

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Elettroliti gel polimerici per batterie  
al potassio:  
sviluppo e caratterizzazione**



**Politecnico  
di Torino**

**Relatori**

Prof. Federico Bella

Dott.ssa Julia Ginette Nicole Amici

**Candidato**  
Matteo Gandolfo

Ottobre 2021

## Indice

Introduzione .....	4
1. Introduzione alle batterie al potassio.....	5
1.1 Storia delle batterie al potassio.....	6
1.2 Elettrodi per batterie agli ioni di potassio (KIB).....	7
1.2.1 Catodi per le batterie agli ioni di potassio (KIB).....	7
1.2.2 Anodi per le batterie agli ioni di potassio (KIB).....	14
1.3 Collettori.....	28
2. Elettroliti per batterie agli ioni di potassio (KIB) .....	29
2.1 Elettroliti organici.....	31
2.2 Elettroliti liquidi ionici .....	35
2.3 Elettroliti acquosi.....	36
2.4 Separatore .....	37
2.5 Elettroliti allo stato solido.....	38
2.4.1 Elettroliti solidi inorganici .....	38
2.4.2 Elettroliti polimerici .....	38
2.6 Cenni di fotoreticolazione UV radicalica .....	49
3. Strumentazione, sintesi e tecniche di caratterizzazione .....	52
3.1 Strumentazione.....	52
3.1.1 Vibromulino .....	52
3.1.2 Applicatore di film automatico .....	52
3.1.3 Cutter manuale .....	53
3.1.4 Essiccatore sottovuoto.....	53
3.1.5 Glove box .....	54
3.1.6 Crimper.....	55
3.1.7 Dry room .....	55
3.1.8 Lampada UV .....	55
3.1.9 Ciclatori e potenziostati.....	57
3.1.10 Camera climatica.....	58
3.1.11 Bilancia.....	58
3.1.12 Spessimetro .....	58
3.2 Sintesi e preparazione dei materiali.....	59
3.2.1 Preparazione dell'elettrodo in SUPER P.....	59
3.2.2 Preparazione dell'elettrolita liquido .....	59

3.2.3 Sintesi degli elettroliti polimerici 70/20/10 e 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .....	60
3.2.4 Assemblaggio della coin cell.....	63
3.2.5 Assemblaggio della EL-Cell .....	64
3.3 Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica .....	65
3.3.1 Diffrazione a raggi X (XRD) .....	65
3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	66
3.3.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	67
3.3.4 Quantità di elettrolita incorporato .....	69
3.4 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica .....	69
3.4.1 Voltammetria a scansione lineare (LSV) e voltammetria ciclica (CV) .....	69
3.4.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).....	72
3.4.3 Conducibilità ionica .....	75
3.4.4 Stabilità interfacciale.....	76
3.4.5 Test di soppressione delle dendriti di potassio.....	76
3.4.6 Ciclazione galvanostatica.....	77
4. Risultati sperimentali.....	79
4.1 Caratterizzazione chimico-fisica .....	79
4.1.1 Diffrazione a raggi X (XRD) .....	79
4.1.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	80
4.1.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	82
4.1.4 Quantità di elettrolita incorporato .....	85
4.1 Caratterizzazione elettrochimica .....	86
4.2.1 Voltammetria lineare a scansione (LSV) .....	86
4.2.2 Voltammetria ciclica (CV).....	88
4.2.3 Conducibilità ionica .....	91
4.2.4 Stabilità interfacciale.....	93
4.2.5 Test di soppressione delle dendriti di potassio.....	95
4.2.6 Ciclazione galvanostatica.....	98
5. Conclusioni.....	106
Indice delle figure.....	108
Indice delle tabelle .....	113
Lista sigle .....	114
Bibliografia.....	118



## Introduzione

La maggiore sfida che la nostra società dovrà affrontare da ora per i prossimi decenni è sicuramente quella legata ai cambiamenti climatici. Negli ultimi anni vi è una diffusa e maggiore consapevolezza verso questa tematica. Un attivismo crescente da parte della cittadinanza ha preteso dalla politica un cambiamento nella direzione di mitigare gli effetti dei cambiamenti climatici. Sono stati presi importanti impegni, come *l'accordo di Parigi* che prevede di contenere l'aumento medio della temperatura globale al di sotto dei 2 °C rispetto ai livelli preindustriali [1]. Per rispettare questo accordo, l'Unione Europea ha deciso nel dicembre 2020, con la rettifica dei *contributi determinati a livello nazionale* (NDC), di tagliare le emissioni di gas serra del 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990 [2]. È evidente quindi come la riduzione delle fonti fossili e l'utilizzo di fonti rinnovabili di energia siano oggi di primaria importanza. Il consumo energetico mondiale annuo è in continua crescita, nel 2019 ha raggiunto la cifra record di 583.9 exajoule, con una quota importante ancora derivante dal petrolio (33.1%) e dal carbone (27.0%) e una quota limitata da fonti rinnovabili (5.0%) e dall'idroelettrico (6.5%) [3]. Si stima che il consumo energetico da fonti rinnovabili continuerà a crescere nei prossimi decenni, fino a raggiungere nel 2050 il 22.2% del totale [4].

L'utilizzo delle fonti rinnovabili risulta attualmente limitato dalla discontinuità intrinseca di queste fonti energetiche, che rende necessario l'utilizzo di fonti fossili caratterizzate da una maggiore facilità di stoccaggio e una elevata densità energetica. Nel prossimo futuro l'espansione delle fonti energetiche rinnovabili dovrà essere sostenuta da un'adeguata tecnologia di stoccaggio energetico e le batterie rappresenteranno una tecnologia centrale in questo senso.

Le batterie hanno raggiunto prestazioni soddisfacenti con lo sviluppo della tecnologia al litio, che ha permesso di progettare dispositivi elettronici sempre più performanti, sottili e leggeri. Negli ultimi decenni le batterie al litio stanno supportando il processo di elettrificazione dei mezzi di trasporto, raggiungendo un'elevata affidabilità e densità energetica [5]. Il litio è però un elemento estremamente raro nella crosta terrestre (0.0017 wt%), di conseguenza l'aumento dei costi dei componenti a base litio limita l'utilizzo di questa tecnologia per applicazioni a lungo termine e su larga scala [6]. Per questi motivi, ampi sforzi sono spesi per lo sviluppo di batterie alternative al litio.

Il potassio è un elemento su cui si è spostata l'attenzione, un metallo alcalino presente nello stesso gruppo del litio. L'utilizzo del potassio per la fabbricazione di batterie secondarie presenta il vantaggio di impiegare un elemento abbondante nella crosta terrestre (2.09 wt%) che può essere estratto in ampie quantità, con un potenziale redox  $K^+/K$  (-2.93 V) prossimo al potenziale redox  $Li^+/Li$  (-3.04 V) rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE). Inoltre, lo ione  $K^+$  usato come vettore tra gli elettrodi nelle batterie al potassio presenta una maggiore mobilità ionica e una minore energia di solvatazione avendo un raggio di Stokes minore rispetto agli ioni  $Li^+$  [6,7].

Questa tecnologia si trova tuttavia ancora ad uno stato germinale e necessita di ulteriori studi per cercare di migliorare alcuni difetti, come l'elevata reattività del potassio metallico e la bassa solubilità dello ione  $K^+$  nei comuni elettroliti utilizzati [7].

# 1. Introduzione alle batterie al potassio

Una batteria è un dispositivo elettrochimico utilizzato per la conservazione di energia chimica, che può essere all'occorrenza convertita in energia elettrica mediante reazioni di ossidoriduzione. Le batterie si dividono in batterie primarie e batterie secondarie. Le batterie primarie possono essere utilizzate una volta sola e poi devono essere smaltite, non potendo essere ricaricate. Sono normalmente utilizzate per dispositivi che richiedono una potenza limitata, come ad esempio orologi o telecomandi. Le batterie secondarie possono essere ricaricate mediante l'applicazione di una corrente elettrica e vengono utilizzate sia per applicazioni a bassa potenza come batterie per macchine fotografiche e telefoni cellulari sia per applicazioni ad elevata potenza come per i veicoli elettrici (EV).

Una batteria può essere costituita da più celle elettrochimiche collegate tra loro. Si possono distinguere due tipi di celle elettrochimiche: le *celle elettrolitiche*, dove l'energia elettrica viene convertita in energia chimica (corrispondente alla fase di carica di una batteria) e le *celle galvaniche*, dove l'energia chimica viene convertita in energia elettrica (corrispondente alla fase di scarica di una batteria) [8]. Una cella elettrochimica è costituita da un elettrodo positivo e un elettrodo negativo immersi in una soluzione elettrolitica. Il separatore impedisce il passaggio diretto degli elettroni tra i due elettrodi (cortocircuito), ma permette il passaggio di ioni positivi e negativi attraverso l'elettrolita [9]. Durante la scarica, all'elettrodo negativo o anodo avviene l'ossidazione con la liberazione di elettroni, che fluiscono attraverso il circuito esterno verso l'elettrodo positivo o catodo, dove avviene la riduzione. Durante la carica, il processo è inverso con gli elettroni che sono forzati verso l'elettrodo negativo o catodo da un potenziale esterno. Comunemente, l'elettrodo negativo viene posto come sinonimo di anodo (utilizzando come riferimento il processo di scarica) e in modo simile l'elettrodo positivo è sinonimo di catodo, tuttavia questa distinzione non è più valida se ci si riferisce al processo di carica. Per questi motivi per eliminare le ambiguità risulta più corretto riferirsi semplicemente ad anodo e catodo [8].

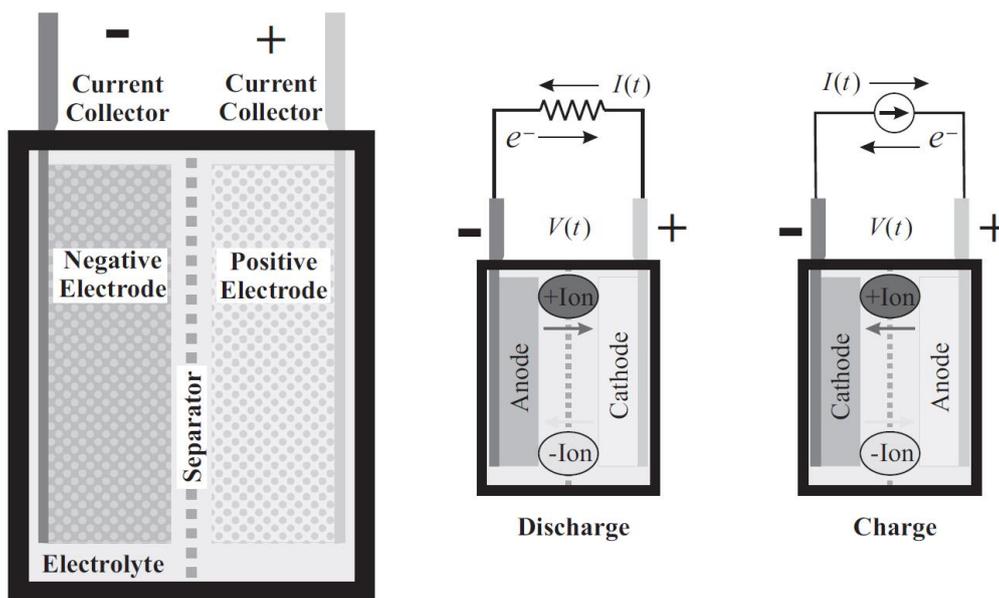


Figura 1.1 Schema di cella elettrochimica durante la scarica e la carica [9].

## 1.1 Storia delle batterie al potassio

Il primo prototipo di batteria al potassio è stato studiato da Ali Eftekhari nel 2003 [10]. In questo prototipo si utilizzava un catodo di blu di Prussia e un anodo di potassio metallico, ottenendo una cella con una ciclabilità maggiore di 500 cicli. Successivamente, nel 2007 un'azienda cinese (Starsway Electronics) portò sul mercato il primo lettore multimediale alimentato con una batteria al potassio, tuttavia non allegò sufficiente documentazione sul prodotto, come la durata della batteria e il tempo di ricarica [11]. Di seguito, lo studio delle batterie al potassio vide un periodo di pausa a causa di alcuni problemi di sicurezza e della crescente popolarità delle batterie al litio e al sodio [12]. Dal 2015, come osservabile in Figura 1.2, un crescente numero di ricerche scientifiche hanno evidenziato le potenzialità delle batterie al potassio e ampi miglioramenti sono stati effettuati in questo campo.

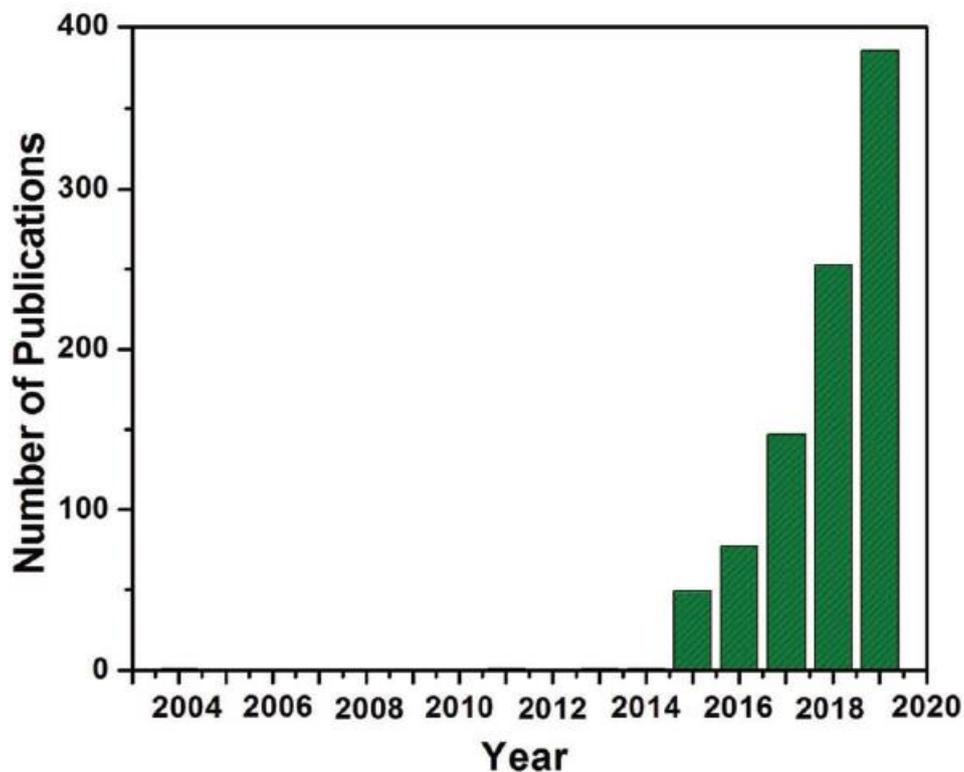


Figura 1.2 Numero di pubblicazioni scientifiche sulle batterie al potassio dal 2004 al luglio 2019 (dati ottenuti da Web of Science) [12].

Nei prossimi paragrafi verranno illustrati gli elettrodi utilizzabili per le batterie al potassio (anodi e catodi) e nel successivo capitolo verranno presentate le diverse tipologie di elettroliti, ponendo un maggiore accento sugli elettroliti polimerici, tema centrale del lavoro di tesi. L'elaborato si completerà con la successiva parte sperimentale in cui verrà presentato il lavoro svolto in laboratorio e le conclusioni ottenute.

## 1.2 Elettrodi per batterie agli ioni di potassio (KIB)

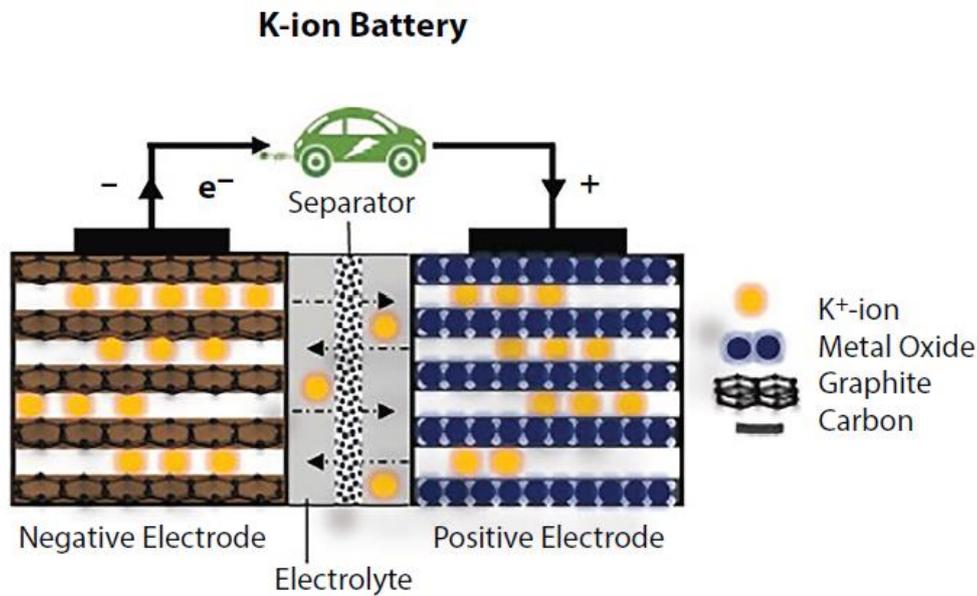


Figura 1.3 Scema di funzionamento di una batteria agli ioni di potassio (KIB) [13].

Le batterie agli ioni di potassio (KIB) nascono come alternativa alle batterie agli ioni di litio (LIB), principalmente per ovviare alla scarsità di quest'ultimo elemento nella crosta terrestre e alla distribuzione poco uniforme sul pianeta, motivi che non permettono un elevato margine di riduzione dei prezzi per questa tecnologia. Le KIB seguono il principio denominato in inglese "rocking chair" ovvero "sedia a dondolo", in modo simile a come avviene nelle batterie agli ioni litio (LIB) e nelle batterie agli ioni sodio (NIB), dove lo ione  $K^+$  si muove tra anodo e catodo durante le fasi di carica e scarica. Durante il processo di carica, gli atomi di potassio inseriti nel catodo diventano ioni  $K^+$ , rilasciando un elettrone al circuito esterno per poi muoversi attraverso l'elettrolita e raggiungere l'anodo, dove si ricombinano con gli elettroni forniti dal circuito esterno per riformare un atomo di potassio [12]. Durante la fase di scarica avviene il processo inverso.

Sono molti gli aspetti che hanno portato ad una maggiore interesse da parte della comunità scientifica verso la tecnologia agli ioni potassio. Un aspetto positivo di questa tipologia di batterie è la possibilità di intercalare, ovvero di inserire, gli ioni  $K^+$  tra i layer lamellari di grafite, anodo dall'elevata capacità specifica ( $273 \text{ mAh g}^{-1}$ ) ed ampiamente utilizzato per le LIB [14]. Lo ione  $K^+$  presenta, però, un raggio ionico maggiore ( $r = 1.38 \text{ \AA}$ ) rispetto al raggio ionico dello ione  $Na^+$  ( $r = 1.02 \text{ \AA}$ ) e dello ione  $Li^+$  ( $r = 0.76 \text{ \AA}$ ), per questo motivo risulta impegnativo studiare elettrodi che riescano ad ospitare questo ione [15]. Un ulteriore vantaggio è che il potassio (come anche il sodio) non forma leghe con l'alluminio a basse tensioni, permettendone l'utilizzo come collettore al posto del rame, con un'importante riduzione dei costi [12].

### 1.2.1 Catodi per le batterie agli ioni di potassio (KIB)

La prima tipologia di catodi utilizzati per le KIB che verranno trattati sono gli ossidi di metalli di transizione a strati, caratterizzati da una formula di struttura del tipo  $A_xMO_2$ , dove A indica il metallo alcalino ( $A = Li, Na, K$ ) e M indica il metallo di transizione ( $M = Co, Mn, Cr$ ). Questa

tipologia di catodi è conosciuta e ampiamente studiata per le LIB, in particolare il  $\text{LiCoO}_2$  viene utilizzato per le batterie utilizzate per alimentare alcuni dispositivi elettronici portatili. La facilità di sintesi e di utilizzo in condizioni ambientali, unita ad una eccellente capacità mantenuta su un ampio spettro di temperature, hanno favorito il successo e la diffusione del  $\text{LiCoO}_2$  [16].

Per quanto riguarda i catodi a base potassio, i primi ossidi metallici a strati furono documentati da Delmas et al. [17] nel 1975, che prepararono - dalla reazione tra potassio e ossido di cobalto - due ossidi del tipo  $\text{K}_x\text{CoO}_2$ , con  $x = 0.5$  per il  $\text{P3-K}_x\text{CoO}_2$  ( $R-3m$ ) e  $x = 0.67$  per il  $\text{P2-K}_x\text{CoO}_2$  ( $P63/mmc$ ). Tuttavia, le proprietà elettrochimiche non furono studiate fino al 2005, quando Taniguchi et al. [18] documentarono la deintercalazione di  $\text{K}^+$  mediante l'ossidazione con  $\text{Br}_2$  nel  $\text{P2-K}_{0.55}\text{CoO}_2$ . Venne anche documentata la possibilità di reinserimento di  $\text{K}^+$  mediante la reazione con  $\text{KOH}$  attraverso un processo di scambio ionico. In un altro studio [19], si documentarono le proprietà del  $\text{P2-K}_{0.6}\text{CoO}_2$ , verificando che una maggiore quantità di potassio poteva essere scambiata a causa del maggior contenuto nella struttura. Tuttavia, la capacità si mantenne simile a strutture con minore quantità di potassio ( $\approx 80 \text{ mAh g}^{-1}$ ) e l'elettrodo mantenne il 60% della capacità iniziale con un'efficienza columbica del 99% dopo 120 cicli. Le cause della diminuzione della capacità sono da ricercare in alcune reazioni secondarie tra l'elettrodo di potassio metallico e l'elettrolita e nella formazione di un'interfaccia solido elettrolita (SEI) non voluta sulla superficie del materiale attivo.

Sono recentemente stati studiati anche ossidi metallici a base manganese come nel lavoro svolto da Vaalma et al. [20], dove il  $\text{P}^2\text{-K}_{0.3}\text{MnO}_2$  altamente cristallino è stato sintetizzato mediante la decomposizione termica di  $\text{KMnO}_4$ . L'elettrodo ottenuto presenta una capacità di  $\approx 130 \text{ mAh g}^{-1}$  e una buona stabilità, mantenendo il 68% della capacità iniziale dopo 700 cicli. L'accoppiamento del catodo con un anodo a base di un composto di carbonio *hard carbon/carbon black* con un elettrolita a base di KFSI in EC:DEC è un importante caposaldo nelle KIB in quanto ha dimostrato buone performance elettrochimiche anche dopo 100 cicli con un'efficienza columbica del 99%. Un altro ossido metallico a base manganese che è stato recentemente studiato è il  $\text{P3-K}_{0.5}\text{MnO}_2$ , presenta una capacità di  $\approx 100 \text{ mAh g}^{-1}$  con una buona stabilità. Mediante un diffrattometro a raggi X (XRD) è stato possibile anche verificare la transizione di fase causata dall'inserimento/espulsione di ioni  $\text{K}^+$  dalla struttura cristallina, con il passaggio da una struttura P3 ad una struttura O3 con la rimozione di ioni  $\text{K}^+$  [21].

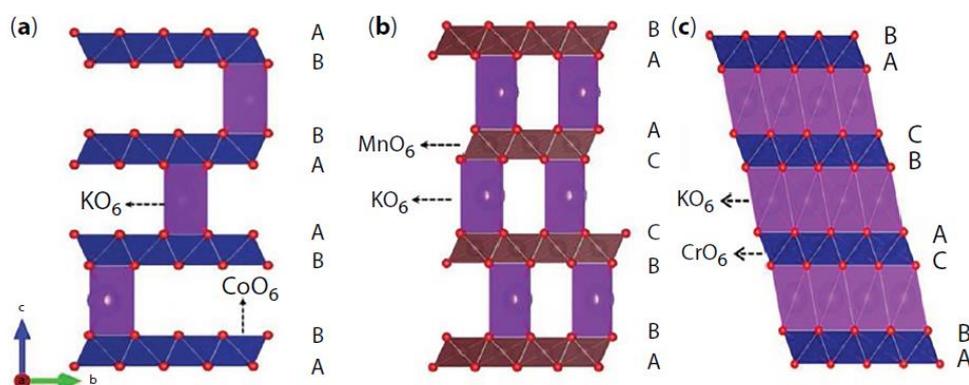


Figura 1.4 La struttura cristallina di alcuni ossidi di metalli di transizione: (a)  $\text{P2-K}_{0.6}\text{CoO}_2$ , (b)  $\text{P3-K}_{0.5}\text{MnO}_2$ , (c)  $\text{P3-KCrO}_2$  [13].

Un'altra famiglia di catodi utilizzati nelle KIB sono gli *esacianoferrati* (HCF), composti con formula di struttura del tipo  $A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ , dove A indica un metallo alcalino (A = Li, Na, K), M un metallo di transizione (M = Fe, Mn, Co, Ni) e x dipende dalla valenza di M e Fe, può variare da 0 a 2. Presentano una struttura aperta del tipo metal-organic-framework (MOF) cubica a facce centrate (FCC), dove il  $Fe^{2+}$  e  $M^{2+}$  sono alternativamente posti ai vertici della cella intervallati dal legante organico. Questa struttura aperta 3D può ospitare uno ione alcalino ed eventualmente molecole d'acqua [16]. Il blu di Prussia (PB) è forse il più noto di questa categoria, ed è caratterizzato da una colorazione blu scuro, utilizzata già in passato come colorante.

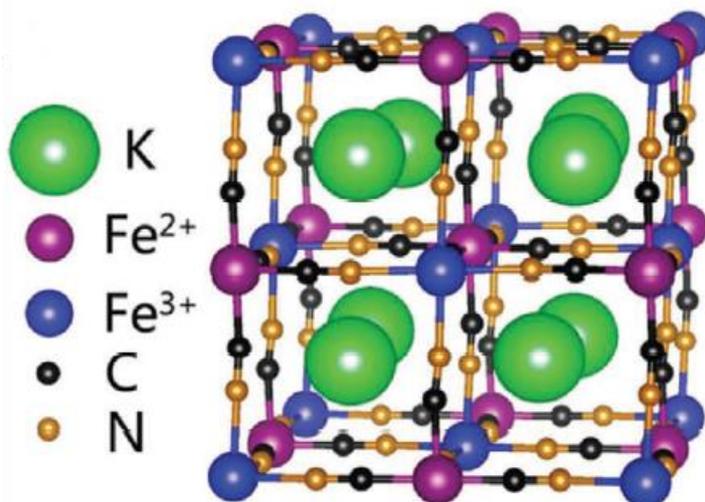
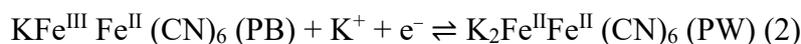
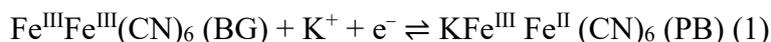


Figura 1.5 Struttura cristallina del blu di Prussia [22].

Etfekhari [10] utilizzò un PB, in cui la metà dei siti di K erano occupati, come catodo per la costruzione del primo prototipo di batteria al potassio nel 2003. Ottenne il catodo mediante deposizione elettrochimica, assemblò la cella con un anodo di potassio metallico e  $KBF_4$  come elettrolita. Il comportamento elettrochimico del PB durante i cicli di scarica e carica segue due reazioni, un'ossidazione a *verde Berlino* (BG) e una riduzione a *bianco di Prussia* (PW).



La cella presenta una capacità specifica di  $78 \text{ mAh g}^{-1}$  con una ritenzione di capacità dell'88% dopo 500 cicli. Si ipotizzò la possibilità di utilizzare questo catodo anche nelle batterie al litio, ma il maggiore raggio Stokes di quest'ultimo non garantiva un inserimento/estrazione del Li totalmente reversibile.

In successive simulazioni a primi principi, si è dimostrato che nel caso di  $Li^+$  e  $Na^+$  l'intercalazione avviene preferenzialmente nel sito a facce centrate 24d, mentre nel caso  $K^+$ ,  $Rb^+$  e  $Cs^+$  avviene nel sito corpo centrato 8c, caratterizzato da un maggiore spazio. Inoltre, si è evidenziato che la tensione di intercalazione è dipendente dal raggio ionico della specie inserita. L'inserimento di ioni di raggio maggiore a tensioni più elevate, come il  $K^+$ , garantisce una maggiore densità energetica, ma dal punto di vista cinetico vi è una minore diffusività a causa delle maggiori dimensioni [23].

Negli ultimi anni, nuove composizioni di HCF sono state studiate per cercare di migliorare le prestazioni di questa tipologia di catodi. Si è anche studiata l'influenza della dimensione dei cristalli nel comportamento di questi elettrodi. In particolare, He et al. [24] hanno riportato la sintesi di  $K_{1.69}Fe[Fe(CN)_6]_{0.90} \cdot 0.4H_2O$  mediante una metodica che permette un'eccellente controllo delle dimensioni e della morfologia dei cristalli, osservando un'importante influenza delle dimensioni nel comportamento elettrochimico. Il miglior catodo è risultato quello composto da cristalliti di 20 nm di diametro, che presenta una capacità specifica di  $\approx 140 \text{ mAh g}^{-1}$  e una capacità residua pari al 60% dopo 300 cicli. Prestazioni elettrochimiche parzialmente inferiori sono state osservate per cristalliti di 160-200 nm di diametro. Nel caso di cristalli micrometrici, la capacità crolla drasticamente a  $\approx 10 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Un'ulteriore categoria di catodi per le KIB è quella dei *composti polianionici*, caratterizzati da una formula di struttura del tipo  $AM_x[(XO_4)]_y$ , dove M è un metallo di transizione ( $M = Fe, V, Ti, Mn, \dots$ ), X è un non-metallo come P o S, A è un metallo alcalino. Sono composti caratterizzati da strutture cristalline diverse tra di loro con un'elevata stabilità termica e strutturale. In aggiunta, un altro vantaggio di questa tipologia di catodi è la migliore schermatura dell'interazione  $K^+ - K^+$  nella struttura cristallina rispetto agli ossidi di metalli di transizione a strati, dove questa repulsione limita lo stoccaggio del potassio nella struttura [12].

Una struttura che è stata proposta da Recham et al. [25] come ottimale candidata per ospitare ioni alcalini presenta una formula del tipo  $KMSO_4F$  ( $M = Fe, Ni, Co$ ), dove la struttura cristallina è costituita da catene di ottaedri  $MO_4F_2$ , connessi attraverso gli atomi di F, che si alternano in posizione cis e trans rispetto alla lunghezza della catena. La catena costituita da unità ottaedriche è unita da due gruppi  $SO_4$  in modo da ottenere una struttura 3D, come osservabile in Figura 1.6. L'orientamento delle catene ottaedriche nella struttura cristallina genera due ampie vacanze ( $4.3 \text{ \AA} \times 4.8 \text{ \AA}$ ) nelle direzioni [100] e [010], che possono ospitare ioni  $K^+$ . Le successive prove di inserimento-estrazione di potassio hanno causato una variazione di volume del 10.8% ed è stato possibile inserire fino a 0.8 ioni  $K^+$  per ogni vacanza. Lo studio si è, però, focalizzato maggiormente sulla possibilità di inserire il potassio e sulla struttura del polianione rispetto alle prestazioni nell'ambito elettrochimico.

In un altro studio [26], è stato proposto l'utilizzo di  $FePO_4$  amorfo nanoporoso come materiale per l'intercalazione di  $K^+$ . L'elettrodo presentava una capacità specifica iniziale di  $156 \text{ mAh g}^{-1}$  rispetto  $K^+/K$  con una tensione media operativa di 2.5 V e un mantenimento del 70% della capacità iniziale dopo 50 cicli. A seguito dell'analisi XRD, dopo i primi cicli di scarica si è evidenziata la formazione della fase cristallina monoclinica  $KFe_2(PO_4)_2$ , dopo i primi cicli di carica la fase presente è completamente amorfa. In questo modo, è stato possibile dimostrare la transizione reversibile da fase amorfa a fase cristallina a seguito dell'intercalazione del potassio nel catodo.

A seguito del successo ottenuto dai composti polianionici a base vanadio nelle LIB e NIB, questi sono stati anche studiati per applicazioni nel campo delle batterie al potassio.  $KVPO_4F$  e  $KVOPO_4$  hanno attirato l'attenzione degli studiosi perché presentano una tensione media di scarica maggiore di 4 V [27]. Questi composti polianionici dal reticolo cristallino ortorombico strutturalmente identico al  $KTiOPO_4$  presentano una capacità specifica di scarica di  $\approx 92 \text{ mAh g}^{-1}$  per il  $KVPO_4F$  e di  $\approx 84 \text{ mAh g}^{-1}$  per il  $KVOPO_4$  con l'elettrolita  $KPF_6$  1 M in etilene

carbonato (EC)/propilene carbonato (PC) a 2-5 V. Un'ulteriore caratteristica interessante è la ridotta contrazione volumica durante la carica, che si attesta al 5.8% per  $\text{KVPO}_4\text{F}$  e al 3.3% per  $\text{KVOPO}_4$ , valori che dovrebbero garantire delle buone prestazioni della cella. La struttura aperta di questi cristalli e la bassa acidità di Lewis dello ione  $\text{K}^+$  ne permettono un'elevata diffusione all'interno del catodo con basse polarizzazioni [16].

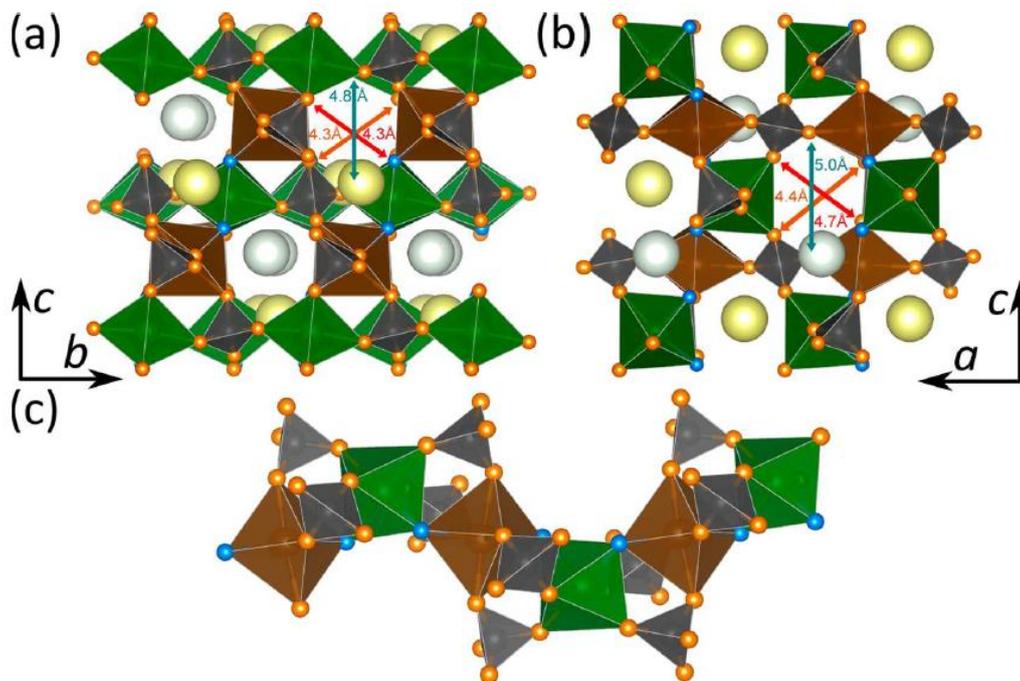


Figura 1.6 Struttura cristallina del  $\text{KMSO}_4\text{F}$ : a) vista lungo l'asse  $a$  della cella elementare, b) vista lungo l'asse  $b$  della cella elementare, c) catena di ottaedri  $\text{MO}_4\text{F}_2$  [25].

Nella categoria dei catodi *organici* rientrano quei catodi costituiti da molecole organiche, principalmente formate da più anelli aromatici condensati, che possono accomodare ioni  $\text{K}^+$  nella loro struttura. Si tratta di una famiglia di catodi interessanti in particolare per la facilità con cui possono accogliere ioni di grosse dimensioni grazie alla loro intrinseca flessibilità. Inoltre, il fatto di essere costituiti da molecole organiche rende questa tipologia di catodi potenzialmente *low-cost*, ecologici, riciclabili e ampiamente adattabili. Tuttavia, il principale difetto di questa categoria di catodi è l'elevata solubilità negli elettroliti organici utilizzati comunemente nelle KIB, che affligge negativamente le prestazioni elettrochimiche di queste celle limitandone le applicazioni. Alcune soluzioni possono essere trovate nell'inserimento di gruppi polari, nella realizzazione di legami ionici, nella polimerizzazione o nella formazione di compositi con materiali carboniosi [28].

La prima famiglia di catodi organici include le anidridi, in particolare la perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride (PTCDA) è uno dei catodi più studiati per le KIB [12]. La PTCDA è costituita da una struttura monoclinica con una morfologia 1D "rod-shape". L'acquisizione di due ioni  $\text{K}^+$  nella struttura avviene mediante la loro reazione con due gruppi carbonili e la formazione di due enolati di potassio, come illustrato in Figura 1.7. Nella finestra di potenziale 3.5-1.5 V, i due ioni  $\text{K}^+$  reagiscono reversibilmente fornendo una capacità specifica di  $\approx 130 \text{ mAh g}^{-1}$  con una ritenzione della capacità del 66.1% dopo 200 cicli [29]. Se si estende la finestra di potenziale tra 3.5-0.01 V, è stata documentata la possibilità di inserire fino a 11 ioni  $\text{K}^+$  nella

molecola, di cui però solo 6 possono essere reversibilmente rilasciati. L'inserimento di un numero così elevato di ioni  $K^+$  è attribuito all'interazione con i carboni insaturi della molecola di PTCDA e causa una capacità specifica per la prima scarica di  $753 \text{ mAh g}^{-1}$ , tuttavia durante la seguente carica si ottiene una capacità specifica di  $413 \text{ mAh g}^{-1}$  con una efficienza coulombica del 46%, ad indicare che solo 6 atomi di potassio possono essere effettivamente rimossi dal  $K_{11}$ PTCDA. Va inoltre sottolineato come il numero massimo di ioni di metalli alcalini che possono reagire con il PTCDA dipenda dal raggio ionico e dalle interazioni tra gli ioni, nel caso del sodio il numero massimo di ioni intercalabili è 15, mentre nel caso del litio sono intercalabili fino a 28 ioni.

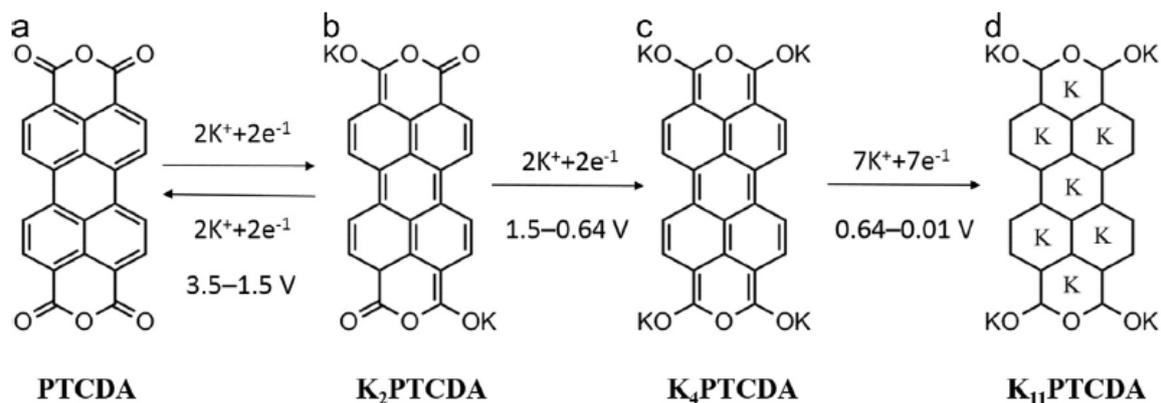


Figura 1.7 Schema di reazioni proposte del PTCDA nelle KIB durante i cicli di scarica/carica [29].

Sono, tuttavia, stati evidenziati due problemi per il PTCDA: la solubilità in molti elettroliti e la bassa conducibilità elettrica [28]. Per risolvere queste problematiche è stato proposto un trattamento termico del PTCDA a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , che aumenta la conducibilità termica dell'elettrodo e la resistenza alla dissoluzione, ottenendo una capacità specifica di  $101 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0.02 \text{ A g}^{-1}$  per oltre 550 cicli [30].

Un'altra famiglia di catodi organici che sono stati studiati include i chinoni, in particolare partendo dall'antrachinone (AQ), che presenta buone performance elettrochimiche. Lo si è polimerizzato per limitarne la dissoluzione nell'elettrolita, ottenendo il poli(antrachinonesolfuro) (PAQS), che ha mostrato una capacità specifica di  $\approx 200 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0.02 \text{ A g}^{-1}$ , con il mantenimento del 75% della capacità iniziale dopo 50 cicli [31]. Dall'analisi delle curve CV è possibile osservare due discese del potenziale a  $2.1 \text{ V}$  e  $1.6 \text{ V}$ , corrispondenti rispettivamente all'inserimento di due ioni  $K^+$  e responsabili di una capacità specifica di  $\approx 100 \text{ mAh g}^{-1}$  ciascuna.

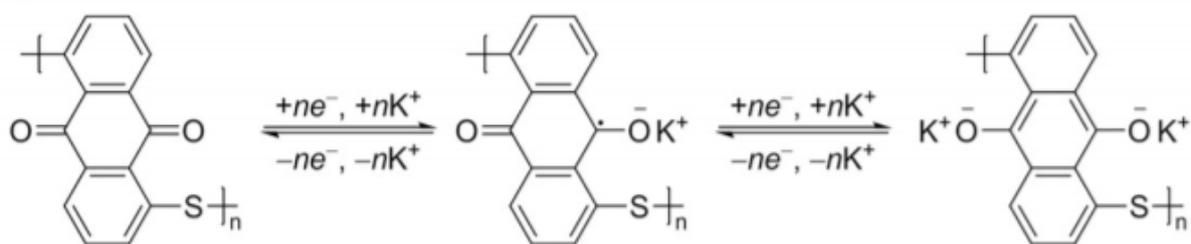


Figura 1.8 Meccanismo redox proposto per l'inserimento del potassio nel PAQS [31].

Il dipotassio rodizonato ( $K_2C_6O_6$ ), appartenente alla famiglia dei composti policarbonilici, è un esempio di elettrodo ad inserimento/estrazione ultraveloce per le KIB. Presenta quattro gruppi carbonilici e due gruppi  $-OK$ , che possono essere convertiti in gruppi carbonilici a tensioni elevate, ed è caratterizzato da una capacità specifica di scarica di  $212 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0.2C$  e di  $164 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $10C$  [32]. La presenza di cariche sulla molecola limita sensibilmente la solubilità del  $K_2C_6O_6$  nell'elettrolita. Nella finestra elettrochimica  $1-3.2 \text{ V}$ , solo due ioni  $K^+$  possono essere inseriti in  $K_2C_6O_6$ ; estendendo la finestra elettrochimica a  $0.1 \text{ V}$  quattro ioni  $K^+$  vengono scambiati portando la capacità specifica a  $428 \text{ mAh g}^{-1}$ . Il comportamento ultraveloce di questo elettrodo viene attribuito all'elevata diffusione dello ione  $K^+$ , al comportamento da semiconduttore del  $K_2C_6O_6$  con uno stretto band gap di  $\approx 0.9 \text{ eV}$  e alla buona conducibilità ionica dell'elettrolita. Si è successivamente documentata la costruzione di una cella completa utilizzando il  $K_2C_6O_6$  come catodo e il  $K_4C_6O_6$  come anodo, che presenta una tensione operativa di  $1.1 \text{ V}$  e una densità di energia di  $35 \text{ Wh kg}^{-1}$ .

