in scarica (cerchi) per l'elettrodo basato su Sn-RGO registrati a varie velocità di carica in funzione del numero dei cicli. I rate di carica sono riportati in figura. I quadrati indicano il coefficiente di carica.

3.4 Caratterizzazione elettrochimica del $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$

Prima di assemblare la batteria, il materiale catodico ($\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$) è stato testato in una cella con anodo di sodio metallico per valutare le sue proprietà elettrochimiche. In carica sono state imposte due condizioni di fine carica: capacità specifica superiore a 125 mAh g^{-1} o tensione di cella superiore a 4,4 V. La condizione di fine scarica era una tensione di cella inferiore a 2,5 V. La cella è stata ciclata a velocità C/10 (0,1 mA) e la Figura 10 riporta i profili di tensione registrati durante i primi cinque cicli, oltre al profilo della fase di carica del sesto ciclo. Durante il primo ciclo la cella raggiunge una delle due condizioni di carica finale (capacità specifica superiore a 125 mAh g^{-1}) senza raggiungere i 4,4 V. Durante il ciclo successivo la cella riesce a scaricare circa 78 mAh g^{-1} ad una tensione media di 3,25 V. Nei cicli successivi la cella ha sempre raggiunto la seconda condizione di carica finale (tensione di cella superiore a 4,4 V), riducendo la capacità in carica e aumentando la capacità in scarica. Di conseguenza, alla fine del 5° ciclo, la capacità di scarica era di 82 mAh g^{-1} con un'efficienza Coulombica di circa 0,8. Si noti che la maggior parte dei materiali catodici per batterie litio ione hanno capacità specifiche superiori ai 120 mAh g^{-1} . Il basso valore della capacità specifica rispetto ad altri materiali utilizzati nella tecnologia litio ione è svantaggioso per la realizzazione di batterie ad alta densità energia. Al contrario, il basso valore dell'efficienza Coulombica registrato durante il primo ciclo di vita del catodo permette in parte di rimediare alla perdita di capacità che colpisce l'anodo durante il primo ciclo di scarica, quando gli elettrodi sono accoppiati in una cella completa. Al sesto ciclo una reazione parassita, molto probabilmente l'ossidazione dell'elettrolita, inizia quando la tensione di cella ha raggiunto i 3,32 V, dopo che la cella ha caricato appena 33 mAh g^{-1} . A causa della reazione parassita la tensione di cella oscilla intorno a questo valore per tutta la durata della carica. Nel ciclo successivo la cella è in grado di scaricare solo la capacità accumulata nella prima parte della carica (circa 35 mAh g^{-1}), confermando il fatto che la carica erogata dopo che la cella aveva caricato o primi 33 mAh g^{-1} è andata completamente persa a causa del processo parassita. Questo comportamento si è ripetuto nei cicli successivi e anche in altre celle che confermano una sostanziale instabilità dell'elettrolita a lavorare con questo materiale catodico. Il comportamento è stato abbastanza casuale poiché alcune celle hanno lavorato per diversi cicli prima della reazione parassita. In altri casi, invece, la reazione parassitaria è iniziata già dopo il primo ciclo. Ancora una volta, questi risultati concordano con una maggior instabilità dell'interfaccia per le batterie sodio ione piuttosto che per quelle litio ione, soprattutto a causa della

maggior solubilità dei prodotti di decomposizione dell'elettrolita (ad esempio Na_2CO_3 , che è il principale componente dell'interfase solida) negli elettroliti organici rispetto alle controparti al litio [55].

