

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione elettrochimica di materiali per elettrodi di batterie al potassio



**Politecnico
di Torino**

Relatori

Prof. Federico Bella
Dott.ssa Sabrina Trano

Candidato

Daniele Andrea De Vecchi

Dicembre 2022

Sommario

1. Stato dell'arte	1
1.1 Introduzione	1
1.2 Funzionamento della batteria	3
1.3 Materiali per batterie agli ioni potassio	5
1.3.1 Materiali catodici	5
1.3.2 Materiali anodici	10
1.3.3 Collettori	18
1.3.4 Elettroliti	18
1.3.5 Separatori	22
1.4 Passaggi del lavoro svolto	23
2. Materiali studiati	25
2.1 Antrachinoni	25
2.2 Stagno	28
2.3 Diossido di stagno	31
3. Strumentazione, preparazione campioni e tecniche caratterizzazione	35
3.1 Strumentazione	35
3.1.1 Vibromulino	35
3.1.2 Applicatore di film automatico	35
3.1.3 Cutter manuale	36
3.1.4 Essiccatore sottovuoto	36
3.1.5 Glove box	37
3.1.6 Crimper manuale per coin cell	38
3.1.7 Ciclatori	38
3.1.8 Potenzio stato	38
3.1.9 Cappa aspirante	39
3.1.10 Stufa termostatica	40
3.1.11 Bilancia	40
3.2 Preparazione dei campioni	41
3.2.1 Preparazione dei catodi organici	41
3.2.2 Preparazione degli anodi con dendriti di stagno	41
3.2.3 Preparazione degli anodi con ossido di stagno	42
3.2.4 Preparazione elettroliti liquidi organici	43

3.2.5 Assemblaggio coin cell ed EL-Cell.....	43
3.3 Tecniche di caratterizzazione	45
3.3.1 Voltammetria ciclica (CV)	45
3.3.2 Ciclazione galvanostatica	48
3.3.3 <i>Rate performance</i>	49
3.3.4 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).....	50
3.3.5 Titolazione intermittente galvanostatica (GITT)	51
3.3.6 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	52
4. Risultati sperimentali	55
4.1 Caratterizzazione dei catodi a base di antrachinoni.....	55
4.1.1 Voltammetria ciclica (CV)	55
4.1.2 Ciclazione galvanostatica	57
4.2 Caratterizzazione degli anodi a base di dendriti di stagno	58
4.2.1 Voltammetria ciclica (CV)	58
4.2.2 Prove di ciclazione galvanostatica	62
4.2.3 Analisi morfologiche SEM.....	67
4.3 Caratterizzazione degli anodi a base di ossidi di stagno	70
4.3.1 Voltammetria ciclica (CV)	71
4.3.2 Prove di ciclazione galvanostatica	74
4.3.3 <i>Rate performance</i>	80
4.3.4 <i>Pseudo aging</i>	81
4.3.5 Titolazione intermittente galvanostatica (GITT)	82
4.3.6 Analisi morfologiche SEM.....	86
4.3.7 Contributo del C ₄₅ all'attività elettrochimica dell'anodo	88
5 Conclusioni	91
Indice delle figure	94
Lista delle sigle.....	98
Bibliografia e sitografia.....	101

Capitolo 1

1. Stato dell'arte

1.1 Introduzione

Paul Crutzen (premio Nobel per la chimica 1995) descrisse l'attuale epoca geologica come "Antropocene". Si tratta di un'epoca in cui l'ambiente terrestre viene continuamente rimodellato dall'attività umana. Uno degli effetti più evidenti è l'anomalo riscaldamento globale a cui si assiste da 150 anni; infatti, dalla rivoluzione industriale ad oggi la temperatura media terrestre è aumentata di 1.1 °C. Questo è stato causato dallo smodato uso di combustibili fossili e dalla conseguente emissione di milioni di tonnellate di anidride carbonica e altri gas serra.

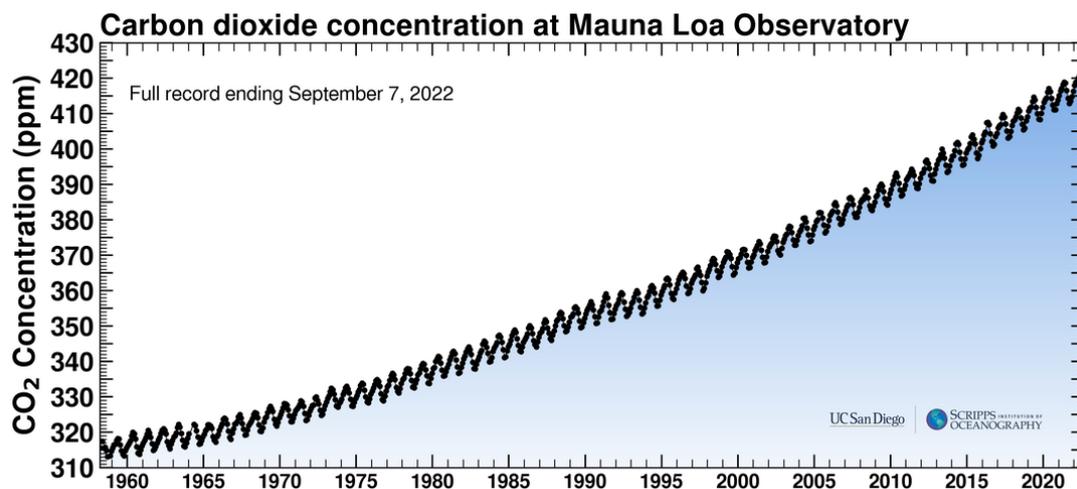


Figura 1.1: Curva di Keeling, aumento della concentrazione di CO₂ negli ultimi anni [1].

Per far fronte a questo problema, le Nazioni Unite hanno istituito nel 1988 un adeguato organismo, l'*International Panel on Climate Change* (IPCC, Comitato Internazionale di studio sul Cambiamento Climatico). Questo organismo, nel 1992 al convegno di Rio de Janeiro, ha proposto un insieme di azioni specifiche volte alla riduzione di emissioni di gas serra. Successivamente, nel 1997, tali azioni sono state modificate e approvate nel Protocollo di Kyoto. L'obiettivo delle nazioni aderenti era, in riferimento ai valori del 1990, quello di ridurre l'emissione di gas serra di una percentuale compresa tra il 5% e il 10% entro il 2012. Questo accordo, pur non avendo avuto un grande impatto, ha contribuito a sensibilizzare la popolazione mondiale sul tema del cambiamento climatico causato dall'eccessivo uso di combustibili fossili. Nel 2015 è stato raggiunto l'*accordo di Parigi*, un importante trattato (entrato in vigore nel novembre del 2016) che si pone diversi obiettivi, tra cui soprattutto quello di mantenere l'aumento della temperatura media globale entro i 2 °C [2]. A questo

accordo hanno aderito nel corso degli anni 197 paesi, tra cui Stati Uniti, Russia e Cina, ovvero i più grandi produttori di emissioni di gas serra.

Per poter conseguire questi obiettivi è importante trovare risorse energetiche alternative ai combustibili fossili; in tal senso, le fonti rinnovabili rappresentano una soluzione dal grande potenziale. In questi ultimi anni si sta assistendo a una incoraggiante crescita della produzione di energia da fonti rinnovabili (17% in più nel 2021), che attualmente conta il 13% della produzione energetica mondiale [3]. Si stima che la percentuale di energia prodotta da fonti rinnovabili crescerà ulteriormente nei prossimi anni.

Le fonti rinnovabili sono tuttavia limitate dalla loro dipendenza dalle condizioni di clima e ambiente, rendendole di fatto discontinue. Questa loro intrinseca discontinuità non consente di fornire in qualsiasi momento la quota di elettricità richiesta. Per far fronte a questo limite è fondamentale integrare adeguati sistemi di stoccaggio energetico; in tal modo è possibile accumulare l'energia prodotta e renderla disponibile a seconda della necessità. Tra i sistemi di stoccaggio energetico, uno dei più promettenti è rappresentato da quello elettrochimico.

Attualmente le batterie più diffuse sono quelle basate sulla tecnologia agli ioni litio (LIB). Questo tipo di batterie garantiscono elevate differenze di potenziale ed eccellenti densità energetiche; grazie a ciò è stato possibile realizzare dispositivi elettronici portatili sempre più performanti e leggeri, nonché sviluppare le nuove generazioni di automobili elettriche. Il litio, tuttavia, è un elemento non abbondante sulla crosta terrestre in quanto presente solo per lo 0.0017% in peso. Esso è inoltre distribuito in modo irregolare, il 70% si trova in America del Sud [4,5]. Un'ulteriore problematica legata alle batterie agli ioni litio è rappresentata dai componenti dei suoi elettrodi, che sono spesso a base di Ni e Co, tossici e presenti prevalentemente in aree geopoliticamente controverse, il che li rende costosi, pericolosi e discutibili. Per via di queste problematiche e delle potenziali future crisi che possono scaturirne, è importante trovare alternative alle batterie agli ioni litio.

Delle interessanti alternative, su cui sono in corso diversi progetti di ricerca, sono date dalle batterie agli ioni di sodio (NIB) e dalle batterie agli ioni di potassio (KIB). L'elemento potassio fa parte, insieme al sodio e al litio, del primo gruppo della tavola periodica, i metalli alcalini. A differenza del litio, il potassio è piuttosto abbondante sulla crosta terrestre, presente al 2.09% in peso, e ben distribuito in tutto il mondo [4]. Tutto ciò rende il potassio una risorsa poco costosa e facilmente reperibile. Similmente alle LIB, anche le KIB garantiscono elevati intervalli di potenziali operativi e ottime densità energetiche, le quali derivano dal basso potenziale redox della coppia K^+/K (-2.93 V) rispetto all'elettrodo standard di idrogeno (SHE), valore vicino a quella della coppia redox Li^+/Li (-3.04 V vs SHE). Il potassio non forma leghe con l'alluminio, rendendo così possibile l'impiego di fogli di alluminio come collettori di corrente al posto di quelli di rame, tradizionalmente utilizzati nelle LIB, riducendo sia costo che peso delle KIB. Grazie alla loro debole acidità di Lewis, gli ioni K^+ , nonostante posseggano il raggio atomico maggiore (1.38 Å), mostrano il minore raggio di Stokes in alcuni solventi organici rispetto agli altri ioni alcalini (K^+ (3.6 Å) < Na^+ (4.6 Å) < Li^+ (4.8 Å)). Inoltre, lo ione K^+ è dotato della più alta conduttività ionica, rispetto agli altri ioni alcalini, nei solventi a base di propilene carbonato (-10 mS/cm in 1 M PC) [6].

Allo stato attuale le batterie agli ioni potassio sono ancora lontane dall'essere commercializzate su larga scala in quanto presentano ancora diverse sfide da superare, tra le quali l'instabilità strutturale degli elettrodi durante i cicli di carica e scarica [7], la scarsa diffusività degli ioni K^+ negli elettrodi impiegati [8] e le reazioni parassite che si verificano con l'elettrolita [9]. Per via delle loro somiglianze, le conoscenze in tema LIB possono essere trasferite facilmente alle KIB, velocizzandone lo sviluppo. Tuttavia, occorre tenere in considerazione le intrinseche differenze tra litio e potassio. Le KIB, infatti, non devono necessariamente sostituire le LIB in tutte le loro attuali applicazioni, ma possono costituire un dispositivo di stoccaggio energetico diverso con le sue peculiarità. Uno dei limiti maggiori delle KIB è la bassa densità energetica gravimetrica se confrontata con quella delle LIB. Ciò nonostante, questa caratteristica è fondamentale solo per dispositivi elettronici portatili e veicoli elettrici, dove la batteria deve essere più leggera e piccola possibile. In applicazioni stazionarie, come in impianti fotovoltaici ed eolici, possono trovare applicazione le KIB perché è più importante che il sistema di stoccaggio energetico sia poco costoso che piccolo o leggero. In questo ambito, anche se non sono richieste eccellenti performance elettrochimiche, una densità energetica insufficiente delle celle porterebbe a un costo maggiore di kWh perché sarebbero necessari dispositivi addizionali per soddisfare le specifiche richieste. Di conseguenza, è importante ricercare materiali per elettrodi in grado di raggiungere performance elettrochimiche soddisfacenti e rendere la tecnologia delle KIB competitiva nel mercato delle batterie [22].

1.2 Funzionamento della batteria

Una batteria è un insieme di unità elementari dette celle elettrochimiche, nelle quali avviene la conversione da energia chimica, contenuta nel materiale, a energia elettrica tramite reazioni di ossido-riduzione. Si possono distinguere due tipi di batterie: primarie, ovvero batterie utilizzabili una sola volta in quanto non ricaricabili, e secondarie, vale a dire batterie ricaricabili; di queste ultime fanno parte sia le LIB che le KIB. Nelle batterie secondarie, dato che le reazioni di ossido-riduzione sono reversibili, si possono distinguere due processi nel meccanismo di funzionamento: scarica e carica della cella. Durante la scarica, l'energia chimica della batteria viene convertita in energia elettrica. Al contrario, durante la carica, fornendo energia elettrica alla cella, essa la converte in energia chimica [10].

Una cella elettrochimica è costituita da:

- anodo: elettrodo nel quale avviene l'ossidazione, detto anche elettrodo negativo (durante la scarica);
- catodo: elettrodo nel quale avviene la riduzione, detto anche elettrodo positivo (durante la scarica);
- elettrolita: sostanza che permette di condurre gli ioni tra un elettrodo e l'altro;
- separatore: componente che evita il passaggio diretto di elettroni tra i due elettrodi, ovvero il cortocircuito;
- circuito esterno: circuito atto a trasportare gli elettroni generati dalle reazioni di ossido-riduzione.

Processo di scarica

Durante la scarica, l'anodo si ossida liberando elettroni, i quali passando attraverso un circuito esterno vengono accettati dal catodo, che si riduce. Il flusso di elettroni che attraversa il circuito esterno costituisce proprio la corrente che la cella fornisce nelle sue applicazioni. La neutralità elettrica della cella viene mantenuta grazie ai flussi di anioni e cationi che passano attraverso elettrolita dal catodo all'anodo e viceversa.

Processo di carica

Fornendo corrente dall'esterno, si invertono le reazioni della scarica, con l'ossidazione che avviene al catodo e la riduzione all'anodo. In questo modo, una volta terminata la carica, la batteria è nuovamente in grado di fornire corrente tramite scarica. Anche in questo caso la neutralità è mantenuta grazie all'azione dell'elettrolita.

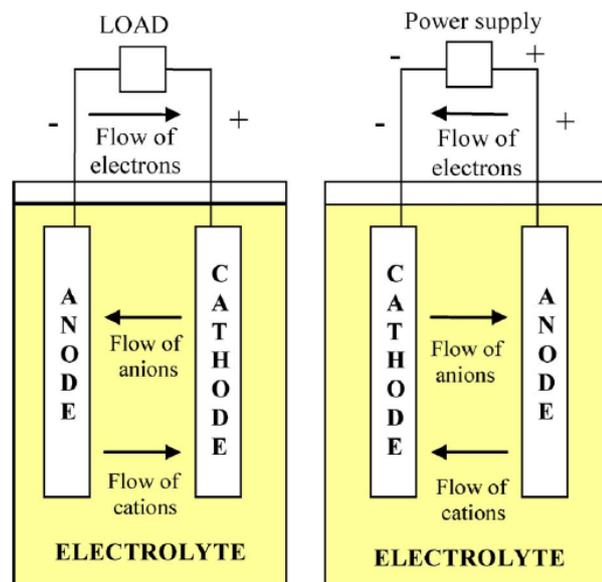


Figura 1.2: Schema di una cella elettrochimica, a sinistra la fase di scarica e a destra la fase di carica [11].

Le celle elettrochimiche agli ioni litio si basano sulla tecnologia detta "rocking chair", la quale consiste in un flusso di ioni Li^+ tra anodo e catodo durante carica e scarica. In particolare, durante la carica vengono rilasciati ioni Li^+ dal catodo, e passando attraverso l'elettrolita, raggiungono l'anodo dove si inseriscono ricombinandosi con un elettrone fornito dal circuito esterno e tornando dunque a riformare un atomo di Li. Nel processo di carica avviene l'inverso di quanto descritto per la scarica [12].

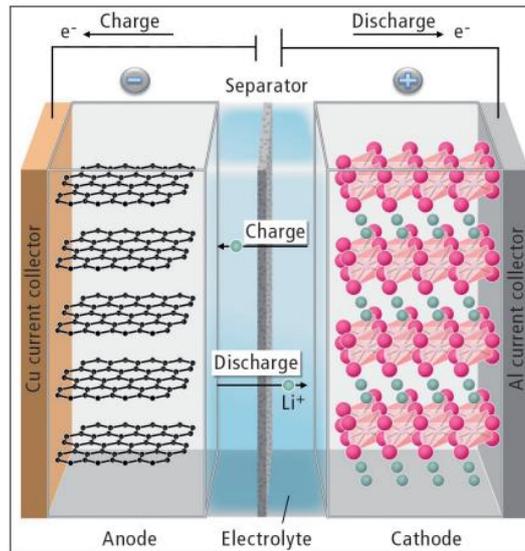


Figura 1.3: Schema di una cella elettrochimica a ioni litio [13].

1.3 Materiali per batterie agli ioni potassio

Le batterie agli ioni potassio hanno un principio di funzionamento analogo a quelle agli ioni litio, con la differenza che a muoversi in questo caso sono gli ioni K^+ [7]. In questo paragrafo verranno presentati i principali materiali studiati finora in letteratura per le varie componenti delle KIB.

1.3.1 Materiali catodici

Blu di Prussia: Si tratta di una classe di materiali detta *esacianoferrati* (HCF), la cui formula chimica generale è $A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$, dove:

- A è uno ione di metallo alcalino (K, Na, Li);
- M è uno ione di metallo di transizione (Ni, Fe, Mn, Co).

Si presentano con una struttura cubica a facce centrate dove Fe e M sono posti ai vertici e coordinati dal legante cianuro. Ne risulta una struttura aperta in grado di ospitare gli ioni dei metalli alcalini o molecole d'acqua [14]. Ciascuna cella può essere divisa in otto sotto-celle aventi ciascuna un sito disponibile per ospitare un catione o una molecola di H_2O , come mostrato in Figura 1.4.

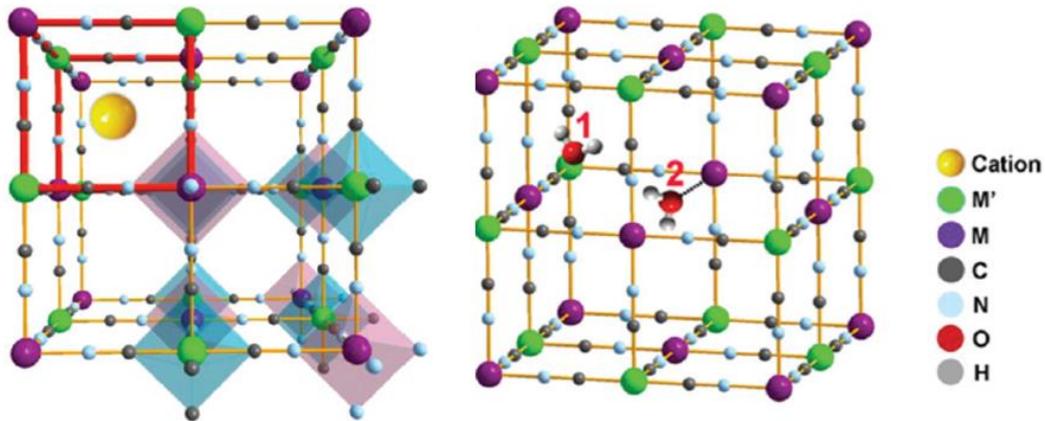
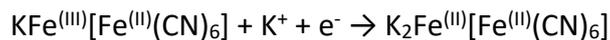
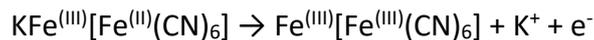


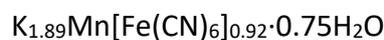
Figura 1.4: Struttura del blu di Prussia (M' coincide con Fe) [15].

Il blu di Prussia, montato come catodo in una cella con potassio metallico come anodo e una soluzione di KBF_4 come elettrolita, è in grado di far intercalare reversibilmente ioni K^+ mediante le reazioni [16]:



Gli elettrodi di questa classe di materiali mostrano ottima stabilità durante i cicli di carica e scarica e, a causa del basso contenuto di potassio, una limitata capacità specifica reversibile di soli 68.5 mAh/g al regime di 100 mA/g [15]. In seguito ai processi di sintesi (che utilizzano soluzioni acquose) si ha la presenza di acqua interstiziale, la quale migliora la cristallinità del materiale catodico abbassando ulteriormente la capacità specifica. Per diminuire il numero di molecole d'acqua interstiziale, e al contempo aumentare la capacità specifica, si è visto come sia efficace abbassare la velocità di cristallizzazione durante il processo sintesi e in seguito effettuare un apposito trattamento termico. Per migliorare ulteriormente la capacità specifica occorre ottimizzare la stechiometria del materiale per favorire un maggiore contenuto di potassio.

Xue et al. [17] hanno ottenuto ottimi risultati con la seguente stechiometria:



Il composto è stato sintetizzato mediante precipitazione ottenendo un contenuto di potassio (1.89) vicino a quello teorico (2). Esso presenta nanoparticelle dal diametro di circa 40 nm e capacità specifica di 146.2 mAh/g a densità di corrente corrispondente a 0.2C. Inoltre, grazie ad analisi XRD *ex-situ*, è stata tracciata la struttura durante carica e scarica evidenziando buona stabilità strutturale da 0.2 a 2C.

Ossidi metallici lamellari: questa classe di materiali può essere descritta con la formula generale A_xMO_2 , dove:

- A è il metallo alcalino (Li, Na, K);
- M è il metallo di transizione (Fe, Mn, Ni, Co).

In generale, la struttura è costituita da un'alternanza regolare di due tipologie di layer: la prima è costituita da ottaedri MO_6 interconnessi e la seconda da ioni di metallo alcalino (in questo caso K^+). Esistono tre forme di questa struttura: P2, P3 e O3. P e O indicano il tipo di coordinazione in cui si trova K^+ , che può essere rispettivamente prismatica o ottaedrica. 2 e 3 indicano invece il numero di layer di ossido in una singola cella unitaria, vale a dire la periodicità di impilaggio [18].

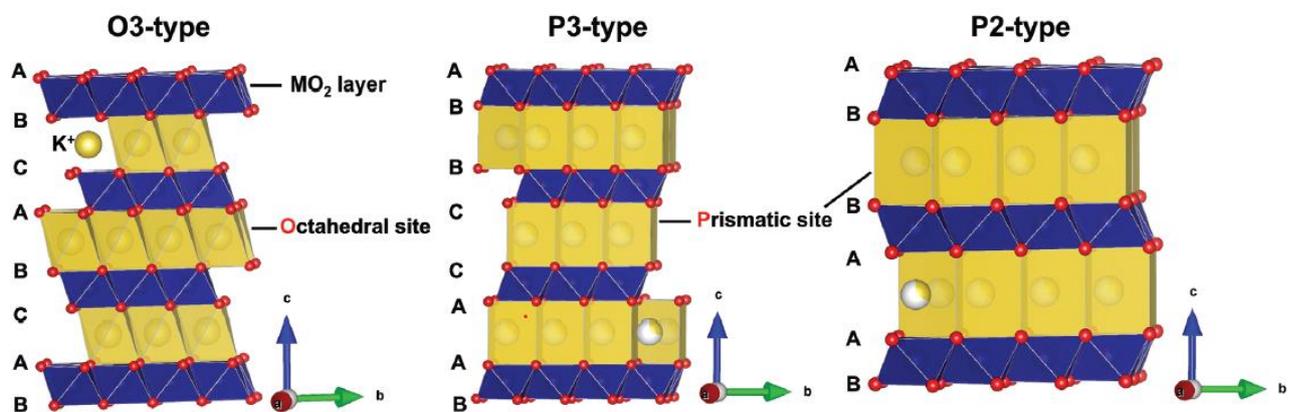


Figura 1.5: Tipologie di struttura degli ossidi metallici lamellari [19].

Durante scarica e carica, gli ioni K^+ possono venire estratti e inseriti nei siti ottaedrici o prismatici della struttura, portandola però a subire trasformazioni che nel corso dei cicli abbassano la capacità specifica. Ad esempio, uno dei primi catodi di questo tipo per KIB è stato $K_{0.3}MnO_2$ [20]; esso mostra una capacità reversibile di 125 mAh/g, che però subisce un rapido decadimento a causa dell'espansione irreversibile della struttura durante i cicli di carica/scarica. Choi et al. [21] sono riusciti a produrre una struttura, avente formula $K_{0.83}[Ni_{0.05}Mn_{0.95}]O_2$, in grado di evitare l'espansione volumica. Essa mostra un'elevata capacità specifica di 155 mAh/g a densità di corrente di 52 mA/g e mantiene l'83% di tale valore dopo 200 cicli.

Composti polianionici: questa tipologia di catodi può essere descritta con la formula generale $AM_x[(XO_4)_y]$, dove:

- A è un metallo alcalino (Li, Na, K);
- M è un metallo di transizione (Fe, V, Ti, Mn);
- X è un non-metallo (P, S).

I composti polianionici presentano diverse strutture cristalline dotate di buona stabilità termica e strutturale. Questa classe di materiali è in grado di schermare efficacemente l'interazione repulsiva tra gli ioni K^+ , il che si traduce in un'ottima capacità di stoccaggio del potassio [22].

Un esempio di questa classe di catodi è dato dal $KMSO_4F$, la cui struttura presenta ottaedri MO_4F_2 che, uniti dagli atomi di F, formano catene. Inoltre, due gruppi SO_4 uniscono ottaedri adiacenti lungo la catena. Ne risulta una struttura che presenta grandi cavità in grado di ospitare ioni K^+ [23].

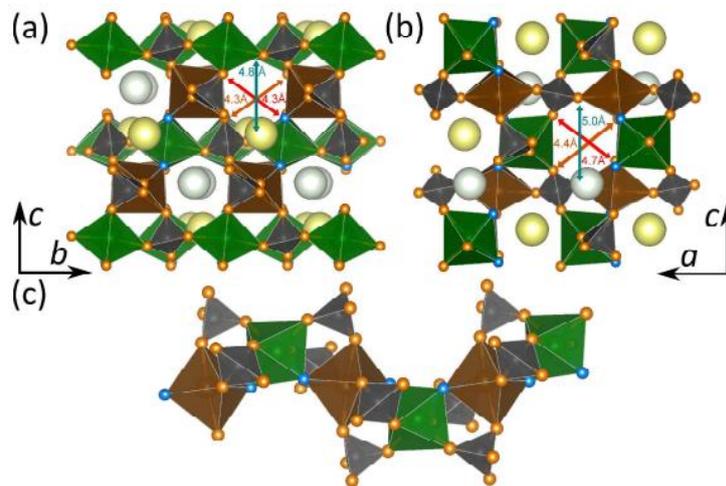


Figura 1.6: Struttura del $KMSO_4F$ vista lungo l'asse a della cella elementare (a) e lungo l'asse b della cella elementare. Catena di ottaedri e gruppi SO_4 (c) [23].

Questo tipo di materiale, in seguito a cicli di inserimento/estrazione di ioni K^+ , subisce importanti variazioni volumetriche irreversibili che ne danneggiano la struttura. Mathew et al. [24] hanno provato a superare questa problematica producendo un fosfato di ferro poroso e amorfo con ordine a corto raggio. Durante l'inserimento di ioni K^+ la struttura si converte gradualmente a cristallina, mentre durante l'estrazione ritorna amorfa. La porosità della struttura permette di accomodare le variazioni volumiche e ottenere ottime performance durante i cicli di carica/scarica. Per densità di corrente pari a 5 mA/g, questo composto raggiunge una capacità specifica di 156 mAh/g, conservando circa il 70% della sua capacità teorica dopo 50 cicli. Esso è tuttavia limitato da un basso potenziale operativo (2.1-2.4 V) che lo rende inadatto per KIB ad elevato potenziale.

Alcuni studi hanno evidenziato come utilizzando catodi a base di titanio sia possibile raggiungere potenziali più alti. Ad esempio, Fedotov et al. [25] hanno riportato che il $KTiPO_4$ può sostenere un potenziale di 3.6 V in una KIB. Si stima inoltre che grazie all'attività redox del titanio si possano raggiungere potenziali vicini a 4 V.

Composti organici: si tratta di una categoria di catodi costituiti da molecole e macromolecole organiche. Grazie alla loro natura organica, essi presentano molti vantaggi come versatilità e

flessibilità della loro struttura chimica, basso costo, riciclabilità, ecosostenibilità, ecc. Le deboli forze di van der Waals che legano le molecole organiche favoriscono inserimento ed estrazione degli ioni K^+ nel e dalla loro struttura, permettendo così di raggiungere elevati e stabili valori di capacità specifiche come catodi per KIB. I maggiori limiti di questa classe di catodi risiedono nella solubilità del materiale attivo nei comuni elettroliti utilizzati e nella loro scarsa conduttività elettrica. Il problema della solubilità può essere risolto tramite polimerizzazione delle molecole organiche o con inserimento di gruppi polari. La bassa conduttività può essere invece superata formando compositi in cui le molecole organiche costituiscono la matrice e del materiale carbonioso la fase dispersa [26].

Una tipologia di catodi organici è costituita dalle anidridi. Una delle prime anidridi usate come materiale catodico è la perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride (PTCDA) [27]. È stato dimostrato che, nell'intervallo di potenziale tra 3.5 e 1.5 V e densità di corrente di 10 mA/g, il PTCDA raggiunge una capacità specifica di 131 mAh/g, corrispondente all'inserimento di due ioni K^+ per molecola, e mantiene il 66.1% della capacità iniziale dopo 200 cicli. Portando invece l'intervallo di potenziale da 3.5 V a 0.01 V, la singola molecola è in grado di ospitare fino a 11 ioni K^+ . Di questi solo 6 possono essere rimossi reversibilmente, infatti durante il primo ciclo di scarica/carica si registra un'efficienza coulombica di circa il 55%, con capacità specifica di 753 mAh/g per la scarica e 413 mAh/g per la carica. Le reazioni tra gli ioni K^+ e le molecole di PTCDA sono illustrate in Figura 1.7.

Al fine di superare i limiti che il PTCDA presenta come catodo organico (solubilità nei comuni elettroliti e bassa conduttività), Lee *et al.* [28] hanno introdotto un semplice processo di polimerizzazione che ne ottimizza la struttura elettronica, le cinetiche redox e l'interfaccia con l'elettrolita. Il catodo che ne risulta possiede un'elevata stabilità ciclica, con trascurabili perdite di capacità specifica dopo 1000 cicli a densità di corrente di 7.35C.

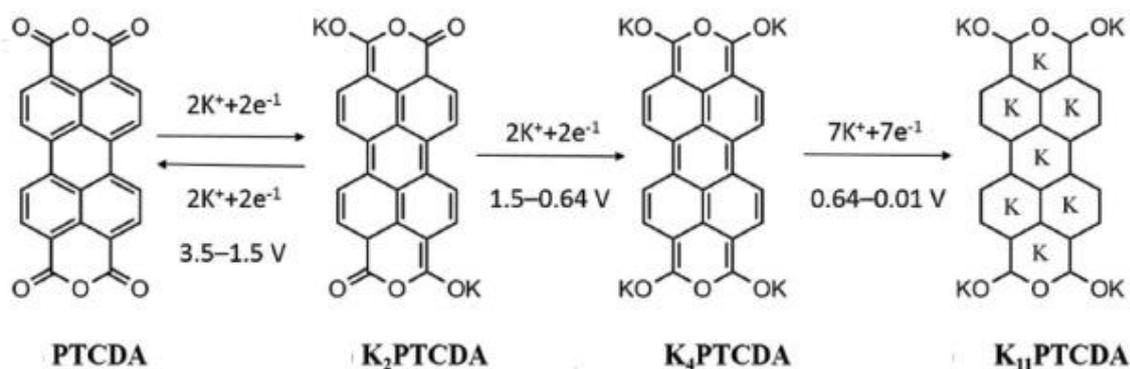


Figura 1.7: Reazioni tra gli ioni K^+ e la molecola di PTCDA [27].

Un'altra tipologia di catodi organici è costituita dai chinoni, i quali verranno trattati nel successivo capitolo, rientrando tra i materiali studiati nel lavoro di tesi come elettrodi per KIB.

1.3.2 Materiali anodici

Il primo materiale considerato per essere utilizzato come anodo nelle KIB è stato il potassio metallico, per via della sua elevata capacità teorica (685 mAh/g). Il potassio metallico viene attualmente utilizzato come elettrodo di riferimento nella prototipazione di celle KIB. Tuttavia, esso presenta problematiche di sicurezza e prestazioni legate al suo utilizzo. Per quanto riguarda la sicurezza, ciò che lo rende pericoloso è la sua violenta reattività con l'umidità. Il potassio metallico è inoltre caratterizzato da una distribuzione eterogenea degli elettroni che porta a far avvenire reazioni secondarie, con risultato una crescita di dendriti e conseguentemente una continua fratturazione dell'interfaccia solido elettrolita (SEI). La costante rottura del SEI comporta la sua continua riformazione e quindi enorme consumo di elettrolita, polarizzazione, comportamento capacitivo e infine un progressivo peggioramento delle performance elettrochimiche [22].

Per via di questi limiti, è opportuno trovare alternative al potassio metallico. Attualmente, i materiali utilizzati come anodi nelle KIB possono essere divisi in tre categorie basate sul meccanismo di stoccaggio del potassio: materiali ad intercalazione, materiali a conversione e leghe.

Materiali ad intercalazione: l'intercalazione è l'introduzione di ioni all'interno di strutture cristalline costituite da una successione di strati 2D, con formazione di composti di intercalazione. In questa categoria di anodi rientra la grafite grazie alle sue notevoli proprietà, tra le quali è fondamentale la reversibilità del processo di inserimento ed estrazione di ioni metallici. La grafite è comunemente utilizzata come anodo nelle LIB, in quanto permette, durante il processo di carica, un'efficace intercalazione degli ioni Li^+ all'interno della sua struttura, con formazione di diversi composti intermedi che infine si trasformano in LiC_6 . Similmente, anche gli ioni K^+ possono intercalare nella grafite attraversando più stadi in cui si formano diversi composti detti *graphite intercalation compounds* (GICs).

- Primo stadio: da 0.3 a 0.2 V si forma il KC_{36} .
- Secondo stadio: da 0.2 a 0.1 V si forma il KC_{24} .
- Terzo stadio: a 0.01 V si forma infine il KC_8 .

Durante la fase di estrazione degli ioni K^+ , KC_8 si riconverte a KC_{36} a circa 0.3 V. Successivamente, quando il potenziale è sopra 0.5 V, KC_{36} ritorna allo stato di grafite, ma con bassa cristallinità a causa della polverizzazione dell'elettrodo causata dall'inserzione degli ioni potassio [15].

Si è visto che la capacità specifica della grafite usata come anodo nelle KIB è di 279 mAh/g [29]. Jian *et al.* [30] hanno testato l'intercalazione degli ioni K^+ nella grafite in elettrolita non acquoso misurando una capacità specifica di 475 mAh/g nel loro iniziale inserimento. La prima estrazione degli ioni ha mostrato invece una capacità di 273 mAh/g. Hanno quindi ottenuto una prima efficienza coulombica del 57.4%, valore basso dovuto alla formazione dello strato di SEI sulla superficie grafitica. Sono state riportate le capacità 263, 234, 172 e 80 mAh/g, rispettivamente, a 0.1, 0.2, 0.5 e 1C. Inoltre, la capacità decade a 100 mAh/g dopo 50 cicli a 0.5C. Questo rapido peggioramento delle prestazioni elettrochimiche è causato

probabilmente dal danneggiamento subito dalla struttura cristallina durante i cicli di inserimento/estrazione degli ioni K^+ .

Al fine di migliorare la stabilità ciclica dei materiali grafiteici, si può tentare di aumentare la distanza tra strati di grafene o di introdurre una regione disordinata. Un ottimo risultato è stato ottenuto da An *et al.* [31], che hanno sviluppato una grafite espansa dalle elevate prestazioni elettrochimiche e con una migliore stabilità ciclica. In particolare, essa esibisce una capacità specifica di 263 mAh/g alla densità di corrente di 10 mA/g, che rimane quasi invariata anche dopo 500 cicli. A 200 mA/g la capacità specifica si attesta attorno a 174 mAh/g con una efficienza coulombica vicina al 100%.

Nonostante i miglioramenti in termini di capacità specifica bassi ed elevati valori di densità di corrente, occorre studiare come limitare l'iniziale bassa efficienza coulombica e come ottimizzare ulteriormente la stabilità ciclica per arrivare ad utilizzare efficacemente la grafite come anodo nelle KIB.

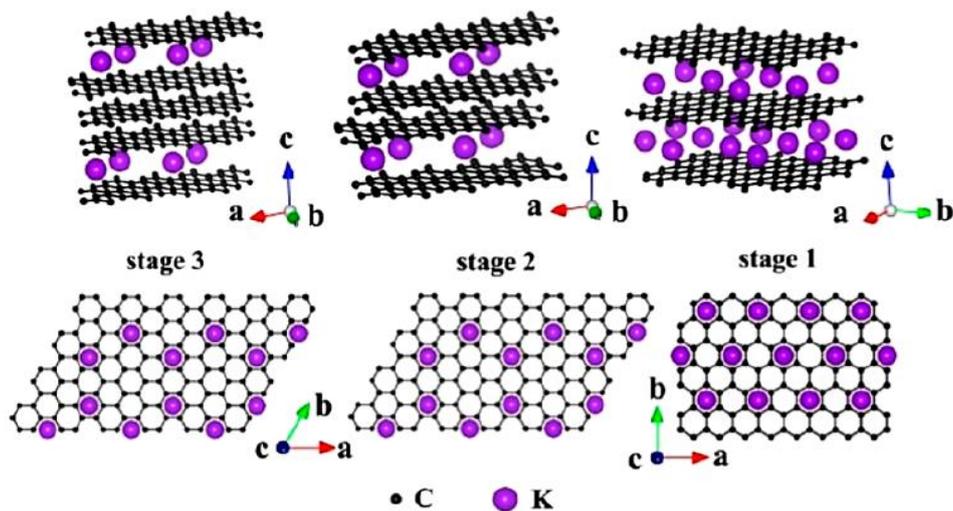


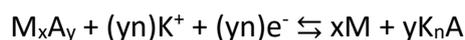
Figura 1.8: Schema dei diversi stadi di K-GICs [35].