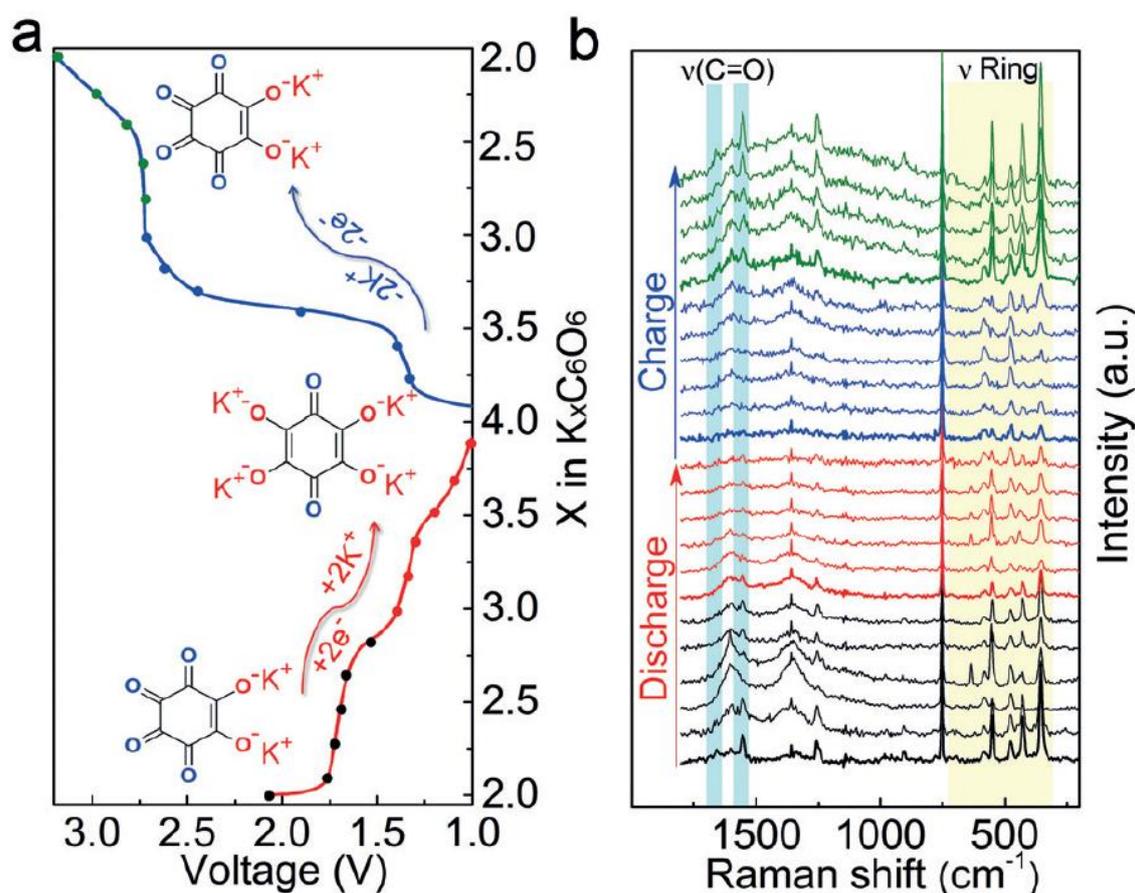


Figura 1.9 a) Curve di carica/scarica per  $K_2C_6O_6$  con punti indicanti i corrispondenti spettri Raman; b) Corrispondenti spettri Raman [32].

### 1.2.2 Anodi per le batterie agli ioni di potassio (KIB)

Il *potassio metallico* è stata la prima tipologia di anodo utilizzata per le KIB, principalmente a causa dell'elevata capacità teorica. Il potassio metallico è, tuttavia, estremamente sensibile all'umidità e, a causa di una distribuzione non uniforme degli elettroni, possono avvenire delle reazioni secondarie che favoriscono la formazione di dendriti e la costante rottura dello strato di interfase tra solido ed elettrolita (SEI) [12]. La continua rottura e la conseguente riformazione del SEI causano un eccessivo consumo dell'elettrolita, un aumento della polarizzazione e un comportamento capacitivo della cella, con un decadimento delle caratteristiche elettrochimiche. Inoltre, la formazione di dendriti è dannosa anche dal punto di vista della sicurezza in quanto possono causare il cortocircuito della cella e la degradazione dell'elettrolita con la formazione di eventuali prodotti di reazione gassosi. Per questi motivi, negli ultimi anni si è cercato di superare la tecnologia del potassio metallico verso anodi che ospitassero lo ione potassio all'interno della loro matrice, garantendo quindi migliori standard di sicurezza.

Recentemente, l'utilizzo della *grafite* come anodo per le KIB è stato ampiamente studiato, anche a seguito dei successi di questa tipologia di anodo nelle LIB. La possibilità di formare composti di intercalazione della grafite (GIC) da parte del potassio sono stati documentati già a partire dal 1932 [33]. Per intercalazione si intende l'inserimento di uno ione all'interno di una struttura cristallina lamellare 2D, come può essere la struttura della grafite. Nelle convenzionali tecniche di intercalazione in fase vapore, la grafite e l'intercalante sono riscaldati ad elevata temperatura, la quantità di intercalante efficacemente inserito nella grafite è inversamente proporzionale alla differenza di temperatura tra i due [34]. Utilizzando questo metodo, è stato possibile identificare alcune fasi che caratterizzano la formazione di GIC da parte del potassio. Il primo composto che si osserva è lo stadio tre  $KC_{36}$  tra 0.3 e 0.2 V, successivamente vi è lo stadio due  $KC_{24}$  tra 0.2 e 0.1 V e infine lo stadio uno  $KC_8$  a 0.01 V. Il numero dello stadio identifica il numero di *layer* di grafene che separano la *layer* in cui è stato intercalato il potassio, dove lo ione forma un reticolo esagonale 2D in cui occupa il sito al centro degli esagoni. Mediante simulazioni di teoria del funzionale della densità (DFT) [35], è stato possibile verificare la maggiore facilità nell'inserire lo ione  $K^+$  nella grafite rispetto al  $Li^+$ , presentando una minore entalpia di formazione il  $KC_8$  ( $-27.5 \text{ kJ mol g}^{-1}$ ) rispetto al  $LiC_6$  ( $-16.5 \text{ kJ mol g}^{-1}$ ), ultimo stadio dell'intercalazione del litio. Inoltre, il coefficiente di diffusione calcolato del  $KC_8$  ( $2.0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) è maggiore di quello del  $LiC_6$  ( $1.5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ); questi fattori rendono la grafite, di cui si conoscono le ottime applicazioni nelle LIB, un interessante anodo da utilizzare nelle KIB. I precedenti stadi sono stati documentati da parte di Jian et al. [14] nel primo studio di intercalazione elettrochimica del potassio nella grafite. Mediante un'analisi XRD *ex situ* di alcuni stadi di una semi-cella K/grafite, sono stati osservati nella finestra di potenziale 0.3-0.01 V gli stadi  $KC_{36}$ ,  $KC_{24}$  e  $KC_8$ , come illustrato in Figura 1.10. La cella presenta un'espansione volumica del 61%, ma dall'analisi XRD è evidenziata una buona reversibilità nella formazione della fase  $KC_8$ . Si può, tuttavia, evincere dall'ampiamiento del picco della grafite un certo grado di danneggiamento della grafite a seguito dell'intercalazione del potassio. La cella K/grafite con  $KPF_6$  0.8 M in EC:DEC 1:1 presenta a C/10, ovvero alla corrente tale da permettere la carica in 10 h, una capacità specifica di  $273 \text{ mAh g}^{-1}$  prossima alla capacità teorica di  $279 \text{ mAh g}^{-1}$ . Tuttavia, come è stato evidenziato anche nelle LIB, ad elevate correnti di carica la capacità specifica decresce in modo importante, nel caso specifico la capacità specifica a 1C è di  $80 \text{ mAh g}^{-1}$ . Nello studio si ipotizza che la causa di questo comportamento possa essere

l'espansione di volume estremamente elevata della compatta struttura grafite, si è quindi voluto confrontare il comportamento della grafite con quello di una struttura carboniosa meno compatta, avente una minore densità. Partendo da PTCDA è stato prodotto un *soft carbon*, mediante pirolizzazione a 900 °C, ottenendo una struttura sostanzialmente priva di elementi non carboniosi con un buon grado di aromaticità e una densità di 1.6 g cm<sup>-3</sup> rispetto ai 2.3 g cm<sup>-3</sup> della grafite. Curiosamente è stata ottenuta una capacità di 273 mAh g<sup>-1</sup> a C/40 con un buon mantenimento della capacità a correnti più elevate 210 mAh g<sup>-1</sup> a 1C e 140 mAh g<sup>-1</sup> a 5C, a sostegno della precedente tesi sul decadimento della capacità specifica a elevati C-rates a causa dell'espansione volumica della grafite.

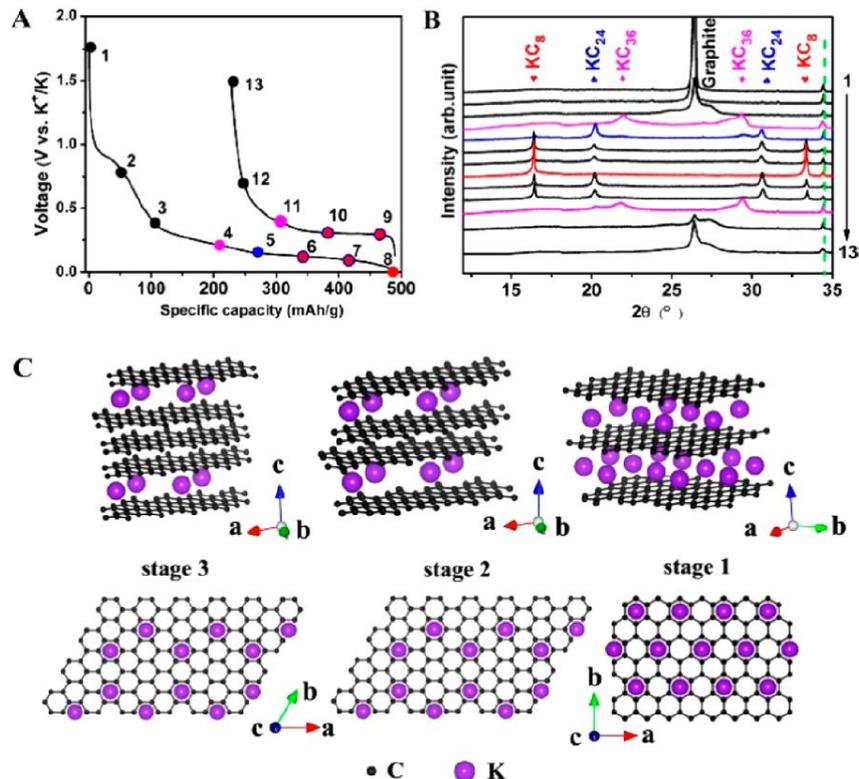


Figura 1.10 a) Misura galvanostatica del primo ciclo a C/10; b) Spettri XRD corrispondenti ai punti evidenziati in A; c) Illustrazione di diversi stadi di K-GIC vista di lato (riga sopra) e vista dall'alto (riga sotto) [14].

In un successivo studio [36], si è valutato il comportamento della grafite a lungo termine, ottenendo una capacità specifica di 246 mAh g<sup>-1</sup> e un mantenimento della capacità pari a 89% della capacità iniziale dopo 200 cicli. Nello stesso studio, si è valutata l'influenza dell'elettrolita sulle prestazioni elettrochimiche della grafite, confrontando tre soluzioni 1 M di KPF<sub>6</sub> in EC:DEC, EC:PC e EC:DMC. La migliore efficienza coulombica sul primo ciclo è stata ottenuta in EC:PC ed è rapidamente cresciuta fino a raggiungere il 95% dopo 10 cicli. Nelle altre due soluzioni, la presenza di DEC e DMC poco stabili a bassa tensione sembra essere la causa delle peggiori prestazioni elettrochimiche. Nel caso della soluzioni di EC:DMC, non viene mai raggiunta un'efficienza coulombica del 90% e dopo il 70° ciclo vi è un rapido peggioramento delle prestazioni; ciò suggerisce che non si riesca a formare un SEI stabile e che il DMC continui a degradarsi durante i cicli di carica e scarica.

Un recente studio [37] ha valutato le prestazioni della grafite dopo un numero elevato di cicli ad elevati C-rates, ovvero ad elevate correnti di carica/scarica. Si è evidenziato come l'elettrolita svolga un ruolo centrale nel determinare le prestazioni elettrochimiche della cella. La grafite con un elettrolita a base DME presenta una capacità specifica iniziale di scarica di 94 mAh g<sup>-1</sup>, che decresce a 50 mAh g<sup>-1</sup> dopo 3800 cicli a 10C, dimostrando un buon mantenimento della capacità anche a correnti elevate. La cella a base DME ha, inoltre, dimostrato una maggiore efficienza coulombica sui primi cicli rispetto all'elettrolita EC/DMC (87.4% vs. 69.6%), una minore espansione sul piano (002) della grafite (7.7% vs. 63%) e una maggiore tensione di intercalazione dello ione K<sup>+</sup> nella grafite (0.7 V vs. 0.2 V). A livello morfologico, il SEI prodotto nel caso del DME è trascurabile rispetto a quello prodotto con EC/DMC.

Sono stati studiati anche *altri materiali carboniosi*, oltre la grafite, che presentano buone proprietà elettrochimiche. Il grafene, appartenente alla famiglia della grafite, rappresenta un materiale attrattivo anche nell'ambito elettrochimico avendo un'ampia area superficiale e un'elevata conducibilità. Esistono molte strategie che vengono utilizzate per ottimizzare le proprietà elettrochimiche del grafene e aumentare la bagnabilità dell'elettrolita, tra cui la formazione di difetti puntuali e l'inserimento di eteroatomi. Il fluoro, essendo l'elemento più elettronegativo, viene spesso utilizzato come eteroatomo nel grafene, modificandone l'ibridizzazione da sp<sup>2</sup> a sp<sup>3</sup>.

Zhao et al. [38] hanno riportato la fluorurazione di una grafite microcristallina mediante semplice immersione in soluzione di acido fluoridrico, ottenendo un contenuto finale di fluoro pari all'1.02% e un aumento della distanza interlamellare, che ha contribuito a ridurre la variazione di volume. L'incorporazione del fluoro all'interno degli strati di grafene e l'aumento della distanza interlamellare hanno aumentato la velocità di diffusione dello ione K<sup>+</sup> all'interno dell'anodo. La capacità specifica di 320 mAh g<sup>-1</sup> è maggiore di quella ottenibile con la grafite, inoltre l'elettrodo presenta un mantenimento della capacità pari al 74.6% della capacità iniziale dopo 100 cicli.

Il doping del grafene con atomi di azoto è ampiamente documentato in letteratura. In questo modo, è possibile creare difetti estrinseci all'interno del grafene, in modo da favorire l'interazione tra elettrodo ed elettrolita e migliorare le prestazioni elettrochimiche della cella.

Share et al. [39] hanno documentato per la prima volta che il doping con azoto di un *few-layered graphene* può aumentare la capacità teorica specifica da un massimo di 278 mAh g<sup>-1</sup> nel caso della grafite ad oltre 350 mAh g<sup>-1</sup> alla corrente di 50 mA g<sup>-1</sup>, valore assai vicino alla capacità teorica dalla grafite nelle LIB. L'inserimento di eteroatomi di azoto nella struttura del grafene ha causato la formazione di *dangling bonds* e vacanze, che hanno favorito la formazione dei prodotti di intercalazione KC<sub>8</sub>. Mediante la tecnica Raman *in situ*, è stato possibile documentare le fasi di intercalazione del potassio nel grafene dopato e non dopato ed evidenziare come le migliori prestazioni nel grafene dopato siano state garantite dall'eteroatomo nella struttura, ottenendo un aumento di sei volte nelle prestazioni elettrochimiche tra le due tipologie di grafene analizzate.

La presenza di strutture amorfe, o amorfe con micro-domini grafitici randomici, di alcune strutture carboniose ha migliorato la conduttività ionica, il trasporto elettronico e ridotto l'espansione causata dall'intercalazione. Per questi motivi, molti composti carboniosi sono stati studiati come materiali per la fabbricazione di anodi, in particolare carboni non grafitici dopati da eteroatomi, *hard* e *soft* carbons. La differenza principale nelle ultime due tipologie di carboni è che gli *hard carbons* non sono convertibili in grafite, neanche a temperature elevate e presentano una struttura più disordinata, mentre i *soft carbons* sono convertibili in grafite. Le fonti di produzione di queste tipologie di carboni sono varie ed è possibile ottenerli sia da fonti fossili che da biomasse mediante trattamenti termici.

Molti vegetali possono essere utilizzati per la produzione sostenibile di carboni per applicazioni elettrochimiche. In un recente studio [40], è stata documentata la produzione di *hard carbon* mediante trattamento termico a 500 °C della soia. La temperatura del trattamento termico non eccessivamente elevata ha permesso, secondo gli autori, di ottenere un carbone con ampia area superficiale media, ampi spazi interlamellari e bassa grafittizzazione. In questo modo, è stato possibile ottenere l'inserimento degli ioni  $K^+$  nella struttura carboniosa, principalmente mediante adsorbimento superficiale rispetto all'intercalazione tipica dei materiali grafitici, come illustrato in Figura 1.11. L'*hard carbon* ottenuto mediante il precedente trattamento termico ha presentato le migliori prestazioni elettrochimiche, garantendo una capacità specifica di scarica di 225 mAh  $g^{-1}$  e una ciclabilità di 900 cicli. La formazione di prodotti carboniosi porosi è garantita dalle reazioni di attivazione con idrossido di potassio (KOH), che reagendo con il carbonio favorisce la produzione di prodotti di reazione gassosi quali  $CO_2$ ,  $CO$  e  $H_2$ , che generano una struttura microporosa verificata mediante analisi BET. Nello studio viene, inoltre, presa in considerazione la possibilità di aumentare l'efficienza columbica della cella mediante la deposizione di un sottile strato di  $Al_2O_3$  sull'anodo con il compito di ridurre le reazioni tra elettrolita ed elettrodo, comportandosi da SEI layer artificiale. Il *coating* di spessore minore di 10 nm è stato depositato mediante *atomic layer deposition* (ALD) e ha permesso di ottenere dopo 10 cicli una efficienza columbica del 99.7%.

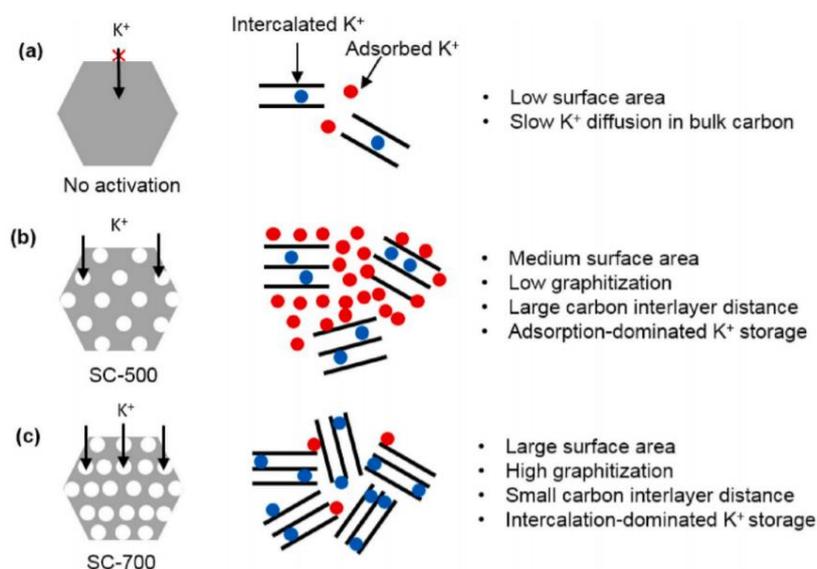


Figura 1.11 Schema dell'interazione di  $K^+$  con *hard carbon* derivato da soia a) senza attivazione con KOH, b) con attivazione con KOH a 500 °C e c) con attivazione con KOH a 700 °C [40].

Nanjudan et al. [41] hanno documentato la preparazione di *hard carbon* da cellulosa mediante pirolisi in atmosfera inerte a temperature di 1000 °C, 1300 °C e 1400 °C. Mediante *field emission scanning electron microscopy* (FESEM) e *transmission electron microscopy* (TEM), è stata verificata la formazione di una struttura piuttosto porosa e altamente disordinata di carbonio. Aumentando la temperatura di pirolisi, le porosità diminuiscono ed è possibile osservare un'orientazione casuale dei cristalliti nella struttura. La diminuzione dell'area superficiale è stata verificata mediante analisi BET, che ha confermato una diminuzione dell'area superficiale all'aumentare della temperatura di pirolisi passando da 522 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 19 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, rispettivamente, per il carbone ottenuto a 1000 °C e a 1400 °C. Ulteriori analisi mediante spettroscopia Raman hanno evidenziato la presenza di maggiori difetti nei carboni ottenuti a temperatura minore con il rapporto tra la banda D e la banda G, che passa da 1.85 a 1.48 per il carbone ottenuto a 1000 °C e 1400 °C, rispettivamente. La natura dei difetti è stata successivamente evidenziata mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). I difetti sono causati dalla presenza di gruppi ossidrilici, chetoni e eteri, presenti maggiormente nel carbone ottenuto mediante pirolisi a 1000 °C, che sembra essere la temperatura ottimale per ottenere una maggiore efficienza energetica e buone prestazioni elettrochimiche. Per verificare l'effetto dei gruppi funzionali ossigenati e l'interazione con lo ione K<sup>+</sup>, è stata effettuata una simulazione DFT, che ha evidenziato come la presenza di questi gruppi permetta al potassio di formare legami più energetici rispetto al composto KC<sub>8</sub> nella grafite. Si evidenzia, tuttavia, che la presenza di gruppi carbossilici potrebbe formare con il potassio legami estremamente energetici, che non permettano un adeguato grado di reversibilità durante i cicli di carica e scarica della cella. La presenza di una struttura porosa ricca di ossigeno nel carbone ottenuto a 1000 °C ha permesso di ottenere un'elevata capacità specifica di 294 mAh g<sup>-1</sup> e un'efficienza coulombica prossima al 100% dopo 1000 cicli.

Un'altra tipologia di materiale carbonioso non grafítico che può essere utilizzato per la produzione di anodi nelle KIB sono i nanotubi di carbonio (CNTs). Il cambio di volume dovuto all'intercalazione degli ioni K<sup>+</sup> nei CNTs è di circa il 61%, questo suggerisce una ridotta stabilità di questi anodi durante i cicli di carica/scarica e la propensione ad essere soggetti a severi danni meccanici [42]. Wang et al. [43] hanno proposto una soluzione a questo problema sintetizzando una struttura gerarchizzata costituita da nanotubi *multi-walled* (MWCNTs), in cui i nanotubi all'interno sono caratterizzati da una struttura grafítica, mentre quelli esterni sono costituiti da domini disordinati e amorfi. La struttura ottenuta è, inoltre, immersa in una matrice porosa con un elevato contenuto di macro-pori. È stato, quindi, evidenziato come la struttura interna ordinata dei CNT funga da supporto per tutta la struttura, la superficie esterna disordinata sia ottimale per l'inserimento di ioni K<sup>+</sup>, mentre la matrice spugnosa macroporosa favorisca le cinetiche delle reazioni di inserimento ed estrazione del potassio. Grazie a questa struttura gerarchizzata, è stato possibile raggiungere una capacità specifica di 232 mAh g<sup>-1</sup> con una buona ritenzione della capacità anche dopo 500 cicli.

Sono documentati anche *anodi ad intercalazione non carboniosi*, principalmente composti a base di ossidi, solfuri, seleniuri e carbonitruri di metalli di transizione. In particolare, i solfuri metallici, tra cui si sottolinea il solfuro di molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), hanno attratto molto l'attenzione nelle KIB per l'elevata capacità teorica.

Il primo studio su questa tipologia di anodo è stato condotto da Ren et al. [44] e ha evidenziato come lo ione  $\text{K}^+$  possa intercalarsi nella struttura lamellare 2D del  $\text{MoS}_2$  senza danneggiarne eccessivamente la struttura cristallina. Mediante analisi XRD, è stata verificata la formazione del composto di intercalazione  $\text{K}_{0.4}\text{MoS}_2$ , con il mantenimento della struttura esagonale iniziale. Nonostante un aumento della distanza lamellare del 34%, l'anodo ha dimostrato di possedere buone prestazioni elettrochimiche, presentando una capacità specifica di  $65.4 \text{ mAh g}^{-1}$  al decimo ciclo e un'efficienza coulombica del 97.5% dopo 200 cicli di carica/scarica a  $20 \text{ mA g}^{-1}$ . Tuttavia, se si cerca di aumentare l'intercalazione dello ione  $\text{K}^+$  nella struttura, la fase  $\text{K}_x\text{MoS}_2$  ( $x > 0.4$ ) esibisce una transizione di fase da 2H (esagonale) a 1T (tetragonale) e causa la riduzione del  $\text{MoS}_2$  a Mo e composti del tipo  $\text{K}_x\text{S}$ .

L'intercalazione del potassio nel tetratitanato di potassio ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ), ottenuto mediante sintesi allo stato solido da carbonato di potassio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e titania ( $\text{TiO}_2$ ) a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , è stata documentata per la prima volta da Kishore et al. [45] come anodo nelle KIB. Il  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  presenta una struttura monoclinica, come osservabile in Figura 1.12, costituita da catene a zig-zag di ottaedri  $\text{TiO}_6$  uniti agli apici e separati da ioni  $\text{K}^+$  con uno spazio interlamellare di  $0.85 \text{ nm}$ .

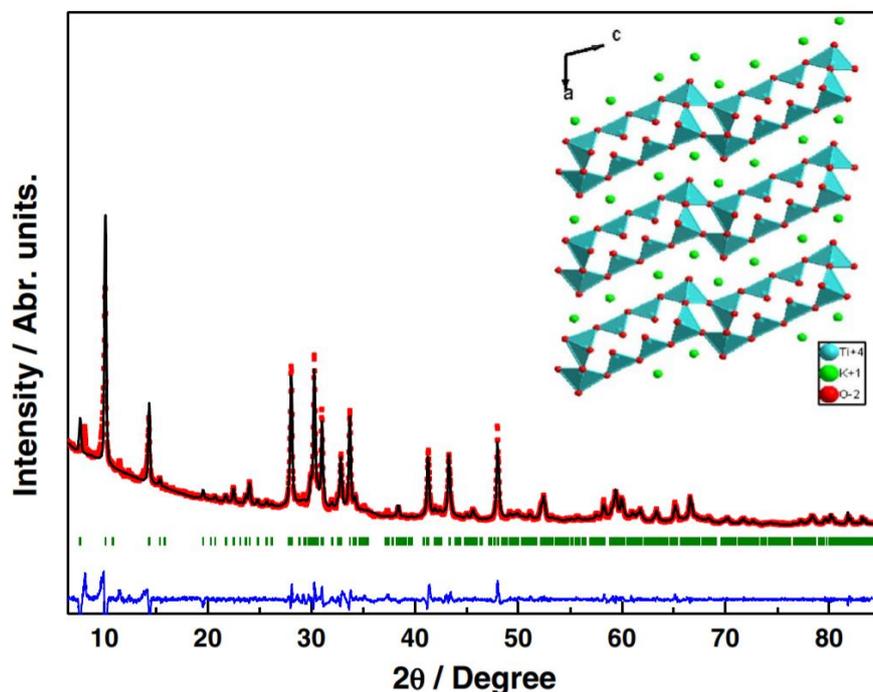
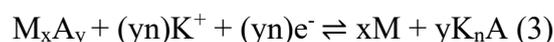


Figura 1.12 Pattern XRD e struttura cristallina di  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  [45].

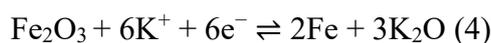
Il meccanismo di intercalazione di due  $\text{K}^+$  nel reticolo è accompagnato dalla riduzione di due  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  con la formazione di  $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{O}_9$ . L'anodo ha mostrato una capacità specifica di  $97 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $30 \text{ mA g}^{-1}$ , valori significativamente lontani da quelli teorici di  $129 \text{ mAh g}^{-1}$ . A maggiori *C-rate*, le prestazioni elettrochimiche decadono drasticamente, come già evidenziato per gli altri anodi con strutture lamellari 2D.

Una tipologia differente di anodi è costituita dagli *anodi a conversione*, dove il materiale attivo che costituisce l'elettrodo si riduce mediante una reazione redox con lo ione  $K^+$  che proviene dall'elettrolita. Gli anodi a conversione sono costituiti da ossidi o solfuri di metalli di transizione, di cui spesso si considera la riduzione fino allo stato metallico e, per questo motivo, questa tipologia di anodi è caratterizzata da capacità specifiche teoriche maggiori di quelle ottenibili con anodi ad intercalazione. Nella reazione seguente si illustra il meccanismo generale di reazione degli anodi a conversione:

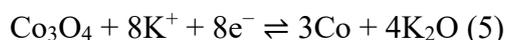


dove M è un metallo di transizione (Fe, Co, Mo), A è un anione (S, O) e n è il numero di ossidazione di A. In alcuni casi, questa tipologia di anodi che risulta essere affine alla categoria di anodi ad intercalazione non carboniosi, può presentare contemporaneamente un comportamento costituito da intercalazione-estrazione e conversione a valori diversi di potenziale [16].

Sultana et al. [46] hanno proposto un anodo ibrido di nanoparticelle di  $Co_3O_4$  e  $Fe_2O_3$  disperse in una matrice di carbone conduttivo Super P. Mediante voltammetrie cicliche e analisi XRD *ex situ*, è stato possibile identificare le due reazioni che permettono il funzionamento dell'anodo a conversione. L'ossido ferrico ( $Fe_2O_3$ ) viene convertito a Fe metallico secondo la reazione seguente:



Invece, l'ossido di cobalto ( $Co_3O_4$ ) viene convertito a Co metallico secondo la reazione:



Le seguenti reazioni permettono all'ibrido di nanoparticelle di  $Co_3O_4$  e  $Fe_2O_3$  di garantire una capacità specifica di  $220 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $50 \text{ mA g}^{-1}$  nella finestra di potenziale 0.01-3 V (vs.  $K^+/K$ ). Questa tipologia di anodo risulta estremamente versatile ed è stata studiata anche nelle NIB, con l'ottenimento di valori di capacità specifica maggiori di quelli ottenibili nelle KIB.

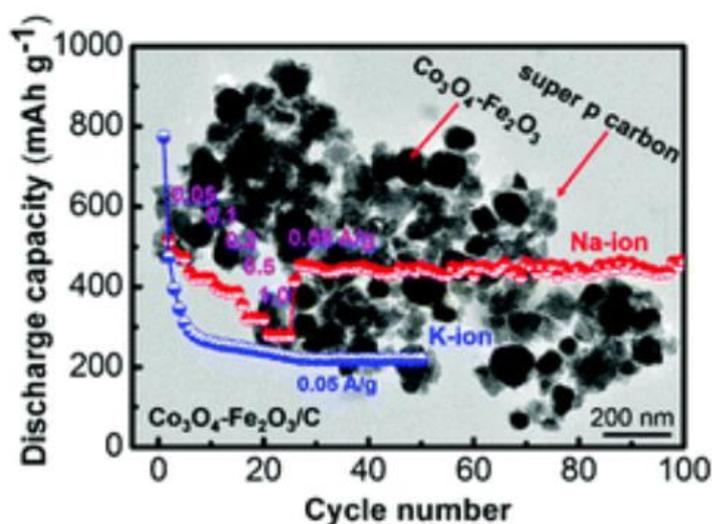


Figura 1.13 Prestazioni elettrochimiche e immagine SEM dell'ibrido di  $Co_3O_4$  e  $Fe_2O_3$  [46].

In un altro studio [47], è stata documentata la crescita di “rose” di MoS<sub>2</sub> su grafene ossido ridotto (rGO) mediante via solvotermale a due fasi, ottenendo un anodo composito dalle impressionanti prestazioni elettrochimiche. Come illustrato in figura, nella prima fase si assiste alla deposizione di un glicerato di molibdeno (MoG) da glicerina e ossido di molibdeno (MoO<sub>3</sub>) su rGO. Successivamente, gli atomi di molibdeno reagiscono con i solfuri rilasciati dalla tiourea per formare strutture a forma di rosa costituite da lamelle di MoS<sub>2</sub>. Le caratteristiche morfologiche sono state successivamente osservate mediante immagini FESEM, che illustrano l’uniformità dello strato di “rose” di MoS<sub>2</sub> sul rGO.

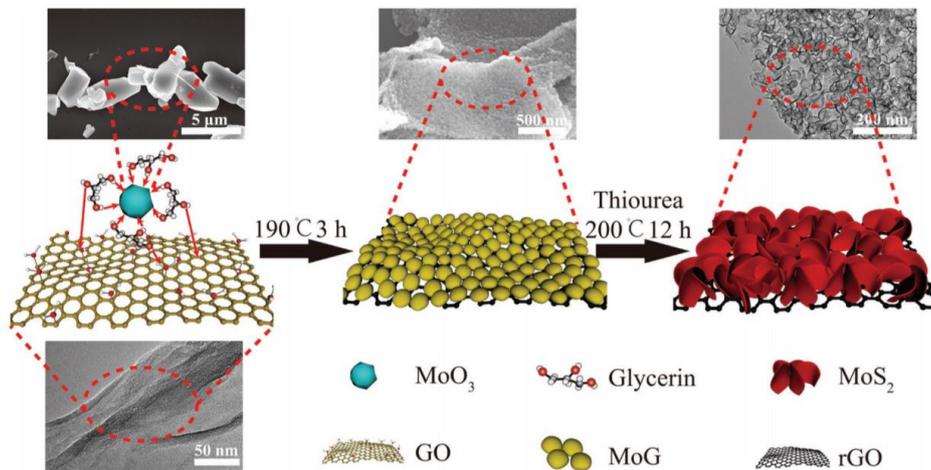
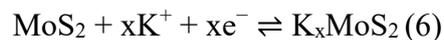
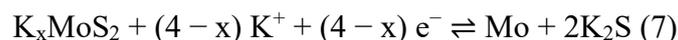


Figura 1.14 Illustrazione del processo solvotermale a due fasi per la preparazione del MoS<sub>2</sub>@rGO [47].

Mediante analisi *ex situ* e *in situ*, è stato possibile verificare la combinazione di un meccanismo di intercalazione e conversione per la conservazione della carica. A potenziali maggiori di 0.54 V vs. K<sup>+</sup>/K, è stata proposta la seguente reazione di intercalazione:



A potenziali minori di 0.54 V vs. K<sup>+</sup>/K, è stata proposta la seguente reazione di conversione:



Il composito MoS<sub>2</sub>@rGO raggiunge un valore estremamente elevato di capacità specifica, nel caso delle KIB di 679 mAh g<sup>-1</sup> a 20 mA g<sup>-1</sup> e la capacità residua dopo 100 cicli a 100 mA g<sup>-1</sup> è ancora superiore a 380 mAh g<sup>-1</sup>. Questi valori di capacità specifica sono promettenti, soprattutto se confrontati con le altre tipologie di elettrodi presentati in precedenza. Risultati così promettenti, come suggerito nello studio, sono da attribuire all’azione combinata di conversione e intercalazione del MoS<sub>2</sub> e del rGO.

Un recente studio [48] ha investigato l’utilizzo di anodi a conversione calcogenurici a base di nanoparticelle di FeS<sub>2</sub> e FeSe<sub>2</sub> depositati su carboni dopati azoto (NC) come efficienti elettrodi da utilizzare nelle KIB. Il processo produttivo del tipo “soffiatura gel” viene descritto dagli autori come analogo al “gonfiare una bolla con una gomma da masticare”. Il processo prevede, come illustrato in Figura 1.15-a, la coordinazione di ioni Fe<sup>3+</sup> da parte di acido citrico, che viene successivamente reticolato con glicole etilenico per produrre un gel viscoso di poliestere. Avviene poi la fase di “soffiatura gel” nella quale il gel viscoso viene posto in una fornace

tubulare sotto flusso di argon. I gas di pirolisi prodotti ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , ...) rigonfiano il gel polimerico producendo nanolamine di NC decorate con nanoparticelle di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Per la produzione di  $\text{FeS}_2@NC$  e  $\text{FeSe}_2@NC$ , vi è una successiva solforazione e selenizzazione termica di  $\text{Fe}_2\text{O}_3@NC$  con zolfo e selenio.

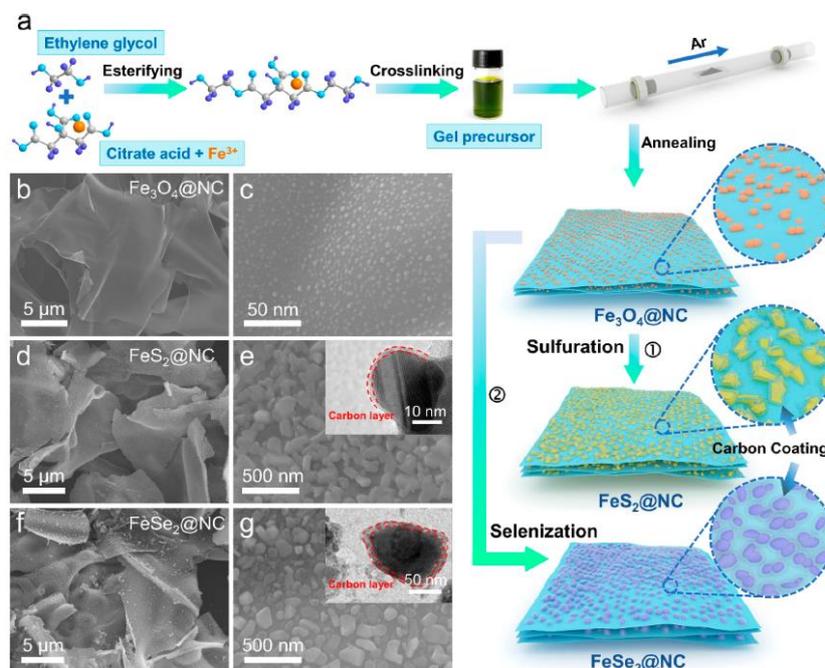
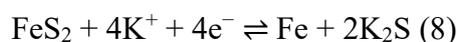


Figura 1.15 a) Illustrazione schematica del metodo di produzione di  $\text{Fe}_2\text{O}_3@NC$ ,  $\text{FeS}_2@NC$  e  $\text{FeSe}_2@NC$ . Immagini FESEM di b,c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@NC$ ; d,e)  $\text{FeS}_2@NC$ ; f,g)  $\text{FeSe}_2@NC$ . Nei riquadri in e) e g) si può osservare come le nanoparticelle di Fe siano ricoperte da carbonio amorfo [48].

Le prestazioni elettrochimiche degli anodi sono state valutate mediante l'assemblaggio di semi-celle. La capacità specifica migliore è stata ottenuta con l'anodo  $\text{FeS}_2@NC$ , che ha espresso una capacità specifica di  $413.7 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $50 \text{ mA g}^{-1}$  dopo 100 cicli. L'anodo  $\text{Fe}_2\text{O}_3@NC$  ha, invece, espresso il peggior comportamento con una capacità specifica di  $140.6 \text{ mAh g}^{-1}$  nelle stesse condizioni del precedente. L'anodo  $\text{FeS}_2@NC$  presenta, inoltre, una capacità residua dopo 5000 cicli di  $73.6 \text{ mAh g}^{-1}$ , circa tre volte maggiore di quella ottenuta nel caso del  $\text{FeSe}_2@NC$  ( $24.1 \text{ mAh g}^{-1}$ ).

Mediante calcoli DFT, è stato possibile valutare l'energia di attivazione per la diffusione dello ione  $\text{K}^+$  in  $\text{FeS}_2$  e  $\text{FeSe}_2$ , che sono risultati essere rispettivamente  $59.42 \text{ meV}$  e  $194.72 \text{ meV}$ . Questi valori relativamente bassi giustificano una buona diffusione dello ione  $\text{K}^+$  e le ottime prestazioni elettrochimiche dell'anodo.

Analisi XRD *in situ* durante la ciclazione hanno permesso di evidenziare, nel caso di  $\text{FeS}_2@NC$ , la formazione di una fase intermedia del tipo  $\text{K}_x\text{FeS}_2$ . L'anodo  $\text{FeS}_2@NC$  interagisce con lo ione  $\text{K}^+$ , con la formazione dell'intermedio di intercalazione  $\text{K}_x\text{FeS}_2$  e successivamente con una modalità a conversione, secondo la reazione seguente:



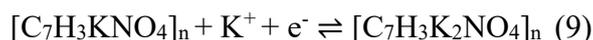
La presenza dell'intermedio  $\text{K}_x\text{FeS}_2$  giustifica la minore capacità specifica dell'anodo rispetto alla capacità specifica teorica di  $893 \text{ mA g}^{-1}$ . La presenza di  $\text{K}_x\text{FeS}_2$  non è, tuttavia, completamente deleteria, in quanto la maggior spaziatura del suo reticolo favorisce

l'inserimento di  $K^+$  durante le ciclazioni e costituisce una fase conduttiva (0 eV di *band-gap*), che può compensare la bassa conducibilità del  $FeS_2$  quando è totalmente scarico. Si sospetta, quindi, che la fase  $K_xFeS_2$  sia responsabile delle migliori prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo  $FeS_2@NC$ . Nel caso degli anodi  $FeSe_2@NC$  e  $Fe_2O_3@NC$ , non è stato evidenziato un comportamento completo a conversione.

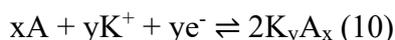
L'elettrodo  $FeS_2@NC$  è stato successivamente testato in configurazione a cella completa con un catodo di poliimmide e ossido di grafene ridotto ( $PI@rGO$ ). La cella completa esibisce una ritenzione di capacità pari all'88%, con un'efficienza columbica del 99.9% e una capacità specifica di 228 mAh  $g^{-1}$  dopo 120 cicli ad una corrente di 0.5 A  $g^{-1}$ .

Sono stati documentati anche anodi appartenenti alla categoria a conversione che non sono costituiti da ossidi o solfuri di metalli di transizione; è il caso dei MOF, che presentando un reticolo organo-metallico e hanno la possibilità di intervenire nelle reazioni di conversione con entrambi i costituenti. Inoltre, presentano una composizione e una porosità controllata unita ad un'area superficiale estremamente elevata, che permette un'elevata velocità di diffusione dello ione  $K^+$  e una migliore interazione elettrodo/elettrolita [42].

Li et al. [49] hanno evidenziato la possibilità di utilizzare un K-MOF ( $[C_7H_3KNO_4]_n$ ) ottenuto da acido dipicolinico come anodo organico nelle KIB. La struttura analizzata mediante XRD e FT-IR è costituita da unità di  $[C_7H_3KNO_4]_n$  che coordinano rispettivamente cinque ioni  $K^+$  tramite cinque legami O–K e un legame N–O, che permettono di ottenere una struttura a catena 1D a zig-zag. Più catene sono infine unite mediante ioni  $K^+$ , formando una struttura a strati 3D appartenente al gruppo spaziale monoclinico (I2/a). Per migliorare la conducibilità nell'elettrodo, il K-MOF è stato miscelato con CNT, ottenendo un composito costituito da nanoparticelle di  $[C_7H_3KNO_4]_n$  e CNT. Il  $[C_7H_3KNO_4]_n@CNT$  presenta un meccanismo a tre step di carica/scarica, come evidenziato dalla voltammetria ciclica tra 0.01 e 2 V. Il composito presenta anche buone prestazioni elettrochimiche con 115 mAh  $g^{-1}$  a 100 mA  $g^{-1}$  dopo 300 cicli, con una ritenzione di capacità del 92%. Il meccanismo di interazione del K-MOF con uno ione  $K^+$  proposto nello studio è evidenziato nella seguente reazione:



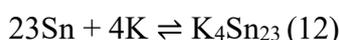
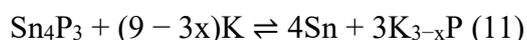
Un'ulteriore categoria di anodi per le KIB è costituita dagli *anodi in lega*, tipologia già ampiamente studiata nelle LIB e NIB. Alcuni elementi dei gruppi 14 e 15 (Si, P, Ge, Sn, Sb, Pb, Bi, ...) possono formare una lega con il potassio, permettendo l'immagazzinamento di energia nella cella elettrochimica. Durante l'inserimento del potassio nell'elemento con cui forma la lega, più composti intermetallici possono essere ottenuti con la formazione di più *plateau* nelle curve di carica/scarica del materiale [12]. La reazione dell'anodo in lega con il potassio segue la seguente reazione generale:



dove A è l'elemento che forma una lega con il potassio e  $K_yA_x$  è il composto intermetallico finale che si forma. La possibilità di lavorare anche a bassi valori di potenziale e l'elevata capacità specifica teorica di questa tipologia di anodo hanno attratto molto interesse per le applicazioni nelle KIB. Per esempio, il composto finale con Sb,  $K_3Sb$ , presenta un'elevata capacità teorica di 660 mAh  $g^{-1}$ , ma a causa delle grandi variazioni di volume durante la carica

e la scarica a cui sono sottoposti, gli anodi di Sb soffrono di una importante diminuzione di capacità specifica durante i successivi cicli di carica. Un ulteriore problema causato dall'importante variazione di volume è dato dall'esposizione di nuovo materiale attivo ad ogni ciclo, con la conseguente formazione di nuovo SEI layer e il consumo dell'elettrolita [42].