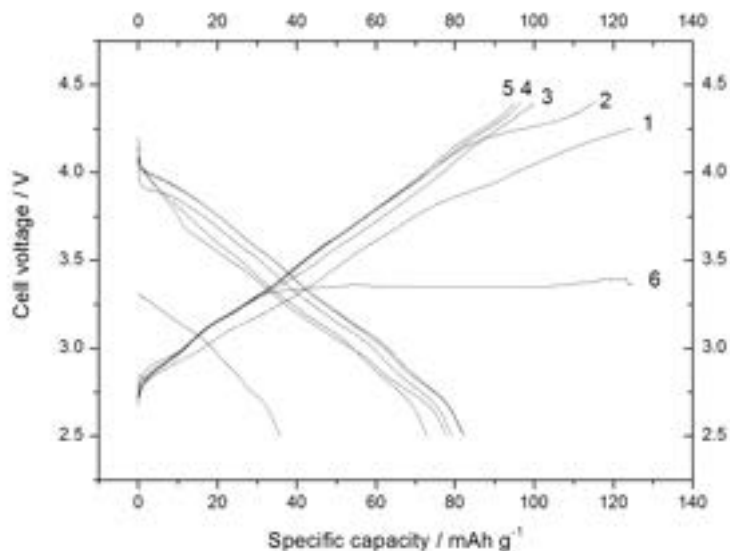


Figura 10. Profili di tensione registrati durante i primi cinque cicli di carica/scarica e il sesto semiciclo di carica per l'elettrodo $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$. I cicli sono stati condotti a 0,1 mA tra 4,4 e 2,5 V.

3.5 Caratterizzazione elettrochimica della batteria sodio ione.

Nonostante la presenza di processi parassitari che potrebbero influenzare profondamente il risultato della prova, è stata preparata una batteria sodio ione usando Sn-RGO come materiale anodico e $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_8$ come materiale catodico. Il peso dell'anodo era di 5,2 mg. Considerando una capacità reversibile di 170 mAh g^{-1} , la capacità dell'elettrodo era di 0,88 mAh. Il peso del catodo era cinque volte maggiore rispetto all'anodo (circa 26 mg). Considerando una capacità reversibile catodica di 80 mAh g^{-1} , la capacità del catodo era di circa doppia rispetto alla capacità dell'elettrodo negativo. La cella è stata ciclata tra 4.4 V e 1.0 V ad una corrente di 0.088 mA (velocità di carica/scarica pari a C/10). È stato impostato un limite di tempo di 20 h per la prima fase di carica e di 10 h per i seguenti cicli di carica. La Figura 11 mostra i profili di tensione registrati durante la prova. Nella prima carica la cella ha raggiunto il limite di tempo (20 h) caricando circa 380 mAh g^{-1} . Durante il ciclo immediatamente successivo sono stati scaricati solo 93 mAh g^{-1} . Nelle seguenti cariche la cella ha raggiunto il secondo limite di tempo (10 h) con 170 mAh g^{-1} (pari alla capacità nominale dell'anodo). Durante le scariche successive la capacità è aumentata lentamente raggiungendo circa 154 mAh g^{-1} dopo 10 cicli. Da questa evidenza emerge che il processo irreversibile non si esaurisce durante i primi cicli ma interessa la cella durante tutto il suo funzionamento. Questo aspetto merita di essere ulteriormente chiarito. La Figura 12 (a sinistra) mostra i profili di tensione per la batteria sodio ione precedentemente descritta in caso di cicli a varie correnti di scarica (e pari a C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C). La carica è stata effettuata alla stessa corrente (e pari a C/10). Alla velocità di scarica più bassa la capacità della cella si avvicina al valore nominale (170 mAh g^{-1}). Aumentando la corrente di scarica, la capacità diminuisce, ma la diminuzione non è così pronunciata: la cella ha scaricato circa l'80% della capacità nominale a 1C e più del 50% a 5C.