Un altro materiale su cui si è spostata l'attenzione è il grafene, grazie ad una combinazione unica di proprietà fisiche e chimiche, tra cui superficie specifica teorica di 2630 m^2/g , mobilità dei portatori di carica di 200000 $cm^2/(V s)$ a temperatura ambiente e conduttività termica di 5300 $W/(mK)$ [32]. Al fine di ottenere buone prestazioni elettrochimiche, il grafene è stato drogato con il fluoro che, essendo l'elemento più elettronegativo, induce un cambiamento di ibridizzazione da sp^2 a sp^3 . Ju *et al.* [33] hanno prodotto un anodo costituito da schiuma di grafene a pochi layer drogato con fluoro tramite un metodo allo stato solido a elevata temperatura usando polivinilidenefluoruro (PVDF) come fonte di fluoro. Da tale anodo sono state ottenute le capacità specifiche di 326.1, 271.9, 250.7 e 212.6 mAh/g a densità di correnti rispettivamente di 50, 100, 200 e 500 mA/g. A quest'ultimo valore di densità di corrente, dopo 200 cicli, l'anodo mostra ancora una capacità di 165.9 mAh/g. Le eccellenti prestazioni elettrochimiche sono state attribuite alla sinergia delle proprietà del grafene e del drogaggio con fluoro che porta a ottenere elevata area superficiale specifica, trasporto ionico veloce e

abbondanza di siti per lo stoccaggio degli ioni K^+ . Un'altra strategia per ottimizzare il comportamento elettrochimico del grafene è drogarlo con azoto, in quanto si creano numerosi difetti estrinseci e migliora l'interazione tra elettrodo ed elettrolita. Pint *et al.* [34] hanno studiato un anodo di grafene con questa modifica per KIB. Alla densità di corrente di 50 mA/g hanno ottenuto una capacità specifica di 350 mAh/g, che è vicina a quella teorica dell'anodo di grafite per LIB. Inoltre, a 100 mA/g, l'anodo di grafene mostra una capacità di 270 mAh/g e, dopo 100 cicli, di 210 mAh/g.

Oltre ai materiali grafatici sono stati studiati come anodi anche altri materiali carboniosi per via dei vantaggi nella diffusione ionica e conducibilità elettronica nelle loro strutture totalmente o parzialmente disordinate con microdomini grafatici sparsi casualmente. Tra questi materiali rientrano gli *hard carbon*, i *soft carbon* e gli *heteroatom-doped carbon*.

Materiali a conversione: in questa tipologia di anodi avviene una reazione tra ioni del metallo alcalino e materiale attivo (costituente l'elettrodo) in cui cambia lo stato di ossidazione di almeno uno degli atomi di quest'ultimo. Ossidi o dicalcogenuri di metalli di transizione sono tipicamente i materiali di cui sono costituiti questi anodi, i quali, durante i cicli di carica/scarica, interagiscono col potassio secondo la reazione generale:



dove:

- M è il metallo di transizione (Fe, Co, Mo);
- A è un anione (S, O);
- n è lo stato di ossidazione di A.

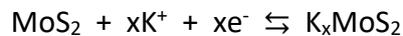
Gli ossidi dei metalli di transizione sono molto promettenti come anodi per KIB per via dell'elevata reversibilità del processo di conversione elettrochimica. Un esempio è dato da Jiao *et al.* [36], i quali hanno prodotto nanoplastre di CuO, spesse circa 20 nm, come anodo per KIB. La capacità specifica teorica di tale anodo si attesta a 374 mAh/g grazie alla conversione da CuO_2 (quando vengono estratti gli ioni K^+) a Cu (quando si inseriscono gli ioni K^+). Spessore nanometrico e conseguente elevata area superficiale dotano le nanoplastre di un breve percorso di diffusione per gli ioni K^+ e ampia interfaccia di contatto tra elettrodo ed elettrolita. Come risultato, l'anodo ha raggiunto una capacità di 342.5 mAh/g a 200 mA/g, ovvero il 92% di quella teorica. Inoltre, è stata osservata una buona stabilità ciclica in quanto la capacità è rimasta oltre i 206 mAh/g dopo 100 cicli alla densità di corrente di 1 A/g.

Gli anodi a base di ossidi di metalli di transizione, a causa delle reazioni di conversione, subiscono danneggiamenti e stress causati dalle variazioni volumiche. Nel tentativo di limitare questi effetti, Sultana *et al.* [37] hanno studiato il comportamento di diversi ossidi di metalli di transizione durante lo stoccaggio di ioni K^+ e prodotto un anodo costituito dal nanocomposito $Co_3O_4-F_2O_3/C$ tramite metodo a sali fusi. Da tale studio si evince che ogni ossido di metallo di transizione ha una diversa variazione volumica massima perché le rispettive reazioni di conversione avvengono a valori diversi di potenziale. Questo implica che, combinando opportunamente diversi ossidi (come quelli proposti in questo studio), potenziale di funzionamento e architettura nanostrutturata, è possibile far avvenire le loro

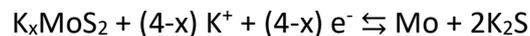
variazioni volumiche massime in sequenza, così da ridurre potenzialmente lo stress a cui verrebbe sottoposto l'elettrodo. Aggiungendo carbone conduttivo si migliorano inoltre area superficiale specifica e conduttività. Come risultato, è stata ottenuta una capacità reversibile di 220 mAh/g, a 50 mA/g, dopo 50 cicli nella finestra di potenziale 0.01-3 V (vs. K⁺/K). Tramite ulteriori analisi XRD *in-situ* è stato possibile individuare le reazioni di conversione dei due ossidi:



L'altra tipologia di anodi a conversione è costituita dai dicalcogenuri di metalli di transizione. Tra di essi sono particolarmente rilevanti i solfuri di metalli di transizione, i quali presentano buona conduttività elettrica e attività elettrochimica, ma limitata stabilità ciclica a causa di trasformazioni che si verificano durante i cicli di carica/scarica. Una possibile soluzione a questo problema risiede nel produrre compositi con solfuri di metalli di transizione e materiali carboniosi. Un esempio è dato da Xie *et al.* [38], i quali hanno fatto crescere "rose" di MoS₂ su substrato di rGO come materiale attivo. L'elettrodo, con tale materiale, esibisce notevoli capacità specifiche di 679 e 178 mAh/g a densità di corrente rispettivamente di 20 mA/g e 500 mA/g. Inoltre, dopo 100 cicli a 100 mA/g la capacità rimane comunque sopra i 380 mAh/g. Gli autori, in accordo con analisi Raman *in situ*, stimano che il composito MoS₂@rGO interagisca con gli ioni K⁺ sia con reazioni di conversione che con reazioni di intercalazione a seconda del potenziale applicato. Sopra 0.54 V vs K⁺/K avviene la reazione di intercalazione:



Sotto 0.54 V vs K⁺/K avviene la seguente reazione di conversione:



Quando i solfuri di metalli di transizione vengono prodotti in forma di nanoparticelle, esse possono aggregarsi riducendo l'interfaccia elettrolita/elettrodo e di conseguenza inficiando le performance elettrochimiche dell'elettrodo. Per prevenire questo problema, Wu *et al.* [39] hanno sviluppato il metodo "gel-blowing" per confinare FeS₂ in una matrice di carbone drogato con azoto. Si sono ottenute così nanoparticelle ricoperte da un guscio di carbone drogato che previene la loro aggregazione e ne migliora le cinetiche di trasferimento.

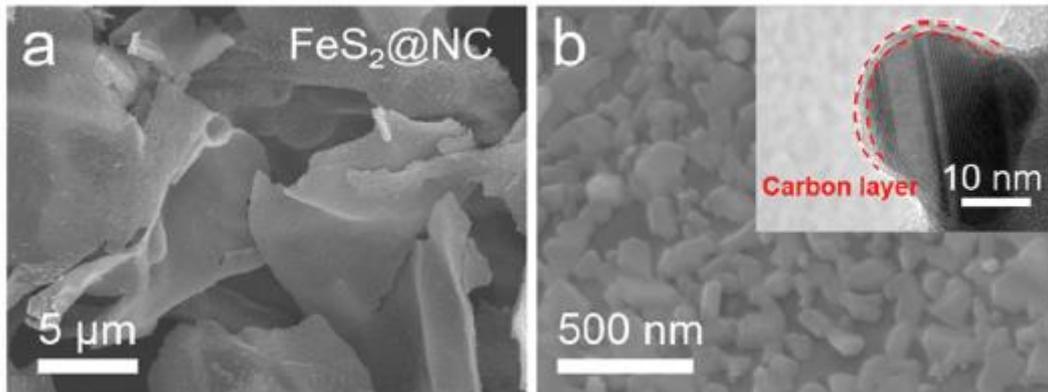


Figura 1.9: Immagini FESEM del FeS₂@NC [39].

Tale materiale mostra una capacità specifica di 525.5 mAh/g alla densità di corrente di 0.1 A/g, che mantiene per oltre 5000 cicli con una perdita del solo 0.016%. A densità di corrente di 5 e 10 A/g l'anodo esibisce buone capacità, rispettivamente di 236 e 155 mAh/g. In modo simile, Lu *et al.* [40] hanno prodotto microcapsule con cuore di FeSe₂ e guscio esterno di carbone che evita l'aggregazione, accomoda l'espansione volumica e migliora il trasferimento di elettroni e ioni.

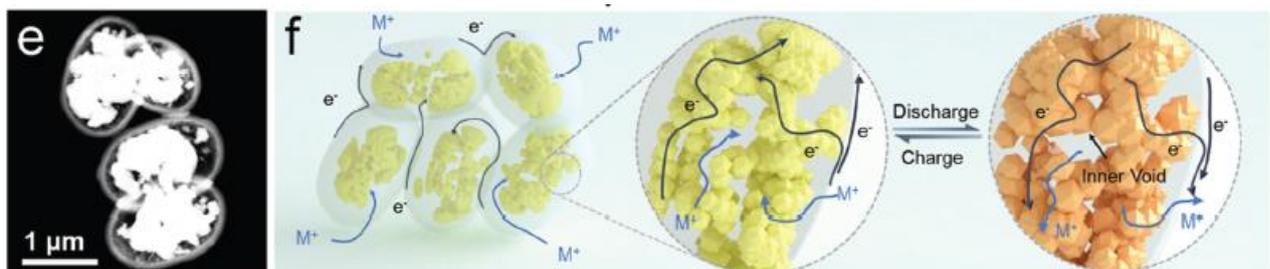
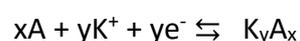


Figura 1.10: A sinistra immagine HAADF-STEM delle microcapsule di FeSe₂@C e a destra schema dei meccanismi di trasferimento ionico ed elettronico [40].

Gli anodi per KIB basati su materiali a conversione, attualmente, non sono ancora in grado di poter essere commercializzati. Questo a causa di varie problematiche, tra cui le variazioni volumetriche che si verificano durante le reazioni di conversione e che limitano la stabilità ciclica, la bassa efficienza coulombica (CE) che si osserva nei primi cicli e la perdita di energia dovuta all'ampia differenza di potenziale tra carica e scarica.

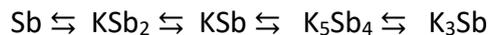
Leghe: questa tipologia di anodi è costituita da elementi del IV e del V gruppo (Si, P, Ge, Sn, Sb, Pb, ecc.). Essi funzionano formando reversibilmente leghe con il potassio stoccando in questo modo energia. Le potenzialità di questi anodi risiedono nei bassi potenziali operativi e nelle elevate capacità specifiche teoriche. Durante l'inserimento degli ioni K⁺, si formano composti intermetallici ricchi di potassio secondo la reazione:



dove:

- A è l'elemento che forma la lega;
- x e y sono i coefficienti stechiometrici del composto intermetallico [15].

Tra gli elementi utilizzati in questa tipologia di anodi c'è l'antimonio per via della sua buona conduttività e dell'abilità nel formare leghe con i metalli alcalini. Tramite combinazioni di calcoli DFT e misure di voltammetria ciclica (CV), Wang *et al.* [41] hanno studiato la sequenza di trasformazioni di fase che avvengono durante il processo di inserimento di ioni K^+ . All'aumentare del potenziale avviene la seguente sequenza di trasformazioni:



L'ultimo composto mostra un'elevata capacità specifica teorica di 660 mAh/g. Tuttavia, si assiste a un rapido decadimento della capacità causato dall'espansione volumica del 407%. Per far fronte a questa problematica, gli autori hanno prodotto un composito con nanoparticelle di Sb incapsulate in sfere di carbone interconnesse. Utilizzando come elettrolita KTFSl/EC:DEC concentrato 4 M, l'anodo di Sb@CSN mostra una capacità specifica di 551 mAh/g dopo 100 cicli alla densità di corrente di 100 mA/g.

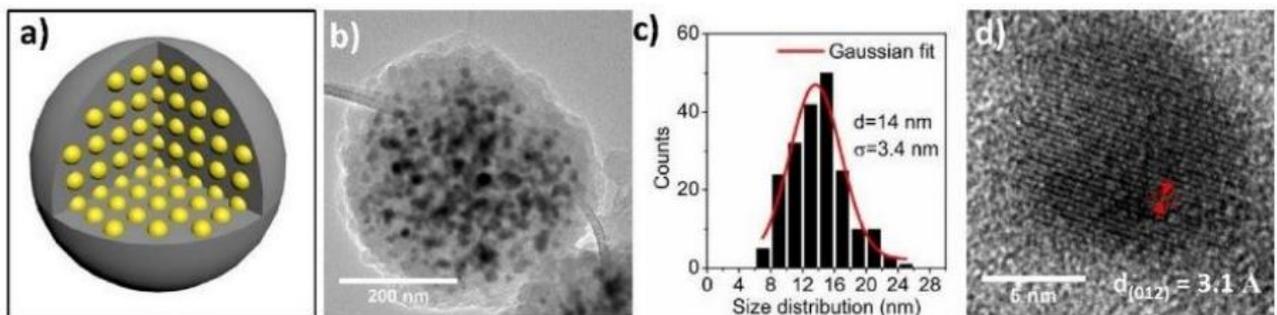
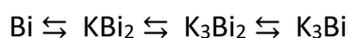


Figura 1.11: a) Illustrazione schematica delle nanosfere di Sb confinate in una sfera di carbone; b) Immagine TEM di una singola sfera di Sb@CSN; c) Distribuzione dimensionale delle nanosfere di Sb dell'immagine b); d) Immagine HRTEM di una sfera di Sb@CSN [41].

Un altro esempio di anodi a base Sb è dato dallo studio di Lin *et al.* [42], i quali hanno prodotto, tramite reazione a doppio scambio solvotermale, nanoparticelle di Sb, aventi dimensione media di 14 nm, inserite in fogli di carbone di spessore nanometrico. Tale anodo composito ha esibito una capacità specifica di 247 mAh/g dopo 600 cicli a 200 mA/g, corrispondente al 90% della capacità iniziale.

Il bismuto è un altro elemento utilizzato in questa tipologia di anodi perché in grado di legare con tre ioni K^+ per ogni suo atomo grazie alla sua struttura cristallina a strati distanziati di 3.95 Å. Gli anodi di bismuto metallico hanno elevate capacità teoriche di 385 mAh/g, basate sulla formazione di K_3Bi ; tuttavia, sono limitati dalla bassa CE e veloce decadimento delle prestazioni elettrochimiche. Il processo di inserimento del potassio nel bismuto segue un meccanismo reversibile a più step che vede la formazione dei seguenti composti:



Inoltre, il passaggio da Bi a K_3Bi comporta una variazione volumica del 406%, che contribuisce al decadimento delle prestazioni elettrochimiche [43]. Per migliorare le performance del bismuto, è stato proposto un anodo composto da pochi layer di bismutene [44]. Questa nanostrutturazione dell'anodo di Bi presenta come vantaggi una veloce diffusione ionica, un'interfaccia elettrodo/elettrolita ampia e un migliore assestamento della variazione volumica lungo l'asse normale al piano dei layer di bismutene. Tale anodo esibisce notevoli capacità di 423, 356, 275 e 227 mAh/g a elevate densità di corrente rispettivamente di 2.5, 5, 10 e 15 A/g. Esso mostra inoltre una buona stabilità ciclica con una capacità di 200 mAh/g, approssimativamente pari a quella iniziale, a 20 A/g dopo oltre 2500 cicli. Oltre alla nanostrutturazione, un altro possibile approccio per far fronte all'espansione volumica è la realizzazione di compositi in cui le particelle di bismuto vengono ospitate in una matrice di carbone.

Sono stati studiati anche anodi a base fosforo perché in grado, attraverso una reazione a tre elettroni, di alligare con il potassio fino al composto K_3P . Grazie alla sua leggerezza presenta una eccezionale capacità specifica teorica di 2596 mAh/g. Il fosforo presenta diverse forme allotropiche, tra queste il fosforo bianco è quello meno utilizzabile come anodo in quanto tossico e infiammabile in aria. Anche il fosforo rosso è difficilmente impiegabile per via della sua scarsa conduttività elettrica, che sfavorisce le reazioni redox elettrochimiche [45]. Il fosforo nero ha le migliori conduttività elettriche e stabilità tra le forme allotropiche. Tuttavia, anodi costituiti da puro fosforo difficilmente trovano applicazioni pratiche a causa della loro elevata reattività che riduce in modo importante l'efficienza coulombica (CE) iniziale portando la cella a durare pochi cicli [46]. Per migliorare la conduttività elettrica e la stabilità ciclica è stata adottata la strategia di inserire materiali carboniosi negli anodi a base fosforo. Sultana *et al.* [47] hanno incapsulato fosforo nero in una matrice di carbone osservando che le performance cicliche del composito ottenuto dipendono dal rapporto di massa tra le due fasi. Quando il rapporto tra fosforo nero e carbone è 7:3, la capacità specifica crolla vicino a 0 mAh/g dopo 50 cicli a 50 mA/g. Se invece il rapporto di massa è di 1:1, dopo 50 cicli a 50 mA/g la capacità specifica è di 270 mAh/g, pari al 60% di quella iniziale. Un risultato eccellente è stato ottenuto da Yu *et al.* [48], i quali hanno prodotto, tramite tecnica di vaporizzazione-condensazione, un anodo costituito da fosforo rosso incorporato in nanofibre di carbonio drogato con azoto. Dalle immagini SEM e TEM (Figura 1.12) è possibile osservare la struttura del composito, la quale appare amorfa e senza nanoparticelle di fosforo sulla superficie delle nanofibre. La struttura così ottenuta risulta in grado di accomodare l'espansione volumica. Inoltre, grazie all'adsorbimento degli atomi di fosforo nei siti drogati con azoto e ai forti legami C-P, il trasferimento e la diffusione degli ioni K^+ vengono favoriti.

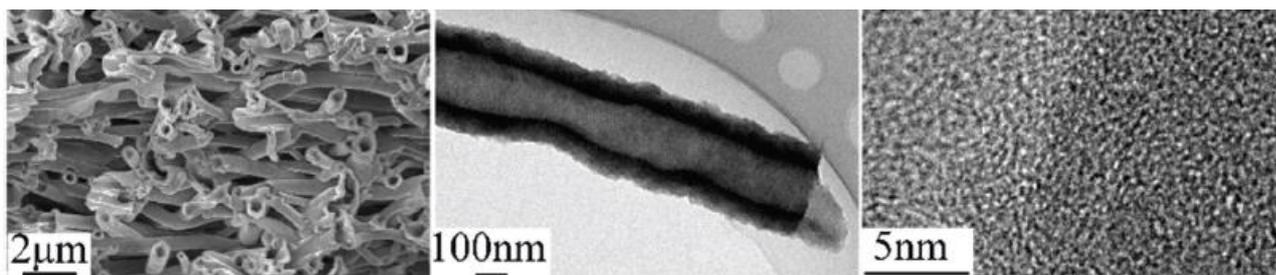
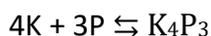


Figura 1.12: Immagini SEM, TEM e HRTEM del fosforo rosso incorporato nelle nanofibre di carbonio [48].

Tale anodo ha esibito una capacità specifica reversibile molto elevata pari a 650 mAh/g dopo 100 cicli a 100 mA/g. Dopo 800 cicli a densità di corrente di 2 A/g, la cella ha garantito comunque una capacità specifica di 465 mAh/g. Inoltre, il composito ha mostrato un'ottima *rate performance* grazie alla capacità di 342 mAh/g alla densità di corrente di 5 A/g. Infine, grazie ad analisi Raman *in-situ* e XRD *ex-situ*, è stato confermato che, nel corso della scarica, l'ultimo prodotto del fosforo rosso in questo composito è il K_4P_3 secondo la reazione reversibile:



Nonostante le elevate capacità esibite, le elevate dilatazioni volumiche costituiscono un limite per gli anodi a lega, portando a un numero non sufficiente di cicli di vita. Inoltre, essi subiscono reazioni secondarie che abbassano l'efficienza coulombica e possono presentare isteresi di potenziale. Sono dunque necessari ulteriori studi per mitigare queste problematiche e per poter sfruttare al meglio le elevate capacità che tali materiali sono in grado di fornire.

Anodi organici: in uno studio [49] sono state analizzate due molecole organiche come possibili anodi per KIB, ovvero il dipotassio tereftalato (K_2TP) e il dipotassio piridina-2,5-dicarbossilato (K_2PC). Entrambi i materiali sono in grado di dare reazioni redox che coinvolgono 2 elettroni. Grazie a ciò, K_2TP e K_2PC esibiscono capacità specifiche medie di rispettivamente 181 mAh/g e 190 mAh/g dopo 100 cicli a 0.2C. In un altro studio [50] si è osservato come la sinergia tra K_2TP e il solvente 1,2-dimetossietano (DME) dell'elettrolita porta a ottime performance anodiche. Si è inoltre visto che il K_2TP possiede una struttura a strati con canali per il trasporto degli ioni K^+ . Tale anodo ha mostrato una capacità specifica di 249 mAh/g a 200 mA/g e una conservazione della capacità del 94.6% dopo 500 cicli a 1 A/g. Questi risultati derivano dall'attività redox dei gruppi carbossilici, dalla flessibilità della struttura molecolare del K_2TP e dallo stabile SEI che si forma all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

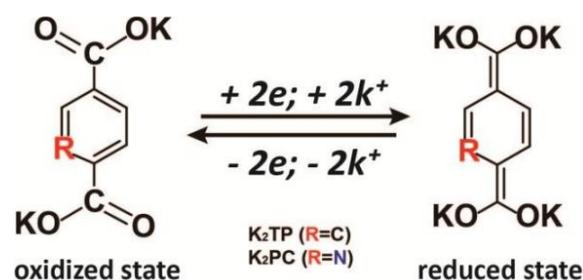


Figura 1.13: Schema dell'attività elettrochimica di K₂TP e K₂PC [50].

Il limite degli anodi organici risiede nella loro scarsa conduttività elettrica. Questa problematica può essere affrontata inserendo materiali carboniosi, i quali, tuttavia, in quantità eccessive possono compromettere i siti attivi dell'elettrodo.

1.3.3 Collettori

Un collettore è un foglio metallico su cui è depositato il materiale che costituisce l'elettrodo e che provvede a collegare elettricamente la cella elettrochimica col circuito esterno. I materiali utilizzati nelle KIB sono rame e alluminio. Quest'ultimo risulta particolarmente vantaggioso perché leggero ed economico, tuttavia occorre selezionare adeguatamente il sale utilizzato in cella per evitare che reagisca con il collettore.

1.3.4 Elettroliti

L'elettrolita è una componente fondamentale delle celle elettrochimiche in quanto ha il compito, nel caso delle KIB, di condurre lo ione K⁺ tra gli elettrodi durante i processi di carica e scarica ed evitare il cortocircuito bloccando il passaggio di elettroni. In generale, un elettrolita liquido è composto da un sale, ossia la specie che fornisce ioni, disciolto in un solvente, dove avviene effettivamente la conduzione. Tali specie devono essere compatibili con i valori di potenziale utilizzati e con gli elettrodi senza decomporsi. Inoltre, durante i processi di carica e scarica, l'elettrolita subisce reazione redox, da cui si generano prodotti che si vanno a depositare sugli elettrodi costituendo lo strato passivante SEI. Quest'ultimo strato, se stabile e uniforme, limita reazioni secondarie e crescita di dendriti. Si deduce dunque che l'elettrolita influenzi pesantemente le performance della batteria; utilizzando infatti un elettrolita inappropriato si può incorrere in problematiche quali reazioni parassite, formazione di un SEI disomogeneo e crescita di dendriti che possono portare al cortocircuito. Un adeguato elettrolita presenta le seguenti caratteristiche: stabilità termica, chimica ed elettrochimica in un'ampia finestra di potenziali, buona conducibilità ionica, isolante nei confronti degli elettroni, non-tossicità e basso costo [51].

In generale, gli elettroliti per KIB sono raggruppati in due principali categorie: elettroliti liquidi ed elettroliti solidi. I liquidi si dividono a loro volta in acquosi, ionici e organici, mentre i solidi in polimerici e inorganici.

Elettroliti liquidi organici: si tratta della classe di elettroliti attualmente più impiegati nelle KIB per via dell'ottima conducibilità ionica, dell'elevata stabilità elettrochimica e della buona compatibilità con gli elettrodi. Essi sono composti da sali di potassio, solventi organici e additivi. I principali vantaggi degli elettroliti liquidi organici sono i seguenti:

- costante dielettrica relativamente alta dei solventi, che favorisce la dissociazione dei sali di potassio;
- bassa viscosità dei solventi, che facilita una rapida migrazione degli ioni K⁺;
- stabilità chimica ed elettrochimica in determinati range di potenziale;
- formazione di uno stabile strato di passivazione sulla superficie dell'elettrodo.

I principali svantaggi sono dovuti alla sicurezza in quanto tali elettroliti presentano notevoli infiammabilità e volatilità. Inoltre, essi sono reattivi con il potassio metallico; di conseguenza si ottengono basse efficienze coulombiche nei primi cicli di carica/scarica [51].

Nella Tabella 1.1 sono riportate le caratteristiche dei sali di potassio più comunemente utilizzati nelle KIB.

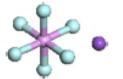
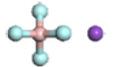
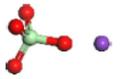
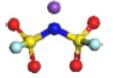
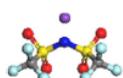
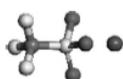
K Salts	Chemical structures	Molar mass (g mol ⁻¹)	Decomposition temperature (T _m) [°C] (Na and Li salts)	Conductivity (σ) ^a [mS cm ⁻¹] (Na and Li salts)	Solubility	Cost	Toxicity
KPF ₆		184.06	575 (300, 200)	5.75 (7.98, 5.8)	0.9 mol kg ⁻¹ in PC; 1.8 mol kg ⁻¹ in DME	Low cost	Low toxicity
KBF ₄		125.90	530 (384, 293)	0.2(/, 3.4)	Hardly dissolved in PC	Highly cost	Highly toxic
KClO ₄		138.55	610 (468, 236)	1.1(6.4, 5.6)	Hardly dissolved in PC	Low cost	Highly toxic
KFSI		219.23	102 (118, 130)	7.2(/)	10 mol kg ⁻¹ in PC; 7.5 mol kg ⁻¹ in DME; 12 mol kg ⁻¹ in GBL	Highly cost	Nontoxic
KTFSI		319.24	198-203 (257, 234)	6.1(6.2, 5.1)	6 mol kg ⁻¹ in DME	Highly cost	Nontoxic
KCF ₃ SO ₃		188.17	238.5 (248, >300)	(/, 1.7)	22 mol L ⁻¹ in water	Highly cost	Nontoxic

Tabella 1.1: Proprietà chimico-fisiche dei principali sali di potassio per KIB [51].

Il sale più impiegato è l'esafluorofosfato di potassio (KPF₆) per via della compatibilità con collettori di alluminio, elevata conducibilità ionica, possibilità di operare a elevati potenziali e del basso costo. Esso è però svantaggiato dalla elevata sensibilità nei confronti di acqua e ossigeno, che lo porta a dare reazioni i cui prodotti sono HF, PF₅ e POF₃. Sono molto utilizzati anche il di(fluorosolfonil)immide di potassio (KFSI) e il di(trifluorometilsolfonil)immide (KTFSI), i quali mostrano come vantaggi rispetto al KPF₆, maggiore conducibilità nei solventi organici e formazione di un SEI sottile e stabile, mentre come svantaggio si evidenzia la corrosività verso i collettori in alluminio a elevati potenziali. Il tetrafluoroborato di potassio (KBF₄) e il trifluorometanosolfonato di potassio (KCF₃SO₃) sono poco impiegati per via della loro bassa conducibilità. Il perclorato di potassio (KClO₄) è anch'esso poco utilizzato a causa della forte tendenza a ossidarsi e reagire col potassio metallico.

Nella Tabella 1.2 sono riportate le principali caratteristiche dei solventi organici più comunemente utilizzati nelle KIB:

Solvent	Chemical structure [cP]	Melting point (T _m) [°C]	Boiling point (T _b) [°C]	Flash point (T _f) [°C]	Viscosity (η) at 25°C	Dielectric constant (ϵ) at 25°C
EC		36.4	248	160	2.1	89.78
PC		-48.8	242	132	2.53	64.92
DMC		4.6	91	18	0.59 (20°C)	3.1
EMC		-53	110	/	0.65	2.96
DEC		-74.3	126	31	0.75	2.8
DME		-58	84	0	0.46	7.2
DEGDME		-64	162	57	1.06	7.18
TEGDME		-46	216	111	3.39	7.53
DOL		-95	75.6	1	0.6 (20°C)	/

Tabella 1.2: Proprietà chimico-fisiche dei principali solventi organici per KIB [51].

In generale, un solvente per elettrolita deve avere:

- elevata costante dielettrica, per permettere ai sali di potassio di dissolversi adeguatamente;
- bassa viscosità, per permettere un trasporto ottimale degli ioni K⁺;
- alto punto di ebollizione e basso punto di fusione, per garantire un ampio intervallo di temperature operative;
- elevato punto di flash, per garantire sicurezza;
- stabilità elettrochimica in un esteso intervallo di potenziali;
- non impattante a livello ambientale ed economico.

I principali solventi organici per KIB possono essere suddivisi in due gruppi principali: carbonati ciclici ed eteri. Nel primo gruppo figurano l'etilene carbonato (EC), il dietilene carbonato (DEC), il dimetilcarbonato (DMC), il propilene carbonato (PC) e l'etil-metil carbonato (EMC). Il secondo comprende invece dimetil etere (DME), dietil glicole dimetil etere (DEGDME), trietil glicole dimetil etere (TEGDME) e 1,3-diossicciclopentano (DOL). Lo ione K⁺, nei solventi organici, presenta una bassa energia di desolvatazione per via dell'ampio raggio ionico e della ridotta acidità di Lewis; da ciò derivano trasporto ionico e conducibilità elevati [57]. Nonostante ciò, questa bassa interazione tra ione e solvente porta anche a basse solubilità dei sali di potassio e quindi a soluzioni poco concentrate. EC:DEC è una delle miscele più utilizzate in quanto presenta stabilità in un ampio range di potenziale, tuttavia si decompone quando entra in contatto col potassio metallico formando così un SEI instabile [9].

Gli additivi sono un'altra componente degli elettroliti e consistono in piccole di quantità di composti aggiunti alla soluzione per modificare determinate caratteristiche. In particolare [51], l'additivo serve per:

- abbassare la capacità irreversibile;
- allungare la vita operativa;
- bloccare la dissoluzione dei materiali catodici;
- evitare la generazione di gas;
- migliorare la stabilità termica dei sali e dei solventi;
- impedire il sovraccarico.

Tra gli additivi finora studiati figurano il fluoroetilen carbonato (FEC), il difluoroetilen carbonato (DFEC) e il vinilen carbonato (VC). Ad esempio, si è evidenziato come il FEC riesca ad aumentare l'efficienza coulombica di alcuni materiali catodici; tuttavia, risulta deleterio in termini di stabilità ciclica a causa di reazioni secondarie.

Elettroliti acquosi: si tratta di una classe di elettroliti nelle quali il solvente è acquoso, rendendo le KIB, in cui vengono utilizzati, non infiammabili, non tossiche, economiche e dall'elevata conducibilità ionica. Essi, tuttavia, sono stabili in un ristretto range di potenziali a causa dell'elettrolisi dell'acqua che avviene sopra 1.23 V, limitando di fatto la scelta dei materiali per gli elettrodi. Le KIB aventi elettrolita acquoso sono inoltre caratterizzate da bassa densità di energia e scarsa durabilità in termini di cicli di carica e scarica; quest'ultima problematica è causata dal costante movimento di ioni K^+ che degradano gli elettrodi [52]. Per far fronte a questi problemi, Hu *et al.* [53] hanno proposto una cella completa con perilene diimmide come anodo, $K_xFe_yMn_{1-y}[Fe(CN)_6]_w \cdot zH_2O$ come catodo e l'elettrolita *water-in-salt* 22 M KCF_3SO_3 . La tipologia di elettrolita utilizzato è caratterizzata da una concentrazione di sale molto alta grazie alla quale viene a mancare acqua libera, ampliando la finestra di potenziali utilizzabili e riducendo la degradazione dei materiali agli elettrodi. Inoltre, con questa configurazione di cella, è stato possibile raggiungere densità energetiche di 80 Wh/kg e stabilità termica nell'intervallo da -20 a 60 °C. In un altro studio [54], è stata proposta la seguente configurazione: $KTi_2(PO_4)_3$ come anodo e una soluzione acquosa di acetato di potassio come elettrolita. In questo caso è stato ottenuto un range di potenziale di funzionamento di 3.2 V, ovvero uno dei più elevati per quanto riguarda KIB con elettrolita acquoso.

Nonostante qualche buon risultato, occorre migliorare ulteriormente la finestra di potenziali utilizzabili, le performance cicliche e la densità di energia per poter rendere le KIB con elettrolita acquoso adatte ad applicazioni pratiche.

Elettroliti liquidi ionici: si tratta di una classe di elettroliti promettenti per la loro stabilità ad elevati potenziali. Gli elettroliti ionici godono di ottime proprietà quali stabilità ad elevata temperatura, bassa infiammabilità, bassa volatilità e soprattutto un ampio range di potenziali operativi. Essi, tuttavia, sono principalmente costituiti da ioni organici, il che li rende meno conduttivi e più viscosi [51]. In uno studio condotto da Yoshii *et al.* [55] è stato testato l'elettrolita ionico potassio bis(trifluorometanosolfonil) ammidato per KIB a elevati potenziali. Tale elettrolita può operare in una finestra di potenziale estesa complessivamente a 6 V circa

(intervallo compreso tra il potenziale di *cut in* e quello di *cut off*), ciò lo rende sicuro da utilizzare a elevati potenziali. Nohira *et al.* [56] hanno testato il KFSI-Pyr₁₃FSI come elettrolita ionico per KIB. Da questo studio è emerso che questo elettrolita esibisce una conducibilità ionica di 4.8 mS/cm a 298 K, ovvero degli analoghi elettroliti ionici per NIB e LIB. Si è visto inoltre, tramite voltammetrie cicliche (CV), che la finestra di potenziali operativi è di 5.72 V, rendendo anche questo elettrolita ionico un buon candidato per KIB a elevato potenziale.

Questa tipologia di elettroliti per KIB si trova ancora ad una fase di studio iniziale; tuttavia, la loro stabilità a elevati potenziali li rende molto promettenti.

Elettroliti solidi inorganici: in generale, attualmente gli elettroliti solidi sono oggetto di molti studi in quanto presentano interessanti vantaggi come la loro migliore sicurezza, stabilità termica ed elettrochimica. Il primo gruppo di essi, ovvero quelli inorganici, è costituito da materiali ceramici conduttivi. Tra i vantaggi si annoverano elevata resistenza meccanica e termica; tuttavia, sono limitati dal loro comportamento fragile e dal non ottimale contatto con gli elettrodi. Un esempio di questa famiglia di elettroliti è dato dal β'' -allumina (BASE), il quale, nelle batterie K-S, mostra una conducibilità di 0.01 S/cm alla temperatura di 150 °C, garantendo maggiore sicurezza grazie alla bassa tensione superficiale del potassio liquido [58].

Elettroliti polimerici: si tratta normalmente di una membrana costituita da una matrice polimerica impregnata da soluzioni di sali. Tali membrane sono capaci di condurre ioni alcalini e sono dotati di grande flessibilità, che permette di superare problematiche relative all'interfaccia non uniforme con gli elettrodi. Ulteriori vantaggi sono dati dalla leggerezza, dalla facile processabilità e dalla bassa infiammabilità a cui consegue maggiore sicurezza. Il primo elettrolita polimerico scoperto è stato il polietilenossido (PEO) nel 1973 da Wright osservando la sua conducibilità nei confronti degli ioni alcalini. Altre possibili matrici polimeriche sono polivinilidenefluoruro (PVDF), poliacrilonitrile (PAN), polivinilalcol (PVA), polivinilpirrolidone (PVP), polietilenglicole (PEG) e polimetilmetacrilato (PMMA). Gli elettroliti polimerici possono essere divisi ulteriormente in tre gruppi: elettroliti solidi polimerici (SPE), elettroliti gel polimerici (GPE) ed elettroliti compositi polimerici (CPE). I GPE in particolare rappresentano un compromesso interessante tra elettroliti allo stato liquido e quelli allo stato solido. Il limite degli elettroliti polimerici è la loro conducibilità ionica relativamente bassa a temperatura ambiente. Per far fronte a tale problematica sono state vagliate diverse strategie quali miscelazione di più matrici polimeriche, copolimerizzazione, *cross-linking* e introduzione di *filler* inorganici come fase dispersa [59].

1.3.5 Separatori

Il separatore è una componente delle batterie a base elettroliti liquidi ed è posto tra i due elettrodi per evitare che entrino in contatto e quindi in cortocircuito. Le caratteristiche principali che distinguono ciascun tipo di separatore sono:

- permeabilità;
- porosità e diametro dei pori;
- capacità di assorbire l'elettrolita;
- stabilità meccanica, termica e chimica.

I separatori possono essere ceramici o polimerici. Questi ultimi sono normalmente costituiti da poliolefine, il che li rende poco costosi ma scarsamente resistenti ad alte temperature e bagnabili dall'elettrolita liquido. I separatori ceramici sono invece più stabili termicamente, ma anche più costosi e con modeste proprietà meccaniche [60]. Nella prototipazione di celle elettrochimiche si utilizzano comunemente separatori Whatman[®], i quali sono costituiti da un aggrovigliamento di fibre di vetro non tessute, aventi diametro di 0.5 μm , e pori con diametro medio di 1.2 μm [60].

1.4 Passaggi del lavoro svolto

Il seguente lavoro di tesi ha come obiettivo la caratterizzazione elettrochimica di materiali innovativi come elettrodi per KIB. In questo primo capitolo è stato introdotto il contesto in cui si colloca la tecnologia delle KIB e le motivazioni per cui risulta importante il loro sviluppo. Sono state inoltre presentati funzionamento, componenti e i principali materiali che sono stati studiati in letteratura. Nel secondo capitolo verranno presentati i materiali studiati durante l'esperienza di tesi, ovvero: antrachinoni, stagno e ossido di stagno. Il terzo capitolo conterrà strumentazione, preparazione dei campioni e tecniche di analisi impiegate. Nel quarto capitolo verranno discussi i risultati sperimentali ottenuti. Infine, verranno presentate le conclusioni e le prospettive future del corrente lavoro di tesi.

Capitolo 2

2. Materiali studiati

In questo capitolo verranno presentati i materiali che sono stati analizzati come elettrodi per KIB durante l'esperienza di tesi. In particolare, i materiali trattati sono antrachinoni, come catodi organici, stagno e ossido di stagno come anodi. La trattazione prevede per ciascun materiale un'introduzione generale e in seguito l'aspetto elettrochimico con alcuni risultati sperimentali conseguiti in vari studi presenti in letteratura. I risultati sperimentali ottenuti nel seguente lavoro di tesi verranno invece discussi nel quarto capitolo.