L'anodo in lega può anche essere costituito da due o più elementi dei gruppi 14 e 15; è il caso del composito  $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ , che ha permesso di ottenere una capacità specifica di  $385 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $50 \text{ mA g}^{-1}$  [50]. L'anodo è stato prodotto mediante la miscelazione di nanoparticelle di  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  (20-50 nm) in una matrice carboniosa amorfa al fine di compensare le variazioni di volume e aumentarne la conducibilità ed è stato successivamente testato per valutarne le prestazioni elettrochimiche. Mediante voltammetrie cicliche si è evidenziato come il picco di riduzione dell'elettrodo sia localizzato a  $0.1 \text{ V vs. K}^+/\text{K}$ ; secondo gli autori, ciò potrebbe rallentare la formazione delle dendriti, in quanto la loro formazione è maggiormente favorita a potenziali prossimi alla riduzione del potassio ( $0 \text{ V vs. K}^+/\text{K}$ ). Valutando la capacità specifica all'aumentare del numero dei cicli si evidenzia come cresca nei primi 30 cicli, per poi raggiungere dopo 50 cicli la capacità di  $307 \text{ mAh g}^{-1}$ , che è l'80% di quella iniziale. Mediante immagini FESEM, si è evidenziato come, dopo 30 cicli, le nanoparticelle di  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  diventino più piccole (5-8 nm); ciò potrebbe favorire le cinetiche di reazione, contribuendo all'aumento della capacità specifica nei primi 30 cicli. Dopo 50 cicli, le particelle iniziali si sono decristallizzate, agglomerandosi in particelle di maggiori dimensioni a causa delle fratture causate dalle variazioni di volume durante i cicli di carica/scarica. Analisi XRD *ex situ* sono state effettuate per valutare le fasi generate a diversi valori di potenziale. Le reazioni proposte dell'anodo con il potassio sono le seguenti:



Nella prima reazione del tipo a conversione, l'anodo di  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  reagisce con il potassio, formando particelle di Sn e una matrice di  $\text{K}_{3-x}\text{P}$ . Successivamente, il potassio reagisce con le particelle di Sn prodotte nella prima reazione, formando un primo composto intermetallico ( $\text{K}_4\text{Sn}_{23}$ ) che reagisce con il potassio per dare un secondo composto intermetallico (KSn). Le fasi di reazione dell'anodo  $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$  con il potassio sono evidenziate in Figura 1.16.

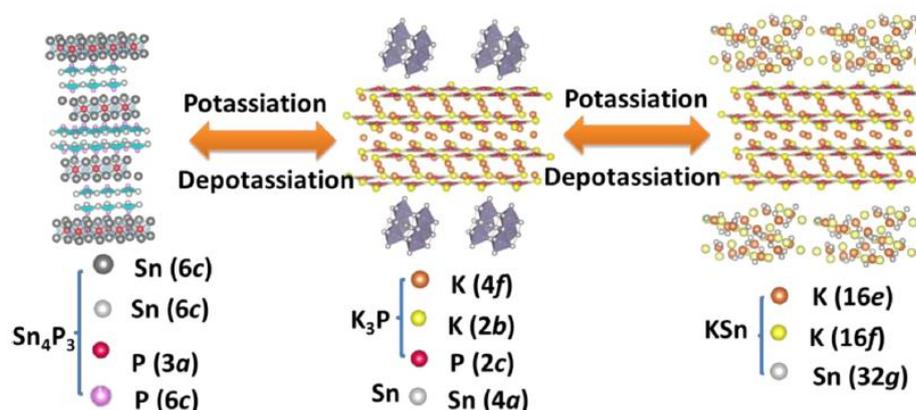


Figura 1.16 Schema delle reazioni che intercorrono tra l'anodo  $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$  e il potassio [50].

Come anticipato nei paragrafi precedenti, l'antimonio (Sb) può essere efficacemente utilizzato come anodo, presentando una buona conducibilità e la capacità di formare leghe con i metalli alcalini. L'antimonio può formare leghe con Li, Na e K, formando in tutti i casi il prodotto finale trivalente ( $\text{Li}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$  e  $\text{K}_3\text{Sb}$ ) caratterizzato da capacità specifiche teoriche elevate. Nel caso del potassio,  $\text{K}_3\text{Sb}$  presenta un'alta capacità specifica teorica ( $660 \text{ mAh g}^{-1}$ ), che non viene mantenuta a causa dell'importante variazione di volume (407%) [42].

Per risolvere questo problema, Zheng et al. [51] hanno optato per un composito  $\text{Sb@CSN}$ , dove nanoparticelle di Sb sono incapsulate in un *network* di sfere di carbone. Il composito  $\text{Sb@CSN}$  è stato prodotto mediante l'utilizzo di un precursore a base di poliacrilonitrile (PAN) e  $\text{SbCl}_3$ , che è stato nebulizzato mediante *electrospray*, generando un *network* 3D ordinato. Il precursore è stato poi termicamente stabilizzato e ridotto ottenendo nanoparticelle di Sb in un *network* di sfere di carbone (CSN), come illustrato in Figura 1.17.

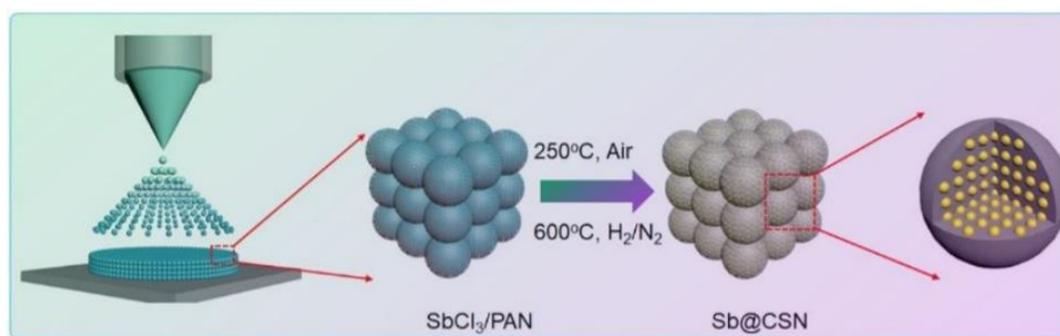


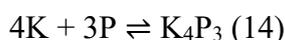
Figura 1.17 Illustrazione schematica del processo produttivo di  $\text{Sb@CSN}$  [51].

La struttura ordinata ottenuta è stata verificata mediante analisi XRD e TEM, che hanno evidenziato come le particelle di Sb abbiano una dimensione media di 14 nm, con stretta distribuzione granulometrica. Il processo di formazione della lega prevede quattro fasi intermedie ( $\text{KSb}_2$ ,  $\text{KSb}$ ,  $\text{K}_5\text{Sb}_4$  e  $\text{K}_3\text{Sb}$ ) all'aumentare del contenuto di potassio. I potenziali di equilibrio delle diverse fasi sono stati ottenuti mediante simulazioni DFT e confermati mediante voltammetrie cicliche, che hanno evidenziato due picchi approssimativamente a 0.9 e 0.4 V, caratteristici del processo di formazione della lega. La capacità specifica dell'anodo è stata valutata con KTFISI 4 M in EC:DEC e si attesta a  $551 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $100 \text{ mA g}^{-1}$  dopo 100 cicli, con un'efficienza coulombica maggiore del 98%. Le analisi morfologiche dopo le ciclazioni hanno evidenziato come l'anodo mantenga un'eccellente stabilità strutturale, grazie alla buona adesione delle nanoparticelle di Sb alla struttura carboniosa porosa che può accogliere efficacemente i cambiamenti di volume. Valutando il SEI *layer* mediante analisi XPS, si è evidenziato un picco caratteristico di KF. Secondo gli autori, lo strato denso e sottile di KF è responsabile della protezione dell'elettrodo da ulteriori reazioni con l'elettrolita e accomoda le variazioni di volume di  $\text{Sb@CSN}$ , permettendo di raggiungere ottime prestazioni elettrochimiche anche dopo centinaia di cicli di carica/scarica. Inoltre, l'elevata concentrazione dell'elettrolita permette di rallentare l'inflammabilità del solvente grazie alle proprietà ritardanti di fiamma del sale. Una soluzione 4 M KTFISI risulta, quindi, un ottimo elettrolita anche dal punto di vista della sicurezza della cella elettrochimica.

Il fosforo (P) può dare leghe con il potassio formando il composto  $K_3P$ . È stato già ampiamente studiato come anodo per le NIB e LIB, nel caso delle KIB - grazie anche alla bassa densità - è possibile raggiungere la capacità specifica teorica di  $2596 \text{ mAh g}^{-1}$ . Non tutte le forme allotropiche conosciute di P possono essere utilizzate come anodo; il fosforo bianco è difficilmente utilizzabile perché tossico e altamente infiammabile in aria, il fosforo rosso è stabile, ma presenta una bassa conducibilità, mentre il fosforo nero - che presenta un'architettura 2D - ha la migliore stabilità e conducibilità. Risulta, tuttavia, difficile utilizzare fosforo puro come materiale per l'anodo, ma occorre utilizzare particelle di P in una matrice carboniosa per ottimizzare la stabilità durante i cicli di carica/scarica [42].

In un recente studio [52], il fosforo rosso è stato inserito in nanofibre porose di carbonio cave dopate N (P@N-PHCNFs), risolvendo il problema dell'elevata reattività e della tendenza ad aggregarsi del P. L'articolato processo produttivo prevede l'*electrospinning* di fibre di policaprolattone (PCL) sacrificali ricoperte con polipirrolo (PPy), l'*etching* dell'anima di PCL per ottenere nanofibre cave di PPy e il trattamento con KOH per favorire la formazione di una struttura porosa con elevata area superficiale. Nell'ultimo passaggio, l'inserimento di fosforo rosso è avvenuto mediante la tecnica di vaporizzazione e condensazione. Con immagini SEM e TEM, è stato possibile verificare l'assenza di nanoparticelle di P sulla superficie delle nanofibre di carbonio amorfe. Mediante analisi XPS ad alta risoluzione, si è evidenziata la formazione di legami C-P, essenziali per evitare la perdita di conducibilità tra la matrice carboniosa e le nanoparticelle di P. In seguito, con simulazioni DFT si è evidenziato come la presenza di doping di N nella struttura carboniosa sia fondamentale per la formazione di legami C-P e che questi avvengano preferenzialmente nei pressi dell'atomo di N. L'elettrodo è stato testato per valutare le capacità di immagazzinamento dell'energia e presenta una capacità specifica di  $650 \text{ mAh g}^{-1}$  dopo 100 cicli a  $100 \text{ mA g}^{-1}$  e una capacità specifica di  $465 \text{ mAh g}^{-1}$  dopo 800 cicli a  $2 \text{ A g}^{-1}$ , dimostrando ottime prestazioni ad elevate correnti di carica e scarica. Mediante analisi Raman *in situ* e XRD *ex situ*, è stato dimostrato che il prodotto finale della reazione tra K e il composto P@N-PHCNFs è  $K_4P_3$ , corrispondente ad una capacità specifica teorica di  $1154 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Il meccanismo di reazione proposto è il seguente:



Utilizzando la nanostrutturazione di fosforo rosso in nanofibre cave porose di carbonio, è stato quindi possibile sfruttare parte dell'elevata capacità specifica teorica del P, che difficilmente veniva utilizzata a causa dell'elevata variazione di volume e della tendenza alla polverizzazione.

Il bismuto (Bi), in modo simile a Sn e Sb, è un anodo promettente per le KIB, grazie alla sua struttura cristallina lamellare costituita da ampie distanze, che possono favorire l'ingresso del potassio. L'elettrodo di puro Bi metallico ha suscitato scarse attenzioni, a causa di una bassa efficienza columbica e dell'importante diminuzione di capacità durante i cicli di carica/scarica. Anche in questo caso, la nanostrutturazione è fondamentale per limitare i difetti e sfruttare l'importante capacità specifica teorica.

È stata proposta una nanostruttura costituita da alcuni strati 2D di bismutene come anodo dalle eccellenti prestazioni elettrochimiche. Il bismutene, in modo simile al grafene, è un singolo strato di bismuto che può esistere anche come pochi strati sovrapposti. Nello studio [53], i *few-layered nanosheets* di bismutene (FBNs) sono stati ottenuti mediante esfoliazione elettrochimica da bismuto metallico e successiva sonicazione. Mediante microscopio a forza atomica (AFM), si è poi verificato le dimensioni dei FBNS, costituiti da una dimensione laterale di 500 nm e uno spessore di 1.3 nm, che suggerisce siano principalmente costituiti da due strati sovrapposti. L'anodo è stato costituito miscelando i FBNS con carbonio conduttivo e *binder* polimerico, successivamente depositati su collettore in rame.

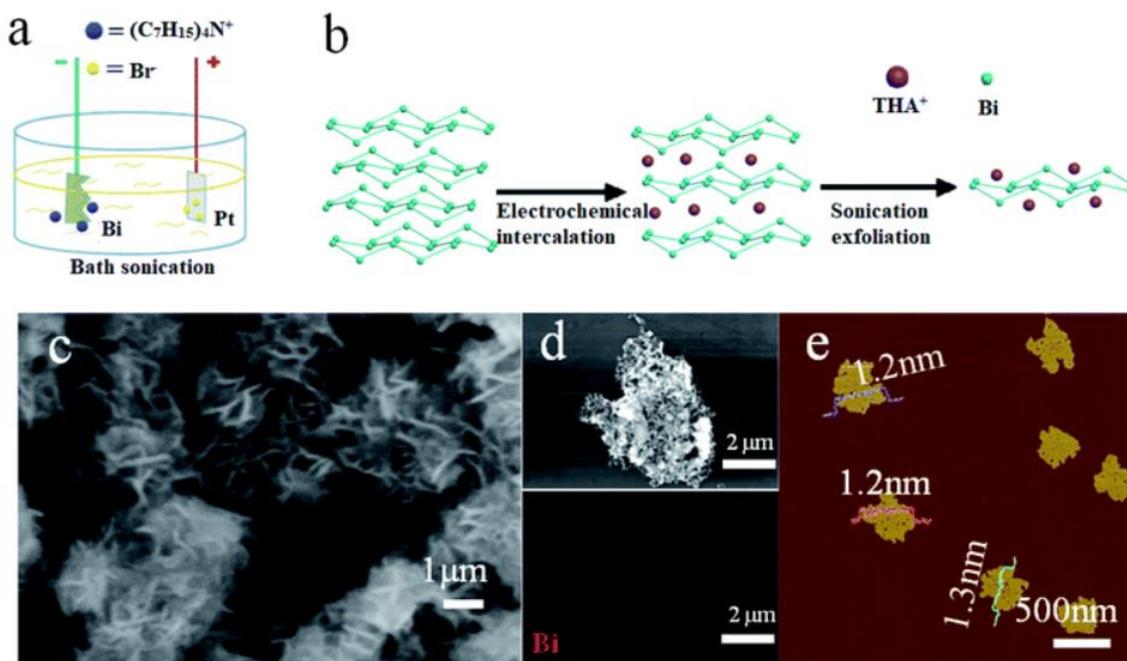


Figura 1.18 a-b) Illustrazione schematica del processo produttivo di FBNS, c-d) Immagini SEM e corrispondente mappa EDS di FBNS, e) Immagine AFM di FBNS [53].

Le prestazioni elettrochimiche, testate assemblando una semi cella con K metallico come contro elettrodo, sono eccellenti, dimostrando stabilità anche ad elevate densità di corrente. L'anodo presenta una capacità specifica superiore a 200 mAh g<sup>-1</sup> dopo 2500 cicli alla corrente di 20 A g<sup>-1</sup>, con un'efficienza columbica prossima al 100% e una capacità specifica alla corrente di 2.5 A g<sup>-1</sup> di 423 mAh g<sup>-1</sup>. È stato valutato il percorso di formazione della lega tra K e Bi mediante misure XRD, proponendo le seguenti fasi:



L'ottenimento di prestazioni così elevate è garantito dalla nanostrutturazione del Bi e dalla presenza del carbone conduttivo, che permette di accomodare le variazioni di volume al variare della carica.

Un'ulteriore categoria di anodi per KIB è costituita dagli *anodi organici*. L'interesse per questa tipologia di anodi è recentemente cresciuto grazie alle versatili proprietà offerte. Gli anodi organici sono flessibili, presentano una elevata densità energetica e in alcuni casi sono economici, sostenibili e riciclabili [34]. Questa categoria è già stata trattata nel paragrafo 1.2.1, in cui sono stati descritti i catodi per le batterie agli ioni potassio (KIB) e alcune tipologie di elettrodi possono essere utilizzati sia come catodi che come anodi. È il caso dei PTCDA e PAQS che, essendo già stati trattati, non verranno presentati in questo paragrafo.

Il dipotassio tereftalato ( $K_2TP$ ) è stato documentato come efficiente anodo organico per KIB. In uno studio [54], si è evidenziato come possa garantire una capacità specifica di  $229 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $1 \text{ A g}^{-1}$  dopo 500 cicli con un'efficienza coulombica di 94.6%. Il  $K_2TP$  è stato sintetizzato mediante via umida da acido tereftalico e KOH in soluzione acquosa e successivamente precipitato mediante l'aggiunta di etanolo. Infine, il  $K_2TP$  è stato miscelato con *carbon black* Super P (rapporto 2:1) mediante *ball milling*, per favorire una maggiore conducibilità, ottenendo una taglia delle particelle di 20-200 nm. L'elettrodo è stato testato in una semicella con una lamina di K metallico e una soluzione elettrolitica 1 M di  $KPF_6$  in DME. Mediante analisi XRD, è stato possibile verificare l'arrangiamento lamellare assunto, dove gli anelli aromatici uniscono diversi *layer* in cui il potassio assume una coordinazione trigonale prismatica, come illustrato in Figura 1.19b. Questa configurazione lamellare è stata reputata ottimale per la conduzione di  $K^+$  all'interno dell'elettrodo. Il  $K_2TP$  ha una capacità teorica di  $221 \text{ mAh g}^{-1}$  e reagisce mediante l'inserimento di due ioni  $K^+$  formando il  $K_4TP$ , come illustrato in Figura 1.19a. L'anodo è stato successivamente testato in configurazione a cella completa totalmente organica con un catodo  $K_2(CO)_6$ , ottenendo una densità energetica di  $52 \text{ Wh kg}^{-1}$ , dimostrando la buona applicabilità e le ottime prestazioni dei catodi organici.

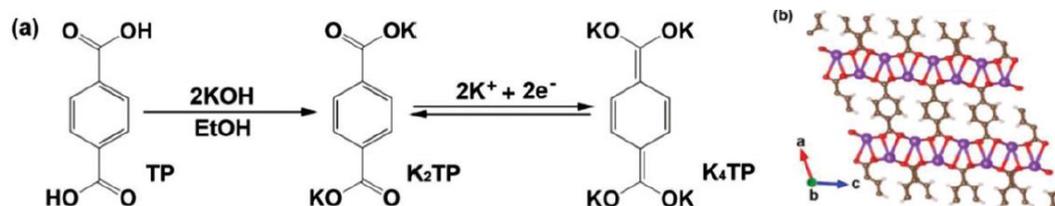


Figura 1.19 a) Reazione di sintesi e di inserimento/estrazione reversibile di  $K^+$  in  $K_2TP$ ; b) Struttura cristallina di  $K_2TP$  [54].

### 1.3 Collettori

Il collettore è una lamina su cui viene depositato l'elettrodo, il cui compito è quello di assicurare un contatto elettrico tra la cella elettrochimica e il circuito esterno. Nel caso delle KIB, si utilizzano collettori in rame e alluminio. La possibilità di utilizzare il secondo metallo è garantita dal fatto che il potassio non forma leghe con l'alluminio ed è una tipologia di collettore particolarmente apprezzata perché permette di ridurre il peso e i costi della batteria [7]. Alcuni sali utilizzati nelle KIB sono reattivi nei confronti dell'alluminio, per questo motivo la compatibilità del collettore va verificata nei confronti di tutti i componenti della cella elettrochimica.

## 2. Elettroliti per batterie agli ioni di potassio (KIB)

Le batterie agli ioni di potassio (KIB), come accennato nel precedente capitolo, seguono il principio di funzionamento denominato “*rocking-chair*” ovvero “sedia a dondolo”, dove lo ione  $K^+$  si muove tra l’elettrodo positivo e negativo durante la carica e la scarica. L’elettrolita è responsabile della conduzione dello ione  $K^+$  e deve impedire il passaggio degli elettroni tra i due elettrodi, evitandone il cortocircuito. Agendo da ponte tra catodo e anodo, gli elettroliti sono essenziali nel controllare le prestazioni della cella elettrochimica, influenzandone la durata, il mantenimento della capacità, la velocità nella carica/scarica e la sicurezza [6]. Gli elettroliti sono stati ampiamente studiati per LIB e NIB, vi sono però sostanziali differenze tra i precedenti metalli alcalini e il potassio. La minore acidità di Lewis favorisce una minore energia di desolvatazione ed un minore raggio di Stokes dello ione  $K^+$  rende possibile una migliore mobilità e un più veloce trasferimento di carica nell’elettrolita. Queste caratteristiche rendono le KIB ideali per realizzare operazioni ad elevata potenza in applicazioni su larga scala [6,7].

Gli elettroliti liquidi sono costituiti da un sale, che è il portatore di carica ionica, e da un solvente, che è il mezzo all’interno del quale avviene la conduzione. La natura chimica del sale e del solvente è importante perché saranno soggetti, durante il funzionamento della cella elettrochimica, a differenti valori di tensione, che determineranno le possibili reazioni di decomposizione. Deve essere, inoltre, valutata la compatibilità dell’elettrolita con gli elettrodi, che indurranno a loro volta reciproche reazioni di decomposizione. Durante i cicli di carica e scarica della batteria, l’elettrolita verrà ridotto e ossidato, generando prodotti di reazione che si depositeranno sugli elettrodi formando un film passivante, denominato interfaccia solido elettrolita (SEI). La formazione di uno stabile film passivante ottenuto da un adeguato elettrolita può limitare la formazione di reazioni secondarie e inibire la crescita delle dendriti di potassio. Viceversa, la formazione di un SEI poco stabile, causato dall’utilizzo di un elettrolita non adeguato, garantirà scarse prestazioni elettrochimiche e il prematuro fallimento della cella [55].

Vi sono alcune caratteristiche che gli elettroliti devono raggiungere per garantire il funzionamento e l’ottenimento di migliori prestazioni elettrochimiche nelle KIB [55]:

- Elevata conducibilità ionica;
- Eccellente stabilità chimica ed elettrochimica;
- Buon contatto con l’interfaccia;
- Ampio range di applicabilità in temperatura;
- Sostenibilità ambientale e basso costo.

La conducibilità dell’elettrolita è influenzata dalla facilità con cui il sale si dissocia, permettendo la conduzione del catione. L’energia di dissociazione dipende direttamente dall’energia reticolare del sale. Il solvente condiziona la conducibilità mediante la viscosità, la costante dielettrica e l’effetto di solvatazione dello ione. La bassa viscosità e l’alta costante dielettrica facilitano la diffusione dello ione nel solvente [56].

L’elettrolita deve essere stabile chimicamente e non dovrebbe reagire con nessun componente della batteria (elettrodi, collettori, *binder*, separatori, ...). L’eventuale reazione consumerebbe l’elettrolita e causerebbe il fallimento della cella. È necessaria anche un’ampia finestra di stabilità elettrochimica (ESW) da parte dell’elettrolita, che non deve reagire ai valori di tensione

di funzionamento. Elettrolita ed elettrodi devono, inoltre, rispettare vincoli funzionali. L'orbitale molecolare non occupato più basso (LUMO) dell'elettrolita deve necessariamente essere ad un livello energetico più alto del livello di Fermi dell'anodo, in caso contrario gli elettroni fluiscono dall'anodo al LUMO, causando la riduzione dell'elettrolita. L'orbitale molecolare occupato più elevato (HOMO), invece, deve necessariamente essere più basso del livello di Fermi del catodo, altrimenti gli elettroni verranno trasferiti al catodo, causando l'ossidazione dell'elettrolita [55]. Come si può osservare in Figura 2.1, è importante che la differenza tra LUMO e HOMO dell'elettrolita sia la più ampia possibile e maggiore della differenza di potenziale della cella, per evitare che l'elettrolita intervenga nelle reazioni che intercorrono tra anodo e catodo degradandosi.

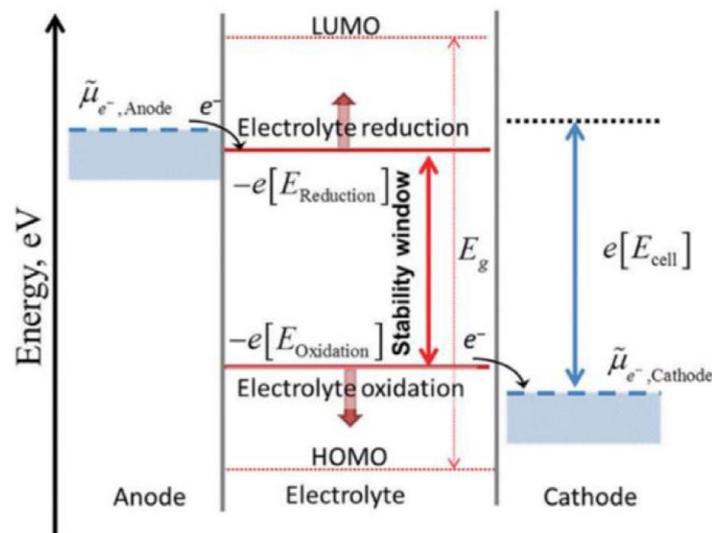


Figura 2.1 Schema della finestra di stabilità elettrochimica (ESW) di una batteria [55].

Un efficace contatto è essenziale, soprattutto all'interfaccia solido-liquido o solido-solido, per evitare un aumento della resistenza al trasferimento di carica e la formazione delle dendriti. Le dendriti sono causate dalla deposizione irregolare dello ione alcalino sull'anodo metallico, che si traduce nella formazione di punte, le formazioni dendritiche, potenziale causa di cortocircuito tra i due elettrodi. La nucleazione e la crescita delle dendriti possono essere soppresse mediante l'utilizzo di elettroliti polimerici solidi che, grazie ad una maggiore resistenza meccanica, possono inibire la crescita delle dendriti e aumentare la sicurezza della cella [57].

Un ampio range di stabilità in temperatura è necessario per permettere il funzionamento della batteria anche a basse ed alte temperature che possono essere presenti nell'ambiente. L'elettrolita, essendo il componente più critico della batteria, deve necessariamente non congelare a basse temperature e non degradarsi ad alte temperature. Per motivi di sicurezza, l'inflammabilità dovrebbe essere limitata e la presenza di componenti ritardanti di fiamma è sicuramente di primaria importanza.

L'utilizzo delle batterie rientra in un più ampio programma di elettrificazione e riduzione delle emissioni inquinanti. È, quindi, necessario che tutti i componenti siano non tossici e poco inquinanti. Per quanto riguarda l'elettrolita è essenziale che tutto il processo produttivo sia ambientalmente sostenibile e i componenti siano di basso costo, al fine di ottenere una tecnologia economica, dall'elevata densità energetica e dalla lunga vita in esercizio. In

quest'ottica, lo studio di elettroliti acquosi e solidi è essenziale nel prossimo futuro per lo sviluppo di tecnologie verdi e dal basso costo [55].

Gli elettroliti per le KIB possono essere classificati in due macrocategorie: gli elettroliti liquidi e gli elettroliti solidi. Gli elettroliti liquidi si dividono in organici, acquosi e ionici liquidi, mentre gli elettroliti solidi si dividono in sistemi inorganici e polimerici. Le diverse categorie di elettroliti presentano caratteristiche e proprietà differenti, come è possibile osservare in Figura 2.2.

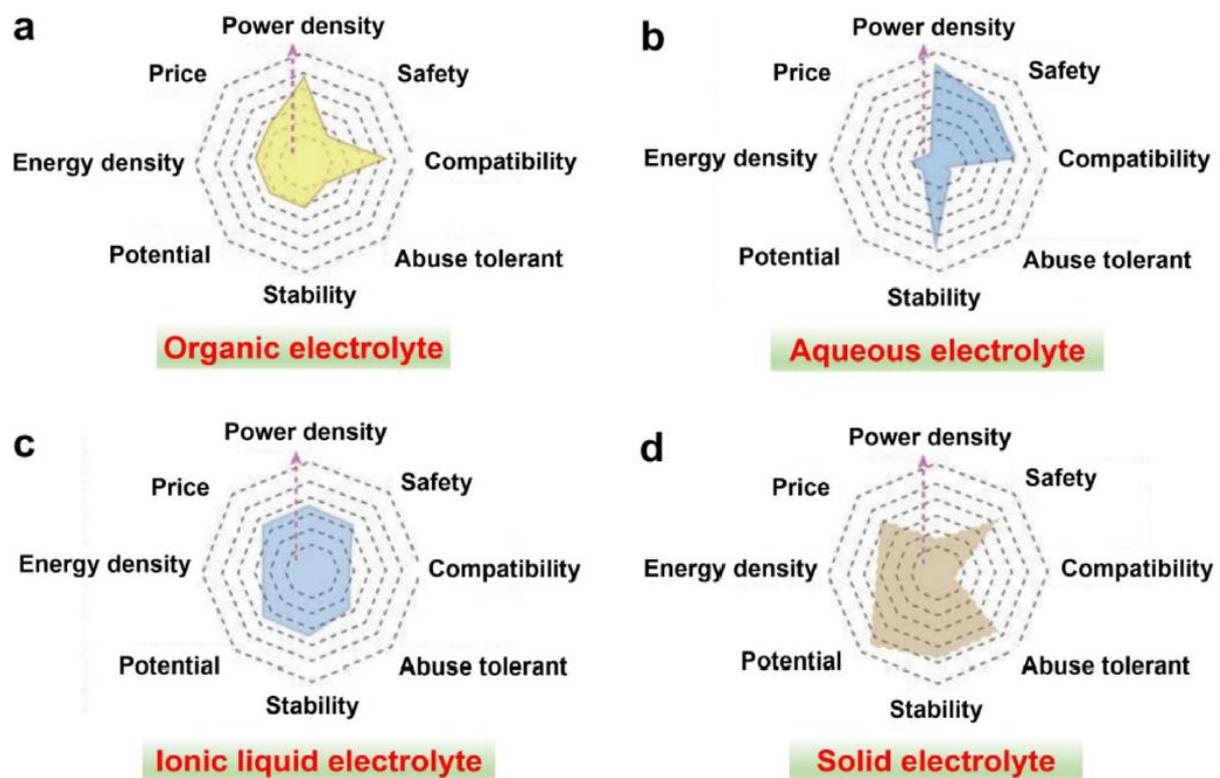


Figura 2.2 Diagrammi di Kiviat delle diverse tipologie di elettroliti [58].

## 2.1 Elettroliti organici

Gli elettroliti organici sono i più utilizzati nelle KIB a causa dell'elevata conducibilità, buona stabilità elettrochimica, buona compatibilità con gli elettrodi e significativa densità di potenza. Sono costituiti da solventi organici che presentano elevata costante dielettrica e bassa viscosità [55]. Presentano, tuttavia, un'elevata infiammabilità e volatilità che pongono dei seri problemi di sicurezza della cella elettrochimica. Un ulteriore problema dell'utilizzo di elettroliti organici è l'elevata reattività di alcuni di essi nei confronti del potassio metallico, che causa una bassa efficienza coulombica nei primi cicli di carica/scarica [24].

Il sale è uno dei tre componenti principali degli elettroliti e una parte significativa delle proprietà elettrochimiche sono derivate da questo componente. Negli elettroliti organici, il sale più utilizzato è l'esafuorofosfato di potassio ( $\text{KPF}_6$ ), che presenta elevata conducibilità, basso costo e buona compatibilità con i collettori in Al; per questi motivi, viene spesso scelto come sale per testare nuovi prototipi. Presenta, tuttavia, lo svantaggio di essere estremamente sensibile a ossigeno e acqua, idrolizzandosi e producendo HF,  $\text{PF}_5$  e  $\text{POF}_3$  [55]. Altri sali comunemente utilizzati sono il di(fluorosolfonil)immide di potassio (KFSI) e il

di(trifluorometilsolfonil)immide (KTFSI), che hanno una maggiore conducibilità del KPF<sub>6</sub> [56]. Presentano, però, lo svantaggio di essere corrosivi nei confronti dei collettori in Al durante le polarizzazioni anodiche (>4 V vs. K<sup>+</sup>/K) [6]. Sono stati riportati altri sali utilizzabili in elettroliti organici, come il tetrafluoroborato di potassio (KBF<sub>4</sub>) e il perclorato di potassio (KClO<sub>4</sub>). Vengono raramente utilizzati in quanto presentano una forte interazione tra anione e catione, che limita fortemente la dissociazione e la conducibilità. Il KClO<sub>4</sub> è, inoltre, facilmente ossidabile e reagisce fortemente con il potassio metallico. Un ulteriore sale documentato è il trifluorometanosolfonato di potassio (KCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), che presenta però una bassa conducibilità.

Tabella 2.1 Proprietà fisiche e chimiche dei sali descritti per KIB. Tabella adattata da [55]. Dati da [56,59].

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

Analizzando il comportamento dei sali in esercizio, si evidenzia come ogni sale - a causa delle proprie caratteristiche fisiche e chimiche - influisce sulle prestazioni elettrochimiche della cella in modo differente. Il KPF<sub>6</sub> è stato documentato come adatto per applicazioni ad elevato potenziale rispetto al KFSI. È necessario, tuttavia, affermare che il KFSI risulti più performante rispetto al KPF<sub>6</sub>, se accoppiato ad anodi di potassio metallico, calcogenurici e in lega, promuovendo la formazione di uno stabile strato di SEI [55]. Anche nei confronti di anodi carboniosi a base di *hard carbon* il KFSI risulta un sale ottimale, inducendo la formazione di uno strato di SEI stabile. Le ottime prestazioni del SEI sono da ricercare nell'elevato contenuto di KF, ottenuto dalla decomposizione del KFSI, che migliora la resistenza alla corrosione e aumenta la stabilità della cella elettrochimica, garantendo una minima perdita di capacità per ciclo [60]. La presenza di un SEI stabile può sopprimere la formazione delle dendriti e le reazioni secondarie che possono intercorrere con l'elettrolita.

Conoscendo le peculiarità dei precedenti sali sono stati proposti dei sistemi ad elettrolita binario, costituiti da una miscela di KPF<sub>6</sub> e KFSI per una maggiore stabilità e l'applicazione ad elevati potenziali [61]. L'elettrolita costituito da una miscela 3:1 KPF<sub>6</sub>-KFSI presenta una conducibilità ionica maggiore dell'elettrolita a base KPF<sub>6</sub> e l'assenza di corrosione del collettore in Al. L'efficienza columbica iniziale è del 72.5%, con un mantenimento della capacità pari al 75% della capacità iniziale dopo 500 cicli. La presenza di una elevata quantità di KPF<sub>6</sub> in miscela ha permesso un'adeguata protezione dall'ossidazione fino a 4.6 V per 100 h, garantendo l'utilizzo con catodi ad alto potenziale (catodi a 4 V). Si è, quindi, evidenziato

come, grazie all'utilizzo di una miscela di sali, è stato possibile sfruttare il KFSI nella formazione di uno stabile e sottile strato di SEI. Il KPF<sub>6</sub> è, invece, ottimale per estendere il campo di utilizzo a potenziali elevati, permettendo di utilizzare catodi ad elevato potenziale.

Il solvente è la componente principale dell'elettrolita, che influisce sensibilmente sulle proprietà finali della batteria. Il solvente ideale deve possedere elevata costante dielettrica, bassa viscosità, alta temperatura di ebollizione e bassa temperatura di fusione, in modo da estendere le temperature di stabilità dell'elettrolita. Deve, inoltre, possedere un elevato punto di flash, ampia finestra di stabilità elettrochimica (ESW) ed essere ambientalmente sostenibile e a basso costo [7]. I solventi più utilizzati nelle KIB sono costituiti da carbonati ciclici, tra cui etilen carbonato (EC), dietilen carbonato (DEC), propilen carbonato (PC) e dimetil carbonato (DMC). Una seconda famiglia di solventi utilizzata è costituita dagli eteri organici, tra cui figurano dimetil etere (DME), 1,3-diossicciclopentano (DOL), trietil glicole dimetil etere (TEGDME) e dietil glicole dimetil etere (DEGDME). Confrontando l'interazione dello ione K<sup>+</sup> con solventi organici rispetto a Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, è stato dimostrato che il potassio presenta la minore energia di interazione con il solvente, a causa dell'ampio raggio ionico e della ridotta acidità di Lewis. La bassa energia di desolvatazione permette un veloce trasporto ionico ed un'elevata conducibilità [62]. Tuttavia, la bassa interazione ione-solvente non permette di ottenere soluzioni concentrate, che nel caso di KClO<sub>4</sub> in PC non raggiungono valori superiori a 0.1 M.

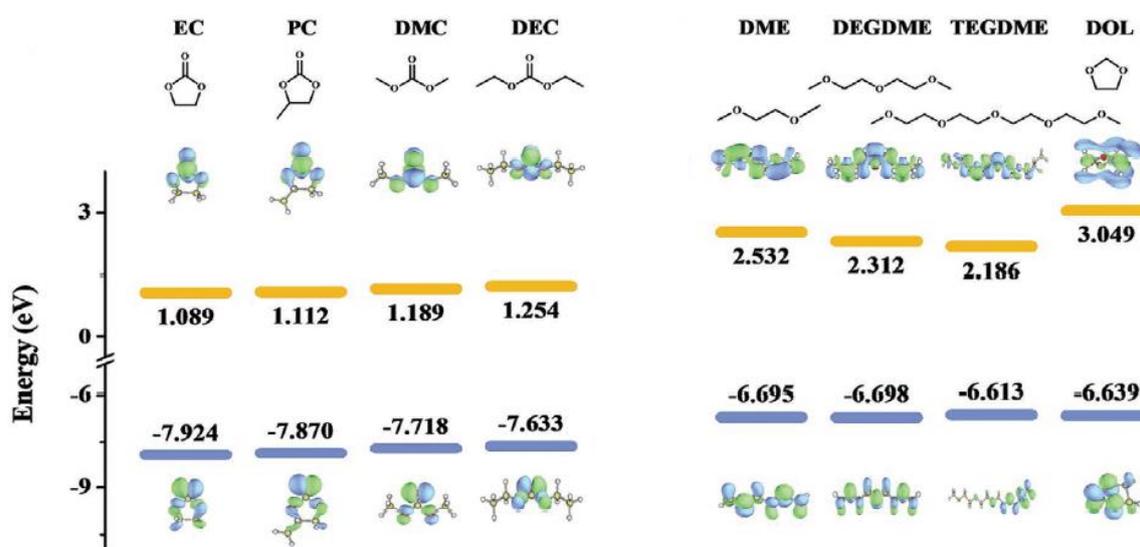


Figura 2.3 Livelli energetici HOMO (blu) e LUMO (arancione) di alcuni solventi usati nelle KIB. Adattata da [6].

La miscela EC/DEC è una delle più studiate, presentando un'ampia ESW; tuttavia, è stata documentata la formazione di un SEI poco stabile, a causa della decomposizione del solvente a contatto con il potassio metallico [7]. La miscela EC/PC è invece ottimale per l'utilizzo a bassi e alti potenziali, dimostrando un'ampia stabilità e un'efficienza columbica ottimale [55]. Zhao et al. [36] hanno confrontato il comportamento dei differenti solventi EC/DEC, EC/PC e EC/DMC rispetto ad un anodo di grafite. Nel primo ciclo, l'efficienza columbica è stata del 47% e 42.7%, rispettivamente, per KPF<sub>6</sub> in EC/DEC e EC/DMC; nel caso di KPF<sub>6</sub> in EC/PC, l'efficienza è pari al 66.5%. L'ampio margine di irreversibilità nel primo ciclo è da ricercare nella decomposizione di DEC e DMC, che non sono stabili a bassi potenziali. Dopo 10 cicli, per la miscela EC/PC si raggiunge un'efficienza columbica del 95%, mentre sono necessari 30 cicli alla miscela EC/DEC, implicando che molto DEC venga consumato per la formazione

dello strato di SEI. Nel caso della miscela EC/DMC, non viene raggiunta un'efficienza maggiore del 90%, per poi decrescere velocemente dopo 70 cicli. La rapida decrescita della miscela EC/DMC suggerisce un'importante degradazione del DMC e la formazione di un SEI instabile.

Rispetto ai solventi a base carbonati, quelli a base etere permettono di raggiungere maggiori concentrazioni, instaurando un legame più forte tra le molecole di solvente e gli ioni del sale, aumentando la stabilità del sistema [7]. La tipologia di solvente influisce anche sul meccanismo di funzionamento della cella con anodi ad intercalazione. Wang et al. [37] hanno studiato le differenti prestazioni elettrochimiche con anodi di grafite con  $\text{KPF}_6$  in DME e EC/DMC. A 10C, dove le cinetiche di reazioni sono fondamentali, la cella con DME ha garantito una capacità specifica di  $82 \text{ mAh g}^{-1}$ , mentre nel caso di EC/DMC è stata raggiunta la capacità specifica di soli  $8 \text{ mAh g}^{-1}$ . Anche l'efficienza columbica iniziale era differente, 87.4% e 69.6% rispettivamente per DME e EC/DMC. La natura di questo comportamento va ricercato nel modo con cui il solvente favorisce l'intercalazione nella grafite; nel caso di EC/DMC, vi è una desolvatazione dello ione sulla superficie della grafite con rilascio del solvente, che va a formare uno strato di SEI poroso e instabile. Nel caso del DME, vi è una co-intercalazione di etere e ione nella grafite con una schermatura di carica da parte del solvente, che garantisce minori interazioni tra ione/grafite e cinetiche di intercalazione più veloci a potenziali maggiori. La co-intercalazione di DME nella grafite permette di ridurre la variazione di volume al 7% rispetto al 63% della miscela EC/DMC; inoltre, il livello LUMO maggiore dell'elettrolita a base DME permette di ottenere un SEI trascurabile e una ridotta degradazione del solvente.

Il DME è in grado di proteggere anche elettrodi organici garantendo veloci cinetiche di reazione ed elevate efficienze columbiche mediante la formazione di uno strato di SEI robusto. Ottime prestazioni sono state ottenute anche con anodi in lega con il raggiungimento di ottime prestazioni elettrochimiche non raggiungibili con solventi a base carbonato, grazie alla formazione di un robusto strato di SEI, che riesce a stabilizzare la polvere micrometrica di cui è costituito l'anodo [55].