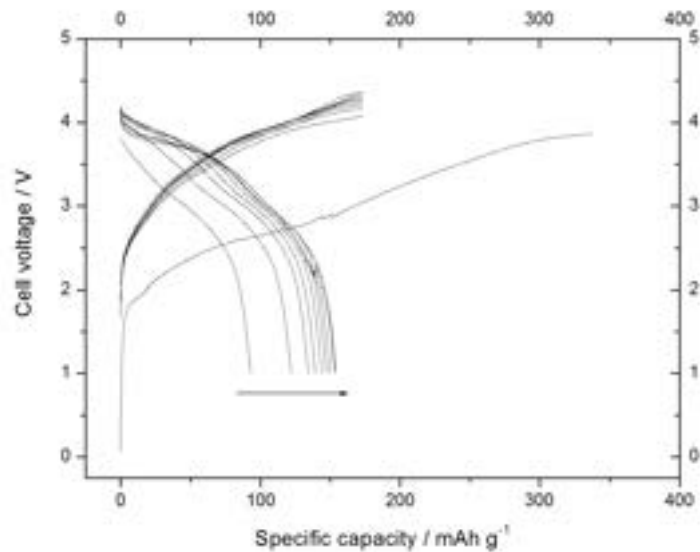


Figura 11. Profili di tensione registrati durante i primi dieci cicli di carica/scarica per una batteria sodio ione del tipo Sn-RGO/NaLi_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₈. I cicli sono stati condotti a 0.088 mA tra 4.4 V e 1.0 V.

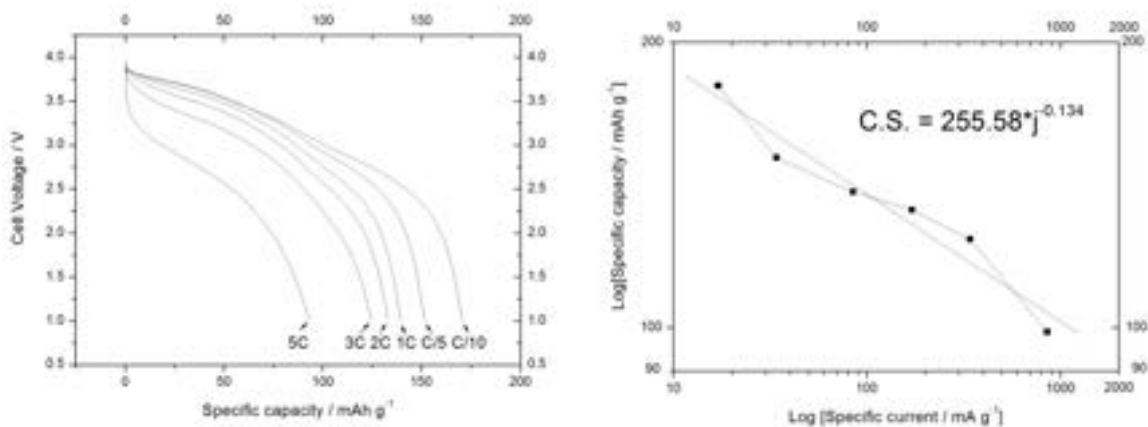


Figura 12. A sinistra: profili di tensione per una batteria sodio ione Sn-RGO/NaLi_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₈, registrati a varie velocità di scarica in funzione della capacità specifica. I valori della velocità di scarica sono riportati in figura. A destra: diagramma in doppio logaritmo della capacità specifica in funzione della corrente specifica. L'equazione all'interno del grafico mostra il risultato dell'interpolazione lineare.

La Figura 12 (a destra) riassume il risultato ottenuto nell'esperimento precedente: la capacità specifica viene riportata in funzione della corrente specifica in un tracciato log-log. Anche in questo caso è possibile osservare che la capacità diminuisce linearmente con l'aumento della corrente. Dalla regressione lineare è stato calcolato il valore del coefficiente pre-esponenziale che è pari a 255 mentre il fattore esponenziale è stato trovato -0.134. Questi valori sono molto vicini ai valori ottenuti precedentemente per l'elettrodo Sn-RGO in ciclo rispetto a un anodo di sodio. Da questa prova è possibile confermare che la batteria sodio ione è cineticamente limitata dall'anodo. La figura 13 mostra la ciclabilità della batteria sodio ione. Il peso dell'anodo era di 2,3 mg. Considerando una capacità reversibile di 170 mAh g⁻¹, la capacità dell'elettrodo era di 0.4 mAh. Anche in questo caso la batteria sodio ione era limitata dall'anodo in quanto la capacità del catodo era almeno tre volte più grande. La cella è stata ciclata tra 4,4 V e 2,0 V con una corrente di 0,4 mA (velocità pari a 1C) in carica e 0,2 mA (velocità pari a C/2) in scarica. In carica è stato fissato un ulteriore limite di tempo che risulta massimo di 1 h. La cella non ha mai raggiunto la tensione di carica finale ma la

carica si è sempre arrestata dopo 1 h, accumulando la capacità teorica (170 mAh g^{-1}). Durante la scarica la capacità della cella aumenta con il numero di cicli per raggiungere un valore stabile di circa 160 mAh g^{-1} dopo 7 cicli, riflettendo una possibile attivazione anodica probabilmente dovuta alla progressiva entrata in contatto dell'elettrolita con il materiale attivo ed al coinvolgimento di domini di stoccaggio della superficie inizialmente non attivi.