2.1 Antrachinoni

Gli antrachinoni sono composti aromatici, appartenenti alla famiglia dei chinoni, aventi formula chimica $C_{14}H_8O_2$. La molecola è caratterizzata dalla presenza di due gruppi carbonilici in posizioni 9 e 10, come si può vedere in Figura 2.1:

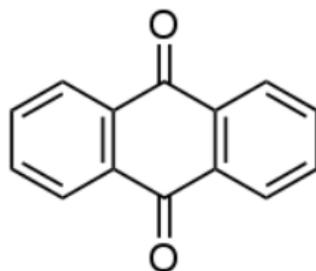


Figura 2.1: Struttura dell'antrachinone.

In generale, i chinoni e i loro derivati trovano applicazione in diversi campi, grazie al loro comportamento elettrochimico redox reversibile, tra cui produzione industriale di H_2O_2 , biochimica e medicina. I loro derivati hanno attratto interesse grazie come gruppi elettro-attivi nelle LIB per via delle loro proprietà quali:

- elevate capacità teoriche;
 - potenziali redox (vs Li/Li^+) relativamente elevati;
 - alto grado di reversibilità delle loro reazioni elettrochimiche;
- facilità di manipolazione del potenziale redox con l'introduzione di gruppi funzionali.

L'antrachinone (AQ), essendo parte del gruppo dei chinoni, mostra anch'esso attività elettrochimica. In particolare, essi subiscono un processo reversibile di riduzione a due elettroni. Questo processo segue un meccanismo a due stadi, nel primo avviene riduzione dell'AQ all'anione AQ^- e nel secondo la riduzione da AQ^- al dianione AQ^{2-} . I due stadi appena descritti possono apparire come due picchi separati o come un unico largo picco nelle analisi CV a seconda della struttura del derivato dell'AQ e dell'elettrolita impiegato [61].

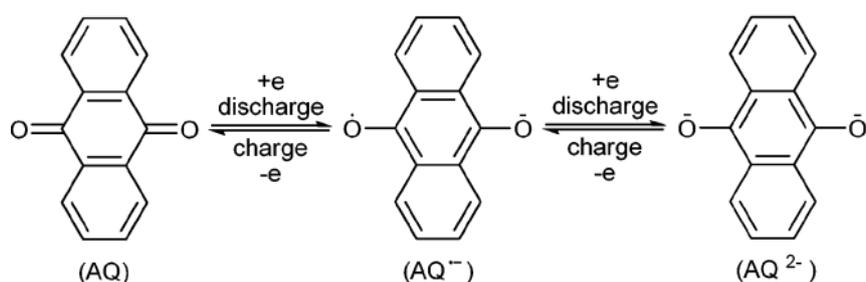


Figura 2.2: Meccanismo redox dell'AQ [62].

Per questo motivo, sono presenti in letteratura diversi studi su batterie aventi un elettrodo composto da polimeri che sfruttano AQ come gruppo elettro-attivo. Song *et al.* [62] hanno ottenuti per primi un risultato soddisfacente con l'utilizzo di AQ e AQ polimerizzati, ovvero poli(antrachinonesolfuro) (PAQS), come catodi per LIB. Per quanto riguarda l'AQ, sono stati testati in cicli di carica/scarica a 50 mA/g tra 1.4 e 3.5 V con due elettroliti differenti: 1 M LiTFSI/DOL:DME e 1 M LiClO₄/EC:DMC. Col primo elettrolita è stata ottenuta una capacità specifica iniziale di scarica di 218 mAh/g, che però decresce rapidamente nei cicli successivi, e una efficienza coulombica molto bassa. La causa è stata attribuita alla dissoluzione del materiale attivo e del prodotto di scarica AQ²⁻ nell'etere dell'elettrolita, ipotesi avvalorata dal progressivo cambiamento di colore verso il giallo di quest'ultimo. Nel secondo elettrolita è stato ottenuto il risultato migliore in quanto sono state migliorate sia capacità, con un valore iniziale di 251 mAh/g (98% della capacità teorica), che efficienza coulombica, indicando una maggiore compatibilità con gli elettroliti a base estere. Anche in questo caso, tuttavia, la capacità decresce rapidamente nel corso dei cicli, evidenziando come sia difficilmente evitabile la progressiva dissoluzione dell'AQ. Per quanto riguarda il PAQS, è stata condotta una *rate performance* in 1 M LiTFSI/DOL:DME in cui, al contrario dell'AQ, risulta più stabile, alle densità di corrente di 50, 100, 200, 500 e nuovamente 50 mA/g, per un totale di 200 cicli. A 50 mA/g è stata ottenuta una capacità iniziale di 198 mAh/g (88% del valore teorico), che nei cicli successivi si è stabilizzata a 185 mAh/g. A 100, 200 e 500 mA/g sono state ottenute rispettivamente capacità di 177, 166 e 151 mAh/g. Passando da 50 a 500 mA/g la capacità si è quindi ridotta solo del 18%. Inoltre, quando la corrente torna a 50 mA/g, la capacità ritorna rapidamente a circa 180 mAh/g. In tutti i cicli l'efficienza coulombica si è sempre attestata sopra al 99%. In conclusione, il PAQS ha mostrato ottima capacità di sopportare diversi regimi di corrente oltre ad avere elevata stabilità ciclica, quest'ultima molto superiore rispetto a quella dei catodi aventi solo AQ.

Seguendo quanto fatto con le LIB, in un altro studio [63] è stato testato il PAQS come catodo per KIB. In questo caso è stato prodotto un elettrodo composto da un collettore di alluminio su cui è stato depositato PAQS, carbone conduttivo e polivinilidenefluoruro (PVDF) in proporzioni 70:20:10. Le celle sono state assemblate con potassio metallico come elettrodo di riferimento, separatore in fibra di vetro e come elettroliti 0.8 M KPF₆ in EC:DMC nella prima e 0.5 M KTFSI in DOL:DME nella seconda. La prima cella ha esibito, tra 1.5 e 3.4 V (vs K⁺/K) a 20 mA/g, una capacità iniziale di scarica di 213 mAh/g e una di carica di soli 137 mAh/g, le quali

subiscono un crollo a partire dal ciclo successivo. La seconda cella, avente 0.5 M KTSFI in DOL:DME come elettrolita, sempre tra 1.5 e 3.4 V (vs K⁺/K) a 20 mA/g, mostra le capacità di 211 e 190 mAh/g per scarica e carica rispettivamente, ottenendo quindi un'efficienza coulombica del 90%. Le sue curve di carica/scarica con potenziale su capacità specifica appaiono, nei primi cicli, relativamente sovrapponibili, il che indica una buona reversibilità. Un'altra cella, avente anch'essa KTSFI in DOL:DME, è stata testata tra 1.2 e 3.4 V (vs K⁺/K), mostrando una capacità reversibile di 200 mAh/g e un'efficienza coulombica di 85% al primo ciclo. Inoltre, analizzando le curve del potenziale su capacità specifica, si nota come esse possano essere divise in due discese del potenziale lunghe ciascuna circa 100 mAh/g, le quali corrispondono ai processi di inserimento ed estrazione degli ioni K⁺ a potenziali medi di 2.1 e 1.6 V (vs K⁺/K). È stata condotta anche un'analisi CV tra 1.2 e 3.4 V sulla cella contenente 0.5 M KTSFI in DOL:DME come elettrolita. Da tale CV si notano due coppie di picchi redox, i picchi catodici iniziali sono a 1.68 e 1.38 V (vs K⁺/K), ma dal ciclo successivo essi si spostano a 1.87 e 1.45 V (vs K⁺/K). Questi picchi catodici osservati nell'analisi CV risultano quindi a potenziali inferiori rispetto ai valori medi di scarica osservati nelle discese galvanostatiche. Osservando invece i picchi anodici, si nota come essi si sovrappongano bene e rimangano nelle stesse posizioni nel corso dei cicli, ovvero 2.37 e 1.94 V (vs K⁺/K). Dai risultati della CV si evince quindi che il meccanismo di stoccaggio degli ioni K⁺ nel PAQS avviene con l'inserimento di due ioni in due stadi sequenziali, come si può osservare in Figura 2.3:

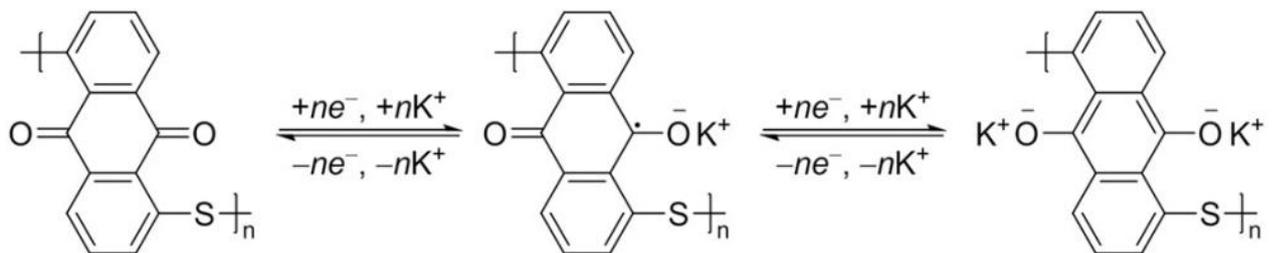


Figura 2.3: Meccanismo di stoccaggio degli ioni K⁺ del PAQS [63].

Sono state valutate anche le performance cicliche delle celle PAQS/K con KTSFI in DOL:DME come elettrolita. È stata ottenuta una capacità di 190 mAh/g tra 1.5 e 3.4 V (vs K⁺/K) a 20 mA/g. Inoltre, l'efficienza coulombica nei primi cicli è vicina al 100% e dopo 50 cicli conserva ancora il 75% della capacità iniziale. La cella è stata testata anche all'elevata densità di corrente di 200 mA/g tra 1.5 e 3.4 V (vs K⁺/K). La capacità così ottenuta è 88 mAh/g al primo ciclo, cresce poi a 106 mAh/g e decresce infine a 68 mAh/g dopo 200 cicli. A questa densità di corrente, la stabilità ciclica è quindi soddisfacente, ma la capacità non è elevata e ciò potrebbe essere causato dalle dimensioni relativamente elevate delle particelle (circa 5 μm). In entrambi i casi la modesta perdita di capacità può essere attribuita a una parziale dissoluzione del PAQS nell'elettrolita.

2.2 Stagno

Lo stagno è il quarto elemento del gruppo 14 della tavola periodica e ha numero atomico 50. Esso si presenta come un metallo bianco argenteo caratterizzato da malleabilità, duttilità e resistenza alla corrosione. Esistono due forme allotropiche a seconda della temperatura in cui si trova lo stagno. Oltre i 13.2 °C lo stagno si presenta nella sua forma α , nota come *stagno grigio*, che ha lo stesso tipo di struttura cristallina cubica a facce centrate del diamante e comportamento meccanico fragile. Sotto i 13.2 °C si presenta invece nella forma β , nota come *stagno bianco*, che ha struttura cristallina tetragonale e comportamento meccanico duttile. La trasformazione da una forma all'altra è lenta, a causa della grande energia di attivazione, e reversibile. Lo stagno trova applicazione come elemento alligante con altri metalli, tra cui il Fe, per aumentarne la resistenza alla corrosione. Viene inoltre utilizzato per produrre contenitori in banda stagnata, come lattine o scatolame, e per effettuare saldature.

Lo stagno ha attirato interesse come anodo per LIB grazie alla sua capacità di formare reversibilmente una lega con il litio secondo la reazione [64]:



Esso presenta inoltre caratteristiche vantaggiose come il non essere impattante a livello ambientale, basso costo, bassi potenziali operativi e soprattutto elevata capacità teorica di 994 mAh/g grazie alla fase finale $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ che può formare con il litio [15]. I limiti di questo materiale riguardano la grande variazione volumica, causata dai processi di estrazione e inserimento degli ioni Li^+ , che può portare alla polverizzazione dell'elettrodo. Da questa problematica può scaturirne un'altra relativa alla continua disgregazione e rigenerazione del SEI, che provoca un eccessivo consumo di elettrolita con conseguente perdita di capacità e stabilità ciclica. Per far fronte a questi limiti è possibile far ricorso a diverse strategie. Una di queste consiste nel nanostrutturare lo stagno così da alleviare lo stress causato dalla variazione di volume e fornire inoltre un percorso più breve per il trasferimento di ioni ed elettroni. Un'altra soluzione è incorporare nell'elettrodo di stagno altre fasi in grado di accomodare lo stress delle variazioni volumiche e migliorare la conduttività elettronica, come ad esempio materiali carboniosi o metalli di transizione. Seguendo questa seconda strategia, nel 2005 Sony per prima ha commercializzato un anodo per LIB a base di stagno, detto "Nexelion", nella cui composizione sono presenti Co e C come fasi che alleviano gli stress. Nexelion mostra una capacità di 900 mAh/g a 0.2C, superiore ai 700 mAh/g della grafite convenzionale [64]. Un altro esempio è dato dal lavoro di Yu *et al.* [65], i quali hanno realizzato un anodo per LIB basato sul composito Sn@C che combina le due strategie. Tale materiale è caratterizzato da una peculiare struttura nella quale nanoparticelle di stagno sono incapsulate in nanofibre di carbonio similmente al bamboo, come si può vedere in Figura 2.3. Tale anodo ha mostrato una capacità reversibile di 737 mAh/g dopo 200 cicli a 0.5C e di 480 mAh/g a 5C. Inoltre, è stata ottenuta un'efficienza coulombica iniziale (CE) del 75% circa. Con questa efficiente combinazione di nanostrutturazione e inserimento della fase carboniosa è stato possibile accomodare la variazione volumica dello stagno, minimizzare l'aggregazione delle nanoparticelle e ottimizzare l'interfaccia elettrodo-elettrolita riducendo la CE iniziale.

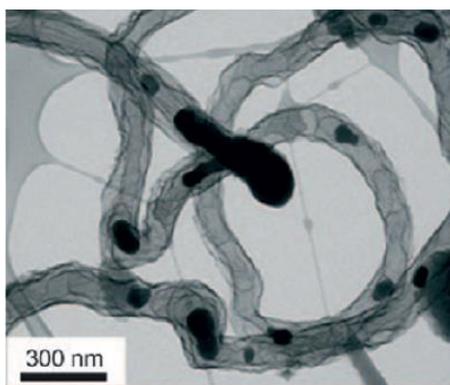


Figura 2.4: Immagine TEM delle nanofibre di Sn@C in cui le nanoparticelle di stagno sono visualizzate in nero [65].

Analogamente alle LIB, anche per KIB sono stati studiati anodi in lega a base di stagno in quanto, secondo il diagramma di fase binari, sono in grado di formare diverse leghe con il potassio. In uno studio condotto da Wang *et al.* [66] sono state analizzate le performance elettrochimiche e il meccanismo di degradazione di anodi per KIB a base di nanoparticelle di stagno. In tale studio è stato anche dedotto il meccanismo di inserimento degli ioni K^+ nello stagno tramite analisi TEM *in-situ*. Per le misurazioni elettrochimiche è stato preparato un anodo avente nanoparticelle di stagno, carbone conduttivo e alginato di sodio come *binder* rispettivamente in rapporto 60:30:10. Tale anodo è stato montato in una cella avente potassio metallico come contro-elettrodo, 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1) come elettrolita e membrana Celgard 2400 come separatore. È stata condotta una voltammetria ciclica da 0 a 2 V con *scan rate* di 0.015 mV/s. A 0.1 V è stato osservato un grande picco catodico che indica la formazione della lega tra stagno e potassio. Nel primo ciclo, sono state notate due spalle catodiche a 0.5 e 0.75 V che però non sono ricomparse nel secondo ciclo, indicando il consumo di elettrolita per formare uno strato di SEI e quindi una perdita di capacità irreversibile. Nel secondo ciclo si è visto come diminuisca l'intensità del picco catodico a 0.1 V e la comparsa di un piccolo picco catodico a 0.6 V, suggerendo quindi un processo di formazione della lega a due stadi. Ciò è stato confermato osservando due picchi anodici a 0.75 e 1.1 V, i quali rappresentano l'estrazione degli ioni K^+ . Il comportamento redox reversibile evidenzia la reversibilità del processo di formazione della lega tra stagno e potassio.

elevata temperatura, utilizzando NaCl come temprante. In tale materiale sono presenti nanoparticelle di stagno di dimensioni comprese tra 22 e 94 nm fissate a una matrice di carbone poroso.

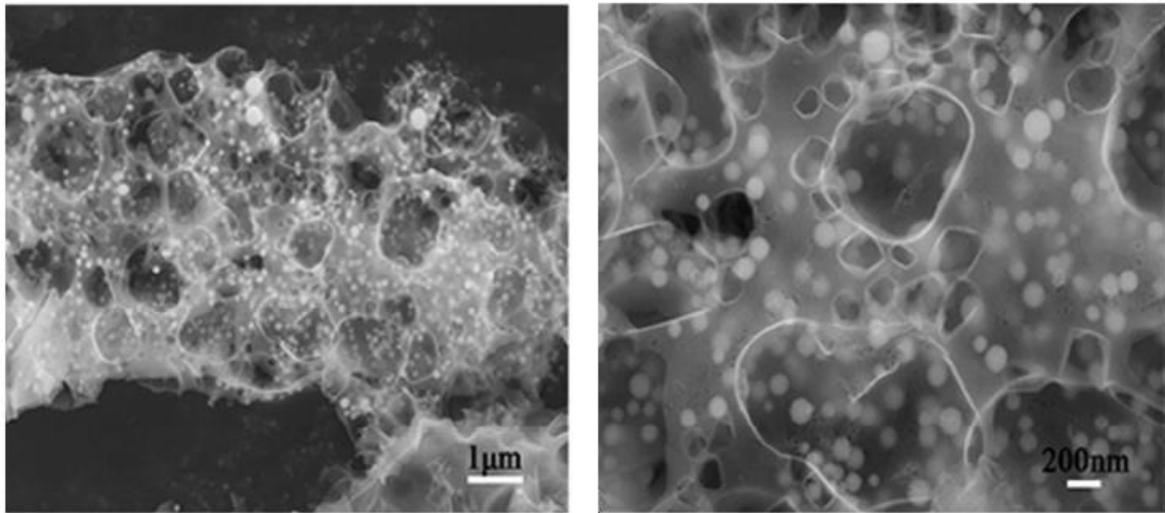


Figura 2.7: Immagini SEM, a diversi ingrandimenti, del composito stagno/carbone poroso [67].

In questo studio l'anodo è costituito dal materiale attivo, da un agente conduttivo e da PVDF come *binder* secondo la proporzione 70:20:10. Il collettore è costituito da un foglio di rame, l'elettrolita da 0.8 M KClO_4 in EC:DEC (in rapporto 1:1), il contro-elettrodo da potassio metallico e il separatore da fibre di vetro (Whatman®). Sono state testate le performance elettrochimiche del materiale a 50 mA/g nella finestra di potenziale di 0.01-3 V. In queste condizioni, le capacità specifiche di scarica e carica iniziali ottenute sono rispettivamente 847.9 mAh/g e 384.5 mAh/g, con quindi una CE del 45.3%. Dopo 100 cicli, la capacità è rimasta stabilmente a 276.4 mAh/g. Anche la *rate capability* è stata valutata utilizzando la sequenza di densità di correnti seguente: 50, 100, 200, 500, 100, 50 mA/g, ciascuna per 10 cicli. Sono state ottenute capacità di 310 e 280 mAh/g a rispettivamente 50 e 100 mA/g. A 500 mA/g viene comunque mantenuta una capacità di 150 mAh/g. Quando, dopo 50 cicli, la densità di corrente ritorna a 50 mA/g, la capacità reversibile torna quasi al valore iniziale mostrando così ottima *rate capability* dell'elettrodo. Inoltre, dopo 50 cicli di carica/scarica, è stato osservato al SEM l'elettrodo per valutarne la stabilità ciclica. Si è visto chiaramente come le nanoparticelle di stagno siano rimaste inserite uniformemente nel materiale carbonioso senza distaccarsi o riaggregarsi.

2.3 Diossido di stagno

Il diossido di stagno è un composto inorganico descritto dalla formula chimica SnO_2 in cui lo stagno assume stato di ossidazione +4. A temperatura ambiente ha l'aspetto di una polvere bianca e in natura è reperibile dal minerale della cassiterite. Il diossido di stagno possiede la stessa struttura cristallina del rutilo, in cui gli atomi di stagno sono disposti in coordinazione ottaedrica e gli atomi di ossigeno in coordinazione trigonale planare. Esso trova applicazione in diversi settori, ad esempio nella produzione di vetro al piombo, nella catalisi eterogenea in reazioni organiche di ossidazione e come sensori di gas.

Nel 1997 il diossido di stagno è stato utilizzato per la prima volta come anodo per LIB da Idato *et al.* Da allora gli anodi basati sul diossido di stagno hanno suscitato molto interesse per via della sua elevata capacità teorica, abbondanza e natura non impattante a livello ambientale. La capacità teorica degli elettrodi a base di SnO₂ massivo è di 780 mAh/g e include sia reazione di conversione che reazioni di lega con il litio [64]:



Le reazioni di conversione del SnO₂ massivo a Sn sono irreversibili ma possono essere rese reversibili nanostrutturando SnO₂, in questo modo la capacità teorica può essere aumentata a 1484 mAh/g. Lo stagno formato dalle reazioni di conversione soffre di importanti variazioni volumiche (del 250% circa) durante le reazioni reversibili di lega con il litio; questo porta alla generazione di stress che, accumulandosi nel corso dei cicli, portano alla polverizzazione dell'elettrodo di SnO₂. Un'altra problematica è costituita dall'aggregazione che avviene tra le particelle di stagno formate dalle reazioni di conversione. Irreversibilità delle reazioni di conversione, polverizzazione dell'elettrodo, aggregazione delle particelle di stagno e scarsa conducibilità elettronica costituiscono le principali problematiche che determinano il progressivo crollo delle performance elettrochimiche del SnO₂. Per superare questi limiti, anche in questo caso le principali strategie adottate consistono nel nanostrutturare SnO₂, così da accomodare le variazioni volumiche e fornire un percorso di diffusione minore per elettroni e ioni, e combinarlo con materiali carboniosi, in modo da prevenire l'aggregazione delle particelle di stagno agendo da barriere e migliorare la conducibilità elettronica. Oltre ai materiali carboniosi, è possibile anche utilizzare composti di metalli di transizione come seconde fasi. In diversi studi si è visto come combinando SnO₂ e TiO₂ si riescano ad ottenere ottime stabilità cicliche a elevate densità di corrente.

Analogamente alle LIB, il diossido di stagno è stato studiato come anodo per KIB. Un interessante studio è stato condotto da Wang *et al.* [68], nel quale sono state testate le performance elettrochimiche di un anodo avente come materiale attivo un composito con matrice di carbone poroso con nanoparticelle di SnO₂ incapsulate. In particolare, il composito presenta una matrice di carbone avente nanostruttura 3D porosa in cui particelle ultrafini (diametri compresi nell'intervallo di 20-40 nm) sono legate alla superficie interna dei pori da forti legami interfacciali.

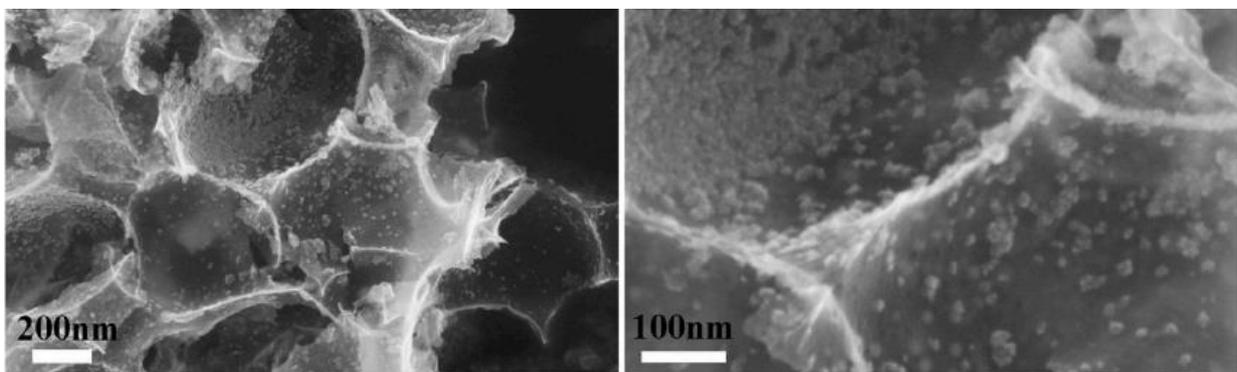


Figura 2.8: Immagini SEM, a diversi ingrandimenti, del composito 3D SnO₂@C [68].

L'anodo di questo studio è costituito per l'80% dal materiale attivo composito, per il 10% dal *carbon black* conduttivo (super P) e per il restante 10% dal *binder* (PVDF). Il collettore è un foglio di rame. Il resto della cella è costituito da potassio metallico come contro-elettrodo, 0.8 M KPF₆ in EC:DEC (1:1 il rapporto in volume) e separatore in fibra di vetro (Whatman). La prima analisi effettuata è una CV da 0.01 a 3 V (vs. K⁺/K). Dalle curve ottenute dalla CV si nota che, nel primo ciclo, compaiono picchi catodici a 0.01 e 0.6 V. Il picco localizzato a 0.6 V può essere attribuito al cambiamento di fase da SnO₂ a Sn e K₂O attraverso la reazione di conversione. La curva relativa al primo ramo catodico differisce da quella dei cicli successivi, questa differenza è attribuita alla reazione irreversibile che porta alla formazione del SEI. Nei cicli successivi, il largo picco presente tra 0.01 e 0.7 V è imputato alla graduale formazione di leghe K_xSn e all'intercalazione degli ioni K⁺ nel carbone. Nei rami anodici possono essere osservati due picchi a 0.5 e 1.5 V. Il picco localizzato a 0.5 V è associato all'estrazione degli ioni K⁺ dal carbone, mentre quello a 1.5 V è attribuito al processo di disfacimento della lega K_xSn. Da tali risultati è stato possibile dedurre le reazioni elettrochimiche che si verificano nel composito durante i processi di carica/scarica:

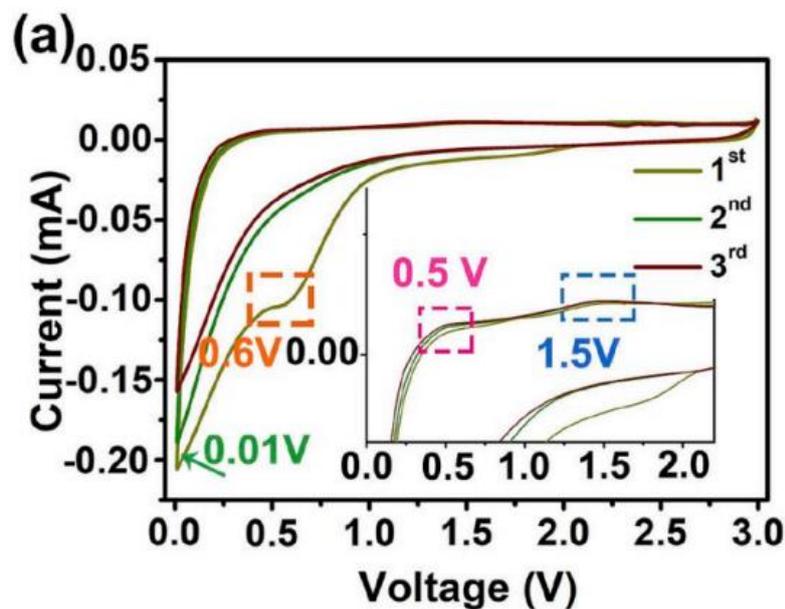
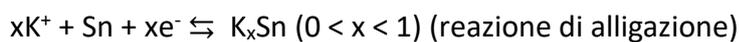


Figura 2.9: CV del composito 3D SnO₂@C tra 0.01 e 3 V allo *scan rate* di 0.015 mV/s [68].

Il composito SnO₂@C è stato sottoposto anche a cicli di carica/scarica alla densità di corrente di 0.1 A/g. Le iniziali capacità di scarica e carica sono rispettivamente di 2417.3 e 338.2 mAh/g, consegue quindi una scarsa CE del 13.99% attribuita alla formazione dello strato di SEI e alle reazioni irreversibili di conversione del diossido di stagno. Dalle curve di carica/scarica galvanostatiche si nota come esse siano approssimativamente sovrapponibili dal secondo ciclo in poi. Dopo 200 cicli a 0.1 A/g il composito ha esibito un'elevata capacità reversibile di

270.3 mAh/g e una CE del 99%. Inoltre, anche la *rate capability* è stata valutata sottoponendo il composito alla seguente sequenza di densità di correnti: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 1, 0.5, 0.2 A/g per 5 cicli ciascuna. Sono state misurate capacità reversibili medie di 323, 279.4, 217.4, 177 e 144.6 mAh/g a rispettivamente 0.1, 0.2, 0.5, 1 e A/g. Quando la densità di corrente è tornata a 1, 0.5 e 0.2 A/g, sono state ottenute capacità medie reversibili di 172.2, 208.9 e 274.3 mAh/g, conservando quindi circa il 98.2% dei loro valori iniziali. Infine, è stata condotta una prova a lungo termine, alla densità di corrente di 1 A/g, per valutare la stabilità ciclica del composito SnO₂@C. Dopo 2000 cicli è stata mantenuta una capacità reversibile elevata di 110.3 mAh/g. Tale materiale dimostra quindi ottime *rate capability* e stabilità ciclica.

Capitolo 3

3. Strumentazione, preparazione campioni e tecniche caratterizzazione

In questo capitolo sarà descritta la strumentazione utilizzata durante l'esperienza di tesi presso i laboratori del Gruppo di Elettrochimica del DISAT. In seguito, verranno presentati i metodi di preparazione dei campioni analizzati. Infine, verranno descritte le tecniche di caratterizzazione degli elettrodi studiati.

3.1 Strumentazione

3.1.1 Vibromulino

Per la preparazione degli *slurry*, necessari alla produzione degli elettrodi, è stato utilizzato il vibromulino. Attraverso oscillazioni cicliche, effettua miscelazione, frantumazione e omogenizzazione dei costituenti di tale *slurry*; esso è contenuto in provette Eppendorf®, accuratamente bloccate da supporti spugnosi e inserite all'interno di vasi di macinazione metallici. Dentro le provette, piccole sfere di zirconia sollecitano meccanicamente lo *slurry*. Lo strumento è composto da due bracci vibranti paralleli, in uno dei quali è fissato il vaso di macinazione contenente la provetta e sull'altro un vaso di equivalente peso, al fine di equilibrare il sistema. Il modello utilizzato è il Retsch® MM40, in cui è possibile inserire i comandi di frequenza di vibrazione e durata tramite programmi in cui sono preimpostati o manualmente.



Figura 3.1: Vibromulino Retsch® MM40 utilizzato nel lavoro di tesi.

3.1.2 Applicatore di film automatico

Al fine di stendere uniformemente uno strato di *slurry* sul collettore in alluminio o rame, è stato utilizzato l'applicatore di film automatico modello TQC sheen. Esso è costituito da un braccio mobile che scorre sopra una lastra di vetro movimentando il *doctor blade*, una lamina quadrata in acciaio inox che stende lo *slurry*. Il *doctor blade*, a seconda del lato con cui stende lo *slurry*, ne determina lo spessore. Inoltre, è possibile modificare la velocità del braccio mobile, ottenendo così tipologie e spessori di stese diversi.



Figura 3.2: Modello di applicatore di film automatico TQC sheen utilizzato con appoggiato il *doctor blade*.

3.1.3 Cutter manuale

Si tratta di uno strumento utilizzato per il taglio circolare di sottili lamine di stesa, da cui si ottengono dischetti di elettrodo. Il *cutter* manuale è costituito da un foro sopra il quale è presente un pistone che, tramite una leva, si abbassa praticando il taglio. Il binomio foro-pistone definisce il diametro di taglio. Il diametro utilizzato generalmente è di 15 mm.



Figura 3.3: Modello di cutter manuale utilizzato.

3.1.4 Essiccatore sottovuoto

L'essiccatore sottovuoto, in particolare il modello Buchi® *Glass Oven B-585*, serve per eliminare dai campioni impurità come l'umidità. Questo avviene portando il sistema a una temperatura e un livello di vuoto impostabili con l'ausilio di un display. L'apparecchiatura è costituita da due tubi in vetro, di cui uno fisso e uno inseribile e concentrico al primo, una pompa a vuoto, una struttura metallica protettiva attorno ai tubi e resistenze in grado di scaldare fino a 300 °C. I campioni vengono contenuti in bustine di alluminio protettive, al loro volta inserite nel secondo tubo di vetro. Tale tubo viene collegato alla pompa tramite un apposito rubinetto. Dal display è possibile selezionare, a seconda del tipo di trattamento necessario, temperatura, pressione e durata. I campioni di elettrodi sono generalmente trattati a 120 °C e 5 mbar per 4 ore. Lo scopo di questo trattamento è quello di rendere i campioni idonei all'inserimento in *glove box*.



Figura 3.4: Modello di Buchi® Glass Oven B-585.

3.1.5 Glove box

Si tratta di un contenitore sigillato all'interno del quale è possibile maneggiare materiali altamente reattivi in ambiente controllato e isolato rispetto al resto del laboratorio. Questo è possibile creando all'interno un'atmosfera inerte, tramite l'utilizzo di gas argon proveniente da una bombola esterna ricaricabile. Inoltre, tramite opportuni sensori è possibile monitorare in tempo reale i livelli di umidità e ossigeno, i quali vanno mantenuti al di sotto di 0.5 ppm. La manipolazione delle sostanze all'interno della camera si effettua tramite guanti in butile che l'operatore può indossare dall'esterno. L'introduzione dei materiali avviene attraverso il passaggio da una delle due precamere di dimensioni diverse, nelle quali si operano i "lavaggi", ovvero tre cicli di passaggio dal vuoto all'argon. Il modello utilizzato è il MBraun® Labmaster Pro.



Figura 3.5: Modello di glove box MBraun® Labmaster Pro utilizzato nel lavoro di tesi.

3.1.6 Crimper manuale per *coin cell*

Per sigillare meccanicamente le *coin cell* montate in *glove box* è stato utilizzato un *crimper* manuale. Questo avviene ponendo su un piatto la *coin cell*, sulla quale viene esercitata manualmente una pressione tramite una leva collegata ad un pistone.



Figura 3.6: Modello di *crimper* manuale utilizzata.

3.1.7 Ciclatori

Allo scopo di testare le prestazioni elettrochimiche di una cella si utilizza un ciclatore, nello specifico un modello Arbin®. Tale strumento effettua delle prove cicliche di carica e scarica, i cui parametri sono numero di cicli, tempo di rest, tensioni e correnti applicati. A seconda del modello, sono presenti diversi canali con quali analizzare più celle contemporaneamente. Infine, il ciclatore si controlla con il software Arbin's MITS Pro® che può esportare i dati in fogli Excel. In seguito, tali dati vengono elaborati con il software Origin® Pro 2018. Con tale strumento è stato possibile utilizzare le seguenti tecniche di caratterizzazione: prove galvanostatiche, *rate performance* e la tecnica di titolazione intermittente galvanostatica (GITT).

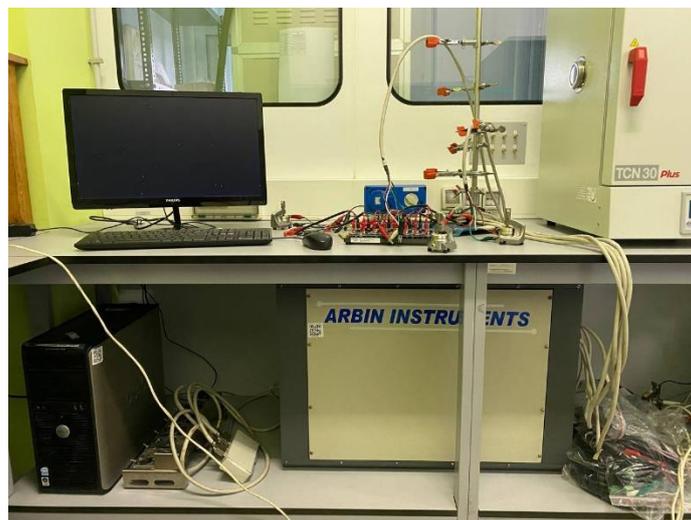


Figura 3.7: Modello di ciclatore utilizzato.

3.1.8 Potenziostato

Allo scopo di caratterizzare elettrochimicamente le celle, è stato utilizzato anche il potenziostato. Le misure effettuate sono le seguenti: voltammetria ciclica (CV), spettroscopia

di impedenza elettrochimica (EIS). Il modello utilizzato è un Biologic® VSP-3e, controllabile con il software EC-Lab.

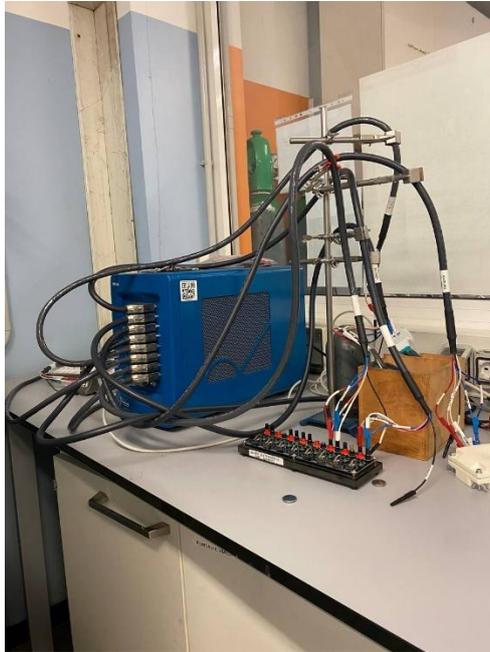


Figura 3.8: Modello di potenziostato utilizzato.

3.1.9 Cappa aspirante

La cappa aspirante è stata utilizzata per prevenire rilasci di sostanze tossiche nell'ambiente. In particolare, è stata utilizzata per far asciugare le stese di elettrodi e per effettuare la pulizia di EL-CELL in sicurezza.



Figura 3.9: Modello di cappa utilizzato.

3.1.10 Stufa termostatica

Al fine di eliminare l'umidità da materiali e strumenti, come preparazione all'inserimento in *glove box*, si utilizza la stufa termostatica. Il modello utilizzato è il Memmert® UN 55, con una temperatura di funzionamento di circa 70 °C con circolazione d'aria forzata.



Figura 3.10: Modello di stufa utilizzato.

3.1.11 Bilancia

La bilancia è stata utilizzata per pesare le quantità di materiali necessarie alla preparazione dell'elettrodo e per ottenere la tara dei collettori metallici. Il modello impiegato è Radwag® AS 220 C2 consente di pesare fino 0.1 mg. La portata massima è di 220 g.



Figura 3.11: Modello di bilancia utilizzato.