Il DEGDME, altro solvente di tipo etere, sta ricevendo sempre maggiori attenzioni. In uno studio [63], sono state confrontate le prestazioni elettrochimiche di due celle K-grafite con elettroliti a base EC/DEC e DEGDME. Nel caso dell'utilizzo di DEGDME, si sono dimostrate migliori prestazioni elettrochimiche e una migliore stabilità di EC/DEC che, come già evidenziato, è instabile e reattivo nei confronti di anodi di potassio e grafite. Andando a valutare i prodotti di decomposizione di EC/DEC, nello studio si è evidenziato come il legame che vada a rompersi sia il legame  $\text{CH}_2\text{-O}$ , portando alla formazione di differenti prodotti di degradazione. In prove di esposizione con potassio metallico, si è verificato come - dopo 200 h di contatto con l'elettrolita - avvengano importanti reazioni di decomposizione, suggerendo una reattività del DEC sia elettrochimica che chimica con l'anodo metallico.

In un recente studio [60], sono state confrontate le prestazioni elettrochimiche di EC/DEC e DME con  $\text{KPF}_6$  0.8 M e KFSI 1 M rispetto ad un elettrodo in *hard carbon*. L'elettrolita  $\text{KPF}_6$  in EC/DEC ha mostrato la produzione del SEI più spesso, causato dalla degradazione dell'EC con formazione di  $(\text{CH}_2\text{OCOOK})_2$  e il DEC ha favorito la diffusione del  $\text{K}^+$  grazie alla minore viscosità. Con KFSI in EC/DEC, la maggior parte del SEI è costituita da KF ottenuto dalla degradazione di KFSI e in parte minore dai prodotti di degradazione di EC e DEC. In questo caso, la degradazione di EC/DEC è minore rispetto al caso con  $\text{KPF}_6$ , perché il KFSI -

presentando un livello LUMO significativamente minore di quello di EC/DEC - va a degradarsi preferenzialmente rispetto al solvente. Nel caso di KPF<sub>6</sub> in DME, l'elevato valore del livello LUMO di sale e solvente genera un SEI trascurabile, che non protegge il solvente dalla continua degradazione. Inoltre, il DME co-intercala con il potassio all'interno dell'*hard carbon*, come illustrato precedentemente nel caso della grafite, portando all'esfoliazione dell'elettrodo accentuata dall'assenza di SEI. Nel caso di KFSI in DME, il SEI è ricco di KF prodotto dalla degradazione del sale e non vi è un contributo da parte del DME. Valutando le prestazioni elettrochimiche dei precedenti elettroliti, il KFSI in EC/DEC permette di ottenere la migliore stabilità ed efficienza durante i cicli di carica/scarica, grazie alla protezione dalla degradazione del KFSI nei confronti di EC/DEC e alla formazione di uno strato di SEI ricco di KF sottile e stabile. Risulta evidente come la scelta dell'elettrolita adatto non deve esimersi dal valutare le prestazioni di ogni componente, valutando attentamente gli effetti sinergici che intercorrono tra sale e solvente.

Gli additivi costituiscono una piccola parte dell'elettrolita, ma sono importanti per migliorarne le caratteristiche e le prestazioni. L'additivo ideale per KIB dovrebbe ridurre la capacità irreversibile, aumentare la vita, inibire la dissoluzione dei catodi, ridurre la formazione dei gas, prevenire il sovraccarico e aumentare la stabilità termica di sali di potassio e solventi [55]. Lo studio sulle KIB si trova ancora ad uno stadio germinale, risulta quindi molto ridotta la valutazione dell'influenza degli additivi su questa tecnologia. Vi sono, tuttavia, alcuni studi iniziali. Lo studio di additivi convenzionalmente utilizzati in altre tipologie di batterie, quali fluoroetilen carbonato (FEC), difluoroetilen carbonato (DFEC) e vinilen carbonato (VC), ha dato risultati contrastanti, migliorando in alcuni casi l'efficienza columbica, ma riducendo la stabilità durante le ciclazioni. Parallelamente allo studio di additivi tradizionali, sono stati sviluppati recentemente additivi appositamente per le KIB. Matsumoto et al. hanno sviluppato il difluorofosfato di potassio (KDFP) per promuovere la formazione di uno strato di SEI stabile sulla grafite, aumentando la vita e migliorando l'efficienza columbica della cella. L'aggiunta di 0.2 wt% di KDFP all'elettrolita ha permesso di migliorare le cinetiche di intercalazione/deintercalazione, aumentare il mantenimento della capacità (76.8% dopo 400 cicli vs. 27.4% dopo 100 cicli), aumentare l'efficienza columbica, ridurre la resistenza interfacciale e aumentare la stabilità del SEI, formando uno strato ricco di KF.

## 2.2 Elettroliti liquidi ionici

I liquidi ionici (IL) sono una promettente classe di elettroliti per KIB, grazie alla maggiore stabilità termica ed elettrochimica, ampia ESW, bassa volatilità e infiammabilità. Gli elettroliti liquidi ionici presentano le caratteristiche per essere una nuova classe di elettroliti più sicura e affidabile con la possibilità di lavorare a maggiori potenziali dei comuni solventi organici, estendendo la densità energetica delle KIB. I liquidi ionici, essendo costituiti da ioni organici, presentano lo svantaggio di avere maggiore viscosità e minore conducibilità dei comuni elettroliti organici, con la possibilità di migliorarne le prestazioni lavorando ad alta temperatura. Gli elettroliti IL sono costituiti principalmente da sali KFSI e KTF SI in sali fusi come la pirrolidinamide (Pyr<sub>13</sub>) [55].

Nohira et al. [64] hanno studiato l'utilizzo di KFSI-Pyr<sub>13</sub>FSI come elettrolita per KIB, ottenendo l'eccellente conducibilità ionica di 4.8 mS cm<sup>-1</sup> a 298 K e una minore viscosità dell'equivalente elettrolita per NIB. Mediante voltammetrie cicliche (CV), è stato verificato che l'ESW è di 5.72 V, valore promettente per l'utilizzo in nuove generazioni di catodi ad elevato potenziale.

Anche il sale KTFSI è stato valutato negli elettroliti IL a base Pyr<sub>14</sub>. In uno studio [65], si sono valutate le prestazioni di 0.3 M KTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI in una batteria “*dual-graphite*”, costituita da entrambi gli elettrodi in grafite. Per evitare l’intercalazione da parte di Pyr<sub>14</sub><sup>+</sup> all’interno della grafite, si è reso necessario l’utilizzo di un additivo a base solfito di etilene (ES) come agente di formazione del SEI, migliorando l’efficienza globale. La cella ha espresso una capacità di 44 mAh g<sup>-1</sup> con un’efficienza columbica del 99% e un potenziale operativo elevato (>4.5 V). La cella ha ottenuto anche ottime prestazioni a lungo termine, garantendo il mantenimento del 95% della capacità iniziale dopo 1500 cicli.

Lo sviluppo di elettroliti IL per KIB è ancora ad uno stadio iniziale rispetto a LIB e NIB. Tuttavia, l’ampia ESW è fondamentale per lo sviluppo di una nuova classe di KIB ad alta densità energetica. Nuovi cationi e anioni di IL devono essere sviluppati, consci del fatto che le prestazioni elettrochimiche di una batteria sono altamente correlate con le caratteristiche e le proprietà dell’elettrolita [55].

### 2.3 Elettroliti acquosi

Gli elettroliti acquosi rappresentano una classe di elettroliti che ha raccolto importanti interessi a causa della loro non tossicità, sicurezza intrinseca, basso costo ed elevata conducibilità ionica [6]. Essendo costituiti da sali di potassio in un solvente acquoso, sono anche sostenibili ambientalmente. Storicamente, soluzioni acquose di nitrato di potassio (KNO<sub>3</sub>), solfato di potassio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cloruro di potassio (KCl) e idrossido di potassio (KOH) hanno fornito interessanti prestazioni in molte applicazioni. Gli elettroliti acquosi presentano, tuttavia, una ridotta ESW, a causa della competizione tra le reazioni elettrochimiche che intercorrono all’interno della cella e l’elettrolisi dell’acqua, il cui potenziale è posto a 1.23 V (vs. SHE). Inoltre, a causa della natura del potassio metallico, questo non è utilizzabile nell’assemblaggio di semicelle, ma occorre utilizzare contro elettrodi in platino, Ag/AgCl e in carbone [55].

Nonostante i limiti e le difficoltà tecniche nell’assemblaggio di celle elettrochimiche con elettroliti acquosi, non mancano in letteratura esempi di applicazioni in cui questa tipologia di elettrolita ha garantito prestazioni elettrochimiche interessanti. È stato riportato [66] l’utilizzo di nanocubi di K<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O come catodo del tipo blu di Prussia e grafite come anodo con una soluzione 0.5 M di K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> come elettrolita. Si è ottenuta una capacità specifica di 120 mAh g<sup>-1</sup> e il mantenimento del 85% della capacità iniziale dopo 500 cicli a 21.4C, densità di corrente alla quale la batteria è completamente carica dopo ≈2.8 min. L’elevata capacità specifica è ottenuta grazie all’elevato contenuto di potassio in soluzione e all’effetto riserva del catodo ricco di potassio. Inoltre, il blu di Prussia presenta due processi redox che permettono il raggiungimento di elevate capacità specifiche. La struttura aperta del catodo e l’elevata conducibilità offerta dall’elettrolita acquoso permettono veloci cinetiche di reazione e ottime prestazioni ad elevati *C-rate*.

Per risolvere il problema della ridotta ESW degli elettroliti acquosi, è stato proposto l’utilizzo degli elettroliti *water-in-salt* (WiSE). In questi elettroliti, la concentrazione del sale è molto elevata e, a causa della totale assenza di acqua libera, si riesce ad aumentare la ESW e la stabilità della cella a lungo termine con elevate efficienze columbiche. Ji et al. [67] hanno riportato lo studio di un WiSE 30 M di acetato di potassio (CH<sub>3</sub>COOK) grazie al quale è stato possibile avere una ESW di 3.2 V. L’utilizzo di elettroliti meno concentrati (1 M e 10 M) ha dato luogo alla produzione H<sub>2</sub>, a causa della reazione di riduzione dell’idrogenione (HER). L’utilizzo di un elettrolita molto concentrato ha portato alla formazione di un SEI, ottenuto dai prodotti di

degradazione dell'acetato, protettivo nei confronti della HER. Con un anodo di  $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (KTP), è stato possibile raggiungere una capacità specifica di  $52 \text{ mAh g}^{-1}$  e un'efficienza columbica pari a 98.7% dopo 10 cicli. L'elettrolita presenta anche ottime prestazioni a lungo termine, garantendo il 69% della capacità iniziale dopo 11000 cicli.

In un altro studio [68], è stato proposto l'utilizzo di un elettrolita ultra-concentrato 30 M KFSI in acqua. L'utilizzo di un WiSE ha permesso di estendere la ESW a 3.97 V ed efficacemente sopprimere la HER. La cella è stata testata con un anodo organico in PTCDA, che è caratterizzato da un'elevata tendenza alla disgregazione da parte dell'elettrolita. L'utilizzo di un WiSE ha mitigato questa problematica, grazie alla quasi assenza di molecole d'acqua libere all'interno dell'elettrolita. L'utilizzo del KFSI 30 M ha permesso di ridurre la resistenza al trasferimento di carica rispetto a KFSI 1 M, migliorando sensibilmente le cinetiche di reazione. La cella ha una capacità specifica di  $109 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $8 \text{ A g}^{-1}$  e una durata di 500 cicli a  $2 \text{ A g}^{-1}$ . L'elettrolita è stato anche testato in configurazione cella completa con anodo di PTCDA e catodo di blu di Prussia, esibendo una capacità specifica di  $39 \text{ mAh g}^{-1}$  a 1.25C, con una capacità residua pari al 89% della capacità iniziale dopo 1000 cicli a 12.5C.

Gli elettroliti acquosi presentano caratteristiche interessanti, tra cui un ridotto costo e una maggiore sostenibilità ambientale rispetto ad altre tipologie. La ridotta ESW è un limite importante per questi elettroliti, perché riduce sensibilmente la densità energetica ottenibile. L'utilizzo di elettroliti ultra-concentrati è una soluzione dalle buone prestazioni, ma fa aumentare di molto il costo della batteria, rendendo parzialmente vani i vantaggi dell'utilizzo di un elettrolita acquoso [55].

## 2.4 Separatore

Il separatore è una membrana utilizzata negli elettroliti liquidi per assicurare la separazione fisica dei due elettrodi ed evitare cortocircuiti. I principali parametri che influenzano le prestazioni del separatore sono la permeabilità, la porosità, il diametro dei pori, la capacità di assorbire l'elettrolita e la stabilità chimica, meccanica e termica [69]. I separatori sono fabbricati in materiali polimerici o ceramici. I secondi presentano un'elevata stabilità termica, ma scarse proprietà meccaniche e maggiori costi di produzione. I separatori polimerici, invece, essendo costituiti principalmente di poliolefine, presentano un basso costo, ma presentano scarsa resistenza termica e bassa bagnabilità da parte dell'elettrolita liquido. Nelle LIB, i separatori comunemente utilizzati possono essere divisi in sei classi: le membrane microporose, le membrane non tessute, le membrane da *electrospinning*, le membrane con modificazioni superficiali, le membrane composite e le miscele polimeriche. Le diverse tipologie di membrane presentano caratteristiche meccaniche e di porosità differenti. Idealmente, il separatore dovrebbe possedere uno spessore minore di  $25 \mu\text{m}$ , una porosità tra il 40%-60% e una dimensione dei pori minore di  $1 \mu\text{m}$ , per permettere il miglior assorbimento dell'elettrolita liquido durante lo *swelling* [85]. I polimeri che vengono maggiormente utilizzati sono il poli(propilene) (PP), il poli(etilene) (PE), il poli(etilenteresfuralato) (PET), il poli(vinilidene fluoruro) (PVDF) ed il poli(acrilonitrile) (PAN). Sperimentalmente, per l'assemblaggio di prototipi di celle elettrochimiche è comune l'utilizzo di separatori in fibra di vetro commerciali (Whatman<sup>®</sup>), che presentano elevata stabilità termica, ma scarsa resistenza alle dendriti. I separatori Whatman<sup>®</sup> sono costituiti da un'interlacciatura di fibre di vetro non tessute di  $0.5 \mu\text{m}$  di diametro e presentano pori dal diametro medio di  $1.2 \mu\text{m}$  [70].

## 2.5 Elettroliti allo stato solido

Gli elettroliti allo stato solido presentano importanti vantaggi rispetto agli elettroliti liquidi, garantiscono una maggiore sicurezza, stabilità termica, proprietà meccaniche e facilitano il processo produttivo delle batterie. Inoltre, gli elettroliti allo stato solido possono efficacemente sopprimere la formazione delle dendriti a causa della loro maggiore rigidità meccanica. L'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita solido risulta spesso il punto debole di questa tipologia di elettroliti, per questo motivo è spesso necessario adottare delle strategie al fine di migliorare il contatto e ridurre la resistenza al trasferimento di carica. L'ottimizzazione del contatto fisico con l'elettrolita allo stato solido è, quindi, fondamentale per l'ottenimento di buone prestazioni elettrochimiche da parte dell'intera batteria [55]. Negli anni sono state studiate due differenti tipologie di elettroliti allo stato solido: gli elettroliti solidi inorganici e gli elettroliti polimerici.

### 2.4.1 Elettroliti solidi inorganici

Gli elettroliti solidi inorganici sono costituiti da materiali ceramici conduttivi. Sono caratterizzati da un'elevata resistenza meccanica, non paragonabile ad altre tipologie di elettroliti ed un'importante resistenza termica, ma presentano un'intrinseca fragilità e uno scarso contatto interfacciale con gli elettrodi. Tradizionalmente, gli elettroliti solidi inorganici sono in  $\beta''$ -allumina (BASE), un buon conduttore ionico, utilizzato per l'assemblaggio di batterie commerciali Na-S che lavorano ad alta temperatura (300-350 °C) [7]. Il buon funzionamento di BASE nelle Na-S ha indotto lo studio anche nelle K-S, dove - grazie alla minore tensione superficiale del potassio liquido - è stato possibile ridurre la temperatura di funzionamento a 150 °C, aumentando la sicurezza della batteria [6].

Nel campo delle KIB sono stati proposti alcuni cristalli che possiedono una struttura aperta tale da garantire un'accettabile conduzione ionica. Un conduttore super-ionico a base di ferrite di potassio ( $K_2Fe_4O_7$ ) ha raggiunto la conducibilità di  $5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente con una ESW di 5 V (vs.  $K^+/K$ ). L'elettrolita è stato anche testato con anodo di potassio e catodi di blu di Prussia, permettendo di mantenere il 78% della capacità dopo 50 cicli a 10C [71].

### 2.4.2 Elettroliti polimerici

Con l'ampliamento del mercato dei veicoli elettrici sono crescenti le preoccupazioni da parte dell'opinione pubblica nei confronti della sicurezza delle batterie. Vi sono stati casi eclatanti di fallimento come l'incendio di una Tesla Model S in carica presso una stazione di ricarica veloce a Gjerstad, in Norvegia, nel gennaio del 2016 o l'incendio di un veicolo elettrico della polizia a Roma, nel luglio dello stesso anno. Dall'analisi di questi fallimenti si è evidenziato come sollecitazioni meccaniche e sollecitazioni elettriche favoriscano la formazione di cortocircuiti che, innalzando la temperatura interna, portano alla degradazione dei componenti e all'incendio del pacco batteria [72]. Nello stesso studio si evidenzia come tra le possibili soluzioni per aumentare la sicurezza sia l'utilizzo di elettroliti più stabili, come gli elettroliti allo stato solido, caratterizzati da migliore stabilità termica e ridotta infiammabilità. Lo sviluppo di nuovi elettroliti solidi è di primaria importanza per tecnologie avanzate come le LIB, ma anche per tecnologie emergenti come le KIB. Gli elettroliti solidi inorganici presentano indubbi vantaggi rispetto agli elettroliti liquidi, tra cui la possibilità di sopprimere le dendriti; tuttavia, le problematiche relative all'interfaccia elettrolita-elettrodo influenzano negativamente le prestazioni globali dell'intera cella. Gli elettroliti polimerici presentano una struttura flessibile, che permette di ottenere una compatibilità soddisfacente con gli elettrodi. La natura polimerica

dell'elettrolita garantisce, inoltre, flessibilità nello spessore, basso peso, facilità di processo e bassa infiammabilità, permettendo di ottenere maggiori standard di sicurezza [73].

Gli elettroliti polimerici nascono nel 1973 quando Fenton et al. [74] hanno riportato la dissoluzione di sali di metalli alcalini in polietilenossido (PEO) con la formazione di complessi conduttivi. Negli anni seguenti, sono stati proposti i primi elettroliti polimerici per LIB, che lavoravano tra 40 °C e 60 °C e nel 1975 Feuillade et al. [75] proposero l'utilizzo di plasticizzanti organici per ottenere elettroliti polimerici gel (GPE). Nel 1989, Wieczorek et al. [76] scoprirono che l'introduzione di *filler* non conduttivi a base di allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permette di aumentare la conducibilità dell'elettrolita a base PEO di un ordine di grandezza, favorendo la formazione di una fase amorfa che permette una maggiore mobilità degli ioni. Con questo studio furono poste le basi per lo sviluppo degli elettroliti polimerici compositi (CPE), che furono intensivamente studiati negli anni '90 dal prof. Scrosati. Le ricerche degli ultimi decenni sono volte allo sviluppo di sistemi maggiormente performanti, dalla migliore stabilità e sicurezza, all'aumento della conducibilità ionica e all'ottenimento di elettroliti autoriparanti ed in grado di condurre solo il catione alcalino.

Gli elettroliti polimerici sono costituiti da una membrana in grado di condurre gli ioni di metalli alcalini addizionata di *filler* e solventi, che aumentano la mobilità delle catene polimeriche, e dal sale responsabile della conducibilità nell'elettrolita. Il polimero storicamente maggiormente studiato è il PEO, che - presentando lungo la catena polimerica atomi di ossigeno - è in grado di complessare il sale, promuovendone la conduzione tra gli elettrodi. Negli anni, sono stati studiati altri polimeri, come il polivinilidenefluoruro (PVDF), il poliacrilonitrile (PAN), il polivinilalcol (PVA), il polivinilpirrolidone (PVP) e il polimetilmetacrilato (PMMA). In accordo con la loro natura, gli elettroliti polimerici sono stati suddivisi in differenti categorie: gli elettroliti solidi polimerici (SPE), costituiti da una membrana conduttiva allo stato solido, gli elettroliti gel polimerici (GPE), costituiti da una membrana conduttiva che - incorporando plasticizzanti e solventi - hanno una natura quasi-solida, e gli elettroliti compositi polimerici (CPE), che presentano *filler* inorganici per migliorare le prestazioni e la resistenza meccanica della membrana.

A seguito delle ricerche negli elettroliti polimerici degli ultimi decenni, sono state evidenziate alcune caratteristiche necessarie per l'ottenimento di elettroliti efficienti e dalle buone prestazioni elettrochimiche [75].

- Elevata conducibilità ionica a temperatura ambiente ( $> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ );
- Minima conducibilità elettronica ( $< 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ );
- Alto numero di trasporto cationico;
- Ampia finestra di stabilità elettrochimica (ESW);
- Buona resistenza meccanica ( $> 6 \text{ GPa}$ );
- Bassa temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ );
- Eccellente stabilità termica e chimica;
- Buona compatibilità con gli elettrodi;
- Bassa tossicità e sostenibilità ambientale;
- Basso costo.

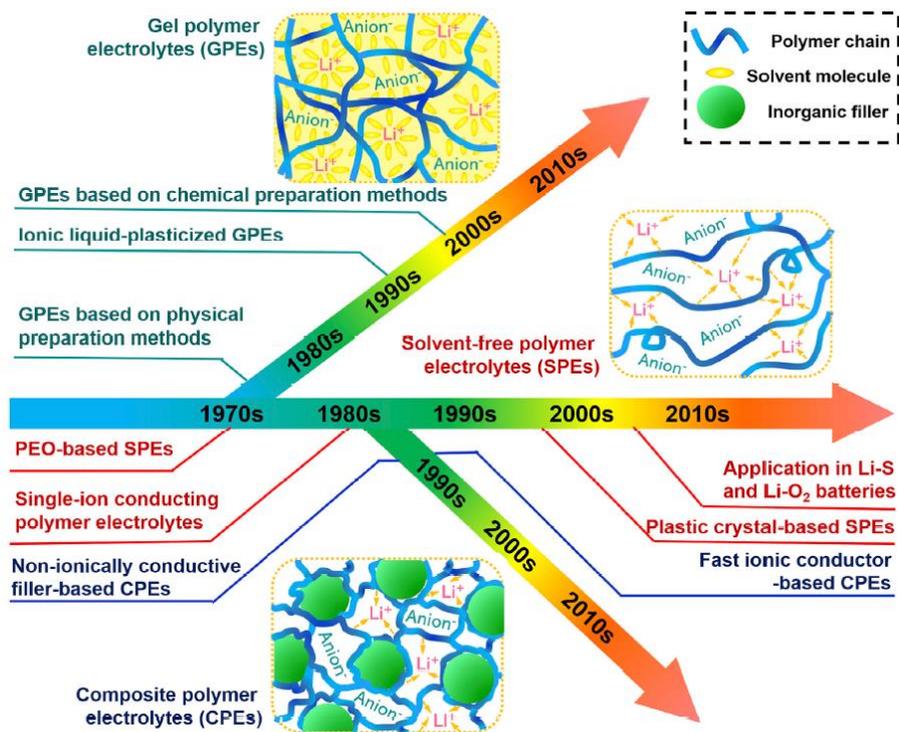


Figura 2.4 Cronologia nello sviluppo degli elettroliti polimerici per LIB [77].

L'elevata conducibilità ionica a temperatura ambiente è essenziale per lo sviluppo di elettroliti che possano garantire buone prestazioni a basse temperature senza la necessità di prevedere sistemi di riscaldamento dell'elettrolita. La minima conducibilità elettronica permette di evitare l'occorrenza di corto circuiti all'interno della cella e la riduzione dell'efficienza elettrochimica. Mediante il numero di trasporto ( $t_{\text{num}}$ ), è possibile valutare l'efficienza della membrana nella conduzione del catione e si calcola con il rapporto tra la porzione di conducibilità offerta dal catione e la conducibilità totale dell'elettrolita. Un numero di trasporto prossimo all'unità è sintomo di un elettrolita polimerico assai efficiente nella conduzione del catione, responsabile del funzionamento della cella elettrochimica e poco efficiente nella conduzione dell'anione, responsabile di conducibilità apparenti, ma non funzionali al meccanismo di immagazzinamento della carica. Un'ampia ESW è essenziale per la stabilità dell'elettrolita ai diversi potenziali di lavoro della batteria e permette l'utilizzo di catodi ad elevato potenziale redox. Possedere una buona resistenza meccanica è essenziale per gli elettroliti polimerici, non solo per resistere alle variazioni di volume durante i cicli di carica/scarica, ma anche durante i processi di assemblaggio della cella, permettendo di utilizzare membrane più sottili e maggiormente conduttive. Gli elettroliti polimerici che hanno una minore temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) presentano una maggiore mobilità delle catene polimeriche permettendo una migliore conducibilità ionica. La stabilità chimica e termica dell'elettrolita, anche nei confronti degli elettrodi, è importante per garantire una maggiore sicurezza, evitando lo sviluppo di reazioni di degradazione che possono portare al fallimento dell'intera batteria. La bassa tossicità e la sostenibilità ambientale sono caratteristiche importanti per il riciclo a fine vita e la riduzione delle emissioni inquinanti. L'economicità della batteria è garantita dall'utilizzo di materiali poco costosi e dall'implementazione di processi produttivi avanzati, ottimizzabili grazie all'utilizzo degli elettroliti polimerici.

Nei prossimi paragrafi verranno presentate le tre differenti categorie di elettroliti polimerici, illustrando alcune applicazioni fornite dalla letteratura. Lo stadio germinale degli studi sulle KIB non offre una letteratura esaustiva, si farà quindi riferimento alle LIB per completezza.

Gli *elettroliti solidi polimerici (SPE)* sono costituiti da una matrice polimerica all'interno del quale si solubilizza il sale del metallo alcalino, senza l'aggiunta di ulteriori plasticizzanti o solventi. La conduzione del catione alcalino avviene all'interno delle regioni amorfe del polimero al di sopra della  $T_g$ . Sotto l'effetto del campo elettrico, il catione si sposta da un sito di coordinazione al successivo mediante il processo denominato "*ion hopping*", ovvero "salto ionico". Il salto tra i siti di coordinazione, che sono normalmente costituiti da tre gruppi elettrondonatori, è facilitato dal movimento delle catene polimeriche e dalla momentanea riassociazione con il contro-ione, per poi venire nuovamente solubilizzato dal polimero [75]. I siti di coordinazione sono generalmente gruppi polari del polimero, come i gruppi etere (-O-), tio (-S-), amminico (-N-), carbonile (C=O) e ciano (-CN).

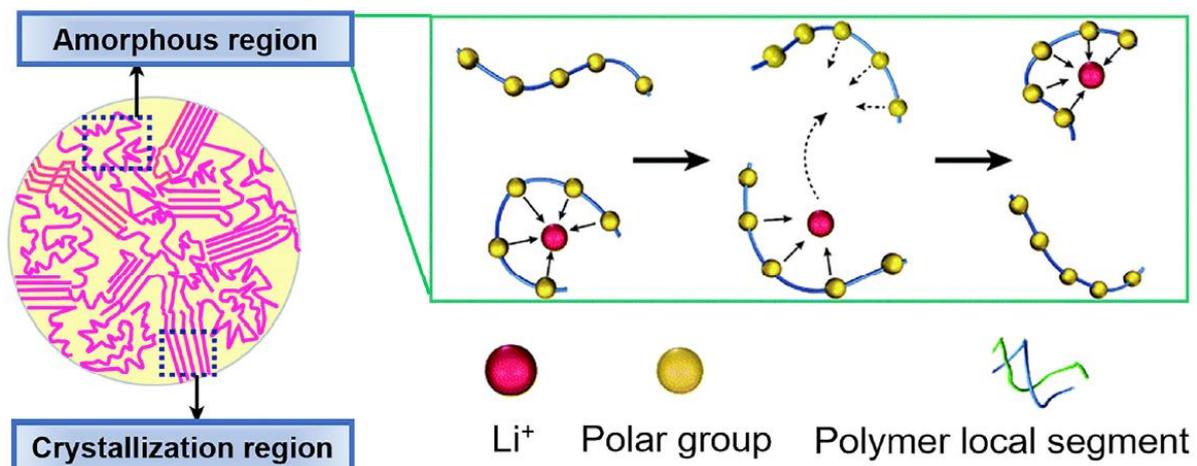


Figura 2.5 Illustrazione schematica del meccanismo di trasporto ionico nei SPE [75].

A causa della rigidità delle parti cristalline del polimero, non vi è la partecipazione di queste porzioni alla conducibilità ionica dell'elettrolita. Occorre per questi motivi ridurre il più possibile le porzioni cristalline del polimero a favore delle porzioni amorfe. Nel campo dei SPE, il PEO rappresenta il polimero in assoluto più studiato grazie alle ottime proprietà viscoelastiche, l'elevata capacità di solubilizzare il sale, le eccellenti proprietà meccaniche e la stabilità elettrochimica. Gli elettroliti a base PEO sono, tuttavia, caratterizzati da una bassa conducibilità ionica ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup>) a causa della natura cristallina a temperatura ambiente [71]. Per questo motivo, per migliorare la conducibilità può essere necessario aumentare la temperatura di lavoro della batteria (50-60 °C), superando la temperatura di fusione della fase cristallina. Un ulteriore modo di ridurre la fase cristallina aumentando la mobilità è l'utilizzo di plastificanti. È stato proposto [78] l'utilizzo di PEG a basso peso molecolare, che ha aumentato la conducibilità ionica all'aumentare del suo contenuto, grazie al conseguente aumento del volume libero del sistema. Tuttavia, i gruppi idrossili finali del PEG riducono le possibili applicazioni a causa delle scarse proprietà interfacciali e l'elevata reattività.

Il polisilossano (PSI) è stato studiato come SPE grazie alla bassa  $T_g$  che permette di ottenere polimeri totalmente amorfi a temperatura ambiente dalle elevate conducibilità ioniche. Presenta anche una buona inerzia chimica ed elettrochimica, a causa del forte legame Si–O, ma è caratterizzato da scarsa resistenza meccanica. La copolimerizzazione, il *blending* e la reticolazione di differenti polimeri permettono di unire i vantaggi dei singoli polimeri, migliorando in parte le non soddisfacenti proprietà meccaniche del PSI. La miscela di differenti polimeri è anche ideale per ridurre la cristallinità del sistema a causa del diverso impaccamento dei polimeri. Nel campo delle LIB, Zhang et al. [79] hanno proposto la reticolazione di PSI mediante PEO, ottenendo un SPE che ha raggiunto la conducibilità ionica di  $1.62 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente con una dipendenza importante dalla quantità di PEO, dalla lunghezza del reticolante e la densità di reticolazione.

La dissociazione dei sali alcalini nel PEO non viene raggiunta completamente a causa della ridotta costante dielettrica, con la formazione di aggregati ionici che riducono la conducibilità totale [75]. I solventi organici a base carbonati sono ampiamente utilizzati negli elettroliti liquidi grazie alla elevata costante dielettrica. Da queste osservazioni, si è scelto di sfruttare queste strutture come base per elettroliti polimerici altamente efficienti, conduttivi ed elettrochimicamente stabili. Il poli(etilen carbonato) (PEC), il poli(trimetilen carbonato) (PTMC), il poli(vinilen carbonato) (PVCA) e il poli(propilen carbonato) (PPC) sono matrici polimeriche per SPE che sono state studiate per le LIB. Zhang et al. [80] hanno documentato la produzione di una membrana in PPC supportata su cellulosa non tessuta di  $75 \mu\text{m}$  di spessore. L'elettrolita presenta una buona resistenza meccanica, una conducibilità ionica  $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , una ESW fino a  $4.6 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) ed elevata stabilità termica fino a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'ottima conducibilità ionica raggiunta dal SPE a base PPC rispetto ad altre a base PEO è in parte giustificata dalla totale assenza di fase cristallina e dalla migliore interazione del  $\text{Li}^+$  con il carbonile rispetto al gruppo etere presente nella struttura polimerica del PEO. Inoltre, la struttura altamente amorfa e l'elevata facilità di rotazione delle catene di PPC permettono una migliore migrazione degli ioni nell'elettrolita. La membrana presenta, inoltre, un'ottima compatibilità interfacciale con il litio metallico, mantenendo valori stabili di resistenza interfacciale per 25 giorni. La membrana è stata poi testata in configurazione semicella con anodo di litio metallico e catodo di  $\text{LiFePO}_4$ , ottenendo eccellenti prestazioni elettrochimiche sotto diversi valori di corrente e a temperature prossime a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantenendo il 95% della capacità iniziale dopo 500 cicli.

La necessità di migliorare le basse conducibilità ottenute con i SPE ha portato allo sviluppo di una categoria denominata "*polymer-in-salt*". Questa categoria di elettroliti polimerici presenta un'elevata concentrazione di sale, che raggiunge valori superiori al 50 wt%. L'utilizzo di una concentrazione elevata di sale permette di migliorare la conducibilità ionica del SPE, mantenendo la flessibilità e deformabilità propria di questa classe di elettroliti. L'utilizzo di concentrazioni elevate di sale avrà inevitabilmente effetti negativi sulle proprietà meccaniche del polimero, che andranno migliorate mediante reticolazione o copolimerizzazione. Inoltre, l'accoppiamento tra polimero e sale va valutata per evitare la precipitazione del sale all'interno dell'elettrolita, che causerebbe un decadimento della conducibilità ionica del sistema [71]. Un copolimero ottenuto da acrilonitrile (AN) e butilacrilato (BuA) è stato testato con diverse concentrazioni di sale [81]. Il poli(AN-co-BuA) presenta una variazione significativa della  $T_g$  al variare della concentrazione del sale passando da  $+48 \text{ }^\circ\text{C}$ , in assenza di sale, a  $-44 \text{ }^\circ\text{C}$ , per l'elettrolita contenente il 95 wt% di sale. Questo comportamento viene garantito dal fatto che

l'interazione tra il sale e le catene polimeriche non ne impedisce il movimento e non vi è la formazione di reticolazioni fisiche tra le catene che si formavano in precedenza. Il sale va a circondare le catene polimeriche, favorendone lo scorrimento reciproco e abbassandone la  $T_g$ . Anche la conducibilità ionica misurata a 50 °C aumenta sensibilmente all'aumentare della concentrazione del sale, passando da circa  $10^{-11}$  S cm<sup>-1</sup> per l'elettrolita con il 10 wt% di sale a  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> nel caso di 95 wt% di sale. Misure di conducibilità sono state effettuate per valutare la stabilità della membrana nel tempo, evidenziando come vi sia un decadimento di quattro ordini di grandezza della conducibilità di elettroliti contenenti il 65 wt% di sale dopo 324 giorni di conservazione in argon. Effetti più marcati di decadimento delle prestazioni sono evidenziati aumentando la concentrazione del sale. Nello studio si giustifica questo comportamento con una situazione di metastabilità che si crea in elettroliti ricchi di sale, dove il sale inizialmente disperso nella matrice polimerica si aggrega, formando precipitati che riducono la conducibilità nel tempo. Un altro effetto di invecchiamento è stato osservato da analisi Raman, che hanno mostrato come i complessi formati tra anioni e gruppi polari presenti sulla catena polimerica varino nel tempo, aumentando il numero di anioni complessati dal singolo gruppo. L'aumento del numero di anioni complessati causa la formazione di aggregati che diminuiscono la mobilità della catena, sopprimendone la conducibilità. Questo studio evidenzia come sia necessario valutare la stabilità dei "polymer-in-salt" anche sul lungo periodo e che l'iniziale miglioramento delle proprietà rispetto ai classici SPE debba essere valutata nel tempo.

I SPE sono dei conduttori bi-ionici, nel quale la conducibilità ionica totale misurata è dovuta alla mobilità di anione e catione. La mobilità dell'anione non è, tuttavia, necessaria al funzionamento della cella elettrochimica ed è responsabile della polarizzazione di concentrazione, che può causare un aumento dell'impedenza della cella [71]. I *single-ion conductive polymer electrolytes* (SIPE) nascono con l'intento di sopprimere la mobilità dell'anione mediante gruppi in grado di legarli covalentemente presenti sulla catena polimerica o in *filler* dispersi nella matrice. Mediante  $t_{num}$ , che è il rapporto tra la conducibilità causata dal catione e la conducibilità totale, è possibile valutare l'efficienza delle membrane nella conduzione del catione. Gli elettroliti non SIPE presentano un numero di trasporto assai minore di 0.5; l'intento dei SIPE è di portarlo il più possibile vicino a 1. I primi esempi di SIPE furono proposti negli anni '90 ed erano costituiti da polielettroliti, dove gli anioni sono legati alla matrice polimerica e gli unici ioni liberi di muoversi sono i cationi. In questo modo, si ottennero elevati  $t_{num}$ , ma conducibilità non soddisfacenti. La copolimerizzazione di sali organici con polimeri conduttivi ha permesso di ottenere migliori prestazioni elettrochimiche. Bouchet et al. [82] hanno sviluppato un polimero triblocco P(STFSILi)-PEO-P(STFSILi), costituito da poli(stirene trifluorometansolfonilimmide) (P(STFSILi)) e PEO, che ha permesso di raggiungere un  $t_{num} > 0.85$ , una conducibilità ionica di  $1.3 \cdot 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> a 60 °C e ottima resistenza meccanica. L'elettrolita ha anche dimostrato un'ampia ESW (fino a 5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li), che ha permesso di assemblare una semicella con anodo in litio metallico dalle prestazioni ottimali alla temperatura di lavoro di 60 °C. Un altro approccio per la creazione di SIPE può essere la funzionalizzazione di nanoparticelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> con organosilani o con una combinazione di organosilani e PEG per migliorare la compatibilità con il PEO [75].

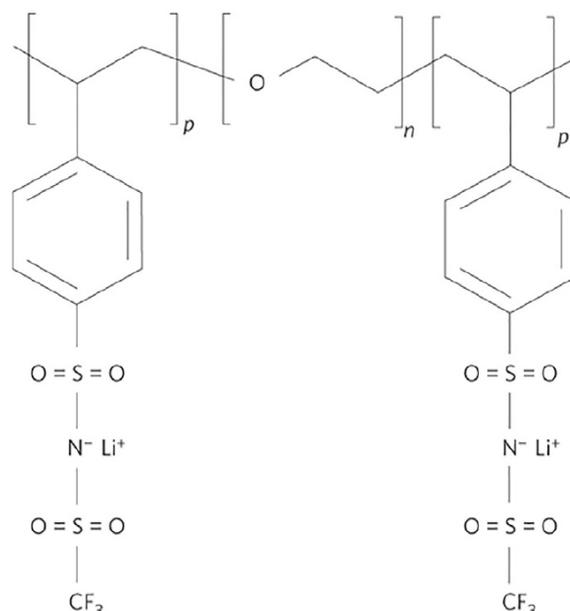


Figura 2.6 Struttura chimica del SIPE P(STFSILi)-PEO-P(STFSILi) [80].

Gli *elettroliti gel polimerici* (GPE) sono stati proposti per migliorare la conducibilità in molti casi non soddisfacente dei SPE. Essendo composti da una matrice polimerica, da un solvente e un sale disciolto, hanno una natura intermedia tra gli elettroliti liquidi e i SPE. Nei GPE, l'elettrolita liquido è conservato all'interno della matrice polimerica, assicurando maggiori livelli di sicurezza, ed i valori di conducibilità ottenibili sono prossimi a quelli degli elettroliti liquidi a temperatura ambiente [71]. I GPE presentano, inoltre, eccellenti proprietà meccaniche ed elevata flessibilità, che permettono di accomodare i cambi di volume all'interno della cella elettrochimica durante i cicli di carica/scarica e di sopprimere efficacemente la formazione delle dendriti [57]. La conduzione ionica nei GPE avviene principalmente all'interno dell'elettrolita liquido contenuto nella matrice polimerica, la quale fornisce robustezza meccanica e rende il sistema in uno stato "quasi-solido" [75]. Il solvente presente nell'elettrolita con azione plastificante abbassa la  $T_g$  della matrice polimerica, rendendola più flessibile, e reagisce con gli elettrodi andando a formare lo strato di SEI, in modo simile a come avveniva nel caso degli elettroliti liquidi. La fase amorfa presente nel polimero favorisce il trasporto ionico nell'elettrolita, mentre la fase cristallina garantisce un adeguato supporto, migliorando la resistenza meccanica [71].

I GPE, essendo costituiti da uno scheletro polimerico al cui interno è presente il solvente ed il sale alcalino, possono quindi essere classificati in due differenti categorie in base al metodo di produzione e alla natura chimica del polimero [76]:

- Gel fisici;
- Gel chimici.

I gel fisici sono ottenuti mediante dissoluzione del polimero in solventi organici, aggiunta di eventuali additivi, formatura ed evaporazione del solvente. L'elettrolita liquido viene successivamente inserito all'interno del polimero essiccato mediante rigonfiamento o "swelling", ovvero riempiendo il volume libero presente nella matrice polimerica mediante immersione nell'elettrolita liquido. I gel fisici sono costituiti da polimeri le cui catene polimeriche non presentano reticolazioni chimiche, ma deboli interazioni fisiche tra le

macromolecole. Esistono alcuni metodi maggiormente utilizzati per la preparazione dei gel fisici, tra cui figurano il *solution casting*, l'*inverted phase* e l'*electrospinning*. I principali difetti di questa tipologia di GPE vanno ricercati nell'assenza di reticolazione tra le catene polimeriche, il che causa la dissoluzione del polimero e la perdita dell'elettrolita liquido ad alta temperatura [75].

I gel chimici sono ottenuti mediante miscela dei monomeri e dell'elettrolita liquido a seguito del quale avviene la reticolazione del polimero, con formazione di una matrice polimerica porosa. In alcuni casi, è possibile eseguire un successivo *swelling* del polimero per aumentare il contenuto di elettrolita liquido presente nella matrice polimerica. I GPE ottenuti mediante reticolazione chimica presentano maggiore robustezza meccanica e resistenza alle alte temperature. L'inizio della polimerizzazione può avvenire mediante iniziatore termico o da radiazione UV.

I polimeri utilizzati per la preparazione di GPE non risultano essere differenti dai tradizionali polimeri utilizzati per la preparazione dei SPE. Molti polimeri polari, tra cui PEO, poli(vinilidene fluoruro) (PVDF), poli(metilmetacrilato) (PMMA) e poli(acrilonitrile) (PAN), sono stati utilizzati per la preparazione di GPE nel campo dei LIB.

Il PEO, anche per questa tipologia di elettroliti, è il polimero più largamente studiato. In alcuni casi, può essere necessario l'utilizzo di strutture reticolate per migliorare la resistenza meccanica con l'inserimento di porzioni di PEO per aumentare la conducibilità ionica. È il caso dello studio proposto da Kuo et al. [83], dove viene illustrata la preparazione di un GPE costituito da un copolimero PAN-PEO reticolato mediante iniziatore termico, che ha mostrato durante lo *swelling* un assorbimento di elettrolita pari al 425 wt%, grazie all'elevata porosità nanometrica ottenuta. Il PAN è un polimero amorfo dalle buone proprietà meccaniche e chimiche viene, utilizzato per migliorare le proprietà meccaniche del PEO. Aumentando il rapporto tra PAN e PEO nel copolimero, si è evidenziato, mediante analisi DSC, che la cristallinità diminuisce grazie interpenetrazione dei domini di PAN nel PEO. Nonostante ciò, la conducibilità ottenuta varia da  $1.06 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a  $8.21 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  all'aumentare del contenuto di PEO in miscela. Le membrane presentano, inoltre, ottima compatibilità con gli elettrodi e il litio metallico, tale da permettere un'efficienza columbica pari al 97% dopo 100 cicli di carica e scarica.

