

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Energetica e Nucleare**

Tesi di Laurea Magistrale

**Elettroliti Polimerici Sostenibili per Batterie
agli Ioni di Potassio**



Relatori

prof. Federico Bella
dott.essa Lucia Fagiolari

Candidata

Elisabetta Giove
matricola: s267617

Anno Accademico 2020-2021

*A nonna Rita e a nonna
Elisabetta. Siete la luce
che mi guida, sempre.*

Sommario

Il riscaldamento climatico a cui stiamo assistendo è un evento anomalo dovuto alle attività antropiche che sono responsabili dell'immissione in atmosfera di milioni di tonnellate di CO₂ e altri gas clima alteranti; a causa di ciò, negli ultimi cento anni la temperatura della Terra è aumentata di circa 1.1°C. A provocare maggiori danni è l'utilizzo di fonti fossili per produrre energia elettrica. E' in questo scenario che si colloca la transizione energetica, necessaria per poter attuare la decarbonizzazione, che consiste nel passaggio dall'utilizzo di carbone, petrolio e altre fonti non rinnovabili a fonti rinnovabili che però sono soggette ad imprevedibilità. Dunque, ogni giorno che passa, ci si rende conto di quanto siano di vitale importanza i sistemi di accumulo energetici che hanno il compito di immagazzinare l'elettricità e renderla disponibile quando vi sia maggiore necessità. Le batterie agli ioni di litio sono fra le tecnologie dominanti nel settore tecnologico; tuttavia, la distribuzione non uniforme e la scarsità sulla crosta terrestre stanno rendendo il litio un elemento sempre meno appetibile per i futuri storage energetici. La comunità scientifica trova nelle batterie agli ioni di potassio un'alternativa sempre più promettente grazie alla sua abbondanza, all'elevata densità energetica, al basso costo e al rapido trasporto cinetico degli ioni K⁺. Negli ultimi anni sono stati fatti molti passi in avanti per quanto riguarda la ricerca dei materiali degli elettrodi delle KIBs, ma gli elettroliti, che permettono il passaggio degli ioni, sono ugualmente di vitale importanza per la performance della cella. Alla luce di ciò, il seguente lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di fornire un quadro generale dello stato dell'arte delle batterie al potassio, per poi focalizzarsi sullo studio e la caratterizzazione di due tipi diversi di membrane gel-polimeriche organiche. Il

primo tipo di membrane polimeriche, a base di epossido, si divide a sua volta in tre gruppi a seconda dell'agente legante: membrana NC547FT (anidride esaidro-4-metilftalica), membrana NC547GT (anidride glutarica) e membrana NC547ST (anidride succinica). Al fine di studiarne le prestazioni sono state assemblate delle EL cell con il SuperP come catodo e il potassio metallico come anodo e sono state sottoposte a prove galvanostatiche con corrente specifica di 0.05 A/g effettuando 100 cicli di carica e scarica fra gli 0.01 V e 3 V. Prima di assemblare la cella, ogni membrana è stata posta per almeno 30 minuti all'interno dell'elettrolita affinché potesse assorbirlo (processo di *swelling*). Per metà delle membrane è stato utilizzato il KPF₆ 0.8 M in EC:DEC, per la restante parte il KPF₆ 0.8 M in DME. Alla fine delle prove cicliche è stato osservato come, in entrambi i casi, le celle avessero un'efficienza Coulombica ed una capacità specifica di carica/scarica molto scarse. Si è passati così a studiare il secondo tipo di membrane costituite da lignina con poli(etilene glicol)diglicidil etero (PEGDGE) ripetendo i passaggi sopra menzionati. Per le membrane poste in *swelling* nel KPF₆ 0.8 M in EC:DEC sono stati ottenuti risultati molto promettenti arrivando ad una capacità specifica di carica di 80 mAh/g e di scarica di 100 mAh/g in media. Le prove di caratterizzazione delle membrane a base di lignina hanno dato in parte dei risultati incoraggianti di buona conducibilità, alto numero di trasporto e *plating* uniforme degli ioni K⁺. Dunque, questo studio ha mostrato la fattibilità di ottenere una cella funzionante con un elettrolita gel-polimerico organico che ne assicura la sostenibilità ambientale.

Acronimi

RCPs Percorsi Rappresentativi di Concentrazione

SSPs Percorsi Socio-economici Condivisi

IPCC Gruppo Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici

IEA Agenzia Internazionale dell'Energia

CAES Accumuli Energetici ad Aria Compressa

CEP Pacchetto Energia Pulita

PSH Accumulo di energia Idroelettrica con Pompaggio

LIBs Batterie agli Ioni di Litio

NIBs Batterie agli Ioni di Sodio

KIBs Batterie agli Ioni di Potassio

SHE Elettrodo Standard di Idrogeno

EC:EMC carbonato etilenico e etil-metil carbonato

EC:DEC carbonato etilenico e carbonato dietilenico

PB blu di Prussia

PBAs materiali analoghi con potassio

FCC struttura cubica a facce centrate

GICs *graphite intercalation compounds*

CE efficienza coulombica

PMMA polimetilmetacrilato reticolato

SEI interfaccia solida dell'elettrolita

HOMO più alto orbitale molecolare occupato da elettroni

LUMO più basso orbitale molecolare non occupato da elettroni

IHP piano superiore di Helmholtz

OHP piano esterno di Helmholtz

CEI interfaccia catodica dell'elettrolita

SEM *scanning electron microscopes*

XRD *X-ray diffraction*

SPCB Super P carbon black

PVDF polivinilidenfluoruro

NMP n-metil pirrolidone

KMBs batterie con potassio metallico

WE elettrodo di lavoro

RE elettrodo di riferimento

CEI controelettrodo

CA cronoamperometria

DSC calorimetria a scansione differenziale

TGA analisi termogravimetrica

CV voltammetria ciclica

LSV voltammetria a scansione lineare

OCV circuito aperto di voltaggio

Indice

Acronimi	6
Elenco delle tabelle	12
Elenco delle figure	13
1 Introduzione	19
1.1 Modellizzazione di possibili scenari climatici	20
1.1.1 Percorsi rappresentativi di concentrazione	21
1.1.2 Percorsi socioeconomici condivisi	22
1.1.3 Combinazione dei modelli RCP e SSP	23
1.2 Sistemi di stoccaggio energetico	25
1.3 Accumuli elettrochimici di energia: le batterie	27
1.3.1 Funzionamento della batteria	27
1.3.2 Batterie agli ioni di litio	29
1.3.3 Passaggi del lavoro svolto	32
2 Batterie agli ioni di potassio	33
2.1 Funzionamento della batteria	33
2.2 Materiali catodici	35
2.2.1 Blu di Prussia e materiali analoghi	35
2.2.2 Ossidi metallici lamellari	36
2.2.3 Composti polianionici	36
2.2.4 Composti organici	37

2.3	Materiali anodici	37
2.3.1	Materiali ad intercalazione	38
2.3.2	Materiali a conversione	39
2.3.3	Leghe	40
2.4	Elettrolita	40
2.4.1	Elettroliti liquidi organici	42
2.4.2	Elettroliti acquosi	43
2.4.3	Elettroliti solidi	44
2.5	Interfaccia solida dell'elettrolita nelle KIBs	45
3	Strumenti, materiali e test	47
3.1	Strumenti utilizzati	47
3.1.1	Mortaio e pestello	47
3.1.2	Vibromulino	47
3.1.3	Applicatore automatico per stese	48
3.1.4	Cappa aspirante e stufa termostatica	49
3.1.5	Cutter manuale per elettrodi	50
3.1.6	Pressa elettrica per coin cell	50
3.1.7	Buchi glass oven	51
3.1.8	Glove box	51
3.1.9	Strumenti di acquisizione ed elaborazione dati	52
3.2	Materiali impiegati	53
3.2.1	Super P carbon black	54
3.2.2	Potassio metallico	57
3.2.3	Elettroliti liquidi organici	59
3.2.4	Membrane in Cardolite NC547	61
3.2.5	Membrane di lignina	64
3.2.6	Assemblaggio delle celle	67
3.3	Test effettuati	69
3.3.1	Ciclazione galvanostatica	69

3.3.2	Spettroscopia di impedenza	70
3.3.3	Voltammetria ciclica	71
3.3.4	Voltammetria a scansione lineare	73
3.3.5	Numero di trasporto	73
3.3.6	Crescita delle dendriti	74
3.3.7	Analisi della diffrazione dei raggi X	75
3.3.8	Analisi termogravimetrica	75
3.3.9	Calorimetria a scansione differenziale	75
4	Risultati e discussioni	77
4.1	Caratterizzazione delle membrane in Whatman	77
4.1.1	Prestazioni elettrochimiche	78
4.1.2	Voltammetria ciclica	80
4.1.3	Conducibilità in camera climatica	81
4.1.4	Voltammetria a scansione lineare	82
4.1.5	Numero di trasporto	84
4.1.6	Crescita delle dendriti	85
4.2	Caratterizzazione delle membrane Cardolite NC547	86
4.2.1	Prova di <i>swelling</i>	87
4.2.2	Conducibilità in camera climatica	88
4.2.3	Voltammetria a scansione lineare	89
4.2.4	Analisi della diffrazione dei raggi X	90
4.3	Caratterizzazione delle membrane in lignina	92
4.3.1	Prestazioni elettrochimiche	92
4.3.2	Prova di <i>swelling</i>	94
4.3.3	Voltammetria ciclica	94
4.3.4	Conducibilità in camera climatica	95
4.3.5	Voltammetria a scansione lineare	96
4.3.6	Analisi della diffrazione dei raggi X	97
4.3.7	Numero di trasporto	98

4.3.8	Crescita delle dendriti	100
4.3.9	Stabilità interfacciale	102
4.3.10	Caratterizzazione termica	103
5	Conclusioni e future ricerche	107

Elenco delle tabelle

1.1	Percorsi rappresentativi di concentrazione [4].	21
1.2	Proprietà fisiche ed economiche del litio, sodio e potassio [13].	31
2.1	Proprietà fisiche dei solventi organici e degli additivi maggiormente utilizzati per le batterie agli ioni di potassio [22],[23]	42
4.1	Resistenza e conducibilità della El-cell simmetrica con acciaio/membrana Whatman/acciaio, a cinque differenti temperature. La membrana è stata attivata con l'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC	81
4.2	Resistenza e conducibilità della El-cell con potassio/membrana NC547GT/potassio, a cinque differenti temperature. La membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 30 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC	88
4.3	Resistenza e conducibilità della El-cell simmetrica con acciaio/membrana in lignina/acciaio, nella quale la membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	96
4.4	Confronto del profilo di potenziale della membrana Whatman e della membrana in lignina ottenuto dalla prova delle dendriti.	101

Elenco delle figure

1.1	Incremento della temperatura nel corso degli anni dovuto all'aumento di concentrazione di CO ₂ [2].	20
1.2	Emissioni globali di CO ₂ per tutti gli scenari individuati [6].	24
1.3	Distribuzione annuale dello stoccaggio di energia nelle nazioni [8].	25
1.4	Capacità totale installata da tecnologie ad accumulo di energia, 2019 [9].	26
1.5	Funzionamento di una cella in fase di scarica [11].	28
2.1	Rappresentazione schematica del funzionamento di una KIB [16].	34
2.2	Struttura del cristallo di blu di Prussia [17].	35
2.3	Diagrammi della struttura dei diversi K-GICs [19].	38
2.4	Crescita del numero di pubblicazioni riguardo gli elettroliti per le batterie al potassio [20].	41
2.5	(a) Stato energetico dell'elettrodo e dell'elettrolita che porta alla formazione del SEI [29]. (b) Diagramma schematico della formazione dell'interfaccia prima e dopo la ciclazione [30].	46
3.1	Vibromulino.	48
3.2	(a) Applicatore automatico. (b) Doctor blade.	49
3.3	(a) Cappa aspirante. (b) Stufa termostatica.	49
3.4	Cutter manuale per elettrodi.	50
3.5	Pressa elettrica.	50
3.6	(a) Pompa. (b) Tubo in vetro.	51
3.7	Glove box.	52
3.8	Spettro a raggi X del Super P [32].	55

3.9	Immagini SEM a differenti ingrandimenti del Super P [32].	55
3.10	Stesa di Super P su foglio di rame.	56
3.11	Informazioni generali sul potassio [18].	57
3.12	Struttura chimica del KPF_6 , [41].	59
3.13	(a) Struttura chimica di EC. (b) Struttura chimica di DEC [41].	60
3.14	Struttura chimica di DME [41].	60
3.15	Molecola di epossido utilizzata.	61
3.16	Agenti reticolanti.	61
3.17	Meccanismi di reazione della Cardolite NC547 con le tre anidridi.	62
3.18	Struttura tipica della lignina [34].	64
3.19	Schema della reazione di reticolazione fra PEGDGE e lignina in condizioni alcaline [36].	66
3.20	Membrana in lignina ottenuta mediante reticolazione con PEGDGE.	66
3.21	Rappresentazione schematica dei componenti interni ed esterni di una EL-cell [37].	68
3.22	Rappresentazione schematica dei componenti di una coin cell [38].	68
3.23	Rappresentazione di una PEIS e una GEIS, che mostrano lo stesso risultato nelle stesse condizioni sperimentali [39].	71
3.24	Rappresentazione schematica di una voltammetria ciclica [43].	72
4.1	Capacità specifica ed efficienza Coulombica <i>vs.</i> numero di cicli effettuati di una EL-cell con potassio/membrana Whatman/Super P con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	79
4.2	Profili del potenziale <i>vs.</i> capacità specifiche di carica (linea tratteggiata) e scarica (linea continua) di una EL-cell con potassio/membrana Whatman/Super P con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	79
4.3	Voltammetria ciclica di una EL-cell usando la configurazione potassio/membrana Whatman/Super p con con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	80
4.4	Risultato della conducibilità ionica a diverse temperature per la EL-cell configurata con acciaio/membrana Whatman/acciaio. La membrana è stata attivata con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	82

4.5	Voltammetria a scansione lineare di due El-cell con potassio/membrana Whatman/rame. Le membrane sono state precedentemente imbevute di elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	83
4.6	Risultato della scansione catodica della El-cell con potassio/membrana Whatman/rame che mostra nel dettaglio la reattività della cella a bassi valori di potenziale.	83
4.7	Impedenza prima (curva nera) e dopo (curva rossa) la cronoamperometria di una coin cell simmetrica con potassio/membrana Whatman/potassio. La membrana è stata attivata con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	84
4.8	Cronoamperometria di una coin cell simmetrica con potassio/membrana Whatman/potassio. La membrana è stata attivata con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	84
4.9	Potenziale, in funzione del tempo, delle ciclezioni galvanostatiche a tre diverse intensità di corrente, della El-cell simmetrica potassio/membrana Whatman/potassio, nella quale la membrana è stata imbevuta di elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	86
4.10	Incremento di massa della membrana NC547ST posta in <i>swelling</i> nel solvente DME.	87
4.11	Risultato della conducibilità ionica a cinque diverse temperature per la El-cell configurata con acciaio/membrana NC547GT/acciaio. La membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 30 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	88
4.12	Voltammetria a scansione lineare di due El-cell con potassio/membrana NC547FT/potassio. La membrana NC547FT è stata posta in <i>swelling</i> nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in DME per 50 min.	89
4.13	Risultato della scansione catodica della El-cell con potassio/membrana NC547FT/rame che mostra nel dettaglio la reattività della cella a bassi valori di potenziale.	90
4.14	DiffrattoGRAMMA della membrana NC547ST.	90

4.15	Capacità specifica ed efficienza coulombica <i>vs.</i> numero di cicli effettuati di una El-cell con potassio/membrana in lignina/Super P. La membrana in lignina è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	93
4.16	Profili del potenziale <i>vs.</i> capacità specifiche di carica(linea tratteggiata) e scarica (linea continua) di una El-cell con potassio/membrana in lignina/Super P. La membrana in lignina è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	93
4.17	Incremento di massa della membrana in lignina posta in <i>swelling</i> nel solvente EC:DEC.	94
4.18	Voltammetrica ciclica di una El-cell usando la configurazione potassio/membrana in lignina/Super P, nella quale la membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	95
4.19	Risultato della conducibilità ionica a diverse temperature per la El-cell configurata con acciaio/membrana in lignina/acciaio. La membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	96
4.20	Risultato della scansione anodica della El-cell con potassio/membrana in lignina/potassio che mostra un picco della corrente a 0.5 V. La membrana in lignina è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	97
4.21	Diffrattogramma della membrana in lignina.	98
4.22	Impedenza prima (curva nera) e dopo (curva rossa) la cronoamperometria di una El-cell simmetrica con potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana in lignina posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	98
4.23	Cronoamperometria di una El-cell simmetrica con potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana in lignina è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.	99

4.24	Potenziale, in funzione del tempo, delle ciclazioni galvanostatiche a 0.1 e 0.5 mA/cm ² di una El-cell simmetrica potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF ₆ 0.8 M in EC:DEC.	100
4.25	Potenziale, in funzione del tempo, delle ciclazioni galvanostatiche a tre diverse intensità di corrente di una El-cell simmetrica potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF ₆ 0.8 M in EC:DEC.	101
4.26	PEIS di una coin cell simmetrica potassio/membrana in lignina/potassio, effettuata per 21 giorni consecutivi. La membrana è stata posta in <i>swelling</i> per 20 min nell'elettrolita liquido KPF ₆ 0.8 M in EC:DEC.	102
4.27	(a) DSC e (b) TGA della lignina pre-ossidata ed ossidata [36].	103
4.28	(a) DSC e (b) TGA delle membrane di lignina a diverse concentrazioni [36].	105
4.29	(a) DSC e (b) TGA del PEGDGE [36].	105

*We are the first generation
to feel the effect
of climate change
and the last generation
who can do something about it.*

[BARACK OBAMA]

Capitolo 1

Introduzione

Il clima della Terra è cambiato nel corso della storia. Solo negli ultimi 650 mila anni ci sono stati sette cicli di avanzamento e ritiro glaciale, con la brusca fine dell'ultima era glaciale circa 12 mila anni fa che ha segnato l'inizio dell'era climatica moderna e della civiltà umana. La maggior parte di questi cambiamenti climatici sono stati attribuiti a variazioni molto piccole dell'orbita terrestre che modificano la quantità di energia solare che il nostro pianeta riceve.

Il riscaldamento climatico a cui assistiamo da circa 150 anni è, invece, anomalo ed è dovuto alle attività dell'uomo. Esso viene definito **effetto serra antropico** e si aggiunge all'effetto serra naturale. Con la rivoluzione industriale, l'uomo ha immesso in atmosfera milioni di tonnellate di anidride carbonica ed altri gas serra, portando la quantità di CO₂ al doppio rispetto ai minimi degli ultimi 700 mila anni. A causa di ciò, la temperatura media della superficie del pianeta è aumentata di circa 1.1 °C dalla fine del XIX secolo, come mostrato in Figura 1.1; inoltre, la maggior parte del riscaldamento si è verificata negli ultimi 40 anni, includendo i due più caldi mai registrati nella storia, ovvero il 2016 e il 2020 [1].

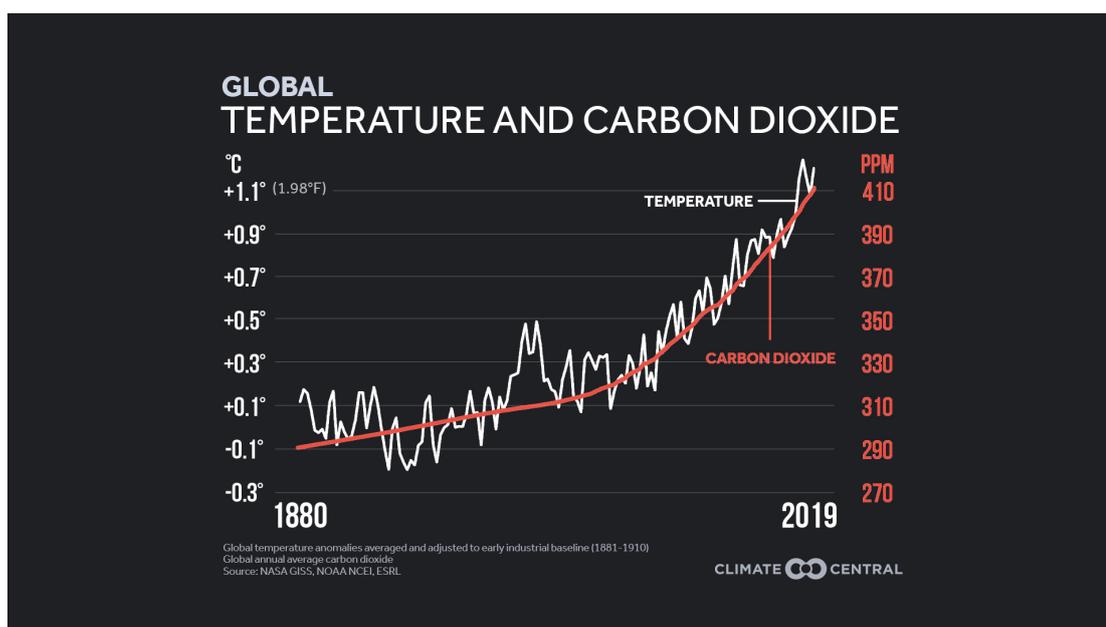


Figura 1.1. Incremento della temperatura nel corso degli anni dovuto all'aumento di concentrazione di CO₂ [2].

1.1 Modellizzazione di possibili scenari climatici

Negli ultimi 20 anni, gli scenari climatici a lungo termine hanno giocato un ruolo molto importante nell'analisi dei cambiamenti climatici. I suddetti scenari si dividono in componenti qualitative e componenti quantitative. Queste ultime forniscono ipotesi future per elementi come la popolazione, la crescita economica, i tassi di cambiamento tecnologico che possono essere quantificati in modo significativo per poter essere utilizzati come input per i modelli di consumo di energia, uso del suolo ed emissioni di gas clima alteranti in atmosfera. Le componenti qualitative, invece, descrivono l'evoluzione di aspetti della società difficili da proiettare e calcolare quantitativamente, come l'azione delle istituzioni, la stabilità politica e la coscienza ambientale [3]. Alla luce di ciò sono stati sviluppati i Percorsi Rappresentativi di Concentrazione (RCPs) e i Percorsi Socio-economici Condivisi (SSPs) affinché si potessero descrivere non solo i cambiamenti del clima ma anche della società e dell'ambiente.

1.1.1 Percorsi rappresentativi di concentrazione

Il Gruppo Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (IPCC) nel quinto rapporto di valutazione (AR5) ha introdotto gli RCPs, che definiscono diversi scenari a seconda delle emissioni di gas serra all'interno dell'atmosfera che influenzano il forzante radiativo del sistema climatico.¹ Sulla base di ciò, i ricercatori hanno prodotto quattro diversi tipi di simulazioni che coprono il periodo 1850-2100: RCP 2.6, RCP 4.5, RCP 6.0, RCP 8.5.

Il percorso 8.5 riflette uno scenario nel quale vi è il completo fallimento nel frenare il riscaldamento globale entro il 2100 a causa dei minimi sforzi che sono stati effettuati per ridurre le emissioni in atmosfera. Nel percorso 6.0 si riesce a stabilizzare il forzante radiativo solo dopo il 2100, grazie all'applicazione di una serie di tecnologie e strategie che portano alla diminuzione della produzione di gas climalternati. Simile a quest'ultimo è l'RCP 4.5, nel quale le emissioni di gas serra sono leggermente meno elevate. L'RCP 2.6 è il percorso più ambizioso nel quale, dopo un picco iniziale delle emissioni, si ha un veloce decremento a causa della rimozione del diossido di carbonio in atmosfera; ciò è possibile grazie alla collaborazione di tutti i Paesi, compresi quelli in via di sviluppo [4]. I quattro percorsi sono riassunti in Tabella 1.1.

Tabella 1.1. Percorsi rappresentativi di concentrazione [4].

Eccesso di radiazione [W/m ²]	CO ₂ atmosferica [ppm]	Periodo
8.5	>1370	Dal 2100, in aumento
6	850	Stabilizzazione prima del 2100
4.5	650	Stabilizzazione prima del 2100
2.6	490	Picco e dopo decrescita

¹Il forzante radiativo è la misura dell'influenza di un fattore, come ad esempio l'aumento della CO₂ o altri gas serra nell'atmosfera, nell'alterazione del bilancio tra energia entrante ed energia uscente nel sistema Terra-atmosfera. Esso è indice del peso di un fattore nel meccanismo dei mutamenti climatici. Un forzante positivo è associato ad un riscaldamento della superficie terrestre, mentre un forzante negativo è associato ad un raffreddamento. I valori dei forzanti radiativi sono riferiti alle condizioni pre-industriali al 1750 e sono espressi in W/m².

1.1.2 Percorsi socioeconomici condivisi

Poichè l'analisi risultava essere incompleta, un altro gruppo di studiosi ha ideato un set di percorsi alternativi che potessero prevedere lo sviluppo della popolazione, dell'economia, dell'educazione, dell'urbanizzazione e il rateo di sviluppo della tecnologia; essi sono i **SSPs** e definiscono cinque scenari differenti, qui di seguito riportati, nei quali il mondo potrebbe evolversi in assenza di una politica climatica.

1. **SSP₁**: Il mondo si sposta gradualmente verso un percorso più sostenibile, focalizzandosi su uno sviluppo più inclusivo che rispetti l'ambiente. La gestione dei beni comuni migliora lentamente, gli investimenti nell'istruzione e nella sanità incrementano e la crescita economica perde via via importanza per dare maggior rilievo al benessere dell'uomo. La disuguaglianza fra le popolazioni mondiali viene ridotta e il consumo di materie prime e di energia diminuisce in maniera graduale.
2. **SSP₂**: Il mondo segue un percorso in cui le tendenze sociali, economiche e tecnologiche non si discostano notevolmente dai modelli storici. Lo sviluppo e la crescita del reddito procedono non uniformemente, con alcuni Paesi che fanno progressi relativamente buoni, mentre altri non sono all'altezza delle aspettative. Le istituzioni globali e nazionali lavorano per raggiungere gli obiettivi di sviluppo sostenibile, ma compiono lenti progressi. L'ambiente subisce un lento degrado sebbene l'intensità dell'uso di materie prime ed energia diminuisca. La disuguaglianza fra le popolazioni persiste.
3. **SSP₃**: I Paesi vengono spinti a concentrarsi sempre più su questioni interne a causa di un nazionalismo via via crescente. Gli investimenti nell'istruzione e nello sviluppo tecnologico diminuiscono portando così ad un rallentamento dello sviluppo economico. Il consumo di materie prime e di energia aumenta nel corso del tempo e ciò acuisce sempre più le disuguaglianze fra le varie popolazioni del mondo. I problemi ambientali sono di scarsa rilevanza nelle politiche nazionaliste, comportando così un degrado ambientale sempre più evidente.