3.2 Preparazione dei campioni

3.2.1 Preparazione dei catodi organici

I catodi organici analizzati sono a base dei polimeri coniugati microporosi (CMP) tetrafeniletilenetene-antrachinone (TPE-A-CMP) e pirene-antrachinone (Py-A-CMP). Questi polimeri sono stati preparati sulla base del metodo utilizzato da Mohamed *et al.* [75].

Per quanto riguarda la sintesi del Py-A-CMP, è stata scaldata per 72 ore a 110 °C una soluzione composta da tetraetnilpirene (Py-T), 2,6-dibromoantrachinone (A-Br₂), ioduro di rame (CuI), trifenilfosfina (PPh₃) e tetra(trifenilfosfina) di palladio (Pd(PPh₃)₄) in dimetilformammide (DMF) e trietilammina anidra (Et₃N). In questo modo è stato ottenuto un solido insolubile che è stato filtrato e lavato con tetraidrofurano (THF), metanolo (MeOH) e acetone. Infine, il solido è stato trattato sottovuoto a 90 °C per 24 h ottenendo così un solido marrone scuro.

Il TPE-A-CMP si presenta come un solido giallo-marrone ed è stato ottenuto col medesimo metodo utilizzato per il Py-A-CMP. L'unica differenza è che in soluzione è presente 1,1,2,2-tetra(4-etnilfenil)etene (TPE-T) al posto del Py-T.

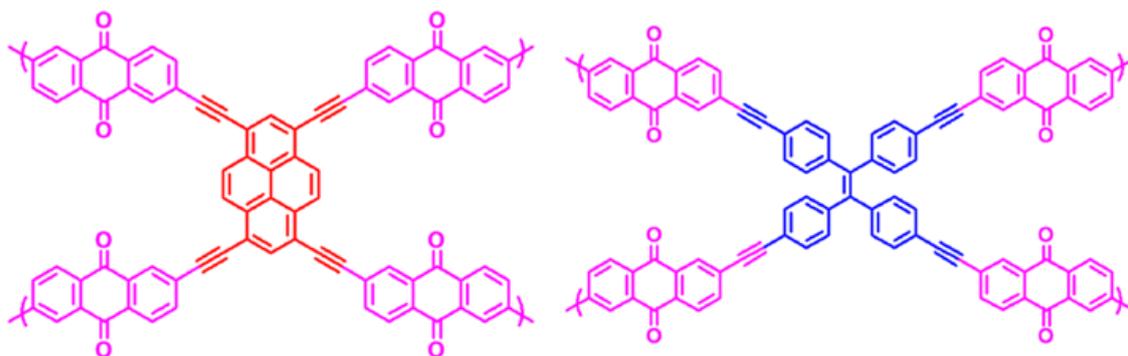


Figura 3.12: Strutture molecolari di Py-A-CMP, a sinistra, e TPE-A-CMP a destra [75].

3.2.2 Preparazione degli anodi con dendriti di stagno

Per la preparazione degli anodi a base di dendriti di stagno è stata effettuata una elettrodeposizione per produrre le dendriti di stagno. L'elettrodeposizione è un processo che sfrutta la corrente per ridurre cationi di un metallo da un elettrolita, per depositarlo su un substrato che farà da catodo. In questo caso, un foglio di rame costituisce sia il catodo che il substrato, mentre l'anodo è costituito da un foglio di stagno. L'elettrolita è composto da una soluzione di 1 M H₂SO₄ gorgogliata con azoto e contenente 0.02 M SnCl₂ come precursore di stagno. Applicando una corrente costante di -1 A/cm² per 3 minuti, il campo elettrico risultante fa migrare gli Sn²⁺ della soluzione, i quali vengono ridotti e depositati come Sn metallico sul substrato di rame a formare dendriti. Siccome è simultaneamente prodotto idrogeno gassoso al catodo, lo stagno si riduce attorno a bolle di idrogeno, dando così come risultato una struttura porosa. Lo stagno dell'anodo si dissolve in soluzione ossidandosi a Sn²⁺, mantenendo l'equilibrio elettrico. La reazione che occorre all'anodo è l'ossidazione dell'acqua. La quantità di Cl⁻ rimane invariata durante l'intero processo. A deposizione conclusa,

l'elettrodo così prodotto viene lavato con acqua deionizzata e successivamente posto in essiccatore sottovuoto, per evitare contaminazioni causate dal contatto con l'aria.

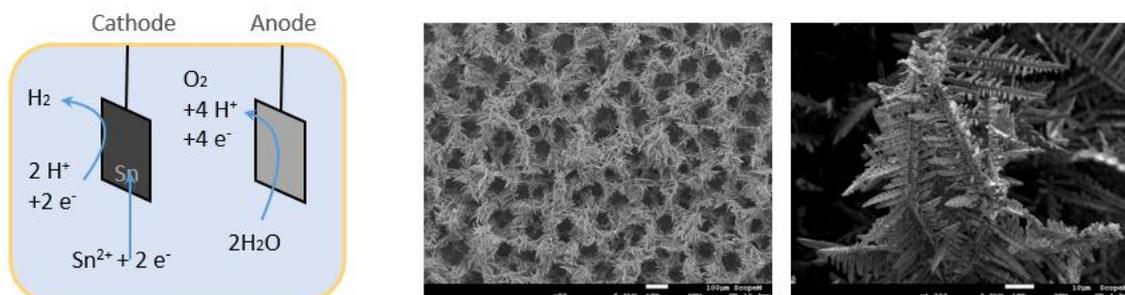


Figura 3.13: Rappresentazione grafica dell'elettrodeposizione ad alta densità di corrente dello stagno su substrato di rame in ambiente acido, e immagini SEM della struttura porosa e dendritica ottenuta.

3.2.3 Preparazione degli anodi con ossido di stagno

Con la seguente procedura sono state prodotte le prime due tipologie di anodo a base di ossido di stagno, ovvero quelle contenenti diossido di stagno, carbone conduttivo C₄₅ e legante di carbossimetilcellulosa (CMC) al 5% in H₂O. Tali tipologie differiscono per le quantità relative di SnO₂ e C₄₅, nella prima si trovano rispettivamente al 70% e 25% in peso e nella seconda al 85% e 10%. Le proporzioni e le quantità totali sono riassunte nelle Tabelle 3.1 e 3.2:

Tabella 3.1: Composizione della prima tipologia di elettrodi a base di ossido di stagno.

Materiale	Composizione	Massa
SnO ₂	70 wt%	0.14 g
C ₄₅	25 wt%	0.05 g
CMC	5 wt%	0.01 g

Tabella 3.2: Composizione della seconda tipologia di elettrodi a base di ossido di stagno.

Materiale	Composizione	Massa
SnO ₂	85 wt%	0.17 g
C ₄₅	10 wt%	0.02 g
CMC	5 wt%	0.01 g

L'ossido di stagno utilizzato si presenta come una polvere bianca di nanoparticelle (con diametro ≤ 100 nm), il C₄₅ come polvere nera di nanoparticelle (diametro ≤ 100 nm) e il CMC come un gel viscoso. La preparazione dell'elettrodo inizia col pesare, mediante bilancia, le polveri di SnO₂ e C₄₅ e il gel di CMC fino a ottenere le quantità necessarie a rispettare le proporzioni stabilite. Le quantità pesate vengono successivamente inserite e miscelate in una provetta Eppendorf®, a cui si aggiungono due sferette di zirconia e circa 500 μ L di H₂O, necessari per ottenere una viscosità adeguata alle successive operazioni. In seguito, la provetta con lo *slurry* così ottenuto viene inserita nel vibromulino e trattata alla frequenza di

30 Hz per 15 min. A trattamento ultimato, lo *slurry* viene sparso uniformemente sopra un foglio di rame collocato sull'applicatore di film automatico. Regolando il *doctor blade* allo spessore di 50 μm e impostando la velocità del braccio mobile a 50 mm/s, lo *slurry* viene steso omogeneamente sul foglio di rame. La stesa così ottenuta viene lasciata circa 16 h in cappa aspirante ad asciugare. In seguito, mediante *cutter* manuale, si taglia la stesa ricavando elettrodi dal diametro di 15 mm. Infine, gli elettrodi, inseriti in bustine protettive di alluminio, sono soggetti a trattamento in Buchi® Glass Oven B-585 a 120 °C per 4 h. Gli elettrodi così preparati sono pronti per essere inseriti in *glove box* e montati in celle.



Figura 3.14: Stesa dell'elettrodo a base di ossido di stagno su collettore in rame.

3.2.4 Preparazione elettroliti liquidi organici

Nel corso del lavoro di tesi sono stati utilizzati due tipi di elettrolita: 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v) e 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v). La loro preparazione è avvenuta all'interno della *glove box* con le medesime modalità. Come primo passaggio è stata pesata la quantità di sale adeguata a raggiungere la concentrazione desiderata. Successivamente, sono stati inseriti 10 mL di solvente e un'ancoretta magnetica all'interno di un matraccio. Il sale, in seguito, è stato aggiunto nel matraccio. Tale matraccio contenente la soluzione è stato posizionato su un agitatore magnetico impostato a 500 rpm per disciogliere in modo ottimale il sale nella soluzione. La soluzione è stata lasciata in agitazione per diverse ore. Mediante filtro e imbuto, è stato eliminato il sale non disciolto e inserito l'elettrolita nuovo nell'apposito *vial*.

3.2.5 Assemblaggio coin cell ed EL-Cell

Durante l'esperienza di tesi, per caratterizzare i vari elettrodi è stata impiegata la configurazione a semicella in due diverse architetture: *coin cell* ed EL-Cell®. Tali celle sono state assemblate in *glove box*.

La prima tipologia di architettura viene anche detta "batteria a bottone" ed è illustrata, con i suoi componenti in Figura 3.14. Essa è costituita in successione da: un coperchio superiore, uno *spacer* metallico da 0.5 mm, l'elettrodo da analizzare, un separatore in fibra di vetro Whatman®, un elettrodo costituito da una sottile lamina di potassio metallico, uno *spacer* metallico da 0.2 mm, una molla e infine un coperchio inferiore. Per ottenere l'elettrodo di potassio, si parte da porzioni di esso che vengono ridotte in spessore manualmente e tagliate, tramite fustella da 16 mm, in dischetti. Il separatore Whatman® ha diametro di 18 mm e viene

impregnato da circa 12 gocce di elettrolita. L'elettrodo da analizzare ha diametro di 15 mm e, prima di essere inserito nella cella, viene pesato al fine di determinarne (sottraendo il peso del collettore di rame) la massa attiva. Una volta assemblate, le *coin cell* vengono portate fuori dalla *glove box* e sigillate mediante *crimper* manuale.

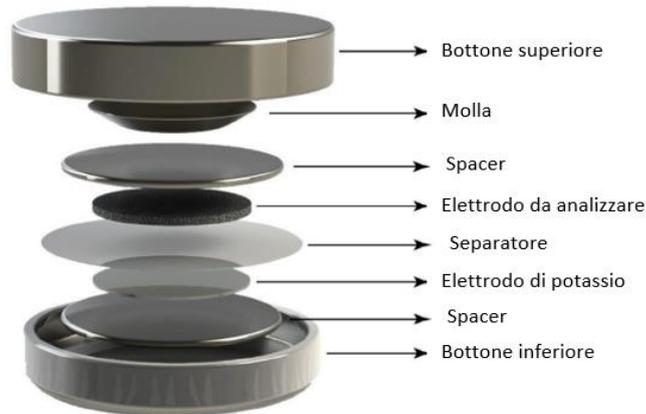


Figura 3.15: Schema dei componenti di una *coin cell* [69].

La seconda architettura di semicella utilizzata nel lavoro di tesi è l'EL-Cell®, in particolare il modello ECC-std. Essa è costituita da un cilindro cavo metallico al cui interno sono impilati elettrodo in potassio metallico, separatore Whatman® imbevuto di elettrolita ed elettrodo da analizzare, i quali hanno i medesimi diametri che presentano in *coin cell*. Elettrodi e separatore sono contornati da un inserto in polietereeterechetone (PEEK), concentrico al cilindro metallico, che funge da guida per un piccolo pistone in acciaio. Al di sopra del pistone è posta una molla, una guarnizione in polietilene (PE) e il coperchio in acciaio. La chiusura della cella avviene grazie a un sostegno con vite a farfalla. Avvitando tale vite, infatti, viene esercitata una pressione su coperchio e cilindro di base che si trasmette uniformemente, mediante la molla, a elettrodi e separatore. A differenza della *coin cell*, i costituenti (esclusi elettrodi e separatore) della EL-Cell sono riutilizzabili. Nel lavoro di tesi, le EL-Cell sono state utilizzate soprattutto per permettere analisi *post-mortem* tramite FE-SEM degli elettrodi poiché la loro apertura è più semplice rispetto alle *coin cell*.

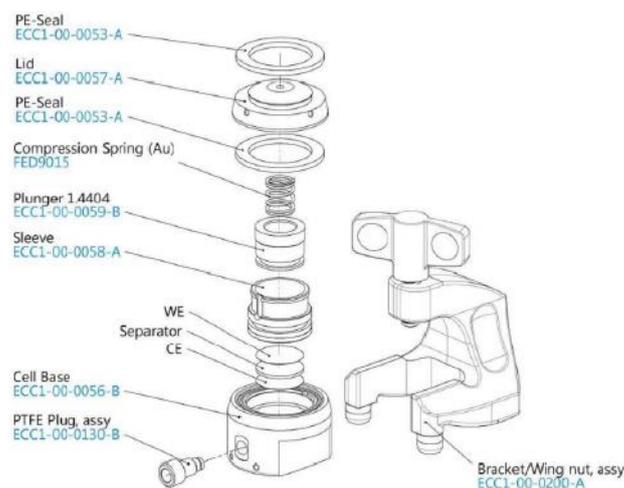


Figura 3.16: Schema dei componenti di una EL-Cell [70].

3.3 Tecniche di caratterizzazione

3.3.1 Voltammetria ciclica (CV)

Si tratta di una tecnica di caratterizzazione elettrochimica che si basa sulla variazione, a velocità costante, del potenziale tra due elettrodi e sulla misurazione della risposta in corrente. Attraverso la CV si possono ricavare informazioni quali i valori di potenziali a cui avvengono reazioni di ossidazione e riduzione, quanto esse sono reversibili e come vengono influenzate dalla velocità di scansione. Tale tecnica è stata effettuata grazie al potenziostato e con semicelle aventi l'elettrodo da analizzare, potassio metallico come secondo elettrodo e separatore Whatman® imbevuto dall'elettrolita in diversi intervalli di potenziale a seconda della natura dell'elettrodo e del suo collettore.

Occorre definire tre tipi di elettrodo:

- Elettrodo di lavoro (WE)
- Elettrodo di riferimento (RE)
- Controelettrodo (CEI)

Il RE funge da riferimento, in quanto stabile e definito, per la determinazione della differenza di potenziale tra CEI e WE. Il CEI serve per completare il circuito mentre il WE è l'elettrodo il cui potenziale varia durante la prova. Durante la misurazione, il potenziale del WE viene fatto variare ciclicamente, ad una determinata velocità di scansione (*scan rate*) generalmente dell'ordine di mV/s, tra un valore minimo e uno massimo. Ne risulta quindi un grafico avente sull'asse delle ascisse la variazione del potenziale del WE (E_{we}) e sull'asse delle ordinate la risposta in corrente. In particolare, il grafico può essere suddiviso in due rami: uno superiore, detto ramo anodico, in cui si osserva la corrente derivante dalle reazioni di ossidazione ed uno inferiore, detto ramo catodico, nel quale si osserva invece la corrente derivante dalle reazioni di riduzione [71]. In particolare, le reazioni sono caratterizzate da picchi nel voltammogramma. Un esempio di grafico è illustrato in Figura 3.16.

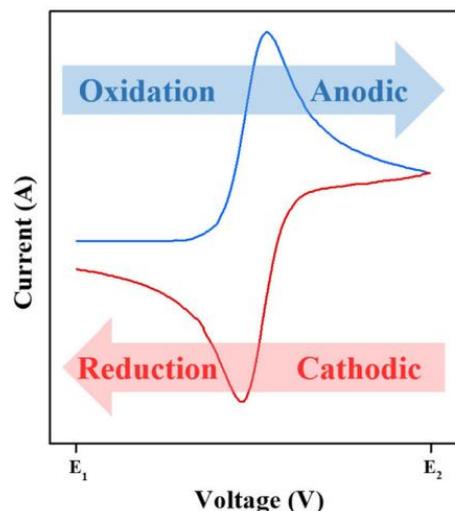


Figura 3.17: Esempio di voltammetria ciclica [71].

Ciascuna reazione chimica ha un determinato valore di potenziale. Di conseguenza, osservando la posizione dei picchi è possibile identificare quale reazione chimica sia avvenuta. Dall'analisi CV è possibile studiare anche la reversibilità delle reazioni che si verificano nell'intervallo di potenziale. La reversibilità elettrica è riferita a un trasporto elettronico sufficientemente veloce senza significative barriere termodinamiche. Quando si verifica questa condizione, le posizioni dei picchi non variano al variare dello *scan rate* e i loro valori di potenziale obbediscono alla legge:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV$$

dove:

- E_{pa} è il potenziale del picco anodico;
- E_{pc} è il potenziale del picco catodico;
- n è numero totale di elettroni scambiati.

Inoltre, in reversibilità l'altezza del picco anodico è equivalente a quella del picco catodico secondo l'equazione:

$$I_{pa} = I_{pc} = \pm(2.69 \cdot 10^5)n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot C \cdot (D \cdot v)^{\frac{1}{2}}$$

dove:

- I_{pa} è l'altezza del picco anodico;
- I_{pc} è l'altezza del picco catodico;
- A è l'area dell'elettrodo in cm^2 ;
- C è la concentrazione superficiale dell'elettrodo in mol/cm^3 ;
- D è il coefficiente di diffusione;
- v è lo *scan rate* (mV/s).

Da tale legge si evince come l'altezza del picco cresca al crescere dello *scan rate*. Questo effetto è legato al comportamento del *diffusion layer*, ovvero lo strato superficiale dell'elettrodo che è caratterizzato da concentrazioni di specie reattive differenti rispetto al *bulk*. In particolare, a elevati valori di *scan rate* lo spessore del *diffusion layer* risulta minore e conseguentemente le altezze di picchi sono maggiori [72].

Oltre alla condizione di reversibilità, possono verificarsi anche condizioni di quasi-reversibilità e irreversibilità totale. La totale irreversibilità si verifica per velocità di trasferimento lento. La quasi-reversibilità è una condizione intermedia, a cui corrisponde un trasferimento elettronico minore rispetto alla reversibilità e uno spostamento dei potenziali dei picchi a valori maggiori.

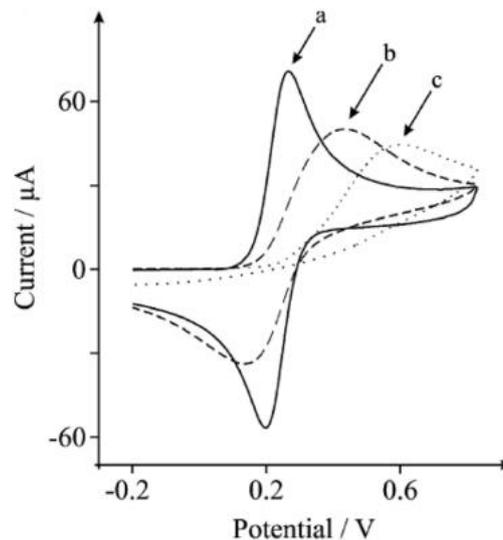


Figura 3.18: Esempio di voltammetrie cicliche nelle condizioni di reversibilità (a), quasi-reversibilità (b) e irreversibilità (c) [72].

Elevati *scan rate*, in condizioni di irreversibilità o quasi-irreversibilità, separano maggiormente i picchi nelle curve delle CV a causa del lento trasferimento elettronico che aumenta la resistenza.

Altri parametri influenzano il profilo delle curve; tra questi vi sono le dimensioni delle particelle del materiale attivo, spessore dell'elettrodo, concentrazione dell'elettrolita e temperatura. Più le dimensioni delle particelle di materiale attivo sono piccole, più aumentano area superficiale di esse e cinetiche di reazioni, ne conseguono, a parità di *scan rate*, maggiori altezze dei picchi. Più è sottile l'elettrodo, meno risultano elevate differenze di potenziale tra superficie e *bulk* e percorso di diffusione delle specie cariche, ottenendo così minore separazione tra picchi catodici e anodici. La concentrazione dell'elettrolita influenza la posizione dei picchi. In particolare, più la concentrazione dell'elettrolita è elevata, più i potenziali dei picchi si spostano a valori elevati. La temperatura ha effetto sulle cinetiche di reazione. Ad elevate temperature aumenta la velocità delle reazioni diminuendo così la separazione tra i picchi [72].

3.3.2 Ciclazione galvanostatica

Si tratta di una tecnica di caratterizzazione fondamentale per valutare le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi nei prototipi di celle. La tecnica prevede una iniziale fase di *rest*, nella quale la cella viene mantenuta a circuito aperto per contenere parzialmente le reazioni secondarie che avvengono tra elettrodo ed elettrolita. Successivamente, la cella è sottoposta a cicli di carica/scarica. In particolare, durante la carica viene fornita una corrente positiva che causa l'estrazione degli ioni K^+ dall'anodo. Durante la scarica viene fornita invece una corrente negativa di uguale intensità e che causa l'inserimento degli ioni K^+ nel catodo. Carica e scarica avvengono entro un valore minimo e uno massimo di potenziale stabiliti dall'operatore. Quando viene raggiunto uno di questi valori, viene invertito il segno della corrente passando da una fase all'altra. Durante i cicli, vengono puntualmente misurate variazioni di potenziale e capacità di carica e scarica secondo la frequenza di campionamento stabilita.

Studiando prototipi di cella con materiali non ancora studiati approfonditamente è conveniente applicare una corrente specifica standard per valutarne il comportamento. Il valore di corrente specifica generalmente utilizzato nel lavoro di tesi per testare gli elettrodi è stato di 0.05 A/g. Dal valore di corrente specifica e dalla massa attiva si ricava la corrente totale da applicare nelle fasi di carica e scarica secondo le seguenti equazioni:

$$m_{att} = \chi \cdot (m_{el} - m_{coll}) [g]$$

$$I_{tot} = \pm I_{spec} \cdot m_{att} [A]$$

dove:

- m_{att} è la massa attiva dell'elettrodo;
- χ è la frazione in peso del materiale attiva;
- m_{el} è la massa dell'elettrodo misurata prima dell'inserimento in cella;
- m_{coll} è la massa del collettore ottenuta pesando diversi dischi da 15 mm di diametro e calcolandone la media;
- I_{tot} è la corrente totale applicata durante la carica (positiva) e la scarica (negativa);
- I_{spec} è la corrente specifica in A/g.

Al fine di valutare le prestazioni elettrochimiche esibite dalla cella si convertono le capacità di carica e scarica nelle rispettive capacità specifiche e si calcola l'efficienza coulombica:

$$CS_{ch} = \frac{C_{ch} \cdot 1000}{m_{att}} \left[\frac{mAh}{g} \right]$$

$$CS_{dis} = \frac{C_{dis} \cdot 1000}{m_{att}} \left[\frac{mAh}{g} \right]$$

$$CE = \frac{CS_{ch}}{CS_{dis}} \cdot 100$$

dove:

- C_{ch} è la capacità di carica in Ah;
- C_{dis} è la capacità di scarica in Ah;
- CS_{ch} è la capacità specifica di carica in mAh/g;
- CS_{dis} è la capacità specifica di scarica in mAh/g;
- CE è l'efficienza coulombica.

Da questo tipo di prova si possono ricavare curve che mostrano l'andamento delle capacità e dell'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli. Generalmente nei primi cicli si osservano valori di capacità maggiori di quelli successivi, a cui corrispondono basse efficienze coulombiche. Questo è causato dall'insorgere di reazioni secondarie tra elettrodo ed elettrolita, tra cui la formazione del SEI. Un altro importante tipo di grafico ottenibile sono le curve galvanostatiche, in cui è rappresentata la variazione di potenziale in funzione della capacità specifica per un determinato ciclo di carica/scarica. In tali curve i *plateau* indicano i valori di potenziale a cui si verificano le reazioni elettrochimiche reversibili. Le regioni in cui si osservano cambiamenti ripidi di potenziale non sono funzionali per la cella, vale a dire che non partecipano allo stoccaggio di energia.

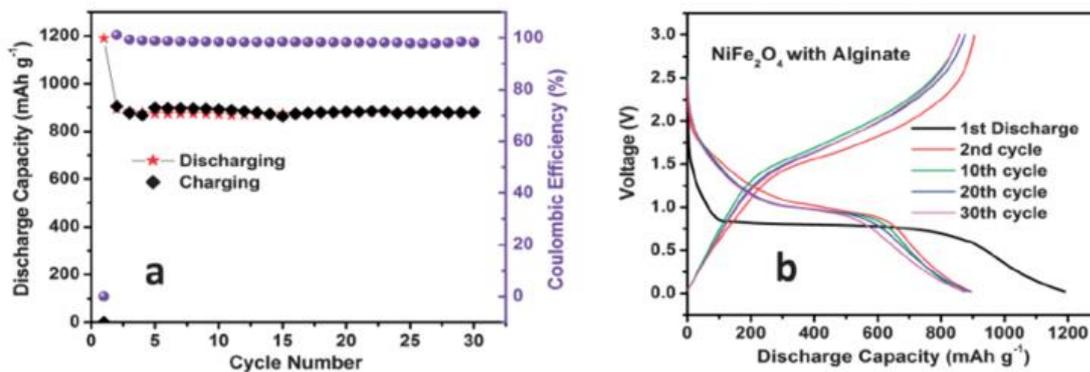


Figura 3.19: Esempi di curva della capacità specifica su numero di cicli (a sinistra) e curva galvanostatica (a destra) [73].

3.3.3 Rate performance

Si tratta di una tecnica di caratterizzazione elettrochimica utile a valutare la *rate capability* della cella. Essa consiste inizialmente nel sottoporre la cella a set di cicli di carica/scarica caratterizzati da densità di correnti progressivamente crescenti. Infine, si sottopone la cella a cicli aventi densità di corrente pari a quello utilizzato inizialmente. Da tale analisi si osserva come si comporta la cella, in termini di capacità, a elevati valori di densità di corrente. Generalmente, aumentando i valori di corrente i processi elettrochimici sono meno efficienti e le capacità decisamente minori. Inoltre, si osservano le capacità ottenute una volta terminati i cicli effettuati a elevati valori di corrente e le si confrontano con quelle dei primi cicli aventi uguale densità di corrente. In questo modo è possibile valutare, osservando eventuali diminuzioni di capacità, come i cicli a elevate correnti influenzino le performance elettrochimiche della cella. Durante il lavoro di tesi è stata utilizzata la seguente sequenza di

densità di corrente per la prova: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2.5 e 5 A/g per 10 cicli ciascuno, seguiti da altri 10 cicli a 0.05 A/g e infine 110 cicli a 0.1 A/g.

3.3.4 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

Si tratta di una tecnica di caratterizzazione elettrochimica di rapida e semplice esecuzione che permette di ricavare informazioni sulle interfacce che si generano internamente alla cella elettrochimica. L'impedenza, semplificando, rappresenta la capacità di resistere al passaggio di una corrente ed è ricavabile applicando alla cella un potenziale alternato e misurandone la risposta in corrente alternata. Se le oscillazioni del potenziale sono piccole, la corrente di risposta oscilla alla medesima frequenza del potenziale presentando tuttavia uno scostamento di fase. In queste condizioni, è possibile ricavare l'impedenza utilizzando la legge di Ohm, vale a dire rapportando potenziale e corrente:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

dove:

- V è il potenziale;
- I è la corrente di risposta;
- ω è la frequenza di oscillazione;
- φ è lo scostamento di fase.

L'impedenza è anche esprimibile come numero complesso:

$$Z = Z_0 \cdot e^{i\varphi} = Z_0 \cdot (\cos\varphi + i \cdot \sin\varphi)$$

In questo modo è possibile rappresentare l'impedenza con grafici di Nyquist, in cui si riporta sull'asse delle ordinate la parte immaginaria e sull'asse delle ascisse la parte reale. In tali grafici l'impedenza è rappresentata da un vettore che collega l'origine con un punto della curva a semicerchio ottenuta. L'inclinazione dell'impedenza rispetto all'asse delle ascisse è la fase. Inoltre, all'aumentare del valore della parte reale, decresce la frequenza.

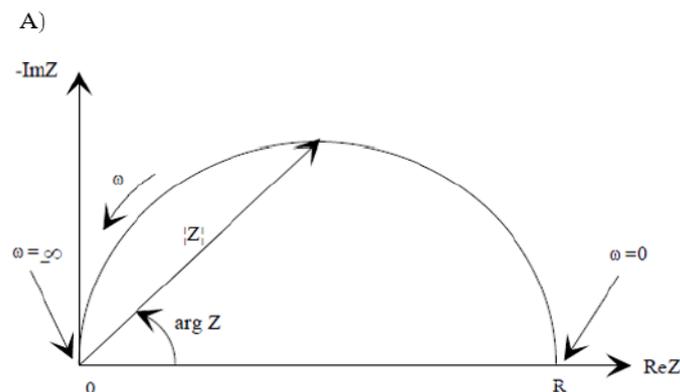


Figura 3.20: Rappresentazione di un grafico di Nyquist [76].

Generalmente, le prove di impedenze sono condotte a frequenze comprese nell'intervallo tra 100 kHz e 10 mHz, ottenendo una serie di punti interpretabile con circuiti equivalenti. Uno dei circuiti equivalenti più utilizzati è composto da un resistore posto in serie a un elemento costituito da un secondo resistore e un capacitore in parallelo. Nell'interpretazione elettrochimica, il primo resistore rappresenta la resistenza dell'elettrolita (R_s), il capacitore la capacità del *diffusion layer* (C_{dl}) dell'elettrodo e il secondo resistore la resistenza dello strato di SEI.

3.3.5 Titolazione intermittente galvanostatica (GITT)

Si tratta di una tecnica utilizzata per valutare il coefficiente di diffusione degli ioni K^+ nell'elettrodo. La tecnica consiste, inizialmente, nel sottoporre la cella elettrochimica a cicli di carica e scarica a bassa densità di corrente e successivamente in una serie di impulsi di correnti, ciascuno seguito da un tempo di *rest* fino al raggiungimento del valore di potenziale stabilito [77]. Gli impulsi di corrente possono essere forniti come carica o scarica, di conseguenza a fine prova verrà raggiunto il valore di potenziale di *cut off* o quello di *cut in*, rispettivamente. Prendendo in esame il caso della scarica, si ottiene un grafico con andamento a "gradini" del potenziale sul tempo. Ciascun "gradino" è dato dall'impulso di corrente e dal tempo di *rest* successivo.

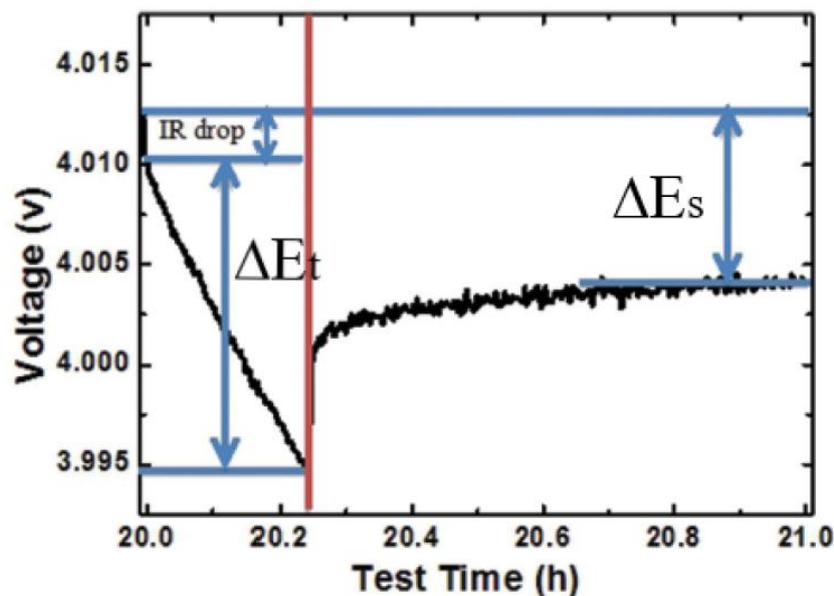


Figura 3.21: Impulso di scarica [78].

Ingrandendo uno di questi "gradini", si osserva (come in Figura 3.20) che inizialmente il potenziale decresce rapidamente e proporzionalmente a IR , dove R è la somma della resistenza non compensata e della resistenza di trasferimento della carica. Successivamente, il potenziale decresce lentamente a causa dell'impulso di scarica. Durante il tempo di *rest*, il potenziale cresce, in un primo momento, proporzionalmente a IR . Successivamente continua a crescere più lentamente fino a raggiungere il potenziale di equilibrio. Dato che la corrente di scarica è costante, il potenziale è in funzione del tempo. Si può approssimare il tutto a un processo diffusivo 1D, il cui coefficiente diffusivo è calcolabile con la legge di Fick:

$$D_s = \frac{4}{\pi} \left(\frac{IV_m}{z_A FS} \right)^2 \left[\frac{\left(\frac{dE}{d\delta} \right)}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2$$

dove:

- D_s è coefficiente diffusivo [m^2/s];
- I è la corrente applicata [A];
- V_m è volume molare dell'elettrodo;
- z_A è il numero di carica;
- F è la costante di Faraday (96485 C/mol);
- S è l'area di contatto elettrodo-elettrolita [cm^2];
- $\frac{dE}{d\delta}$ è la pendenza della curva di titolazione di ciascuno stadio di titolazione;
- $\frac{dE}{d\sqrt{t}}$ è la variazione del potenziale nel tempo di impulso.

Si può dimostrare, mediante opportune assunzioni, che la legge di Fick può essere riscritta come:

$$D_s = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{r_p}{3} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

dove:

- τ è la durata dell'impulso di corrente [s];
- r_p è il raggio equivalente delle particelle di materiale attivo assunte come sferiche;
- ΔE_s è la differenza tra potenziale di equilibrio a circuito aperto e potenziale iniziale nella fase di impulso;
- ΔE_t è la caduta di potenziale che avviene durante l'impulso di scarica senza considerare il tratto proporzionale a IR.

3.3.6 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Si tratta di una tecnica di caratterizzazione morfologica con la quale è possibile osservare superfici di campioni a livello nanometrico. Questa tecnica si basa sull'analisi di elettroni secondari estratti dalla superficie di un campione a seguito dell'interazione con un fascio elettronico incidente. In generale, quando un fascio elettronico incidente interagisce con la superficie di un campione, si verificano più eventi concomitanti localizzati all'interno di una regione sottostante alla superficie, detta "pera di interazione" e profonda circa un micron. In tale regione si generano diversi tipi di elettroni (secondari, Auger e retrodiffusi) e fotoni X. Gli elettroni secondari sono elettroni che hanno subito diversi urti anelastici, di conseguenza caratterizzati da un'energia cinetica scarsa che non conserva informazioni composizionali del campione. Tuttavia, proprio grazie alla loro bassa energia cinetica, gli elettroni secondari possono essere utilizzati per ricostruire immagini morfologiche della superficie di un campione. Questo è possibile perché solo gli elettroni secondari presenti in superficie riescono a raggiungere l'analizzatore, quelli provenienti dagli strati sottostanti perdono tutta la loro energia prima di fuoriuscire dal campione. Contando così gli elettroni secondari è possibile

ricostruire immagini della superficie a livello nanometrico e con elevata profondità di campo. In particolare, gli elettroni secondari che giungono al rivelatore provengono dalla zona superficiale della pera di interazione; quest'ultima ha larghezza comparabile con quella del fascio elettronico incidente, perciò collimando adeguatamente tale fascio si possono ottenere risoluzioni dell'ordine di qualche unità di nm. Inoltre, è possibile effettuare analisi composizionali EDX analizzando l'energia dei fotoni X generati nella pera di interazione. Questo perché tali fotoni sono generati quando, in un atomo, un elettrone di un orbitale interno viene espulso a seguito di un'interazione e un elettrone di un orbitale più esterno ne prende il posto emettendo una radiazione X avente energia pari alla differenza energetica tra i livelli coinvolti. Ciascun tipo di elemento chimico ha livelli a energie ben determinate. Per questo motivo, ciascun fotone X è caratteristico dell'elemento chimico da cui è stato emesso. Con l'analisi EDX è dunque possibile avere una stima semiquantitativa delle quantità di elementi presenti nel campione.

Nel lavoro di tesi, per svolgere questo tipo di analisi, è stato utilizzato un FE-SEM, ovvero un microscopio elettronico in cui la generazione del fascio di elettroni primari avviene per emissione di campo. Lo scopo di tali analisi morfologiche è stato quello di confrontare campioni di elettrodo vergine con campioni *post-mortem* per valutare quali meccanismi si verificano in seguito ai cicli di carica e scarica.



Figura 3.22: Modello di FE-SEM utilizzato nel lavoro di tesi.

Capitolo 4

4. Risultati sperimentali

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati sperimentali ottenuti dalle prove di caratterizzazione elettrochimica e morfologica effettuate nel corso del lavoro di tesi. In particolare, verranno inizialmente discussi i risultati delle prove relative ai catodi organici. Successivamente, verranno trattati i risultati ottenuti dagli anodi a base di dendriti di stagno. Infine, verranno discussi i risultati ottenuti dagli anodi a base di ossido di stagno.

4.1 Caratterizzazione dei catodi a base di antrachinoni

I catodi organici sono la prima tipologia di elettrodi per KIB caratterizzati nel lavoro di tesi. In particolare, i campioni analizzati sono denominati "MP 180" e sono costituiti da polimeri la cui unità ripetitiva è analoga a quella del TPE-A-CMP, vale a dire formata da quattro anelli aromatici centrali a cui sono legati quattro gruppi antrachinoni. Questi ultimi sono proprio i gruppi elettro-attivi. Questa tipologia di catodi è stata testata in virtù dei vantaggi che offrono, quali elevate capacità teoriche, reazioni elettrochimiche altamente reversibili e strutture altamente versatili.

I campioni analizzati sono costituiti dal solo polimero come materiale attivo e da alluminio *carbon coated* come collettore. All'interno della *glove box*, tali catodi sono stati inseriti in celle elettrochimiche costituite da una sottile lamina di potassio metallico come secondo elettrodo, separatore in fibra di vetro Whatman® imbevuto di 0.8 M KPF₆ in EC:DEC (1:1 v/v) come elettrolita. Le tecniche di caratterizzazione utilizzate sono voltammetria ciclica (CV), in cui è stata scelta l'EL-Cell come architettura di cella, e ciclazione galvanostatica, in cui invece è stata impiegata la *coin cell*.

4.1.1 Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria ciclica è stata impiegata per valutare, all'interno della cella, a quali valori di potenziale si verificano le reazioni elettrochimiche e quanto esse siano reversibili. Tale analisi è stata condotta tra 1.5 e 3.2 V (vs K⁺/K) allo *scan rate* di 0.1 mV/s. Il risultato è rappresentato dalle curve in Figura 4.1.