I poliacrilati, grazie alla presenza del gruppo estere, presentano una buona affinità con gli elettroliti organici utilizzati per la preparazione dei GPE, facilitandone l'assorbimento durante lo *swelling*. La polarizzazione del legame C=O permette di solubilizzare il catione alcalino, migliorando le proprietà di trasporto attraverso la membrana. Il PMMA è il polimero maggiormente studiato in questa classe di polimeri. Le prestazioni meccaniche del PMMA, come nel caso del PEO, non sono soddisfacenti e generalmente l'unica via per migliorarle è attraverso la miscelazione o la copolimerizzazione con altri polimeri. Nel campo delle KIB, è stato proposto l'utilizzo di un GPE a base PMMA, ottenuto da termoreticolazione di metilmetacrilato (MMA) e tetraetilenglicole dimetacrilato (TEGDMA) [57]. Il polimero reticolato è stato successivamente rigonfiato in una soluzione 0.8 M di  $\text{KPF}_6$  in EC:DEC:FEC (45:45:10) al fine di ottenere un GPE. L'elettrolita presenta una conducibilità di  $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente e una ESW fino a 4.9 V (vs.  $\text{K}^+/\text{K}$ ), in grado di soddisfare le richieste dei catodi ad elevato potenziale. L'abilità del polimero di sopprimere la formazione delle dendriti è stata verificata mediante un test di polarizzazione galvanostatica di una cella

simmetrica. Confrontando il comportamento del GPE con quello di un elettrolita liquido, che presenta una resistenza alla formazione delle dendriti assai minore, si è verificata la maggiore resistenza della membrana nei confronti delle dendriti. La membrana testata con un catodo di poli(anilina) e un anodo di potassio metallico ha mostrato una capacità specifica di  $138 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $10 \text{ mA g}^{-1}$  e un mantenimento della capacità iniziale pari al 98% dopo 100 cicli di carica/scarica, dimostrando anche le ottime prestazioni elettrochimiche dell'elettrolita in configurazione a semicella.

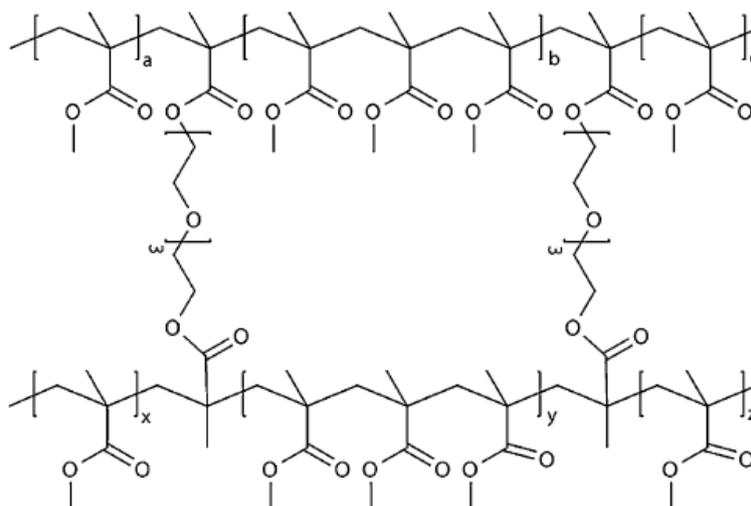


Figura 2.7 Struttura chimica del PMMA reticolato [57].

I polimeri biodegradabili sono un'alternativa maggiormente sostenibile ai polimeri tradizionali in molti campi di applicazione. I GPE non fanno eccezione e molti sono i polimeri biodegradabili che sono stati studiati come elettroliti polimerici. La cellulosa è uno dei biopolimeri più abbondanti in natura, con un'eccellente resistenza termica e un'abbondanza di gruppi idrossili che migliorano la compatibilità con gli elettroliti liquidi. Sono utilizzabili molti tipi di cellulosa, cellulosa nanocristallina (NCC), nanofibrille di cellulosa (CNF) e derivati della cellulosa come l'acetato di cellulosa (CA), metil cellulosa (MC), idrossietil cellulosa (HEC) e carbossimetil cellulosa (CMC). Le membrane preparate con derivati di cellulosa mostrano buone resistenze meccaniche e conducibilità prossime a valori di  $10^{-3}$ - $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  con valori di numero di trasporto migliori di quelli ottenibili con elettroliti commerciali. In alcuni casi, la cellulosa e i derivati della cellulosa non vengono utilizzati in *bulk*, ma come *filler* per migliorare le proprietà meccaniche di elettroliti polimerici [84].

La resistenza meccanica degli elettroliti polimerici può non essere soddisfacente per l'assemblaggio di celle elettrochimiche e l'ottenimento di spessori minori di  $100 \mu\text{m}$ . Come visto precedentemente, le possibili soluzioni sono la miscelazione di polimeri differenti, la copolimerizzazione e la reticolazione. Un'ulteriore possibilità viene fornita dagli *elettroliti compositi polimerici* (CPE), nei quali vengono inseriti *filler* inorganici all'interno degli elettroliti polimerici per migliorare le proprietà meccaniche e la conducibilità ionica. I *filler* inorganici che possono essere utilizzati per la preparazione di CPE possono essere divisi in due categorie principali: le polveri ceramiche inerti, come l'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la silice ( $\text{SiO}_2$ ), la zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), la titania ( $\text{TiO}_2$ ), l'ossido rameico ( $\text{CuO}$ ) e le zeoliti, e i *filler* conduttivi, come il NASICON e ossidi di tipo garnet [71]. Le polveri ceramiche inerti si inseriscono nel volume libero del polimero, aumentandolo e agendo come un plastificante, favoriscono lo scorrimento

delle catene polimeriche; inoltre, la presenza di filler ceramici inibisce la nucleazione di fasi cristalline, aumentando la porzione amorfa del polimero. I *filler* conduttivi possono direttamente aumentare la conducibilità ionica dell'elettrolita una volta che si raggiunge la soglia percolativa, ovvero la concentrazione alla quale le cariche sono in contatto tra loro, promuovendo la formazione di percorsi alternativi per gli ioni alcalini diversi da quelli interni al polimero.

Nel valutare l'effetto dei *filler* inerti sull'elettrolita polimerico, occorre prendere in considerazione la dimensione delle particelle, la concentrazione, la porosità, l'area superficiale e la natura del *filler*. La tipologia di *filler* influenza le interazioni con il polimero controllando la conducibilità del composito. Sperimentalmente, si evidenzia come nel campo delle LIB - a parità di condizioni - si ottengano migliori conducibilità con particelle di  $TiO_2$  rispetto a  $Al_2O_3$ . La taglia delle particelle è anche importante per migliorare la conducibilità: particelle più piccole avranno una maggiore area superficiale, osservando anche in questo caso l'effetto della nanoscala. Passando da particelle con taglia media di  $10\ \mu m$  a  $10\ nm$  in CPE a base PEO, la conducibilità a  $70\ ^\circ C$  aumenta di un ordine di grandezza. La taglia delle particelle ha anche un effetto sulla crescita delle dendriti: le particelle più grosse ritardano la formazione delle dendriti rispetto al polimero privo di particelle, ma le particelle più fini direttamente prevengono la formazione delle dendriti, disponendosi sulla superficie dell'elettrodo. La natura delle particelle ha un ruolo fondamentale: particelle acide presenteranno un numero elevato gruppi idrossili superficiali, che possono coordinarsi mediante legami ad idrogeno con il polimero e l'anione, permettendo la formazione di nuovi percorsi per il trasporto del catione alcalino. Nel caso di *filler* basici, l'interazione con il polimero è scarsa e questo può in alcuni casi ridurre la conducibilità rispetto al polimero non caricato. La concentrazione del *filler* gioca anche un ruolo fondamentale: *filler* troppo concentrati rendono il CPE eccessivamente rigido, diminuendo la mobilità delle catene e la conducibilità. Una concentrazione intermedia favorisce il miglioramento delle proprietà meccaniche e della conducibilità [85].

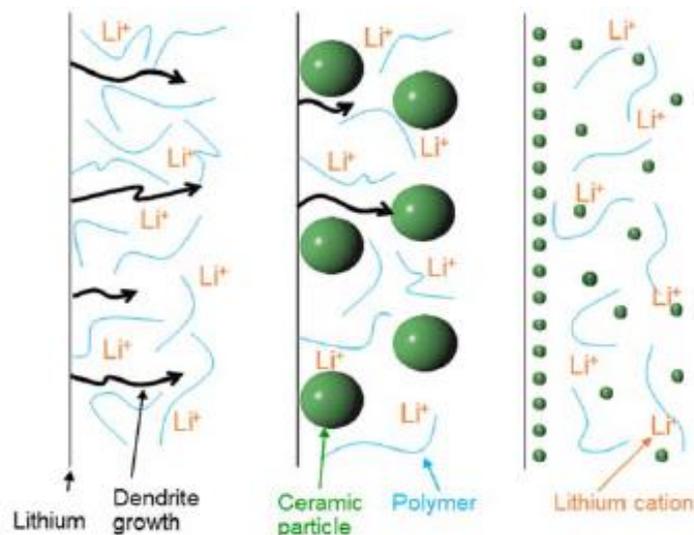


Figura 2.8 Effetto della dimensione del filler inerte sulla soppressione delle dendriti [83].

L'aggiunta di *filler* conduttivi, coinvolgendo la formazione di nuovi percorsi per il trasporto del catione alcalino, ha, invece, una natura più complicata e più difficilmente prevedibile. L'aggiunta di *filler* a base NASICON e garnet, che presentano buona compatibilità con gli anodi in litio metallico e ampia ESW, è il campo dove si è focalizzata maggiormente la ricerca. Esistono, tuttavia, lavori contrastanti sul reale effetto di questi *filler*; in alcuni casi si evidenzia un miglioramento della conducibilità ionica, in altri un significativo peggioramento, con un effetto dannoso da parte delle particelle [83].

Nella categoria dei CPE, è possibile far rientrare anche gli elettroliti polimerici che utilizzano *filler* organici per il miglioramento delle proprietà meccaniche mediante, ad esempio, la miscelazione [71]. Data la natura “*polymer-in-polymer*” del composito, in alcuni casi si preferisce identificare questa tipologia di elettroliti come SPE. Nel campo delle KIB, è un esempio l'utilizzo di una membrana non tessuta in cellulosa come rafforzante per la preparazione di un elettrolita polimerico a base di poli(propilencarbonato) (PPC) e KFSI [86]. L'elettrolita è stato ottenuto mediante *solution-casting*, immergendo i componenti in tetraidrofurano, che è stato poi evaporato, ottenendo un elettrolita allo stato solido. In questo modo, le fibre di cellulosa con diametro di 20  $\mu\text{m}$  hanno creato una rete interlacciata che rafforza il polimero, migliorando la non ottimale resistenza meccanica. La conducibilità aumenta all'aumentare del contenuto di sale raggiungendo conducibilità massima a 20 °C, pari a  $1.36 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  con il 18 wt% di KFSI, per poi diminuire con concentrazioni superiori. L'elettrolita che presenta una ESW fino a 4.15 V (*vs.*  $\text{K}^+/\text{K}$ ) è stato successivamente testato con un catodo organico in PTCDA, ottenendo una capacità specifica di 118 mAh  $\text{g}^{-1}$  a 10 mA  $\text{g}^{-1}$ , con eccellente stabilità durante le ciclazioni.

## 2.6 Cenni di fotoreticolazione UV radicalica

La fotoreticolazione è una tecnica già utilizzata in vari campi per produzione di vernici, adesivi e la deposizione di film superficiali; negli ultimi decenni, è stata ampiamente impiegata per la preparazione di elettroliti solidi polimerici. L'utilizzo della fotopolimerizzazione è più sostenibile ambientalmente rispetto ad altre tecniche che prevedono l'evaporazione di solventi spesso tossici e nocivi e l'utilizzo di catalizzatori [87]. La tecnica utilizza radiazioni incidenti sulla miscela di monomeri da polimerizzare. Dato che i monomeri sono sostanzialmente trasparenti alle radiazioni, è necessario aggiungere alla miscela un fotoiniziatore in grado di assorbire la radiazione e produrre radicali liberi, dando inizio alla reazione di polimerizzazione. Il processo di fotopolimerizzazione segue lo schema in Figura 2.9.

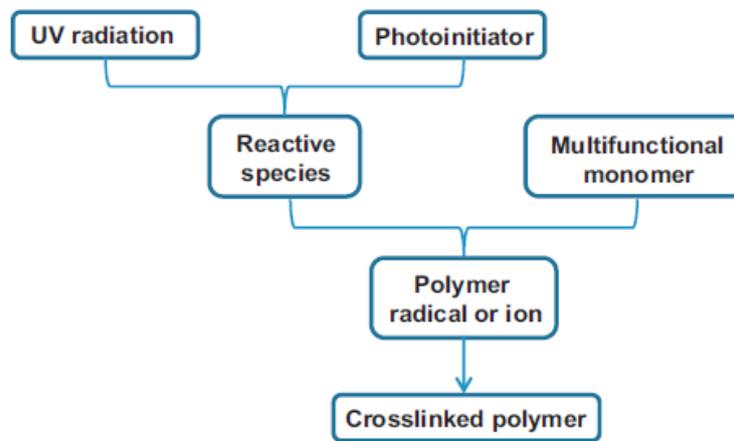


Figura 2.9 Schema del processo di polimerizzazione fotoindotta [87].

La radiazione richiesta dal fotoiniziatore è spesso una radiazione ultravioletta (UV), perché presenta la quantità di energia tale da permettere la formazione di un radicale. Il fotoiniziatore ha un ruolo fondamentale nel definire la velocità di inizio della reazione di polimerizzazione e la profondità di reticolazione. La velocità di inizio ( $r_i$ ) è direttamente proporzionale all'intensità della radiazione incidente ( $I_0$ ), allo spessore ( $l$ ), all'assorbività ( $\epsilon$ ), alla concentrazione del fotoiniziatore ( $[PI]$ ) e alla resa del fotoiniziatore ( $\Phi_i$ ) (ovvero il numero di radicali prodotti per fotone assorbito) secondo la formula seguente [88]:

$$r_i = \Phi_i \cdot I_0 \cdot [1 - e^{(-\epsilon l [PI])}] \quad (16)$$

Ci sono due classi principali di resine reticolabili mediante radiazioni UV, che differiscono nel meccanismo di polimerizzazione: la fotopolimerizzazione radicalica di acrilati e la fotopolimerizzazione cationica di epossidi e vinileteri. In questo elaborato si illustrerà la prima tipologia di polimerizzazione.

La fotopolimerizzazione radicalica ha inizio con la fotolisi dell'iniziatore e la liberazione di radicali liberi, che danno inizio alla polimerizzazione. L'iniziatore (PI), assorbendo l'energia del fotone, è promosso ad uno stato eccitato ( $PI^*$ ), la cui vita è breve, generalmente meno di  $10^{-6}$  s prima che decada. Il decadimento dallo stato eccitato a quello fondamentale prevede tre vie: un decadimento non radiativo, dove l'energia assorbita viene emessa termicamente, un decadimento radiativo, con emissione di un nuovo fotone, o mediante rottura omolitica di un legame chimico [89]. Il terzo decadimento dallo stato eccitato viene sfruttato dai fotoiniziatori per dare inizio alla polimerizzazione.

I fotoiniziatori UV radicalici si dividono in due categorie, in base al meccanismo di formazione dei radicali:

- Fotoiniziatori Norrish tipo I: sono costituiti principalmente da carbonili aromatici che, assorbendo la radiazione UV, danno luogo ad una rottura omolitica del legame tra i carboni in  $\alpha$  e in  $\beta$  al carbonile. Si formano in questo modo due radicali che danno inizio alla polimerizzazione.

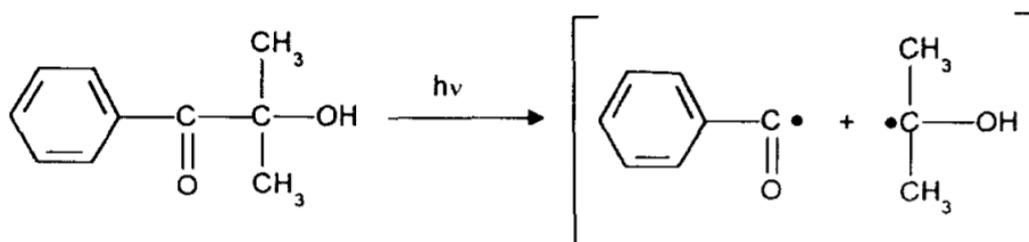


Figura 2.10 Schema della reazione dei fotoiniziatori Norrish tipo I [89].

- Fotoiniziatori Norrish tipo II: sono costituiti principalmente dal benzofenone e suoi derivati che, assorbendo la radiazione UV, formano uno stato eccitato in grado di estrarre un idrogeno da una molecola donatrice. Si ottiene la formazione di un gruppo idrossile in sostituzione del carbonile iniziale e di due radicali che danno inizio alla polimerizzazione.

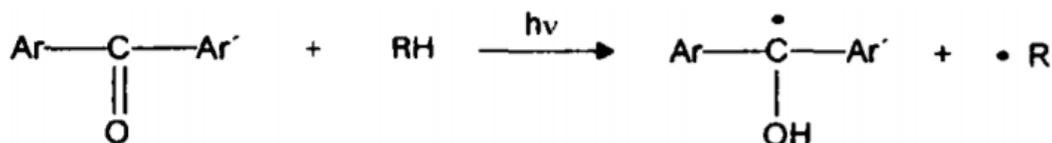


Figura 2.11 Schema della reazione dei fotoiniziatori Norrish tipo II [89].

In seguito alla decomposizione dell'iniziatore, la reazione procede con la fase di inizio in cui i radicali prodotti si addizionano al doppio legame dei monomeri o oligomeri presenti in miscela. La reazione procede con la fase di propagazione, in cui i macroradicali reagiscono con nuovi monomeri aumentando il numero di unità ripetitive sulla catena polimerica. Vi può essere la fase di trasferimento in cui il macroradicale, reagendo con un'altra catena polimerica, viene trasferito, propagando la reazione di polimerizzazione sulla nuova macromolecola. Vi è, infine, la fase di terminazione, in cui cessa la polimerizzazione, che può avvenire per accoppiamento di due macroradicali o per disproporzione, con la formazione di un doppio legame su una catena polimerica, causata del trasferimento di un atomo di idrogeno ad una seconda catena polimerica.

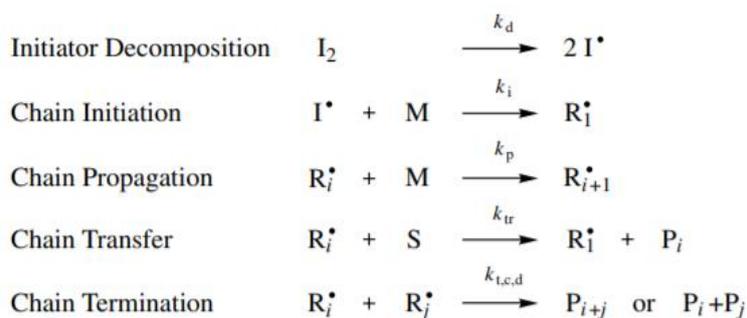


Figura 2.12 Fasi della polimerizzazione radicalica [90].

Le polimerizzazioni radicaliche sono inibite dalla presenza dell'ossigeno nella miscela dei monomeri. I macroradicali, reagendo con l'ossigeno, formano i radicali idroperossidi che, stabilizzati dalla presenza di due ossigeni, sono meno reattivi e diminuiscono la velocità di reazione. È possibile ridurre l'inibizione dell'ossigeno aumentando la concentrazione dell'iniziatore e, di conseguenza, dei radicali in miscela, oppure facendo avvenire la reazione in atmosfera di gas inerte, come ad esempio l'azoto.

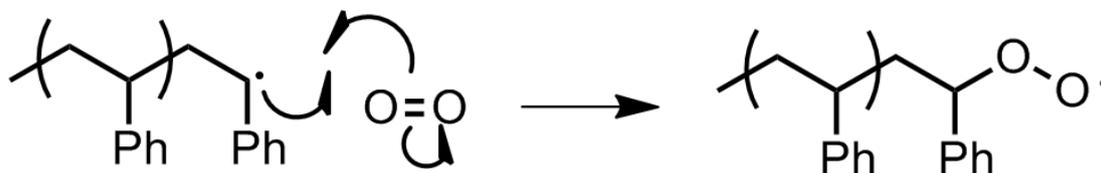


Figura 2.13 Inibizione da ossigeno nella polimerizzazione radicalica del polistirene (PS).

Nel caso in cui i monomeri o gli oligomeri presenti in miscela siano multifunzionali, si otterrà un polimero fotoreticolato, che presenta maggiore resistenza chimica, termica e meccanica, a causa dell'elevata densità di reticolazioni. Le reticolazioni sono essenziali nei GPE per creare una maglia polimerica in grado di assorbire l'elettrolita liquido ed evitare la dissoluzione del polimero durante le ciclazioni.

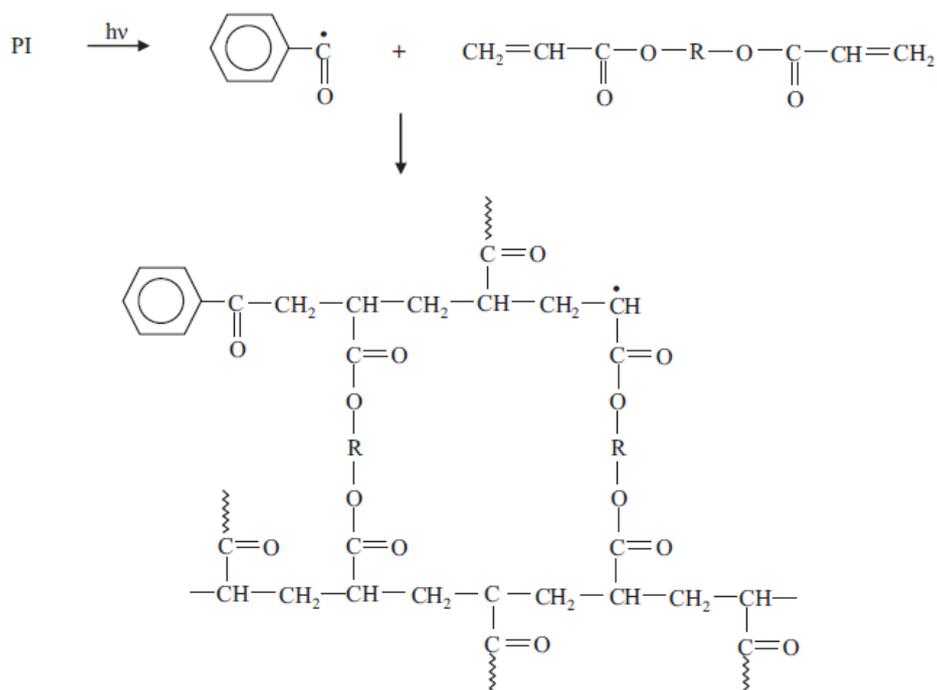


Figura 2.14 Esempio di fotoreticolazione di un monomero diacrilato [87].

### 3. Strumentazione, sintesi e tecniche di caratterizzazione

#### 3.1 Strumentazione

In questa sezione verrà presentata la strumentazione utilizzata nel dipartimento DISAT, presso i laboratori del Gruppo di Elettrochimica, per lo svolgimento del lavoro sperimentale di tesi.

##### 3.1.1 Vibromulino

Il vibromulino è un macchinario usato per la preparazione degli *slurry* utilizzati per la fabbricazione degli elettrodi. Mediante l'applicazione di oscillazioni cicliche permette la miscelazione, l'omogeneizzazione e la comminuzione dei componenti dello *slurry* contenuti in provette Eppendorf® inserite all'interno di giare metalliche. Le provette contengono piccole palline in zirconia che, muovendosi all'interno, impartiscono una sollecitazione meccanica allo *slurry*. La provetta accuratamente sigillata viene bloccata per mezzo di supporti spugnosi all'interno di una giara metallica con chiusura a vite. La giara è fissata al braccio vibrante per mezzo di un sostegno a morsa e deve essere bilanciata sul braccio parallelo con una giara di massa equivalente. Il modello utilizzato Retsch® MM40 permette la selezione di differenti programmi controllando la frequenza e il tempo di agitazione. Una protezione in plastica trasparente ribaltabile assicura un utilizzo in sicurezza del macchinario.



Figura 3.1 Vibromulino Retsch® MM40.

##### 3.1.2 Applicatore di film automatico

L'applicatore di film automatico permette di stendere uno strato omogeneo e uniforme di *slurry* sul collettore metallico. È presente una lastra di vetro e un braccio mobile che movimentata un *doctor blade*, una lamina in acciaio inox regolabile in altezza. Modificando lo spessore del *doctor blade* e la velocità del braccio mobile si possono ottenere differenti tipologie di stese.



Figura 3.2 Applicatore di film automatico.

### 3.1.3 Cutter manuale

Il *cutter* manuale è costituito da una leva e un pistone che, abbassandosi su un foro, permettono il taglio preciso di lamine sottili. Un sistema di afferraggi permette di cambiare il sistema pistone-foro controllando il diametro di taglio. Il *cutter* manuale è stato impiegato per tagliare gli elettrodi in dischi di 15 mm di diametro utilizzati per l'assemblaggio di prototipi in differenti configurazioni di prova di celle elettrochimiche.



Figura 3.3 Cutter manuale.

### 3.1.4 Essiccatore sottovuoto

L'essiccatore sottovuoto è stato utilizzato per eliminare impurità come, ad esempio, umidità e ossigeno da campioni trattati in aria. Lo strumento presenta un tubo in vetro riscaldato da resistenze elettriche protetto da una griglia metallica all'interno del quale è possibile inserire un secondo tubo in vetro apribile contenente i campioni da trattare. Il tubo in vetro estraibile è composto da due parti assemblabili mediante chiusura a vite e con guarnizione in gomma. La parte superiore presenta un rubinetto con attacco a vite collegabile alla pompa a vuoto, che assicura il mantenimento della pressione di 5 mbar. La parte inferiore è concentrica al tubo in vetro dello strumento, permettendo il riscaldamento controllato del campione inserito all'interno. I campioni vengono posti all'interno dell'essiccatore sottovuoto sigillati in bustine di alluminio a protezione del contenuto. Il modello utilizzato Buchi® Glass Oven B-585 permette il controllo della temperatura, del tempo di trattamento e la selezione di differenti programmi preimpostati. L'utilizzo di questo strumento è essenziale per trattare i campioni che devono essere inseriti in *glove box*, per evitare l'inserimento di contaminanti quali ossigeno e umidità.



Figura 3.4 Essiccatore sottovuoto Buchi® Glass Oven B-585.

### 3.1.5 Glove box

La *glove box* è una camera sigillata provvista di guanti che permette di lavorare in atmosfera inerte. I livelli di ossigeno e acqua sono mantenuti costantemente intorno a valori di poche unità di ppm e la presenza di sensori permette di controllare in tempo reale la loro concentrazione. Nel caso in cui il livello degli inquinanti superasse le concentrazioni soglia, è possibile effettuare la rigenerazione dell'atmosfera facendo fluire gas inerte dall'esterno e aspirando mediante una pompa i gas presenti all'interno. L'introduzione di materiali dall'esterno è permessa da due precamere di diverse dimensioni, all'interno delle quali è possibile effettuare trattamenti di pulizia denominati "lavaggi", che prevedono l'applicazione del vuoto e il flussaggio con gas inerte. Eliminati gli inquinanti, è possibile aprire la precamera dall'interno della *glove box* mediante uno sportellino. La *glove box* è uno strumento essenziale per poter lavorare con materiali altamente reattivi come il potassio metallico e per assemblare prototipi di batterie da sottoporre a successive caratterizzazioni. La *glove box* utilizzata per lo svolgimento della tesi sperimentale è del tipo MBraun® Labmaster Pro. È provvista di due guanti in gomma nitrile indossabili che permettono il lavoro di un operatore ed è collegata a una bombola di argon che deve essere periodicamente sostituita.



Figura 3.5 Glovebox MBraun® Labmaster Pro.

### 3.1.6 Crimper

Il *crimper* permette di chiudere e sigillare le *coin cells* assemblate in *glove box*. Un selettore manuale di pressione permette di regolare la pressione massima da applicare tra i due piatti della pressa. Uno sportello di sicurezza e un interruttore corredano le dotazioni del *crimper*.



Figura 3.6 Crimper.

### 3.1.7 Dry room

La *dry room* è una stanza con concentrazione controllate e ridotte di umidità. È presente un vestibolo, dal quale si accede alla *dry room*, che dispone di una cappa e un piano di lavoro con lampada per la fotoreticolazione UV. La *dry room* è stata utilizzata per le analisi visive *post-mortem* delle celle e per la fotoreticolazione degli elettroliti polimerici.

### 3.1.8 Lampada UV

La lampada UV è uno strumento essenziale per la preparazione degli elettroliti polimerici prodotti e caratterizzati durante lo svolgimento di questa tesi sperimentale. Il modello utilizzato Hamamatsu® LIGHTNINGCURE LC8 è costituito da una sorgente UV ad alta intensità mercurio-xenon, un riflettore ellittico ad alta riflettività che seleziona le radiazioni nel campo dell'UV e da un sistema a fibra ottica al quarzo con elevata trasmittanza che permette di direzionare il fascio luminoso in modo puntuale. Lo strumento mediante un display permette di controllare l'accensione della lampada, il funzionamento dello *shutter* e l'intensità del fascio incidente. È possibile azionare la lampada in modalità manuale, con controllo sul tempo di esposizione o mediante programmi presalvati che permettono il controllo e la variazione dell'irradianza della lampada nel tempo. In accoppiamento alla lampada è presente una protezione con finestra al quarzo da posizionare sopra il campione, all'interno del quale è possibile far fluire azoto. Questa protezione è essenziale per diminuire l'inibizione da parte dell'ossigeno atmosferico, assai deleteria nella polimerizzazione radicalica, creando un'atmosfera inerte intorno al campione.



Figura 3.7 Lampada UV Hamamatsu® LIGHTNINGCURE LC8.

La lampada presenta un'irradianza di  $4500 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $365 \text{ nm}$  ad una distanza di  $10 \text{ mm}$  dalla guida. La distribuzione dell'irradianza UV è fortemente dipendente dalla distanza della guida con il campione, un aumento della distanza a  $30 \text{ mm}$  fa diminuire l'irradianza di un ordine di grandezza con un aumento dell'area laterale raggiunta dal fascio UV. La sorgente UV da  $200 \text{ W}$  presenta un picco di emissione a  $365 \text{ nm}$  con un'ampiezza spettrale che va da  $250 \text{ nm}$  a  $450 \text{ nm}$  [91], come osservabile in Figura 3.8. Lo strumento permette l'inserimento di filtri per assorbire alcune linee spettrali a favore di altre.

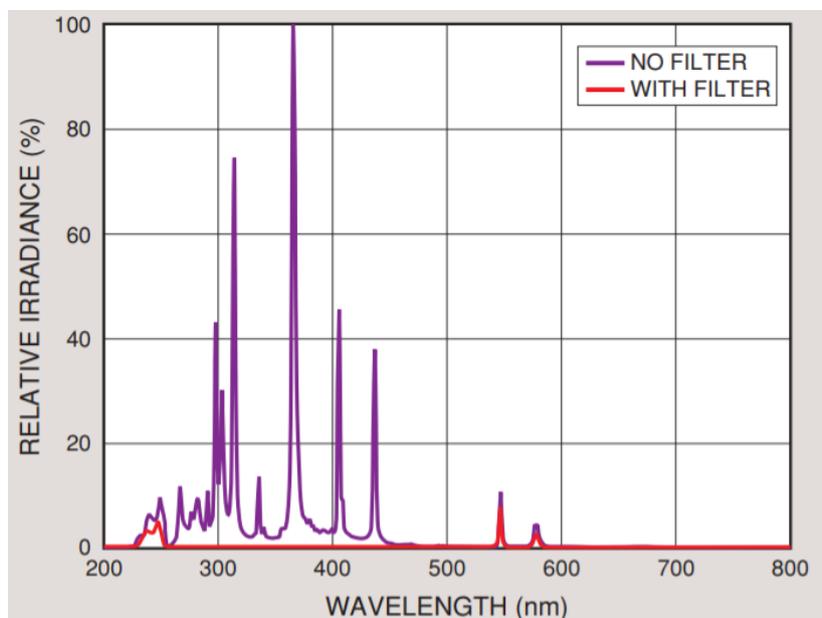


Figura 3.8 Emissione spettrale della lampada UV Hamamatsu® LIGHTNINGCURE LC8 [91].

### 3.1.9 Ciclatori e potenziostati

Il ciclatore è uno strumento che permette di testare una cella elettrochimica mediante l'applicazione di correnti o tensioni secondo programmi impostati dall'operatore. A seconda del tipo di strumento è possibile ciclare da 8 a 16 celle contemporaneamente. Lo strumento è controllato dal software Arbin's MIT Pro<sup>®</sup>, che permette all'operatore di creare un semplice programma che preveda la tensione o la corrente da applicare, il numero di cicli di carica/scarica, il tempo di *rest* e la frequenza di campionamento della risposta della cella alla tensione o corrente applicata. Il software permette di esportare i dati ottenuti dalla ciclazione delle celle in Microsoft Excel<sup>®</sup>, graficando i risultati ottenuti.



Figura 3.9 Ciclatore ad otto canali Arbin.

Nel lavoro di tesi il ciclatore è stato utilizzato per valutare le prestazioni degli elettroliti polimerici prodotti mediante fotoreticolazione, applicando diversi valori di corrente nel tempo e valutando le prestazioni sul lungo periodo dopo centinaia di cicli di carica e scarica. L'elaborazione dei dati è stata effettuata mediante il software Origin<sup>®</sup> Pro 2018 e i grafici presentati nella sezione Risultati.

Il potenziostato è uno strumento che permette di applicare valori di corrente e tensioni per effettuare caratterizzazioni elettrochimiche delle celle. Consente di effettuare misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e voltammetria ciclica (CV), che verranno illustrate nel paragrafo 3.4. Nell'ambito del lavoro di tesi sono stati utilizzati i modelli CHI660D Electrochemical Workstation e Biologic VSP3-e.

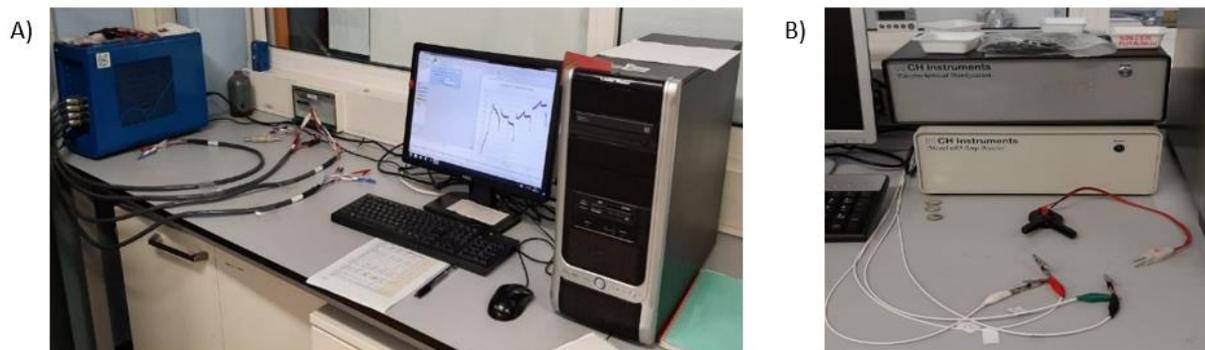


Figura 3.10 a) Biologic VSP3-e; b) CHI660D Electrochemical Workstation.

### 3.1.10 Camera climatica

La camera climatica è un forno accoppiato ad un frigorifero che permette di impostare un valore costante di temperatura o una rampa programmabile di temperature con tempi di stazionamento definibili dall'operatore. Il modello utilizzato Binder<sup>®</sup> MKF 56 permette di lavorare tra -40 °C e 180 °C ed è accoppiato con il potenziostato Biologic VSP3-e. Nell'ambito del lavoro di tesi, la camera è stata utilizzata per effettuare misure di conducibilità ionica a differenti temperature dell'elettrolita polimerico.



Figura 3.11 Camera climatica Binder<sup>®</sup> MKF 56.

### 3.1.11 Bilancia

La bilancia è stata utilizzata per la preparazione degli *slurry* e per il calcolo della tara dei collettori metallici da sottrarre alla massa dell'elettrodo. Il modello utilizzato Radwag<sup>®</sup> AS 220C2 permette di misurare fino a 0.1 mg con una capacità massima di 220 g.

### 3.1.12 Spessimetro

Lo spessimetro è stato utilizzato per misurare lo spessore dell'elettrolita polimerico. Il modello utilizzato è il Mitutoyo<sup>®</sup> Absolute ID-C112XBS, che permette di misurare intervalli di 0.001 mm.

## 3.2 Sintesi e preparazione dei materiali

### 3.2.1 Preparazione dell'elettrodo in SUPER P

Nel corso del lavoro di tesi si è utilizzato un elettrodo a base di carbone Super P depositato su un collettore di rame. Le prestazioni dell'elettrolita polimerico sono state testate in configurazione a semicella con un anodo a base di potassio metallico. Uno *slurry* a base di Super P, legante polimerico a base di PVDF e solvente organico N-metil-2-pirrolidone (NMP) è stato depositato sul collettore metallico, che è stato successivamente tagliato e utilizzato come elettrodo per l'assemblaggio delle semicelle.

Tabella 3.1 Composizione dell'elettrodo a base di Super P.

Materiale	Massa	Composizione
Super P	0.0800 g	80 wt%
PVDF	0.0200 g	20 wt%

Lo *slurry* è stato preparato in provette del tipo Eppendorf<sup>®</sup>, pesando su bilancia 0.0800 g di polvere di carbone Super P e 0.2500 g di soluzione all'8 wt% di PVDF in NMP corrispondenti a 0.0200 g di PVDF. Alla miscela sono stati aggiunti 900  $\mu$ l di NMP, per ottenere una viscosità adatta alla successiva omogeneizzazione. All'interno della provetta sono state aggiunte due palline di zirconia e la provetta è stata inserita nel vibromulino alla frequenza di 30 Hz per 15 min. Un foglio di rame di spessore 10  $\mu$ m è stato posizionato sull'applicatore di film automatico e lo *slurry* è stato depositato omogeneamente. Il *doctor blade*, regolato ad uno spessore di 200  $\mu$ m, viene spostato ad una velocità di 50 mm s<sup>-1</sup> per ottenere una stesa omogenea dello *slurry* sul collettore in rame. La stesa è stata posta ad asciugare in forno a 50 °C per 90 min. Si è, infine, tagliato gli elettrodi con un diametro di 15 mm mediante il *cutter* manuale e, dopo un trattamento termico di 4 h a 120 °C in un Buchi<sup>®</sup> Glass Oven B-585, gli elettrodi sono stati conservati in *glove box* per l'assemblaggio delle semicelle.

### 3.2.2 Preparazione dell'elettrolita liquido

L'elettrolita liquido utilizzato per la preparazione e lo *swelling* dell'elettrolita polimerico è KPF<sub>6</sub> 0.8 M in EC:DEC 1:1. La soluzione EC:DEC 1:1 è stata prodotta miscelando 50 ml di DEC e 50 ml di EC in *glove box*. L'EC, solido a temperatura ambiente, è stato precedentemente riscaldato ad 80 °C fino a completa fusione. In un matraccio da 10 ml sono stati aggiunti 1.4725 g di KPF<sub>6</sub>, la soluzione di EC:DEC è stata aggiunta al sale e si è posto il matraccio su agitatore magnetico per una notte. Il giorno seguente, dopo vivace agitazione, si è filtrato il surnatante con carta da filtro Whatman<sup>®</sup>.

I sali e i solventi sono stati forniti da Sigma-Aldrich e conservati come ricevuti in *glove box*.



Il fotoiniziatore UV utilizzato è il 2-idrossi-2-metilpropiofenone (Darocur<sup>®</sup> 1173), iniziatore di tipo Norrish I che, irraggiato da radiazioni UV, va incontro alla reazione illustrata in Figura 3.14.

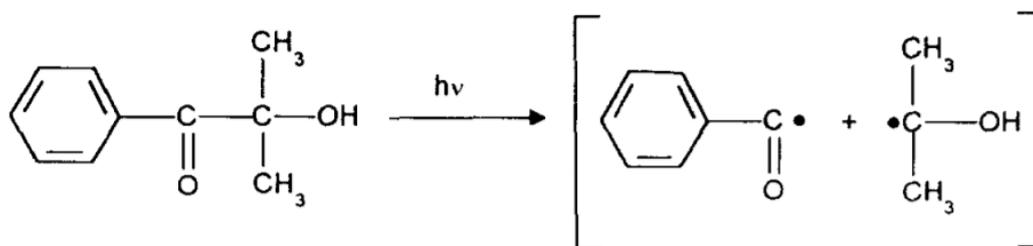


Figura 3.14 Reazione di decomposizione del fotoiniziatore UV Darocur<sup>®</sup> 1173 [89].

Il Darocur<sup>®</sup> 1173 è altamente solubile negli acrilati e presenta uno spettro di assorbimento UV dipendente dalla concentrazione nella miscela dei monomeri. In linea generale, i picchi di assorbimento sono a 244 nm, 278 nm e 330 nm e presentano l'andamento mostrato Figura 3.15.

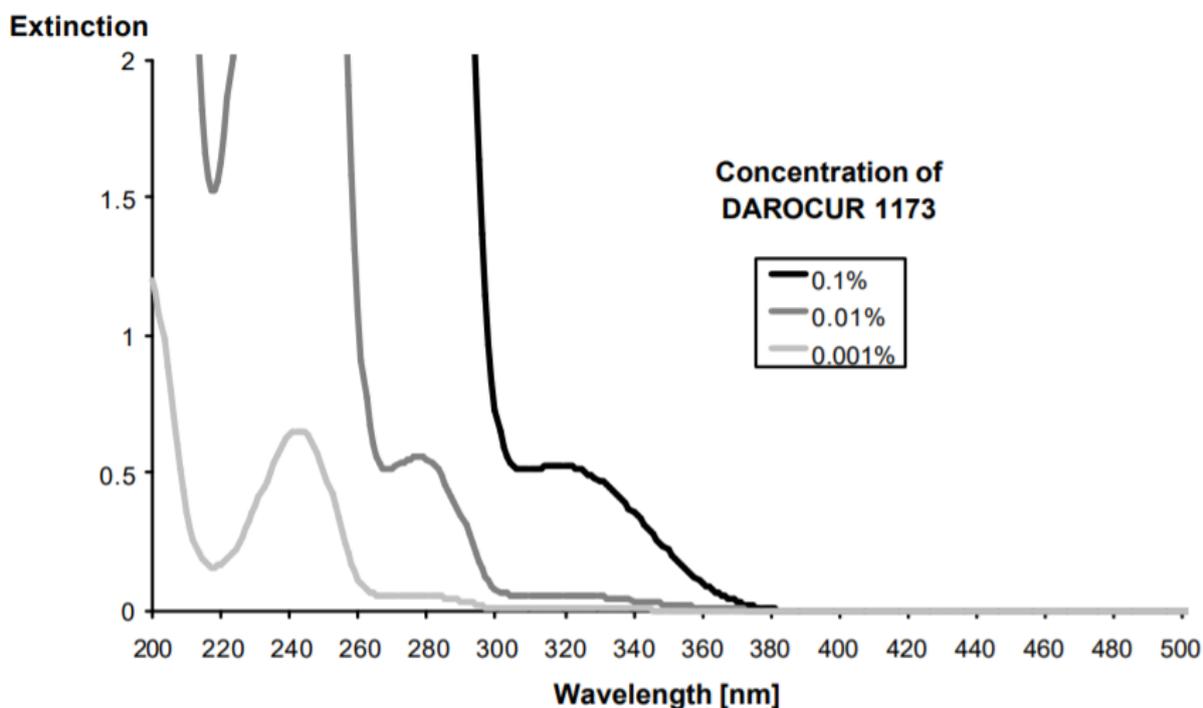


Figura 3.15 Spettro di assorbimento del Darocur<sup>®</sup> 1173 [92].