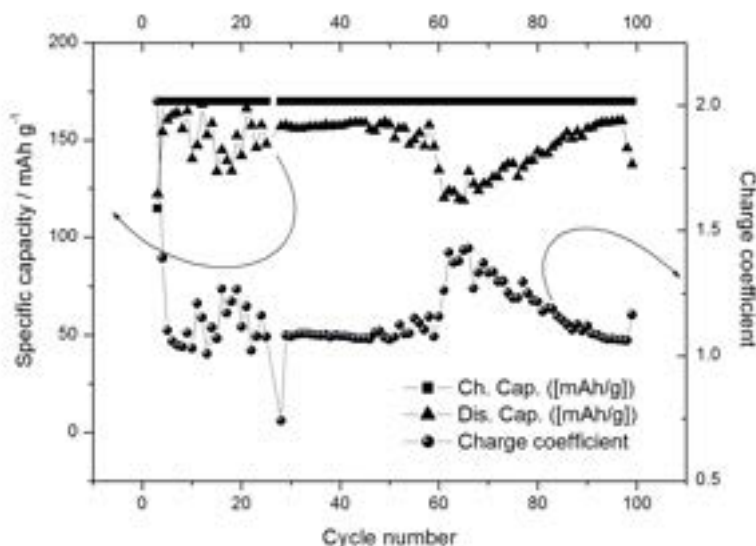


Figura 13. Capacità specifica e coefficiente di carica in funzione del numero di ciclo per una batteria sodio ione Sn-RGO/NaLi_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₈.

Nei cicli successivi la capacità di scarica non è risultata costante e il coefficiente di carica si è trovato oscillare in maniera abbastanza imprevedibile. Questo comportamento può essere spiegato considerando la presenza contemporanea di un processo irreversibile in carica, la cui portata varia casualmente con il numero di cicli. In linea con i risultati ottenuti durante i cicli Sn-RGO e NaLi_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₈ in semi celle, questa irreversibilità può essere attribuita alla bassa stabilità dell'elettrolita con anodo e catodo. Di conseguenza la capacità di scarica è variabile, a seconda dell'entità del processo irreversibile nel ciclo di carica precedente. Ciononostante, la cella è ciclata per oltre 100 cicli con capacità comprese tra 120 e 160 mAh g^{-1} .

4 Conclusioni

In questo lavoro è stata preparata e testata una batteria sodio ione utilizzando un materiale a base di RGO decorato con stagno come materiale attivo anodico e manganito di sodio come materiale catodico. Il materiale anodico ha mostrato una elevata capacità irreversibile al primo ciclo: solo il 52% della capacità scaricata durante il primo ciclo è stata recuperata nel ciclo di carica successivo. Dopo tre cicli si è sviluppato uno strato stabile protettivo sulla superficie del materiale che ha permesso allo stesso di lavorare in modo reversibile: la capacità reversibile pratica del materiale è stata calcolata pari a 170 mAh g^{-1} . Dalle curve differenziali si è evidenziato che a tale capacità contribuiscono sia i processi di alligazione e dealligazione sia i processi di chemisorbimento e desorbimento sulla superficie del grafene. La risposta in potenza del materiale anodico è stata abbastanza buona: la capacità specifica è diminuita del 30% quando il materiale è stato ciclato a velocità di 1C e circa il 38% della capacità nominale è stato recuperato quando il materiale è stato ciclato a 5C. A bassa velocità di carica/scarico è stato riscontrato un valore anomalo del coefficiente di carica. Riducendo la tensione di carica finale è stata osservata un aumento del coefficiente di carica. Questo risultato mostra l'esistenza di una reazione parassitaria che si verifica ad alta tensione, in prossimità della