4. **SSP₄**: Crescono le disuguaglianze fra i Paesi a causa di investimenti altamente diseguali combinati con crescenti disparità nel potere politico. La coesione sociale si degrada nel tempo e divengono sempre più comuni i conflitti e i disordini. Il settore energetico a livello globale si diversifica con investimenti sia su combustibili fossili come il carbone e il petrolio e sia su fonti energetiche rinnovabili.

5. **SSP₅**: In questo scenario il mondo ripone fiducia nei mercati competitivi, nell'innovazione e nelle società partecipi per produrre un rapido progresso tecnologico. Gli investimenti sulla sanità, istruzione ed istituzioni crescono sempre più. Si sfruttano abbondanti risorse di combustibili fossili e si adottano stili di vita ad alta intensità di risorse ed energia in tutto il mondo. Tutto ciò porta ad una rapida crescita dell'economia globale, mentre la popolazione mondiale raggiunge il picco e il declino nel XIX secolo. I problemi ambientali come l'inquinamento sono gestiti con successo [5].

1.1.3 Combinazione dei modelli RCP e SSP

Con l'aggiunta degli SSP sono stati delineati due nuovi percorsi, ovvero RCP 1.9 ed RCP 3.4. Il primo si concentra sulla limitazione del riscaldamento al di sotto di 1.5 °C, l'obiettivo ambizioso dell'Accordo di Parigi. RCP 3.4, invece, rappresenta un percorso intermedio tra l'RCP 2.6 molto rigoroso e gli sforzi di mitigazione meno restrittivi associati a RCP 4.5. Infine, gli studiosi di modelli, stanno progettando di aggiungere RCP 7.0, che rappresenterà la fascia medio-alta della gamma delle future emissioni e del riscaldamento, e sarà un risultato di base piuttosto che un obiettivo di mitigazione. Fornirà, inoltre, un percorso simile alla linea dell'SSP₂.

La combinazione degli SSP ed RCP è mostrata in Figura 1.2. (RCP 7.0 non viene mostrato poiché le modellizzazioni non sono ancora complete). Sull'asse delle ordinate vi sono le emissioni di CO₂ in giga tonnellate per ogni percorso individuato e sull'asse delle ascisse il tempo entro il quale si raggiungerà tale quantità di diossido di carbonio. Per ognuno degli scenari modellizzati, infine, sono stati calcolati dei range di aumento della temperatura globale. Come si evince dal grafico, l'aumento di temperatura terrestre

risulta essere inevitabile. Starà a noi e alle nostre politiche energetiche decidere quale percorso intraprendere per poter limitare gli effetti del riscaldamento globale.

A provocare maggiori danni è sicuramente il consumo di carbone, gas e petrolio, i quali sono responsabili dell'83% delle emissioni totali di anidride carbonica [7]. Anche l'abbattimento delle foreste, l'aumento di allevamenti intensivi e l'uso di fertilizzanti contenenti azoto provocano danni consistenti all'ambiente.

Per poter attuare la decarbonizzazione bisogna intraprendere la strada della **transizione energetica** che consiste nel passaggio da un mix energetico incentrato sui combustibili fossili ad uno a basse emissioni di carbonio basato sulle fonti rinnovabili.

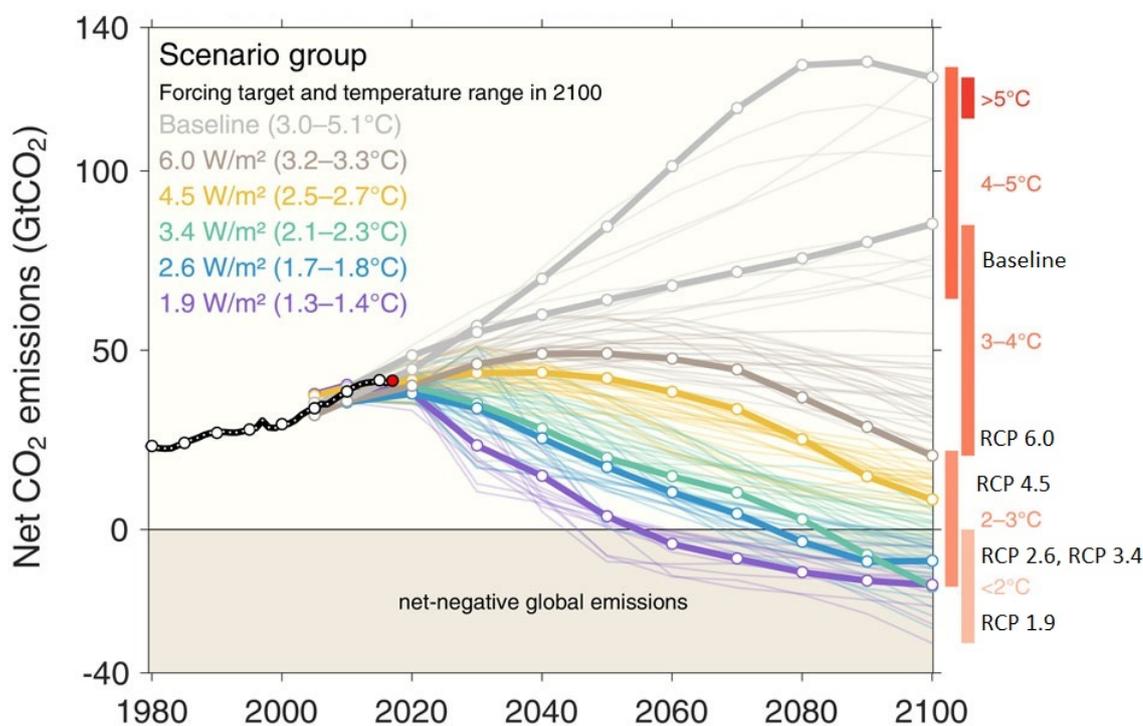


Figura 1.2. Emissioni globali di CO₂ per tutti gli scenari individuati [6].

1.2 Sistemi di stoccaggio energetico

Le fonti rinnovabili, come il sole e il vento, sono costantemente soggette alle variazioni del clima e alle condizioni dell'ambiente che ci circonda. A della loro intermittenza non possono sempre far fronte alle richieste della rete elettrica.

In questi ultimi anni, è possibile accumulare l'energia derivante da fonti rinnovabili grazie ai **sistemi di stoccaggio energetico**. La loro funzione è quella di immagazzinare l'energia e renderla disponibile quando c'è maggiore necessità; questo permette di stabilizzare la rete bilanciando la domanda degli utenti e l'offerta.

Lo stoccaggio energetico, però, rimane ancora una tecnologia in fase iniziale (ad eccezione dell'elettronica portatile), presente solo in alcuni mercati e fortemente dipendente dal sostegno politico. E' stata osservata, infatti, dal rapporto "Energy Storage 2019" dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), una diminuzione di produzione di sistemi di accumulo del 30% rispetto al 2018. In tutto il mondo, nel 2019, sono stati installati 2.9 GW di capacità di stoccaggio, come mostrato in Figura 1.3, contro i 3.3 GW del 2018.

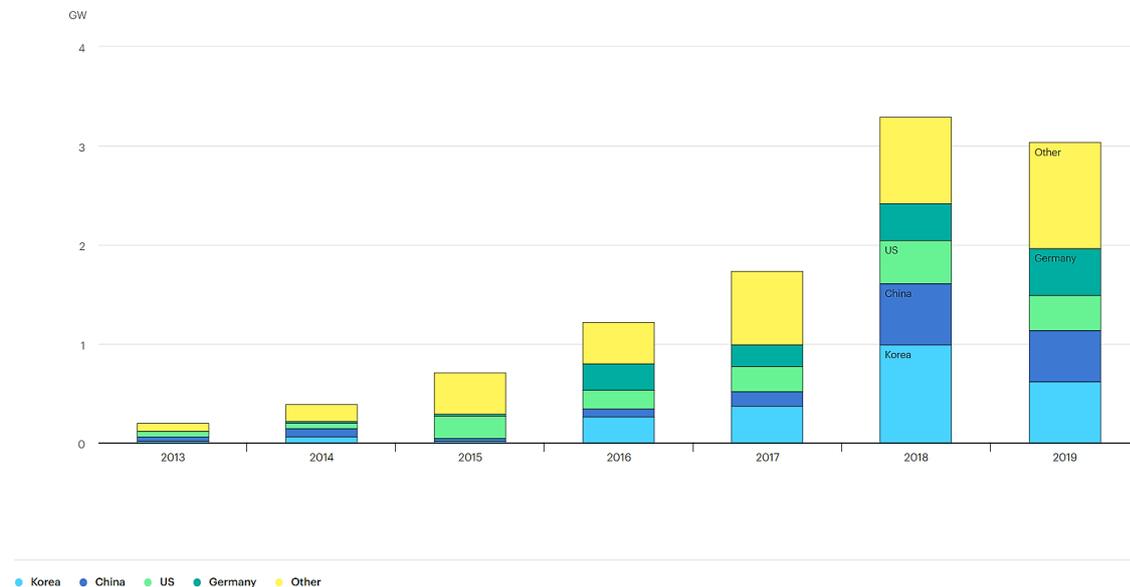


Figura 1.3. Distribuzione annuale dello stoccaggio di energia nelle nazioni [8].

Le installazioni annuali sono diminuite dell'80% in Corea dopo un anno record nel 2018, quando questo Paese rappresentava un terzo di tutta la capacità installata nel mondo. Il calo è dovuto alla crescente preoccupazione per diversi incendi, causati dalle batterie stesse, negli impianti di stoccaggio su reti di distribuzione elettrica nel 2018.

In Giappone, invece, le vendite di accumulatori *behind-the-meter*² sono state elevate, raggiungendo oltre 200 MW e rendendo il Paese leader del mercato globale.

In Europa, la Commissione Europea ha dimostrato un forte sostegno a lungo termine per lo stoccaggio di energia. Il Pacchetto Energia Pulita (CEP) ha definito lo stoccaggio come un'entità separata dalla generazione, dalla trasmissione o dal carico, impedendogli di essere doppiamente tassato durante la ricarica e la scarica [8].

Globalmente, la capacità totale di stoccaggio dell'energia si aggira attorno ai 200 GWh; come si evince dalla Figura 1.4 la maggior parte di questa capacità è attribuita ad una singola tecnologia, ovvero il Accumulo di energia Idroelettrica con Pompaggio (PSH), che quale ricopre il 91% del volume dello stoarge mondiale; seguono poi le batterie con una percentuale del 5%, gli storage termici al 3% e Accumuli Energetici ad Aria Compressa (CAES) con lo 0.5%.

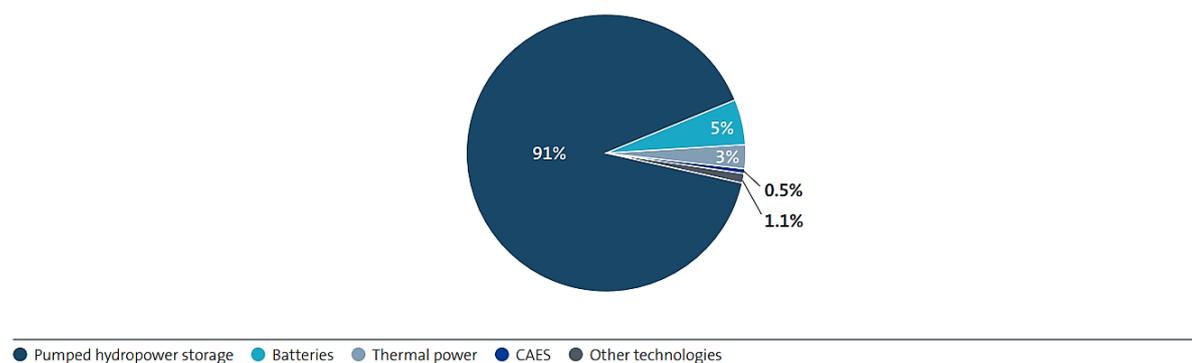


Figura 1.4. Capacità totale installata da tecnologie ad accumulo di energia, 2019 [9].

²Indicano tutte quelle soluzioni di stoccaggio destinate all'utilizzo in campo residenziale, commerciale o industriale la cui posizione si trova "dietro il contatore", ovvero sulla proprietà di chi li ha installati e non sul lato della rete elettrica.

L'utilizzo delle batterie come sistemi di accumulo di energia sta salendo esponenzialmente: vengono annualmente installate ad una velocità che è alla pari di tutte le altre tecnologie di accumulo combinate. Di tutte le tipologie di batterie disponibili, quelle agli ioni di litio sono rapidamente diventate dominanti nel settore tecnologico.

1.3 Accumuli elettrochimici di energia: le batterie

La **pila di Volta** fu il primo generatore statico di energia elettrica mai realizzato. Venne inventata da Alessandro Volta nel 1800 e costituì il prototipo sul quale si basa la batteria moderna. Il nome deriva dal fatto che i dischi metallici che la componevano erano impilati uno sull'altro; ognuno di essi creava una differenza di potenziale tra il metallo e la soluzione acquosa di sali di zinco e di rame posizionata nell'intercapedine fra un disco e l'altro. Questo squilibrio permetteva il passaggio della corrente elettrica nel caso in cui gli elettrodi fossero collegati fra loro tramite un filo conduttore [10].

1.3.1 Funzionamento della batteria

La batteria converte direttamente l'energia chimica, contenuta nei materiali, in energia elettrica tramite reazioni di ossido-riduzione (reazioni redox): una determinata sostanza subisce la perdita di elettroni, ovvero un'ossidazione, mentre l'altra subisce un processo di riduzione, acquistandoli. Questo flusso di elettroni genera una corrente continua.

Batteria è un termine generico che viene utilizzato per riferirsi al sistema, mentre l'unità elementare è chiamata cella elettrochimica; la batteria è costituita da una o più celle, collegate in serie o in parallelo, che sono composte da:

1. **Anodo o elettrodo negativo:** elettrodo sul quale avviene la reazione di ossidazione cedendo elettroni al circuito esterno.
2. **Catodo o elettrodo positivo:** elettrodo sul quale avviene la reazione di riduzione accettando gli elettroni che arrivano dal circuito esterno.
3. **Elettrolita:** conduttore di ioni con il compito di trasferire gli ioni, all'interno della cella, fra un elettrodo e l'altro.

Scarica della cella

In Figura 1.5 viene mostrata schematicamente una reazione di scarica. Sotto un carico elettrico, gli elettroni fluiscono, attraverso il circuito esterno, dall'anodo, che viene ossidato, al catodo, che viene ridotto. Il flusso di corrente elettrica che si viene a creare è bilanciato dal flusso degli anioni e dei cationi che si muovono all'interno dell'elettrolita.

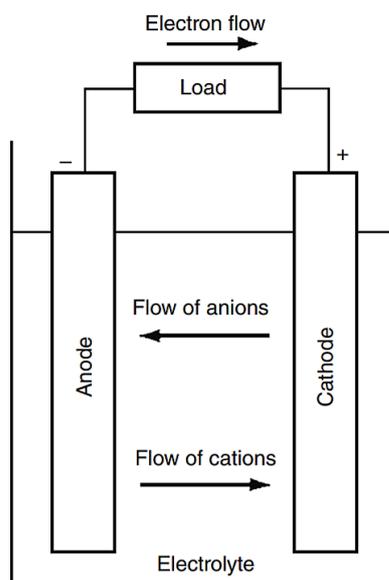


Figura 1.5. Funzionamento di una cella in fase di scarica [11].

La reazione di scarica può essere genericamente riassunta in questo modo:

- Elettrodo negativo, perdita di elettroni, reazione di **ossidazione**: $M \rightarrow M^+ + e^-$.
- Elettrodo positivo, guadagno di elettroni, reazione di **riduzione**: $X + e^- \rightarrow X^-$.
- Reazione **globale**: $M + X \rightarrow M^+ + X^-$.

dove "M" è tipicamente un metallo e X un ossidante, come un ossido o un alogeno che reagiscono per formare ioni.

Carica della cella

Durante la carica, il flusso di corrente viene invertito e l'ossidazione avviene all'elettrodo positivo, mentre la riduzione all'elettrodo negativo [11].

In un esempio in cui, durante una scarica, zinco e cloro hanno reagito per formare il prodotto $ZnCl_2$, la reazione di carica degli ioni solvatati si può scrivere come segue:

- Elettrodo negativo, guadagno di elettroni, reazione di **riduzione**: $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$.
- Elettrodo positivo, perdita di elettroni, reazione di **ossidazione**: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$.
- Reazione **globale**: $Zn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Zn + Cl_2$.

1.3.2 Batterie agli ioni di litio

Negli anni '80 la tecnologia è progredita in maniera significativa con lo sviluppo di prodotti elettronici portatili come videocamere, telefoni cellulari, computer. Questa rivoluzione tecnologica ha portato a una crescente necessità di batterie ricaricabili con un'elevata capacità o con dimensioni e peso ridotti poiché, fino ad allora, le batterie disponibili in commercio come le piombo-acido, nichel-cadmio o nichel-metallo idruro utilizzavano elettroliti acquosi e ciò poneva dei limiti all'aumento di densità energetica e alla riduzione del peso e della taglia. Un'alternativa migliore a queste ultime è risultata essere quella delle batterie agli ioni di litio, un elemento che appartiene al gruppo dei metalli alcalini con una densità di 0.535 g/cm^3 , grazie alla quale risulta essere il più leggero dei metalli.

Dunque, poiché risultavano essere promettenti, la ricerca riguardo le Batterie agli Ioni di Litio (**LIBs**) è iniziata negli anni '80 e la prima commercializzazione è avvenuta nel 1991. Da allora, le LIBs sono cresciute fino a diventare dominanti nel mercato delle batterie specialmente per i dispositivi portatili e, negli ultimi anni, anche per i sistemi di accumulo di energia per le auto ibride o completamente elettriche.

I quattro componenti principali delle batterie agli ioni di litio sono il catodo, l'anodo, l'elettrolita e il separatore. Il materiale che viene usato più comunemente per il catodo è il $LiCoO_2$, mentre per l'anodo vengono adoperati materiali carboniosi. Il funzionamento delle LIBs si basa sul fenomeno di intercalazione reversibile degli ioni di litio nel catodo e

nell'anodo: durante la carica vengono rilasciati ioni di litio che dal catodo migrano verso l'anodo attraversando l'elettrolita. Durante la scarica si verifica una reazione inversa e la migrazione degli ioni produce un flusso di energia elettrica [12].

Nuove tecnologie emergenti: le KIBs e le NIBs

Purtroppo, poiché la richiesta di litio sta aumentando sempre più nel corso degli anni, si sta andando incontro ad una insostenibilità di tipo ambientale per i seguenti motivi:

- **Rarità:** il litio costituisce lo 0.0017% in peso della crosta terrestre.
- **Distribuzione non uniforme:** la maggior parte del litio si trova nell'America del Sud in stati come la Bolivia, l'Argentina e il Cile.
- **Sfruttamento** dei territori sopra citati e delle relative popolazioni.

In futuro, questo limiterà le applicazioni delle LIBs soprattutto per quanto riguarda le batterie di grandi dimensioni utilizzate per gli storage stazionari.

Fra gli anni 2000 e 2020 si è prestata quindi maggiore attenzione agli elementi più vicini al litio nella tavola periodica, ovvero il sodio e il potassio e sono state molte le ricerche e i test effettuati al fine di comprendere se effettivamente questi due elementi potessero essere dei validi sostituti. E' da qui che sono nate le Batterie agli Ioni di Sodio (NIBs) e le Batterie agli Ioni di Potassio (KIBs). Dalla Tabella 1.2 si evince che, rispetto al Li, le risorse di Na e K sono molto più abbondanti e distribuite in maniera migliore sulla crosta terrestre; inoltre, il potenziale dell'elettrodo *vs.* l'Elettrodo Standard di Idrogeno (SHE) dei due elementi è molto vicino a quello del litio e il loro costo è decisamente inferiore.

Tabella 1.2. Proprietà fisiche ed economiche del litio, sodio e potassio [13].

Proprietà	Litio	Sodio	Potassio
Numero atomico	3	11	19
Massa atomica [u]	6.94	22.99	39.09
Raggio atomico [Å]	1.45	1.80	2.20
Raggio ionico [Å]	0.76	1.02	1.38
Punto di fusione [$^{\circ}\text{C}$]	180.54	97.72	63.38
Abbondanza crosta terrestre [mass%]	0.0017	2.3	1.5
Voltaggio vs. SHE [V]	-3.04	-2.71	-2.93
Costo del carbonato [\$/ton]	23000	200	1000
Capacità teorica [mAh/g]	3827	1165	685
Distribuzione	70% America del Sud	Ovunque	Ovunque

1.3.3 Passaggi del lavoro svolto

Il seguente lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di studiare nello specifico le batterie agli ioni di potassio, in particolare il separatore posto fra l'anodo ed il catodo, e di capire se possano essere una valida alternativa alle LIBs per quanto riguarda lo stoccaggio di energia negli impianti. A tal fine, il secondo capitolo tratterà degli elementi fondamentali che compongono una cella agli ioni di potassio e quali sono i materiali che vengono utilizzati maggiormente in questo tipo di applicazioni. Il terzo capitolo invece, è suddiviso tre sezioni: la prima, incentrata sulla spiegazione degli strumenti utilizzati per assemblare la cella, la seconda focalizzata sui materiali impiegati, ovvero il Super P, il potassio metallico e le membrane in Cardolite NC547 e in lignina reticolata con PEGDGE, ed infine la terza nella quale vengono elencate e spiegate brevemente le prove di caratterizzazione elettrochimica, chimico-fisica e termica effettuate sulle membrane. Il quarto capitolo è dedicato ai risultati ottenuti ed alla loro discussione; qui è stato effettuato un confronto fra i due sistemi bio-derivati e la membrana Whatman ampiamente utilizzata nell'ambito delle celle elettrochimiche. Infine, nel quinto capitolo vengono presentate le conclusioni del lavoro svolto e le ricerche future che possono essere effettuate in tale ambito.

Capitolo 2

Batterie agli ioni di potassio

Nel 1954, Rudorff e Schultze scoprirono l'intercalazione del potassio all'interno della grafite. Nel 2003, Ali Eftekhari compose una cella utilizzando il potassio come anodo e il blu di Prussia (PB) come catodo; come elettrolita adoperò KBF_4 1 M in 3:7 carbonato etilenico e etil-metil carbonato (EC:EMC) [14]. Le ricerche su questo elemento sono andate parecchio a rilento lasciando spazio agli studi più approfonditi del litio grazie ai suoi molteplici pregi dal punto di vista elettrochimico, finchè, nel 2015, Komaba et al. e Ji et al. non riuscirono ad ottenere l'intercalazione degli ioni di potassio K^+ nella grafite attraverso l'elettrolita carbonato etilenico e carbonato dietilenico (EC:DEC) [15]. Da qui, le pubblicazioni riguardanti batterie agli ioni di potassio sono via via cresciute nel tempo fino ad arrivare ai giorni nostri nei quali si considerano realmente le KIBs delle future sostitute delle LIBs in ambito industriale.

2.1 Funzionamento della batteria

Come le LIBs e le NIBs, anche le batterie agli ioni di potassio seguono il principio "rocking chair"¹ che si basa sulla migrazione degli ioni K^+ tra anodo e catodo durante il processo di carica/scarica, come mostrato in Figura 2.1.

¹Letteralmente "sedia a dondolo", nome dovuto al fatto che gli ioni K^+ viaggiano avanti e indietro fra anodo e catodo.

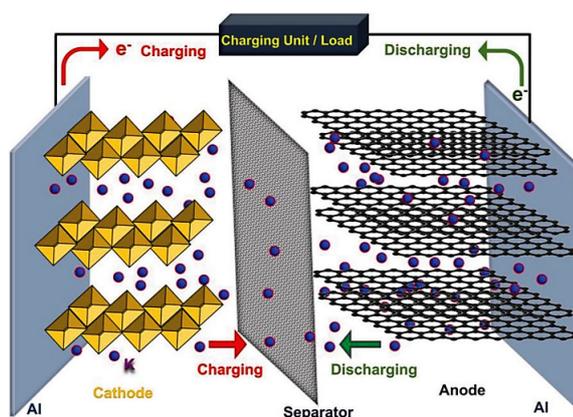


Figura 2.1. Rappresentazione schematica del funzionamento di una KIB [16].

La reazione redox si basa sull'intercalazione e de-intercalazione degli ioni potassio sul lato dell'anodo e del catodo. Questi ultimi sono ionicamente connessi attraverso una membrana porosa, chiamata anche separatore, la quale è immersa in un determinato elettrolita. Le funzioni principali del separatore sono quelle di assicurare un buon trasporto ionico tra i due elettrodi e, allo stesso tempo, di evitare che avvenga un possibile cortocircuito causato dal contatto di anodo e catodo.

Durante il fenomeno di carica gli atomi di potassio sul catodo si ossidano e diventano K^+ , rilasciando gli elettroni al circuito esterno; i K^+ attraversano il separatore e arrivano sull'anodo, combinandosi con gli elettroni provenienti dal circuito esterno. Durante la scarica, i suddetti fenomeni si invertono e avviene la de-intercalazione dall'anodo degli ioni K^+ , che si spostano verso il catodo tramite il separatore e l'elettrolita. Durante questo processo, gli elettroni migrano dall'anodo verso il carico esterno [16].

Affinchè il sistema funzioni correttamente diventa dunque fondamentale la scelta dei materiali per ognuno dei componenti appena citati. Gli elettrodi devono tollerare il processo di intercalazione degli ioni K^+ , mentre l'elettrolita deve assicurarne il trasporto al suo interno. Nelle seguenti sezioni verranno elencati e descritti i materiali impiegati per le batterie agli ioni di potassio.

2.2 Materiali catodici

Come il litio e il sodio, anche il potassio può essere incorporato all'interno di varie strutture cristalline. La maggior parte degli studi sui materiali catodici per le KIBs si è concentrata sui complessi esacianometallici, come il blu di Prussia, metalli stratificati, composti polianionici ed organici che, nei sottocapitoli qui di seguito, verranno brevemente elencati e descritti andandosi a focalizzare sulla loro struttura, i vantaggi e gli svantaggi che comporta il loro utilizzo.

2.2.1 Blu di Prussia e materiali analoghi

Questi materiali seguono la formula molecolare $A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ nella quale A ed M sono rispettivamente metalli alcalini come Li, Na o K e metalli di transizione, e fanno parte della famiglia degli esacianoferrati metallici. Il valore di x dipende dal numero di valenza di M e Fe e può variare fra 0 e 2.