Per la sintesi del GPE, inizialmente si voleva solubilizzare direttamente il sale KPF<sub>6</sub> all'interno della miscela dei monomeri, ma la scarsa solubilità del sale fece sì che si formasse un precipitato non ottimale per la preparazione dell'elettrolita. Sono, quindi, state ottimizzate due formulazioni con e senza sale solubilizzato nel plastificante. Il rapporto della miscela BMA, PEGDA e plastificante è stata ottenuta mediante prove di reticolazione, con l'intento di ottenere un polimero completamente reticolato ma che presentasse una buona elasticità tale da permettere di maneggiarlo e di assemblare le celle di prova in modo ottimale. L'architettura in cui effettuare la polimerizzazione è stata scelta per permettere il controllo dello spessore e proteggere la miscela reagenti dall'ossigeno, che come è stato illustrato nel paragrafo 2.6 è un agente inibente la reazione di polimerizzazione radicalica.

Tabella 3.2 Composizione dei GPE 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

	BMA	PEGDA	EC	KPF <sub>6</sub> 0.8M in EC:DEC 1:1	Darocur®
70/20/10	70 wt%	20 wt%	10 wt%	-	3 wt% del totale
70/20/10 + KPF <sub>6</sub>	70 wt%	20 wt%	-	10 wt%	3 wt% del totale

Le due miscele ottimizzate presentano come plastificante in un caso l'EC, nell'altro caso si è utilizzato l'elettrolita liquido KPF<sub>6</sub> 0.8 M in EC:DEC 1:1.

La sintesi prevede l'aggiunta di circa 1 g di reagenti in una fiala di vetro all'interno della *glove box* mediante l'utilizzo di micropipette, secondo le composizioni mostrate in Tabella 3.2. La fiala si pone in agitazione su un agitatore magnetico per 20 min a temperatura ambiente. Con pipette monouso in teflon si preleva metà del contenuto della fiala e si deposita su un vetrino da microscopio ai cui estremi sono stati posti due strati di Parafilm® "M", in modo da creare uno spessore di circa 260 µm. Un secondo vetrino da microscopio si posiziona sopra il primo e si blocca agli estremi con due molle fermacarte da ufficio. I due vetrini così accoppiati sono estratti dalla *glove box* e posizionati sotto la lampada UV Hamamatsu® LIGHTNINGCURE LC8 per 7 min, ruotando i vetrini a metà del tempo di esposizione.

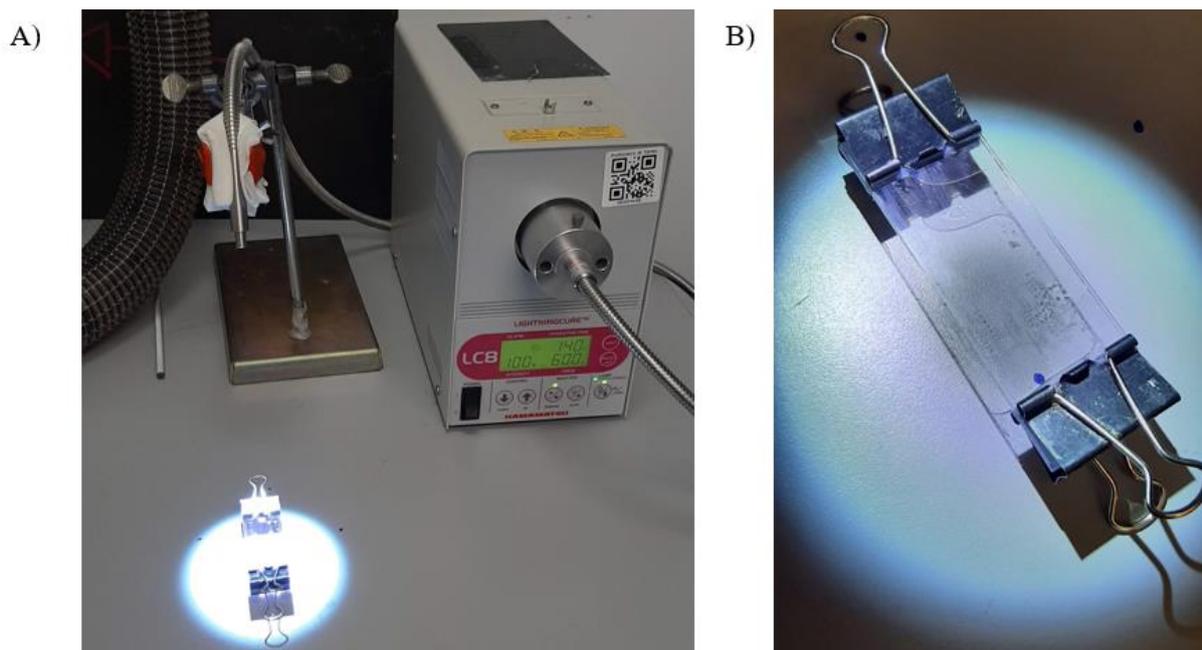


Figura 3.16 a) Reticolazione del GPE mediante lampada UV; b) Dettaglio dell'architettura utilizzata.

I vetrini sono aperti e l'elettrolita polimerico ottenuto viene tagliato in dischi da 18 mm di diametro mediante fustellatrice manuale. I dischi sono rimossi dal vetrino mediante l'utilizzo di bisturi chirurgici, viene misurato lo spessore mediante spessimetro e si conservano all'interno di bustine di alluminio. Le bustine con gli elettroliti polimerici prima di essere inserite in *glove box* per le successive prove e caratterizzazioni, subiscono un trattamento termico di 4 h a 40 °C in Buchi® Glass Oven B-585 per eliminare l'eventuale umidità.

### 3.2.4 Assemblaggio della coin cell

Nel corso del lavoro di tesi la configurazione a semicella è stata utilizzata per testare le prestazioni elettrochimiche del GPE. Sono state utilizzate le *coin cells*, conosciute come batterie a bottone, conformi allo standard CR 2032, che presentano un diametro di 20 mm e uno spessore di 3.2 mm. I componenti della *coin cell* sono illustrati in Figura 3.17.

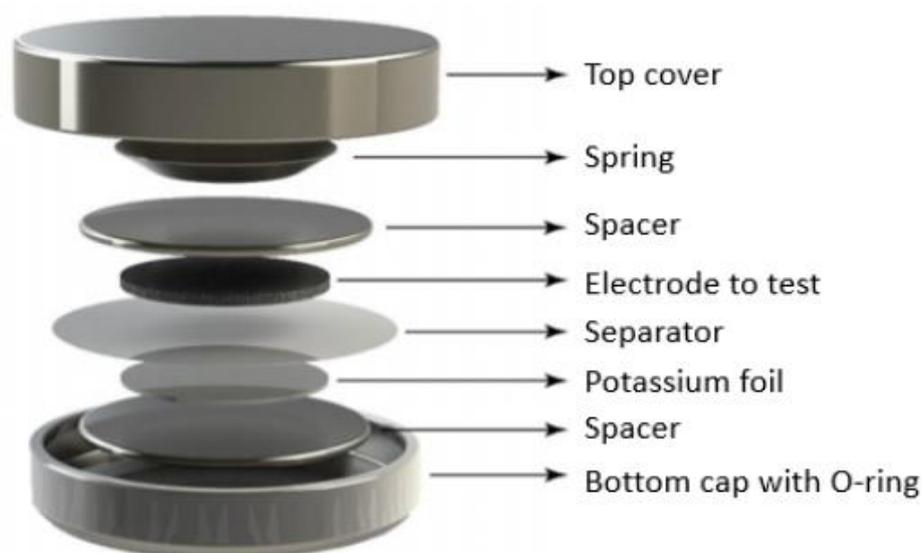


Figura 3.17 Illustrazione schematica dei componenti della coin cell [93].

La *coin cell* presenta, in ordine, un coperchio di fondo con guarnizione, uno *spacer* metallico di spessore variabile tra 200  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$ , un anodo costituito da una laminetta di potassio, l'elettrolita, un catodo in Super P, un secondo *spacer*, una molla e un coperchio concentrico a quello inferiore. Le *coin cells* sono state assemblate in *glove box* e la laminetta è stata ottenuta da cubetti di potassio metallico conservati in olio minerale, che sono stati tagliati, assottigliati manualmente e sezionati mediante fustella da 16 mm per ottenere dischetti utilizzati come anodo. Sono state assemblate semicelle denominate “standard”, che prevedono separatori in fibra di vetro tipo Whatman<sup>®</sup> imbevuti in circa 10-12 gocce di elettrolita standard e semicelle in cui l'elettrolita polimerico è stato rigonfiato nell'elettrolita liquido per 7 min, sezionato mediante fustella da 18 mm e utilizzato per l'assemblaggio della *coin cell*. Il catodo in Super P depositato su collettore in rame è pesato per determinare la massa attiva e posizionato sopra l'elettrolita. Le *coin cells* assemblate in *glove box* sono state sigillate nel *crimper* con una pressione di 5.5 bar e testate mediante multimetro da banco per verificare l'assenza di cortocircuito.

### 3.2.5 Assemblaggio della EL-Cell

La seconda tipologia di architettura usata per testare i GPE sviluppati nel corso della tesi è denominata commercialmente EL-Cell<sup>®</sup>, modello ECC-Std. Questa architettura, che chiameremo semplicemente “EL-Cell”, mantiene la struttura a strati tipica della *coin cell* con sovrapposizione di anodo in potassio metallico, elettrolita e catodo in Super P. Rispetto alla *coin cell*, essa è maggiormente indicata per lo studio e la caratterizzazione degli elettroliti polimerici, perché permette un miglior contatto tra elettrodi ed elettrolita, esercitando una pressione costante e uniforme nel tempo. In alcune prove specifiche come la misura della conducibilità ionica, l’utilizzo della EL-Cell è necessario per limitare l’influenza dell’interfaccia elettrolita metallo.

La EL-Cell si compone di più parti illustrate in Figura 3.18.

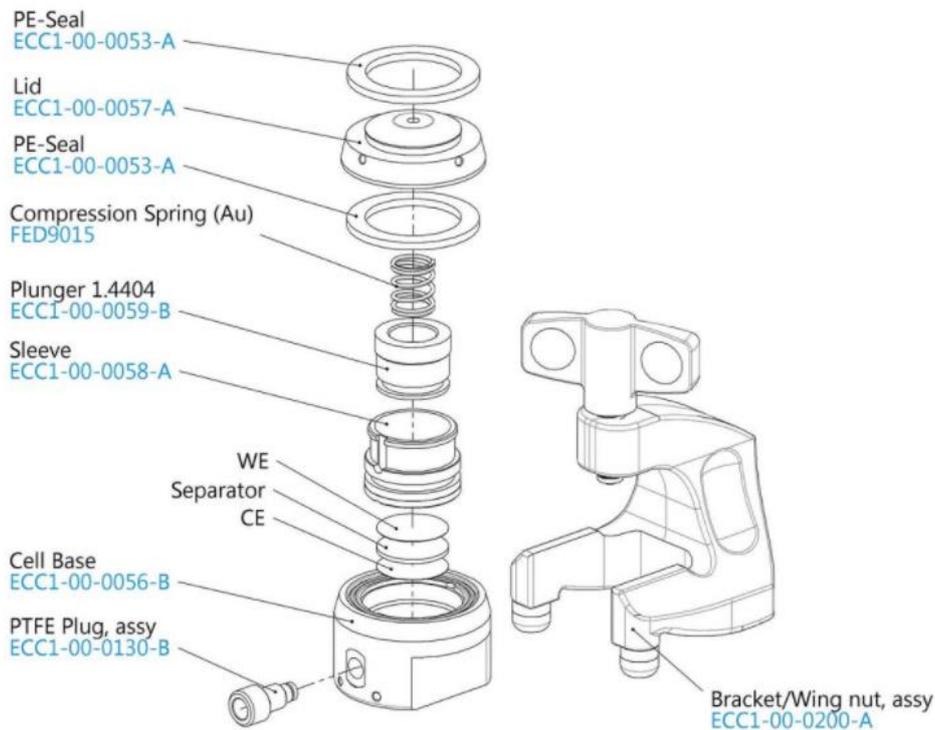


Figura 3.18 Illustrazione schematica dei componenti della EL-Cell e loro assemblaggio [94].

La EL-Cell, a differenza della *coin cell*, presenta parti riutilizzabili ed è composta da una base in acciaio inox, un inserto in polietereeterechetone (PEEK), un pistone in acciaio inox, una molla in oro, una copertura in acciaio inox e una guarnizione in polietilene (PE). La struttura viene mantenuta chiusa da un sostegno a vite che esercita una pressione sul coperchio e la base. La presenza della molla in oro esercita una pressione costante ed uniforme sugli strati di anodo, elettrolita e catodo posti all’interno della base. La EL-Cell è chiusa all’interno della *glove box* per creare un’atmosfera inerte ed impedire l’ingresso dell’ossigeno. Sono presenti due fori nella base e nel coperchio per permettere la connessione della cella con l’apparato di test. L’apertura della EL-Cell è facilitata rispetto alla *coin cell*, e quindi ideale per smontare la cella senza danneggiare eccessivamente l’elettrolita polimerico permettendo un’attenta analisi *post-mortem*.

### 3.3 Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica

In queste sezioni verranno illustrate le tecniche chimico-fisiche ed elettrochimiche utilizzate per caratterizzare i GPE sviluppati nel corso del lavoro di tesi. I risultati ottenuti mediante queste tecniche saranno illustrati nel capitolo 4.

#### 3.3.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica analitica che permette di identificare la fase cristallina, il parametro reticolare e il grado di cristallinità di un campione solido mediante la diffrazione dei raggi X. La tecnica prevede l'invio di fotoni X, prodotti mediante bombardamento di un elettrodo metallico da un fascio elettronico, sul campione da analizzare con un'angolazione predefinita. I raggi X, presentando una lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) compresa tra  $10^2$  nm e  $10^{-2}$  nm, valori comparabili con la distanza interplanare ( $d$ ) del campione, vengono diffratti in tutte le direzioni quando colpiscono un solido cristallino. I raggi X diffratti interagiranno in modo costruttivo secondo la legge di Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (17)$$

I raggi X che presentano un multiplo intero ( $n$ ) della lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) pari a due volte la distanza interplanare ( $d$ ) per il seno dell'angolo tra il fascio uscente e il piano cristallino ( $\theta$ ) andranno incontro a interferenza costruttiva e raggiungeranno il *detector*.

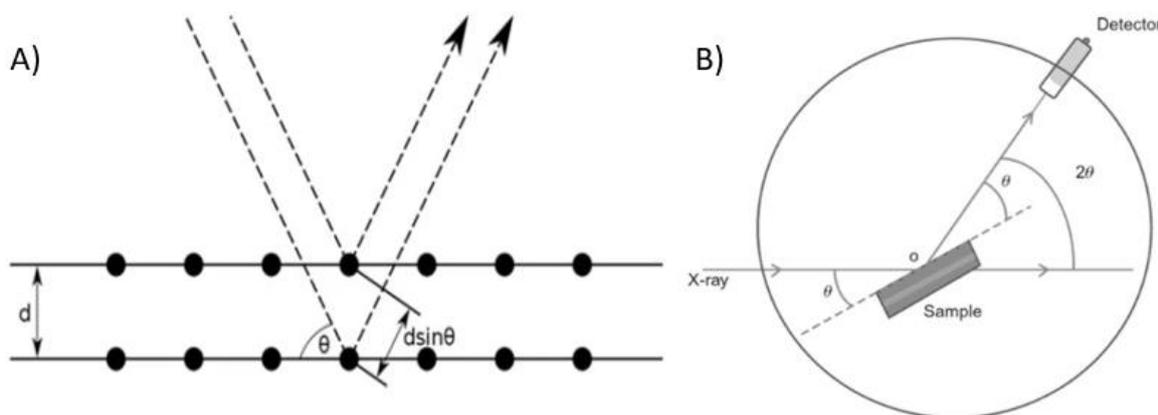


Figura 3.19 a) Illustrazione della legge di Bragg; b) Schema dello strumento per l'analisi XRD adattata da [95].

I raggi X che non rispettano la legge di Bragg daranno interferenza distruttiva. Conoscendo l'angolo di incidenza e la lunghezza d'onda è possibile identificare la distanza interplanare ( $d$ ) caratteristica del campione analizzato. Le radiazioni che hanno subito l'interferenza costruttiva raggiungeranno uno scintillatore che converte i raggi X in radiazione nello spettro del visibile, che verranno convertite in segnale elettrico da un fotomoltiplicatore. Si otterrà, quindi, in *output* un diffrattogramma che presenta sull'asse delle ordinate l'intensità in unità arbitrarie e sull'asse delle ascisse l'angolo  $2\theta$  caratteristico. Nel caso in cui si analizzi un campione monocristallino, solo i piani che rispettano la legge di Bragg daranno interferenza costruttiva. Il diffrattogramma sarà caratterizzato da picchi definiti e precisi. Nel caso in cui si analizzi un materiale policristallino, vi è sempre la possibilità di avere piani con orientazione favorevole alla legge di Bragg e il diffrattogramma sarà per questo motivo più rumoroso.

La diffrazione a raggi X può essere anche utilizzata per analizzare campioni con basso grado di cristallinità, come i polimeri. Il diffrattogramma presenta un picco ampio a bassi angoli

caratteristico della fase amorfa e picchi di maggiore intensità a valori di  $2\theta$  prossimi a  $20^\circ$ , caratteristici della diffrazione costruttiva dei domini cristallini.

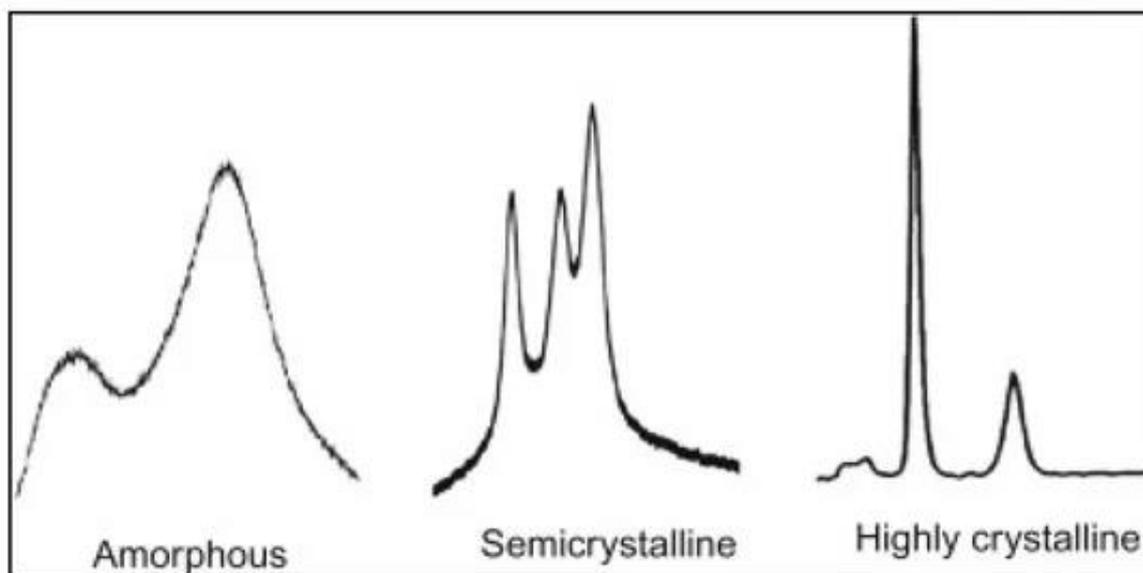


Figura 3.20 Differenti tipologie di picchi in analisi XRD su polimeri [95].

L'analisi XRD è stata utilizzata per valutare la presenza di fase cristallina nell'elettrolita polimerico sviluppato nel corso del lavoro di tesi.

### 3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica permette di valutare la perdita di massa di un campione al variare della temperatura. La variazione della temperatura è imposta da una fornace all'interno della quale è posizionato il campione e segue un andamento scelto dall'operatore mediante l'interfaccia *software*. La variazione di massa è valutata mediante una bilancia sulla quale sono depositati alcuni milligrammi di campione da analizzare. L'atmosfera all'interno della fornace è controllata e può essere inerte, riducente o ossidante a seconda della tipologia di gas flussato sul campione. L'atmosfera influenza i percorsi degradativi del campione e, se necessario, deve ricreare l'atmosfera che circonda il campione in esercizio. Il campione, durante l'intera analisi, è sottoposto ad un flusso costante di gas che allontanano i prodotti di degradazione. È possibile effettuare sui gas in uscita un'analisi composizionale, accoppiando altri strumenti come gascromatografo (GC), lo spettrometro di massa (MS) e lo spettrofotometro infrarosso (FT-IR) per meglio determinare i percorsi degradativi. Il campione è posto sulla bilancia all'interno di un crogiolo inerte in allumina, che al termine della prova deve essere rigenerato mediante trattamento termico in atmosfera ossidante ad alta temperatura. Lo strumento, al termine della prova, fornisce la variazione della massa nel tempo e in funzione della temperatura. Le variazioni di massa sono evidenziate da variazioni di pendenza della curva inizialmente orizzontale e sono caratterizzate dal tipico andamento a scalini, che caratterizza l'evoluzione dei prodotti di degradazione. Per meglio valutare le perdite di peso nel campione si utilizza spesso la derivata prima della variazione in massa, i cui picchi evidenziano i punti di massima velocità di degradazione. La presenza di particelle inerti nel campione o la formazione di composti non degradabili vengono evidenziate dalla massa residua al termine della prova.

Lo strumento utilizzato nello svolgimento del lavoro di tesi è il Netzsch TG 209 F3 Tarsus<sup>®</sup>, osservabile in Figura 3.21.



Figura 3.21 Termobilancia Netzsch TG 209 F3 Tarsus<sup>®</sup>.

La TGA è stata utilizzata per valutare la stabilità termica degli elettroliti polimerici sviluppati e dei componenti come l'elettrolita liquido, il sale e i monomeri non polimerizzati. La resistenza termica di un elettrolita è un parametro importante della sua caratterizzazione. Surriscaldamenti locali della batteria potrebbero degradare l'elettrolita, creando un cortocircuito tra gli elettrodi con conseguenze non trascurabili sulla sicurezza [70].

### 3.3.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è un'analisi termica che permette di caratterizzare un campione riscaldandolo e valutando la differenza di energia da fornire al campione rispetto a un crogiolo di riferimento inerte. Mediante questa analisi si può valutare l'occorrenza di transizioni di fase del materiale e la temperatura a cui avvengono, permettendo di identificare un campione ignoto, un polimorfismo o il grado di purezza. Lo strumento è generalmente costituito da una bilancia sulla quale sono posti due crogioli in materiale inerte, di cui uno sarà il riferimento e l'altro il portacampione. I crogioli sono posti in una fornace di cui si può definire una rampa di temperatura e la composizione dell'atmosfera è controllata mediante flusso di gas inerti, riducenti o ossidanti. Dopo aver posto il campione nel crogiolo, si valuta la quantità di energia che occorre fornire rispetto al riferimento inerte per mantenere i due crogioli alla stessa temperatura. Il campione può subire trasformazioni esotermiche o endotermiche che faranno variare la temperatura. Le termocoppie poste nella fornace registreranno le variazioni di temperatura che verranno inviate al computer per l'elaborazione. Al termine della prova si otterrà un grafico che avrà sulle ordinate il flusso termico fornito al campione e sulle ascisse la temperatura. Il grafico è una linea orizzontale con picchi positivi e negativi che corrispondono a trasformazioni esotermiche ed endotermiche. Esistono due modi di rappresentare le trasformazioni, i cosiddetti "exo up", dove le trasformazioni esotermiche sono rappresentate da picchi positivi, e gli "endo up", dove le trasformazioni endotermiche sono rappresentate da picchi positivi. Normalmente, per una maggiore comprensione del grafico si indica quale convenzione si utilizza.

La DSC è un'analisi essenziale per la scienza e la caratterizzazione dei polimeri. Mediante questa analisi è possibile identificare la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura in cui vi è la formazione della fase cristallina ( $T_c$ ), la temperatura di fusione della fase cristallina ( $T_m$ ) e la temperatura di degradazione ( $T_d$ ). La  $T_g$  è essenziale per un elettrolita, perché è la temperatura al di sopra della quale le catene polimeriche sono libere di muoversi e permettono la conduzione ionica. Per questo motivo la  $T_g$  dovrebbe essere la più bassa possibile per un elettrolita polimerico. La  $T_c$  e la  $T_m$  sono caratteristiche della fase cristallina e idealmente non dovrebbero essere presenti in un polimero totalmente amorfo. La  $T_d$  dovrebbe essere la più elevata possibile per estendere la stabilità termica dell'elettrolita.

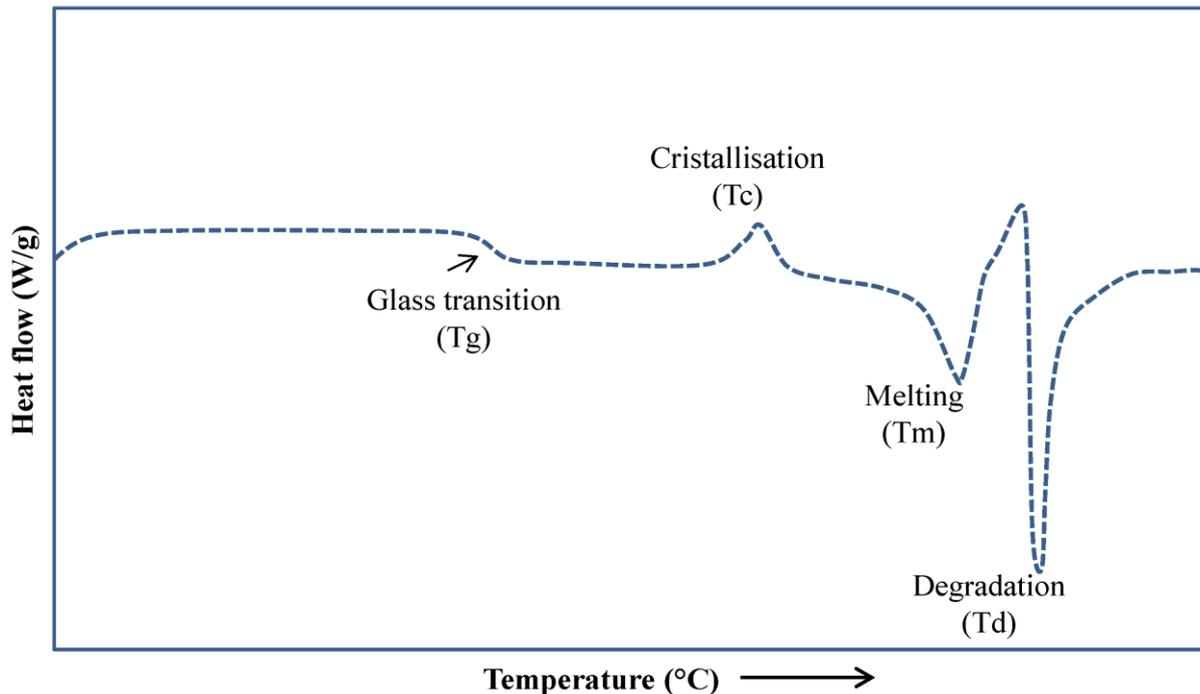


Figura 3.22 Illustrazione schematica delle transizioni termiche di un polimero semicristallino ottenute mediante analisi DSC [96].

Come illustrato in Figura 3.22, la  $T_g$  è la prima transizione che si osserva aumentando la temperatura ed è visibile nel termogramma come un cambio di pendenza della curva. Aumentando ulteriormente la temperatura, le catene polimeriche acquistano maggiore mobilità e si possono riorganizzare alla  $T_c$  formando i domini cristallini del polimero. La  $T_c$  si osserva nel termogramma in convenzione *exo up* come un picco positivo, essendo la cristallizzazione una trasformazione esotermica. In seguito, innalzando la temperatura si raggiunge  $T_m$ , dove i domini cristallini fondono assorbendo calore. La  $T_m$  è visibile come picco negativo in convenzione *exo up*. Se si innalza ulteriormente la temperatura, il polimero inizierà i processi degradativi osservabili nel termogramma come picchi esotermici pronunciati e stretti.

Mediante l'analisi DSC è possibile determinare la porzione cristallina di un polimero semicristallino. Integrando l'area del picco di fusione è possibile ottenere l'entalpia di fusione del polimero ( $\Delta H_f(T_m)$ ). L'entalpia di fusione del polimero totalmente cristallino alla temperatura di fusione di equilibrio ( $\Delta H_f^\circ(T_m^\circ)$ ) è reperibile in letteratura. La frazione cristallina del polimero ( $X_c$ ) sarà:

$$X_c = \frac{\Delta H_f(T_m)}{\Delta H_f^\circ(T_m^\circ)} \quad (18)$$

### 3.3.4 Quantità di elettrolita incorporato

La quantità di elettrolita incorporato denominato in inglese *electrolyte uptake ratio* (EUR) è una prova utilizzata per caratterizzare i GPE e permettere di valutare quanto elettrolita liquido il polimero è in grado di assorbire durante lo *swelling*. La conducibilità ionica nei GPE avviene principalmente all'interno dell'elettrolita liquido presente nello scheletro polimerico. La misura di quanto elettrolita liquido il GPE è in grado di incorporare è quindi importante per caratterizzarne il comportamento elettrochimico. La prova consiste nell'immergere il polimero all'interno dell'elettrolita liquido e misurare a intervalli regolari l'aumento di massa fino al raggiungimento di un *plateau*. L'equazione per il calcolo dell'EUR è la seguente:

$$EUR = \frac{m_{fin} - m_{in}}{m_{in}} \cdot 100 \quad (19)$$

dove  $m_{fin}$  è la massa del GPE al raggiungimento della costanza di massa e  $m_{in}$  è la massa del polimero prima dello *swelling*.

## 3.4 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica

### 3.4.1 Voltammetria a scansione lineare (LSV) e voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria a scansione lineare (LSV) e voltammetria ciclica (CV) sono tecniche di caratterizzazione elettrochimica, che prevedono l'applicazione di un potenziale variabile mediante un potenziostato a due elettrodi e la misura della corrente ottenuta a causa della polarizzazione creata tra i due elettrodi.

La LSV prevede una singola scansione tra due valori di potenziale, mentre la CV prevede di variare ciclicamente il potenziale tra i due valori di riferimento, facendo più scansioni di quell'intervallo. La LSV è una tecnica ottimale per la misura dell'ESW dell'elettrolita. L'elettrolita è posto tra una lamina di metallo alcalino e un elettrodo bloccante, il potenziale è variato tra gli estremi di lavoro della cella elettrochimica e si verifica che la corrente sia pressoché nulla e non aumenti rapidamente a causa di processi degradativi dell'elettrolita.

La CV si basa sugli stessi principi della LSV, ma compiendo più cicli tra i potenziali di interesse permette di ottenere maggiori informazioni [97]:

- La reversibilità delle reazioni chimiche che intercorrono tra anodo e catodo;
- Il potenziale a cui avviene l'ossidazione e la riduzione;
- L'influenza della concentrazione dei reagenti, della velocità di scansione e la temperatura sulla cella elettrochimica.

In una CV, la scansione verso potenziali crescenti viene definita "scansione anodica" e permette di misurare l'entità delle reazioni di ossidazione che avvengono nella cella elettrochimica. La scansione di ritorno, verso potenziali decrescenti, viene definita "scansione catodica" e permette di misurare l'entità delle reazioni di riduzione che avvengono nella cella elettrochimica. Il voltammogramma che si ottiene presenterà la corrente sulle ordinate e la tensione sulle ascisse, inoltre le reazioni di ossidazione/riduzione sono evidenziate da picchi. Mediante l'analisi della posizione dei picchi è possibile studiare la tipologia di reazione elettrochimica che avviene in un determinato intervallo di potenziale sull'elettrodo.

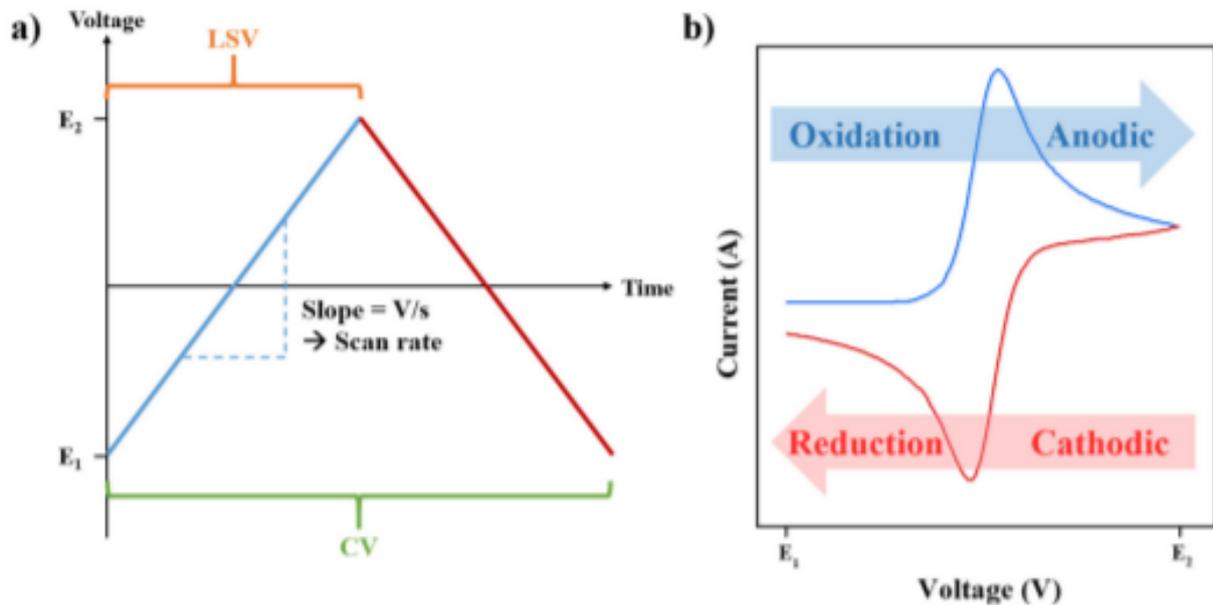


Figura 3.23 a) Tensione applicata in una LSV e CV, b) Tipico voltammogramma ciclico ottenuto da una CV [97].

Mediante la CV è possibile analizzare la reversibilità elettrochimica delle reazioni che avvengono tra anodo e catodo. Per reversibilità elettrochimica si intende quando la velocità di trasferimento elettronico sulla superficie dell'elettrodo è abbastanza veloce da non essere lo stadio limitante dell'intero processo. In questi casi, i potenziali dei picchi sono indipendenti dalla velocità di scansione del potenziale e la differenza tra il potenziale del picco anodico  $E_{pa}$  e il potenziale del picco catodico  $E_{pc}$  segue l'equazione seguente:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{59 \text{ mV}}{n} \quad (20)$$

In situazione di reversibilità l'altezza del picco anodico ( $I_{pa}$ ) è uguale all'altezza del picco catodico ( $I_{pc}$ ) e il loro valore segue l'equazione di Randles-Sevcik:

$$I_{pa} = I_{pc} = \pm(2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot (D \cdot \nu)^{1/2} \quad (21)$$

dove  $n$  è il numero di elettroni scambiati,  $A$  è l'area dell'elettrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $C$  è la concentrazione dell'elettrodo in superficie ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $D$  è il coefficiente di diffusione ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) e  $\nu$  è la velocità di scansione ( $\text{V}/\text{s}$ ). Risulta quindi evidente la dipendenza dell'altezza del picco con la velocità di scansione  $\nu$ , più la velocità di scansione sarà elevata maggiore sarà l'altezza del picco. Questo comportamento è causato dal diverso spessore in funzione della velocità di scansione del *diffusion layer*, lo strato nei pressi degli elettrodi con concentrazioni delle specie reattive diverse dal *bulk*, che è maggiore a bassi valori di  $\nu$ . In questo caso il flusso di specie attive elettrochimicamente sarà minore causando anche una minore corrente [97].

In situazioni di quasi-reversibilità, dove vi è una riduzione della velocità di trasferimento elettronico, i potenziali dei picchi subiscono uno slittamento verso valori di potenziale maggiore all'aumentare della velocità di scansione a causa del sovrapotenziale. In situazioni di totale irreversibilità, lo stadio limitante è il trasferimento elettronico sulla superficie dell'elettrodo e si è in questo caso lontani dalle condizioni di idealità

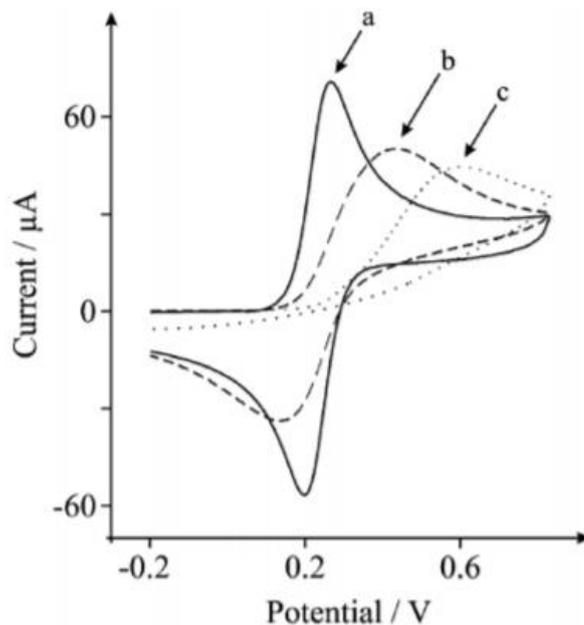


Figura 3.24 Voltammogramma ciclico nel caso di trasferimento elettronico reversibile (a), quasi-reversibile (b) e irreversibile (c) [97].

La forma delle curve voltammetriche è influenzata dai seguenti parametri [97]:

- la taglia delle particelle del materiale attivo;
- la concentrazione dell'elettrolita;
- lo spessore dell'elettrodo;
- la velocità di scansione;
- la temperatura.

La diminuzione della taglia delle particelle influenza il comportamento del materiale attivo, aumentando l'area superficiale dell'elettrodo. Si avrà quindi un aumento delle cinetiche di reazione e della corrente di picco a parità di velocità di scansione.

La concentrazione dell'elettrolita influenza il potenziale di equilibrio secondo l'equazione di Nernst. All'aumentare della concentrazione vi è uno spostamento dei picchi verso valori di potenziale maggiore con un diverso comportamento a seconda del tipo di *carrier* presente nell'elettrolita.

Lo spessore dell'elettrodo influenza la separazione tra picchi anodici e catodici. Nel caso in cui gli elettrodi siano sottili, l'intera sezione è in condizioni uniformi ed elettrochimicamente attiva. In questo caso la superficie e l'interno dell'elettrodo sono allo stesso potenziale. All'aumentare dello spessore la diffusione delle specie cariche risulta più difficoltosa e vi è una caduta di potenziale tra superficie e interno dell'elettrodo, con la conseguenza di vedere aumentare la distanza tra picchi anodici e catodici.

La velocità di scansione aumenta la separazione dei picchi nei casi di non reversibilità. Questo comportamento è causato dall'aumento della resistenza a causa dello scarso trasferimento elettronico e a causa di reazioni elettrochimiche irreversibili e lente.

La temperatura ha un forte impatto sulla corrente di picco, influenzando i processi diffusivi interni alla cella elettrochimica. Ad alta temperatura vi è una diminuzione della distanza tra i picchi a causa di reazioni elettrochimiche più veloci che fanno apparire i picchi prima.

### 3.4.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica ampiamente utilizzata nella caratterizzazione dei materiali, dei rivestimenti e nell'analisi dei fenomeni corrosivi. In ambito elettrochimico è una tecnica assai impiegata per la sua facilità e velocità di esecuzione, ma che permette di ottenere informazioni preziose sulle interfacce interne alla cella elettrochimica.

Nella sua accezione più semplice, l'impedenza rappresenta la resistenza al passaggio della corrente elettrica e può essere calcolata con la prima legge di Ohm:

$$R = \frac{E}{I} \quad (22)$$

dove E e I sono la tensione e la corrente ai capi di un resistore e R è la resistenza del resistore. Questa semplificazione per il calcolo dell'impedenza vale solo nel caso di resistori ideali, che presentino una resistenza costante al variare della frequenza. Nella realtà i circuiti sono più complessi e l'impedenza acquista un'accezione più ampia, anche se rappresenta sempre la misura dell'abilità di un circuito di resistere al passaggio della corrente elettrica, come nel caso del resistore ideale. L'impedenza si ottiene applicando un potenziale alternato ad una cella elettrochimica e misurando la corrente alternata di risposta. L'impedenza elettrochimica si misura applicando piccole variazioni di potenziale ( $\pm 10$  mV), ciò permette di lavorare nel campo pseudo-lineare in cui la corrente di risposta ha la stessa frequenza del potenziale applicato, ma uno scostamento nella fase. In questo modo, se si ipotizza di applicare un potenziale sinusoidale con frequenza  $\omega$ , la funzione sarà la seguente:

$$E = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (23)$$

La corrente di risposta della cella elettrochimica sarà alla stessa frequenza ( $\omega$ ) e con uno scostamento di fase ( $\phi$ ). La funzione sinusoidale della corrente sarà la seguente:

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (24)$$

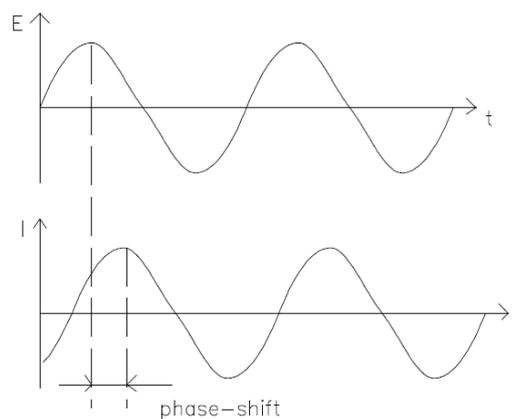


Figura 3.25 Illustrazione schematica dello scostamento di fase tra potenziale sinusoidale applicato e corrente sinusoidale misurata in regime pseudo-lineare [98].

In modo analogo alla prima legge di Ohm, l'impedenza (Z) si calcolerà come rapporto tra E e I:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (25)$$

Mediante le relazioni di Eulero, l'impedenza è rappresentabile come numero complesso:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot e^{j\phi} = Z_0 \cdot (\cos \phi + j \cdot \sin \phi) \quad (26)$$

L'impedenza viene normalmente graficata ponendo la parte immaginaria sull'asse delle ordinate e la parte reale sull'asse delle ascisse. Questa rappresentazione prende il nome di grafico di Nyquist. Utilizzando questo grafico si ottiene un semicerchio, dove il modulo dell'impedenza ( $|Z|$ ) è un vettore che dall'origine raggiunge un punto sul semicerchio, la fase ( $\phi$ ) è l'angolo tra il vettore di  $|Z|$  e l'asse delle ascisse e la frequenza ( $\omega$ ) diminuisce all'aumentare della parte reale di  $Z$ . Il difetto principale di questa rappresentazione è che non è possibile conoscere la frequenza dei punti sul grafico. Per questo motivo è possibile utilizzare le rappresentazioni di Bode in cui si grafica  $|Z|$  e  $\phi$  al variare di  $\omega$ . Le differenze tra le due tipologie di grafico sono illustrate in Figura 3.26.