fine della carica. Per valutare l'efficacia dell'elettrodo Sn-RGO come anodo di una batteria sodio ione, è stato sintetizzato, caratterizzato e testato elettrochimicamente un ossido stratificato a base di sodio con formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$ da utilizzarsi come materiale catodico. Il materiale è stato caratterizzato dapprima in semi cella al sodio metallico: si è notato che la capacità specifica in scarica aumenta con il progredire del numero dei cicli raggiungendo alla fine del 5° ciclo una capacità di 82 mAh g^{-1} . Anche in questo caso si è osservata una reazione parassita, vale a dire l'ossidazione dell'elettrolita, che avviene in prossimità della fine della carica. Nonostante le instabilità mostrate dagli elettrodi nei confronti della soluzione elettrolitica, è stata preparata una batteria sodio ione, anodo limitata, usando il Sn-RGO come anodo e il $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$ come catodo. La caratterizzazione elettrochimica ha permesso di confermare che la batteria era in grado di ciclare reversibilmente ioni di sodio. La risposta di potenza della cella è stata valutata scaricando la batteria sodio ione a diverse velocità. Al livello di scarica inferiore la capacità anodica si avvicina al valore nominale dell'anodo (170 mAh g^{-1}). Aumentando la corrente di scarica la capacità diminuisce ma la diminuzione non è così pronunciata: la batteria ha scaricato circa l'80% della capacità nominale a 1C e più del 50% a 5C. Si è così potuto constatare che la batteria sodio ione è limitata cinematicamente dall'anodo. La ciclabilità della batteria sodio ione è stata valutata a velocità di scarica pari a C/2. La capacità della cella aumenta con il numero di cicli per raggiungere un valore stabile di circa 160 mAh g^{-1} (basato sul peso dell'anodo) dopo 7 cicli. Nei cicli successivi la capacità di scarica non si è mostrata costante e il coefficiente di carica ha iniziato a variare in maniera alquanto randomica. Questo comportamento è stato spiegato considerando la presenza contemporanea di un processo irreversibile in carica, la cui estensione varia in modo casuale con il numero di cicli. Di conseguenza la capacità di scarica è variabile, a seconda dell'entità del processo irreversibile in carica. Ciononostante, la cella è stata ciclata per oltre 100 cicli con capacità comprese tra 120 e 160 mAh g^{-1} . Questo risultato mostra che nonostante la batteria sodio ione abbia funzionato, la stessa presenta una capacità inferiore e una maggiore instabilità rispetto alla controparte al litio.

5 Riferimenti bibliografici

1. J.D. Vine, Where on earth is all the lithium. Open-File Report 80-1234 (1980) United States Department of the Interior Geological Survey.
2. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5884-5901.
3. J.L. Sudworth, A.R. Tilley, *The Sodium Sulphur Battery*, Chapman & Hall, London, 1985.
4. J.J. Braconnier, C. Delmas, P. Hagenmuller, Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2 , *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 993-1000.
5. A. Mendiboure, C. Delmas, P.J. Hagenmuller, Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO_2 bronzes, *Solid State Chem.* 57 (1985) 323-331.
6. B. V. R. Reddy, R. Ravikumar, C. Nithya, S. Gopukumar, High performance Na_xCoO_2 as a cathode material for rechargeable sodium batteries, *Journal of Materials Chemistry A3* (2015) 18059-18063.
7. M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaïm, C. Delmas, $\text{P2-Na}_{(x)}\text{VO}_2$ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. *Nat Mater.* 12 (2013) 74-80.
8. N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba, Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha- NaFeO_2 for Rechargeable Sodium Batteries. *Electrochemistry* 80 (2012) 716-719.