Il PB e i materiali analoghi con potassio (PBAs) sono tra i più promettenti e competitivi per quanto riguarda il catodo delle KIBs grazie al fatto che sono molto semplici da preparare, economici e possiedono una struttura aperta, ben controllabile e un'eccellente stabilità in ciclazione. La loro struttura cubica a facce centrate (FCC) con grandi siti interstiziali, mostrata in Figura 2.2, permette di accumulare gli ioni di potassio durante il processo di carica e di effettuarne l'estrazione durante la scarica.

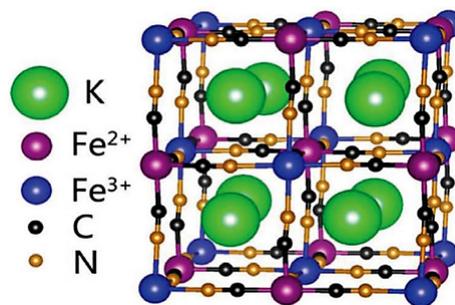


Figura 2.2. Struttura del cristallo di blu di Prussia [17].

Sebbene questi elettrodi abbiano dimostrato un'eccellente stabilità durante i cicli di

carica/scarica, il loro basso contenuto di potassio limita la capacità specifica che si aggira fra i 68 e i 100 mAh/g. Per questo motivo, molti studi scientifici si stanno focalizzando su come migliorare la stechiometria degli ioni K^+ e su come eliminare le molecole d'acqua che stanziano all'interno degli interstizi. Esse aumentano la cristallinità del materiale catodico e, di conseguenza, ne peggiorano la capacità specifica. Alcuni studi sulle batterie agli ioni di sodio hanno mostrato come, rallentando il tasso di cristallizzazione del materiale PBA durante la sua sintesi e successivamente effettuando uno specifico trattamento termico, si sia ridotto notevolmente il tasso di molecole d'acqua interstiziali andando così a migliorare le performance elettrochimiche dell'intera cella [18].

2.2.2 Ossidi metallici lamellari

Gli ossidi metallici sono descritti dalla seguente formula: A_xMO_2 , dove A è il metallo alcalino (come Li, Na, K) ed M il metallo di transizione (come Fe, Mn, Ni, Co). Nelle applicazioni commerciali per LIBs e NIBs, questi materiali sono ampiamente utilizzati come catodi grazie alla loro densità di energia elevata, alla buona stabilità e ai bassi costi di produzione. Generalmente, gli ossidi metallici lamellari possono essere rappresentati con diversi simboli, O o P che descrivono la fase del metallo alcalino che può essere rispettivamente ottaedrica o a forma di prisma complanare; ai simboli, infine, viene affiancato un numero che sta ad indicare la periodicità degli strati.

Purtroppo, a causa del grande raggio ionico del potassio, questi ossidi subiscono un danno strutturale irreversibile sia durante la carica che durante la scarica, portando la capacità della batteria al declino. Si sono così progettati dei materiali nanoporosi che possano mitigare questi problemi andando a promuovere la rapida diffusione degli ioni K^+ e ottenendo un alto valore di efficienza.

2.2.3 Composti polianionici

I composti polianionici sono materiali che hanno attratto particolarmente l'attenzione degli studiosi per le batterie che utilizzano metalli alcalini. Questo perché possiedono una struttura con dei forti legami covalenti e a canale aperto con bassa energia di diffusione

per gli ioni metallici che porta come vantaggio quello di una bassa perdita di ossigeno, alta stabilità termica, alto potenziale operativo e buona stabilità ciclica. La formula che li caratterizza è la seguente: $AM_x[(XO_4)]$, dove M può essere ferro o vanadio e X il fosforo o lo zolfo.

2.2.4 Composti organici

A differenza dei materiali inorganici rigidi sopra citati, quelli organici possiedono diversi pregi come una struttura chimica versatile e flessibile, stabilità elettrochimica, abbondanza sulla crosta terrestre, bassi costi di produzione e minore impatto sull'ambiente. Grazie ai loro deboli legami intramolecolari, gli ioni K^+ possono facilmente intercalare e deintercalare all'interno delle strutture organiche, raggiungendo così una buona capacità specifica e un ottimo rendimento.

Dunque, i composti organici hanno diverse caratteristiche che li rendono dei buoni candidati per i catodi delle KIBs. Tuttavia, i bassi voltaggi di funzionamento di questi materiali fanno diminuire la densità di energia ottenibile. Le piccole molecole organiche possono decomporsi durante le reazioni elettrochimiche, portando così ad una diminuzione della capacità specifica. Prendendo spunto dagli studi sulle batterie agli ioni di potassio, si è visto come sia possibile evitare la dissoluzione delle molecole organiche usando delle tecniche come la polimerizzazione, formazione di sale e solidificazione dell'elettrolita. Un'altra sfida riguarda la bassa conduttività che può essere incrementata miscelando assieme al materiale organico del materiale carbonioso.

2.3 Materiali anodici

Grazie alla sua elevata capacità teorica, il potassio è stato la prima scelta per quanto riguarda i materiali anodici per le applicazioni delle KIBs ad alta energia, ma a causa della sua violenta reattività è stato molto difficile da utilizzare e studiare. Così, negli ultimi anni, la ricerca per un materiale che potesse soddisfare determinati requisiti e che desse una buona capacità è aumentata esponenzialmente e, ad oggi, vi sono diverse famiglie che vengono utilizzate per comporre gli anodi per le batterie al potassio: metalli/leghe,

materiali carboniosi, grafite, ossidi e solfuri di metallo e vari materiali composti. Questi possono essere riuniti in tre macro-gruppi: materiali da intercalazione, materiali di conversione e leghe.

2.3.1 Materiali ad intercalazione

In questo gruppo di materiali vi è la **grafite** che viene più comunemente utilizzata per gli anodi delle batterie KIBs e LIBs grazie alle sue incredibili qualità: ottima conduttività elettrica, buona conducibilità termica e struttura chimica stabile per le inserzioni/estrazioni degli ioni metallici fra gli strati di carbonio. E' risaputo che gli ioni Li^+ , intercalando all'interno della grafite, formano vari composti intermedi durante il processo di carica fino ad arrivare LiC_6 . Allo stesso modo, il potassio forma diversi composti come il KC_{36} fra gli 0.3 e 0.2 V (stage3), il KC_{24} fra gli 0.2 e 0.1 V (stage2) e infine il KC_8 a 0.01 V (stage1), come mostrato in Figura 2.3; questi composti vengono *graphite intercalation compounds* (GICs).

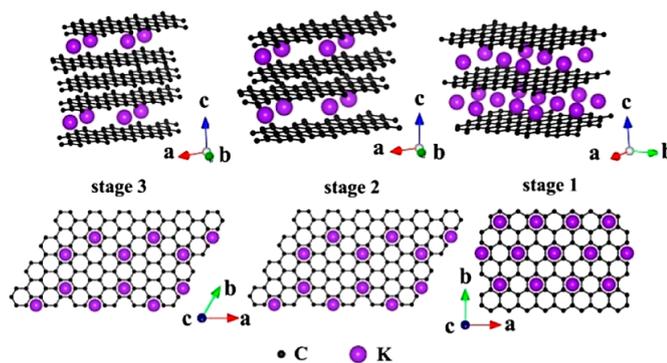


Figura 2.3. Diagrammi della struttura dei diversi K-GICs [19].

Jian et al. studiarono le performance elettrochimiche degli ioni di potassio che intercalavano nella grafite in un elettrolita non acquoso, arrivando ad una capacità specifica di 475 mAh/g dopo il primo processo di potassizzazione e a 273 mAh/g durante la prima depotassizzazione (valore molto vicino alla capacità teorica specifica). L'efficienza Coulombica iniziale è risultata essere di solo 57.4% a causa della formazione dello strato interfaccia solida dell'elettrolita (SEI) sulla superficie della grafite. Inoltre, a 0.5C, gli

autori riportano che la capacità specifica diminuisce rapidamente da 197 a 100 mAh/g dopo soli 50 cicli. Tutto ciò probabilmente è dovuto ai danni che, ciclo dopo ciclo, la struttura carboniosa subisce a causa dell'inserzione/estrazione degli ioni K^+ [19].

Per poter migliorare la capacità e la stabilità della grafite per le KIBs, sono state prese in considerazione diverse strategie come il controllo della morfologia, l'incremento della distanza dei diversi strati della grafite e l'inserimento di una regione più disordinata.

Vi sono poi i **materiali carboniosi** che vengono studiati con molto interesse grazie alla loro ottima attitudine al trasporto degli ioni e degli elettroni dovuta al fatto che possiedono una struttura abbastanza disordinata o parzialmente disordinata con dei domini grafitizzati localizzati a caso. In questo gruppo vengono inclusi solitamente i materiali amorfi carboniosi, gli "hard/soft carbon" e i materiali carboniosi "heteroatom-doped" non grafitici.

Un modo per poter migliorare ulteriormente la loro capacità e il loro rateo di performance è quello del drogaggio, che fornisce siti attivi sulla superficie e favorisce l'interazione fra K^+ e anodo.

2.3.2 Materiali a conversione

In questo tipo di anodi il materiale attivo reagisce con gli ioni del metallo alcalino per modificare lo stato di ossidazione di almeno uno degli atomi di metallo nell'anodo; come risultato si formano dei composti diversi da quelli di partenza. Inoltre, la capacità teorica di questi materiali risulta essere più alta di quelli da intercalazione. La seguente formula descrive il meccanismo di una generica reazione reversibile nei materiali di conversione all'interno delle KIBs: $M_x A_y + (yn)K^+ + (yn)e^- \rightleftharpoons xM + yK_n A$, dove M è il metallo di transizione (Fe, Co, Mo, etc.), A l'anione (O, S, etc.) ed n lo stato di ossidazione di A .

Suddetti materiali sono ancora lontani dall'essere messi in commercio per essere utilizzati come anodi delle KIBs. Ciò è dovuto a diversi problemi come:

- Il re-allineamento strutturale che avviene per bilanciare le trasformazioni chimiche dovute al grande cambiamento volumetrico portando ad una de-coesione e una bassa stabilità ciclica;

- La perdita indesiderata di capacità ed energia a causa della grande differenza di voltaggio fra i processi di carica e scarica;
- La efficienza coulombica (CE)² molto bassa osservata nei primi cicli.

2.3.3 Leghe

Una generica trasformazione reversibile che avviene ad un anodo costituito da leghe può essere riassunta in questo modo: $xA + yM^x + ye^- \rightleftharpoons A_xM_y$, dove A è la lega, M un elemento alcalino come il Li, K o Na, x ed y sono i coefficienti stechiometrici della formula chimica. Durante il processo di carica, il potassio si inserisce e forma una lega con gli elementi; in questo modo K viene immagazzinato. Questo può avvenire in più passaggi con altrettante fasi e variazioni di volume che possono portare ad una eventuale polverizzazione del materiale. Ciò può risultare uno dei problemi principali da affrontare per questo tipo di materiali. Si stanno attuando dunque diverse strategie basate sulle strutture micro/nano-porose o sull'aggiunta di materiali carboniosi che migliorano la conduttività.

2.4 Elettrolita

Una delle parti fondamentali di una batteria è l'elettrolita che garantisce il trasporto degli ioni tra anodo e catodo durante i processi di scarica e di carica; esso influenza le performance, la capacità, il ciclo di vita e la sicurezza della batteria. A causa di ciò, nel corso degli anni, le pubblicazioni scientifiche riguardanti gli elettroliti sono aumentate esponenzialmente, come mostrato in Figura 2.4.

La scelta dell'elettrolita gioca un ruolo fondamentale nelle KIBs poiché bisogna tener conto di tre fattori fondamentali:

1. Potenziale crescita di dendriti, dovuta all'alta reattività del potassio, che possono causare corto circuito, reazioni parassite e la decomposizione dell'elettrolita;

²L'efficienza coulombica rappresenta il rapporto tra la capacità di scarica del ciclo n-esimo, e la capacità di carica del medesimo ciclo.

2. Debole interazione fra K^+ e l'elettrolita a causa della grande dimensione e della bassa acidità degli ioni di potassio;
3. Alta reattività del potassio che, se usato come anodo, porta alla formazione di un SEI instabile e ad una bassa reversibilità dell'intercalazione/deintercalazione degli ioni K^+ .

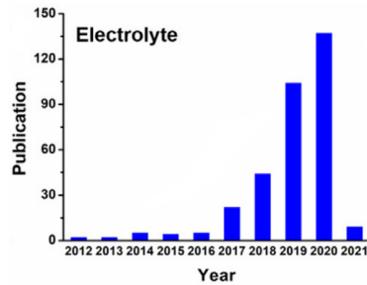


Figura 2.4. Crescita del numero di pubblicazioni riguardo gli elettroliti per le batterie al potassio [20].

Gli elettroliti per le batterie al potassio possono essere divisi in due macro gruppi: **elettroliti liquidi** ed **elettroliti solidi**. I sistemi organici, acquosi e ionici fanno parte del primo gruppo, mentre i sistemi solidi inorganici e i sistemi polimerici rientrano nella famiglia degli elettroliti solidi. Grazie alla loro elevata conduttività ionica, alla buona stabilità elettrochimica, alla compatibilità con gli elettrodi e all'alta densità di potenza, gli elettroliti organici sono i più utilizzati nelle KIBs [20]. Essi sono composti da un sale a base di potassio, solvente organico ed additivi, a differenza degli acquosi che utilizzano l'acqua come solvente. Gli elettroliti ionici, invece, sono costituiti da anioni e cationi organici o da liquidi ionici che vengono accoppiati con un sale di potassio; ciò garantisce una maggiore stabilità dal punto di vista elettrochimico e termico, bassa volatilità ed infiammabilità. Di contro, questi elettroliti possiedono un'alta viscosità, una bassa conduttività ionica e un basso numero di trasporto [21].

A differenza dei liquidi, gli elettroliti solidi possiedono migliori proprietà meccaniche, maggiore sicurezza e una buona stabilità termica, che porta la batteria ad operare anche in condizioni estreme di alta e bassa temperatura (mentre i primi si deteriorerebbero).

Nella sezione successiva verrà posta particolare attenzione alla descrizione degli elettroliti organici, acquosi e solidi al fine di comprenderne al meglio le loro potenzialità. In questa trattazione non verranno analizzati, invece, gli elettroliti liquidi ionici poichè, nonostante le loro molteplici qualità, sono ancora in fase di studio.

2.4.1 Elettroliti liquidi organici

Grazie all'elevata conduttività ionica, alle performance elettrochimiche stabili, all'ampia finestra operativa di voltaggio e all'ottima compatibilità con i vari elettrodi utilizzati, quelli organici sono fra gli elettroliti più utilizzati per le batterie al potassio e sono composti da un **sale** ed un **solvente** con o senza **additivi**. Le proprietà fisiche di questi ultimi due vengono riassunte nella Tabella 2.1.

Tabella 2.1. Proprietà fisiche dei solventi organici e degli additivi maggiormente utilizzati per le batterie agli ioni di potassio [22],[23] .

Solvente	Punto di fusione [°C]	Punto di ebollizione [°C]	Densità a 25°C [g/ml]	Viscosità a 25°C [mPa·s]	Costante dielettrica a 25°C
Carbonato etilenico (EC)	36.4	248	1.32	2.1	89.8
Carbonato propilenico (PC)	-48.8	242	1.20	2.5	65.0
Dimetil carbonato (DMC)	0.5	91	1.07	0.6	3.1
Dietil carbonato (DEC)	-43	126	0.98	0.8	2.8
Dimetossi-etano (DME)	-69	84	0.9	0.5	7.2
1,3-Diossolano (DOL)	-95	75	1.06	-	7.1
Dimetilsolfossido (DMSO)	18.4	189	1.10	1.99	47.2
Trietilfosfato (TEP)	-56	215	1.07	1.7	-

I sali che vengono maggiormente impiegati all'interno degli elettroliti delle KIBs sono il KPF_6 , $KClO_4$, KBF_4 , $KFSI$ e $KTFSI$. Il KPF_6 è uno dei sali più utilizzati grazie alla sua

stabilità elettrochimica; di contro, possiede una bassa efficienza Coulombica, ma questo viene risolto andando ad ottimizzare il solvente. In uno studio effettuato da Chihara et al. è emerso che, utilizzando il KPF_6 , si ottiene un'alta CE nel caso in cui si adoperi il solvente EC:PC; invece, con EC:DEC o EC:DMC l'efficienza rimane abbastanza bassa a causa della decomposizione di DEC e DMC in corrispondenza di bassi voltaggi. Questo sale è compatibile anche con gli eteri DME e DEGDME grazie ai quali riesce a formare un SEI abbastanza sottile ma robusto; inoltre, sono state ottenute delle ottime efficienze Coulombiche e buone stabilità cicliche con 1 M KPF_6/DME o DEGDME su anodi come K_2 , Bi e SnSb [24]. Gli elettroliti a base di KFSI possiedono una conducibilità più alta, una migliore stabilità elettrochimica ed un'elevata solubilità rispetto a quelli con KPF_6 ; anche in questo caso si riscontra un'efficienza Coulombica molto elevata e buone performance durante i cicli di carica/scarica grazie alla formazione del SEI che inibisce la crescita delle dendriti di potassio. Anche il KTFSI è molto solubile sia negli esteri che negli eteri, ma possiede una conducibilità ionica abbastanza bassa rispetto al KFSI.

2.4.2 Elettroliti acquosi

Le batterie agli ioni di potassio che utilizzano gli elettroliti acquosi sono fra le migliori candidate per l'accumulo energetico in rete grazie alla loro non tossicità, sicurezza, basso costo e diffusione ionica elevata. Sebbene siano stati fatti enormi progressi rispetto questo tipo di elettroliti, la scelta dei materiali che compongono gli elettrodi è parecchio ristretta a causa del limitato range di voltaggio al quale la batteria può operare (minore di 2 V) per la dissociazione delle molecole d'acqua che avviene a bassi ed alti voltaggi [25]. In uno studio effettuato da W. Chen et al. è emerso che, utilizzando degli elettroliti ultra concentrati (30 M KFSI in acqua), il range di voltaggio al quale la KIB può operare è quasi raddoppiato rispetto a quello base di 2 V, arrivando ad un valore di 3.97 V [26]. Dunque, le batterie agli ioni di potassio con elettrolita acquoso sono una tecnologia molto promettente nell'ambito dello storage energetico, ma bisogna ancora risolvere i problemi legati ai costi elevati dovuti all'utilizzo di elettroliti molto concentrati. Una soluzione sarebbe concentrare le ricerche su sali più economici ad alta solubilità e su additivi funzionali che creino un'interfaccia stabile.

2.4.3 Elettroliti solidi

La comunità scientifica sta mostrando un interesse via via crescente nei riguardi degli elettroliti solidi (o quasi-solidi) grazie ai loro molteplici vantaggi quali maggiore sicurezza, stabilità termica, grande resistenza ed elevata stabilità durante i cicli di carica/scarica [13]. Essi possono essere divisi in elettroliti solidi inorganici ed elettroliti solidi polimerici.

Elettroliti solidi inorganici

Il primo elettrolita solido inorganico, elettrolita solido β'' -allumina (BASE), venne utilizzato all'inizio degli anni '60 all'interno di una batteria sodio-zolfo. Recentemente X. Liu et al., ispirandosi a quest'ultima, hanno sviluppato una batteria potassio-zolfo con un elettrolita K-BASE [27] che, grazie alla bassa tensione superficiale del potassio liquido e alle forti interazioni fra potassio e β'' -Al₂O₃, ha mostrato delle ottime performance e una maggiore sicurezza rispetto a quella ideata 50 anni fa. Inoltre, la conducibilità dell'elettrolita è risultata essere circa 0.01 S/cm ad una temperatura di 150°C. Oltre al K-BASE sono stati sviluppati altri elettroliti solidi inorganici a base di cristalli ionici con delle conducibilità degli ioni K⁺ accettabili. Tuttavia, si è ancora ben lontani dallo sviluppare delle batterie con alte efficienze ed elevata stabilità durante i cicli di carica/scarica, a causa della complessa relazione che c'è fra il trasporto di ioni e le strutture atomiche dei solidi.

Elettroliti polimerici

Al contrario degli elettroliti inorganici, quelli polimerici possiedono una buona flessibilità ed un'ottima resistenza, necessari per far fronte ai problemi che si creano all'interfaccia. In un recente studio è stato dimostrato che, a differenza degli elettroliti liquidi organici, quelli polimerici sopprimono la crescita delle dendriti di potassio. Lo studio in questione ha messo in risalto le differenze fra le performance elettrochimiche di una KIB con un elettrolita liquido ed una con elettrolita gel-polimerico, ovvero polimetilmetacrilato reticolato (PMMA) e 0.8 M KPF₆ in EC:DEC:FEC. Entrambe le celle sono state configurate nel seguente modo: un anodo in potassio metallico e un catodo di polianilina. Quella

con l'elettrolita polimerico è risultata essere la migliore dal punto di vista della stabilità ciclica e dell'efficienza Coulombica, con una conducibilità a temperatura ambiente di $4.3 \cdot 10^{-3}$ S/cm [28]. Tuttavia, lo studio di questo tipo di elettroliti è strettamente focalizzato sulle LIBs e sulle NIBs. Bisognerà dunque porre maggiore attenzione nei riguardi delle KIBs poichè questo tipo di tecnologia risulta essere molto promettente ma ancora poco esplorato.

2.5 Interfaccia solida dell'elettrolita nelle KIBs

Come discusso precedentemente, gli elettroliti giocano un ruolo fondamentale all'interno della cella poiché ne influenzano le performance. Così, anche l'interfaccia solida che si viene a creare fra l'elettrolita e l'anodo (SEI) è di vitale importanza grazie al fatto che conferisce maggiore stabilità meccanica, chimica e termica all'intera cella. L'importanza di questo strato aumenta ancor più all'interno delle KIB a causa della maggiore reattività del potassio rispetto al litio ed al sodio. Nello studio condotto da Goodenough et al. viene sottolineata la relazione fra la formazione del SEI sull'elettrodo, il più basso orbitale molecolare non occupato da elettroni (LUMO) e il più alto orbitale molecolare occupato da elettroni (HOMO) propri dell'elettrolita. Supponendo che i potenziali elettrochimici dell'anodo e del catodo siano rispettivamente μ_A e μ_C , e che E_{LUMO} ed E_{HOMO} siano i potenziali riferiti ai livelli LUMO ed HOMO, se $\mu_A > E_{LUMO}$, gli elettroni sull'anodo tendono a trasferirsi sull'orbitale non occupato dell'elettrolita, inducendolo così alla riduzione, come mostrato nella prima parte della Figura 2.5. In egual maniera, se $\mu_C < E_{HOMO}$, l'elettrolita tende ad ossidarsi e a contribuire alla formazione del SEI sull'elettrodo [30]. Nello specifico, si è notato come, prima della ciclazione, gli anioni e le piccole molecole di solvente vengano assorbite sul piano superiore di Helmholtz (IHP), mentre le grandi molecole vengano inglobate nel piano esterno di Helmholtz (OHP)³. Dopo la ciclazione, invece, è stato osservato che gli ioni e le molecole si decompongono/ossidano e lo strato IHP sparisce, lasciando spazio alla formazione dello strato SEI, come mostrato nella

³Al confine tra elettrodo ed elettrolita si viene a creare, durante il funzionamento di una cella elettrochimica, un doppio strato elettrico, che venne modellizzato dallo studioso Helmholtz.

seconda Figura 2.5. Qualora lo strato dovesse formarsi sul catodo, prenderà il nome di interfaccia catodica dell'elettrolita (CEI). La struttura di questa interfaccia è costituita

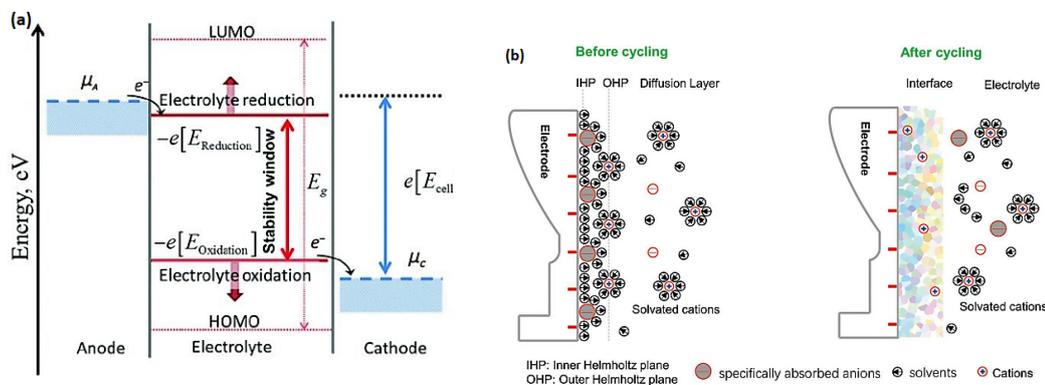


Figura 2.5. (a) Stato energetico dell'elettrodo e dell'elettrolita che porta alla formazione del SEI [29]. (b) Diagramma schematico della formazione dell'interfaccia prima e dopo la ciclazione [30].

da uno strato di componenti organici, derivanti dalla degradazione del solvente organico, e composti inorganici. Nei primi troviamo componenti del tipo RO-COOK e RO-K, dove R sta ad indicare i gruppi alcalini, mentre i composti inorganici consistono generalmente in KF, K_2CO_3 , $KHCO_3$, K_2O , KPF_6 , KFSI, S, P, fosfati, etc. Infine, è stato osservato che, per poter ottenere una batteria sicura ed efficiente, un SEI ideale dovrebbe rispettare le seguenti caratteristiche:

- Spessore adeguato per prevenire il trasferimento di elettroni all'elettrolita ma non troppo denso per evitare l'aumento di resistenza al passaggio degli ioni K^+ ;
- Conducibilità ionica elevata per far fronte alla resistenza di diffusione;
- Buone proprietà meccaniche per potersi adattare alle grandi variazioni di volume dovute all'intercalazione/deintercalazione degli ioni di potassio;
- Ottima stabilità morfologica, strutturale e chimica, che gli permetta di durare a lungo inalterato nei cicli di carica/scarica.

Capitolo 3

Strumenti, materiali e test

Questo capitolo verterà sulla parte sperimentale del lavoro di tesi svolto nei laboratori del Gruppo di Elettrochimica del DISAT. Nella prima parte ci si focalizzerà sugli strumenti utilizzati per creare gli elettrodi e l'elettrolita che andranno assemblati all'interno della EL-cell e della coin cell. In secondo luogo, verranno descritti nel dettaglio i materiali ed, infine, verranno presentati i test svolti per caratterizzare le membrane gel-polimeriche oggetto di questo studio.

3.1 Strumenti utilizzati

3.1.1 Mortaio e pestello

Il mortaio ed il pestello in marmo vengono utilizzati per rendere più fini le polveri del materiale carbonioso Super P che, a causa dell'umidità, potrebbe creare dei grumi all'interno del suo contenitore.