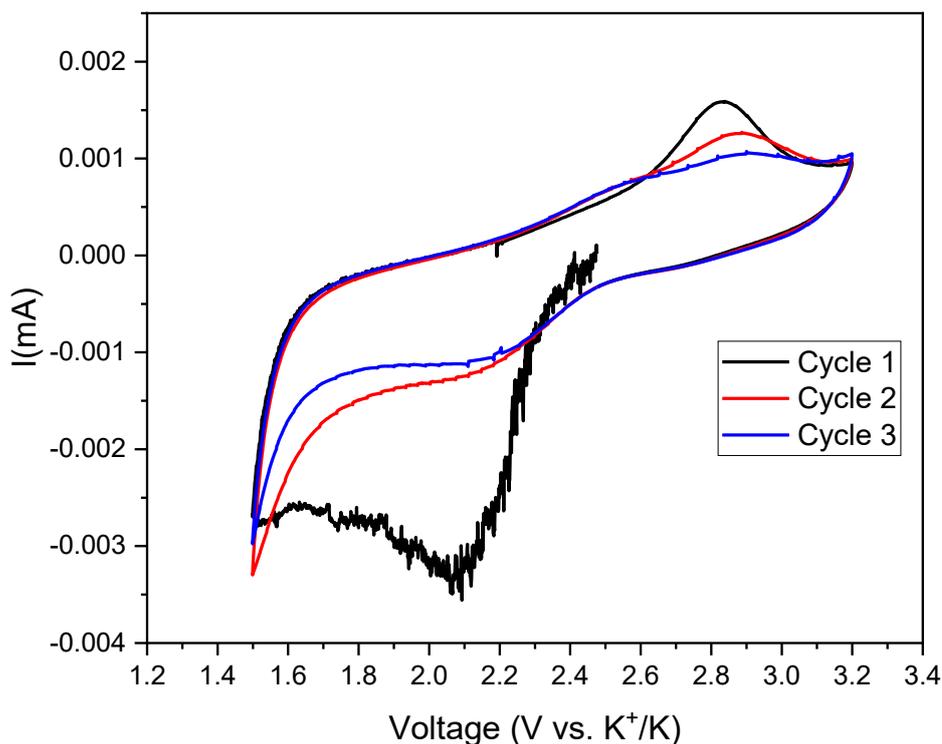


Figura 4.1: CV dell'MP 180 tra 1.5 e 3.2 V allo *scan rate* di 0.1 mV/s.

Dalla curva relativa al primo ciclo si osserva un grande picco catodico a 2.1 V e un picco anodico a 2.83 V. Nei cicli successivi, il picco catodico visto nel primo ciclo è di intensità molto minore rispetto ai cicli successivi: da ciò è possibile dedurre che sia dovuto maggiormente da reazioni irreversibili parassite. Tuttavia, una piccola parte di questa intensità può essere imputata a reazioni di riduzione debolmente reversibili. Il corrispettivo picco anodico, nei cicli successivi si presenta nuovamente, ma traslato a 2.9 V e con un'intensità minore: anche in questo caso si può dedurre che si tratti di una reazione di ossidazione non interamente reversibile. Poiché il comportamento elettrochimico degli antrachinoni segue un meccanismo a due stadi [62,63], nei rami della CV ci si aspetterebbe di osservare una coppia di picchi in ciascuno di essi. Inoltre, in riferimento a risultati sperimentali presenti in letteratura [63,75], gli antrachinoni dovrebbero mostrare ottima reversibilità delle loro reazioni elettrochimiche. Queste caratteristiche non si osservano nella CV presente in Figura 4.1, dunque si può concludere che tali catodi organici, nelle condizioni sperimentali adottate, non abbiano operato adeguatamente.

4.1.2 Ciclazione galvanostatica

Al fine di valutare le prestazioni elettrochimiche dei catodi organici all'interno di celle, esse sono state sottoposte a prove di ciclazione galvanostatica. I cicli di carica e scarica sono stati condotti nello stesso intervallo di potenziale utilizzato per la CV, vale a dire 1.5-3.2 V (vs. K⁺/K), e alla densità di corrente di 0.05 A/g. Dopo 100 cicli, è stato ottenuto il risultato illustrato in Figura 4.2.

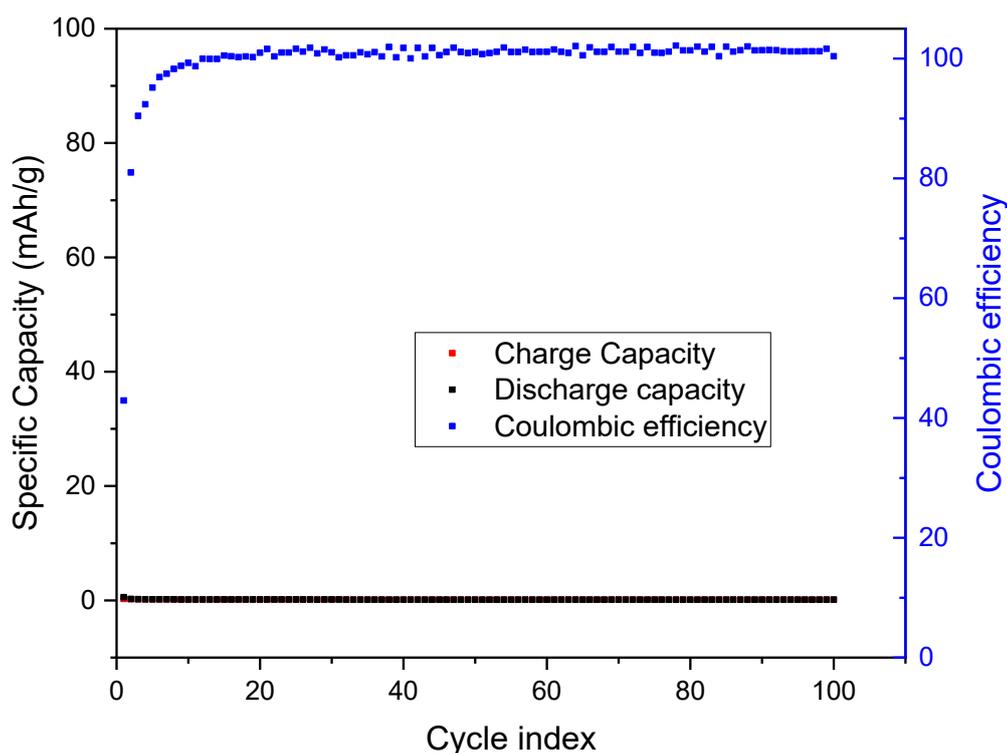


Figura 4.2: Capacità specifica ed efficienza coulombica vs numero di cicli della cella assemblata con il catodo MP 180.

Da tale grafico si nota come, sin dal primo ciclo, la capacità specifica sia nulla e rimanga tale per tutto il resto della prova. Si tratta di un risultato singolare in quanto non si verificano neanche le reazioni irreversibili ai primi cicli osservate nell'analisi CV. Di conseguenza, si può concludere che il catodo testato non abbia operato in alcun modo. Confrontando tale risultato con quelli presenti in letteratura, dove invece questa tipologia di catodi ha fornito prestazioni incoraggianti [63,75], si possono individuare possibili spiegazioni del mancato funzionamento. Una possibile spiegazione risiede nella mancanza di materiale carbonioso conduttivo miscelato al materiale attivo a base di antrachinoni. Infatti, sia nel caso delle LIB [75] che in quello delle KIB [63], sono state aggiunte al materiale attivo, quantità del 50% e del 20% in peso, rispettivamente. Il polimero che costituisce il materiale attivo, essendo di natura intrinsecamente non elettronicamente conduttiva, potrebbe non essere in grado di fornire e ricevere elettroni dal circuito esterno. Un'altra possibile spiegazione risiede nel tipo di elettrolita impiegato. Nelle caso delle LIB [75] è stato utilizzato come elettrolita 1 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v), mentre per KIB [63] è stato utilizzato 0.5 M KTFSI in DOL:DME (1:1 v/v).

Nelle prove effettuate nel lavoro di tesi è stato invece impiegato l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v), il quale presenta sia tipologia di sale che di solvente differenti da quelle viste in letteratura. Dunque, anche tale elettrolita potrebbe aver avuto un effetto sfavorevole per il corretto funzionamento dei catodi organici all'interno delle celle elettrochimiche. A seguito degli scarsi risultati conseguiti, non sono state effettuate ulteriori analisi su questa tipologia di materiali.

4.2 Caratterizzazione degli anodi a base di dendriti di stagno

La seconda tipologia di elettrodi per KIB analizzati è costituita da stagno grigio metallico organizzato in strutture dendritiche. Lo stagno è un materiale attraente da impiegare per realizzare anodi di lega per batterie a ioni alcalini grazie a vantaggiose caratteristiche, tra cui il basso costo, la natura non impattante a livello ambientale e la sua elevata capacità teorica [15]. Per questi motivi, nel lavoro di tesi sono stati studiati anodi a base di stagno per KIB caratterizzati da una innovativa struttura dendritica.

Gli elettrodi analizzati sono composti unicamente da dendriti di stagno come materiale attivo e fogli di rame come collettori. All'interno della *glove box*, questi anodi sono stati inseriti in celle elettrochimiche composte da una lamina sottile di potassio metallico come secondo elettrodo, separatore in fibra di vetro Whatman® imbevuto dall'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v). La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata con voltammetrie cicliche e ciclazioni galvanostatiche mediante *coin cell* ed EL-Cell. Per comprendere quanto avvenuto all'elettrodo durante i cicli di carica e scarica, sono state eseguite analisi morfologiche con FE-SEM di campioni non ciclati e campioni *post mortem*.

4.2.1 Voltammetria ciclica (CV)

Anche in questo caso le CV sono state effettuate per valutare a quali potenziali si verificano le reazioni elettrochimiche e la loro reversibilità. Sono state condotte due voltammetrie cicliche. La prima è stata effettuata nella finestra di potenziale di 0.01-2 V (vs. K^+/K) con uno *scan rate* di 0.1 mV/s. La seconda, invece, è stata effettuata nella finestra potenziale di 0.01-1.18 V (vs. K^+/K) con uno *scan rate* di 0.5 mV/s. Per entrambe le CV sono state adoperate EL-Cell. In Figura 4.3 sono illustrati i risultati ottenuti nella prima CV.

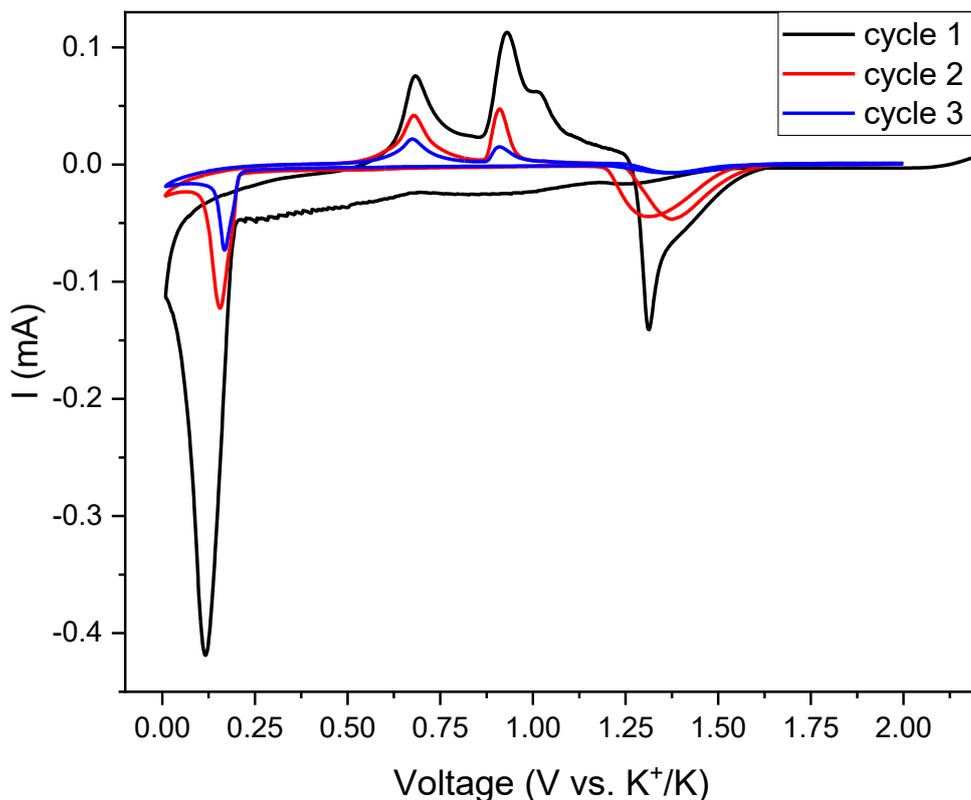


Figura 4.3: CV delle dendriti di stagno tra 0.01 e 2 V allo *scan rate* di 0.1 mV/s.

Osservando il primo ciclo, nel ramo catodico si possono notare principalmente tre picchi, di cui due molto larghi e poco intensi centrati a circa 0.4 e 0.85 V e uno netto e molto intenso a 0.11 V. I due picchi larghi, dato che nei cicli successivi non si presentano nuovamente, sono attribuibili a reazioni irreversibili di formazione dell'interfaccia elettrodo-elettrolita (SEI) [66]. Il picco catodico a 0.11 V rappresenta la reazione di formazione della lega stagno-potassio [66]. Osservando il ramo anodico del primo ciclo si notano due picchi a 0.67 e 0.96 V, entrambi correlabili agli stadi di disfacimento della lega stagno-potassio [66]. Sempre nel ramo anodico del primo ciclo si osserva un anomalo picco catodico a 1.31 V. Tale picco potrebbe rappresentare una reazione irreversibile indesiderata responsabile, nei successivi cicli, di un netto crollo delle prestazioni elettrochimiche, come si vedrà nelle prove di ciclazione galvanostatica. Osservando il secondo ciclo, anche nel ramo catodico si nota la comparsa di un picco a 1.31 V molto probabilmente collegato all'anomala reazione irreversibile descritta nel ramo anodico del primo ciclo. Sempre in questo ramo catodico si osserva nuovamente il picco a 0.11 V, ma di minore intensità. Inoltre, ingrandendo adeguatamente la regione di grafico tra 0.3 e 0.8 V, si riesce a notare un piccolissimo picco a 0.56 V, evidenziato in Figura 4.4, correlabile a uno dei due stadi di formazione della lega stagno-potassio [66]. Nel ramo anodico si ripresentano i picchi anodici e il picco catodico osservati nel ciclo precedente, ma con minore intensità. Nel terzo ciclo si notano gli stessi picchi catodici e anodici osservati nel

secondo ciclo, la cui intensità è ulteriormente diminuita. Da tali risultati sono dunque osservabili i due stadi di formazione e disfacimento della lega stagno-potassio e come essi siano parzialmente reversibili, data la diminuzione di intensità dei relativi picchi nel corso dei cicli.

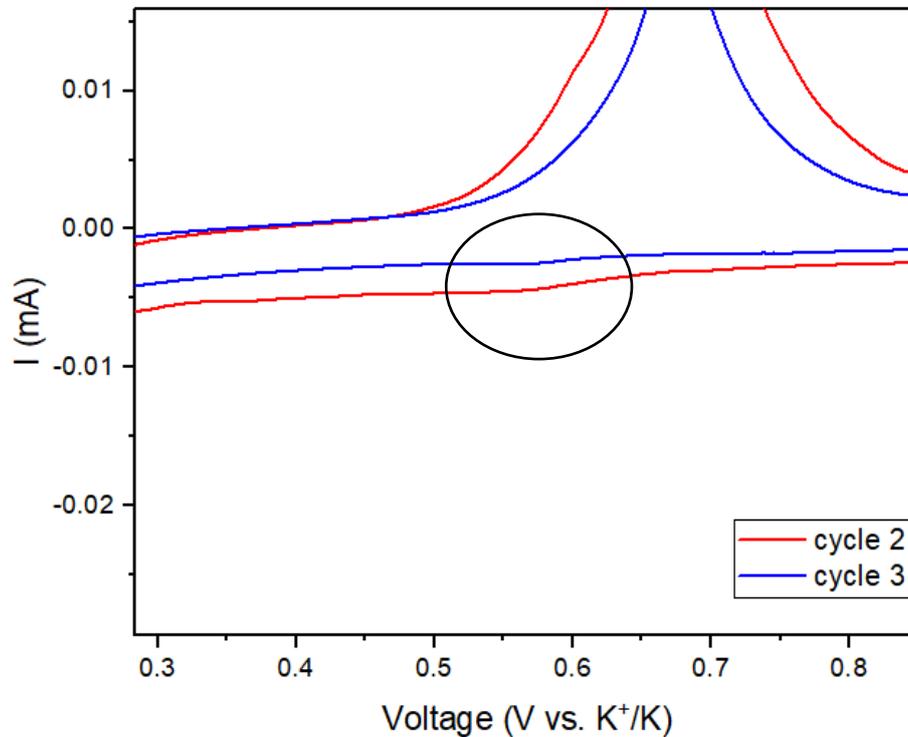


Figura 4.4: Ingrandimento della CV (0.01-2 V) delle dendriti di stagno nella regione tra 0.3 e 0.8 V in cui è osservabile il debole picco anodico (cerchiato).

È stata condotta una seconda CV in un intervallo di potenziale ristretto a 0.01-1.18 V con uno *scan rate* di 0.05 mV/s. L'obiettivo è evitare di far avvenire la reazione anomala che si verifica a 1.31 V e confrontare i risultati con quelli ottenuti nella prima CV. In Figura 4.5 sono illustrate le curve ottenute.

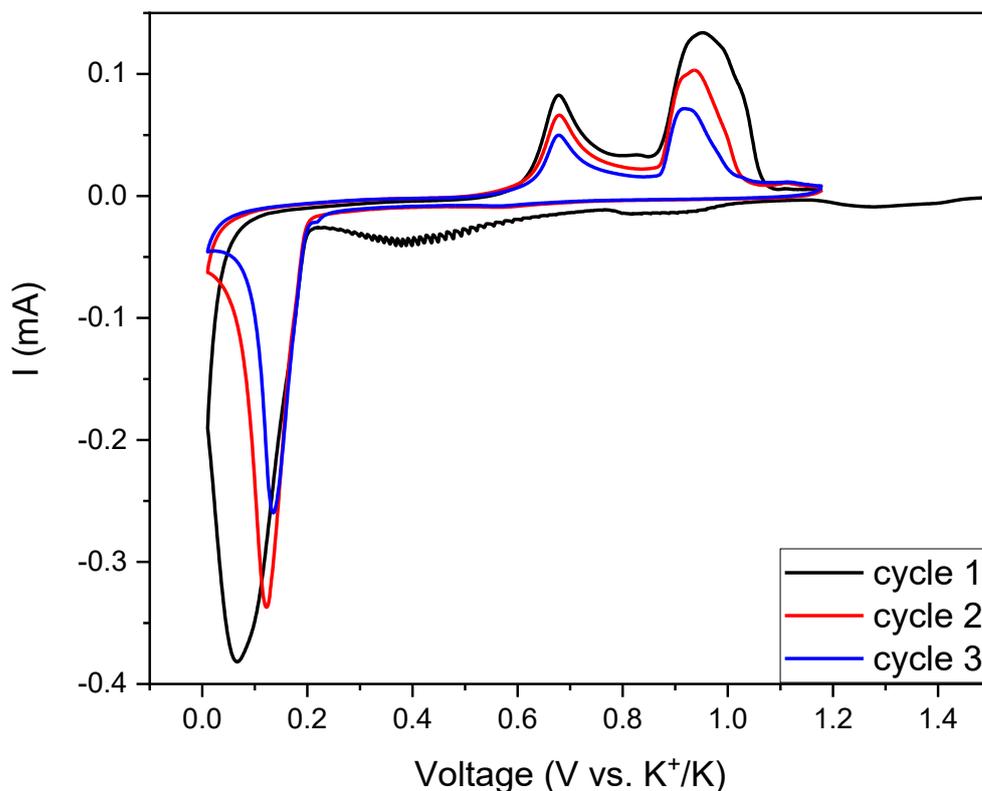


Figura 4.5: CV delle dendriti di stagno tra 0.01 e 1.18 V allo *scan rate* di 0.05 mV/s.

Analizzando il ramo catodico del primo ciclo, si osservano principalmente due larghi picchi a 0.87 e 0.38 V e un picco molto intenso a 0.07 V. L'aspetto di questo ramo risulta simile all'analogo della CV condotta tra 0.01 e 2 V, con la differenza che i picchi si manifestano a valori di potenziale inferiore; questo è dovuto infatti al minore *scan rate* impiegato. Analogamente alla precedente CV, i due picchi larghi, come suggerisce la loro assenza nei cicli successivi, indicano il manifestarsi di reazioni irreversibili relative alla formazione dell'interfaccia elettrodo-elettrolita solida (SEI). Il picco intenso a 0.07 V indica invece uno dei due stadi di formazione della lega stagno-potassio [66]. Nel ramo anodico del primo ciclo sono presenti due picchi intensi a 0.67 e 0.95 V; essi indicano i due stadi di estrazione degli ioni K^+ dallo stagno [66]. Dato che la CV si ferma a 1.18 V, non si manifesta l'anomalo picco catodico nel ramo anodico. Nei rami catodici dei cicli successivi al primo, si riesce a osservare un picco molto debole a 0.57 V ingrandendo la regione tra 0.4 e 0.7 V, come illustrato in Figura 4.6. Sempre nei rami catodici dei cicli successivi, si nota che il picco molto intenso osservato nel primo ciclo è traslato a 0.12 V e che con l'avanzare dei cicli subisce diminuzioni di intensità. Nei rami anodici dei cicli successivi si ripresentano nelle stesse posizioni i picchi osservati al primo ciclo con intensità progressivamente decrescente. Anche in queste curve si possono associare i picchi osservati agli stadi di formazione e disfacimento della lega stagno-potassio [66]. Essi, considerando le diminuzioni di intensità dei relativi picchi, mostrano parziale reversibilità.

Confrontando le curve ottenute nell'intervallo 0.01-2 V con quelle relative all'intervallo 0.01-1.18 V, la principale differenza riscontrata è l'intensità dei picchi dei cicli successivi al primo. In entrambi i casi tali picchi diminuiscono in intensità; tuttavia, nell'intervallo di 0.01-1.18 V ciò avviene in modo graduale a differenza di quanto avviene tra 0.01 e 2 V, dove si assiste a un crollo. Questa differenza è forse riconducibile alla reazione irreversibile che si verifica a 1.31 V. Nella seconda CV, non raggiungendo il valore di potenziale a cui si verifica tale reazione, la cella ha conservato maggiore capacità, come si evince dall'area racchiusa tra ramo catodico e anodico.

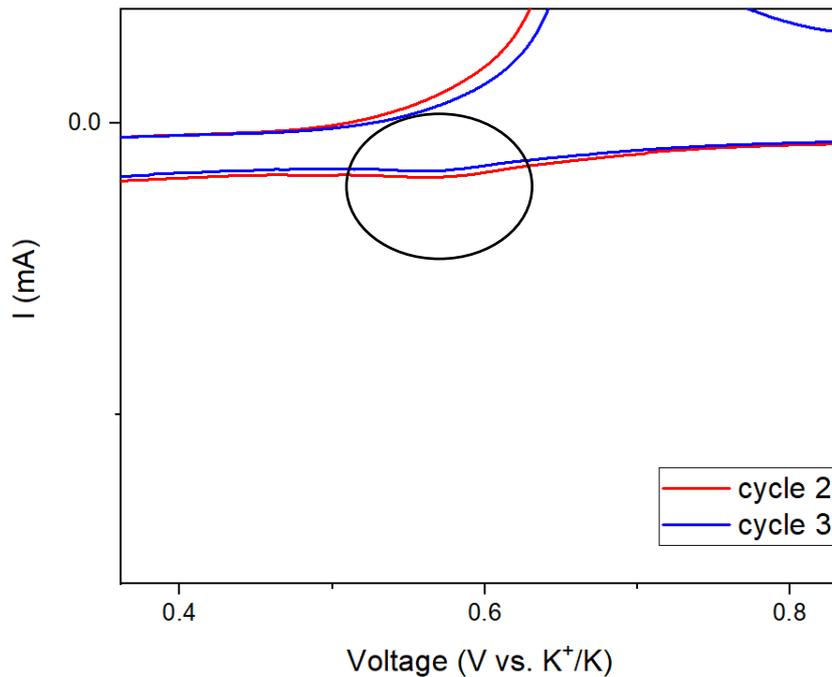


Figura 4.6: Ingrandimento della CV (0.01-1.18 V) delle dendriti di stagno nella regione tra 0.4 e 0.8 V in cui è osservabile il debole picco anodico (cerchiato).

4.2.2 Prove di ciclazione galvanostatica

Per valutare le performance elettrochimiche degli anodi a base di dendriti di stagno, sono state condotte prove galvanostatiche nei medesimi intervalli di potenziale utilizzati nelle CV a densità di corrente di 0.05 A/g. I risultati dei cicli di carica e scarica effettuati tra 0.01 e 2 V sono illustrati nelle Figure 4.7 e 4.8.

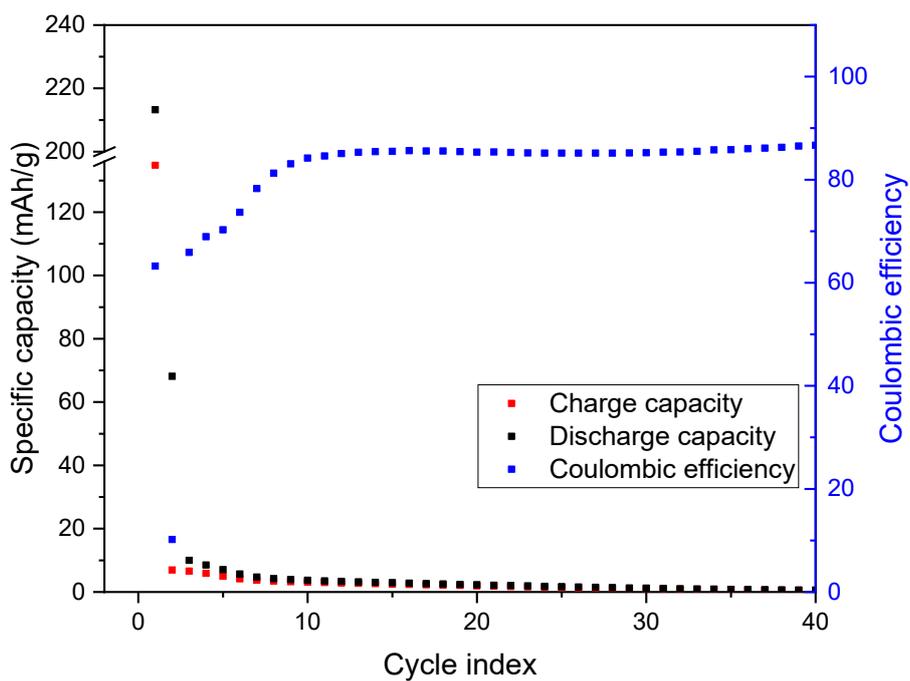


Figura 4.7: Capacità specifica ed efficienza columbica vs numero di cicli (0.01-2 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.

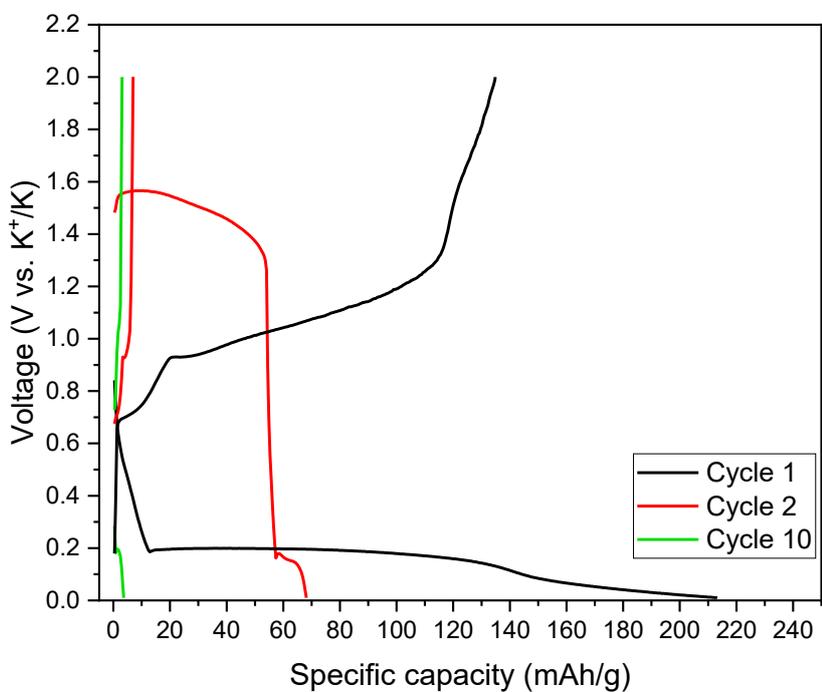


Figura 4.8: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 2 e 10 (0.01-2 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.

In Figura 4.7 si può osservare l'andamento delle capacità specifiche e dell'efficienza coulombica nei primi 40 cicli. Al primo ciclo sono state registrate capacità specifiche di scarica e carica rispettivamente di 213 e 135 mAh/g, a cui corrisponde un'efficienza coulombica del 63%. Si tratta di capacità derivanti prettamente da reazioni irreversibili in quanto nei cicli successivi si assiste ad un crollo. Infatti, già dal secondo ciclo le capacità di scarica e carica si attestano a rispettivamente 68 e 7 mAh/g, con una scarsa efficienza coulombica del 10% circa. Successivamente, le capacità si riducono a poche unità di mAh/g fino ad annullarsi dopo il ciclo 30. In Figura 4.8, osservando le curve del potenziale su capacità specifica, nella scarica del primo ciclo è presente un ampio plateau a 0.2 V, corrispondente alla formazione della lega stagno-potassio [66]. Nella fase di carica del primo ciclo si osservano due lente salite di potenziale a 0.67 e 0.92 V, le quali sono attribuibili ai due stadi di estrazione degli ioni K^+ dallo stagno, corrispondenti a quelle individuate nelle CV [66]. Nelle fasi di scarica dei cicli successivi al primo, si nota che il plateau a 0.2 V si accorcia notevolmente fino a scomparire, indicando che gli ioni K^+ non riescono più a entrare in lega con lo stagno. Inoltre, nel secondo ciclo è presente un andamento lineare lentamente decrescente compreso fra circa 1.55 e 1.3 V, dovuto alla reazione irreversibile anomala riscontrata nello stesso intervallo di potenziale della precedente CV. Nella fase di carica del secondo ricompare solamente il plateau del disfacimento della lega a 0.92 V, il quale però si presenta minuscolo. Al ciclo 10 le capacità sono crollate a poche unità di mAh/g. Infatti, si osservano unicamente crescite esponenziali di potenziale. Sono dunque state condotte ulteriori prove di ciclazione galvanostatica in un intervallo di potenziale ristretto a 0.01-1.18 V per non far avvenire la reazione che si verifica a 1.31 V. I cicli di scarica e carica sono stati effettuati nuovamente alla densità di corrente di 0.05 A/g. I risultati di queste prove sono illustrati in Figura 4.9 e Figura 4.10.

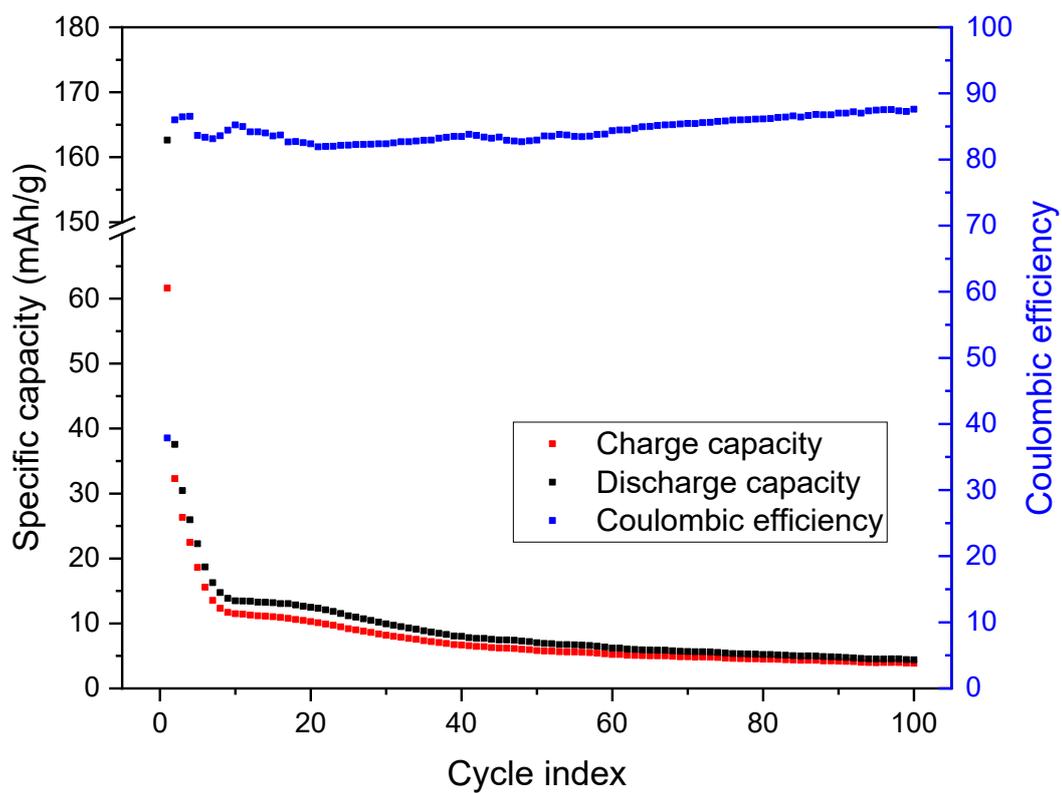


Figura 4.9: Capacità specifica ed efficienza columbica vs numero di cicli (0.01-1.18 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.

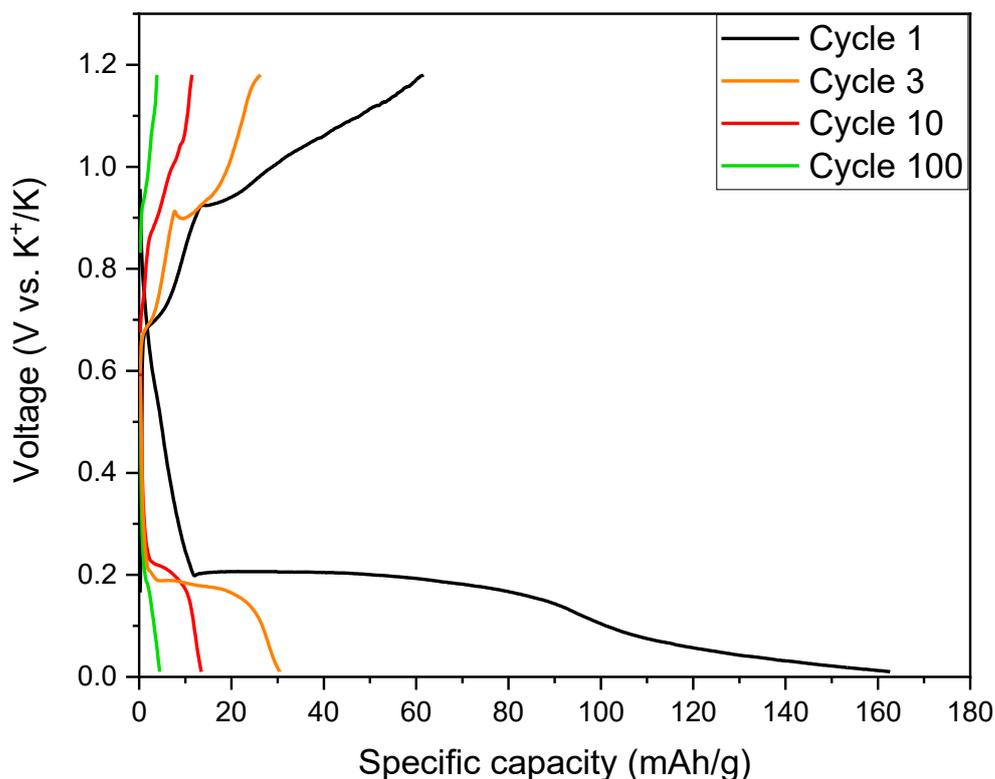


Figura 4.10: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 3, 10 e 100 (0.01-1.18 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.

In Figura 4.9 si può osservare l'andamento delle capacità specifiche e dell'efficienza coulombica nei 100 cicli di prova. Nel primo ciclo, sono state registrate capacità specifiche di scarica e carica rispettivamente di 163 e 62 mAh/g e un'efficienza coulombica del 38% circa. Da questi valori si può dedurre che al primo ciclo si verificano reazioni irreversibili, tra cui la formazione dell'interfaccia solida elettrodo-elettrolita (SEI). Successivamente al primo ciclo, le capacità specifiche subiscono inizialmente un crollo, per poi decrescere in modo lento e costante nel resto dei cicli. Dopo 100 cicli, sono state registrate capacità specifiche di scarica e carica rispettivamente di 4.4 e 3.9 mAh/g e un'efficienza coulombica di circa 88%. Nel corso di tutta la prova, l'efficienza coulombica non ha mai superato il 90%, evidenziando come nel corso dei cicli si assista a una costante perdita di capacità. Nonostante le modeste capacità ottenute, si tratta di un passo avanti rispetto alla prova di ciclazione galvanostatica effettuata nell'intervallo 0.01-2 V, dove le capacità si sono approssimativamente annullate dopo 30 cicli. In Figura 4.10 sono illustrate le curve del potenziale in funzione della capacità specifica dei cicli 1, 3, 10 e 100. Nella fase di scarica del primo ciclo si osserva un plateau a 0.1 V, attribuibile a reazioni irreversibili come la formazione del SEI, e uno largo a 0.2 V, associabile all'inserimento degli ioni K^+ in lega con lo stagno [66]. Nella fase di carica del primo ciclo si osservano due lente salite di potenziale a 0.67 e 0.92 V, attribuibili agli stadi di estrazione degli ioni K^+ dallo

stagno [66]. Nelle fasi di scarica dei cicli successivi si osserva che il plateau a 0.2 V si accorcia progressivamente, indicando che la formazione della lega potassio-stagno non ha buona reversibilità. Similmente, anche nelle fasi di carica dei cicli successivi si osservano le salite di potenziale, presenti nel primo ciclo, accorciarsi progressivamente. Nel ciclo 100, non compaiono più plateau; infatti, le capacità specifiche risultano molto basse. In questo caso, la perdita progressiva di capacità può essere dovuta alla non eccellente reversibilità dei processi di formazione e disfacimento della lega potassio-stagno. Nel corso dei cicli, potrebbe concorrere alla perdita di capacità anche un processo di polverizzazione del materiale attivo. Questo è causato dall'inserimento e dall'estrazione degli ioni K^+ , che essendo di grandi dimensioni, portano a importanti variazioni volumiche a cui consegue un progressivo accumulo di stress meccanico e infine polverizzazione [66].