9. A. Maazaz, C. Delmas, P. Hagenmuller, A study of the Na_xTiO_2 system by electrochemical deintercalation. *Journal of inclusion phenomena* 1 (1983) 45-51.
10. J.M. Tarascon, G.W. Hull, Sodium intercalation into the layer oxides $\text{Na}_x\text{Mo}_2\text{O}_4$. *Solid State Ionics* 22 (1986) 85-96.
11. N.V. Nghia, P.-W. Ou, I-M. Hung, Synthesis and electrochemical performances of layered $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries. *Ceramics International* 41 (2015) 10199-10207.
12. N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, P2-type $\text{Na}_{(x)}[\text{Fe}_{(1/2)}\text{Mn}_{(1/2)}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nat. Mater.* 11 (2012) 512-517.
13. J. Zhou, J.Zhou, Y. Tang, Y. Bi, C. Wang, D. Wang, S. Shi, Synthesis of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{C}$ and its electrochemical performance. *Ceram. Int.* 39 (2013) 5379 - 5385.
14. S.-M. Oh, S.-T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y.-K. Sun, Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries, *Electrochemistry Communications* 22 (2012) 149-152.
15. J. Liu, K. Tang, K. Song, P.A. Van Aken, Y. Yu, J. Maier, Electrospun $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers as stable cathode materials for sodium-ion batteries, *Nanoscale* 6 (2014) 5081-5086.
16. R.K.B. Gover, A. Bryan, P Burns, J. Barker, The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1495-1500.
17. Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J.B. Goodenough, Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chem. Commun.* 48 (2012) 6544-6546.
18. Y. You, X. Yu, Y. Yin, K.-W. Nam, Y.-G. Guo, Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries, *Nano Res.* 8 (2015) 117-128.
19. S.-H. Yu, M. Shokouhimehr, T. Hyeon and Y.-E. Sung, Metal Hexacyanoferrate Nanoparticles as Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, *ECS Electrochem. Lett.* 2 (2013) A39-A41.
20. L. Wang, Y. Lu, J. Liu, M. Xu, J. Cheng, D. Zhang and J. B. Goodenough, A Superior Low-Cost Cathode for a Na-Ion Battery. *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 1964-1967.
21. D.A. Stevens, J.R. Dahn, The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A803-A811.
22. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682.
23. M.M. Doeff, Y.P. Ma, S.J. Visco, L.C.J. Dejonghe, Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon. *Electrochem. Soc.* 140 (1993) L169-L170.
24. D. A. Stevens, J. R. Dahn, High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1271-1273.
25. B. Jache, P. Adelhelm, Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena, *Angew. Chem.* 126 (2014) 10333-10373.

26. C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, A nasicon-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Mater. Res. Bull. 22 (1987) 631-639.
27. Y. Xu, E. M. Lotfabad, H. L. Wang, B. Farbod, Z. W. Xu, A. Kohandehghan, D. Mitlin, Nanocrystalline anatase TiO_2 : a new anode material for rechargeable sodium ion batteries, Chem. Commun. 49 (2013) 8973-8975.
28. L. Baggetto, P. Ganesh, R. P. Meisner, R. R. Unocic, J.-C. Jumas, C. A. Bridges, G. M. Veith, Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory, J. Power Sources 234 (2013) 48-59.
29. J. Qian, Y. Chen, L. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries, Chem. Commun. 48 (2012) 7070-7072.
30. L. F. Xiao, Y. L. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik, Z. M. Nie, J. Liu, High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications, Chem. Commun. 48 (2012) 3321-3323.
31. S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell, Electrochem. Commun. 21 (2012) 65-68.
32. B. Qu, C. Ma, G. Ji, C. Xu, J. Xu, Y.S. Meng, T. Wang, J.Y. Lee, Layered SnS_2 -Reduced Graphene Oxide Composite - A High-Capacity, High-Rate, and Long-Cycle Life Sodium-Ion Battery Anode Material, Adv. Mater. 26 (2014) 3854-3859.
33. L. Ji, W. Zhou, V. Chabot, A. Yu, X. Xiao, Reduced Graphene Oxide/Tin-Antimony Nanocomposites as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 24895-24901.
34. X. Yang, R. Zhang, N. Chen, X. Meng, P. Yang, C. Wang, Y. Zhang, Y. Wei, G. Chen, F. Du, Assembly of SnSe Nanoparticles Confined in Graphene for Enhanced Sodium-Ion Storage Performance, Chem. Eur. J. 22 (2016) 1445-1451.
35. Q. Li, Z. Li, Z. Zhang, C. Li, J. Ma, C. Wang, X. Ge, S. Dong, L. Yin, Low-Temperature Solution-Based Phosphorization Reaction Route to Sn_4P_3 /Reduced Graphene Oxide Nanohybrids as Anodes for Sodium Ion Batteries, Adv. Energy Mater., 6 (2016) 1600376.
36. Y.-X. Wang, Y.-G. Lim, M.-S. Park, S.-L. Chou, J.H. Kim, H.K. Liu, S.-X. Dou, Y.-J. Kim, Ultrafine SnO_2 nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 529-534.
37. H. Han, X. Jiang, X. Chen, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, SnO_2 -Reduced Graphene Oxide Nanocomposites via Microwave Route as Anode for Sodium-Ion Battery, JOM 68 (2016) 2607-2612.
38. Y. Zhang, J. Xie, S. Zhang, P. Zhu, G. Cao, X. Zhao, Ultrafine tin oxide on reduced graphene oxide as high-performance anode for sodium-ion batteries, Electrochimica Acta 151 (2015) 8-15.
39. P.P. Prosini, M. Carewska, G. Tarquini, F. Maroni, A. Birrozzi, F. Nobili, A high-voltage lithium-ion battery prepared using a Sn-decorated reduced graphene oxide anode and a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode, Ionics 22 (2016) 515-528.