3.1.2 Vibromulino

Il vibromulino (Ball Milling MM400 Retch) è uno strumento che esegue oscillazioni radiali dei vasi di macinazione in posizione orizzontale. Al loro interno viene posto un *vial* contenente Super P con solvente polivinilidenfluoruro (PVDF), legante n-metil pirrolidone

(NMP) e due sferette in zirconia. Tramite vibrazioni, il ball milling, fa sì che queste sfere polverizzino e miscelino il più possibile il composto. Questo strumento possiede tre comandi: il primo inerente la frequenza di vibrazione, il secondo stabilisce la durata ed il terzo indica il programma specifico da utilizzare a seconda delle esigenze. In Figura 3.1 viene mostrato quanto descritto.



Figura 3.1. Vibromulino.

3.1.3 Applicatore automatico per stese

Lo strumento mostrato in Figura 3.2(a) viene utilizzato per effettuare le stese di determinate formulazioni su fogli generalmente in rame o alluminio. Lo spessore viene scelto dall'operatore impostando la lama di uno strumento detto doctor blade, Figura 3.2(b). Quest'ultimo consiste in una lama la cui altezza si regola tramite viti micrometriche. Vi è infine, un braccio meccanico che fornisce il movimento al doctor blade per poter livellare la sostanza spalmata sul foglio; esso può essere impostato a diverse velocità che vanno da un minimo di 50 ad un massimo di 150 mm/s. Nel lavoro svolto la velocità di stesa utilizzata sarà quella di 50 mm/s.

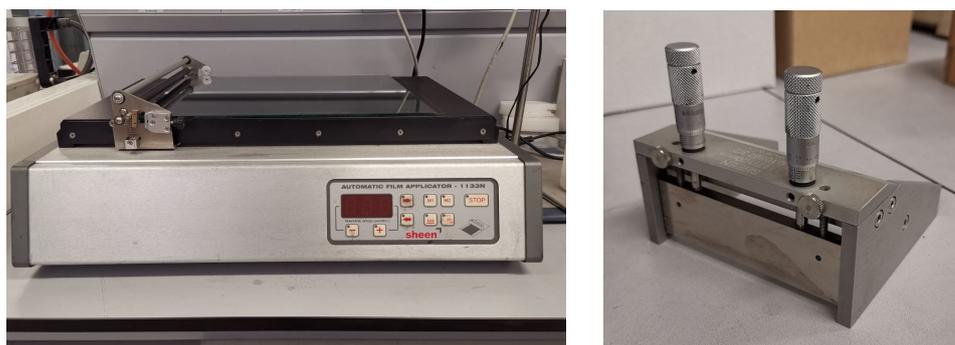


Figura 3.2. (a) Applicatore automatico. (b) Doctor blade.

3.1.4 Cappa aspirante e stufa termostatica

Una volta ultimata, la stesa viene posta prima all'interno di una cappa d'aspirazione, Figura 3.3(a), e successivamente in una stufa termostatica a 40 °C, Figura 3.3(b). La prima è un apparecchio utilizzato per evitare il rilascio di sostanze nocive gassose all'interno del laboratorio, mentre la seconda è una stufa Memmert UF55 in acciaio inox a circolazione d'aria naturale e forzata; possiede sistemi di controllo della temperatura e una o più griglie interne dove posizionare ciò che si desidera scaldare.



Figura 3.3. (a) Cappa aspirante. (b) Stufa termostatica.

3.1.5 Cutter manuale per elettrodi

In Figura 3.4 è mostrato il cutter manuale utilizzato per tagliare gli elettrodi in dischi da 15 mm ciascuno , sia per le configurazioni El-cell che per la coin cell.

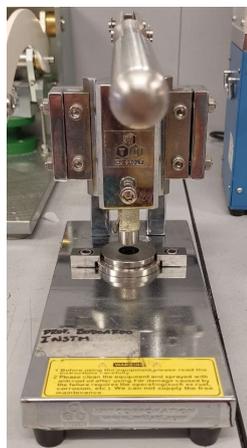


Figura 3.4. Cutter manuale per elettrodi.

3.1.6 Pressa elettrica per coin cell

La pressa elettrica, mostrata in Figura 3.5, viene utilizzata per sigillare le coin cell, le quali vengono inserite in un cilindro inferiore e pressate alla pressione preimpostata.



Figura 3.5. Pressa elettrica.

3.1.7 Buchi glass oven

Per eliminare umidità, impurezze e solventi residui si è usato il Buchi Glass Oven B-585. Esso impone un vuoto di 5 mbar ed una temperatura di 120 °C per un tempo prestabilito; suddetti parametri vengono scelti e controllati tramite un display. Il sistema è costituito da una pompa, Figura 3.6(a), che è collegata mediante un rubinetto ad un tubo in vetro, Figura 3.6(b), il quale è circondato da una struttura in metallo. Vi sono, infine, delle resistenze che garantiscono il riscaldamento fino a 300 °C.



Figura 3.6. (a) Pompa. (b) Tubo in vetro.

3.1.8 Glove box

La glove box è un contenitore sigillato nel quale è possibile manipolare determinate sostanze in un ambiente costantemente controllato e completamente separato rispetto a quello dell'operatore. L'atmosfera al suo interno è costituita da argon che, essendo un gas inerte, garantisce la non reattività degli elementi presenti nella glove box. Due lunghi e resistenti guanti consentono di effettuare prove ed esperimenti senza che però avvenga un contatto diretto con l'atmosfera interna. Inoltre, per assicurare un buon isolamento, la camera viene tenuta ad una sovrappressione che va dai 2 ai 5 bar rispetto all'ambiente

esterno tramite un sistema di ventilazione forzata. La glove box è lo strumento che ricopre maggiore importanza nel laboratorio poiché, al suo interno, vengono assemblate le celle agli ioni di potassio. Quest'ultimo, assieme ai solventi e ad i sali che compongono gli elettroliti, risulta essere molto pericoloso e nocivo per la salute umana. Tramite un sistema di sensori vengono inoltre, controllati i livelli di H_2O e O_2 per evitare che il potassio reagisca e possa recare danni all'interno della cella. Ogni volta che si devono portare componenti e materiali nella glove box è necessario inserirli in una delle due precamere, mostrate in Figura 3.7, ed eseguire processi di "lavaggio" nei quali si susseguono tre vuoti e tre riempimenti di argon, che arriva da un'apposita bombola posta a lato della glove box.



Figura 3.7. Glove box.

3.1.9 Strumenti di acquisizione ed elaborazione dati

Potenziostato Biologic

Il potenziostato Biologic VSP-3e è uno strumento multicanale che processa i dati ottenuti tramite il software EC-Lab. Su di esso sono state effettuate le seguenti prove di caratterizzazione delle membrane polimeriche: voltammetria a scansione lineare, voltammetria

ciclica, stabilità interfacciale, conducibilità e numero di trasporto.

Ciclatore Arbin

Al fine di valutare le performance delle celle assemblate sono state condotte delle prove cicliche di carica/scarica e di crescita di dendriti utilizzando un ciclatore Arbin. Tramite il software MITS Pro, i dati ottenuti dalle analisi svolte vengono analizzati e processati. Una volta prelevati, sia nel caso dell'Arbin che nel caso del Biologic, i dati sono stati rielaborati tramite il software OriginPro.

3.2 Materiali impiegati

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di studiare e caratterizzare due tipi diversi di membrane polimeriche. Il primo tipo, a base di resine epossidiche, si divide a sua volta in tre gruppi a seconda dell'agente legante: membrana NC547FT (anidride esaidro-4-metilftalica), membrana NC547GT (anidride glutarica) e membrana NC547ST (anidride succinica). Il secondo tipo, invece, è a base di lignina con poli(etilene glicol)diglicidil etero (PEGDGE). Sono stati così assemblati due tipi di architettura di cella, ovvero la EL-cell e la coin cell, con la seguente configurazione:

- **Catodo:** Super P carbon black¹;
- **Elettrolita:** Membrana NC547(FT-GT-ST) o membrana in lignina dopo essere state sottoposte a *swelling* in un elettrolita liquido organico (KPF₆ in ECDEC o KPF₆ in DME);
- **Anodo:** Potassio metallico.

Nelle sezioni seguenti verrà posta particolare attenzione sui quattro materiali appena elencati; ne verranno descritte le proprietà e le metodologie di preparazione.

¹In una *full cell* il Super P svolge la funzione di anodo, ma in una *half cell* agisce da catodo.

3.2.1 Super P carbon black

Il Super P carbon black (SPCB) rientra fra i cosiddetti materiali *hard carbon*, che possiedono una struttura disordinata ed un basso livello di grafitizzazione; esso viene prodotto da una reazione parziale di ossidazione di precursori petrolchimici, possiede un'ampia superficie specifica e un'ottima conduttività elettrica. E' spesso impiegato come elettrodo grazie alla sua stabilità strutturale dovuta ad una grande distanza dei piani e ad un'alta presenza di difetti, indice di bassa cristallinità, che aumentano la capacità di accumulo del potassio evitando problemi di variazioni di volume indotti dagli ioni K^+ durante i processi di intercalazione/deintercalazione [31].

Uno dei primi impieghi del Super P come elettrodo è stato all'interno delle batterie agli ioni di sodio, a causa della difficoltà riscontrata dello ione Na^+ ad inserirsi all'interno delle strutture di grafite, comunemente usata nelle LIBs; a differenza del litio, la formazione di composti grafiteici da intercalazione non è favorita dal punto di vista termodinamico [32]. Lo ione Na^+ , di dimensioni maggiori rispetto al Li^+ provoca infatti l'esfoliazione della grafite in grafene, con conseguente espansione e polverizzazione dell'elettrodo. Così, grazie alle sue qualità, questo materiale è stato spesso utilizzato come elettrodo all'interno delle NIBs e delle LIBs.

Proprietà del SPCB

Il Super P possiede una bassa cristallinità, come evidenziato in Figura 3.8 tramite l'analisi *X-ray diffraction* (XRD), e la sua struttura alle immagini del *scanning electron microscopes* (SEM) appare estremamente porosa, con presenza di nanotubi interconnessi fra loro, (Figura 3.9). Questo, come visto in precedenza, comporta diversi benefici per il trasporto ionico ma causa una diminuzione repentina della capacità specifica durante le prime fasi della ciclazione. Nella ricerca sugli elettrodi per le batterie agli ioni di potassio effettuata da F. Di Berardino [33] è stato evidenziato come, nei primi dieci cicli di una KIBs con elettrodo in Super P, la capacità specifica sia variata da 800 a 200 mAh/g, indice della presenza di reazioni elettrochimiche dovute all'elevata superficie di contatto che ha comportato la formazione di uno spesso strato di SEI ed il conseguente consumo eccessivo

di elettrolita. Questo influisce sull'efficienza coulombica iniziale, che risulta essere molto bassa a causa dell'assorbimento irreversibile, all'interno del materiale carbonioso, degli ioni K^+ , che non partecipano più quindi ai successivi processi di carica/scarica. Dopo una prima decina di cicli, il Super P si stabilizza e mostra delle ottime capacità e una efficienza coulombica che si aggira attorno al 100%. E' per questo motivo, e per le qualità elencate nella sezione precedente, che è stato deciso di adoperare il Super P come materiale catodico all'interno delle celle utilizzate in questo lavoro di tesi.

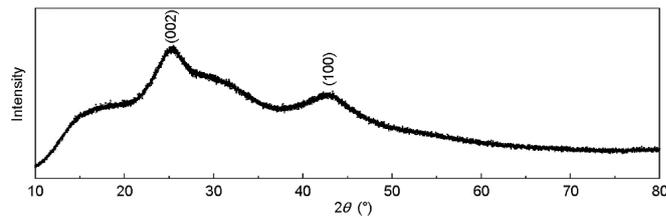


Figura 3.8. Spettro a raggi X del Super P [32].

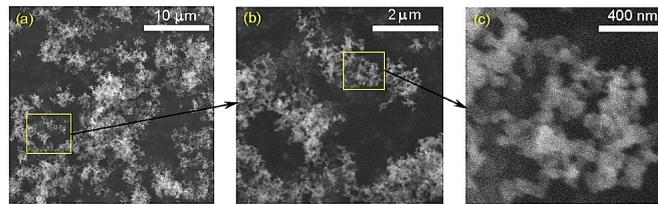


Figura 3.9. Immagini SEM a differenti ingrandimenti del Super P [32].

Preparazione dell'elettrodo in SPCB

Per preparare il catodo in Super P carbon black sono stati seguiti i seguenti passaggi:

1. E' stata pesata, su un foglio di alluminio, una quantità di polvere di SPCB pari a 0.08 g; sono stati poi pesati, all'interno di un piccolo contenitore cilindrico, 0.02 g di PVDF, disciolto in una soluzione di NMP, che funziona da legante all'interno della miscela. Sono state scelte queste quantità affinché si ottenesse, da una massa totale di 0.1 g, l'80% in peso di Super P e il 20% in peso di PVDF.

2. La polvere del materiale carbonioso è stata poi trasferita all'interno di un mortaio e con un pestello si è cercato, per quanto possibile, di eliminare i grumi di materiale in modo tale da ottenere una polvere ben sminuzzata.
3. Grazie ad una micropipetta con una capacità dai 100 ai 1000 μl sono stati inseriti 900 μl di NMP (solvente organico) all'interno del cilindretto contenente PVDF e, poco alla volta, è stata aggiunta anche la polvere di Super P. Sono state inserite, alla fine, due sferette in zirconia per poter favorire una corretta miscelazione.
4. Il piccolo contenitore è stato successivamente inserito all'interno del vibromulino, descritto nel paragrafo 3.1.2, scegliendo un'oscillazione con frequenza di 30 Hz/s per 15 min.
5. La pasta ottenuta è stata trasferita su di un foglio di rame adagiato sull'applicatore automatico di stese. Tramite il doctor blade è stato steso uno spessore di 200 μm di formulazione. La stesa è stata posta all'interno della cappa per una notte intera. Il giorno seguente il tutto è stato inserito all'interno della stufa ad una temperatura di 40 °C per un'ora circa affinché potesse evaporare l'NMP. La stesa ottenuta è mostrata in Figura 3.10. Infine, tramite la lama per elettrodi, sono stati ricavati gli elettrodi da 15 mm di diametro ciascuno e sono stati inseriti all'interno del Buchi glass oven per 4 h ad una temperatura di 120 °C per poter eliminare il solvente residuo. I dischi sono stati poi trasferiti all'interno della glove box.

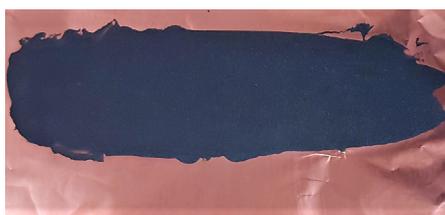


Figura 3.10. Stesa di Super P su foglio di rame.

3.2.2 Potassio metallico

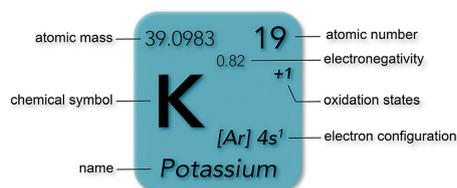


Figura 3.11. Informazioni generali sul potassio [18].

Il potassio è un elemento chimico con numero atomico pari a 19 ed il suo simbolo K deriva dal nome latino *kalium*, che significa alcalino. Come mostrato nel paragrafo 1.3.2, ha un'abbondanza del 2.3% in massa all'interno della crosta terrestre, nella quale risulta essere il settimo elemento più abbondante. E' un solido che all'apparenza risulta argenteo, lucente e molto morbido quando lo si taglia. Reagisce

in maniera violenta sia con l'ossigeno, formando uno strato di ossido, che con l'acqua, nella quale prende immediatamente fuoco. A causa di ciò, per ragioni di sicurezza, viene conservato immerso nel cherosene all'interno di appositi contenitori.

Proprietà del potassio metallico

Negli ultimi anni il potassio metallico sta attirando un'attenzione via via crescente come materiale anodico, grazie al suo basso potenziale elettrochimico e alla sua elevata capacità all'interno di batterie nelle quali si utilizzano elettrodi ad intercalazione. Le batterie che vengono assemblate con questa configurazione vengono dette batterie con potassio metallico (KMBs). Tuttavia, a causa dell'elevata reattività del potassio, le sue applicazioni all'interno delle celle elettrochimiche sono molto poche e sono influenzate dai seguenti fattori:

- **Sensibilità all'O₂:** se esposto anche per pochi secondi all'aria, il potassio reagisce velocemente formando uno strato di ossido, che può portare ad un aumento dell'impedenza e del potenziale all'interno della cella;
- **Reazioni chimiche con l'elettrolita:** a causa dell'elevata reattività di K, l'elettrolita può degradarsi e formare uno strato SEI molto instabile;
- **Formazione di dendriti:** utilizzando il potassio metallico come anodo si rischia la formazione di dendriti che, con la loro eccessiva crescita, possono bucare il separatore e creare un cortocircuito, compromettendo così la sicurezza della batteria.

Nonostante ciò la ricerca sulle KMBs continua ad andare avanti. Diversi studi hanno mostrato come le batterie con K metallico abbiano delle performance elettrochimiche migliori e una densità energetica nettamente superiore rispetto alle batterie con anodo in grafite. Dunque, per poter ottenere batterie altamente efficienti e superare i rischi sopra elencati, una soluzione è l'utilizzo di elettroliti solidi o quasi-solidi. Questi possono prevenire le reazioni fra elettrodi, assicurare una buona capacità ed un'eccellente stabilità ciclica come mostrato nello studio di Gao et al.[28], nel quale la crescita dei dendriti è stata soppressa e la vita dell'anodo in potassio metallico è aumentata grazie all'utilizzo di un elettrolita gel-polimerico. In aggiunta, si è venuto a creare uno strato SEI molto stabile che ha garantito un'ottima stabilità durante i cicli di carica/scarica della batteria. Infine, l'utilizzo di un elettrolita solido limita l'evaporazione del solvente organico, aumentando la stabilità della cella.

Preparazione del potassio metallico

Per preparare l'anodo in K metallico si taglia un piccolo pezzo da un blocco di potassio, e lo si stende con un mattarello cercando di ottenere uno strato uniforme spesso meno di un millimetro. Infine, mediante una punzonatrice da 16 mm di diametro si taglia il potassio appena steso ottenendo così l'elettrodo negativo.

3.2.3 Elettroliti liquidi organici

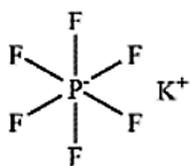


Figura 3.12. Struttura chimica del KPF_6 , [41].

Gli elettroliti liquidi organici per le batterie agli ioni di potassio sono composti da due ingredienti: sali di potassio e solvente con eventuali additivi. I **sali a base di potassio** sono di vitale importanza all'interno dell'elettrolita e, per questa ragione, devono rispettare i seguenti requisiti: buona stabilità chimica, termica ed elettrochimica, alta solubilità e bassa dissociazione, inerzia nei confronti dei componenti della cella, tendenza a formare uno strato SEI stabile ed, infine, basso costo e basso impatto ambientale. Il sale utilizzato in questo

lavoro di ricerca è stato il KPF_6 (Figura 3.12) che assieme al KFSI risulta essere uno dei pochi sali che rispecchia tutte queste caratteristiche.

Il **solvente** è un altro componente dell'elettrolita che gioca un ruolo chiave al suo interno: deve avere un'alta costante dielettrica, una bassa volatilità e bassa viscosità, alta stabilità termica nell'intervallo di temperatura utilizzato; infine, così come il sale, deve mostrarsi inerte nei confronti dei componenti della batteria, avere un'ottima stabilità termica e chimica, un basso costo ed un basso impatto ambientale. Solitamente i solventi si dividono in esteri ed eteri.

A loro volta, gli **esteri** possono essere raggruppati in carbonati ciclici, come il carbonato etilenico (EC) o il carbonato propilenico (PC), carbonati lineari, come il carbonato dietilico (DEC) o il carbonato etil metilico (EMC). Grazie alla sua costante dielettrica pari a 89.78, mostrata precedentemente in Tabella 2.1, l'EC risulta essere il migliore; in questo lavoro, l'EC sarà affiancato dal co-solvente DEC per poter ottenere prestazioni migliori da parte della cella [41] e formare una miscela liquida dato che l'EC a temperatura ambiente è solido.

Gli **eteri** mostrano una buona stabilità e migliori prestazioni e per questo è stato scelto di provare un secondo elettrolita a base di dimetossietano (DME) che, fra tutti gli eteri comunemente usati nelle batterie, mostra la più bassa viscosità, ovvero 0.5 mPa·s. La struttura chimica dei solventi scelti viene raffigurata in Figura 3.13 e Figura 3.14.

Preparazione elettroliti liquidi organici

Le membrane sono state poste in *swelling* per poter assorbire l'elettrolita. Durante le prove effettuate, sono stati utilizzati due tipi di elettroliti organici che differivano per il solvente: in un caso è stato impiegato il KPF_6 0.8 M in EC:DEC e nell'altro KPF_6 0.8 M in DME. Le modalità di preparazione sono state analoghe per entrambi e sono state effettuate all'interno della glove box per evitare eventuali contaminazioni. Come prima cosa si sono pesati 1.4725 g di KPF_6 , poi sono stati inseriti 10 ml di solvente (EC:DEC o DME) all'interno di un matraccio, ed infine un'ancoretta magnetica. Successivamente, con una piccola spatola è stato aggiunto il sale nel matraccio che, a sua volta, è stato posto su di un agitatore magnetico impostato ad una velocità di 500 rpm per far sì che l'ancoretta potesse miscelare al meglio il sale all'interno del solvente. Il sistema è stato lasciato in agitazione per 12 h. Infine, per eliminare il sale non disciolto, con l'aiuto di un filtro a pieghe e di un piccolo imbuto, è stata filtrata la soluzione e posta nell'apposito contenitore.

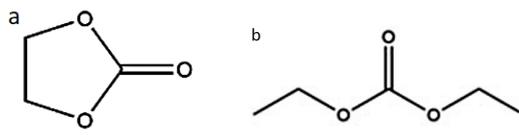


Figura 3.13. (a) Struttura chimica di EC. (b) Struttura chimica di DEC [41].



Figura 3.14. Struttura chimica di DME [41].

3.2.4 Membrane in Cardolite NC547

Le membrane NC547 sono state le prime ad essere state analizzate in questo lavoro di tesi e sono sistemi basati su di una resina epossidica *biobased*, la Cardolite NC547 rappresentata in Figura 3.15. Questa classe di membrane è stata divisa a sua volta in tre gruppi a seconda dell'agente reticolante utilizzato (anidride): NC547FT con anidride esaidro-4-metilftalica, NC547GT con anidride glutarica e, infine, NC547ST con anidride succinica (Figura 3.16).

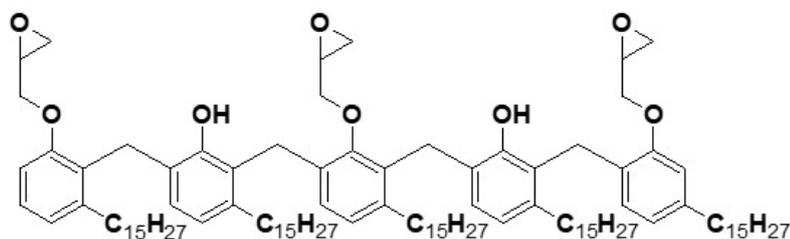


Figura 3.15. Molecola di epossido utilizzata.

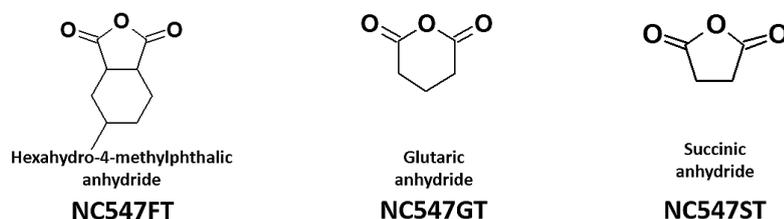


Figura 3.16. Agenti reticolanti.

Proprietà membrane NC547

La Cardolite NC547 è una resina Novolac² con bassa temperatura di transizione vetrosa e buona flessibilità, dovute alla presenza dei gruppi epossidici e alle lunghe catene periferiche alcheniche. Possiede diversi vantaggi, quali eccellente resistenza all'acqua, bassa volatilità, elevata reattività e buona flessibilità che non intaccano le sue prestazioni dal punto di vista

²Molecola polimerica derivante dalla formaldeide e dai fenoli.

strutturale. Grazie a queste qualità, viene impiegata come adesivo, rivestimento flessibile per oggetti e componenti elettronici e promotore di adesione degli uretani.

Per poter studiare la possibilità di preparare un sistema totalmente basato su materiali naturali, alla Cardolite sono state aggiunte, come materiali reticolanti, le anidridi glutarica (G) e succinica (S) bio-derivate. Grazie al loro basso punto di fusione, rispettivamente 52 °C e 119 °C, l'anidride glutarica e l'anidride succinica sono in grado di liquefarsi ad una determinata temperatura di lavorazione, favorendo così una buona miscelazione della resina, che altrimenti risulterebbe fin troppo viscosa ³. In seguito, si è aggiunto un terzo tipo di anidride, ovvero quella ftalica (F), grazie alla sua bassissima temperatura di fusione (-19 °C) e alla sua natura sintetica che ha permesso di effettuare un paragone con i due sistemi costituiti da materiali totalmente naturali. In Figura 3.17 vengono mostrati i meccanismi di reazione fra le anidridi e la resina. Il catalizzatore scelto per la reazione è stato il triazabicyclodecene (TBD), aggiunto alla miscela con una quantità pari al 5% rispetto alle moli di epossido.

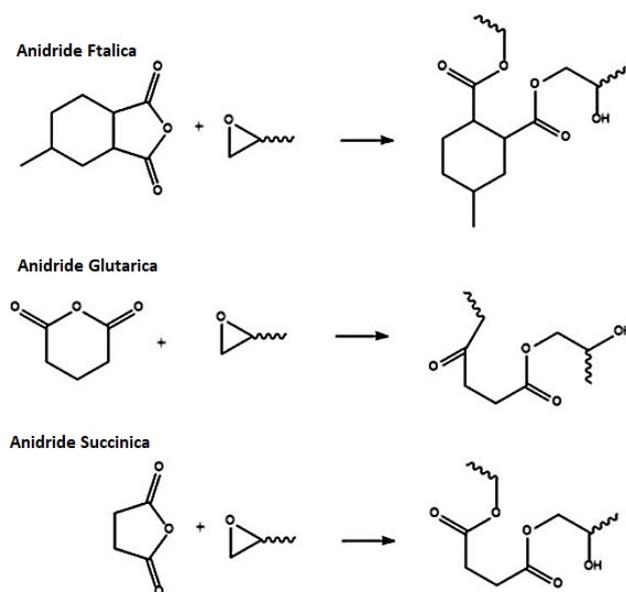


Figura 3.17. Meccanismi di reazione della Cardolite NC547 con le tre anidridi.