4.2.3 Analisi morfologiche SEM

Tramite un FE-SEM, sono state eseguite analisi morfologiche di anodi a base di dendriti di stagno per confrontare campioni non ciclati con campioni *post-mortem*. In particolare, sono stati analizzati campioni non ciclati, campioni ciclati nell'intervallo di potenziale di 0.01-2 V e campioni ciclati nell'intervallo di potenziale di 0.01-1.18 V. I campioni ciclati sono stati preparati montandoli in EL-Cell e sottoponendoli a 100 cicli di carica e scarica nei rispettivi intervalli di potenziale a 0.05 A/g. In seguito, all'interno della *glove box*, i campioni di anodo sono stati estratti dall'EL-Cell e lavati in un *glass watch* con DEC per qualche minuto per eliminare il sale in eccesso. Tramite l'inserimento in *vial*, i campioni sono stati portati fuori dalla *glove box* senza entrare a contatto con l'aria. In seguito, i campioni sono stati montati nel portacampioni del FE-SEM, inserito subito dopo nella precamera dello strumento. Dopo circa 15 min, raggiunto un livello accettabile di vuoto in precamera, il portacampioni è stato infine inserito nella camera di analisi. Nelle Figure 4.11 e 4.12 sono presenti immagini del campione non ciclato.

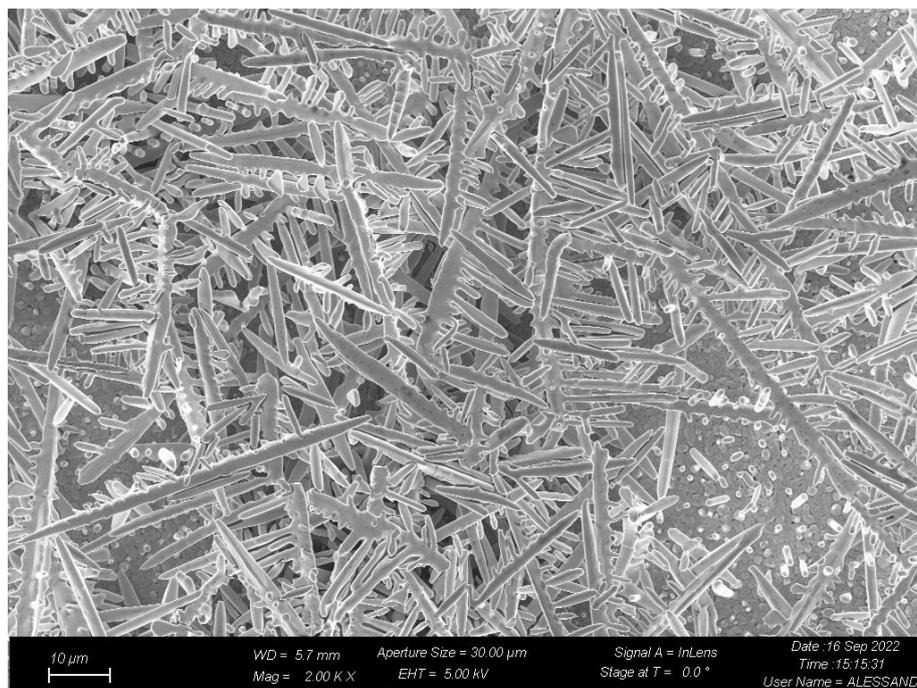


Figura 4.11: Immagine FE-SEM a ingrandimento 2000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno non ciclato.

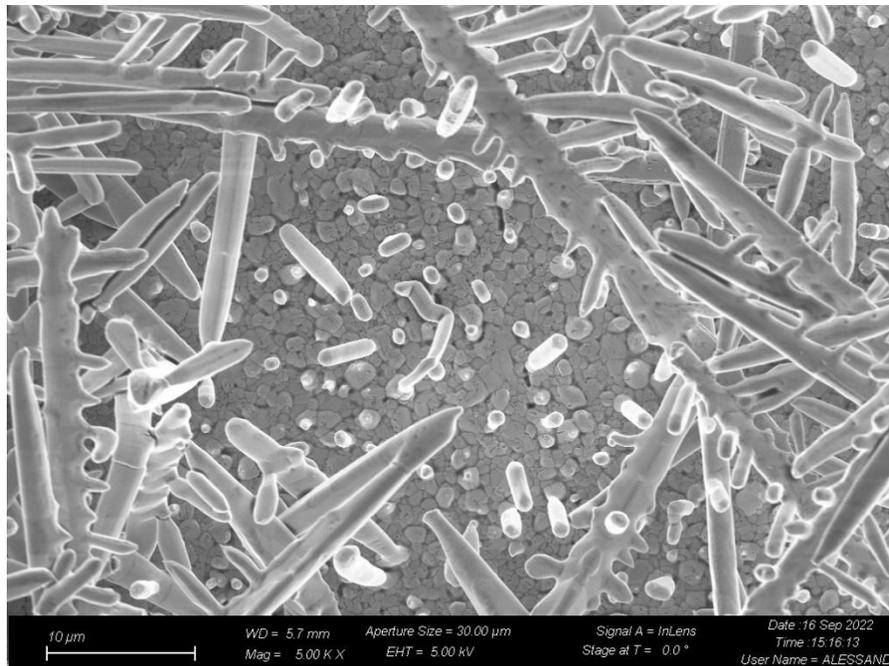


Figura 4.12: Immagine FE-SEM a ingrandimento 5000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno non ciclato.

Da queste immagini si vede come si presenta la morfologia dell'anodo prima di essere sottoposto alle prove di ciclazione galvanostatica. In particolare, si nota una struttura dendritica ramificata e, al di sotto di essa, grani di rame dell'elettrodo. Queste dendriti di stagno presentano una superficie relativamente liscia. Nelle Figure 4.13 e 4.14 sono presenti immagini del campione ciclato nell'intervallo di 0.01-2 V.



Figura 4.13: Immagine FE-SEM a ingrandimento 2000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-2 V.

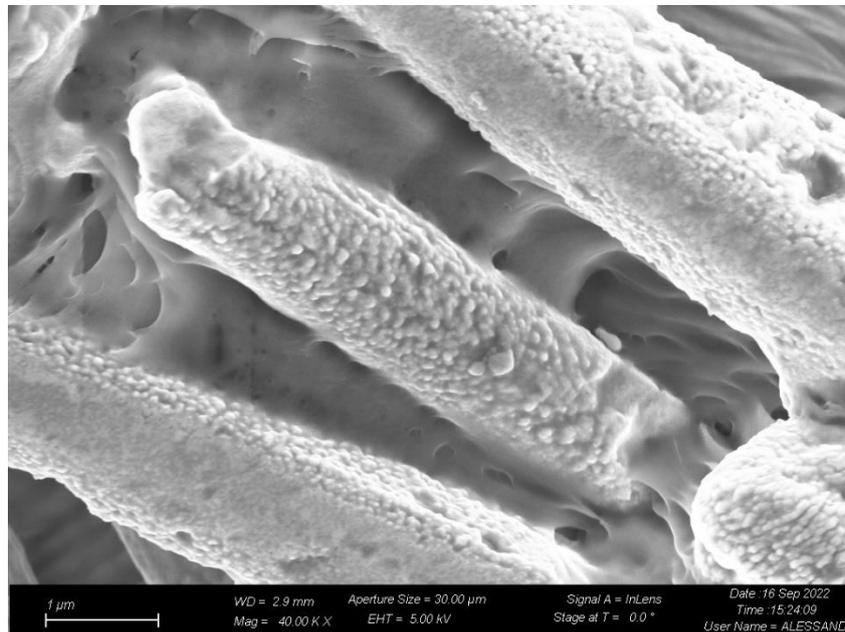


Figura 4.14: Immagine FE-SEM a ingrandimento 40000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-2 V.

In Figura 4.13 si osserva che la struttura dendritica è rimasta pressoché intatta. In Figura 4.14 sono presenti tre dendriti, la cui superficie si presenta rugosa. In riferimento ai risultati ottenuti nelle prove di ciclazione galvanostatica, le dendriti che si osservano in queste immagini potrebbero essere costituite da una particolare fase della lega stagno-potassio che si forma irreversibilmente intorno ai 1.31 V. Nelle Figure 4.15 e 4.16 sono presenti immagini del campione ciclato nell'intervallo di 0.01-1.18 V.

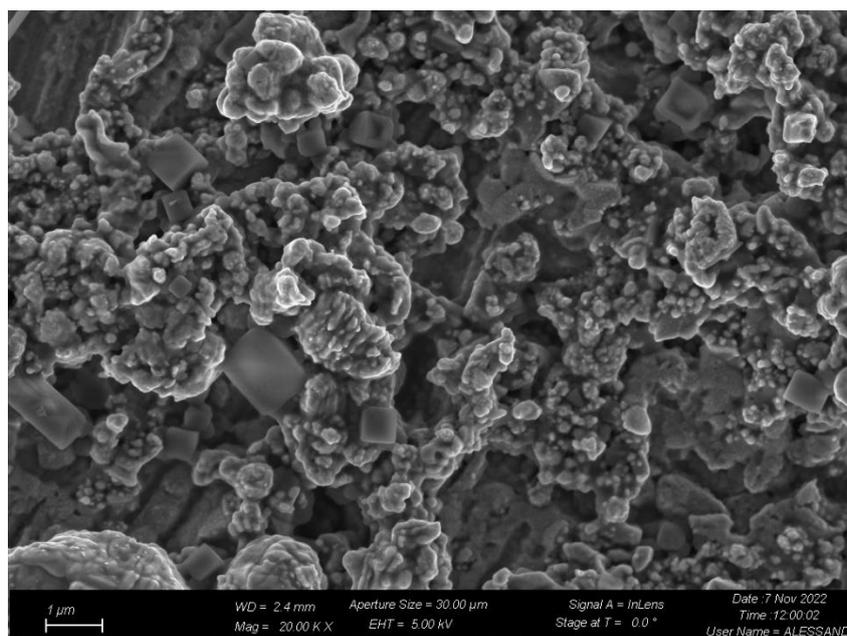


Figura 4.15: Immagine FE-SEM a ingrandimento 20000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-1.18 V.

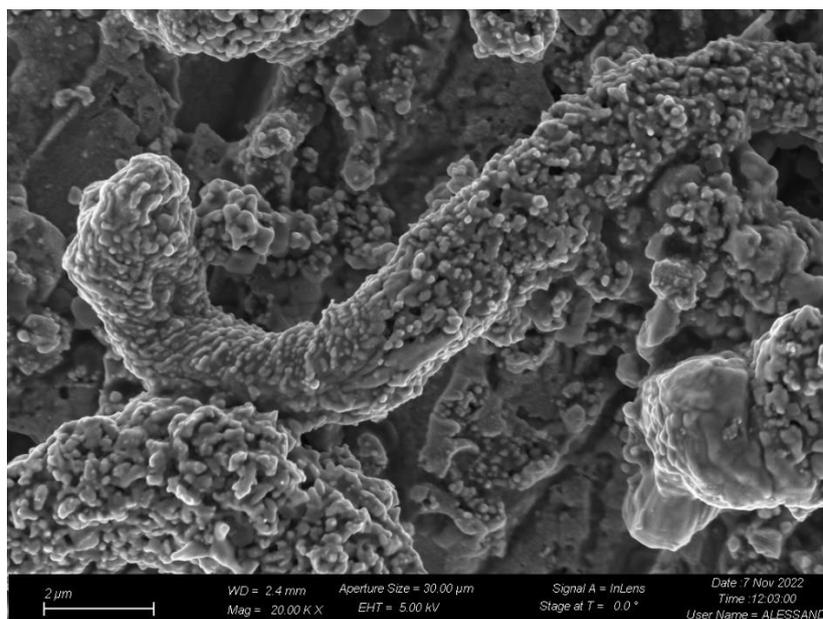


Figura 4.16: Immagine FE-SEM a ingrandimento 40000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-1.18 V.

Nella micrografia in Figura 4.15 si nota subito l'assenza della struttura dendritica e la presenza di agglomerati informi e cubetti. Gli agglomerati probabilmente sono costituiti dalle leghe stagno-potassio, le quali crescono in tutte le direzioni dando origine a questa forma rotondeggiante e alla struttura disordinata. La struttura ordinata delle dendriti è andata quasi del tutto persa in seguito alle varie alligazioni e disfacimenti delle leghe. I cubetti sono invece costituiti dal sale di potassio KF formato dalla degradazione dell'elettrolita. In Figura 4.16 si può osservare una dendrite rimasta parzialmente integra, ma avente superficie altamente irregolare.

4.3 Caratterizzazione degli anodi a base di ossidi di stagno

Gli anodi a base di ossido di stagno sono gli elettrodi che hanno esibito, durante il lavoro di tesi, le migliori prestazioni elettrochimiche. Per questo motivo sono state effettuate le seguenti tecniche di caratterizzazione elettrochimica: voltammetria ciclica (CV), prove di ciclazione galvanostatica, spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), *rate performance* e titolazione intermittente galvanostatica (GITT). Sono state inoltre effettuate analisi morfologiche SEM per confrontare campioni prima e dopo cicli di carica e scarica.

Sono state analizzate due tipologie di anodi a base di ossido di stagno aventi composizioni indicate in Tabella 3.1 e Tabella 3.2. Ogni anodo è stato montato in celle elettrochimiche aventi una lamina sottile di potassio metallico come secondo elettrodo e separatore in fibra di vetro Whatman® imbevuto dall'elettrolita KPF_6 o KFSI in EC:DEC (1:1 v/v). Come architettura di cella sono state impiegate sia *coin cell* che EL-Cell.

4.3.1 Voltammetria ciclica (CV)

Data la sua presenza in entrambe le composizioni, è stata condotta una CV da 0.01 a 3 V a 0.1 mV/s di una cella avente anodo costituito da C₄₅ come materiale attivo e 0.8 M KPF₆ in EC:DEC (1:1 v/v) come elettrolita. In Figura 4.17 sono illustrate le curve così ottenute.

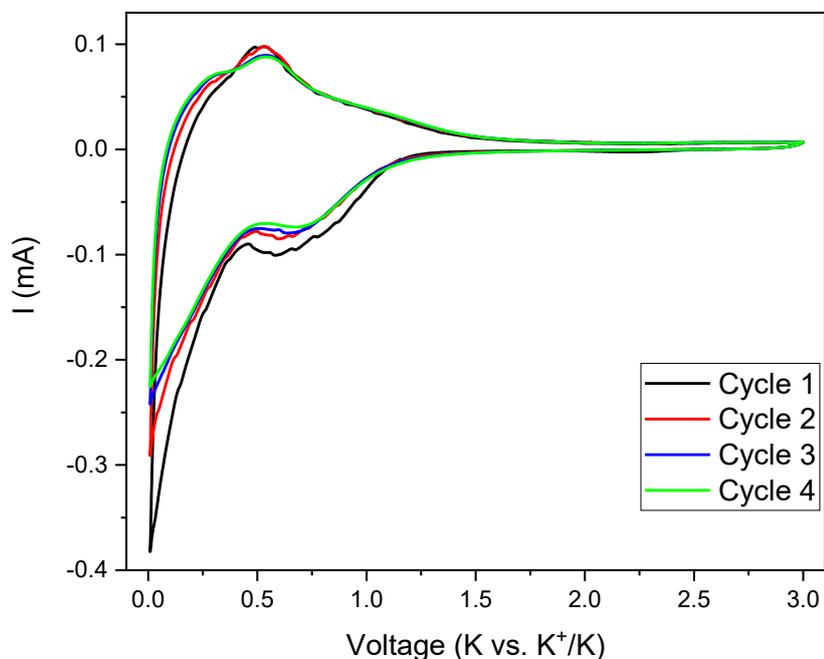


Figura 4.17: CV dell'anodo a base di C₄₅ tra 0.01 e 3 V allo *scan rate* di 0.1 mV/s.

Nel ramo catodico del primo ciclo si osservano diversi picchi tra 0.01 e 1 V circa. Essi indicano l'intercalazione del potassio nel C₄₅ e, vista la diminuzione di intensità nei cicli successivi, la formazione del SEI. Nel ramo anodico del primo ciclo si notano principalmente due picchi a 0.25 V e 0.5 V circa, i quali sono legati all'estrazione degli ioni K⁺ dal C₄₅. Le curve dei cicli successivi mostrano lo stesso profilo visto nel primo, ma con intensità leggermente decrescenti.

Per valutare reversibilità e potenziali delle reazioni elettrochimiche dell'ossido di stagno sono state effettuate CV nell'intervallo di potenziale di 0.01-2 V con uno *scan rate* di 0.1 mV/s per entrambe le composizioni. Per queste analisi sono state impiegate in entrambi i casi *coin cell*. Le curve ottenute per la composizione 70/25/5 sono illustrate in Figura 4.18.

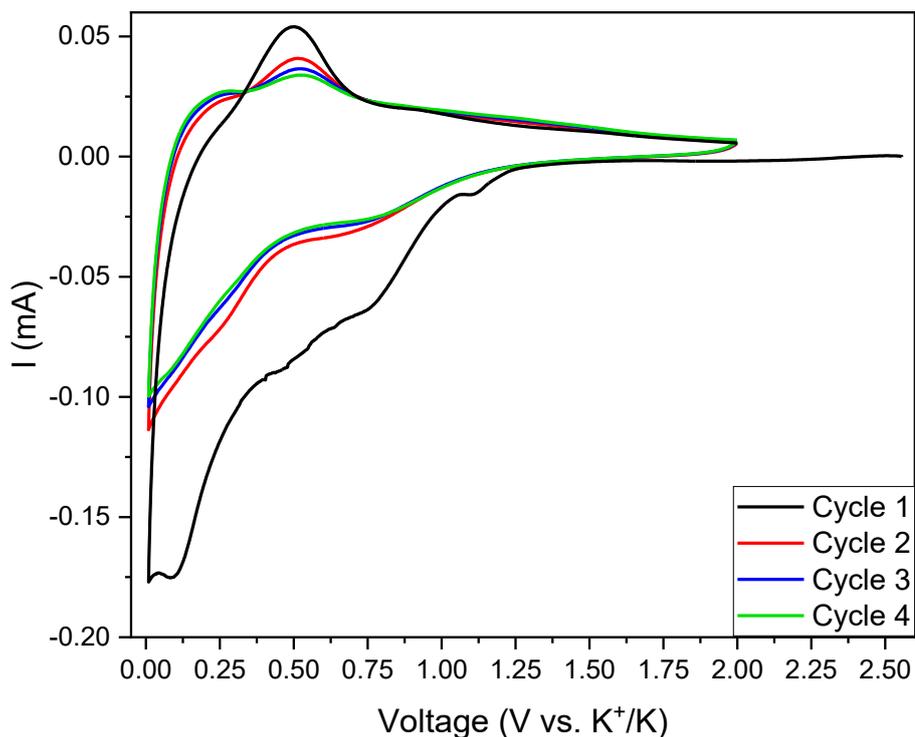


Figura 4.18: CV dell'anodo a base di ossido di stagno di composizione 70/25/5 tra 0.01 e 2 V allo *scan rate* di 0.1 mV/s.

Osservando il ramo catodico del primo ciclo, si nota nell'intervallo che va da 0.01 V a circa 1.25 V una serie di picchi in cui sono comprese le reazioni irreversibili di formazione del SEI e di conversione da SnO_2 a Sn [68] e reazioni di inserimento degli ioni K^+ nel C_{45} [80]. Tuttavia, il picco a 0.1 V, come visto per le dendriti di stagno, è associabile all'inserimento degli ioni K^+ in lega nello stagno precedentemente formato dalla reazione di conversione. Quest'ultimo non compare nei cicli successivi per via della sua natura pressoché irreversibile. Inoltre, il picco a 0.01 V è legato all'intercalazione del potassio nel C_{45} . Nel ramo anodico del primo ciclo si notano picchi a 0.23V, 0.5 V e un appena percettibile picco a 0.92 V. I picchi a 0.23 V e 0.5 V sono legati all'estrazione degli ioni K^+ dal C_{45} , mentre quello a 0.92 V è probabilmente correlato al disfacimento della lega tra potassio e stagno formato dalla conversione. Nei cicli successivi al primo, i picchi legati all'attività del C_{45} si ripresentano con minore intensità, ma approssimativamente sovrapponibili, indicando buona reversibilità delle reazioni. I picchi legati all'attività dello stagno non risultano più visibili nei cicli successivi al primo, probabilmente coperti da quelli legati al C_{45} che presentano intensità assai maggiore. Per questo motivo, è stata effettuata una seconda CV allo stesso *scan rate* e nel medesimo intervallo di potenziale, ma con una differente composizione dell'elettrodo. Le curve ottenute dalla seconda CV sono illustrate in Figura 4.19.

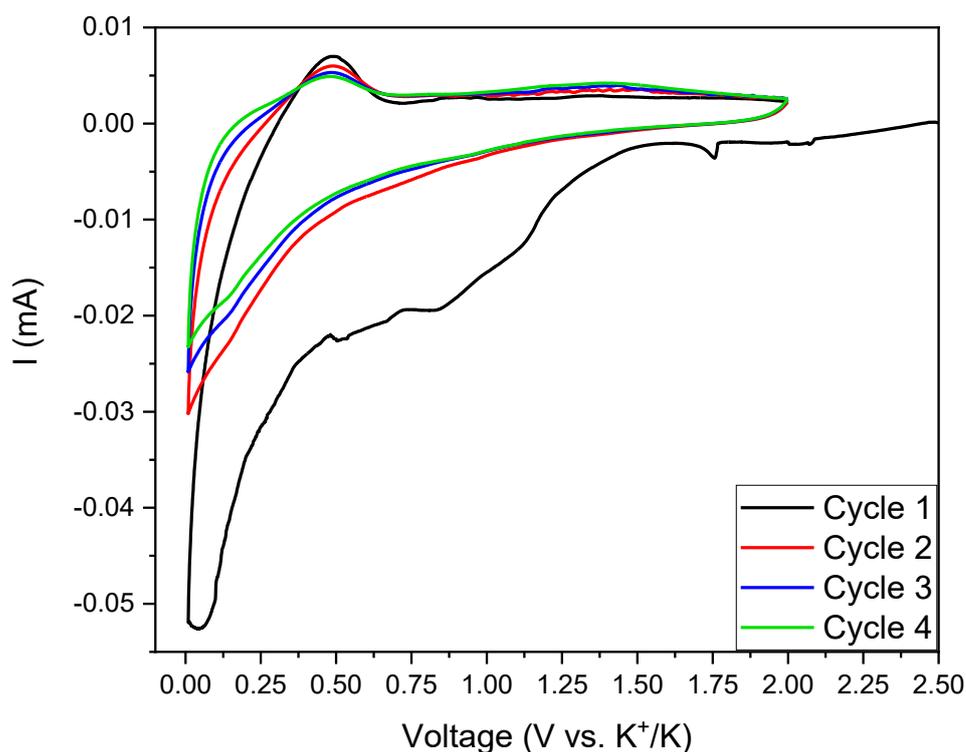


Figura 4.19: CV dell'anodo a base di ossido di stagno di composizione 85/10/5 tra 0.01 e 2 V allo *scan rate* di 0.1 mV/s.

Osservando il ramo catodico del primo ciclo, si nota un profilo molto simile a quello visto nell'analogo ramo della Cv effettuata sulla composizione 70/25/5. In particolare, si nota una serie di picchi da 0.35 V a circa 1.25 V in cui sono comprese le reazioni irreversibili di formazione del SEI e di conversione del SnO_2 a Sn [68] e reazioni di inserimento degli ioni K^+ nel C_{45} [80]. La differenza più importante è legata all'intenso picco a bassi valori di potenziale. Nella composizione 70/25/5 si sono osservati due picchi a 0.01 e 0.1 V, in questo caso se ne osserva solamente uno alla posizione intermedia di 0.05 V. Potrebbe dunque trattarsi della sovrapposizione dei due picchi vista per la composizione 70/25/5. Nel ramo anodico del primo ciclo si notano principalmente i picchi localizzati a 0.23, 0.5, 0.93 e 1.35 V. I picchi a 0.23 e 0.5 V, come anche per la composizione 70/25/5, sono associabili all'estrazione degli ioni K^+ dal C_{45} [80]. Il picco a 0.93 V, come visto nel caso delle dendriti, potrebbe indicare uno stadio di estrazione degli ioni K^+ dalla lega con lo stagno. Il picco a 1.35 V rappresenta il secondo stadio di disfacimento della lega stagno-potassio [68]. Nei rami catodici dei cicli successivi al primo, si presenta un largo e intenso picco esteso da 0.01 a 0.7 V associabile all'intercalazione degli ioni K^+ nel C_{45} [68]. Tuttavia, osservando attentamente a circa 0.13 V, è possibile intravedere una variazione di pendenza associabile, in riferimento a quanto discusso per le dendriti, a uno stadio di formazione della lega stagno-potassio. Nei rami anodici dei cicli successivi al primo, si ripresentano i picchi a 0.5 e 1.35 V. Quest'ultimo, con l'avanzare dei cicli, aumenta leggermente in intensità, suggerendo la possibilità di una progressiva maggiore partecipazione dello stagno all'attività elettrochimica della cella. Invece, il picco a 0.5 V, associato all'attività

del C45, diminuisce leggermente in intensità col progredire dei cicli. Infine, il picco localizzato a 0.93 V, osservato nel primo ciclo, non si presenta nuovamente nei cicli successivi, probabilmente perché coperto dall'allargamento del picco a 0.5 V.

4.3.2 Prove di ciclazione galvanostatica

Per valutare le prestazioni elettrochimiche degli anodi a base di SnO_2 , sono state effettuate prove di ciclazione galvanostatica nell'intervallo di potenziale di 0.01-2 V alla densità di corrente di 0.05 A/g. Sono state testate entrambe le composizioni di anodi in *coin cell*, nelle condizioni descritte precedentemente, con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v). La composizione 70/25/5 è stata testata anche con l'elettrolita 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v) per valutare, in relazione al SEI più stabile e sottile che è in grado di formare [51], come variano le sue prestazioni elettrochimiche. Nelle Figure 4.20 e 4.21 sono illustrate le curve ottenute dalle ciclazioni effettuate sulla composizione 70/25/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v).

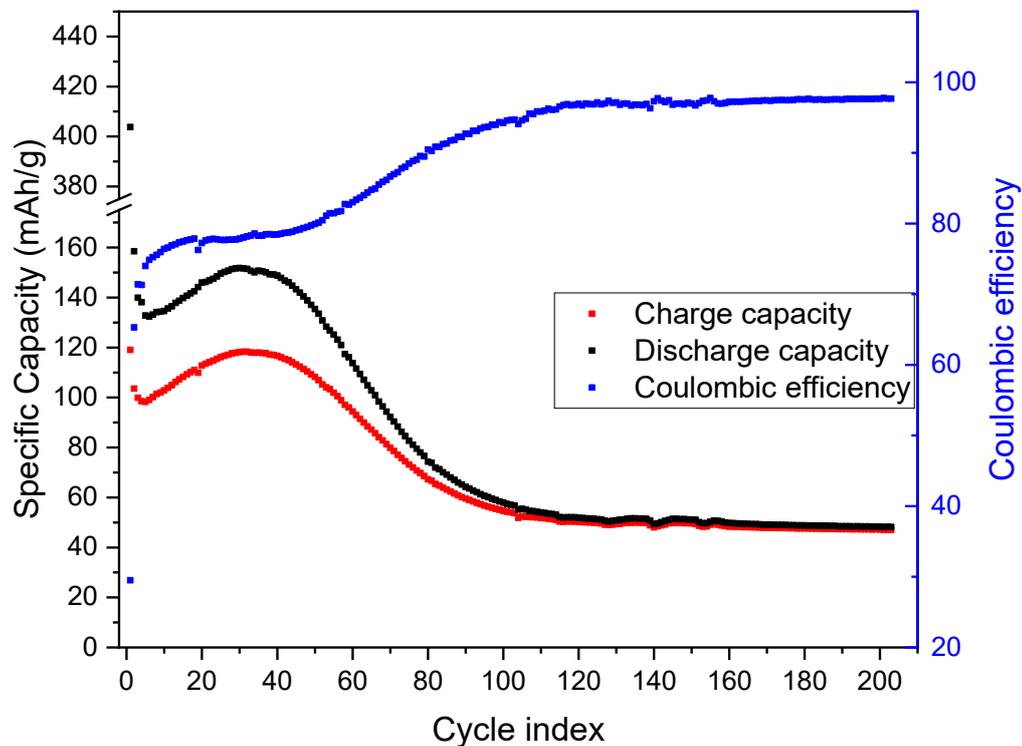


Figura 4.20: Capacità specifica ed efficienza columbica vs numero di cicli della cella assemblata con l'anodo a base di SnO_2 (70/25/5) e l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v).

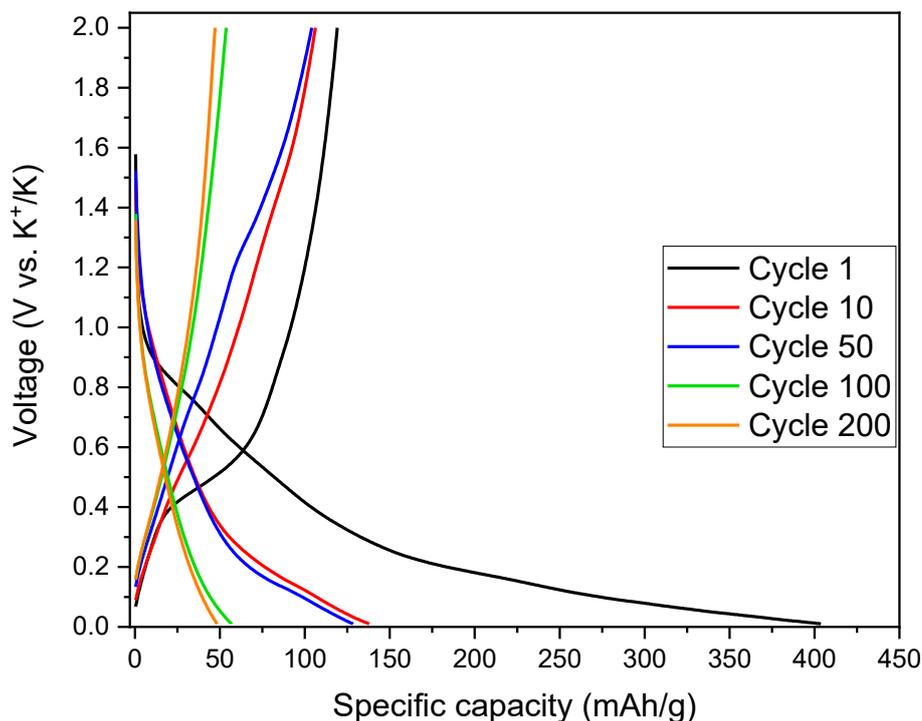


Figura 4.21: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 10, 50, 100 e 200 della cella assemblata con l'anodo a base di SnO_2 (70/25/5) e l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v).

In Figura 4.20 è illustrato l'andamento delle capacità specifiche e dell'efficienza coulombica nel corso dei cicli. Al primo ciclo sono state registrate capacità specifiche di scarica e carica rispettivamente di 404 e 119 mAh/g, con un'efficienza coulombica del 29%. La bassa CE indica che nel primo ciclo si verificano diverse reazioni irreversibili, tra cui la formazione dello strato di SEI. Le capacità specifiche decrescono fino al ciclo 5, in cui invece assumono un andamento a "campana". In particolare, dal ciclo 5 al 30 si osserva una regolare crescita delle capacità specifiche. Osservando in questo intervallo la CE, si nota che essa si mantiene approssimativamente a circa 77%. Questo implica che in questo intervallo di cicli si verificano reazioni irreversibili responsabili dell'aumento delle capacità. Tali reazioni potrebbero essere causate da una diffusione dell'elettrolita nell'elettrodo. Dal ciclo 30 al 115 le capacità specifiche subiscono una progressiva decrescita e contestualmente la CE aumenta. Questo potrebbe essere causato da un processo di polverizzazione del materiale attivo in seguito ai cicli di inserimento ed estrazione degli ioni K^+ e ai conseguenti stress meccanici che ne conseguono [64]. Dopo 200 cicli sono state ottenute capacità specifiche di scarica e carica rispettivamente di 48.3 e 47.2 mAh/g. Infine, la CE dal ciclo 115 fino al termine della prova, si è mantenuta sempre sopra il 97%, indicando buona reversibilità dell'attività elettrochimica della cella. In Figura 4.21 sono illustrate le curve del potenziale sulla capacità specifica ai cicli 1, 10, 50, 100 e 200. Nella fase di scarica del ciclo 1 si osservano principalmente due discese di potenziale, una più lenta da 0.2 a 0.01 V circa (intercalazione nel C45 e alligazione di Sn e K)

e una più pendente da 0.9 a 0.2 V (reazione di conversione e intercalazione nel C45). Queste discese di potenziale si ripresentano anche nelle fasi di scarica dei cicli successivi, seppur nettamente più corte. Nella fase di carica del primo ciclo si osservano principalmente due salite di potenziale, una più lenta da 0.4 a 0.6 V (deintercalazione dal C45) e una più ripida da 0.6 a 2 V (disfacimento della lega). Nelle fasi di carica dei cicli successivi, l'inclinazione diventa nettamente più alta, rappresentando la non reversibilità apprezzabile delle reazioni in scarica. Questo è dimostrato infatti del grande *gap* di valori di capacità di carica e scarica per i primi 50 cicli (ovvero bassa efficienza coulombica). L'unica eccezione è rappresentata dalla fase di carica del ciclo 50, dove si presenta una variazione di pendenza a 1.25 V. Essa è legata a una reazione irreversibile che si manifesta nella regione di cicli in cui le capacità assumono un profilo a "campana". Nelle Figure 4.22 e 4.23 sono invece illustrate le curve ottenute dalle prove effettuate sull'anodo di composizione 70/25/5 con l'elettrolita 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v).

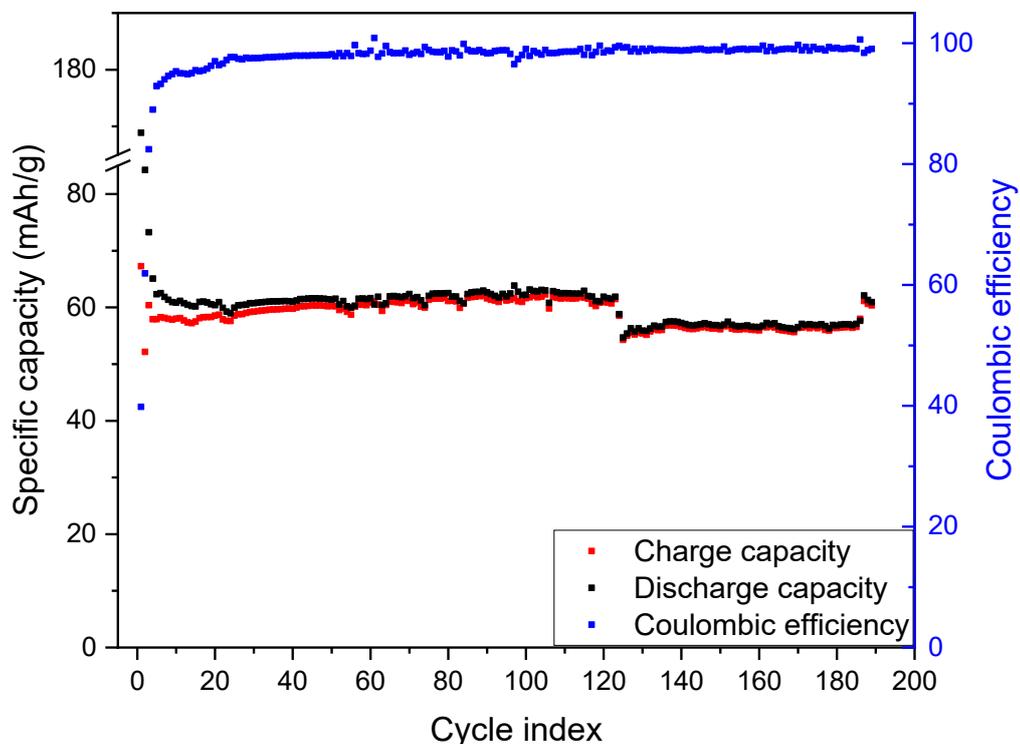


Figura 4.22: Capacità specifica ed efficienza columbica vs numero di cicli della cella assemblata con l'anodo a base di SnO₂ (70/25/5) e l'elettrolita 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v).

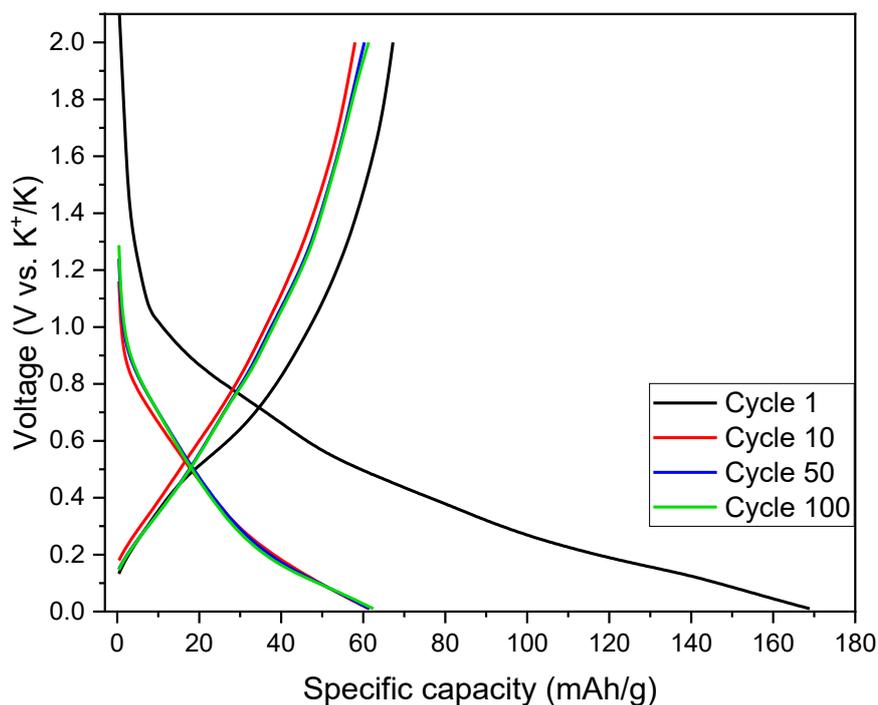


Figura 4.23: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 10, 50 e 100 della cella assemblata con l'anodo a base di SnO_2 . Composizione 70/25/5 con l'elettrolita 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v).