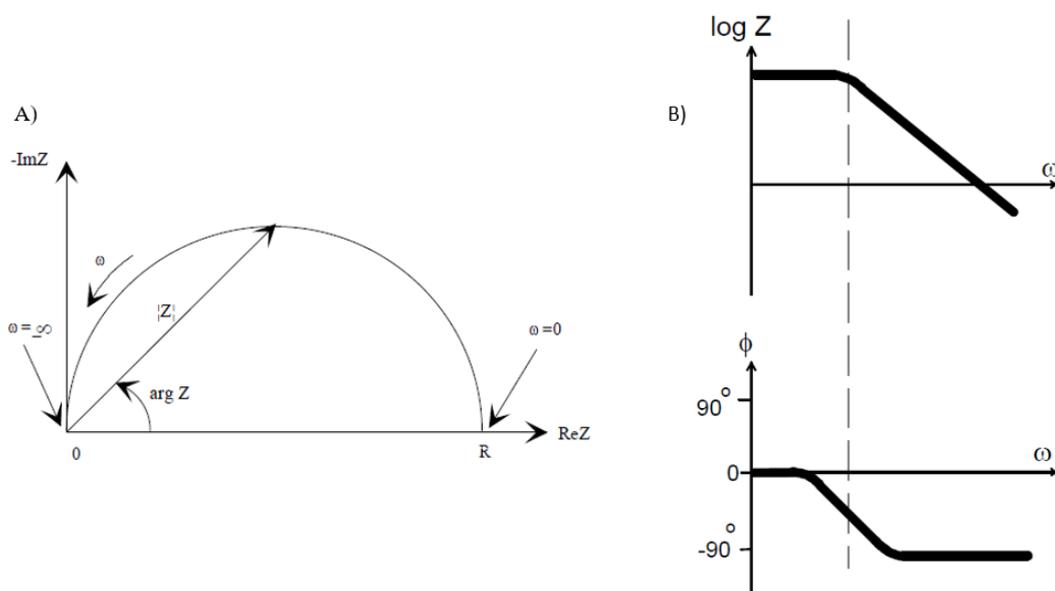


Figura 3.26 A) Illustrazione schematica del grafico di Nyquist; B) Illustrazione schematica dei grafici di Bode. Adattata da [98].

In ambito elettrochimico, la misura dell'impedenza viene effettuata variando la frequenza in un ampio range, tra 100 kHz a 10 mHz, e in risposta si ottiene un insieme di punti che vanno interpolati mediante un circuito equivalente. L'interpolazione è la parte più difficile dell'analisi, perché essendo una misura sensibile, in molti casi i punti possono subire interferenze esterne o nel caso di elevata reattività dei componenti della cella elettrochimica vi può essere un'evoluzione del sistema che può disturbare la misura. I circuiti equivalenti utilizzabili per l'interpolazione sono assai numerosi, vi sono alcuni circuiti semplificati per l'interpolazione di base e circuiti più avanzati. I circuiti equivalenti sono composti da tre componenti principali: il resistore, il capacitore e l'induttore, che combinati tra loro in serie o in parallelo permettono di approssimare al meglio i dati sperimentali.

Tabella 3.3 Componenti del circuito equivalente.

Componente	Corrente vs. Tensione	Impedenza
Resistore	$E = RI$	$Z = R$
Induttore	$E = L \, di/dt$	$Z = j \, \omega \, L$
Capacitore	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j \, \omega \, C$

L'interpolazione dell'impedenza elettrochimica ottenuta da prove sperimentali viene normalmente effettuata mediante l'utilizzo di *software* specifici. Uno dei *software* maggiormente utilizzati è *ZView*<sup>®</sup>, che permette l'interpolazione dei dati mediante circuiti equivalenti importati o creati dall'utente.

Il circuito equivalente più semplice utilizzabile per l'interpolazione dei dati sperimentali è costituito da un resistore in serie al parallelo tra un capacitore e un resistore ed è illustrato in Figura 3.27. Il primo resistore identifica la resistenza offerta dalla soluzione tra i due elettrodi ( $R_s$ ), il capacitore rappresenta la capacità del *diffusion layer* ( $C_{dl}$ ) sull'elettrodo ed è in parallelo con la resistenza al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ), che è la resistenza al passaggio tra due fasi differenti (elettrodo-elettrolita) e rappresenta la resistenza offerta dal *SEI layer*. La  $C_{dl}$  è causata dalle cariche di segno opposto attratte dall'elettrodo che, disponendosi sulla sua superficie, generano una capacità.

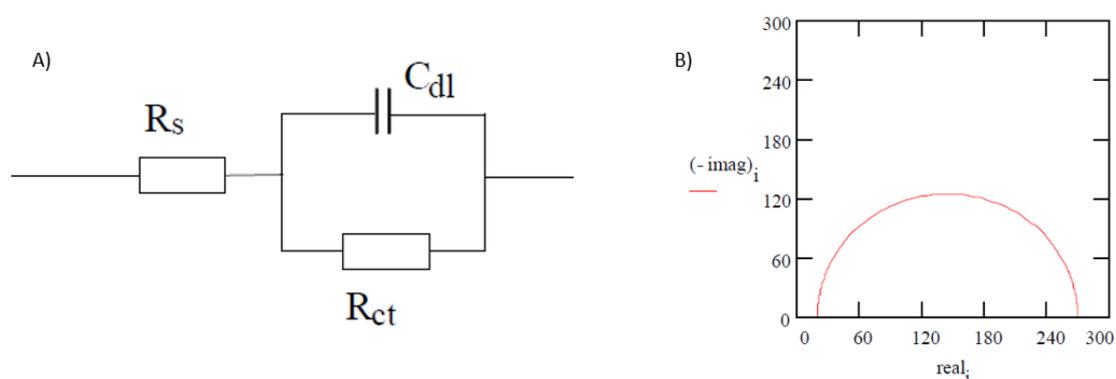


Figura 3.27 A) Circuito equivalente più semplice; B) Corrispondente grafico. Adattata da [98].

Nel caso in cui all'interno della cella elettrochimica siano presenti fenomeni diffusivi, il grafico presenterà una linea retta caratteristica a bassa frequenza, dove il trasferimento di massa è il processo limitante. La linea verrà modellizzata mediante un elemento specifico denominato elemento di Warburg, che può essere definito come un ibrido tra capacitore e resistore.

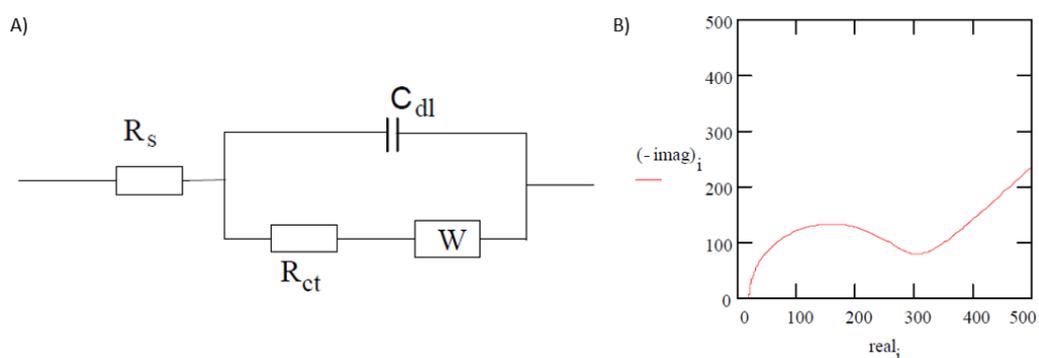


Figura 3.28 Circuito equivalente con elemento di Warburg; B) Corrispondente grafico. Adattata da [98].

### 3.4.3 Conducibilità ionica

La misura della conducibilità ionica permette di valutare quanto un elettrolita è efficiente nel condurre gli ioni presenti all'interno. Nel caso specifico degli elettroliti polimerici, essi dovrebbero presentare, come riportato nel paragrafo 2.4.2, una conducibilità maggiore di  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> per permettere un funzionamento ottimale della cella elettrochimica.

La tecnica utilizzata per la misura della conducibilità ionica prevede di effettuare una misura EIS tra 100 KHz e 1 Hz con una cella elettrochimica simmetrica composta dall'elettrolita posto tra due elettrodi bloccanti in acciaio inox. L'architettura più utilizzata nel caso degli elettroliti polimerici è la EL-CELL, che permette una maggiore semplicità di assemblaggio e l'applicazione di una pressione costante all'elettrolita. Gli elettrodi in acciaio inox in contatto con l'elettrolita polimerico sono la base e il pistone della EL-CELL. La cella si assembla in *glove box* e dopo averla collegata ad un potenziostato è possibile avviare la EIS. Per valutare la variazione di conducibilità con la temperatura, la cella è posta all'interno della camera climatica e sono effettuate misure di EIS da 50 a 10 °C ad intervalli di 10 °C. L'impedenza che si ottiene nel grafico di Nyquist presenta la tipica forma lineare della diffusione di Warburg ed essendoci due elettrodi bloccanti non si osserva la formazione del semicerchio ad alta frequenza. L'intercetta della retta di Warburg con l'asse delle ascisse è la resistenza di *bulk* ( $R_b$ ) che oppone l'elettrolita polimerico alla conduzione degli ioni. Conoscendo l'area ( $S$ ) e lo spessore ( $L$ ) dell'elettrolita è possibile calcolare la conducibilità ( $\sigma$ ) a quella temperatura mediante la formula seguente:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot S} \quad (27)$$

La relazione tra conducibilità ( $\sigma$ ) e temperatura ( $T$ ) segue la legge di Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (28)$$

dove  $\sigma_0$  è un fattore pre-esponenziale,  $E_a$  è l'energia di attivazione al movimento degli ioni e  $K$  è la costante di Boltzmann.

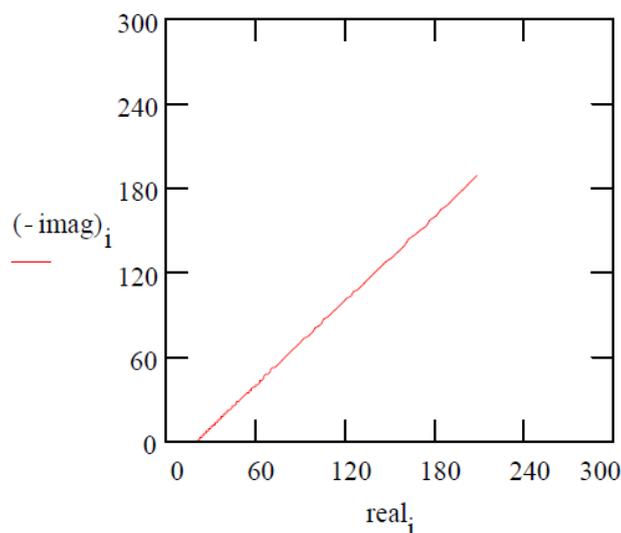


Figura 3.29 Grafico dell'impedenza di Warburg [98].

### 3.4.4 Stabilità interfacciale

La misura della stabilità interfacciale permette di valutare la compatibilità elettrochimica dell'elettrolita nei confronti dell'anodo in potassio metallico. È una misura semplice, ma che permette di fornire informazioni sulle reazioni che avvengono all'interno della cella elettrochimica nel lungo periodo.

L'architettura di misura prevede l'utilizzo di una cella simmetrica con l'elettrolita polimerico posto tra due lamine di potassio metallico. Dopo aver assemblato la cella in *glove box*, si collega ad un potenziostato e si effettua una misura EIS tra 100 KHz e 10 mHz. Una volta effettuata la misura si sigilla la cella con Parafilm® e si conserva per le future misure. Ogni tre giorni si effettua una misura di EIS fino che non si raggiunge la stabilità nel tempo della misura. Le impedenze misurate ad intervalli regolari si inseriscono all'interno di un grafico per valutarne l'andamento nel corso del tempo.

Nel confrontare le impedenze effettuate nel tempo è importante porre attenzione ai valori di  $R_s$  e  $R_{ct}$ . I valori di  $R_s$  non devono variare significativamente nel corso delle misure, in quanto l'elettrolita non dovrebbe degradarsi in modo importante a contatto con il potassio metallico. I valori di  $R_{ct}$  subiranno inevitabilmente dei cambiamenti, perché si evidenzia la formazione e il consolidamento del SEI *layer* nel corso del tempo. Un elettrolita ottimale promuove, tuttavia, la formazione di un SEI *layer* stabile, per questo motivo dopo un iniziale aumento nei primi giorni, il valore di  $R_{ct}$  dovrebbe diminuire per poi rimanere stabile nel tempo.

### 3.4.5 Test di soppressione delle dendriti di potassio

L'abilità di sopprimere la formazione delle dendriti di potassio è valutabile mediante polarizzazione galvanostatica di una cella simmetrica. Il test si basa su una prova proposta da Gao et al. [57] per testare l'effettiva abilità di soppressione delle dendriti di potassio da parte dell'elettrolita polimerico.

L'architettura di misura prevede l'assemblaggio di una cella simmetrica in cui l'elettrolita polimerico è posto tra due lamine di potassio metallico. La cella è quindi sottoposta ad una densità di corrente di  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ , favorendo la continua deposizione di potassio metallico su uno dei due elettrodi. Si generano delle dendriti su uno dei due elettrodi, che vengono soppresse grazie alla maggiore resistenza meccanica degli elettroliti polimerici. La misura procede fino a che i due elettrodi non sono in cortocircuito. Il tempo che un elettrolita polimerico è in grado di resistere prima che avvenga un cortocircuito viene confrontato con quello dell'elettrolita liquido.

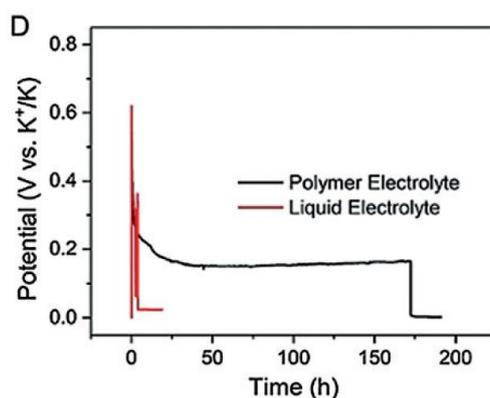


Figura 3.30 Misura di soppressione delle dendriti di un elettrolita polimerico e liquido [57].

### 3.4.6 Ciclazione galvanostatica

La ciclazione galvanostatica permette di valutare il comportamento elettrochimico del prototipo di cella assemblata, nel corso di successivi cicli di carica e scarica. La ciclazione prevede l'applicazione di una corrente impostata dall'operatore e la misura della variazione del potenziale. Il potenziale viene variato tra valori operativi decisi dall'operatore e al raggiungimento degli stessi si inverte il segno della corrente e si inizia un nuovo ciclo. Durante le ciclazioni si misura anche la capacità specifica di carica e scarica che permettono di valutare le prestazioni elettrochimiche della cella.

Durante l'assemblaggio della cella elettrochimica è importante pesare il catodo che si utilizza e calcolare la massa attiva dell'elettrodo che permetterà di ottenere la capacità specifica della cella. L'anodo di potassio metallico non viene pesato perché si suppone essere in eccesso rispetto al catodo. Dopo aver assemblato la cella in *glove box*, è possibile collegarla al ciclatore galvanostatico e impostare, mediante il programma Arbin's MIT Pro<sup>®</sup>, le correnti di carica e scarica ed il numero di cicli da effettuare. Se gli elettrodi sono già stati ampiamente studiati e si conosce la capacità teorica corrispondente, è possibile ragionare in termini di *C-rate*. Impostando ad esempio una corrente di 1C si saprà che, in linea teorica, la cella si caricherà e scaricherà in 1 ora. Nel caso di studi preliminari, come avviene per le KIB, in molti casi non si conoscono le capacità teoriche degli elettrodi che si utilizzano e risulta quindi più semplice applicare una corrente specifica standard valutando la risposta da parte dell'elettrodo. Nel caso degli elettroliti polimerici, è comune utilizzare una corrente specifica iniziale di 0.05 A g<sup>-1</sup>, per poi incrementarla fino a valori di 1 A g<sup>-1</sup> per valutare il comportamento dell'elettrolita a correnti elevate. Aumentando le correnti di carica si ridurrà il tempo di ricarica, ma inevitabilmente i processi elettrochimici saranno meno efficienti; ciò comporta l'ottenimento di capacità specifiche assai minori di quelle ottenibili a correnti minori.

I primi cicli di carica e scarica presentano normalmente valori di capacità specifica apparente maggiori di quelli ottenibili dopo un numero maggiore di cicli. Questo comportamento è da imputare a reazioni secondarie che avvengono tra elettrolita ed elettrodi, tra cui rientrano la formazione del SEI e la degradazione di parte dell'elettrolita. In particolare, come illustrato nel paragrafo 2.1, la miscela di solventi EC/DEC è particolarmente reattiva nei confronti del potassio metallico e causa in alcuni casi la formazione di un SEI poco stabile [7]. Per limitare l'entità delle reazioni secondarie prima della ciclazione delle celle elettrochimiche, si prevede una fase di *rest* nella quale la cella è mantenuta collegata ai morsetti a circuito aperto (OCV).

L'osservazione dell'andamento del potenziale al variare della capacità specifica offre informazioni importanti per comprendere meglio il funzionamento della cella e le reazioni che avvengono. La presenza di *plateau* identifica le regioni di potenziali in cui avvengono le reazioni elettrochimiche e rappresentano i potenziali operativi della cella. Si può anche osservare la presenza di *plateau* inclinati, dove il potenziale non è costante, ma varia nei confronti della capacità specifica, che denotano un cambio della concentrazione del catione alcalino nell'elettrolita. Vi sono poi regioni che non sono funzionali alla cella che presentano aumenti repentini del potenziale, nelle quali la corrente costante è forzata dall'esterno ed il potenziale varia di conseguenza. Queste sono regioni di potenziale non operative, che non contribuiscono all'immagazzinamento dell'energia all'interno della batteria.

Nell'idealità, tutta la carica immagazzinata nella cella elettrochimica viene rilasciata durante la scarica. Questo non è raggiungibile nella realtà a causa di reazioni secondarie che, come è stato

illustrato, deviano il comportamento dall'idealità. Un parametro utile per valutare le prestazioni elettrochimiche di una cella è l'efficienza Columbica (CE), calcolabile come:

$$CE = \frac{C_c}{C_D} \cdot 100 \quad (29)$$

dove  $C_c$  è la capacità di carica e  $C_D$  è la capacità di scarica della cella elettrochimica. Nella pratica sperimentale, la CE assume valori di circa il 40-50% nei primi cicli di carica/scarica, per poi raggiungere valori di poche unità prossime al 100% dopo 30 cicli.

Nel corso dei cicli, la capacità specifica inevitabilmente decade dai valori iniziali. Le cause sono da ricercare nell'inevitabile degradazione dei componenti della cella elettrochimica. I percorsi degradativi sono principalmente tre [99]:

- Perdita del metallo alcalino;
- Perdita del materiale attivo;
- Deterioramento del trasporto ionico attraverso l'elettrolita e le interfacce.

La perdita del metallo alcalino può essere causata dalla formazione del SEI, dalla reazione con l'elettrolita e da una inefficiente deposizione durante le ciclazioni. La perdita del materiale attivo può essere causata dalla degradazione del legante, dalla rottura e distacco delle particelle e dalla dissoluzione del materiale attivo nell'elettrolita. Il deterioramento del trasporto ionico può essere causato dalla degradazione dell'elettrolita, da un cambio di porosità, da un aumento dell'area superficiale degli elettrodi e dalla corrosione del collettore.

## 4. Risultati sperimentali

In questa sezione verranno presentati i risultati sperimentali ottenuti durante il lavoro di tesi. A livello sperimentale la prima parte del lavoro è stata spesa per ottimizzare le composizioni delle formulazioni. Successivamente, le migliori composizioni sono state caratterizzate mediante analisi chimico-fisiche ed elettrochimiche. Infine, gli elettroliti polimerici sono stati sottoposti a ciclazione galvanostatica a differenti densità di corrente. Seguendo questo ordine i dati verranno presentati iniziando dalla caratterizzazione chimico-fisica e successivamente elettrochimica, per poi terminare con le ciclazioni galvanostatiche.

### 4.1 Caratterizzazione chimico-fisica

#### 4.1.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi mediante XRD è una tecnica essenziale e non distruttiva per la caratterizzazione degli elettroliti polimerici. Come illustrato nel paragrafo 3.3.1, l'XRD permette di valutare la natura amorfa o semicristallina del polimero e di evidenziare eventuali fasi cristalline estranee al polimero che sono state inserite nella miscela dei monomeri.

In questo lavoro, l'analisi XRD è stata effettuata nell'intervallo diffrattometrico ( $2\theta$ ) compreso tra  $10^\circ$  e  $90^\circ$ . In Figura 4.1 sono riportati i grafici dell'analisi XRD effettuata sulle membrane 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

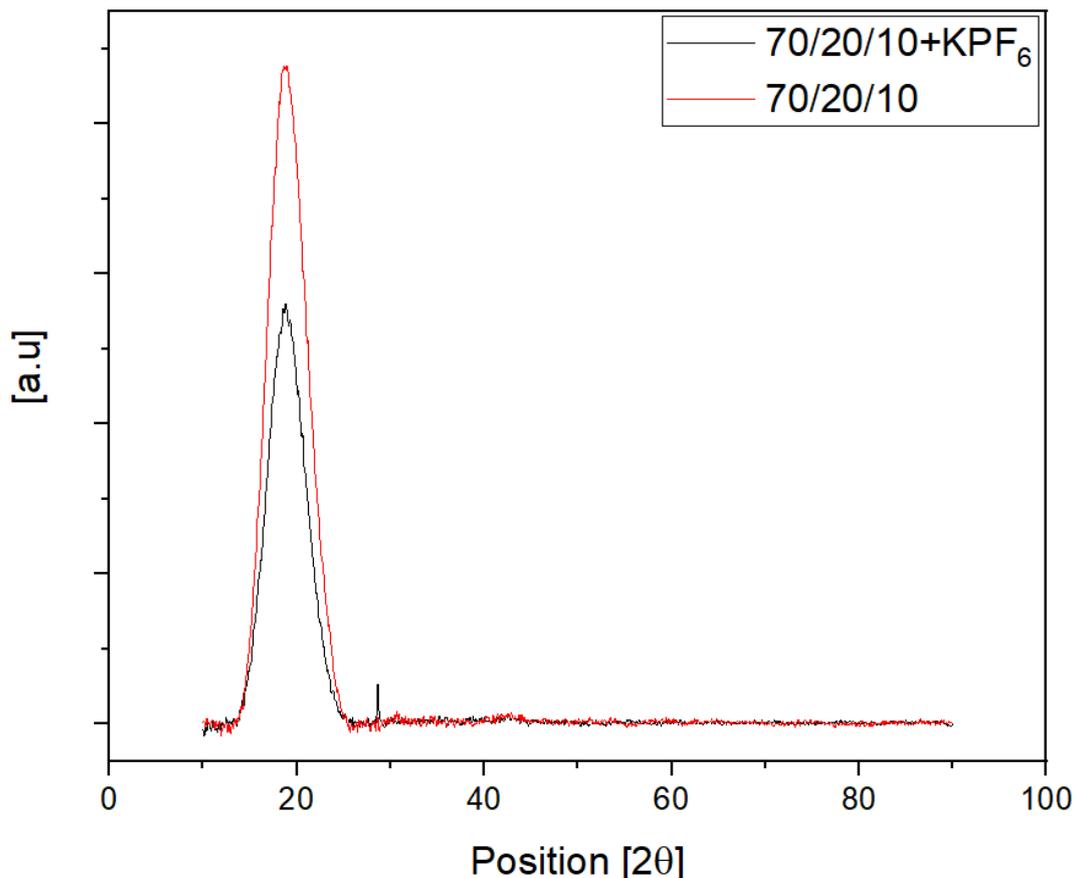


Figura 4.1 Analisi XRD dell'elettrolita 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Dall'osservazione dei grafici si evidenzia la presenza di un picco a  $2\theta = 18.7^\circ$  per entrambe le formulazioni. La posizione e la forma dei picchi suggeriscono, quindi, la presenza limitata di fase cristallina nelle membrane polimeriche. L'entità della fase cristallina non sembrerebbe essere influenzata significativamente dalle diverse formulazioni di plastificanti e dalla presenza del sale nella miscela dei monomeri, anche se la formulazione 70/20/10 presenta un picco di maggiore entità. La formulazione 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta un picco stretto e marcato a  $2\theta = 28.6^\circ$ . Dall'osservazione dei picchi XRD caratteristici del KPF<sub>6</sub> presenti in letteratura [100] si può assegnare il precedente picco al sale presente nella miscela dei monomeri. A seguito dell'analisi XRD delle membrane 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub> non si sono, quindi, evidenziate differenze strutturali importanti.

#### 4.1.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è stata utilizzata per valutare e caratterizzare i processi degradativi e la stabilità termica degli elettroliti polimerici e dei singoli componenti. L'analisi è stata effettuata con una rampa di temperatura da 25 °C a 800 °C con una velocità di scansione di 10 °C min<sup>-1</sup>. Il flusso dei gas sul campione è composto da una miscela di aria/azoto 80/20. Il campione è stato posto in crogioli di allumina da 85 µl e, dopo ogni misura, è stata effettuata la pulizia del crogiolo mediante riscaldamento a vuoto in aria. I campioni sono stati precedentemente trattati in essiccatore sottovuoto per eliminare l'acqua residua.

In Figura 4.2 e Figura 4.3 sono mostrati i grafici dell'analisi TGA degli elettroliti polimerici 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

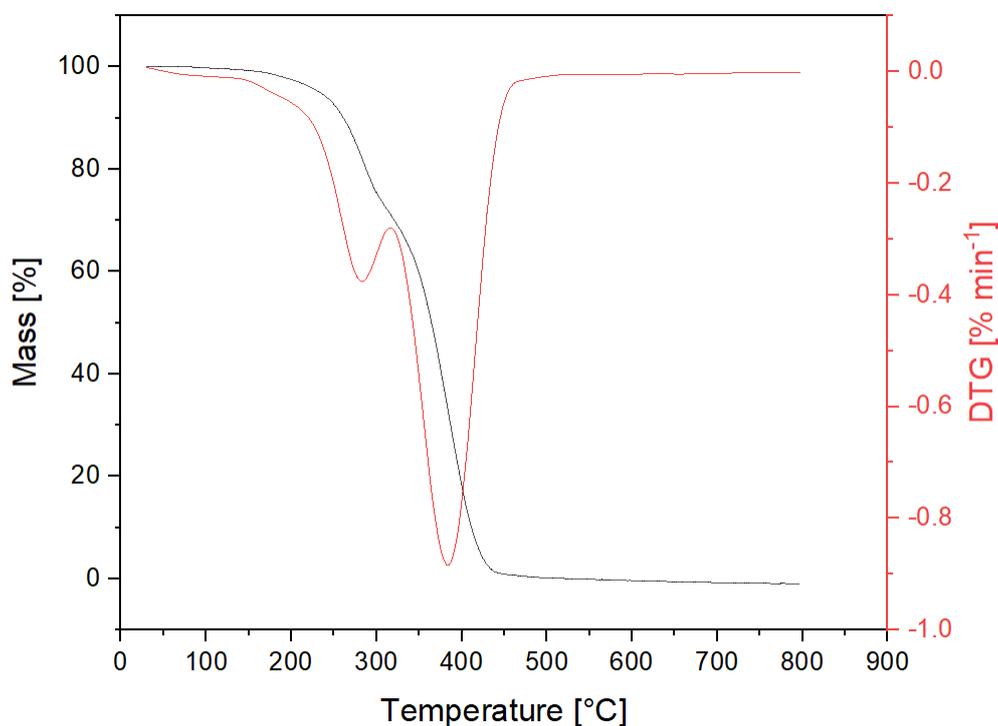


Figura 4.2 Analisi TGA dell'elettrolita 70/20/10.

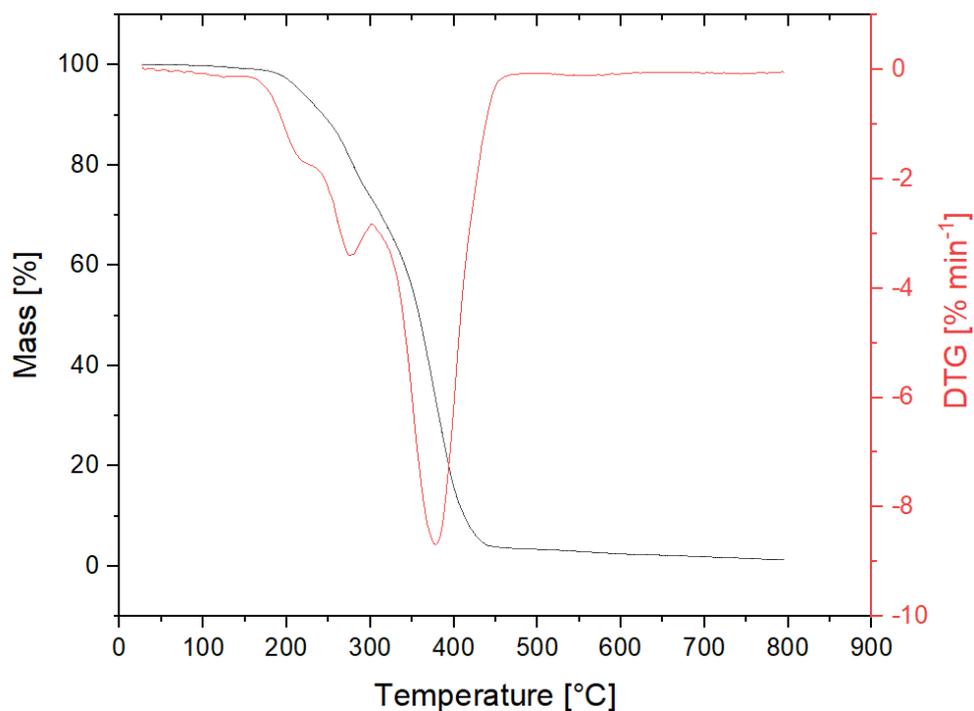


Figura 4.3 Analisi TGA dell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Come si può osservare dai grafici, i processi degradativi delle due membrane presentano due *step* principali di degradazione, che sono evidenziati dalla derivata prima della variazione della massa (DTG) presente nel grafico come curva rossa. Per l'elettrolita 70/20/10, le velocità massime di degradazione si hanno rispettivamente a 282 °C e 385 °C, a 234 °C vi è una perdita del 5% in massa e a 500 °C il residuo è pari a 0.18%. Nel caso dell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>, le velocità massime di degradazione si hanno rispettivamente a 275 °C e 375 °C, a 215 °C vi è la perdita del 5% in massa e a 500 °C il residuo è pari a 3.3%.

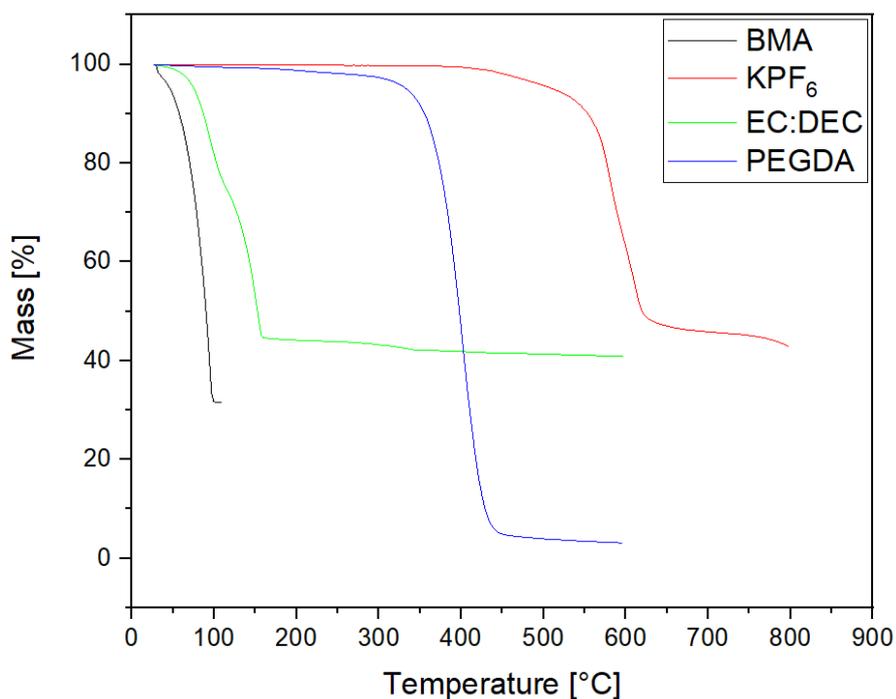


Figura 4.4 Analisi TGA di BMA, KPF<sub>6</sub>, EC:DEC, PEGDA.

L'analisi TGA dei singoli componenti degli elettroliti polimerici, illustrata in Figura 4.4, evidenzia come il BMA, a causa del basso peso molecolare, presenti un'importante volatilità a temperature prossime ai 100 °C. Non è facilmente distinguibile, in questo caso, la perdita in massa causata dall'evaporazione da quella causata dalla degradazione. L'EC:DEC presenta una perdita in massa del 5% a 75 °C e un residuo a 160 °C pari al 40% della massa iniziale. Il PEGDA presenta una perdita in massa del 5% a 334 °C e un residuo pari a 3.1% della massa iniziale a 596 °C. Il KPF<sub>6</sub> presenta una perdita in massa del 5% a 512 °C e un residuo pari al 43% della massa iniziale a 795 °C.

Le due tipologie di elettroliti presentano percorsi degradativi simili, con l'eccezione del residuo non pirolizzato dell'1.28% in massa che si ottiene a 795 °C nella formulazione 70/20/10+KPF<sub>6</sub>. Il residuo potrebbe essere causato dall'elettrolita liquido 0.8 M KPF<sub>6</sub> in EC:DEC 1:1 inserito nella miscela dei monomeri prima della reticolazione. Il sale KPF<sub>6</sub> corrisponde a circa l'1% in massa nella miscela dei monomeri e l'EC:DEC a circa il 9% in massa. Questi componenti potrebbero essere responsabili del residuo ottenuto al termine della prova. Nel complesso gli elettroliti polimerici presentano un'accettabile stabilità termica fino a temperature prossime a 200 °C, il che dovrebbe permettere un'adeguata resistenza della membrana a eventuali surriscaldamenti locali della batteria in esercizio.

#### 4.1.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione permette di valutare la porzione cristallina, la T<sub>m</sub> e la T<sub>g</sub> di un polimero semicristallino. Questi parametri sono essenziali per un elettrolita polimerico; la cristallinità influisce negativamente sulla conducibilità ionica, mentre T<sub>m</sub> e T<sub>g</sub> permettono di identificare l'intervallo operativo in temperatura dell'elettrolita. La DSC è stata effettuata da 25 °C a -90°C e da -90 °C a 250 °C con una velocità di scansione di 10 °C min<sup>-1</sup> in flusso di azoto. In Figura 4.5 e Figura 4.6 sono presentati i grafici ottenuti a seguito della misura.

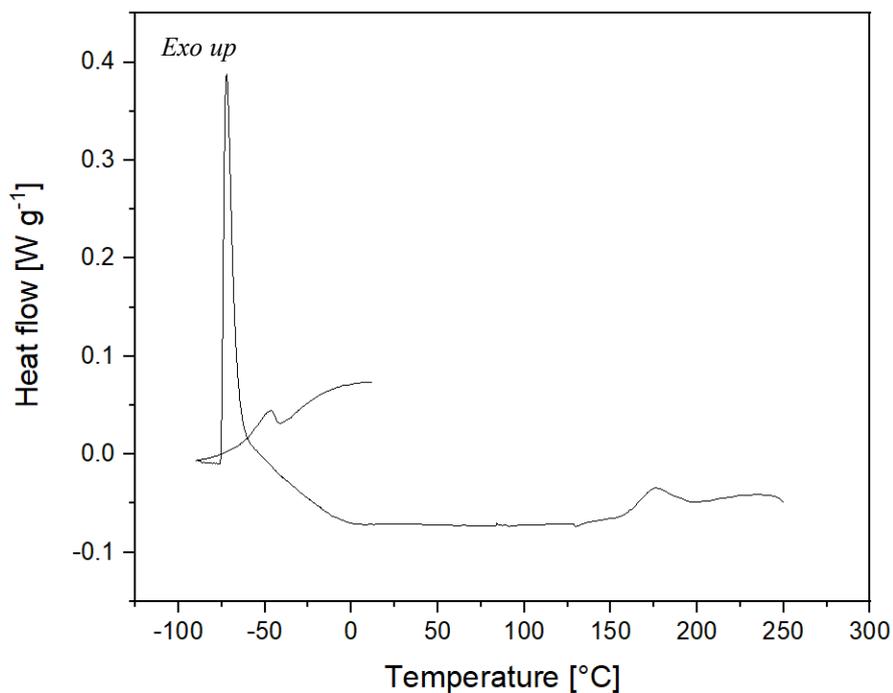


Figura 4.5 DSC per l'elettrolita 70/20/10.

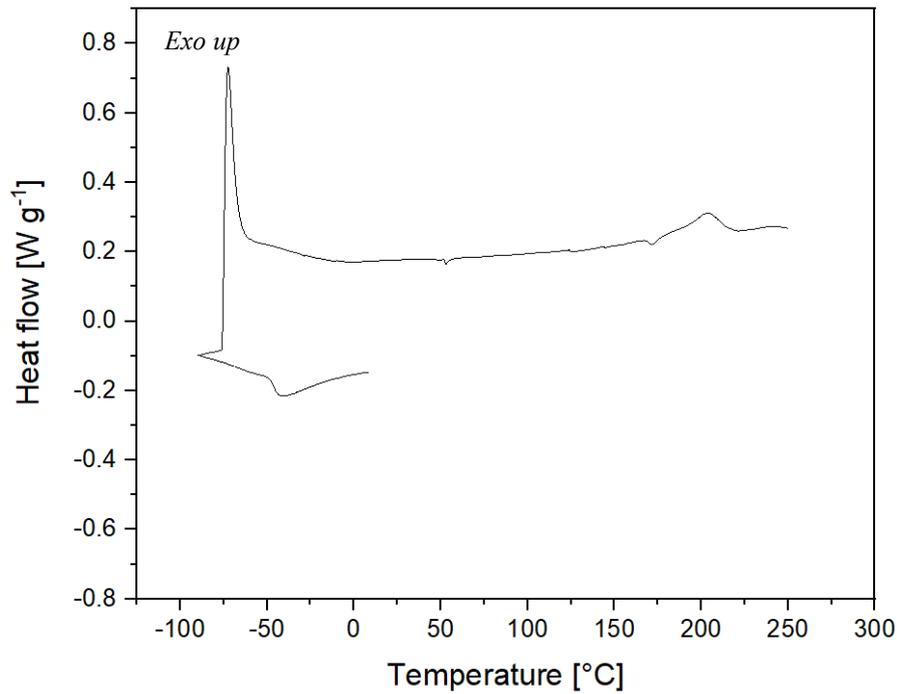


Figura 4.6 DSC per l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Dall'analisi dei grafici è possibile ottenere la Tg dei due elettroliti nel punto di flesso della curva. La Tg dell'elettrolita 70/20/10 è a -44 °C e di 70/20/10+KPF<sub>6</sub> è a -46 °C. Entrambi i valori sono soddisfacenti in quanto garantiscono una buona mobilità delle catene e flessibilità della membrana a temperatura ambiente. Per poter valutare la cristallinità dei due elettroliti occorre analizzare un'immagine ingrandita dei precedenti grafici nella regione di fusione teorica del PEO puro. Le immagini ingrandite sono presentate in Figura 4.7 e Figura 4.8.

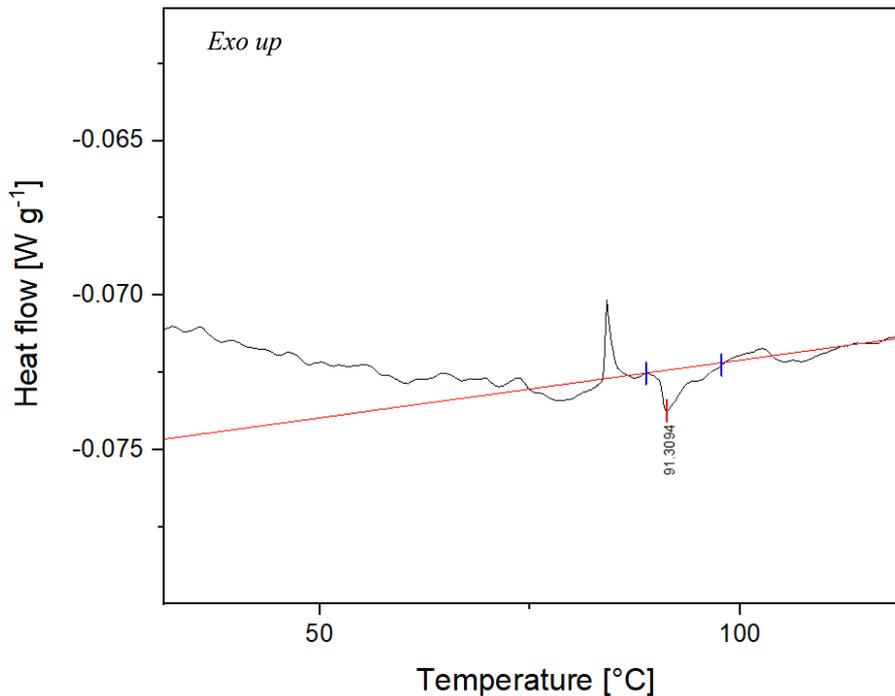


Figura 4.7 Ingrandimento della DSC dell'elettrolita 70/20/10.

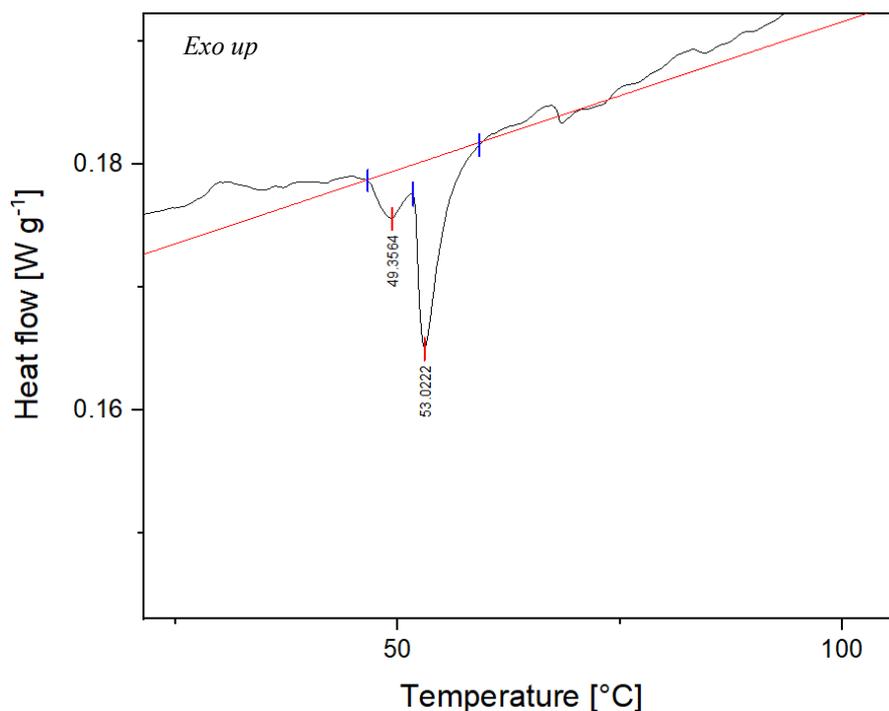


Figura 4.8 Ingrandimento della DSC per l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Dall'osservazione dei grafici precedenti si possono osservare i picchi endotermici della fusione dei domini cristallini alle temperature di 91 °C per il sistema 70/20/10, 49 °C e 53 °C per il sistema 70/20/10+KPF<sub>6</sub>. La presenza nell'ultimo caso di un doppio picco di fusione a pochi gradi di differenza potrebbe indicare la presenza di due fasi cristalline differenti presenti all'interno del copolimero. Nell'elettrolita 70/20/10 è evidente un picco esotermico di cristallizzazione alla temperatura di 84 °C. Mediante software Origin<sup>®</sup> Pro è stato possibile integrare le aree dei picchi rispetto ad una linea di base definita dall'utente. Conoscendo l'area del picco, è possibile calcolare l'entalpia di fusione della fase cristallina, che è 0.255 J g<sup>-1</sup> per l'elettrolita 70/20/10 e 4.275 J g<sup>-1</sup> per quello 70/20/10+KPF<sub>6</sub>. Dalla letteratura è possibile ottenere l'entalpia di fusione teorica del PEO puro, che è pari a 133.65 J g<sup>-1</sup> [101]. La porzione di cristallinità è pari al rapporto tra le due entalpie ed è 0.190% per il sistema 70/20/10 e 3.20% per quello 70/20/10+KPF<sub>6</sub>. Entrambi i valori sono assai ridotti e in linea con quanto osservato mediante analisi XRD. La cristallinità sembra essere limitata per entrambe le formulazioni e, nonostante nei GPE la conduzione avvenga principalmente nell'elettrolita liquido contenuto all'interno della matrice polimerica [75], il raggiungimento di una bassa cristallinità unita ad una buona resistenza meccanica sono risultati ottimali per l'elettrolita polimerico. Non sembra, tuttavia, esserci un effetto di riduzione della cristallinità da parte del sale, probabilmente a causa della ridotta quantità presente nella miscela dei monomeri.