40. W.-S. Yoon , C. P. Grey , M. Balasubramanian , X. Q. Yang , J. McBreen, In situ X-ray absorption spectroscopic study on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material during electrochemical cycling *Chem. Mater.* 15 (2003) 3161-3169.
41. K. Kang, Y.S. Men , J. Bréger, C. P. Grey, G. Ceder, Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries, *Science* 311 (2006) 977-980 .
42. W.S. Yoon , S. Iannopolo , C. P. Grey , D. Carlier , J. Gorman , J. Reed, G. Ceder, Local structure and cation ordering in O3 lithium nickel manganese oxides with stoichiometry $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Li}_{(1-2x)/3}]\text{O}_2$ - NMR studies and first principles calculations, *Electrochem. Solid State Letters* 2004 , 7 , A167-A171.
43. A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, High-stability graphene nano sheets/ SnO_2 composite anode for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 137 (2014) 228-234.
44. D. Kim, S.-H. Kang, M. Slater, S. Rood, J. T. Vaughey, N. Karan, M. Balasubramanian and C. S. Johnson, Enabling Sodium Batteries Using Lithium-Substituted Sodium Layered Transition Metal Oxide Cathodes, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 333- 336.
45. M.L. Kalapsazova, E.N. Zhecheva, G.T. Tyuliev, D.D. Nihtianova, L. Mihaylow, R.K. Stoyanova, Effects of the Particle Size Distribution and of the Electrolyte Salt on the Intercalation Properties of $\text{P3-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121 (2017) 5931-5940.
46. F. Maroni F, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili, Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications, *J Power Sources* 269 (2014) 873-882.
47. L.J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite, *J Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11027-11032.
48. N.Van Nghia, P.-W. Ou, I-M. Hung, Synthesis and electrochemical performances of layered $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10199-10207.
49. Y.-X. Wang, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage, *Carbon* 57 (2013) 202-208.
50. M.A. Munoz-Marquez, D. Saurel, J.L. Gomez-Camer, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martinez, T. Rojo, Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation, *Adv. Energy Mater.* (2017) 1700463.
51. X. Zhou, Y.-G. Guo, Highly Disordered Carbon as a Superior Anode Material for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries, *ChemElectroChem* 1 (2014) 83-86.
52. X.-F. Luo, C.-H. Yang, Y.-Y. Peng, N.-W. Pu, M.-D. Ger, C.-T. Hsieh, J.-K. Chang, Graphene nanosheets, carbon nanotubes, graphite, and activated carbon as anode materials for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A3* (2015) 10320-10326.
53. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859-3867.
54. L. Baggetto, P. Ganesh, R. P. Meisner, R. R. Unocic, J.-C. Jumas, C. A. Bridges, G. M. Veith, Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory, *J. Power Sources* 234 (2013) 48-59.

55. A. Ponrouch, D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, M.R. Palacin, No-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22-42.