In Figura 4.22 è illustrato l'andamento delle capacità specifiche e dell'efficienza coulombica nel corso dei cicli. Nel primo ciclo sono state registrate capacità specifiche di 168.9 e 67.3 mAh/g, rispettivamente, per scarica e carica, a cui consegue una CE del 40% circa. La bassa CE del primo ciclo è dovuta probabilmente alla formazione del SEI. Le capacità specifiche nei cicli appena successivi decrescono fino al ciclo 5, in cui si stabilizzano entrambe a un valore approssimativamente di 60 mAh/g fino al ciclo 123. Dopo tale ciclo, le capacità specifiche rimangono stabili a circa 56 mAh/g fino al ciclo 185, oltre cui ritornano a 60 mAh/g fino al termine della prova. Oltre il ciclo 5 la CE rimane oltre il 98% fino a fine prova indicando ottima reversibilità. Questo è dovuto al SEI più sottile e stabile che si forma utilizzando KFSI come sale dell'elettrolita [51]. In Figura 4.24 è illustrato il confronto fra le capacità specifiche di scarica e le relative CE della composizione 70/25/5 con i due elettroliti utilizzati:

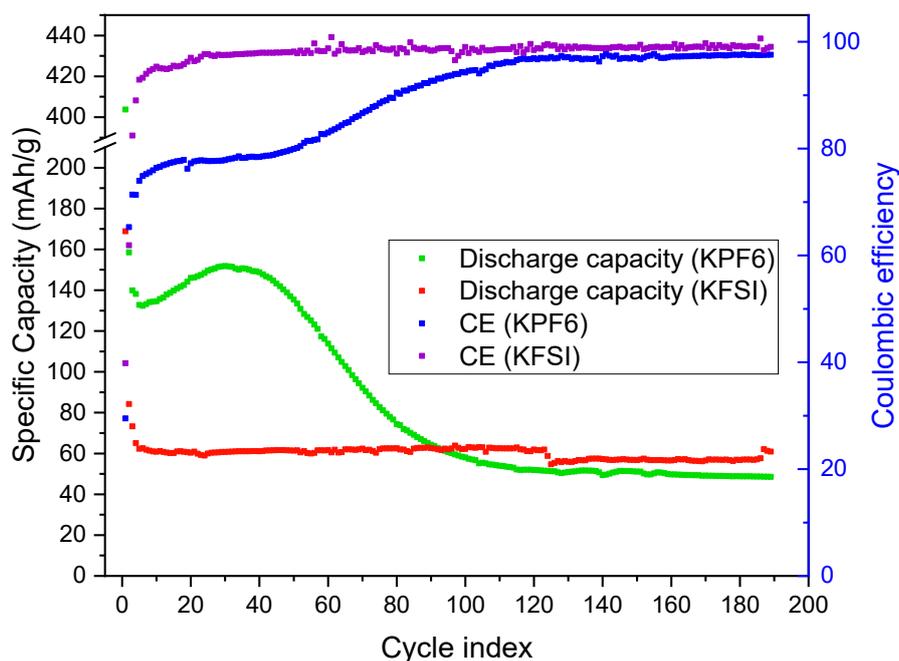


Figura 4.24: Confronto fra le capacità specifiche ed efficienze coulombiche della composizione 70/25/5 con i due elettroliti utilizzati.

Dal confronto fra le due capacità, appare subito evidente che con l'elettrolita 0.8 M KPF₆ in EC:DEC (1:1 v/v) si ottengono valori maggiori nei primi 90 cicli circa. Successivamente, le capacità si stabilizzano a valori inferiori, di circa 50 mAh/g. Con il 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v), si ottengono fin dai primi cicli valori di capacità stabili intorno a 60 mAh/g. Questa differenza di andamento è dovuta principalmente alla stabilità dell'interfaccia elettrodo-elettrolita. Infatti, nel caso del KPF₆, nei primi 100 cicli circa, si verificano delle reazioni irreversibili che consumano l'elettrolita e forniscono elevati valori di capacità. Una volta terminate tali reazioni irreversibili, si stabilizza l'interfaccia elettrodo-elettrolita, così come i valori di capacità. Questo è deducibile anche osservando la relativa CE che passa progressivamente dal 75 % al 97 % nel corso dei cicli in cui avvengono le reazioni irreversibili. Nel caso del KFSI invece si forma già nei primi cicli un'interfaccia elettrodo-elettrolita stabile che permette di mantenere una capacità reversibile per approssimativamente tutti i cicli. La relativa CE, infatti, si mantiene pressoché sempre sopra il 99 %. In Figura 4.23 sono illustrate le curve del potenziale su capacità specifica dei cicli 1, 10, 50 e 100. Nella fase di scarica del ciclo 1 si osserva una graduale discesa di potenziale da 1.06 a 0.01 V. Le fasi di scarica dei cicli successivi sono caratterizzate da minore capacità e dalla presenza di due tratti a pendenza diverse. Il primo tratto, quello a pendenza maggiore, si presenta da 0.85 a 0.2 V. Il secondo tratto, il meno ripido, si presenta da 0.2 a 0.01 V. Le curve delle fasi di scarica dei cicli 10, 50 e 100 risultano sovrapponibili, indicando ottima reversibilità. La curva della fase di carica del primo ciclo presenta capacità maggiore, rispetto a quelle relative agli altri cicli, e una crescita di potenziale leggermente meno pendente. Le curve delle fasi di carica dei cicli 10, 50 e 100 sono approssimativamente sovrapponibili, indicando ancora una volta buona reversibilità. Nelle

Figure 4.25 e 4.26 sono illustrate le curve ottenute dalle prove di ciclazione galvanostatiche effettuate con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v) sull'anodo avente composizione 85/10/5.

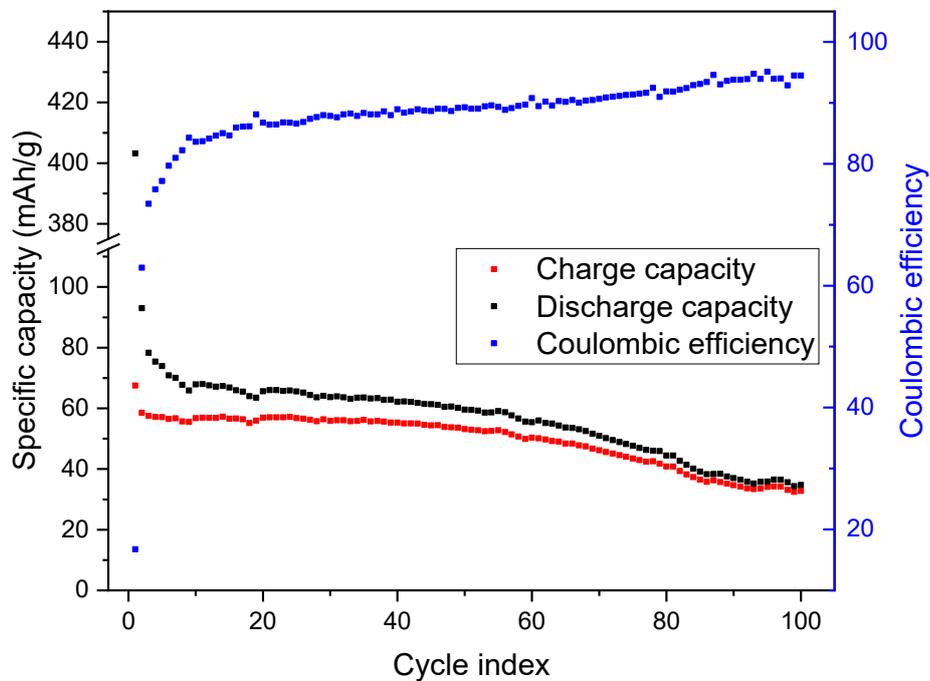


Figura 4.25: Capacità specifica ed efficienza coulombica vs numero di cicli della cella assemblata con l'anodo a base di SnO_2 . Composizione 85/10/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v).

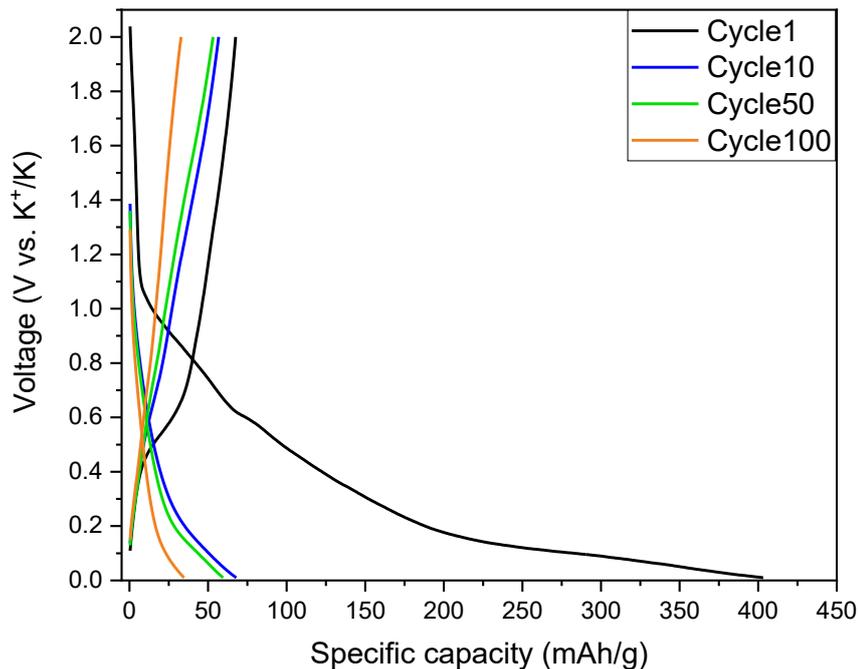


Figura 4.26: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 10, 50 e 100 della cella assemblata con l'anodo a base di SnO_2 . Composizione 85/10/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v).

In Figura 4.25 è illustrato l'andamento delle capacità specifiche e dell'efficienza coulombica con l'avanzare dei cicli. Nel primo ciclo sono state ottenute capacità di scarica e carica di 403 e 67.5 mAh/g, rispettivamente, a cui consegue una assai bassa CE del 17%. In tale ciclo, la capacità irreversibile è legata alla formazione dello strato di SEI. Nei successivi 10 cicli si osserva una rapida decrescita di capacità specifiche. Dal ciclo 10 fino al 100, si osserva una continua perdita di capacità. La CE, nello stesso intervallo di cicli, cresce lentamente dall'84% al 94%, evidenziando la costante perdita di capacità nel corso della prova. Dopo 100 cicli, sono state ottenute capacità di 34.7 e 32.8 mAh/g per scarica e carica, rispettivamente. Confrontando questi risultati con quelli ottenuti, con il medesimo elettrolita, dalla composizione 70/25/5, risulta assente il profilo a "campana" e i valori di capacità specifiche sono minori. Inoltre, nella composizione 85/10/5 la perdita di capacità inizia sin dai primi cicli, mentre nella composizione 70/25/5 si osserva solo a partire dal ciclo 30. Anche in questo caso la spiegazione della perdita di capacità potrebbe essere relativa a una progressiva polverizzazione del materiale attivo. In Figura 4.26 sono illustrate le curve del potenziale su capacità specifica. Osservando la curva relativa alla fase di scarica del primo ciclo, si nota un breve plateau a 0.1 V. L'andamento delle altre curve è molto simile a quello visto per le analoghe curve della composizione 70/25/5, ma con capacità specifiche minori.

4.3.3 Rate performance

La prova di *rate performance* è stata effettuata per valutare come l'anodo di composizione 70/25/5 si comporta a elevati valori di densità di corrente. L'anodo è stato montato, all'interno della *glove box*, in una *coin cell* avente una sottile lamina di potassio metallico come secondo elettrodo, separatore in fibra di vetro Whatman® imbevuto dall'elettrolita 0.8 M KPF_6 in

EC:DEC (1:1 v/v). L'intervallo di potenziale adottato è 0.01-2 V. Le densità di corrente utilizzate sono di 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2.5, 5, 0.05 e 0.1 A/g, ciascuna per 10 cicli, fatta eccezione per l'ultima, la quale è stata mantenuta per gli ultimi 110 cicli. I risultati di questa sono illustrati in Figura 4.27.

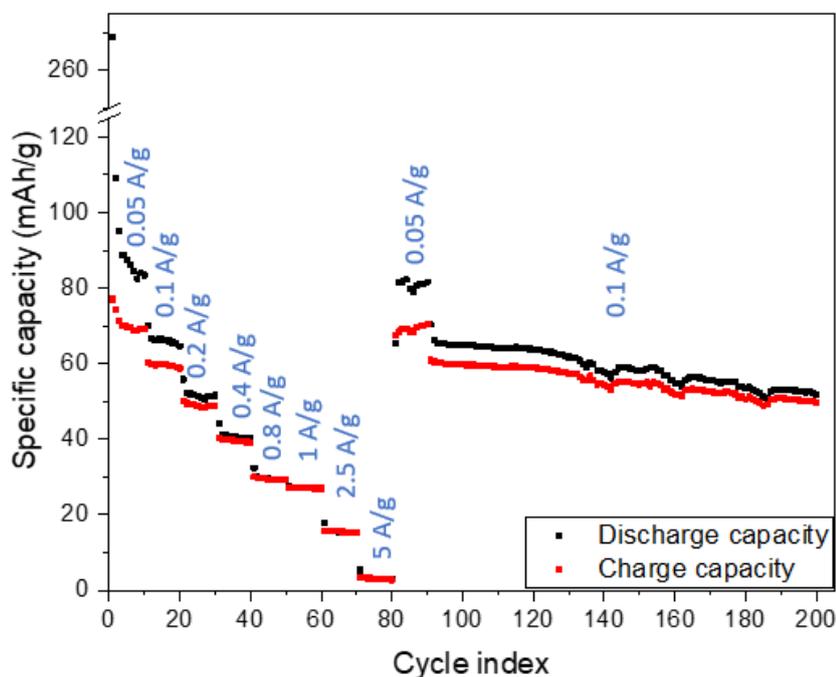


Figura 4.27: Rate performance dell'anodo a base di ossido di stagno di composizione 70/25/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v).

Da questa prova sono state ottenute capacità specifiche di 83.4, 66, 51.4, 40.6, 29.4, 27, 15.4 e 3 mAh/g alle densità di corrente di rispettivamente 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2.5 e 5 A/g. Quando la densità di corrente è tornata a 0.05 e 0.1 A/g sono state ottenute capacità specifica di 81 e 64.5 mAh/g, corrispondenti a circa il 97% dei valori iniziali. Negli ultimi 110 cicli si nota una graduale diminuzione delle capacità.

4.3.4 Pseudo aging

Per valutare la stabilità dell'interfaccia solida elettrodo-elettrolita con l'avanzare dei cicli di carica e scarica sono state effettuate misure EIS. In particolare, le misure EIS sono state effettuate prima dell'inizio della prova, dopo 3 cicli di *forming* e successivamente ogni 100 cicli. Le misure EIS sono state effettuate sull'anodo di composizione 70/25/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v). Il grafico di Nyquist così ottenuto è illustrato in Figura 4.28.

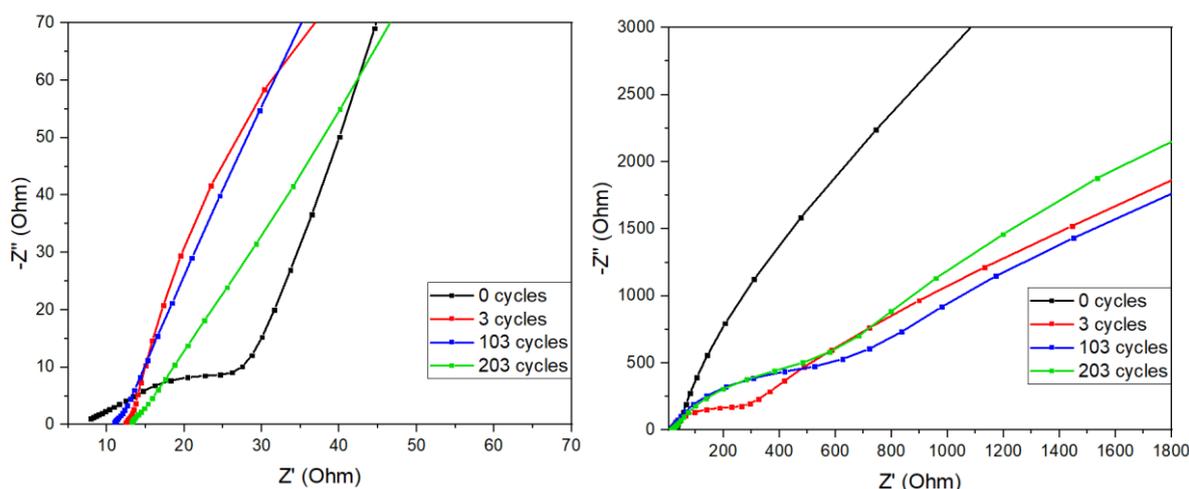


Figura 4.28: Grafico di Nyquist dell'anodo di composizione 70/25/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v) a medie-alte frequenze (sinistra) e completo (destra).

Osservando la curva relativa al campione non ancora ciclato, si nota un piccolo semicerchio rappresentante il SEI che si forma appena elettrodo ed elettrolita entrano a contatto. Dalle curve relative ai primi 3 e 103 cicli si assiste ad una crescita del semicerchio, indicando una crescita della resistenza al trasferimento di carica. Infine, confrontando le curve dei cicli 103 e 203, i relativi semicerchi sono sovrapponibili, denotando come l'interfaccia si sia stabilizzata. Questo andamento è in linea con quanto visto nelle prove di ciclazione galvanostatica.

4.3.5 Titolazione intermittente galvanostatica (GITT)

Per valutare i coefficienti di diffusione degli ioni K^+ all'interno dell'elettrodo sono state effettuate GITT sia in fase di carica che scarica. In entrambi i casi è stato montato l'anodo di composizione 70/25/5 in una *coin cell* avente potassio metallico come secondo elettrodo, separatore in fibra di vetro Whatman® imbevuto con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC (1:1 v/v). La GITT in scarica è stata effettuata sottoponendo la cella a 10 cicli preliminari di carica e scarica nell'intervallo di potenziale 0.01-2 V per far avvenire le reazioni irreversibili più intense prima dell'analisi vera e propria. In seguito, è iniziata la lenta fase di scarica costituita da una successione di impulsi di scarica e *rest*. Gli impulsi di scarica sono stati condotti a 0.025 A/g per 25 min seguiti da altri 45 min di *rest* fino al raggiungimento di 0.01 V. La GITT in carica è stata eseguita anch'essa a seguito dei 10 cicli preliminari nelle medesime condizioni di quella in scarica. In seguito, è iniziata la lenta fase di carica costituita dalla successione di impulsi di carica e *rest*. Gli impulsi di carica sono stati eseguiti a 0.025 A/g per 15 min ciascuno, seguiti da un'ora di *rest* fino al raggiungimento di 2 V. In Figura 4.29 è illustrata la curva del potenziale in funzione del tempo ottenuta dalla GITT eseguita in scarica.

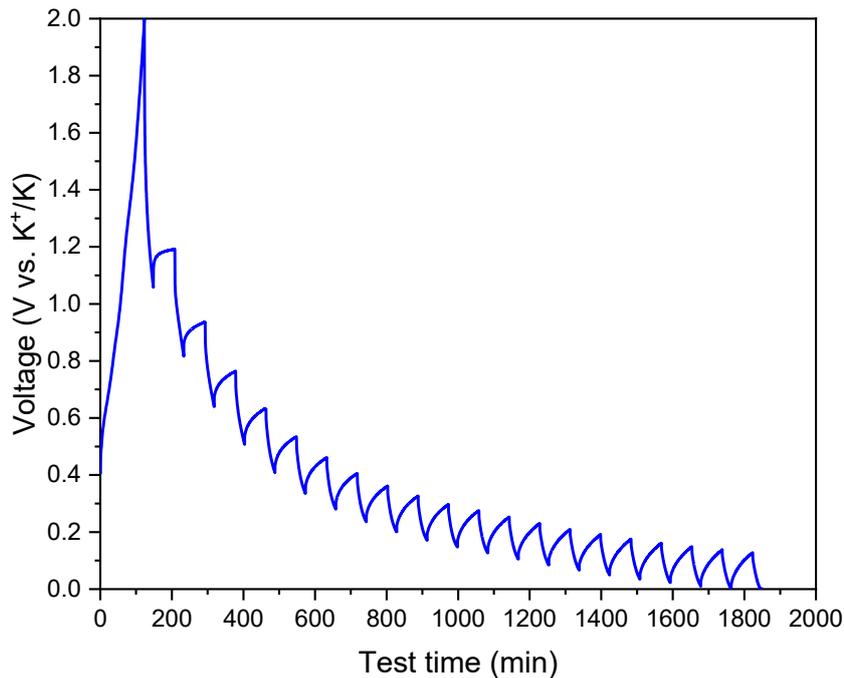


Figura 4.29: GITT, eseguita in scarica, dell'anodo a composizione 70/25/5.

Nella curva si nota l'assenza di plateau; essa è causata da elevati sovrapotenziali nei periodi di *rest*. La presenza di elevati sovrapotenziali può indicare una scarsa diffusione degli ioni K^+ nell'elettrodo in fase di scarica [79]. In questo caso il coefficiente di diffusione è calcolabile mediante la seguente formula, utilizzata in uno caso studio [79] presente in letteratura dove si è presentata una curva dal profilo simile:

$$D_s = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_p V_M}{S M_b} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

dove:

- m_p è la massa attiva dell'elettrodo;
- $\frac{V_M}{M_b}$ è approssimabile come l'inverso della densità;
- S è l'area geometrica dell'elettrodo;
- τ , ΔE_s e ΔE_t sono i parametri descritti nel capitolo 3 e adattati al caso corrente.

In Figura 4.30 è illustrato l'andamento del coefficiente di diffusione in funzione del potenziale.

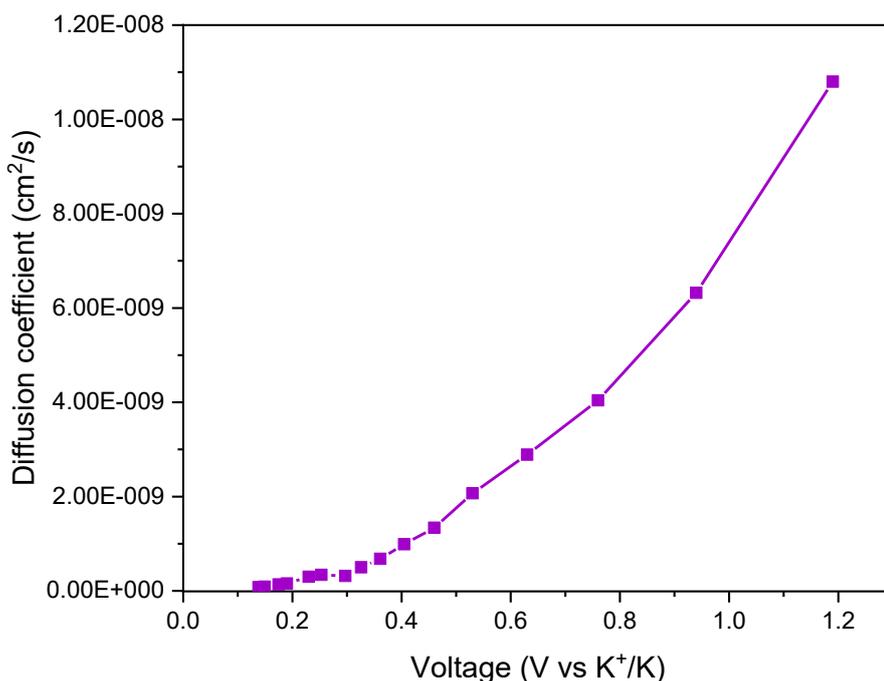


Figura 4.30: Coefficiente di diffusione vs. potenziale degli ioni K⁺, in fase di scarica, nell'anodo di composizione 70/25/5.

Osservando l'andamento del coefficiente di diffusione, esso decresce al diminuire del potenziale. Infatti, nelle prime fasi della scarica (corrispondenti a potenziali maggiori), nell'elettrodo sono presenti pochi ioni, ne consegue una scarsa interazione repulsiva. Dunque, i primi ioni sono in grado di diffondere facilmente, come si può notare dai maggiori valori dei coefficienti di diffusione. Con l'avanzamento della fase di scarica (corrispondente a valori minori di potenziale), sempre più ioni sono presenti nella struttura dell'elettrodo, di conseguenza aumenta l'interazione repulsiva. Ne consegue una diffusione più difficoltosa degli ioni, come indicato dalla progressiva diminuzione dei valori dei coefficienti di diffusione.

In Figura 4.31 è illustrata la curva del potenziale in funzione del tempo ottenuta dalla GITT eseguita in carica.

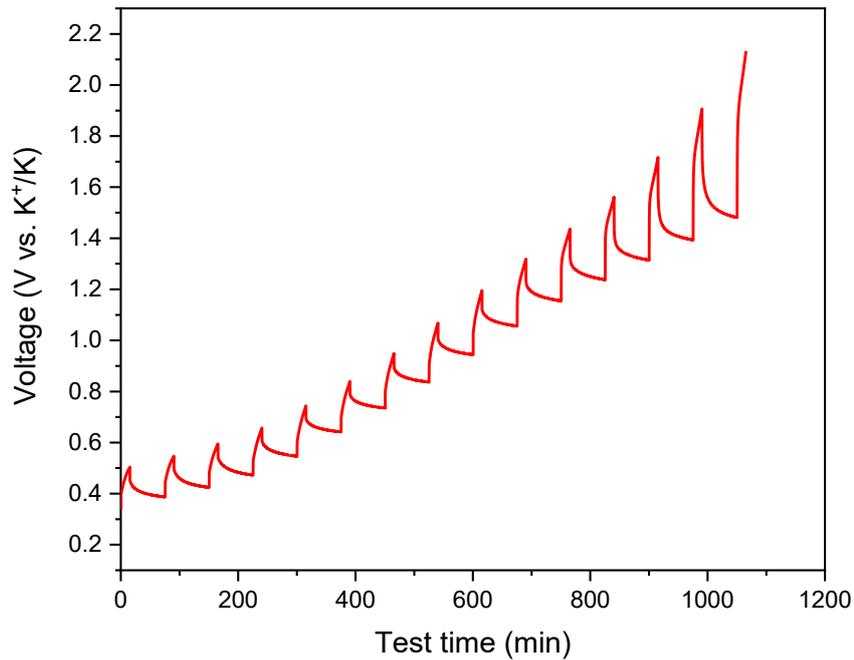


Figura 4.31: GITT, eseguita in carica, dell'anodo a composizione 70/25/5.

Da questa curva, l'andamento del coefficiente di diffusione è stato ricavato in modo analogo al caso della GITT effettuata in scarica [79]. In Figura 4.32 è illustrato l'andamento del coefficiente di diffusione in funzione del potenziale.

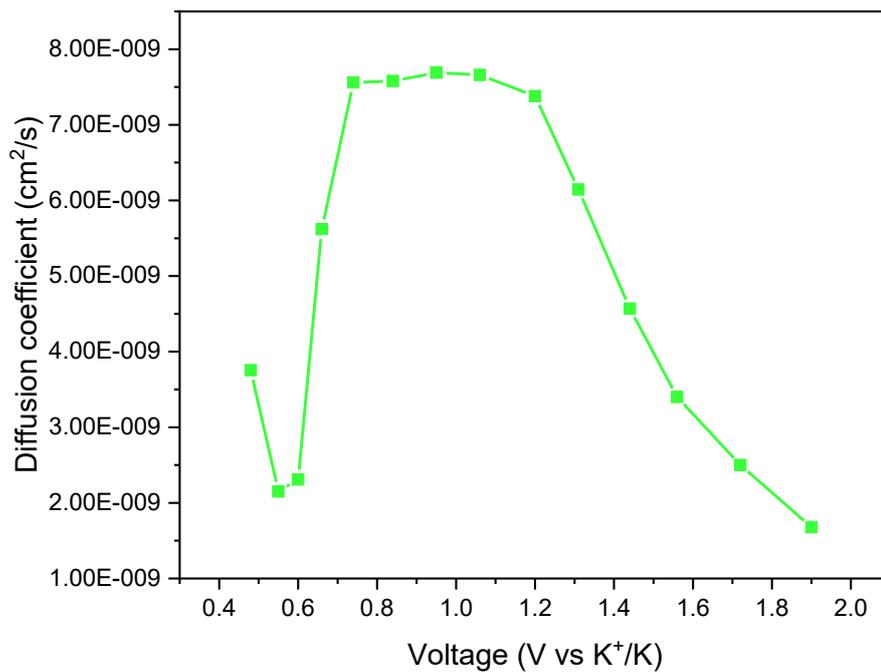


Figura 4.32: Coefficiente di diffusione vs. potenziale degli ioni K^+ , in fase di carica, nell'anodo di composizione 70/25/5.

Si nota subito che i coefficienti di diffusione in carica sono maggiori rispetto al caso in scarica, mantenendosi per tutto l'intervallo di potenziale a valori superiori a 10^{-9} cm^2/s . Si deduce dunque una migliore diffusione degli ioni durante la fase di carica. Dai risultati ottenuti per carica e scarica, si può notare come la diffusione degli ioni K^+ differisca a seconda del tipo di fase, risultando migliore nella fase di estrazione dall'elettrodo. Tale considerazione può essere fatta osservando anche le curve dei potenziali in funzione del tempo. Nella curva relativa alla scarica si nota l'assenza di plateau nelle fasi di *rest*, indice di una non ottimale diffusione. Al contrario, nella curva relativa alla carica si osservano chiaramente i plateau, confermando la migliore diffusione degli ioni K^+ .

4.3.6 Analisi morfologiche SEM

Per confrontare le microstrutture di campioni di anodo a base di SnO_2 non ciclato con campioni *post-mortem* sono state effettuate analisi morfologiche con il FE-SEM. I campioni sono stati preparati per l'analisi nella stessa maniera utilizzata per i campioni di dendriti di stagno. I campioni *post-mortem*, in questo caso montati in EL-Cell, sono stati sottoposti a cicli di carica/scarica a 0.05 A/g nell'intervallo di potenziale di 0.01-2 V. La composizione impiegata per l'analisi è la 85/10/5. La microstruttura dei campioni non ciclato è illustrata in Figure 4.33.

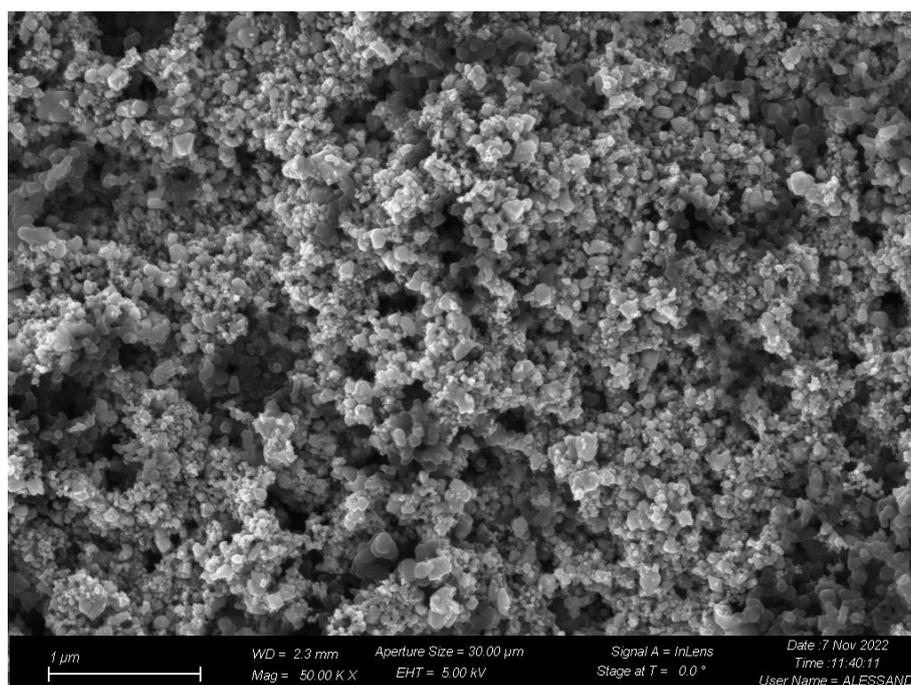


Figura 4.33: Immagine FE-SEM a ingrandimento 50000X di una regione dell'anodo a base di SnO_2 con composizione 85/10/5 non ciclato.

Nella microstruttura si notano le particelle di SnO_2 (scure) e di C_{45} (chiare) disperse nell'area di anodo scansionata. Nelle Figure 4.34 e 4.35 è illustrata la microstruttura del campione *post-mortem*.



Figura 4.34: Immagine FE-SEM a ingrandimento 5000X di una regione dell'anodo a base di SnO₂ con composizione 85/10/5 ciclato.

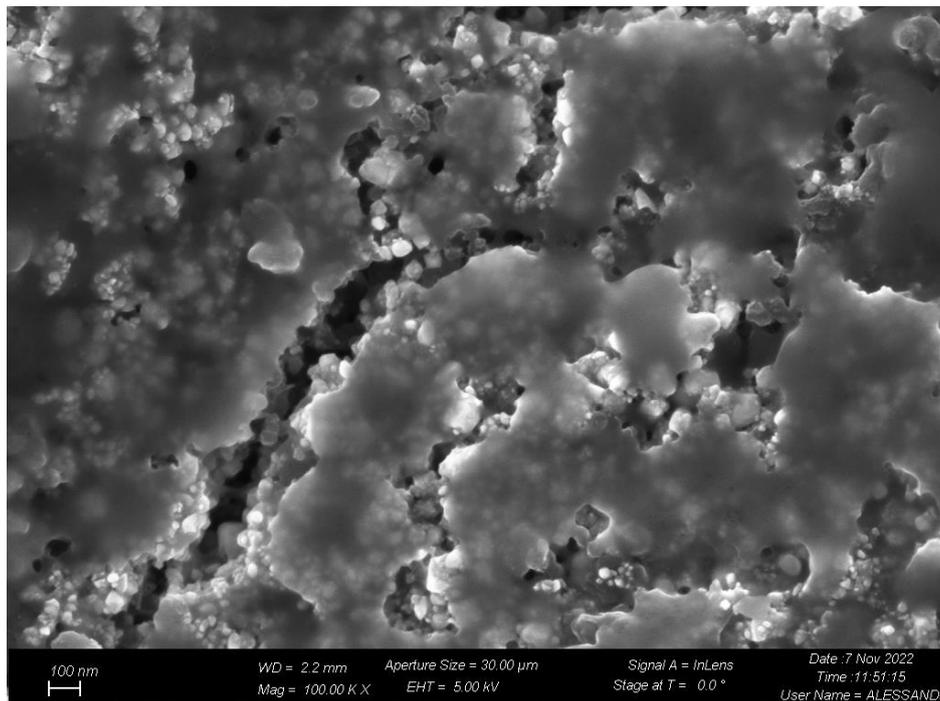


Figura 4.35: Immagine FE-SEM a ingrandimento 100000X di una regione dell'anodo a base di SnO₂ con composizione 85/10/5 ciclato.

Dalle immagini dei campioni *post-mortem* si notano numerose fratture. Tali fratture possono essere ricondotte a un processo di polverizzazione del materiale attivo che si innesca nel corso

dei cicli a causa dell'accumulo di stress meccanici derivanti dalle ripetute estrazioni e inserimenti dei voluminosi ioni K^+ [64]. Inoltre, dall'ingrandimento minore si può notare anche una patina superficiale molto grande. In essa sono probabilmente contenuti il SEI formato dalla decomposizione dell'elettrolita e il K_2O formato dalla reazione di conversione dell'ossido di stagno.

4.3.7 Contributo del C_{45} all'attività elettrochimica dell'anodo

Dato che anche il C_{45} è in grado di partecipare all'attività elettrochimica permettendo l'intercalazione degli ioni K^+ , è stato stimato il suo contributo. Per effettuare tale stima sono state utilizzate le aree racchiuse dalle curve CV dell'anodo con composizione 70/25/5 e del C_{45} . In particolare, sono state scelte le curve relative al terzo ciclo in quanto non presentano picchi relativi alle iniziali reazioni irreversibili di formazione del SEI. Per calcolare le aree è stato utilizzato il software OriginPro® integrando, separatamente, da 0.01 a 2 V le curve di ramo anodico e ramo catodico delle rispettive CV. Al fine di integrare solamente in valori positivi, le ordinate sono state traslate di un'unità verso l'alto. Successivamente, per ricavare l'area totale del ciclo, è stata sottratta dall'area sottesa al ramo anodico quella sottesa al ramo catodico. Infine, per calcolare il contributo alla capacità totale, è stato fatto il rapporto tra l'area legata al C_{45} , moltiplicata per un coefficiente che tiene conto della sua quantità relativa, e l'area correlata alla composizione 70/25/5. Da questo calcolo è stato ottenuto che il C_{45} partecipa alla capacità totale per il 62%. Si tratta di una percentuale elevata, ma dimostra che seppur modestamente, il SnO_2 partecipa all'attività elettrochimica della cella.

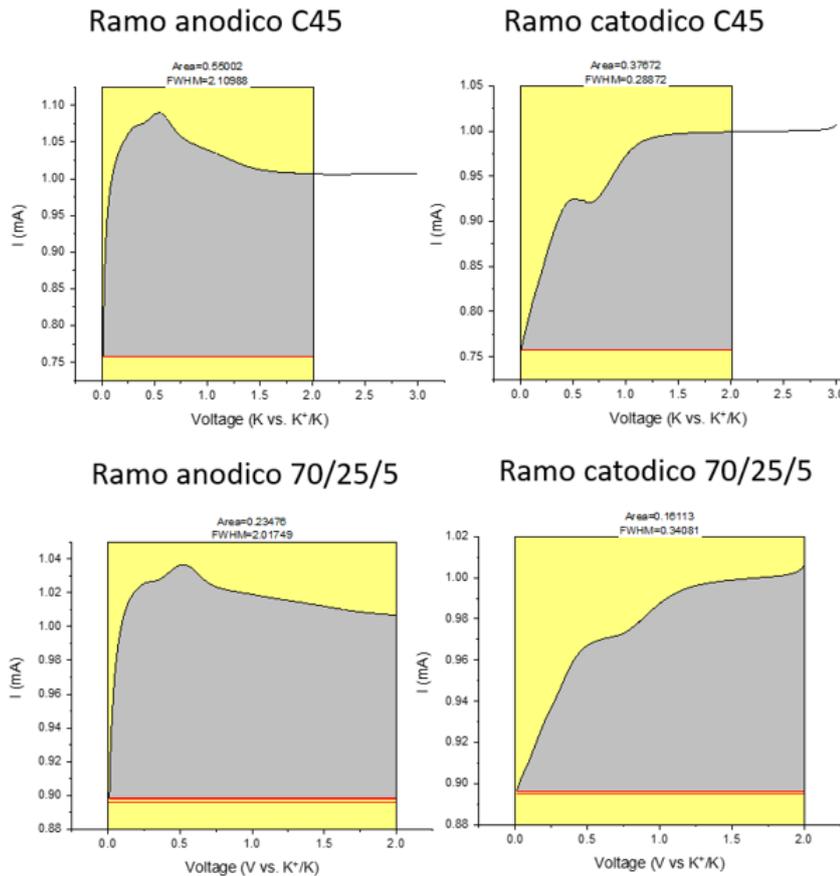


Figura 4.36: Curve CV integrate del C45 e della composizione 70/25/5.

In aggiunta, è stato stimato il contributo in percentuale del SnO₂, rispetto alla capacità totale, nel corso dei cicli. Per effettuare tale stima, è stato utilizzato un secondo approccio. Esso consiste inizialmente nel calcolare la capacità specifica fornita dal solo SnO₂ attraverso la formula:

$$C_{SnO_2} = (C_{tot} - C_{C45} * \chi_{C45}) \chi_{SnO_2}$$

Dove:

- C_{tot} è la capacità della composizione 70/25/5
- C_{C45} è la capacità misurata di una cella avente solamente C₄₅ come materiale attivo
- χ è un coefficiente che tiene conto delle quantità relative

Successivamente, è stata ricavato il contributo in percentuale del SnO₂ dividendo la capacità precedentemente calcolata con quella relativa alla composizione 70/25/5. In Figura 4.. è illustrato l'andamento del contributo in percentuale nel corso dei cicli.