³La Cardolite NC547, ad una temperatura di 25 °C, mostra una viscosità compresa fra i 20000 e i 50000 mPa.s.

Preparazione membrane NC547

I campioni delle membrane NC547 sono stati preparati nel seguente modo:

- **Riscaldamento della resina:** all'interno di un becker è stata inserita una certa quantità di resina che è stata pre-riscaldata, tramite una piastra, ad una temperatura di 100 °C al fine di ridurre la viscosità ed aumentarne la capacità di miscelazione.
- **Creazione della miscela:** è stato aggiunto alla Cardolite ogni tipo di anidride sopra descritto, e la miscela ottenuta è stata omogeneizzata tramite agitazione; a questa è stato poi inserito il catalizzatore TBD.
- **Processo di indurimento:** Il liquido ottenuto, è stato depositato e steso su di un foglio in politetrafluoroetilene (PFTE) e trasferito all'interno di un forno ventilato per 5 ore a 160 °C per favorirne l'indurimento.
- **Creazione dell'elettrolita gel-polimerico:** una volta ottenute le membrane NC547, dopo essere state poste per 4 ore a 40 °C all'interno del buchi al fine di eliminare qualsiasi traccia di H₂O, esse sono state inserite nella glove box. Ognuna di esse è stata posta all'interno di un vetrino in immersione nell'elettrolita liquido. In questo lavoro di ricerca, come scritto in precedenza, sono stati usati i due elettroliti liquidi organici KPF₆ 0.8 M in EC:DEC e KPF₆ 0.8 M in DME. Pochi minuti dopo essere state inserite in immersione, le membrane hanno mostrato molta difficoltà ad essere maneggiate a causa del ripiegamento su se stesse; in particolare, le NC547FT e GT sono risultate essere molto fragili nel momento in cui le si estraeva dal vetrino per poterle tagliare con un diametro di 18 mm tramite la punzonatrice. Per poter risolvere il problema è stato provato un tempo maggiore di *swelling* per poter dare la possibilità alle membrane di assorbire più elettrolita e distendersi, passando da 20 a 60 mi circa. Le NC547ST hanno mostrato, invece, un comportamento leggermente più flessibile e meno rigido rispetto alle altre due; è stato difatti più semplice maneggiarle ed inserirle all'interno della cella.

3.2.5 Membrane di lignina

La lignina è una macromolecola fenolica che, combinata con la cellulosa, forma la lignocellulosa ovvero il polimero organico più abbondante sulla Terra e rappresenta, nella biosfera, il 30% del totale del carbonio allo stato organico; inoltre, tramite un processo chiamato *lignificazione*, viene accumulata in maniera naturale all'interno delle pareti cellulari delle fibre, esplicando la funzione di legante. Essa può essere estratta da processi industriali come macerazione e bioraffinazione e, vengono ricavate circa 50 milioni di tonnellate all'anno. Purtroppo, la maggior parte della lignina viene utilizzata come combustibile economico o viene direttamente buttata nelle discariche e questo comporta un inquinamento dal punto di vista ambientale. Tuttavia, a causa della crisi del petrolio, si sta via via ponendo maggiore attenzione sui materiali biodegradabili e la lignina sembra essere una valida alternativa grazie alle sue abbondanti riserve. Per quanto riguarda il campo delle batterie, la maggior parte delle membrane è costituita da materiali polimerici inorganici derivanti dal petrolio, rendendole poco *environmental friendly* [34]. Per venire incontro ai problemi legati a questi materiali, oggi si sta ponendo un'attenzione maggiore sui materiali rinnovabili come la lignina, la cui struttura mostrata in Figura 3.18.

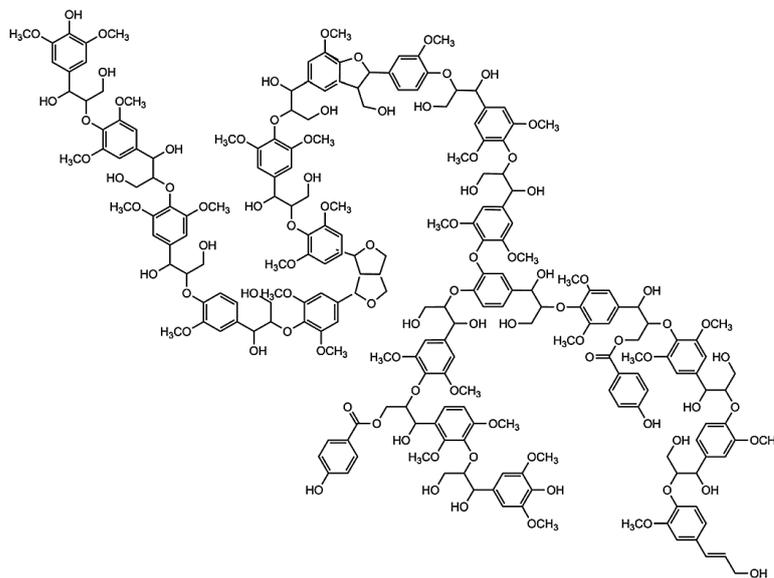


Figura 3.18. Struttura tipica della lignina [34].

Proprietà della lignina

Grazie alla natura biologica delle sue macromolecole, la lignina mostra molte qualità come l'alto contenuto di carbonio, forte stabilità termica, biodegradabilità, buona resistenza e robustezza [35]. In Figura 3.18 si può notare come la lignina abbia una grande struttura ad anello aromatico con la presenza di molti gruppi funzionali attivi grazie ai quali può formare facilmente legami idrogeno e forze intermolecolari con alcuni gruppi funzionali di altri componenti come i polimeri, dando vita ad esempio a membrane polimeriche composite. Queste ultime sono degradabili e possono ridurre in maniera significativa i costi produzione delle batterie. Inoltre, la buona resistenza al calore e l'elevato assorbimento di raggi ultravioletti della lignina rendono queste membrane composite molto competitive ed appetibili per quanto riguarda la branca di ricerca dell'elettrochimica.

Preparazione delle membrane in lignina con PEGDGE

Il secondo tipo di membrane studiate e caratterizzate all'interno di questo lavoro di tesi è stato prodotto reticolando un foglio di lignina (precedentemente ossidato) con poli(etilene glicol)diglicidil etere (PEGDGE). I procedimenti seguiti sono stati i seguenti:

1. **Ossidazione della lignina:** l'ossidazione del foglio di lignina è avvenuta mediante il processo di ossidazione avanzata Fenton, durante il quale il foglio è stato immerso in un beaker di vetro contenente acqua deionizzata (4 ml di acqua per ogni grammo di lignina) e lasciato per 30 min in agitazione. Successivamente, è stato aggiunto del $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol FeCl_2 /g di lignina) e lasciato nuovamente a miscelare per altri 30 min. Infine, è stata inserita H_2O_2 per raggiungere una concentrazione fra lo 0.0 e l' 1.5% e dopo 24 h di continua agitazione a temperatura ambiente, il foglio di lignina è stato fatto asciugare a temperatura ambiente.
2. **Reticolazione con PEGDGE:** la lignina precedentemente ossidata è stata dissolta in 3.3 M di soluzione acquosa di NaOH ad una temperatura di 50 °C. Dopodiché è stata inserita una certa quantità di PEGDGE (0.5-2 g di PEGDGE ogni grammo di lignina) e il sistema è stato lasciato a reagire per 12 h. Successivamente, la membrana reticolata è stata neutralizzata con 0.1 M di acido solforico, lavata con

acqua deionizzata ed, infine, asciugata sotto vuoto a 50 °C [36]. In Figura 3.19, si può osservare lo schema della reazione di reticolazione fra PEGDGE e lignina.

3. **Creazione dell'elettrolita gel-polimerico:** una volta ottenute (Figura 3.20) le membrane sono state inserite all'interno dei buchi glass oven per 4 h a 40 °C circa per poter eliminare qualsiasi traccia di H₂O. Ultimato questo procedimento, sono state trasferite all'interno della glove box. Per poter assorbire l'elettrolita, sono state poste in *swelling* per 20/40 min (sono stati utilizzati gli stessi elettroliti liquidi organici citati nella sezione 3.2.4). Infine, mediante una punzonatrice, è stata ricavata una membrana da 18 mm di diametro da poter inserire all'interno della cella elettrochimica.

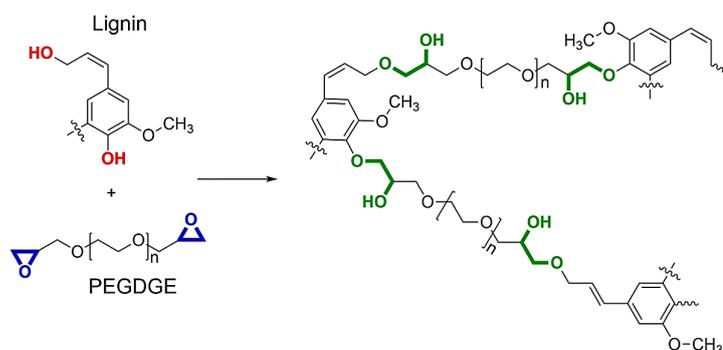


Figura 3.19. Schema della reazione di reticolazione fra PEGDGE e lignina in condizioni alcaline [36].



Figura 3.20. Membrana in lignina ottenuta mediante reticolazione con PEGDGE.

3.2.6 Assemblaggio delle celle

Le celle elettrochimiche sono state assemblate in due diverse configurazioni ovvero EL cell e coin cell; qui di seguito verranno descritte le modalità di montaggio e i principali componenti di ognuna.

EL-cell

All'interno del cilindro cavo in acciaio, sono stati inseriti l'anodo in potassio metallico da 16 mm, la membrana (NC547 o lignina) da 18 mm posta precedentemente in *swelling* ed, infine, il Super P da 15 mm. Successivamente è stato chiuso il sistema con un piccolo pistone, sopra al quale è stata posizionata una molla e il coperchio della cella. Infine, per poter chiudere il tutto ermeticamente si è avvitata una vite a farfalla presente nel supporto (bracket) (Figura 3.21).

Coin cell

La coin cell si presenta come mostrato in Figura 3.22 ed è stata assemblata seguendo un ordine seguente: uno spacer da 0.2 o 0.5 mm, a seconda dello spessore presentato dagli elettrodi, l'anodo in potassio metallico, la membrana posta precedentemente in *swelling* e il catodo in Super P. Infine, sono stati inseriti uno o più spacer (a seconda delle necessità), una molla ed il coperchio superiore della cella. Poichè la coin cell non possiede un supporto come la EL cell che ne garantisca la chiusura ermetica, come ulteriore passaggio essa è stata inserita, una volta tirata fuori dalla glove box, all'interno della pressa elettrica descritta in precedenza. I diametri degli elettrodi e della membrana sono i medesimi che sono stati utilizzati nella EL-cell.

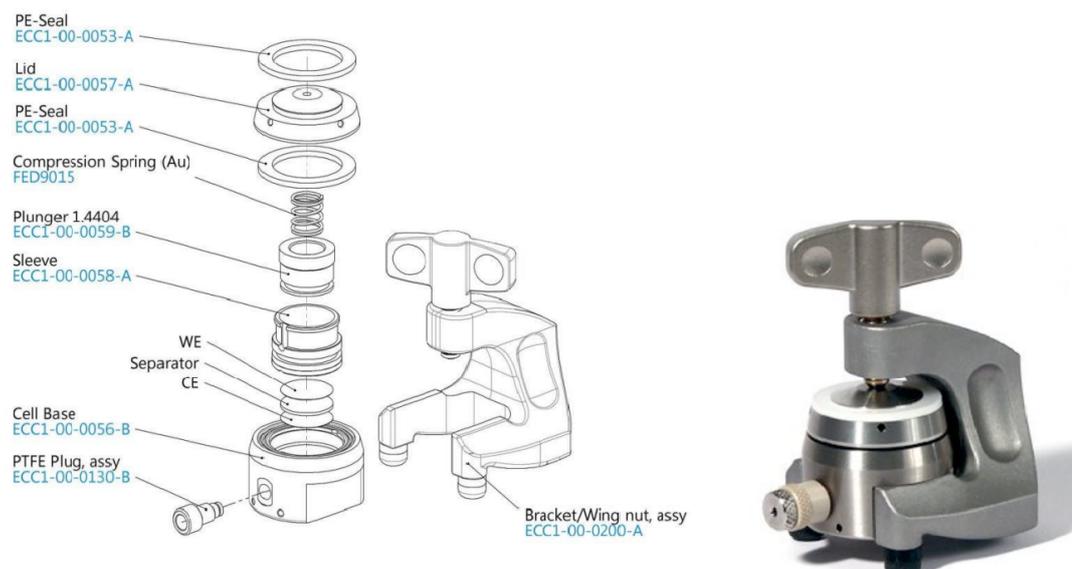


Figura 3.21. Rappresentazione schematica dei componenti interni ed esterni di una EL-cell [37].

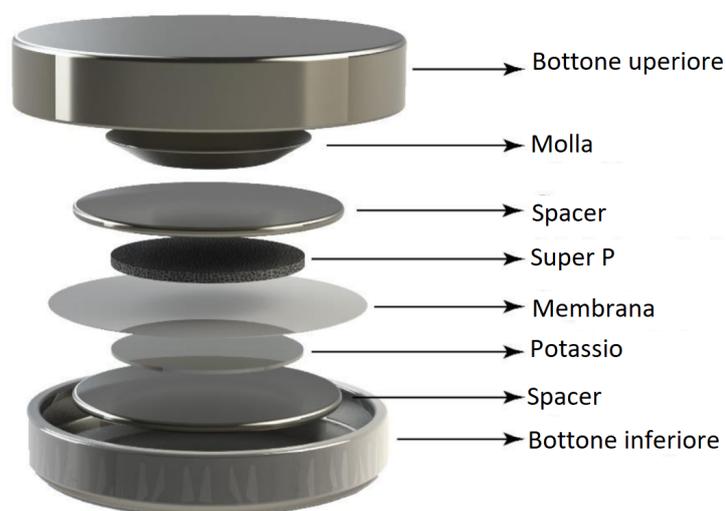


Figura 3.22. Rappresentazione schematica dei componenti di una coin cell [38].

3.3 Test effettuati

Per poter studiare le performance e le proprietà delle membrane descritte precedentemente, sono stati condotti test galvanostatici al ciclatore Arbin e di caratterizzazione elettrochimica al potenziostato Biologic VSP-3e. Le prove effettuate vengono descritte nelle sezioni seguenti.

3.3.1 Ciclazione galvanostatica

La ciclazione galvanostatica è un test nel quale alla cella vengono fornite due correnti uguali in modulo e contrarie in segno: quella positiva corrisponderà alla corrente di carica, durante la quale avviene la deintercalazione degli ioni K^+ dal catodo, e quella negativa corrisponderà alla corrente di scarica, durante la quale avviene l'intercalazione degli ioni K^+ all'interno del catodo. Tale corrente si ricava nel seguente modo:

$$C = \pm C_{spec} \cdot m_{att} [A] \quad (3.1)$$

$$m_{att} = 0.8 \cdot (m_{elett} - m_{rame}) [g] \quad (3.2)$$

dove

- C_{spec} : corrente specifica pari a 0.05 A/g;
- m_{att} : massa attiva dell'elettrodo pari all'80% (percentuale di Super P nella miscela con il PVDF) della massa complessiva dell'elettrodo meno la massa del collettore in rame;
- m_{elett} : massa dell'intero elettrodo che viene pesata su di una bilancia all'interno della golve box;
- m_{rame} : vengono prelevati 10/12 dischi di rame dal diametro di 15 mm ciascuno dal foglio della stesa effettuata; vengono pesati singolarmente e la media risultante sarà pari alla massa del rame, usato come collettore di corrente.

Una volta calcolate, le correnti andranno inserite all'interno del software dell'Arbin nel quale andranno poi definiti il voltaggio massimo e minimo entro i quali far avvenire la ciclazione, il numero massimo di cicli che si vogliono effettuare con la cella e la frequenza di campionamento dati (solitamente 10 o 30 s). La carica avverrà fra gli 0.01 e i 3 V, viceversa la scarica.

Ultimate le ciclazioni, il software fornisce un foglio excel dal quale vengono prelevati i dati delle capacità di carica/scarica inerenti ad ogni ciclo effettuato. Questi vengono poi processati sul programma OriginPro sul quale, durante il lavoro di ricerca, sono state calcolate la capacità specifica di carica/scarica e l'efficienza coulombica seguendo le equazioni:

$$SCC = 1000 \cdot \frac{CC}{m_{att}} \left[\frac{mAh}{g} \right] \quad (3.3)$$

$$SDC = 1000 \cdot \frac{DC}{m_{att}} \left[\frac{mAh}{g} \right] \quad (3.4)$$

$$CE = 100 \cdot \frac{SCC}{SDC} [\%] \quad (3.5)$$

Dove SCC è la capacità specifica di carica e SDC la capacità specifica di scarica.

3.3.2 Spettroscopia di impedenza

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è stata condotta al Biologic VSP-3e sotto controllo potenziostatico (PEIS) o galvanostatico (GEIS); per i test effettuati in questo lavoro di tesi, è stato scelto il controllo a potenziale costante. La PEIS consiste nell'applicare ad una cella simmetrica (potassio-membrana-potassio) un voltaggio costante, in un range di frequenza fra i 100 kHz e i 10 mHz, e nel misurare la corrente di risposta, che risulta essere di tipo sinusoidale. La relazione fra queste due grandezze viene fornita dalla legge di Ohm nella quale l'impedenza Z è un numero complesso che dipende dal rapporto fra tensione applicata e corrente risultante e dall'angolo di sfasamento ϕ fra i due, come si evince dall'equazione 3.6. Al termine della prova, viene generato uno spettro d'impedenza su di un piano complesso, detto grafico di Nyquist come mostrato in Figura

3.23, nel quale l'asse delle ordinate consiste nella parte immaginaria e l'asse delle ascisse consiste nella parte reale dell'impedenza [40].

$$Z = \frac{V}{I} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) = Z' + jZ'' \quad (3.6)$$

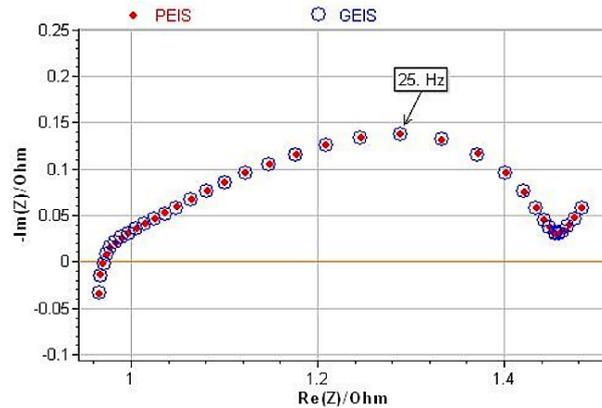


Figura 3.23. Rappresentazione di una PEIS e una GEIS, che mostrano lo stesso risultato nelle stesse condizioni sperimentali [39].

Al fine di ottenere risultati accurati, per poter effettuare una PEIS bisognerà assicurare uno stato stazionario del voltaggio della cella. Per fare ciò, la prova viene effettuata con un'ampiezza di segnale potenziostatico relativamente piccolo di 10 o 20 mV per rimanere in un range di risposta lineare. Pertanto, prima di dare inizio al test, si applica un periodo di "rest" o di circuito aperto di voltaggio (OCV) nel quale il potenziale della cella tende a stabilizzarsi.

3.3.3 Voltammetria ciclica

La voltammetria è una tecnica usata in ambito elettrochimico al fine di ottenere informazioni riguardanti la velocità delle reazioni, i potenziali di riduzione ed ossidazione, e la reversibilità delle reazioni avvenute. Tale prova si basa sulla variazione, a velocità costante, del potenziale presente fra i due elettrodi e misura la corrente in risposta alla variazione. Nella voltammetria ciclica vengono definiti l'elettrodo di lavoro (WE), l'elettrodo di riferimento (RE) ed il controlettrodo (CEI). Quello di riferimento possiede un un potenziale

ben definito e stabile e viene usato come riferimento per la misura della differenza del potenziale fra il WE e il CEl; è il voltaggio di quest'ultimo che varia e che viene tenuto sotto controllo dal potenziostato. Il controlettrodo ha come compito quello di rendere completo il circuito elettrico. Durante il test viene dunque fatto variare il potenziale del WE, tenendo quello del RE come riferimento, ad una data velocità di scansione (misurabile in V/s) fino ad un valore massimo di potenziale, dopodichè viene riportato al valore iniziale; da qui il nome voltammetria ciclica (CV). Come risultato si ottiene un grafico nel quale l'asse delle ascisse rappresenta il potenziale applicato al sistema e l'asse delle ordinate la corrente ottenuta in risposta a tale variazione [42]. Il grafico può essere diviso in una parte superiore ed una inferiore: nella prima si trova la corrente ottenuta in risposta durante la reazione di ossidazione, detta anche corrente anodica, nella seconda vi è quella ottenuta durante la reazione di riduzione, chiamata corrente catodica, come ad esempio riportato in Figura 3.24. Nel grafico il potenziale cresce da sinistra verso destra, quindi $E_2 > E_1$. Infine, la velocità di scansione dei dati è pari a 0.1 mV/s.

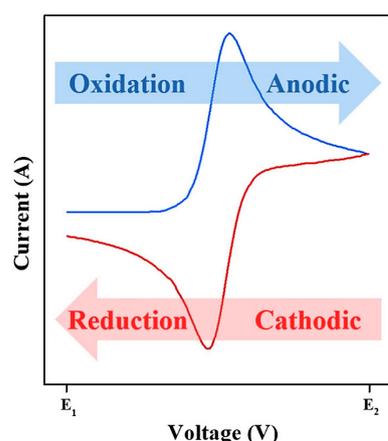


Figura 3.24. Rappresentazione schematica di una voltammetria ciclica [43].

Per poter prevedere la risposta del sistema alla variazione di potenziale di un elettrodo, che dipende dalla concentrazione delle specie ossidate (Ox) e ridotte (Red), si segue l'equazione di Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Red)}{(Ox)} \quad (3.7)$$

dove E è il potenziale elettrochimico della cella che si vuole analizzare, E^0 è il potenziale standard della coppia Red/Ox, R è la costante di stato dei gas, T la temperatura, n il numero di elettroni ed F la costante di Faraday. Nelle prove condotte in questo lavoro di tesi, per effettuare il test la CV è stata assemblata una cella completa con la configurazione potassio/membrana/Super P, ed è stato imposto un range da 0 a 3 V.

3.3.4 Voltammetria a scansione lineare

Nella voltammetria a scansione lineare (LSV) si fa variare il potenziale in un solo senso con una certa velocità di scansione. La LSV è utile per comprendere il rateo di elettroni trasferiti durante il processo e la reattività elettrochimica dei materiali. Il grafico ottenuto sarà il medesimo di quello della CV, ma senza il ciclo completo, dunque si potrà osservare solamente una corrente di risposta anodica o catodica. La velocità di scansione è superiore ed il range di potenziale imposto nelle prove effettuate è da 0 a 6 V. In questo caso, la velocità di scansione è pari a 0.1 mV/s.

3.3.5 Numero di trasporto

Il numero di trasporto indica il rateo di corrente elettrica derivante dal passaggio degli ioni positivi rispetto all'intero flusso di corrente ionica. Esso può andare da un minimo di 0 ad un massimo di 1; nel caso in cui fosse molto vicino all'unità, vorrebbe dire che le performance conduttive della cella sono interamente imputabili al flusso di cationi e che la polarizzazione dell'elettrolita è minima durante i cicli di carica/scarica. Ciò comporterebbe un'elevata densità di potenza. Per quanto riguarda il lavoro svolto, lo scopo di questa prova è stato quello di comprendere l'attitudine della membrana presa in esame a condurre gli ioni K^+ . Durante il test, è stata utilizzata una cella simmetrica costituita da potassio/membrana/potassio. I passaggi effettuati per condurre la prova sono stati i seguenti:

- Periodo di rest di qualche ora per far sì che il potenziale della cella assemblata si assesti e rimanga pressoché costante;
- PEIS, descritta nella sezione [3.3.2](#);

- cronoamperometria (CA), che consiste nella misurazione della corrente in funzione del tempo, in risposta ad una variazione istantanea di potenziale. Il grafico ottenuto da questa prova consiste in una parte iniziale nella quale si osserva un picco di corrente dovuto alla variazione repentina di potenziale, e in un'altra in cui la corrente raggiunge, dopo un tempo di circa 40/60 min, lo stato stazionario;
- PEIS.

Il numero di trasporto viene così calcolato:

$$t_+ = \frac{I_s \cdot (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 \cdot (\Delta V - I_s R_s)} \quad (3.8)$$

dove R_0 ed R_s sono rispettivamente la resistenza finale misurata durante la prima PEIS e la resistenza finale misurata durante la seconda PEIS, I_0 ed I_s sono la corrente di picco e la corrente alle condizioni stazionarie, ΔV è la variazione di potenziale applicata durante la CA, ovvero 20 mV.

3.3.6 Crescita delle dendriti

L'utilizzo diretto del potassio metallico come anodo all'interno della cella elettrochimica accresce la probabilità di una eventuale formazione di dendriti durante il momento di *plating* degli ioni K^+ . Ciò potrebbe causare problemi di sicurezza e basse performance. Per poter comprendere al meglio quanto l'elettrolita gel-polimerico riesca a far fronte alla crescita delle dendriti mediante la creazione di uno strato SEI stabile, è stata assemblata una cella con configurazione simmetrica, potassio/membrana/potassio e, dopo un periodo di assestamento di 5 min è stata messa a ciclare. Si è effettuato, ad ogni ora, un ciclo di carica ed un ciclo di scarica ad una corrente specifica di $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. I cicli effettuati con tale valore sono stati 50; successivamente, è stato raddoppiato fino ad arrivare a 100 cicli. Alla fine delle ciclezioni si otterrà un grafico con i valori di corrente imposta e potenziale sui due assi delle ordinate ed il tempo trascorso sull'asse delle ascisse; un aumento anomalo di potenziale sarà indice dell'eventuale crescita di dendriti. Nel caso in cui la cella dovesse andare in cortocircuito, il motivo potrebbe essere la formazione eccessiva di dendriti che, bucando la membrana, hanno indotto il contatto diretto fra elettrodo positivo ed elettrodo negativo.