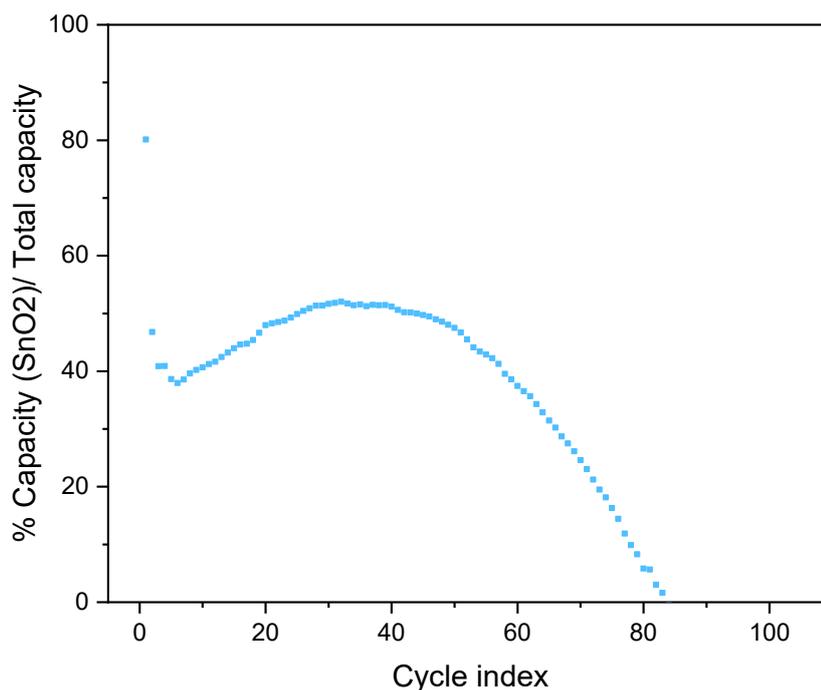


Figura 4.37: Contributo in percentuale del SnO₂ rispetto alla capacità totale della composizione 70/25/5 nel corso dei cicli.

Da tale grafico si può osservare come, secondo la stima effettuata, il SnO₂ dia un contributo alla capacità fino a oltre il ciclo 80. Inoltre, secondo questo secondo approccio, al ciclo 3 il contributo del SnO₂ è del 41 %, di conseguenza quello relativo al C₄₅ è del 59 %. Nel calcolo effettuato con le rispettive curve CV del terzo ciclo integrate è stato ottenuto un contributo del C₄₅ pari al 62 %. Dunque, i risultati ottenuti dai due approcci sono simili, indicando come il contributo maggiore alla capacità della cella è dato dal C₄₅. Tuttavia, allo stesso modo si può dedurre che il SnO₂ partecipi in modo importante all'attività elettrochimica della cella.

Capitolo 5

5 Conclusioni

Questo lavoro di tesi è stato incentrato sulla caratterizzazione elettrochimica di nuovi materiali per elettrodi di batterie agli ioni potassio. La ricerca di elettrodi, che garantiscano adeguate prestazioni elettrochimiche, è cruciale per rendere le batterie al potassio competitive nel mercato, come alternative a quelle al litio per applicazioni stazionarie. Nel corso del lavoro di tesi sono state studiate tre tipologie di elettrodi: catodi organici a base di antrachinoni polimerizzati, anodi a base di dendriti di stagno e anodi a base di ossido di stagno.

Sui catodi organici a base di antrachinoni polimerizzati sono state effettuate analisi CV e prove di ciclazione galvanostatica. Dalle curve ottenute dall'analisi CV non è stato possibile osservare picchi caratteristici dell'attività elettrochimica degli antrachinoni. Dalle prove di cicli galvanostatiche sono state ottenute capacità nulle sin dal primo ciclo. La causa di questi risultati non soddisfacenti è stata attribuita alla mancanza di materiale conduttivo nella miscela del materiale attivo. Anche il solvente organico dell'elettrolita impiegato per le prove potrebbe essere una causa del non funzionamento.

Sugli anodi a base di dendriti di stagno sono state effettuate analisi CV, prove di ciclazione galvanostatiche e analisi morfologiche mediante FE-SEM. Le analisi CV sono state effettuate negli intervalli di potenziale di 0.01-2 V e 0.01-1.18 V. Dalle curve ottenute nel primo dei due intervalli di potenziale, è stato possibile osservare i picchi caratteristici del meccanismo di formazione e disfacimento della lega stagno-potassio. Tuttavia, tali picchi subiscono una netta perdita di intensità a partire dal secondo ciclo. La causa di questa perdita di intensità è stata attribuita a una reazione irreversibile anomala che si verifica a 1.31 V. Al fine di evitare il manifestarsi di questa reazione, la seconda CV è stata effettuata da 0.01 a 1.18 V. Nelle curve ottenute dalla seconda CV sono stati osservati nuovamente i picchi caratteristici dell'attività elettrochimica dello stagno. In questo caso i picchi hanno subito diminuzioni di intensità molto meno marcate nei cicli successivi al primo. Da ciò è stato dedotto che, restringendo l'intervallo di potenziale ed evitando la reazione irreversibile anomala, l'anodo riesce a operare in maniera migliore. Questo è stato confermato dalle due prove di ciclazione galvanostatiche, effettuate anche esse negli stessi intervalli di potenziale testati nelle CV. Nell'intervallo di 0.01-2 V si osserva dopo pochi cicli l'annullamento delle capacità specifiche. Nell'intervallo di 0.01-1.18 V si osserva una graduale decrescita nel corso dei cicli delle capacità. In questo caso però a fine prova è stata registrata una modesta capacità di circa 5 mAh/g. Si tratta di un valore molto basso, ma comunque migliore dell'intervallo precedente. Dalla costante perdita di intensità dei picchi nella CV e dalla CE sempre sotto il 90% nella prova di ciclazione galvanostatica si deduce che le reazioni di formazione e disfacimento della lega stagno-potassio non siano reversibili. Dall'analisi morfologica, effettuata mediante FE-SEM, si è visto che i campioni *post-mortem* testati nell'intervallo di 0.01-2 V mantengono una struttura dendritica. Tali dendriti presentano, tuttavia, una superficie molto rugosa che potrebbe essere relativa a una fase della lega stagno-potassio formata irreversibilmente nel corso dei cicli di carica/scarica. I campioni testati nell'intervallo di 0.01-1.18 V non mantengono la struttura dendritica, ma presentano agglomerati rotondeggianti dovuti alle alligazioni.

Gli anodi a base di SnO_2 sono stati studiati in due composizioni diverse: 70/25/5 e 85/10/5, nelle quali sono presenti rispettivamente materiale attivo, C_{45} e CMC. Su questi anodi sono state condotte le seguenti tipologie di prove: CV, prove di ciclazione galvanostatica, *rate performance*, EIS, GITT e analisi morfologiche SEM. Le analisi CV sono state effettuate su entrambe le composizioni. Nelle curve ottenute sulla composizione 70/25/5, sono stati osservati picchi relativi all'attività elettrochimica del C_{45} , alla reazione di conversione dell'ossido e delle reazioni dello stagno. Questi ultimi due si presentano, tuttavia, poco intensi e non facilmente visibili. Nelle curve ottenute dalla CV condotta sulla composizione 85/10/5 sono stati osservati i medesimi picchi registrati per la composizione 70/25/5, con la differenza che quelli relativi all'attività elettrochimica di SnO_2 e Sn sono risultati più individuabili. Dalle prove di ciclazione galvanostatica, effettuate sulla composizione 70/25/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC, si osserva che la capacità presenta un iniziale andamento a "campana" e una successiva stabilizzazione oltre i 100 cicli. Questo particolare andamento può essere dovuto a un SEI instabile che porta a un continuo consumo di elettrolita, come si evince anche dalle basse CE. Utilizzando KFSI come sale al posto del KPF_6 , la capacità ha mostrato ottima stabilità sin dai primi cicli, come si evince anche dalle elevate CE registrate. Dalle prove di ciclazione galvanostatica, effettuate sulla composizione 85/10/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF_6 in EC:DEC, si osserva che la capacità presenta valori inferiori, rispetto all'altra composizione, che decrescono costantemente con l'avanzare dei cicli. Questo comportamento può essere attribuito a un processo di polverizzazione del materiale attivo, ipotesi confermata dall'analisi morfologica di un campione *post-mortem* effettuata tramite FE-SEM. Dalle curve ottenute dalle analisi EIS si è visto, per la composizione 70/25/5, che la resistenza all'interfaccia elettrodo-elettrolita cresce nel corso dei cicli per poi stabilizzarsi dopo il ciclo 100. Dalla prova di *rate performance* si è visto, per la composizione 70/25/5, che le capacità diminuiscono proporzionalmente all'aumentare dei valori di densità di corrente. Inoltre, terminati i cicli a elevate densità di corrente, la capacità è tornata approssimativamente ai valori esibiti inizialmente. Dalle prove GITT si è visto che nella composizione 70/25/5 si ha una migliore diffusione degli ioni K^+ nella fase di carica. Sempre dalle prove GITT, si è visto che, nella fase di scarica, la diffusione peggiora progressivamente al diminuire del potenziale. Integrando le aree racchiuse dai cicli delle CV, è stato possibile stimare che il C_{45} , nella composizione 70/25/5, partecipa per il 62% alla capacità totale con la sua attività elettrochimica. Confrontando invece i valori di capacità specifiche ottenute dalla composizione 70/25/5 e dal solo C_{45} , è stato possibile stimare come 59 % il contributo di quest'ultimo alla capacità totale.

I catodi organici, nonostante i risultati ottenuti, rimangono interessanti potenziali elettrodi non impattanti a livello ambientale; perciò, appare ragionevole condurre ulteriori analisi aggiungendo materiale conduttivo alla composizione e ricercando il solvente organico che possa farli funzionare al meglio. Dai risultati ottenuti dalle prove di caratterizzazione elettrochimica, è stato dimostrato che le dendriti di stagno presentano potenzialità come anodi per batterie al potassio, va tuttavia risolta la problematica relativa all'irreversibilità del meccanismo di formazione della lega con il potassio. Una interessante soluzione potrebbe essere costituita dal drogare le dendriti di stagno e favorire una maggiore porosità. Gli anodi a base di SnO_2 hanno dimostrato di poter essere utilizzati come elettrodi per batterie al potassio. Essi sono tuttavia limitati dall'eccessivo consumo di elettrolita nei primi cicli e dal

progressivo processo di polverizzazione causato dai cicli di inserimento ed estrazione degli ioni K^+ . Una possibile strada da percorrere, per migliorarne le prestazioni elettrochimiche, è costituita dall'organizzare l'ossido di stagno in nanostrutture diverse per accomodare meglio le variazioni volumiche si verificano nel corso dei cicli di carica e scarica. Ulteriore soluzione potrebbe essere quella di produrre nuovi compositi dell'ossido di stagno con materiali carboniosi conduttivi.

Indice delle figure

Figura 1.1: Curva di Keeling, aumento della concentrazione di CO ₂ negli ultimi anni [1].	1
Figura 1.2: Schema di una cella elettrochimica, a sinistra la fase di scarica e a destra la fase di carica [11].	4
Figura 1.3: Schema di una cella elettrochimica a ioni litio [13].	5
Figura 1.5: Tipologie di struttura degli ossidi metallici lamellari [19].	7
Figura 1.6: Struttura del KMSO ₄ F vista lungo l'asse a della cella elementare (a) e lungo l'asse b della cella elementare. Catena di ottaedri e gruppi SO ₄ (c) [23].	8
Figura 1.7: Reazioni tra gli ioni K ⁺ e la molecola di PTCDA [27].	9
Figura 1.8: Schema dei diversi stadi di K-GICs [35].	11
Figura 1.9: Immagini FESEM del FeS ₂ @NC [39].	14
Figura 1.10: A sinistra immagine HAADF-STEM delle microcapsule di FeSe ₂ @C e a destra schema dei meccanismi di trasferimento ionico ed elettronico [40].	14
Figura 1.11: a) Illustrazione schematica delle nanosfere di Sb confinate in una sfera di carbone; b) Immagine TEM di una singola sfera di Sb@CSN; c) Distribuzione dimensionale delle nanosfere di Sb dell'immagine b); d) Immagine HRTEM di una sfera di Sb@CSN [41].	15
Figura 1.12: Immagini SEM, TEM e HRTEM del fosforo rosso incorporato nelle nanofibre di carbonio [48].	17
Figura 1.13: Schema dell'attività elettrochimica di K ₂ TP e K ₂ PC [50].	18
Figura 2.2: Meccanismo redox dell'AQ [62].	26
Figura 2.3: Meccanismo di stoccaggio degli ioni K ⁺ del PAQS [63].	27
Figura 2.4: Immagine TEM delle nanofibre di Sn@C in cui le nanoparticelle di stagno sono visualizzate in nero [65].	29
Figura 2.5: CV dell'anodo a base di stagno tra 0.01 e 2 V allo <i>scan rate</i> di 0.015 mV/s [66].	30
Figura 2.6: Schema completo del meccanismo di formazione reversibile della lega Sn-K, in parentesi le variazioni volumiche [66].	30
Figura 2.7: Immagini SEM, a diversi ingrandimenti, del composito stagno/carbone poroso [67].	31
Figura 2.8: Immagini SEM, a diversi ingrandimenti, del composito 3D SnO ₂ @C [68].	32
Figura 2.9: CV del composito 3D SnO ₂ @C tra 0.01 e 3 V allo <i>scan rate</i> di 0.015 mV/s [68].	33
Figura 3.1: Vibromulino Retsch® MM40 utilizzato nel lavoro di tesi.	35
Figura 3.2: Modello di applicatore di film automatico TQC sheen utilizzato con appoggiato il <i>doctor blade</i> .	36
Figura 3.3: Modello di cutter manuale utilizzato.	36

Figura 3.4: Modello di Buchi® <i>Glass Oven</i> B-585.	37
Figura 3.5: Modello di <i>glove box</i> MBraun® Labmaster Pro utilizzato nel lavoro di tesi.	37
Figura 3.6: Modello di <i>crimper</i> manuale utilizzata.	38
Figura 3.7: Modello di ciclatore utilizzato.....	38
Figura 3.8: Modello di potenziostato utilizzato.	39
Figura 3.9: Modello di cappa utilizzato.	39
Figura 3.10: Modello di stufa utilizzato.....	40
Figura 3.11: Modello di bilancia utilizzato.	40
Figura 3.12: Strutture molecolari di Py-A-CMP, a sinistra, e TPE-A-CMP a destra [75]......	41
Figura 3.13: Rappresentazione grafica dell'elettrodeposizione ad alta densità di corrente dello stagno su substrato di rame in ambiente acido, e immagini SEM della struttura porosa e dendritica ottenuta.	42
Figura 3.14: Stesa dell'elettrodo a base di ossido di stagno su collettore in rame.	43
Figura 3.15: Schema dei componenti di una <i>coin cell</i> [69].	44
Figura 3.16: Schema dei componenti di una EL-Cell [70]......	45
Figura 3.17: Esempio di voltammetria ciclica [71].	46
Figura 3.18: Esempio di voltammetrie cicliche nelle condizioni di reversibilità (a), quasi-reversibilità (b) e irreversibilità (c) [72].	47
Figura 3.19: Esempi di curva della capacità specifica su numero di cicli (a sinistra) e curva galvanostatica (a destra) [73].	49
Figura 3.20: Rappresentazione di un grafico di Nyquist [76].	50
Figura 3.21: Impulso di scarica [78].	51
Figura 3.22: Modello di FE-SEM utilizzato nel lavoro di tesi.	53
Figura 4.1: CV dell'MP 180 tra 1.5 e 3.2 V allo <i>scan rate</i> di 0.1 mV/s.....	56
Figura 4.2: Capacità specifica ed efficienza coulombica vs numero di cicli della cella assemblata con il catodo MP 180.	57
Figura 4.3: CV delle dendriti di stagno tra 0.01 e 2 V allo <i>scan rate</i> di 0.1 mV/s.....	59
Figura 4.4: Ingrandimento della CV (0.01-2 V) delle dendriti di stagno nella regione tra 0.3 e 0.8 V in cui è osservabile il debole picco anodico (cerchiato).	60
Figura 4.5: CV delle dendriti di stagno tra 0.01 e 1.18 V allo <i>scan rate</i> di 0.05 mV/s.....	61
Figura 4.6: Ingrandimento della CV (0.01-1.18 V) delle dendriti di stagno nella regione tra 0.4 e 0.8 V in cui è osservabile il debole picco anodico (cerchiato).	62
Figura 4.7: Capacità specifica ed efficienza coulombica vs numero di cicli (0.01-2 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.	63

Figura 4.8: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 2 e 10 (0.01-2 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.	63
Figura 4.9: Capacità specifica ed efficienza columbica vs numero di cicli (0.01-1.18 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.	65
Figura 4.10: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 3, 10 e 100 (0.01-1.18 V) della cella assemblata con l'anodo a base di dendriti di stagno.	66
Figura 4.11: Immagine FE-SEM a ingrandimento 2000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno non ciclato.	68
Figura 4.12: Immagine FE-SEM a ingrandimento 5000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno non ciclato.	68
Figura 4.13: Immagine FE-SEM a ingrandimento 2000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-2 V.	69
Figura 4.14: Immagine FE-SEM a ingrandimento 40000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-2 V.	69
Figura 4.15: Immagine FE-SEM a ingrandimento 20000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-1.18 V.	70
Figura 4.16: Immagine FE-SEM a ingrandimento 40000X di una regione dell'anodo di dendriti stagno ciclato nell'intervallo di 0.01-1.18 V.	70
Figura 4.17: CV dell'anodo a base di C ₄₅ tra 0.01 e 3 V allo <i>scan rate</i> di 0.1 mV/s.	71
Figura 4.18: CV dell'anodo a base di ossido di stagno di composizione 70/25/5 tra 0.01 e 2 V allo <i>scan rate</i> di 0.1 mV/s.	72
Figura 4.19: CV dell'anodo a base di ossido di stagno di composizione 85/10/5 tra 0.01 e 2 V allo <i>scan rate</i> di 0.1 mV/s.	73
Figura 4.20: Capacità specifica ed efficienza columbica vs numero di cicli della cella assemblata con l'anodo a base di SnO ₂ (70/25/5) e l'elettrolita 0.8 M KPF ₆ in EC:DEC (1:1 v/v).	74
Figura 4.21: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 10, 50, 100 e 200 della cella assemblata con l'anodo a base di SnO ₂ (70/25/5) e l'elettrolita 0.8 M KPF ₆ in EC:DEC (1:1 v/v).	75
Figura 4.22: Capacità specifica ed efficienza columbica vs numero di cicli della cella assemblata con l'anodo a base di SnO ₂ (70/25/5) e l'elettrolita 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v).	76
Figura 4.23: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 10, 50 e 100 della cella assemblata con l'anodo a base di SnO ₂ . Composizione 70/25/5 con l'elettrolita 1 M KFSI in EC:DEC (1:1 v/v).	77
Figura 4.24: Confronto fra le capacità specifiche ed efficienze coulombiche della composizione 70/25/5 con i due elettroliti utilizzati.	78
Figura 4.25: Capacità specifica ed efficienza coulombica vs numero di cicli della cella assemblata con l'anodo a base di SnO ₂ . Composizione 85/10/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF ₆ in EC:DEC (1:1 v/v).	79

Figura 4.26: Potenziale vs. capacità specifica dei cicli 1, 10, 50 e 100 della cella assemblata con l'anodo a base di SnO ₂ . Composizione 85/10/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF ₆ in EC:DEC (1:1 v/v).	80
Figura 4.27: <i>Rate performance</i> dell'anodo a base di ossido di stagno di composizione 70/25/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF ₆ in EC:DEC (1:1 v/v).	81
Figura 4.28: Grafico di Nyquist dell'anodo di composizione 70/25/5 con l'elettrolita 0.8 M KPF ₆ in EC:DEC (1:1 v/v) a medie-alte frequenze (sinistra) e completo (destra).	82
Figura 4.29: GITT, eseguita in scarica, dell'anodo a composizione 70/25/5.....	83
Figura 4.30: Coefficiente di diffusione vs. potenziale degli ioni K ⁺ , in fase di scarica, nell'anodo di composizione 70/25/5.	84
Figura 4.31: GITT, eseguita in carica, dell'anodo a composizione 70/25/5.	85
Figura 4.32: Coefficiente di diffusione vs. potenziale degli ioni K ⁺ , in fase di carica, nell'anodo di composizione 70/25/5.	86
Figura 4.33: Immagine FE-SEM a ingrandimento 50000X di una regione dell'anodo a base di SnO ₂ con composizione 85/10/5 non ciclato.....	86
Figura 4.34: Immagine FE-SEM a ingrandimento 5000X di una regione dell'anodo a base di SnO ₂ con composizione 85/10/5 ciclato.	87
Figura 4.35: Immagine FE-SEM a ingrandimento 100000X di una regione dell'anodo a base di SnO ₂ con composizione 85/10/5 ciclato.	87
Figura 4.36: Curve CV integrate del C45 e della composizione 70/25/5.	89
Figura 4.37: Contributo in percentuale del SnO ₂ rispetto alla capacità totale della composizione 70/25/5 nel corso dei cicli.	90

Lista delle sigle

A-Br₂ 2,6-dibromoantrachinone

AQ Antrachinone

BASE β''-allumina

Cdl Capacità del *diffusion layer*

CE Efficienza coulombica

CEI controelettrodo

CMC Carbossimetilcellulosa

CMP polimeri coniugati microporosi

CPE Elettroliti polimerici compositi

CV Voltammetria ciclica

DEC Dietilen carbonato

DEGDME Dietil glicole dimetil etere

DFEC Difluoroetilen carbonato

DFT Simulazioni di teoria del funzionale della densità

DMC Dimetil carbonato

DME Dimetossi etano

DMF dimetilformammide

DOL 1,3-diossicciclopentano

EC Etilen carbonato

EDX *energy dispersive x-ray analysis*

EMC etil-metil carbonato

EIS Spettroscopia di impedenza elettrochimica

EW elettrodo di lavoro

FEC Fluoroetilen carbonato

FESEM *Field emission scanning electron microscopy*

GIC Composti di intercalazione della grafite

GITT titolazione intermittente galvanostatica

GPE Elettroliti gel polimerici

HCF Esacianoferrati

IPCC Comitato internazionale di studio sul cambiamento climatico

K2PC Dipotassio piridina-2,5-dicarbossilato
K2TP Dipotassio tereftalato
KDFP Difluorofosfato di potassio
KFSI Di(fluorosolfonil)immide di potassio
KIB Batterie agli ioni di potassio
KTFSI Di(trifluorometilsolfonil)immide
LIB Batterie agli ioni di litio
NIB Batterie agli ioni di sodio
PAN Poliacrilonitrile
PAQS Poli(antrachinonesolfuro)
PC Propilen carbonato
PE Poli(etilene)
PEEK polietereeterechetone
PEC Poli(etilen carbonato)
PEG Poli(etilen glicole)
PEO Polietilenossido
PMMA Polimetilmetacrilato
PPh₃ trifenilfosfina
PTCDA Perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride
PTMC Poli(trimetilen carbonato)
PVA Polivinilalcol
PVDF Polivinilidenfloruro
PVP Polivinilpirrolidone
Py-A pirene antrachinone
Py-T tetraetnilpirene
Pyr13 Pyrrolidinamide
RE elettrodo di riferimento
rGO Grafene ossido ridotto
SEI Interfaccia solido-elettrolita
SHE Elettrodo standard ad idrogeno
SPE Elettroliti solidi polimerici
TEGDME Trietil glicole dimetil etere

TEM *Transmission electron microscopy*

THF tetraidrofurano

TPE-A tetrafeniletilenetene antrachinone

TPE-T 1,1,2,2-tetra(4-etinilfenil)etene

VC Vinilen carbonato

XRD Diffrattometro a raggi X

Bibliografia e sitografia

- [1]: (2022), [Online]. Disponibile: <https://keelingcurve.ucsd.edu/> .(accesso: 08/09/2022).
- [2]: Armaroli, N., & Balzani, V. (2017, May 8). Energia per l'astronave Terra. L'era delle rinnovabili. Zanichelli.
- [3]: "BP Statistical Review of World Energy 2022 Edition.", *British Petroleum* (2022).
- [4]: Zou, X., Xiong, P., Zhao, J., Hu, J., Liu, Z., Xu, Y., Recent research progress in nonaqueous potassium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 26495.
- [5]: 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.
- [6]: Okoshi, M., Yamada, Y., Komaba, S., Yamada, A., Nakai, H., Theoretical Analysis of Interactions between Potassium Ions and Organic Electrolyte Solvents: A Comparison with Lithium, Sodium, and Magnesium Ions. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164, A54–A60.
- [7]: R. Rajagopalan, Y. G. Tang, X. B. Ji, C. K. Jia and H. Y. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 1909486.
- [8]: Y. S. Xu, S. Y. Duan, Y. G. Sun, D. S. Bin, X. S. Tao, D. Zhang, Y. Liu, A. M. Cao and L. J. Wan, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 4334–4352.
- [9]: Y. Liu, C. Gao, L. Dai, Q. Deng, L. Wang, J. Luo, S. Liu and N. Hu, *Small*, 2020, 16, 2004096.
- [10]: R. Christopher, C. Wang. Battery "Systems Engineering.", Wiley (2013) 1-10.
- [11]: (2014), [Online]. Disponibile: https://www.researchgate.net/figure/View-of-an-electrochemical-cell-Left-discharge-right-charge-Lailler-et-al-2003_fig3_277211181 .(accesso: 10/09/2022).
- [12]: Armand M., "Intercalation electrodes," in: *Materials for Advanced Batteries*, Murphy D.W. Broadhead J. Steele B.C.H., (Eds.), Plenum Press, New York p. 145 (1980).
- [13]: K.M. Abraham, "Directions in secondary lithium battery research and development", *Electrochim. Acta.* 38, 1233–1248 (1993).
- [14]: J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, "Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries.", *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1802938.
- [15]: 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.

- [16]: Eftekhari, A., Potassium Secondary Cell Based on Prussian Blue Cathode. *J. Power Sources*, 2004, 126, 221–228.
- [17]: L. Xue, Y. Li, H. Gao, W. Zhou, X. Lu, W. Kaveevivitchai, A. Manthiram and J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 2164–2167.
- [18]: C. Delmas, C. Fouasier, P. Hagenmuller, *Physica B+C* **1980**, 99, 81.
- [19]: Nathan D, Muthu & Yu, Hakgyoon & Kim, Guk-Tae & Kim, Jin-Hee & Cho, Jung & Kim, Jeha & Kim, Jae-Kwang. (2022). Recent Advances in Layered Metal-Oxide Cathodes for Application in Potassium-Ion Batteries. *Advanced Science*. 9. 10.1002/adv.202105882.
- [20]: C. Vaalma, G. A. Giffin, D. Buchholz and S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163, A1295–A1299.
- [21]: J. U. Choi, Y. J. Park, J. H. Jo, Y. H. Jung, D. C. Ahn, T. Y. Jeon, K. S. Lee, H. Kim, S. Lee, J. Kim and S. T. Myung, *Energy Storage Mater.*, 2020, 27, 342–351.
- [22]: R. Rajagopalan, Y. Tang, X. Ji, C. Jia, H. Wang, “Advancements and Challenges in Potassium Ion Batteries: A Comprehensive Review.” *Adv. Funct. Mater.* **30** (2020) art. no. 1909486.
- [23]: N. Recham, G. Rousse, M. T. Sougrati, J.-N. Chotard, C. Frayret, S. Mariyappan, B. C. Melot, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 4363.
- [24]: V. Mathew, S. Kim, J. Kang, J. Gim, J. Song, J. P. Baboo, W. Park, D. Ahn, J. Han, L. Gu, Y. S. Wang, Y. S. Hu, Y. K. Sun and J. Kim, *NPG Asia Mater.*, 2014, 6, e138.
- [25]: S. S. Fedotov, N. D. Luchinin, D. A. Aksyonov, A. V. Morozov, S. V. Ryazantsev, M. Gaboardi, J. R. Plaisier, K. J. Stevenson, A. M. Abakumov and E. V. Antipov, *Nat. Commun.*, 2020, 11, 1484.
- [26]: Shuaifei Xu, Yuan Chen, Chengliang Wang “Emerging organic potassium-ion batteries: electrodes and electrolytes.”, *J. Mater. Chem. A* **8** (2020) 15547-15574.
- [27]: Q. Deng, C. Tian, Z. Luo, Y. Zhou, B. Gou, H. Liu, Y. Ding and R. Yang, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 12234–12237.
- [28]: Z. Tong, S. Tian, H. Wang, D. Shen, R. Yang and C.-S. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 1907656.
- [29]: Z. Wang, A. P. Ratvik, T. Grande and S. M. Selbach, *RSC Adv.*, 2015, 5, 15985–15992.
- [30]: Z. Jian, W. Luo and X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 11566–11569.
- [31]: Y. An, H. Fei, G. Zeng, L. Ci, B. Xi, S. Xiong and J. Feng, *J. Power Sources*, 2018, 378, 66–72.

- [32]: J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 206–209.
- [33]: Z. Ju, S. Zhang, Z. Xing, Q. Zhuang, Y. Qiang and Y. Qian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 20682–20690.
- [34]: K. Share, A. P. Cohn, R. Carter, B. Rogers and C. L. Pint, *ACS Nano*, 2016, 10, 9738–9744.
- [35]: Z. Jian, W. Luo, X. Ji, "Carbon electrodes for K-ion batteries", *Journal of American chemical society*, 137.36, p. 11566-11569, 2015.
- [36]: K. Cao, H. Liu, W. Li, Q. Han, Z. Zhang, K. Huang, Q. Jing and L. Jiao, *Small*, 2019, 15, 1901775.
- [37]: I. Sultana, M. M. Rahman, S. Mateti, V. G. Ahmadabadi, A. M. Glushenkov and Y. Chen, *Nanoscale*, 2017, 9, 3646–3654.
- [38]: K. Xie, K. Yuan, X. Li, W. Lu, C. Shen, C. Liang, R. Vajtai, P. Ajayan and B. Wei, *Small*, 2017, 13, 1701471.
- [39]: H. Wu, S. Lu, S. Xu, J. Zhao, Y. Wang, C. Huang, A. Abdelkader, W. A. Wang, K. Xi, Y. Guo, S. Ding, G. Gao and R. V. Kumar, *ACS Nano*, 2021, 15, 2506–2519.
- [40]: S. Lu, H. Wu, S. Xu, Y. Wang, J. Zhao, Y. Li, A. M. Abdelkader, J. Li, W. A. Wang, K. Xi, Y. Guo, S. Ding, G. Gao and R. V. Kumar, *Small*, 2020, 17, 2005745.
- [41]: J. Zheng, Y. Yang, X. Fan, G. Ji, X. Ji, H. Wang, S. Hou, M. R. Zachariah and C. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 615–623.
- [42]: Y. Han, T. Li, Y. Li, J. Tian, Z. Yi, N. Lin and Y. Qian, *Energy Storage Mater.*, 2019, 20, 46–54.
- [43]: Q. Zhang, J. Mao, W. K. Pang, T. Zheng, V. Sencadas, Y. Chen, Y. Liu and Z. Guo, *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1703288.
- [44]: C. Shen, T. Cheng, C. Liu, L. Huang, M. Cao, G. Song, D. Wang, B. Lu, J. Wang, C. Qin, X. Huang, P. Peng, X. Li and Y. Wu, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 453–460.
- [45]: Ying Wang, Ping Niu, Jianzhong Li, Shulan Wang, Li Li, Recent progress of phosphorus composite anodes for sodium/potassium ion batteries, *Energy Storage Materials*, Volume 34, 2021, Pages 436-460.
- [46]: X. Huang, X. Sui, W. Ji, Y. Wang, D. Qu and J. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 7641–7646.

- [47]: I. Sultana, M. M. Rahman, T. Ramireddy, Y. Chen and A. M. Glushenkov, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 23506–23512.
- [48]: Y. Wu, S. Hu, R. Xu, J. Wang, Z. Peng, Q. Zhang and Y. Yu, *Nano Lett.*, 2019, 19, 1351–1358.
- [49]: Y. Chen, W. Luo, M. Carter, L. Zhou, J. Dai, K. Fu, S. Lacey, T. Li, J. Wan, X. Han, Y. Bao, L. Hu, *Nano Energy* **2015**, 18, 205.
- [50]: Q. Deng, J. Pei, C. Fan, J. Ma, B. Cao, C. Li, Y. Jin, L. Wang, J. Li, *Nano Energy* **2017**, 33, 350.
- [51]: X. Zhang, J. Meng, X. Wang, Z. Xiao, P. Wu, L. Mai, “Comprehensive Insights into Electrolytes and Solid Electrolyte Interfaces in Potassium-Ion Batteries.”, *Energy Storage Mater.* **38** (2021) 30–49.
- [52]: J. Liu, C. Xu, Z. Chen, S. Ni, Z. X. Shen, *Green Energy Environ.* **2018**, 3, 20.
- [53]: L. Jiang, Y. Lu, C. Zhao, L. Liu, J. Zhang, Q. Zhang, X. Shen, J. Zhao, X. Yu, H. Li, X. Huang, L. Chen, Y. S. Hu, *Nat. Energy* **2019**, 4, 495.
- [54]: D. P. Leonard, Z. Wei, G. Chen, F. Du, X. Ji, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 373.
- [55]: K. Yoshii, T. Masese, M. Kato, K. Kubota, H. Senoh, M. Shikano, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 3901.
- [56]: T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 18450.
- [57]: M. Okoshi, Y. Yamada, S. Komaba, A. Yamada, H. Nakai, “Theoretical Analysis of Interactions between Potassium Ions and Organic Electrolyte Solvents: A Comparison with Lithium, Sodium, and Magnesium Ions.”, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) A54–A60.
- [58]: M. Zhou, P. Bai, X. Ji, J. Yang, C. Wang, Y. Xu, “Electrolytes and Interphases in Potassium Ion Batteries.” *Adv. Mater.* **33** (2021) art. no. 2003741.
- [59]: F. Wu, K. Zhang, Y. Liu, H. Gao, Y. Bai, X. Wang, C. Wu, “Polymer electrolytes and interfaces toward solid-state batteries: Recent advances and prospects.”, *Energy Storage Materials* **33** (2020) 26–54.
- [60]: D.-H. Lim, M. Agostini, J.-H. Ahn, A. Matic, “An Electrospun Nanofiber Membrane as Gel-Based Electrolyte for Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries.”, *Energy Technol.* **6** (2018) 1214–1219.
- [61]: Sümeyye Bahçeci Sertkol, Burak Esat, Anton A. Momchilov, M. Burak Yılmaz, Murat Sertkol, An anthraquinone-functionalized reduced graphene oxide as electrode material for rechargeable batteries, *Carbon*, Volume 116, 2017, Pages 154-166.

- [62]: Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, Anthraquinone based polymer as high performance cathode material for rechargeable lithium batteries, *Chem. Commun. Camb.* 4 (2009) 448-450.
- [63]: Z. Jian, Y. Liang, I. A. Rodríguez-Pérez, Y. Yao, X. Ji, "Poly(anthraquinonyl sulfide) cathode for potassium-ion batteries.", *Electrochem. Commun.* **71** (2016) 5-8.
- [64]: Mou Haoyi, Xiao Wei, Miao Chang, Li Rui, Yu Liming, "Tin and Tin Compound Materials as Anodes in Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: A Review", *Frontiers in Chemistry*, volume 8, 2020.
- [65]: Yu, Y., *et al.*, *Angew Chem Int Ed* (2009) **48**, 6485.
- [66]: Wang, Q.; Zhao, X.; Ni, C.; Tian, H.; Li, J.; Zhang, Z.; Mao, S. X.; Wang, J.; Xu, Y. Reaction and Capacity-Fading Mechanisms of Tin Nanoparticles in Potassium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 12652–12657.
- [67]: K. Huang, Z. Xing, L. Wang, X. Wu, W. Zhao, X. Qi, H. Wang and Z. Ju, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 434–442.
- [68]: Zhiyuan Wang, Kangze Dong, Dan Wang, Shaohua Luo, Yanguo Liu, Qing Wang, Yahui Zhang, Aimin Hao, Chunsheng Shi, Naiqin Zhao, Ultrafine SnO₂ nanoparticles encapsulated in 3D porous carbon as a high-performance anode material for potassium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 441, 2019, 227191.
- [69]: Y. Chao, "Molybdenum Disulfide/Carbon Composites for Lithium Ion Batteries" (2020).
- [70]: EL CELL Electrochemical Test Equipment [Online] [Riportato: 04/11/2022] <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std/>.
- [71]: 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.
- [72]: T. Kim, W. Choi, H.-C. Shin, J.-Y. Choi, J. M. Kim, M.-S. Park, W.-S. Yoon, "Applications of Voltammetry in Lithium-Ion Battery Research.", *J. Electrochem. Sci. Technol.* **11** (2020) 14-25.
- [73]: Petla, Ramesh Kumar & mitra, sagar. (2013). Nickel ferrite as a stable, high capacity and high rate anode for Li-ion battery applications. *RSC Advances*. 3. 25058-25064.
- [74]: Won, D.H., Choi, C.H., Chung, J., Chung, M.W., Kim, E.-H. and Woo, S.I. (2015), Rational Design of a Hierarchical Tin Dendrite Electrode for Efficient Electrochemical Reduction of CO₂. *ChemSusChem*, 8: 3092-3098.
- [75]: Mohamed Gamal Mohamed, Santosh U. Sharma, Cheng-Han Yang, Maha Mohamed Samy, Ahmed A. K. Mohammed, Swetha V. Chaganti, Jyh-Tsung Lee and Shiao Wei-Kuo (2021), "Anthraquinone-Enriched Conjugated Microporous Polymers as Organic Cathode

Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries”, ACS Applied Energy Materials, 4, 14628-14639.

[76]: Gamry Instruments, “Basics of electrochemical impedance spectroscopy.” G.Instruments, Complex impedance in Corrosion (2007) 1-30.

[77]: Galvanostatic Intermittent Titration Technique, Autolab Application Note BAT03, Metrohm Autolab b.v., March 2014.

[78]: Suihan C., Yi Wei, Tongchao Liu, Wenjun Deng, Zongxiang Hu, Yantao Su, Hao Li, Maofan Li, Hua Guo, Yandong Duan, Weidong Wang, Mumin Rao, Jiabin Zheng, Xinwei Wang, Feng Pan, Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery, Advanced Energy Materials, 2016.

[79]: Li, D., Ren, X., Ai, Q., Sun, Q., Zhu, L., Liu, Y., Liang, Z., Peng, R., Si, P., Lou, J., Feng, J., Ci, L., *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1802386.

[80]: S. Alvin, H. S. Cahyadi, J. Hwang, W. Chang, S. K. Kwak, and J. Kim, “Revealing the intercalation mechanisms of lithium, sodium, and potassium in hard carbon,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 20, p. 2000283, 2020.