3.3.7 Analisi della diffrazione dei raggi X

L' XRD, permette di analizzare la struttura chimica di un determinato materiale tramite l'utilizzo di un fascio di raggi X che, interagendo con gli atomi nel cristallo, vengono deviati con angoli differenti a seconda della lunghezza d'onda del raggio e del piano colpito. La distanza d fra gli atomi che compongono i piani del materiale analizzato può essere calcolata seguendo la legge di Bragg, dove λ è la lunghezza d'onda del raggio X, θ l'angolo creatosi fra il raggio ed il campione, n è l'ordine di riflessione, solitamente pari ad 1.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.9)$$

3.3.8 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) consiste nel variare la temperatura di un campione e registrare le sue variazioni di peso. Queste vengono studiate al fine di ottenere informazioni riguardanti le transizioni di fase, la disidratazione, la decomposizione e la perdita di solvente di una determinata sostanza. Dunque, grazie a questa tecnica, si possono determinare la termodinamica e la cinetica che governano i processi in cui si ha una perdita di massa. La temperatura, solitamente, varia ad una velocità impostata dall'operatore, mentre l'atmosfera nella quale si trova il campione può contenere aria o gas inerti come l'argon, l'elio o l'azoto. Tale tecnica viene spesso utilizzata per la valutazione del contenuto di vetro presente in un polimero a seconda della variazione della massa di quest'ultimo [44].

3.3.9 Calorimetria a scansione differenziale

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica in cui viene misurato il quantitativo di calore assorbito o rilasciato da un campione, che viene riscaldato o raffreddato, rispetto ad un valore di riferimento. La sostanza che fa da riferimento è costituita principalmente da solvente, mentre il campione è formato dal materiale a cui viene aggiunta la stessa quantità di solvente. La DSC è un'analisi che fornisce informazioni sulla quantità di calore coinvolto in un passaggio di stato o in una reazione chimica. Tramite la variazione

di calore ottenuta, si può calcolare se il processo avvenuto è esotermico o endotermico. L'ambiente nel quale viene condotta questa prova è chiuso e separato dall'ambiente esterno. Tale tecnica può essere utilizzata per determinare la temperatura di transizione vetrosa, la percentuale di cristallinità, la purezza di un materiale e la cinetica di reazione [45].

Capitolo 4

Risultati e discussioni

In questo capitolo verranno mostrati e discussi i risultati ottenuti dalle prove elencate nel capitolo precedente; esso sarà strutturato nel seguente modo: nella prima sezione verranno illustrate le prove effettuate con un separatore commerciale di uso comune chiamato Whatman¹, al fine di poter avere dei valori di riferimento. Nella seconda e terza parte del capitolo verranno presentati i risultati dei test riguardanti le celle elettrochimiche assemblate con le membrane in Cardolite NC547 e in lignina.

4.1 Caratterizzazione delle membrane in Whatman

Il Whatman svolge unicamente il compito di separare l'anodo dal catodo, e viene imbevuto con elettrolita liquido. La cella è stata assemblata nel seguente modo: potassio come anodo, membrana Whatman imbevuta di 12/14 gocce di elettrolita organico KPF₆ 0.8 M in EC:DEC, ed infine Super P come catodo. Qui di seguito verranno elencate le prove effettuate con le celle aventi questa configurazione in modo tale da avere dei valori di riferimento rispetto alle celle assemblate con i due elettroliti polimerici sostenibili.

¹Separatore in fibra di vetro largamente utilizzato all'interno delle celle elettrochimiche.

4.1.1 Prestazioni elettrochimiche

Per poter determinare le prestazioni elettrochimiche della membrana, è stata condotta una prova di ciclazione galvanostatica ad una corrente specifica di 0.05 A/g, per 100 cicli totali, con una finestra di potenziale da 0.01 a 3 V per la carica e viceversa per la scarica. I grafici ricavati sono i seguenti: il primo che mette in relazione la capacità specifica di carica/scarica e l'efficienza coulombica con il numero di cicli effettuati, il secondo che mostra l'andamento del potenziale a seconda delle capacità specifiche di carica/scarica.

In Figura 4.1, si può notare come la capacità specifica di scarica abbia un picco iniziale di 540 mAh/g, per poi diminuire in maniera repentina fino ad arrivare ad un valore circa costante di 100 mAh/g; anche la capacità specifica di carica possiede un picco iniziale di 150 mAh/g, per poi raggiungere un plateau di 100 mAh/g. Questo influisce molto sull'efficienza coulombica che, come si evince dal grafico, nei primi 5 cicli raggiunge un valore molto basso in corrispondenza della brusca variazione di andamento delle capacità specifiche, per poi assestarsi ad un valore di circa 98%. Come spiegato nel capitolo 3.2.1, ciò può essere dovuto alla struttura estremamente disordinata del Super P che, a causa della presenza di innumerevoli difetti e quindi dell'elevata superficie di contatto, reagisce formando uno strato SEI con il conseguente consumo eccessivo di elettrolita.

Il secondo grafico, in Figura 4.2, mostra i profili del voltaggio in funzione della capacità specifica, a seconda che avvenga una carica (linea tratteggiata) o una scarica (linea continua). Come si può notare, il profilo di scarica può essere suddiviso in due aree ben definite: la prima, tra 3 e 1.2 V, nella quale il potenziale diminuisce rapidamente con una capacità di scarica prossima allo, e la seconda, tra 1.2 e 0.01 V, in cui il potenziale diminuisce molto più lentamente con un conseguente aumento della capacità specifica di scarica. Quest'ultima, come evidenziato dal primo grafico, mostra una crescita repentina in corrispondenza dei primi cicli, ed una diminuzione drastica fra il quarto e decimo ciclo (valore dimezzato, circa 220 mAh/g). Per quanto riguarda la fase di carica, l'andamento del potenziale risulta molto più lineare.

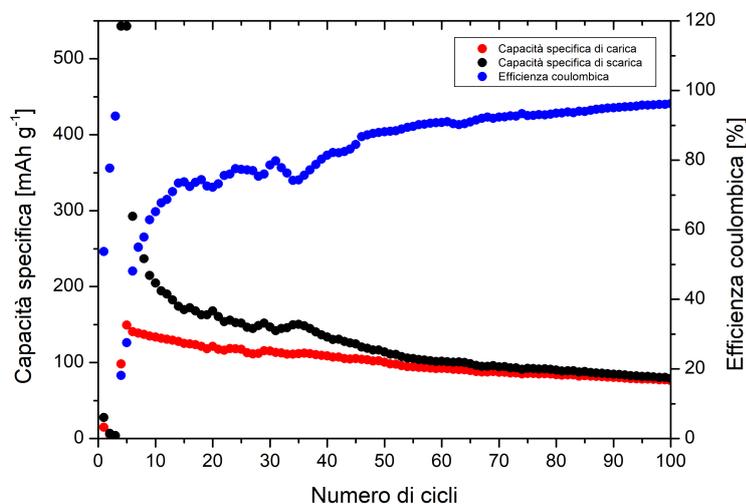


Figura 4.1. Capacità specifica ed efficienza Coulombica *vs.* numero di cicli effettuati di una EL-cell con potassio/membrana Whatman/Super P con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

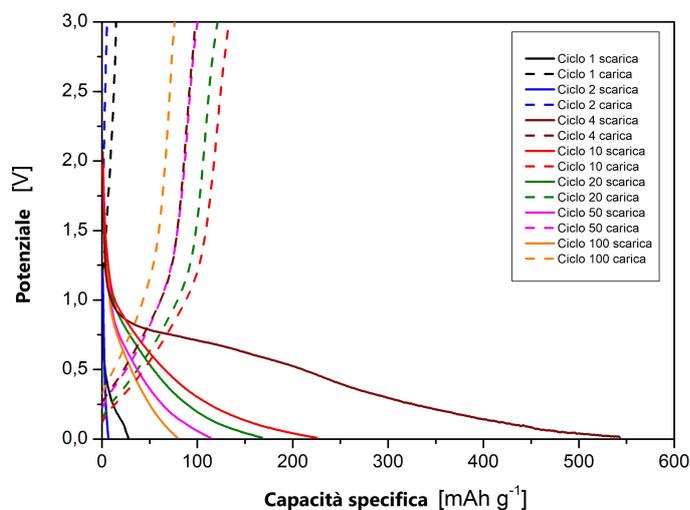


Figura 4.2. Profili del potenziale *vs.* capacità specifiche di carica (linea tratteggiata) e scarica (linea continua) di una EL-cell con potassio/membrana Whatman/Super P con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

4.1.2 Voltammetria ciclica

Per poter meglio comprendere i meccanismi elettrochimici di inserimento degli ioni K^+ all'interno dell'elettrodo in Super P, è stata condotta una prova di ciclovoltammetria, mostrata in Figura 4.3. Il test è stato effettuato su di una EL-cell avente la configurazione potassio/membrana Whatman/Super P con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC. Come spiegato precedentemente, il grafico viene diviso in due zone: quella inferiore, inerente alla corrente catodica, e quella superiore, inerente a quella anodica. Come si può notare dal grafico, i cicli 2, 3 e 4 sono molto simili fra loro, indice di reazioni reversibili, nonostante vi siano comunque fenomeni di natura irreversibile. Durante la prima scansione catodica, invece, si osserva una brusca diminuzione di corrente in corrispondenza di 1.3 V, dovuta probabilmente all'intercalazione degli ioni potassio, mentre il picco catodico a 0.5 V potrebbe essere attribuito alla riduzione dell'elettrolita [46]. Dal lato anodico si possono osservare due picchi: il primo, a 0.4 V, che potrebbe indicare la rimozione degli ioni K^+ dai nanopori del Super P, ed il secondo, a 0.7 V, dovuto probabilmente alla deintercalazione degli ioni di potassio dalle lamelle che compongono il materiale carbonioso [47].

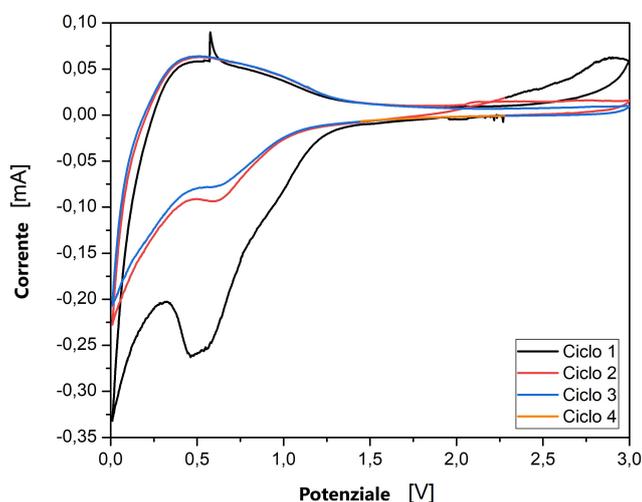


Figura 4.3. Voltammetria ciclica di una EL-cell usando la configurazione potassio/membrana Whatman/Super p con con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

4.1.3 Conducibilità in camera climatica

Il test della conducibilità ionica di un elettrolita consiste nell'effettuare una PEIS, a cinque temperature differenti, utilizzando una El-cell con la seguente configurazione: acciaio/membrana Whatman/acciaio. La membrana, prima della misura, è stata imbevuta di qualche goccia di elettrolita KPF_6 0.8 M in EC:DEC. In Tabella 4.1 vengono mostrati i risultati ottenuti in base alla temperatura imposta nella camera climatica. La R_b è la resistenza nel *bulk*², mentre σ è la conducibilità che viene calcolata mediante l'equazione 4.1, nella quale s è lo spessore della membrana (in questo caso 0.65 mm) ed A la sua area (diametro di 18 mm).

$$\sigma = \frac{s}{A \cdot R_b} \quad (4.1)$$

Tabella 4.1. Resistenza e conducibilità della El-cell simmetrica con acciaio/membrana Whatman/acciaio, a cinque differenti temperature. La membrana è stata attivata con l'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC

Temperatura [°C]	1000/°C [°C ⁻¹]	R_b [Ω]	σ [S/cm]
10	3.53	6.01	0.00395
20	3.41	4.91	0.0048
30	3.30	4.13	0.00575
40	3.19	3.67	0.00647
50	3.09	3.43	0.00692

In Figura 4.4 viene mostrato il risultato della prova della conducibilità ionica condotta in camera climatica.

²Resistenza che si ottiene nel momento in cui la parte immaginaria dell'impedenza è zero; di fatto è il valore che si trova prolungando la retta dell'impedenza, intersecandola con l'asse delle ascisse.

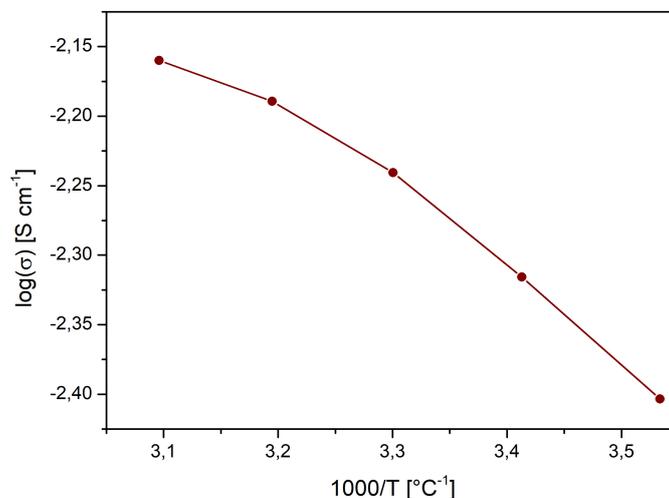


Figura 4.4. Risultato della conducibilità ionica a diverse temperature per la El-cell configurata con acciaio/membrana Whatman/acciaio. La membrana è stata attivata con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

4.1.4 Voltammetria a scansione lineare

Il risultato globale della voltammetria a scansione lineare viene mostrato in Figura 4.5. Lo scopo di questa prova è quello di verificare la finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrolita, sia nel ramo catodico che in quello anodico. Per condurre tale prova sono state assemblate due celle di eguale configurazione: potassio, membrana Whatman imbevuta di 12/13 gocce di elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC, rame. Alla prima è stata imposta una variazione di potenziale compresa fra 0 (rispetto al potenziale della cella appena assemblata) e 5.2 V, per poter calcolare la corrente di risposta anodica, mentre alla seconda, è stato applicato un potenziale compreso fra 0 e -0.2 V, per poter calcolare la corrente di risposta catodica. In Figura 4.6 si pone l'attenzione sulla corrente catodica, la quale presenta un evidente picco negativo in corrispondenza di 0.005 V, indice di reazioni elettrochimiche avvenute nei confronti dell'elettrolita. La corrente anodica, invece, possiede un aumento considerevole attorno ai 4 V. Entrambi i valori però, non sono ritenuti rilevanti ai fini di tale lavoro di tesi poiché, come descritto nella sezione delle ciclazioni galvanostatiche, i cicli di carica/scarica avvengono fra 0.01 e 3 V, valori di potenziale che

in questo caso non riscontrano reattività da parte del materiale.

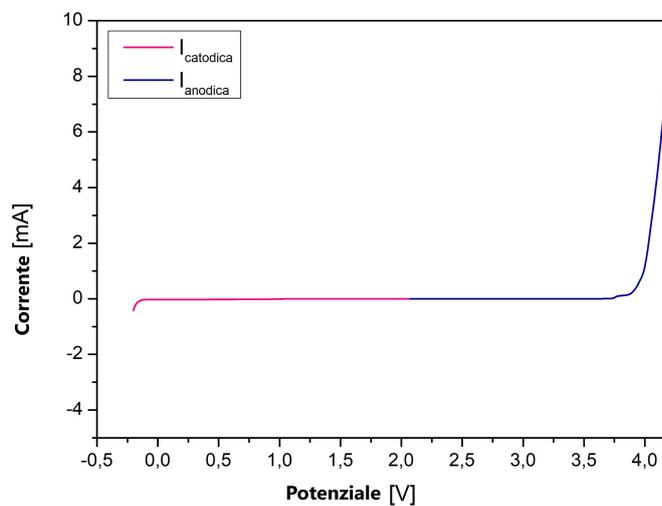


Figura 4.5. Voltammetria a scansione lineare di due El-cell con potassio/membrana Whatman/rame. Le membrane sono state precedentemente imbevute di elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

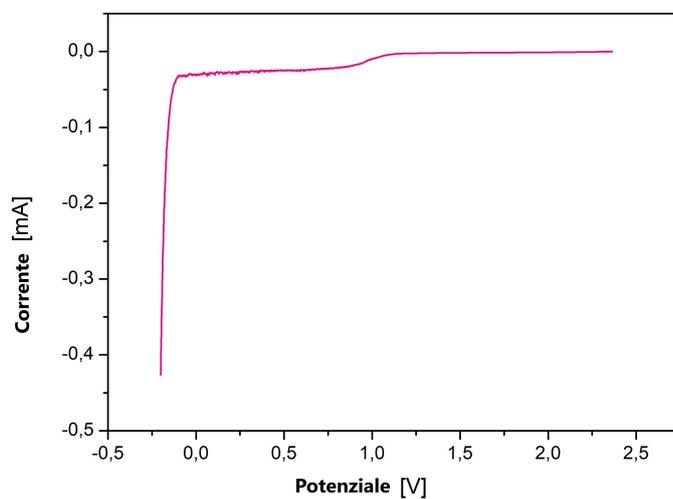


Figura 4.6. Risultato della scansione catodica della El-cell con potassio/membrana Whatman/rame che mostra nel dettaglio la reattività della cella a bassi valori di potenziale.

4.1.5 Numero di trasporto

Per effettuare il test del numero di trasporto è stata assemblata una coin cell simmetrica con i due elettrodi in potassio metallico e la membrana Whatman imbevuta di qualche goccia di elettrolita KPF_6 0.8 M in EC:DEC. I risultati delle due PEIS e della cronoamperometria vengono illustrati rispettivamente in Figura 4.7 e Figura 4.8.

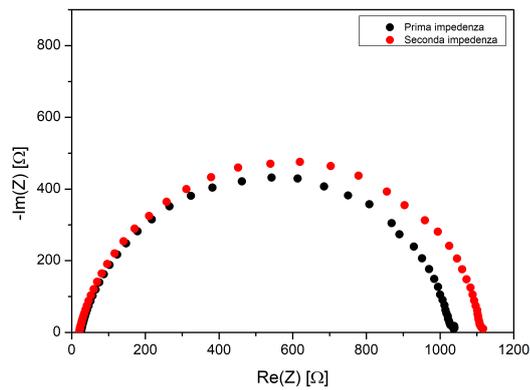


Figura 4.7. Impedenza prima (curva nera) e dopo (curva rossa) la cronoamperometria di una coin cell simmetrica con potassio/membrana Whatman/potassio. La membrana è stata attivata con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

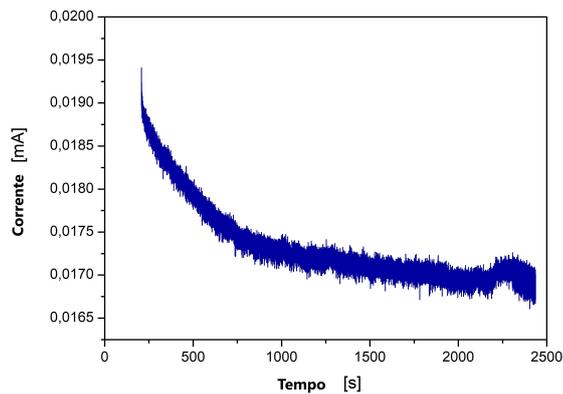


Figura 4.8. Cronoamperometria di una coin cell simmetrica con potassio/membrana Whatman/potassio. La membrana è stata attivata con elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

Qui di seguito vengono mostrati i risultati numerici:

$$t_+ = \frac{I_s \cdot (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 \cdot (\Delta V - I_s R_s)} = 0.21 \quad (4.2)$$

dove:

- $R_0 = R_{fin_1} - R_{in_1}$ ³ = 1012 Ω .
- $R_s = R_{fin_2} - R_{in_2} = 1097 \Omega$.
- $I_0 = 0.0194 \text{ mA}$.
- $I_s = 0.0168 \text{ mA}$.

4.1.6 Crescita delle dendriti

Per poter studiare la compatibilità fra la membrana Whatman e l'elettrodo in potassio metallico sono state imposte, ad una El-cell simmetrica potassio/membrana Whatman/potassio, delle ciclagioni galvanostatiche a tre diverse densità di corrente: 0.1, 0.5 ed 1 mA/cm². Per ognuna di queste sono state effettuate dieci ciclagioni di carica e scarica. La Figura 4.9 mostra il profilo del potenziale che, se positivo, si riferisce allo *stripping* degli ioni K⁺, se negativo, invece, al *plating* [48]. La crescita continua del voltaggio è indice della formazione non uniforme delle dendriti che, a lungo andare, potrebbero forare la membrana e causare un cortocircuito. Nelle trenta ciclagioni effettuate, però, non si è avuta una crescita tale da determinare questo fenomeno.

³Per R_{in} si intende la resistenza nel *bulk*, mentre la R_{fin} è la resistenza finale della curva dell'impedenza.

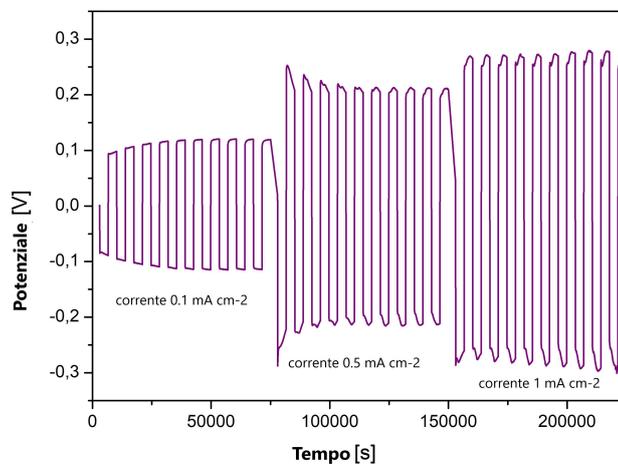


Figura 4.9. Potenziale, in funzione del tempo, delle ciclazioni galvanostatiche a tre diverse intensità di corrente, della El-cell simmetrica potassio/membrana Whatman/potassio, nella quale la membrana è stata imbevuta di elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

4.2 Caratterizzazione delle membrane Cardolite NC547

Come scritto precedentemente, le membrane NC547 sono state divise ulteriormente in tre gruppi a seconda dell'agente reticolante utilizzato, ovvero anidride ftalica, glutarica e succinica, e, per ognuna, sono stati utilizzati i due elettroliti liquidi organici KPF_6 in EC:DEC e KPF_6 in DME. Come per le membrane Whatman, anche in questo caso si è partiti dalle prove di ciclazione galvanostatica per poter determinare le prestazioni elettrochimiche delle celle contenenti tale membrane. In tutti e tre i casi, indistintamente dall'elettrolita utilizzato, sono stati riscontrati i seguenti problemi:

- Capacità specifiche di carica e scarica molto basse con CE dell'ordine di 10^{-2} - $10^{-1}\%$.
- Ciclazioni celeri, concluse in meno di 10 min.
- Cortocircuiti.
- Difficoltà di manipolazione.

Tutto ciò ha impedito una vera e propria caratterizzazione delle membrane dal punto di vista elettrochimico. Dunque, per poter indagare sul comportamento anomalo di queste

ultime sono state effettuate prove di *swelling*, conducibilità, LSV e XRD; non sono stati condotti i test riguardanti il numero di trasporto, la voltammetria ciclica e la crescita delle dendriti, poiché questi si effettuano solo nel caso in cui vi sia un riscontro positivo della funzionalità elettrochimica della membrana.

4.2.1 Prova di *swelling*

L'obiettivo della prova di *swelling* è quello di comprendere se la membrana polimerica sia in grado di assorbire il solvente utilizzato, andando a misurare ogni minuto, per cinque volte, il peso di un pezzo di membrana. Successivamente, quest'ultimo, viene misurato ogni 15 min per quattro volte ed infine, ogni 2 h per due volte. Conclusa la prova, tramite l'equazione 4.3, si determina la capacità di *swelling* della membrana.

$$\text{Indice di swelling} = \frac{m_{fin} - m_{in}}{m_{in}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

La m_{in} è la massa a riposo della membrana, ovvero quella che possiede prima di iniziare la prova, e la m_{fin} è la massa a prova ultimata. Per il seguente test sono stati utilizzati la membrana NC547ST ed il solvente DME. In Figura 4.10 viene mostrato il grafico che illustra l'incremento di massa nel tempo della membrana. Avendo una massa iniziale di 0.0251 g ed una finale di 0.045 g, l'indice di swelling è risultato essere pari a 79.3%. L'aumento massimo di massa si ottiene in 420 min.

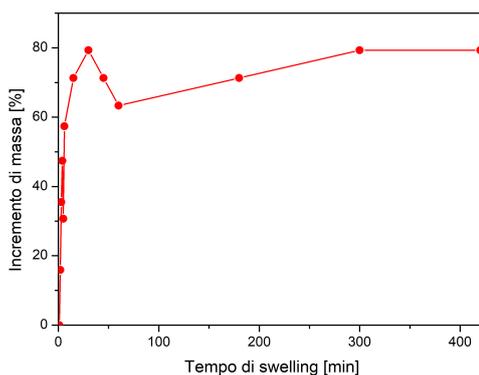


Figura 4.10. Incremento di massa della membrana NC547ST posta in *swelling* nel solvente DME.

4.2.2 Conducibilità in camera climatica

Al fine di calcolare la conducibilità delle NC547, è stata assemblata una El-cell simmetrica, come descritto precedentemente nel paragrafo 4.1.3, con membrana NC547GT posta precedentemente in *swelling* per 40 min all'interno dell'elettrolita KPF_6 0.8 M in EC:DEC. Successivamente, è stato ricavato un cerchio da 10 mm con spessore di 0.13 mm (misurato tramite uno spessimetro), che è stato inserito all'interno di una EL cell. In Figura 4.11 si può osservare il risultato di tale test, mentre in Tabella 4.2 vengono mostrati i risultati numerici, non molto lontani da quelli ottenuti per la membrana Whatman.

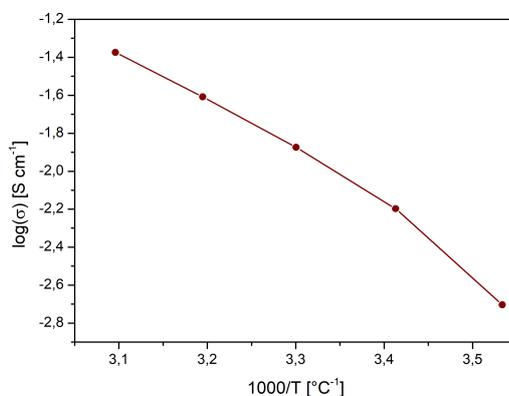


Figura 4.11. Risultato della conducibilità ionica a cinque diverse temperature per la El-cell configurata con acciaio/membrana NC547GT/acciaio. La membrana è stata posta in *swelling* per 30 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

Tabella 4.2. Resistenza e conducibilità della El-cell con potassio/membrana NC547GT/potassio, a cinque differenti temperature. La membrana è stata posta in *swelling* per 30 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC

Temperatura [°C]	1000/°C [°C ⁻¹]	R_b [Ω]	σ [S/cm]
10	3.53	8.37	0.000198
20	3.41	2.61	0.000635
30	3.30	1.24	0.00134
40	3.19	0.67	0.00246
50	3.09	0.39	0.00422

4.2.3 Voltammetria a scansione lineare

In Figura 4.12 viene mostrato il risultato globale della prova di voltammetria a scansione lineare su due El-cell assemblate nel seguente modo: potassio, membrana NC547FT da 18 mm posta in *swelling* per 50 min nell'elettrolita KPF_6 0.8 M in DME, rame. Alla prima è stata imposta una variazione di potenziale da 0 V (rispetto al potenziale della cella appena assemblata) a 5.2 V, per quantificare la corrente di risposta anodica, mentre alla seconda è stato applicato un potenziale compreso fra 0 e -0.2 V, per determinare la corrente di risposta catodica.

In Figura 4.13 viene mostrata nel dettaglio la corrente catodica che, in corrispondenza di -0.1 V, presenta una diminuzione repentina, indice della presenza di reazioni elettrochimiche. Anche per la corrente anodica si può osservare un incremento consistente attorno ai 4.2 V. Questi valori, come discusso già in precedenza, non sono rilevanti ai fini del caso studio di tale lavoro di tesi.

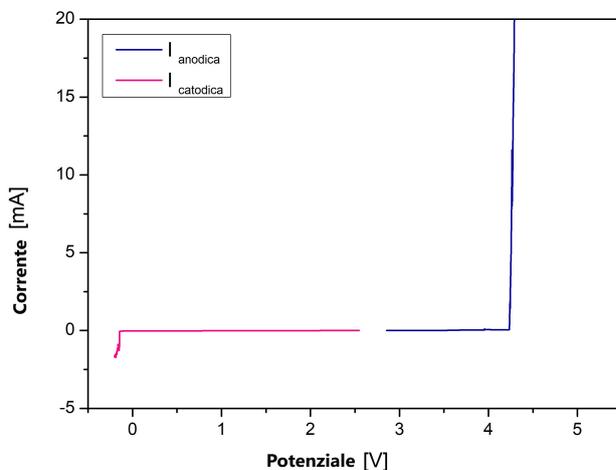


Figura 4.12. Voltammetria a scansione lineare di due El-cell con potassio/membrana NC547FT/potassio. La membrana NC547FT è stata posta in *swelling* nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in DME per 50 min.

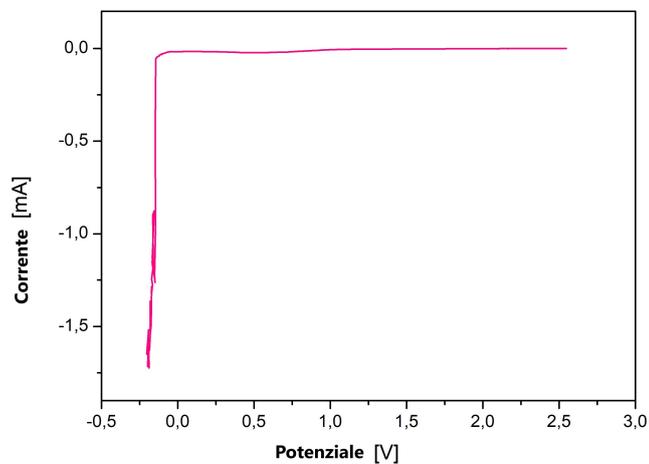


Figura 4.13. Risultato della scansione catodica della El-cell con potassio/membrana NC547FT/rame che mostra nel dettaglio la reattività della cella a bassi valori di potenziale.

4.2.4 Analisi della diffrazione dei raggi X

Dall'analisi svolta della diffrazione dei raggi X su un campione di membrana NC547ST, Figura 4.14, si può notare la presenza di un picco a $2\theta = 20^\circ$. Ciò indica la presenza di una struttura ad elevata cristallinità che potrebbe influire in maniera negativa sulla conduzione degli ioni K^+ e quindi sulle prestazioni elettrochimiche della cella. Dalle analisi svolte si

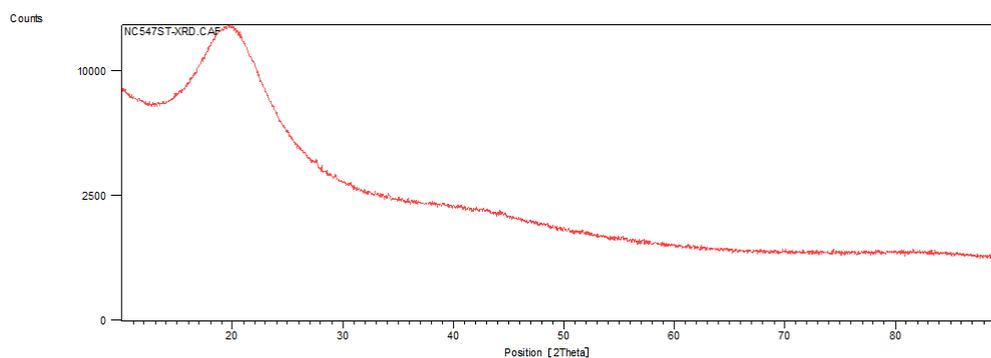


Figura 4.14. Diffrattogramma della membrana NC547ST.

può dedurre che, nonostante il picco di elevata cristallinità riscontrato nella prova a raggi X, questo tipo di membrana pare essere promettente dal punto di vista della conducibilità e della bassa reattività nel *range* di voltaggio di ciclazione galvanostatica. Per queste motivazioni, si potrebbero incentrare future ricerche sull'impiego delle NC547 con elettrodi differenti rispetto al Super P ed al potassio metallico o sull'utilizzo di altri agenti leganti al posto dell'anidride ftalica, succinica e glutarica.

4.3 Caratterizzazione delle membrane in lignina

Le membrane in lignina sono state divise in base allo spessore ottenuto durante la loro preparazione illustrata nel paragrafo 3.2.5, ovvero 350-300 μm , 250-200 μm e 175-150 μm . Come spiegato in precedenza, prima di essere inserite nella cella, sono state poste in *swelling* all'interno di due elettroliti liquidi: KPF_6 0.8 M in EC:DEC e KPF_6 0.8 M in DME. Nei paragrafi successivi verranno presentati unicamente i risultati delle membrane con spessore 175-150 μm , imbevute di KPF_6 0.8 M in EC:DEC, poiché hanno mostrato le prestazioni migliori dal punto di vista elettrochimico.

4.3.1 Prestazioni elettrochimiche

Come le altre membrane, anche quelle in lignina sono state sottoposte alle prove di ciclazione galvanostatica ad una corrente specifica di 0.05 A/g con una finestra di potenziale da 0.01 a 3 V. A differenza dei casi precedenti, però, poiché queste membrane hanno mostrato un'ottima resistenza, è stato incrementato il numero di ciclazioni effettuate, arrivando fino a 400 cicli. In Figura 4.15, vengono mostrati gli andamenti delle capacità specifiche di carica e scarica di una El-cell con configurazione potassio/membrana in lignina/Super P, che, per i primi cento cicli, arrivano rispettivamente ad un valore di 96 e 98 mAh/g, per poi raggiungere un *plateau* che, al trecentocinquantesimo ciclo, ha assunto un valore di 57 mAh/g. L'efficienza coulombica, a parte un valore iniziale molto basso dovuto ad un picco della capacità specifica di scarica, rimane circa costante durante tutte le ciclazioni, arrivando al 98%. La Figura 4.16 mostra i profili di voltaggio in funzione delle capacità specifiche di carica e scarica. Così come nel caso della membrana Whatman, anche qui le curve di scarica possono essere divise in due aree distinte nelle quali si osserva, come prima cosa, la diminuzione repentina del potenziale con una capacità specifica prossima a 0 mAh/g, e successivamente una diminuzione graduale del potenziale. Si evidenzia come, durante il primo ciclo, si arrivi ad capacità specifica di scarica di 720 mAh/g, per poi passare bruscamente a 180 mAh/g (in linea con i valori mostrati nel paragrafo sulle proprietà del Super P 3.2.1). I risultati appena mostrati rispecchiano quelli di riferimento della membrana Whatman fino al centesimo ciclo.

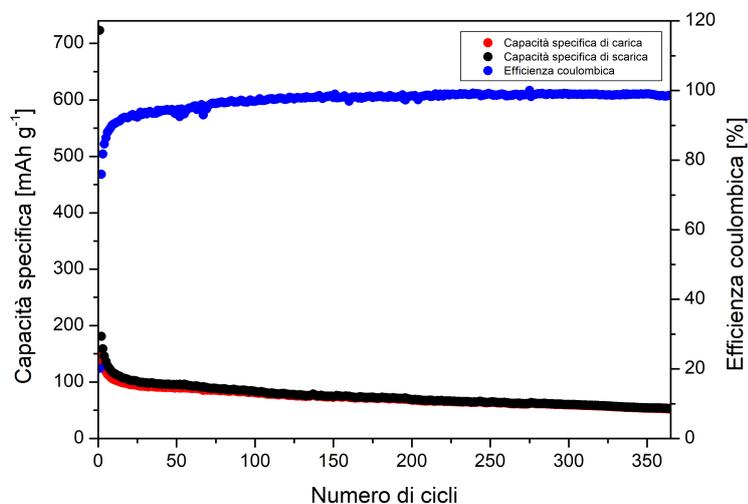


Figura 4.15. Capacità specifica ed efficienza coulombica *vs.* numero di cicli effettuati di una El-cell con potassio/membrana in lignina/Super P. La membrana in lignina è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

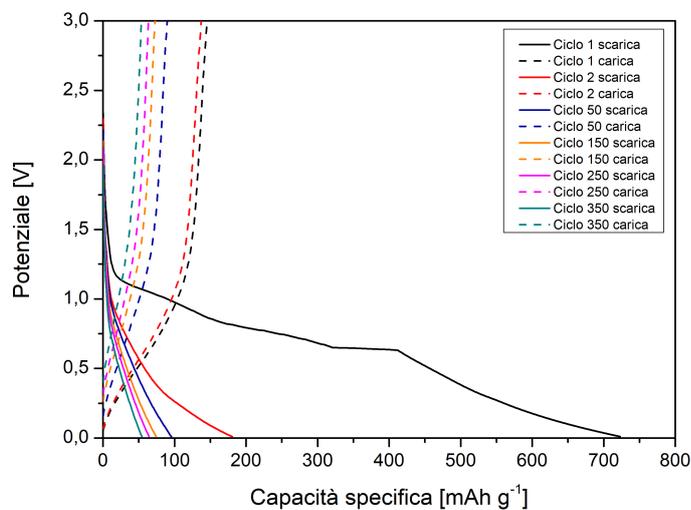


Figura 4.16. Profili del potenziale *vs.* capacità specifiche di carica (linea tratteggiata) e scarica (linea continua) di una El-cell con potassio/membrana in lignina/Super P. La membrana in lignina è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

4.3.2 Prova di *swelling*

Per poter studiare la capacità della membrana in lignina di assorbire l'elettrolita liquido è stata condotta una prova di *swelling* utilizzando il solvente EC:DEC, seguendo i medesimi passaggi illustrati nel paragrafo 4.2.1. In Figura 4.17 viene mostrato l'andamento dell'incremento della massa della membrana nel tempo. Con una massa iniziale di 0.065 g ed una finale di 0.128 g, l'indice di swelling è pari a 97%.

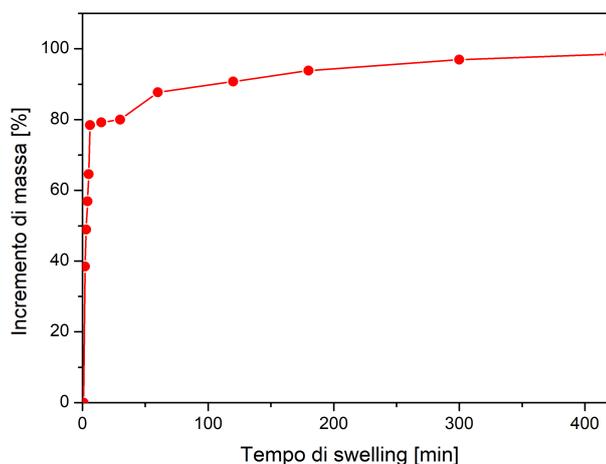


Figura 4.17. Incremento di massa della membrana in lignina posta in *swelling* nel solvente EC:DEC.

4.3.3 Voltammetria ciclica

In Figura 4.18 viene mostrata la prova di ciclovoltammetria effettuata su di una cella avente il potassio metallico come anodo, la membrana in lignina imbevuta di KPF_6 0.8 M in EC:DEC e Super P come catodo. Come si evince dal grafico, tale prova non rispecchia quella effettuata sulla cella contenente la membrana Whatman (paragrafo 4.1.2). In questo caso, non vi è somiglianza fra le quattro ciclazioni, indice della presenza di reazioni elettrochimiche irreversibili. Nel primo ciclo, durante la scansione catodica, si possono osservare due picchi ben distinti: il primo, in corrispondenza di 2.3 V, che potrebbe indicare l'intercalazione degli ioni potassio; il secondo, ad 1.2 V, che potrebbe essere attribuito

alla riduzione dell'elettrolita. Tali ipotesi non possiedono un riscontro effettivo, a causa delle poche informazioni che si possiedono riguardo questo tipo di membrane polimeriche associate al potassio metallico. In secondo luogo, si può notare l'assenza di picchi nella parte di scansione anodica; ciò significa che gli ioni potassio non vengono rimossi dalle strutture lamellari del Super P, e quindi non avviene la de-intercalazione.

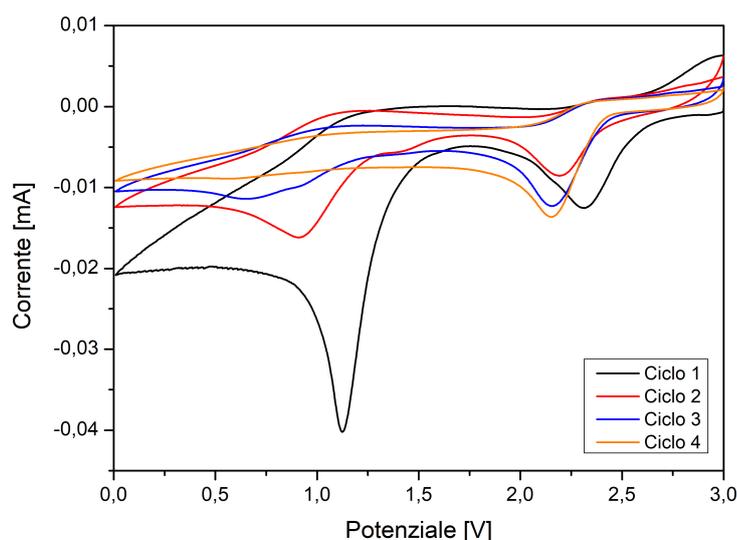


Figura 4.18. Voltammetrica ciclica di una El-cell usando la configurazione potassio/membrana in lignina/Super P, nella quale la membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

4.3.4 Conducibilità in camera climatica

Per effettuare il test di conducibilità, è stata adoperata una El-cell con la seguente configurazione: acciaio, membrana in lignina (con spessore di 0.138 mm e diametro di 16 mm) posta precedentemente in *swelling* nell'elettrolita KPF_6 0.8 M in EC:DEC, acciaio. In Tabella 4.3 vengono mostrati i risultati ottenuti in base alla temperatura imposta nella camera climatica, mentre il grafico che si ricava da tale prova viene illustrato nella Figura 4.19. Come si può notare, nonostante la lignina possieda delle resistenze leggermente più

elevate rispetto a quelle della membrana Whatman, può essere ritenuta promettente dal punto di vista della conducibilità ionica.

Tabella 4.3. Resistenza e conducibilità della El-cell simmetrica con acciaio/membrana in lignina/acciaio, nella quale la membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF₆ 0.8 M in EC:DEC.

Temperatura [°C]	1000/°C [°C ⁻¹]	R _b [Ω]	σ [S/cm]
10	3.53	8.36	0.00082
20	3.41	6.61	0.00104
30	3.30	5.24	0.00131
40	3.19	4.17	0.00165
50	3.09	3.39	0.00202

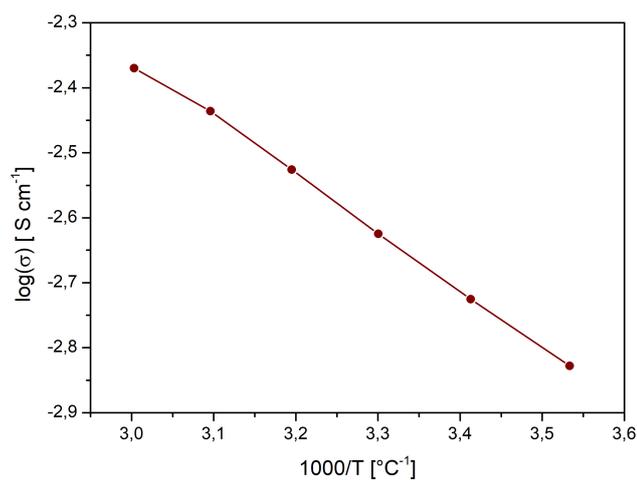


Figura 4.19. Risultato della conducibilità ionica a diverse temperature per la El-cell configurata con acciaio/membrana in lignina/acciaio. La membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF₆ 0.8 M in EC:DEC.

4.3.5 Voltammetria a scansione lineare

A causa del risultato anomalo della voltammetria ciclica, è stato deciso di indagare più nel dettaglio la scansione anodica nel *range* di potenziale 0-5.2 V utilizzando una El-cell con

configurazione potassio/membrana in lignina/potassio; il grafico risultante viene mostrato in Figura 4.20. Come si può notare, vi è un picco di 0.83 mA della corrente, dovuto alla presenza di fenomeni irreversibili in corrispondenza di 0.5 V. A differenza della membrana Whatman e della membrana NC547, quella in lignina sembra essere la più instabile dal punto di vista delle reazioni elettrochimiche che avvengono durante la scansione anodica.

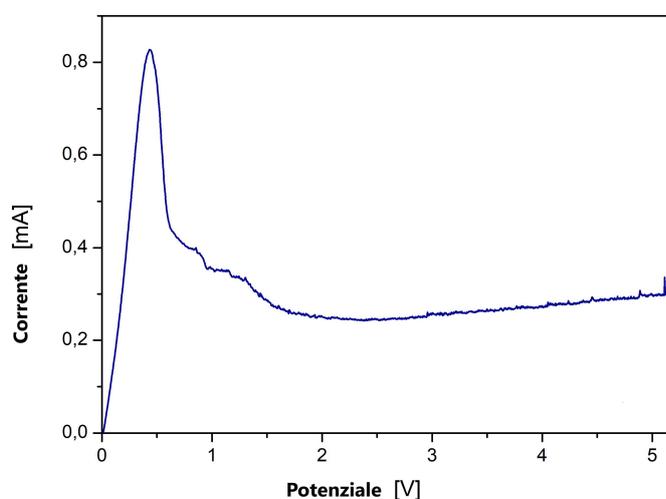


Figura 4.20. Risultato della scansione anodica della EI-cell con potassio/membrana in lignina/potassio che mostra un picco della corrente a 0.5 V. La membrana in lignina è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

4.3.6 Analisi della diffrazione dei raggi X

Dall'analisi svolta della diffrazione dei raggi X su un campione di membrana in lignina, Figura 4.21, è emerso un picco a $2\theta = 20^\circ$ indice della presenza di una struttura fortemente cristallina che, da quanto si evince dalle ciclezioni galvanostatiche, non influisce sulle prestazioni elettrochimiche della cella.

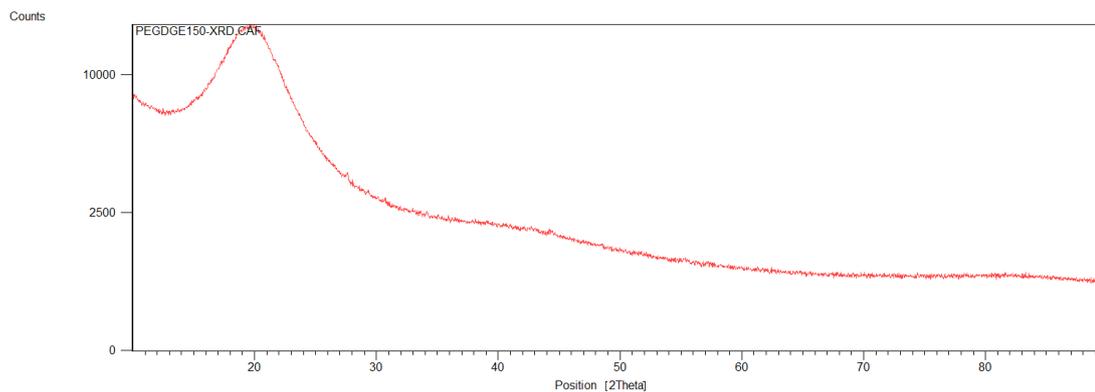


Figura 4.21. Diffratogramma della membrana in lignina.

4.3.7 Numero di trasporto

Per effettuare il test del numero di trasporto è stata assemblata una El-cell simmetrica con i due elettrodi in potassio metallico e la membrana in lignina posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC. I risultati delle due PEIS e della cronoamperometria vengono illustrati rispettivamente in Figura 4.22 e Figura 4.23.

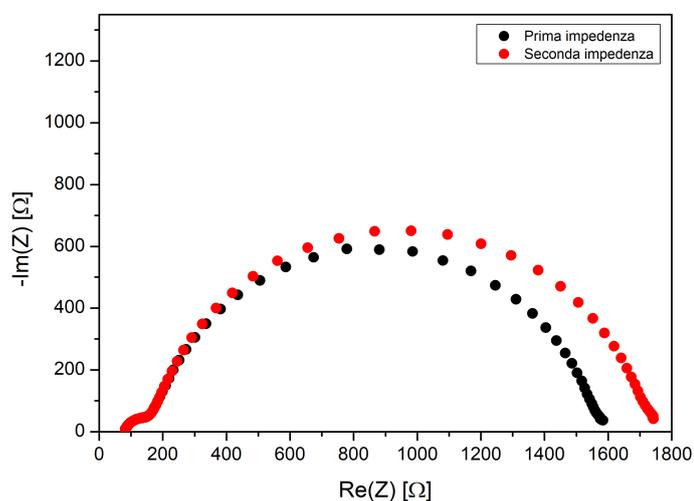


Figura 4.22. Impedenza prima (curva nera) e dopo (curva rossa) la cronoamperometria di una El-cell simmetrica con potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana in lignina posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

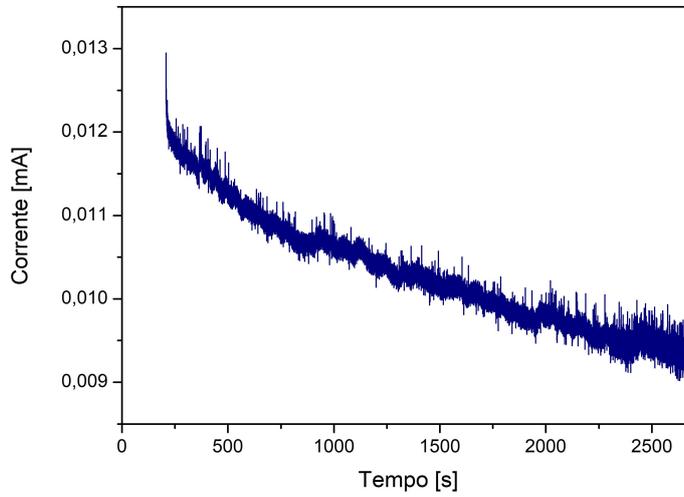


Figura 4.23. Cronoamperometria di una El-cell simmetrica con potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana in lignina è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

Qui di seguito vengono mostrati i risultati numerici:

$$t_+ = \frac{I_s \cdot (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 \cdot (\Delta V - I_s R_s)} = 0.17 \quad (4.4)$$

dove:

- $R_0 = R_{\text{fin1}} - R_{\text{in1}} = 1452 \, \Omega$.
- $R_s = R_{\text{fin2}} - R_{\text{in2}} = 1604 \, \Omega$.
- $I_0 = 0.01295 \, \text{mA}$.
- $I_s = 0.0093 \, \text{mA}$.

Come si evince dai risultati, il numero di trasporto ottenuto è molto basso ma paragonabile a quello della membrana Whatman pari a 0.21.

4.3.8 Crescita delle dendriti

La compatibilità fra l'elettrodo in potassio metallico e la membrana in lignina è stata studiata mediante la prova di crescita delle dendriti su di una El-cell simmetrica potassio/membrana in lignina/potassio, nella quale la membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC. Sono state utilizzate le stesse densità di corrente citate nel paragrafo 4.1.6, ma, a differenza della prova effettuata per la membrana Whatman, in questo caso sono stati imposti 0.1 mA/cm^2 fino a 50 cicli, 0.5 mA/cm^2 fino a 100 cicli ed 1 mA/cm^2 fino a 150 cicli, per sottoporre a stress la membrana. Qui di seguito vengono mostrati due grafici: il primo, in Figura 4.24, raffigura il potenziale di risposta alle prime due correnti imposte (utilizzato per poter confrontare al meglio tale prova con quella della membrana Whatman), il secondo, in Figura 4.25, mostra il profilo del potenziale per tutte e tre le correnti.

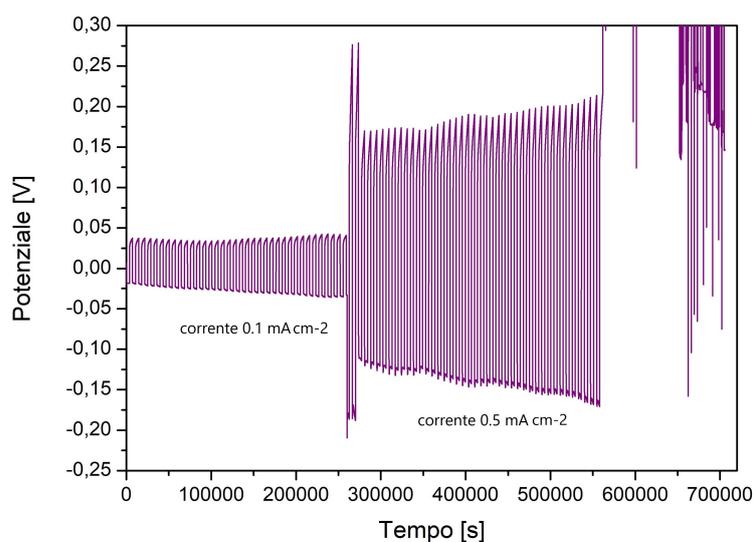


Figura 4.24. Potenziale, in funzione del tempo, delle ciclazioni galvanostatiche a 0.1 e 0.5 mA/cm^2 di una El-cell simmetrica potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

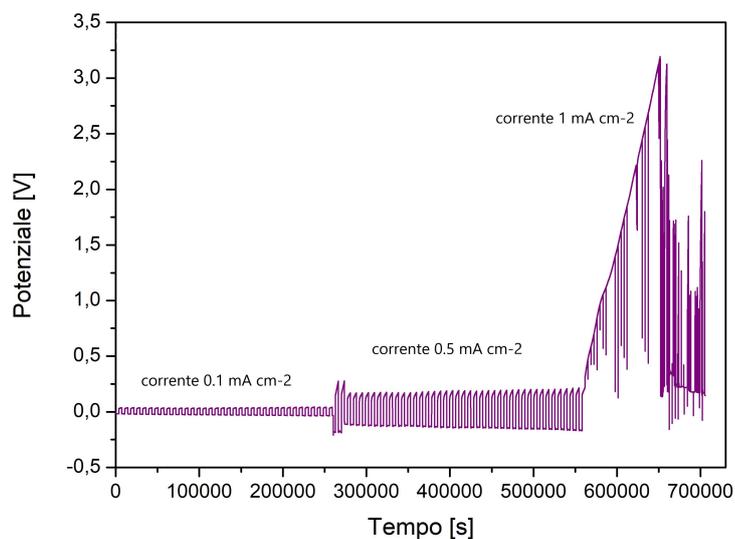


Figura 4.25. Potenziale, in funzione del tempo, delle ciclagioni galvanostatiche a tre diverse intensità di corrente di una El-cell simmetrica potassio/membrana in lignina/potassio. La membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF_6 0.8 M in EC:DEC.

Come si può notare dalla Tabella 4.4, la prima e la seconda variazione di potenziale risultano essere minori rispetto a quelle della membrana Whatman; ciò significa che, a bassi amperaggi, la membrana in lignina risulta essere molto più stabile grazie alla formazione di un SEI abbastanza robusto da far fronte alla crescita di eventuali dendriti. Applicando però 1 mA/cm^2 , si osserva un aumento repentino del potenziale, che denota una forte instabilità da parte della membrana in lignina a causa dell'elevata crescita delle dendriti di potassio.

Tabella 4.4. Confronto del profilo di potenziale della membrana Whatman e della membrana in lignina ottenuto dalla prova delle dendriti.

Membrana	Potenziale a 0.1 mA/cm^2 [V]	Potenziale a 0.5 mA/cm^2 [V]	Potenziale a 1 mA/cm^2 [V]
Whatman	0.1	0.23	0.25
Lignina	0.02	0.21	3.2

4.3.9 Stabilità interfacciale

Per studiare e comprendere gli effetti della membrana di lignina sulla stabilità interfacciale della cella, sono state eseguite delle PEIS a temperatura ambiente per tre settimane consecutive su una coin cell simmetrica avente una configurazione potassio, membrana, potassio. La membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF₆ 0.8 M in EC:DEC. I risultati sono mostrati in Figura 4.26.

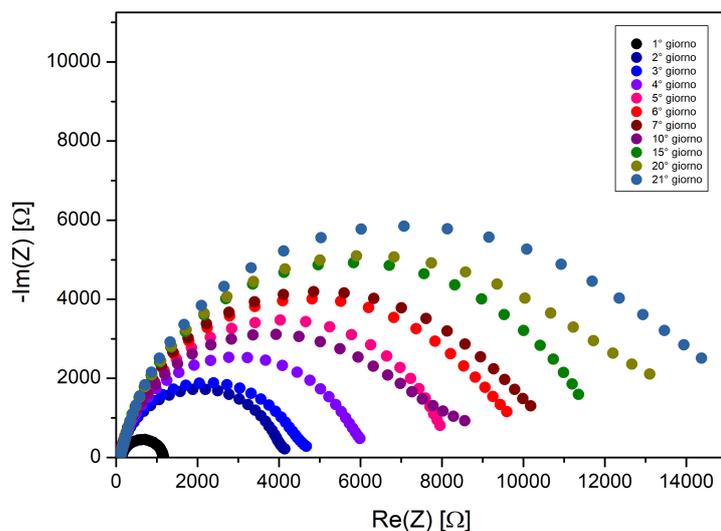


Figura 4.26. PEIS di una coin cell simmetrica potassio/membrana in lignina/potassio, effettuata per 21 giorni consecutivi. La membrana è stata posta in *swelling* per 20 min nell'elettrolita liquido KPF₆ 0.8 M in EC:DEC.

Dal grafico si può notare come l'impedenza aumenti esponenzialmente nel tempo e non tenda ad un valore costante. Ciò è imputabile ad una continua reazione fra potassio metallico e membrana in lignina, che porta alla formazione di uno strato instabile all'interfaccia.

4.3.10 Caratterizzazione termica

Per poter caratterizzare la membrana da un punto di vista termico sono state condotte due prove: la DSC e la TGA, entrambe applicate alla lignina pre-ossidata (PL), ossidata (OL), al PEGDGE e alle membrane in lignina (ML) a diverse concentrazioni di PEGDGE.

Lignina pre-ossidata ed ossidata

Come prima cosa è stata effettuata una DSC sulla lignina, Figura 4.27(a), dalla quale si può notare un aumento della T_g da 157 (PL) a 168 °C (OL), che suggerisce una riduzione della mobilità molecolare nella OL rispetto alla PL. Ciò potrebbe derivare da un aumento delle interazioni intra- e intermolecolari grazie alla formazione di legami idrogeno aggiuntivi tra le frazioni idrossiliche e carbossiliche generate durante il procedimento Fenton. Per poter comprendere la risposta termica della lignina prima e dopo il procedimento Fenton, è stata condotta una TGA sotto atmosfera di N_2 , mostrata in Figura 4.27(b).

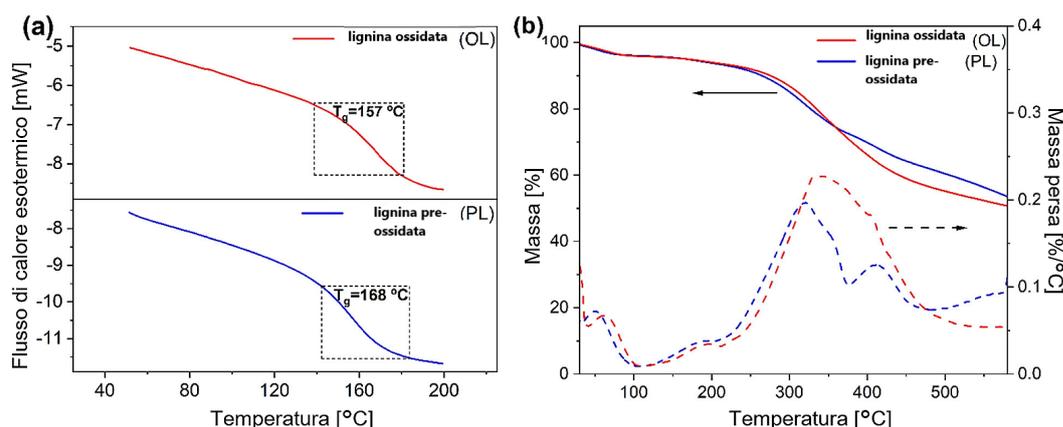


Figura 4.27. (a) DSC e (b) TGA della lignina pre-ossidata ed ossidata [36].

La PL mostra un profilo di degradazione termica che può essere diviso in tre parti, con una perdita maggiore di massa tra i seguenti *range* di temperatura: 40-100, 150-350 e 350-500 °C. La prima perdita di massa viene imputata all'evaporazione di acqua e solvente, portando ad una perdita di peso del 4% (osservata anche nella OL). La seconda fase di degradazione viene associata alla rottura dei legami arilici-alchili α e β e delle catene alifatiche che causano la perdita del 20% della massa, seguita da un terzo *step* nel quale si

perde il 10% del peso per via della rottura dei legami C-C nella lignina. Al contrario, nella OL, viene osservata un'elevata perdita di peso nel *range* di temperatura fra 150 e 500 °C, indice di una degradazione termica più complessa ed eterogenea. Questo comportamento potrebbe essere associato alla maggiore concentrazione e varietà dei gruppi funzionali e frazioni ossidate.

Membrane in lignina reticolata con PEGDGE

Le membrane in lignina sono state ottenute dalla reticolazione dell'OL con il PEGDGE a diverse concentrazioni in massa: 0.5, 0.7, 1 e 2 g_{OL}/g_{PEGDGE} (membrane chiamate rispettivamente LM_{0.5}, LM_{0.7}, LM₁ ed LM₂). Anche in questo caso è stata effettuata una DSC sulle diverse membrane, Figura 4.28(a), nella quale si può osservare, per tutte le membrane, un'unica transizione termica, indice dell'omogeneità del materiale e dell'assenza di segregazione. Riguardo le reazioni con il PEGDGE ($T_g = -67$ °C, DSC e TGA mostrati in Figura 4.29(a) e (b)), si può notare una diminuzione della T_g rispetto alla OL per tutte le membrane, con valori compresi fra -17 e 42 °C. Questa riduzione è molto più evidente nei sistemi contenenti più PEGDGE; ciò potrebbe essere dovuto alle catene di glicole polietilenico, che aumentano la mobilità molecolare della struttura polimerica del sistema. Infine, è stata condotta una TGA (sempre sotto atmosfera di N₂), in Figura 4.28(b), che mostra una stabilità termica delle membrane maggiore rispetto alla lignina ossidata; tale comportamento è dovuto all'effetto positivo della reticolazione con il PEGDGE. Inoltre, in tutti i casi è stato osservato un unico *step* di decomposizione termica tra i 300 e i 500 °C [36].

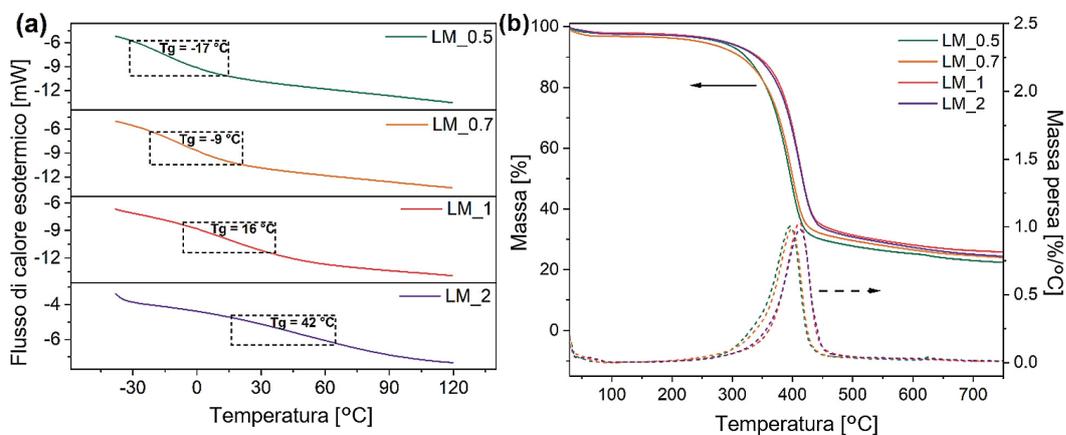


Figura 4.28. (a) DSC e (b) TGA delle membrane di lignina a diverse concentrazioni [36].

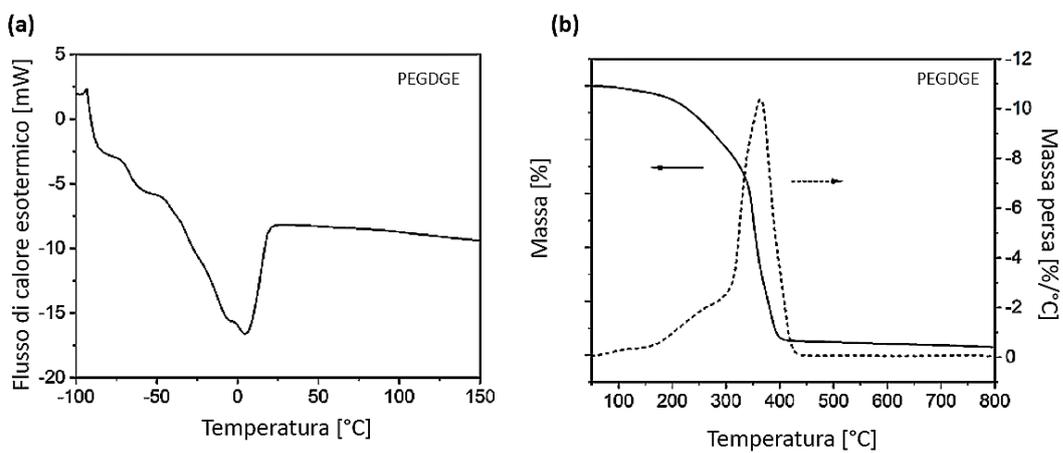


Figura 4.29. (a) DSC e (b) TGA del PEGDGE [36].

Capitolo 5

Conclusioni e future ricerche

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo quello di studiare due tipi di membrane polimeriche sostenibili, la Cardolite NC547 e la lignina reticolata con PEGDGE, al fine di capire se possano essere una valida alternativa agli elettroliti liquidi maggiormente utilizzati, per un futuro impiego su larga scala all'interno di batterie agli ioni di potassio utilizzate come stoccaggio di energia elettrica in impianti fotovoltaici ed eolici.

Durante il lavoro effettuato, si è tenuto come punto di riferimento il Whatman, una membrana in fibra di vetro ampiamente utilizzata nelle celle elettrochimiche agli ioni di potassio. Per tutte le membrane sono stati utilizzati due elettroliti liquidi organici, il KPF_6 0.8 M in EC:DEC e il KPF_6 0.8 M in DME; come anodo è stato adoperato il potassio metallico, mentre come catodo è stato impiegato il Super P *carbon black*. Al fine di comprendere al meglio l'interazione fra i due elettrodi e le membrane, sono state eseguite prove di caratterizzazione elettrochimica, caratterizzazione chimico-fisica e caratterizzazione termica. In ognuna delle prove, le membrane sono state poste in *swelling* per circa 30/50 min all'interno di uno dei due elettroliti liquidi al fine di assorbirli, diventando a tutti gli effetti un elettrolita quasi-solido.

I test di caratterizzazione elettrochimica hanno mostrato una similitudine fra le celle assemblate con il Whatman e le celle assemblate con la lignina: in entrambi i casi sono state osservate una capacità specifica di 100 mAh/g per i primi cento cicli ed una crescita repentina del SEI fra il primo ed il secondo ciclo, durante il quale la capacità specifica

di scarica è passata da 600 a 200 mAh/g. Le membrane NC547, durante le prove di caratterizzazione elettrochimica, hanno invece evidenziato diversi problemi quali efficienza coulombica e capacità specifiche molto basse, ciclazioni non significative e cortocircuiti. Tale comportamento potrebbe essere dovuto ad un'elevata cristallinità riscontrata durante l'analisi diffrattometrica dei raggi X.

Per quanto riguarda la conducibilità ed il numero di trasporto, sia il Whatman che la lignina sono paragonabili, mostrando una buona attitudine a condurre gli ioni K^+ ; questa, però, risulta essere ancora troppo bassa per poter competere con le celle agli ioni di litio. E' stato inoltre evidenziato come la lignina, rispetto al Whatman, sia più stabile a bassi amperaggi, indice della crescita di un SEI forte e robusto che protegge gli elettrodi dall'eventuale crescita delle dendriti. Purtroppo, con l'avanzare del tempo, si è notata un'evidente instabilità all'interfaccia, dovuta alla presenza di numerose reazioni elettrochimiche tra potassio e membrana in lignina.

Dunque, si può affermare che sia la membrana di lignina che la membrana NC547 abbiano ancora bisogno di molti studi riguardo le loro prestazioni. Si potrebbero analizzare differenti configurazioni andando a variare il materiale degli elettrodi, l'elettrolita liquido utilizzato o l'agente legante impiegato per produrre la membrana, in modo tale da aumentare l'efficienza della cella e le sue prestazioni chimico-fisiche.

In conclusione, questo lavoro ha provato come si possano ottenere dei sistemi sempre più sostenibili grazie all'utilizzo di elettroliti polimerici bio-derivati. Essi hanno però bisogno di ulteriori studi specialistici per poter aprire la strada allo sviluppo di una nuova classe di strutture bio-polimeriche per i dispositivi di accumulo energetico.

Bibliografia

- [1] (2021), [Online]. Disponibile: <https://climate.nasa.gov/evidence/> .(accesso: 20/08/2021)
- [2] (2019), [Online]. Disponibile: <https://medialibrary.climatecentral.org/resources/co2-and-the-climate-curve> .(accesso: 20/08/2021)
- [3] O'Neill, B.C., Kriegler, E., Riahi, "A new scenario framework for climate change research: the concept of shared socioeconomic pathways", *Climatic Change*, vol. 122, p. 387–400, 2014.
- [4] I. Jubb, P. Canadell, M. Dix, "Representative Concentration Pathways (RCPs)", in *Australian Climate Change Science Program*, 2016.
- [5] (2018), [Online]. Disponibile: <https://www.carbonbrief.org/explainer-how-shared-socioeconomic-pathways-explore-future-climate-change> .(accesso: 20/08/2021)
- [6] P. Canadell, G. Peters, C. Le Quéré, "Global Carbon Budget", 2017.
- [7] (2019), [Online]. Disponibile: <https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/global-energy-perspective-2019> .(accesso: 21/08/2021)
- [8] (2020), [Online]. Disponibile: <https://www.iea.org/reports/energy-storage> .(accesso: 21/08/2021)
- [9] (2020), [Online]. Disponibile: <https://www.iea.org/reports/innovation-in-batteries-and-electricity-storage> .(accesso: 21/08/2021)

-
- [10] (2015), [Online]. Disponibile: <https://www.ilpost.it/2015/02/18/alessandro-volta>.(accesso: 21/08/2021)
- [11] T. B. Reddy, *Linden's Handbook of Batteries*. McGraw-Hill Education, 2011
- [12] A. Yoshino, "Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends", in *Lithium-Ion Batteries*, p. 1-20, 2014.
- [13] S. Xu, Y. Chen, C. Wang, "Emerging organic potassium-ion batteries: electrodes and electrolytes", *Journal of Materials Chemistry A*, 8.31, p.15547-15574, 2020
- [14] A. Eftekhari, "Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode", *Journal of Power Sources*, 126 1-2, p. 221-228, 2004.
- [15] W. Zhang, J. Yin, W. Wang, Z. Bayhan, H.N. Alshareef, "Status of rechargeable potassium batteries", *Nano Energy*, 105792, 2021.
- [16] R. Rajagopalan, Y. Tang, X. Ji, "Advancements and challenges in potassium ion batteries: a comprehensive review", *Advanced Functional Materials*, 1909486, 2020.
- [17] M. Sha, L. Liu, H. Zhao, Y. Lei, "Review on recent advances of cathode material for potassium-ion batteries", *Energy & Environmental Materials*, 3.1, p. 56-66, 2020.
- [18] X. Min, J. Xiao, M. Fang, W.A. Wang, Y. Zaho, "Potassium-ion batteries: outlook on present and future technologies", *Energy & Environmental Science*, 14.4, p. 2186-2243, 2021.
- [19] Z. Jian, W. Luo, X. Ji, "Carbon electrodes for K-ion batteries", *Journal of American chemical society*, 137.36, p. 11566-11569, 2015.
- [20] X. Zhang, J. Meng, X. Wang, Z. Xiao, "Comprehensive Insights into Electrolytes and Solid Electrolyte Interfaces in Potassium-Ion Batteries", *Energy Storage Materials*, 2021
- [21] J.M. Vincent-Luna, J.M. Ortiz-Roldan, S. Hamad, "Quantum and classical molecular dynamics of ionic liquid electrolytes for Na/Li-based batteries: molecular origins of the conductivity behavior", *ChemPhysChem*, 17.16, p. 2473-2481, 2016.

-
- [22] (2021), [Online]. Disponibile: <https://www.chemicalbook.com> .(accesso: 10/09/2021)
- [23] (2021), [Online]. Disponibile: <https://www.chemsrc.com> .(accesso: 10/09/2021)
- [24] K. Chihara, A. Katogi, et al., "KVPO₄F and KVOPO₄ toward 4 volt-class potassium-ion batteries", *Chemical Communications*, 53.37, p. 5208-5211, 2017.
- [25] CD. Wessells, MT. McDowell, "Tunable reaction potentials in open framework nanoparticle battery electrodes for grid-scale energy storage", *ACS nano*, 6.2, p. 1688-1694, 2012.
- [26] H. Cen, Z. Zhang, Z. Wei, "Use of a water-in-salt electrolyte to avoid organic material dissolution and enhance the kinetics of aqueous potassium ion batteries", *Sustainable Energy & Fuels*, 4.1, p. 128-131, 2020.
- [27] Y. Liu, W. Wang, "Sulfur nanocomposite as a positive electrode material for rechargeable potassium-sulfur batteries", *Chemical Communications*, 54.18, p. 2288-2291, 2018.
- [28] H.Gao, L. Xue, S. Xin, JB. Goodenough, "A high-energy-density potassium battery with a polymer-gel electrolyte and a polyaniline cathode", *Angewandte Chemie*, 130.19, p. 5547-5551, 2018.
- [29] H. Wang, D. Zhai, F. Kang, "Solid electrolyte interphase (SEI) in potassium ion batteries", *Energy & Environmental Science*, 13.12, p. 4583-4608, 2020.
- [30] XB. Cheng, R. Zhang, "Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review", *Chemical reviews*, 117.15, p. 10403-10473, 2017.
- [31] B. Wang, Y. Peng, F. Yuan, Q. Liu, L. Sun, P. Zhang, Q. Wang, Z. Li, YA. Wu, "A comprehensive review of carbons anode for potassium-ion battery: fast kinetic, structure stability and electrochemical", *Journal of Power Sources*, 2020.
- [32] B. Peng, Y. Xu, X. Wang, X. Shi, FM. Mulder, "The electrochemical performance of super P carbon black in reversible Li/Na ion uptake", *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 60.6, 2017.

- [33] F. Di Berardino, "An exploratory study of anodes for potassium batteries", 2021.
- [34] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, "Lignin biosynthesis and structure", *Plant Physiology*, 153.3, p. 895–905, 2010.
- [35] M. Kijima, T. Hirukawa, F. Hanawa, T. Hata, "Thermal conversion of alkaline lignin and its structured derivatives to porous carbonized materials", *Bioresource Technology*, 102.10, p. 6279-6285, 2011.
- [36] JC. de Haro, E. Tatsi, L. Fagiolari, M. Bonomo, C. Barolo, S. Turri, F. Bella, G. Griffini, "Lignin-Based Polymer Electrolyte Membranes for Sustainable Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, p. 8550-8560, 2021.
- [37] S. Trano, "Safer Lithium-Metal Batteries through Lithium Protection and Thermal-Electrochemical Modelling", 2021.
- [38] Y. Chao, "Molybdenum disulfide/carbon composites for lithium ion batteries, doctor of philosophy thesis", 2020.
- [39] EC-Lab, "EIS measurements: Potentio or Galvano mode?", 2013.
- [40] LA. Middlemiss, AJR. Rennie, R. Sayers, AR. West, "Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy", *Energy Reports*, 6, p. 232-241, 2020.
- [41] L. Li, S. Zhao, Z. Hu, SL. Chou, J. Chen, "Developing better ester- and ether-based electrolytes for potassium-ion batteries", *Chemical Science*, 12, p. 2345-2356, 2021.
- [42] N. Elgrishi, KJ. Rountree, BD. McCarthy, ES. Rountree, TT. Eisenhart, JL. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry", *Journal of Chemical Education*, 95, p. 197-206, 2018.
- [43] T. Kim, W. Choi, HC. Shin, C. Jae-Young, JM. Kim, MS. Park, WS. Yoon, "Applications of voltammetry in lithium ion battery research", *Journal of Electrochemistry Science Technologies*, 11.1, p. 14–25, 2020.

- [44] (2021), [Online]. Disponibile: <https://www.chimicamo.org/chimica-analitica/analisi-termogravimetrica/> .(accesso: 21/09/2021)
- [45] (2021), [Online]. Disponibile: <https://www.chimicamo.org/chimica-analitica/calorimetria-differenziale-a-scansione/> .(accesso: 21/09/2021)
- [46] Y. Pan, Y. Zhang, BS. Parimalam, CC. Nguyen, G. Wang, BL. Lucht, "Investigation of the solid electrolyte interphase on hard carbon electrode for sodium ion batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, p. 181-186, 2017.
- [47] S. Alvin, HS. Cahyadi, J. Hwang, W. Chang, SK. Kwak, J. Kim, "Revealing the Intercalation Mechanisms of Lithium, Sodium, and Potassium in Hard Carbon", *Advanced Energy Materials*, 2000283, p. 1-16, 2020.
- [48] M. Safa, A. Chamaani, N. Chawla, B. El-Zahab, "Polymeric Ionic Liquid Gel Electrolyte for Room Temperature Lithium Battery Applications", *Electrochimica Acta*, 213, p. 587-593, 2016.

Ringraziamenti

Per concludere tale lavoro di tesi vorrei dedicare questo spazio alle persone che, con il loro supporto e pazienza, mi hanno aiutato in questo lungo ed indimenticabile percorso universitario.

Un particolare ringraziamento va al Professore Federico Bella che mi dato l'opportunità di poter effettuare questo lavoro che ha rappresentato una sfida ed un'esperienza che mi ha arricchita nel profondo. Alla Dottoressa Lucia Fagiolari e a Sabrina Trano va la mia immensa gratitudine per i loro preziosi consigli e per avermi supportata e guidata in questo percorso, e a tutto il gruppo di elettrochimica che mi ha accolta e mi ha fatto sentire parte di una grande famiglia.

Ringrazio mia madre, mio padre e mio fratello, i miei pilastri, senza i quali non sarei potuta arrivare fin qui. Un enorme ringraziamento va alla mia grande famiglia e in particolar modo alle mie due nonne che, insieme ai miei due nonni, mi guidano e mi proteggono.

Non basterebbe una tesi intera per ringraziare i miei amici, i miei compagni di corso e di avventure. Grazie ragazzi, mi avete fatto conoscere il vero senso dell'amicizia e della lealtà; siete stati indispensabili in questo percorso.

A Federico, compagno di risate, pianti, fatiche e gioie. Grazie perchè mi hai resa più forte e consapevole di ciò che posso fare. Grazie per la tua infinita dolcezza, ironia e caparbia. Sei stato la colonna di questi cinque duri anni senza la quale avrei vacillato, sei un ragazzo speciale e sono davvero fortunata ad averti qui con me.