#### 4.1.4 Quantità di elettrolita incorporato

La misura della quantità di elettrolita incorporato o *electrolyte uptake ratio* (EUR) permette di valutare le proprietà di rigonfiamento della membrana polimerica nell'elettrolita liquido durante la fase di *swelling*. L'EUR è un parametro importante perché influenza le prestazioni e le caratteristiche chimico-fisiche del GPE. La prova è stata effettuata in *dry room* per limitare l'influenza dell'umidità atmosferica e consiste nel misurare la massa del GPE ad intervalli regolari dopo l'immersione nell'elettrolita liquido fino a raggiungere la costanza di peso. Nel maneggiare l'elettrolita polimerico occorre prestare particolarmente attenzione a non danneggiarlo durante le successive fasi di immersione per non invalidare la misura. Si è scelto di effettuare la misura con EC:DEC in assenza di sale, ritenendo la bassa concentrazione di  $\text{KPF}_6$  nell'elettrolita non determinante nel processo di *swelling* e per ridurre gli sprechi dei reagenti. In Figura 4.9 è possibile osservare l'aumento di massa del GPE durante il rigonfiamento in EC:DEC. L'andamento è comparabile per i due elettroliti 70/20/10 e 70/20/10+ $\text{KPF}_6$ , dopo 300 s si raggiunge un *plateau* senza significativi aumenti di massa per i successivi 120 s. Dopo 300 s di *swelling* si raggiunge un EUR del 109% per l'elettrolita 70/20/10 e del 121% per l'elettrolita 70/20/10+ $\text{KPF}_6$ . Misure di EUR dopo tempi di rigonfiamento maggiori sono difficilmente ottenibili a causa della tendenza a frammentarsi della membrana a seguito delle continue sollecitazioni meccaniche.

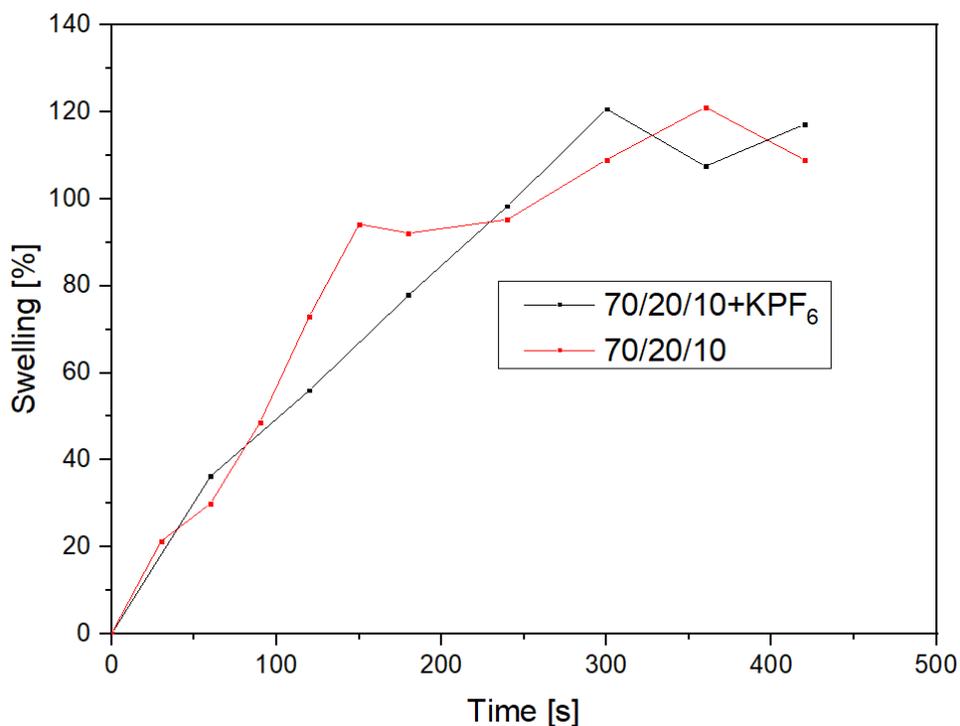


Figura 4.9 Misura dell'EUR degli elettroliti 70/20/10 e 70/20/10+ $\text{KPF}_6$ .

## 4.1 Caratterizzazione elettrochimica

### 4.2.1 Voltammetria lineare a scansione (LSV)

La voltammetria lineare a scansione permette di valutare la stabilità elettrochimica della membrana a diversi valori di potenziale. Si varia il potenziale con velocità costante e, in caso di reazioni secondarie da parte dell'elettrolita, si osserva un picco di corrente. La LSV permette di determinare l'ESW dell'elettrolita polimerico e la sua applicabilità nell'intervallo di potenziale operativo delle KIB, che nel caso del lavoro di tesi è compreso tra 0.01 e 3 V.

Per meglio caratterizzare gli elettroliti polimerici studiati nel corso della tesi si è scelto di effettuare due differenti misure di LSV: una misura ponendo il GPE tra due elettrodi bloccanti in acciaio inox per valutare la stabilità della membrana ai diversi valori di potenziale, una seconda misura ponendo il GPE tra una laminetta di potassio e un elettrodo in acciaio inox (in questo caso valutando la stabilità con il potassio nell'intervallo di potenziale). Entrambe le misure sono state effettuate in EL-Cell per una migliore facilità di assemblaggio della cella e per ottenere un eccellente contatto interfacciale tra membrana ed elettrodi.

La prima misura è stata effettuata assemblando la EL-Cell in *glove box*, ponendo il GPE tra due elettrodi bloccanti in acciaio inox. La prova è stata effettuata tra 0 e 5 V con una velocità di scansione di  $1 \text{ mV s}^{-1}$  al potenziostato CHI660D Electrochemical Workstation. In Figura 4.10 è possibile osservare i grafici ottenuti nel corso della LSV. Entrambi i GPE presentano una buona stabilità fino a 3.4 V, per poi raggiungere valori non trascurabili di corrente a potenziali più elevati. L'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta una peggiore stabilità nell'intervallo 0-3 V rispetto alla formulazione 70/20/10, ciò potrebbe essere causato dalla presenza del DEC, che presenta scarsa stabilità verso potenziali anodici e catodici [55].

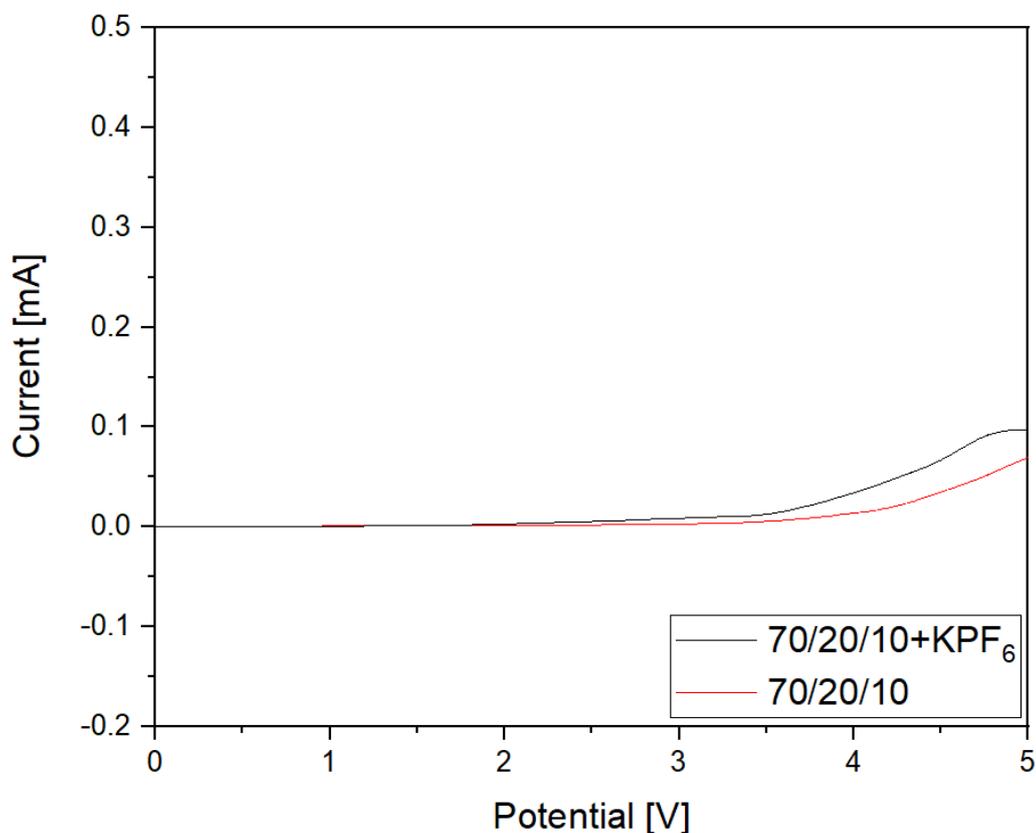


Figura 4.10 LSV tra 0-5 V a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  dell'elettrolita 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

La seconda LSV è stata effettuata tra 0 e 5 V inserendo il GPE tra una laminetta di potassio metallico come elettrodo di riferimento e un elettrodo di lavoro bloccante in acciaio inox. La EL-Cell, dopo essere stata assemblata in *glove box*, è stata collegata al potenziostato CHI660D. La misura è stata effettuata con una velocità di scansione di  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ .

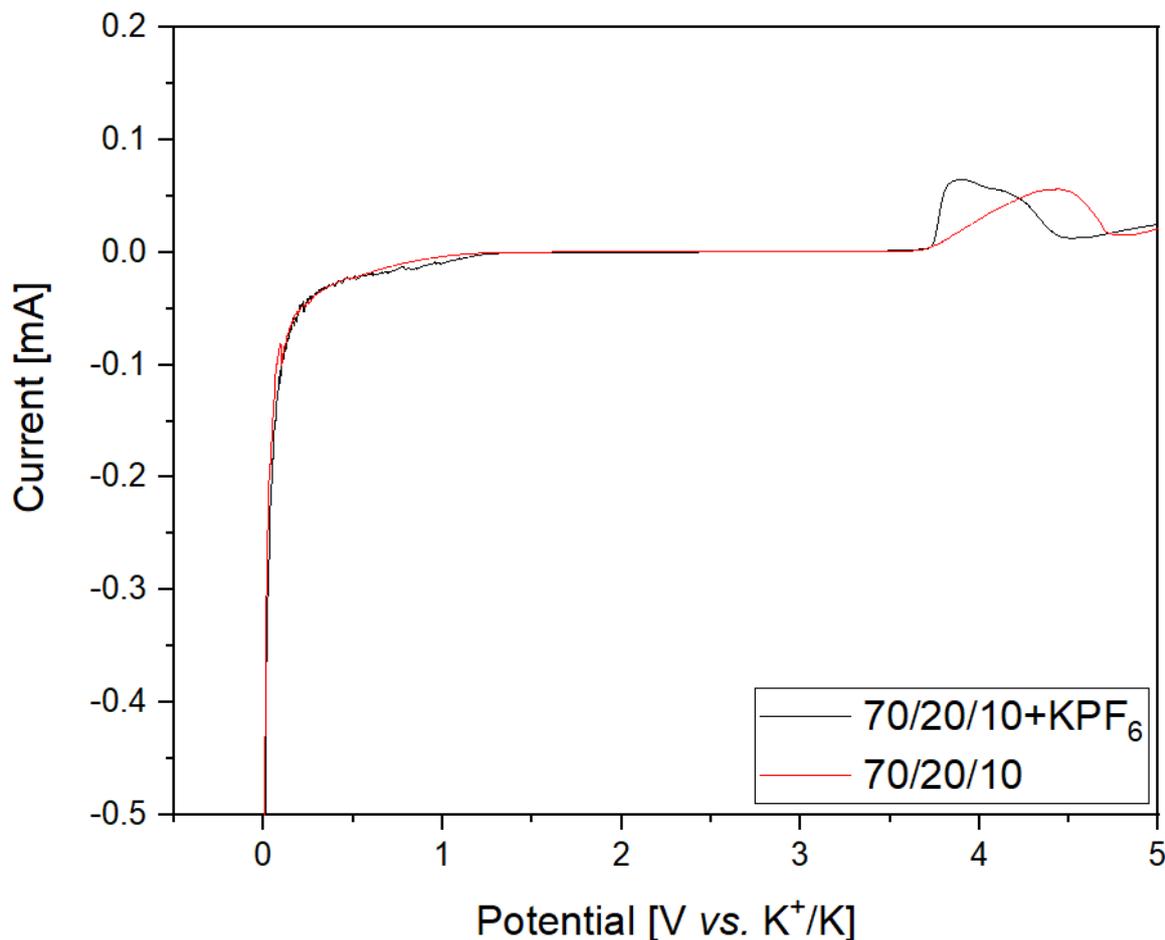


Figura 4.11 LSV tra 0-5 V a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  dell'elettrolita 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub> a contatto con laminetta di potassio.

Dal confronto delle precedenti misure di LSV si dimostra che entrambi gli elettroliti presentano una ESW fino a 3.7 V (vs. K<sup>+</sup>/K) e nessuna reazione secondaria avviene nell'intervallo di potenziale operativo della cella. L'elettrolita 70/20/10 presenta un picco di corrente di 0.057 mA a 4.4 V, mentre il 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta un picco di corrente di 0.064 mA a 3.9 V. Non si evidenzia in questa prova una differenza significativa di comportamento elettrochimico a contatto con potassio metallico tra i due elettroliti polimerici analizzati. Curiosamente, le condizioni più drastiche, in cui si registra una maggiore reattività degli elettroliti, sembrerebbero essere quelle osservate nella prima misura di LSV, in cui le membrane erano poste tra due elettrodi bloccanti in acciaio inox. Questo andamento potrebbe essere giustificato dal parziale consumo dei componenti dell'elettrolita più suscettibili a degradazione, come ad esempio il DEC, per la formazione del SEI *layer* sul potassio metallico. Il picco catodico che si osserva a potenziali prossimi a 0 V in entrambi gli elettroliti è causato dalla riduzione del K<sup>+</sup>, come si osserverà nelle misure di voltammetria ciclica presentate nel paragrafo 4.2.2.

#### 4.2.2 Voltammetria ciclica (CV)

La misura di voltammetria ciclica permette di valutare la reversibilità delle reazioni elettrochimiche che intercorrono all'interno della cella. Nel corso del lavoro di tesi sono state utilizzate due differenti CV per la caratterizzazione elettrochimica dei GPE.

La prima CV è una misura di *plating/stripping* effettuata tra -0.6 e 2.5 V ad una velocità di scansione di  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Mediante questa misura è possibile verificare la reversibilità dei processi di riduzione e ossidazione del potassio attraverso l'elettrolita polimerico. L'architettura di prova prevede di utilizzare un laminetta di potassio (come elettrodo di riferimento e contro elettrodo) e un elettrodo di lavoro bloccante. La EL-Cell è stata assemblata in *glove box* e la misura effettuata su potenziostato Biologic VSP3-e. In Figura 4.12 e Figura 4.13 è possibile osservare le curve ottenute mediante la misura di CV per gli elettroliti 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

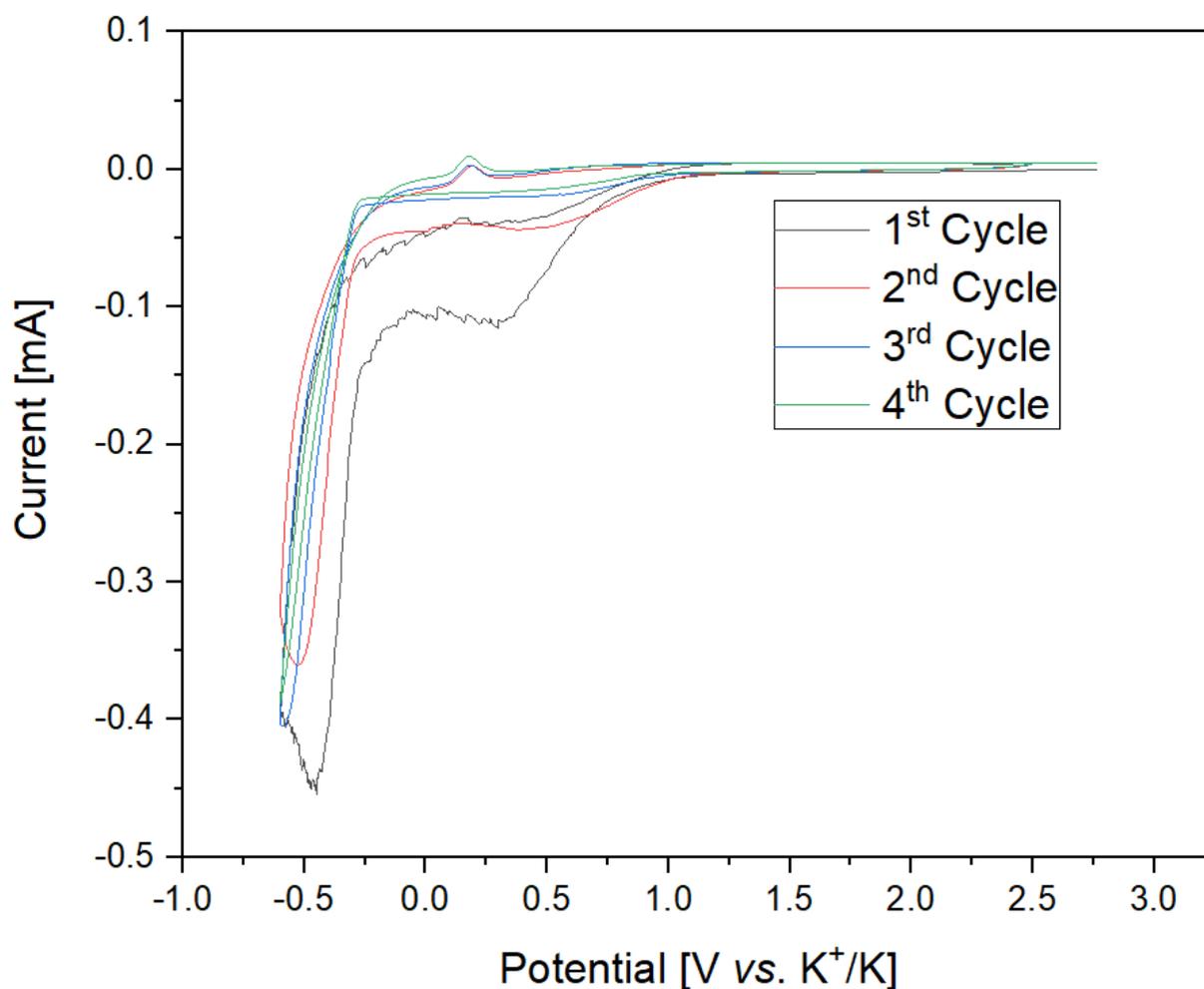


Figura 4.12 CV tra -0.6-2.5 V a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  dell'elettrolita 70/20/10.

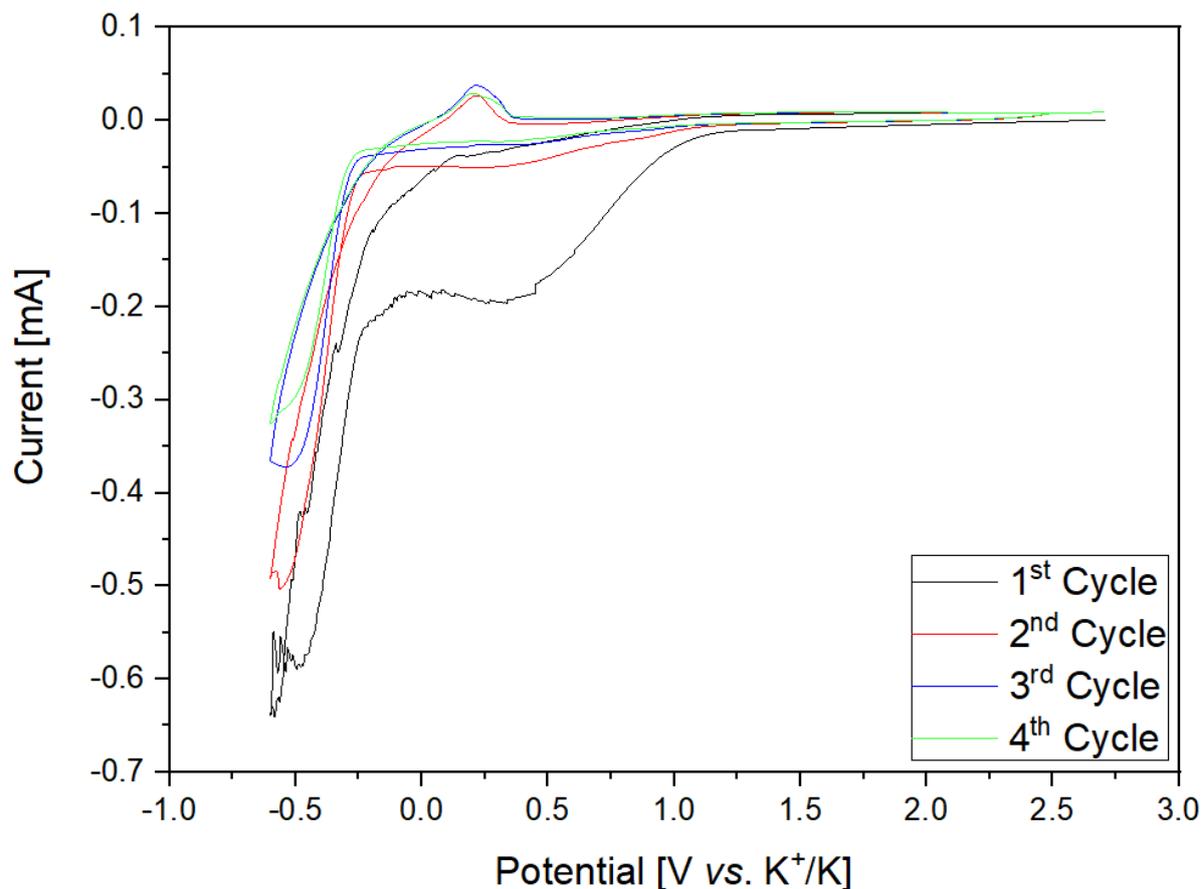


Figura 4.13 CV tra -0.6-2.5 V a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  dell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Nelle curve si ottengono due picchi, uno negativo a -0.5 V (vs. K<sup>+</sup>/K), che corrisponde alla riduzione del K<sup>+</sup>, e uno positivo a 0.2 V (vs. K<sup>+</sup>/K), che corrisponde all'ossidazione del potassio metallico. Nel processo di *plating* il potassio ridotto viene depositato sull'elettrodo di lavoro e nel processo di *stripping* il potassio precedentemente depositato viene ossidato e rimosso. Picchi di ossidazione e riduzione comparabili sono sinonimo di un processo di *plating/stripping* reversibile e con elevata efficienza [57]. Nei grafici precedenti si osserva una scarsa reversibilità del processo di *plating/stripping* attraverso la membrana con il picco dell'ossidazione di dimensioni modeste e aree sottese dalla curva comparabili solo nell'ultimo ciclo. Questo comportamento potrebbe essere causato dall'instabilità dell'elettrolita polimerico nei confronti del potassio metallico [86]. Il primo ciclo della CV è caratterizzato da una forte irreversibilità; scendendo a valori di potenziale sotto 1 V intercorrono reazioni di riduzione dell'elettrolita, che producono importanti correnti catodiche. Questo comportamento può essere causato dall'elevata reattività della miscela di solventi EC/DEC nei confronti del potassio metallico con formazione di uno spesso strato di SEI [7] e dall'instabilità del DEC a bassi potenziali [36]. Confrontando le due composizioni, si può notare come l'elettrolita 70/20/10 presenti un minore grado di irreversibilità sul primo ciclo rispetto al 70/20/10+KPF<sub>6</sub>, andamento che può essere in parte giustificato dall'assenza di DEC nella miscela dei monomeri. Andando a valutare l'efficienza del processo di *plating/stripping* attraverso la membrana polimerica, l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta un maggior grado di reversibilità e di efficienza coulombica, soprattutto nell'ultimo ciclo della CV, se confrontato con l'andamento ottenuto dal 70/20/10. Ciò potrebbe suggerire una maggiore stabilità dell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> nei confronti del potassio metallico [86] e la formazione di un SEI *layer* più stabile.

La seconda CV è stata effettuata tra i potenziali operativi 0.01-3 V su una semicella con anodo in potassio come elettrodo di riferimento e contro elettrodo e catodo a base di carbonio conduttivo Super P come elettrodo di lavoro. La EL-Cell assemblata in *glove box* è stata testata mediante potenziostato Biologic VSP3-e con velocità di scansione di  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ . In Figura 4.14 e Figura 4.15 sono illustrati i grafici ottenuti dalla misura di CV.

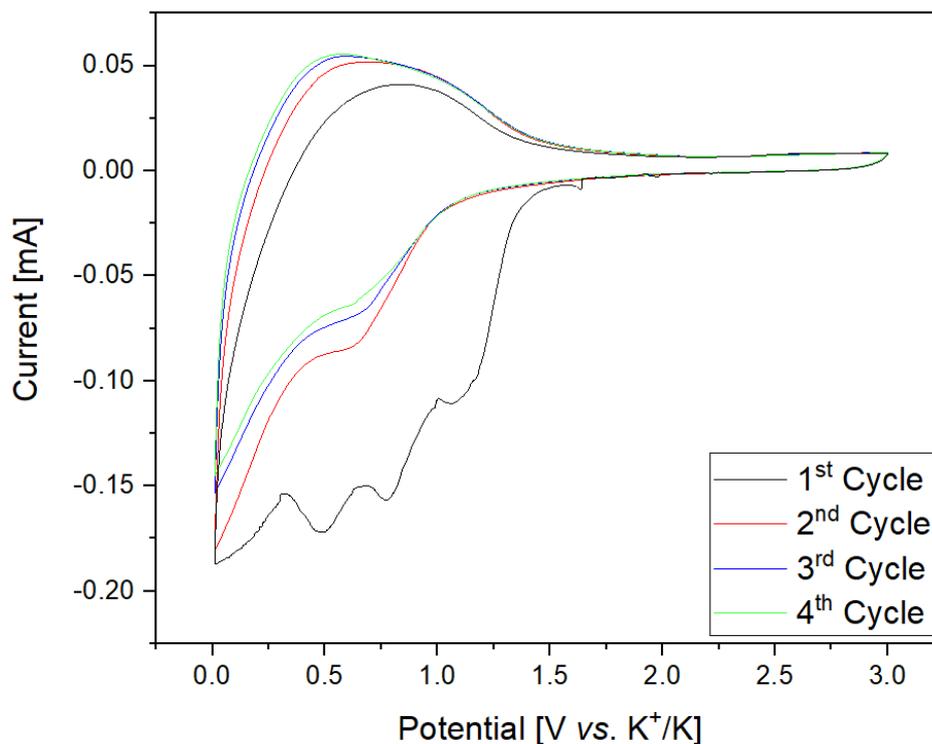


Figura 4.14 CV tra 0.01-3 V a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  dell'elettrolita 70/20/10.

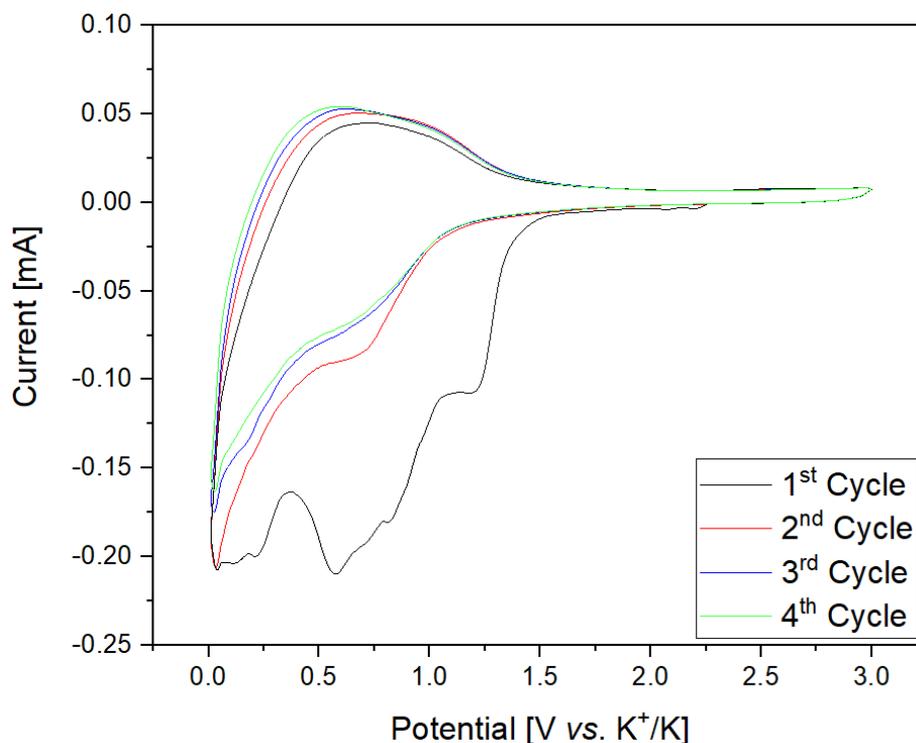


Figura 4.15 CV tra 0.01-3V a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  dell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Dall'osservazione dei voltammogrammi, si può notare importanti picchi catodici nel primo ciclo causati dalla riduzione dell'elettrolita e dalla formazione del SEI *layer*. Questo risultato è in linea con quanto precedentemente discusso nella misura di *plating/stripping*. L'entità delle reazioni di degradazione dell'elettrolita è maggiore nel caso di 70/20/10+KPF<sub>6</sub>, probabilmente a causa, anche in questo caso, della presenza del DEC nella miscela dei monomeri. Nella prima scansione anodica si osserva un ampio picco a 0.75 V, che con l'avanzare dei cicli si sposta verso 0.6 V e che corrisponde de-inserimento del potassio dal carbonio Super P [102]. L'inserimento del potassio nel Super P è, invece, evidenziato nelle scansioni catodiche dal cambio di pendenza della curva nell'intervallo 0.5-0.8 V. Con l'avanzare del numero dei cicli, le curve del voltammogramma seguono approssimativamente lo stesso percorso; ciò indica un buon grado di reversibilità delle reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno della cella. Confrontando i due elettroliti, il 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta un maggior grado di reversibilità già dal secondo ciclo rispetto al 70/20/10. Questo comportamento potrebbe essere giustificato dalla maggiore stabilità del primo elettrolita nei confronti del potassio metallico e dalla formazione di un SEI *layer* più stabile. L'intervallo di funzionamento di entrambe le semicelle è compreso tra 0.01 e 1.5 V; in questo range avvengono tutte le reazioni che controllano il funzionamento della cella. Ad elevati potenziali non si osservano reazioni importanti, ad indicare una buona stabilità della membrana in quei valori di potenziale, come era già stato evidenziato dalle misure di LSV illustrate precedentemente.

#### 4.2.3 Conducibilità ionica

La misura di conducibilità ionica è una delle misure più importanti per la caratterizzazione elettrochimica di un elettrolita polimerico. Al fine di garantire un buon funzionamento della cella, l'elettrolita deve possedere la massima capacità di condurre gli ioni. La misura è stata effettuata come illustrato nel paragrafo 3.4.3 misurando il valore di  $R_b$  mediante una EIS. La EIS è stata effettuata tra 1 Hz e 100 KHz con un'ampiezza di 10 mV su di una cella simmetrica in cui il GPE è posto tra due elettrodi in acciaio inox. La EL-Cell è stata assemblata in *glove box* e la prova è stata effettuata con Biologic VSP3-e all'interno della camera climatica Binder<sup>®</sup> MKF 56. La misura di conducibilità è stata effettuata tra 10 e 60 °C ad intervalli di 10 °C. La cella è stata mantenuta in temperatura per 1 h al termine del quale è stata effettuata la EIS. I risultati delle prove di conducibilità sono presentati in Figura 4.16. I dati seguono l'equazione di Arrhenius e in un grafico semilogaritmico è possibile interpolarli mediante *fitting* lineare. L'equazione di Arrhenius permette di calcolare l'energia di attivazione al trasferimento ionico che caratterizza la membrana. La membrana 70/20/10 presenta un'energia di attivazione al trasferimento ionico pari a 13.1 KJ mol<sup>-1</sup>, mentre la membrana 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta un'energia di attivazione al trasferimento ionico pari a 8.42 KJ mol<sup>-1</sup>. Le interpolazioni sono state effettuate mediante software Origin<sup>®</sup> Pro sui dati grezzi ottenuti dal potenziostato Biologic VSP3-e.

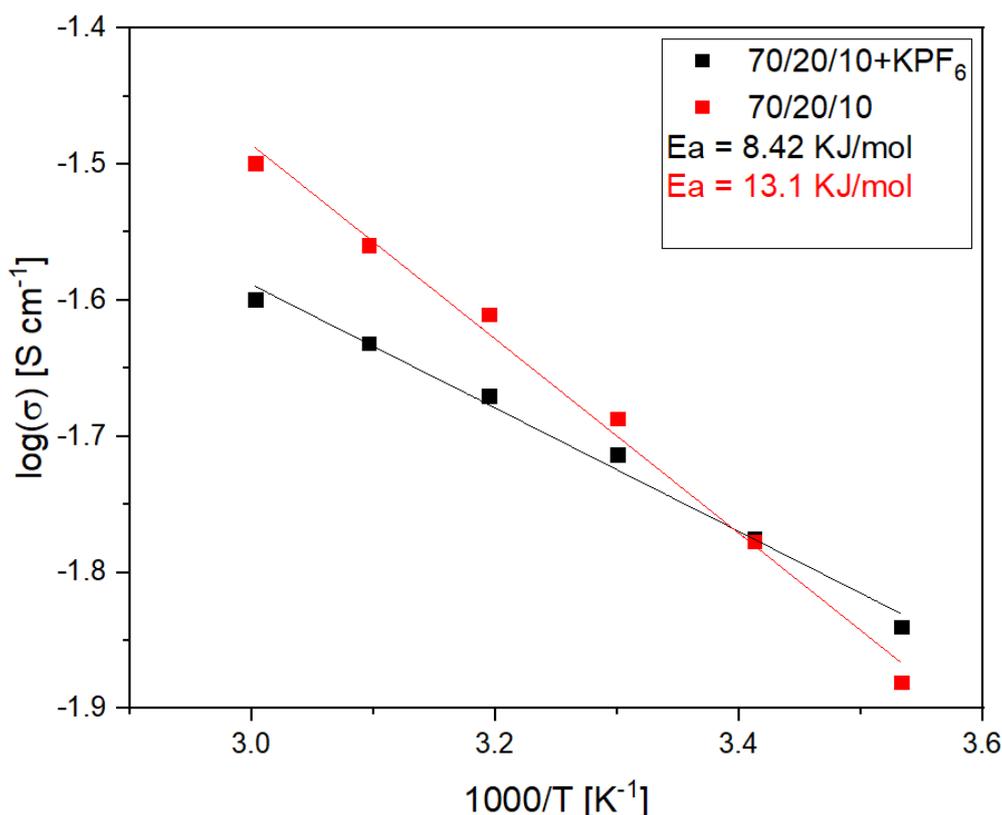


Figura 4.16 Conducibilità ionica degli elettroliti e fitting lineare dei dati.

I dati seguono l'andamento atteso, la conducibilità cresce esponenzialmente all'aumentare della temperatura ed è possibile interpolare i valori di conducibilità mediante l'equazione di Arrhenius. A 20 °C la conducibilità raggiunge l'eccellente valore di  $1.7 \cdot 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> per entrambe le tipologie di elettrolita polimerico, mentre aumentando la temperatura a 60 °C la membrana 70/20/10 presenta la conducibilità ionica di  $3.2 \cdot 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> e la membrana 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta la conducibilità ionica di  $2.5 \cdot 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>. Questi valori sono elevati e comparabili con le conducibilità ottenibili con gli elettroliti liquidi. In parte è possibile giustificare l'elevata conducibilità ionica ottenuta nonostante la presenza di limitate porzioni cristalline, evidenziate dall'analisi XRD, grazie al fatto che nei GPE la conduzione ionica avviene principalmente all'interno dell'elettrolita liquido presente tra le maglie polimeriche [75]. I due GPE studiati nel corso della tesi presentano un EUR superiore al 100%; ciò certifica la capacità del polimero di incorporare importanti volumi di elettrolita liquido. Un altro fattore che potrebbe giustificare conducibilità ioniche così elevate in sistemi quasi-solidi, se confrontati a sistemi equivalenti nel campo delle LIB, risiede nel minore raggio di Stokes e nella minore energia di solvatazione del portatore di carica [6,7]. Lo ione K<sup>+</sup>, pur presentando un raggio atomico quasi doppio rispetto a quello del Li<sup>+</sup>, interagisce debolmente con i solventi organici e in questo modo è possibile ottenere una maggiore mobilità ionica del portatore di carica. Ad alta temperatura le due membrane presentano un comportamento opposto a quello ottenibile a bassa temperatura pur non discostandosi troppo in valore assoluto. La mobilità del K<sup>+</sup> a bassa temperatura è favorita nel 70/20/10+KPF<sub>6</sub> dalla presenza del DEC che è una molecola lineare con minore viscosità di EC [60]. Ad alta temperatura, la conducibilità ionica è meno dipendente dalla natura chimica del plastificante presente nel GPE, ma maggiormente dalla morfologia della membrana.

#### 4.2.4 Stabilità interfacciale

La misura di stabilità interfacciale è utilizzata per valutare la stabilità dell'elettrolita polimerico nei confronti del potassio metallico sul lungo periodo lasciando la cella ad OCV. La prova consiste nell'assemblare una cella simmetrica in cui il GPE è posto tra due laminette di potassio metallico e si valuta l'andamento dell'EIS ad intervalli regolari.

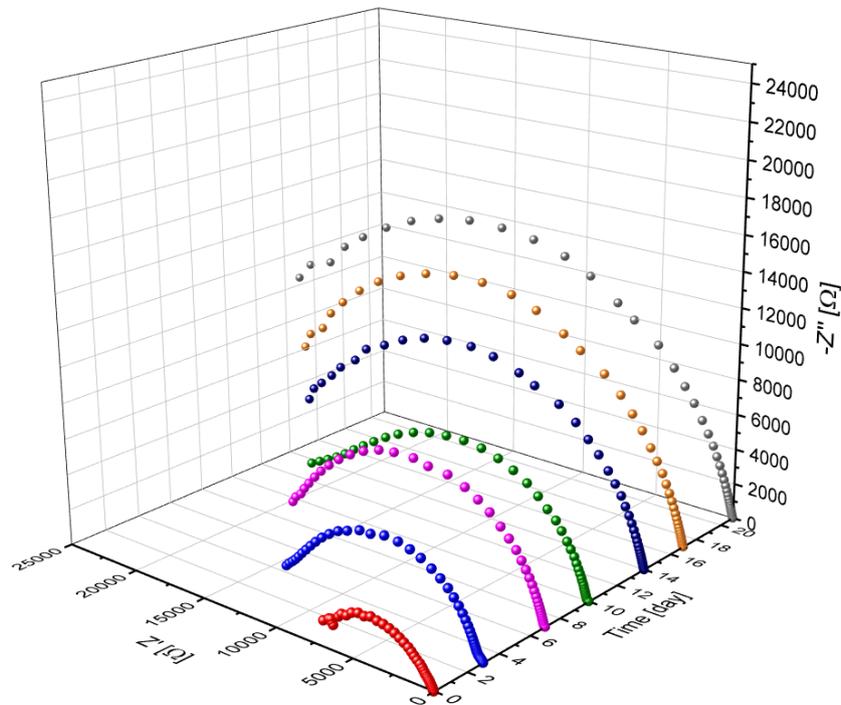


Figura 4.17 Stabilità interfacciale per l'elettrolita 70/20/10.

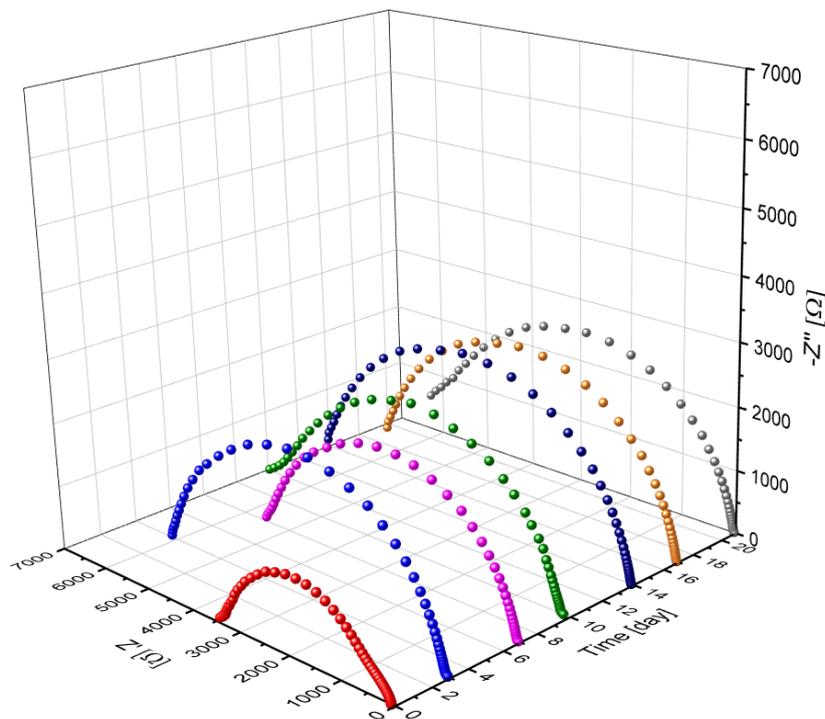


Figura 4.18 Stabilità interfacciale per l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

In Figura 4.17 e Figura 4.18 si possono osservare i grafici della stabilità interfacciale dei due elettroliti. Mediante l'osservazione dell'andamento nel tempo delle misure di EIS, risulta immediatamente evidente un differente comportamento dei due elettroliti a contatto con il potassio metallico. L'elettrolita 70/20/10 non raggiunge un valore stabile di  $R_{ct}$ , ma vi è un aumento nel tempo ad indicare una continua evoluzione del sistema elettrodo-elettrolita. La variazione di  $R_s$  nel tempo è assai contenuta, dal terzo giorno inizia a diminuire per poi stabilizzarsi intorno a valori di 25  $\Omega$ . La  $R_{ct}$  non presenta, invece, una tendenza alla stabilità e raggiunge valori estremamente elevati dopo 21 giorni. Questo comportamento è giustificabile con la formazione di un SEI *layer* instabile, che favorisce la continua degradazione dell'elettrolita e l'aumento di  $R_{ct}$  nel tempo. Le reazioni tra potassio ed elettrolita risultano essere confinate all'interfaccia e non estese alla membrana nella sua totalità, in quanto la  $R_s$  non subisce importanti evoluzioni nel corso dello svolgimento della prova.

L'andamento mostrato dell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> è sostanzialmente l'inverso. Il valore di  $R_{ct}$  si stabilizza a partire già dal terzo giorno su valori prossimi a 6000  $\Omega$  e rimane pressoché invariato fino al completamento della prova. Si evidenzia, quindi, come il SEI *layer* sia stabile e non subisca importanti modificazioni nel corso dello svolgimento della prova. Invece, la  $R_s$  varia nel corso della prova, passando da valori prossimi a 100  $\Omega$  fino a valori di poco superiori a 30  $\Omega$  dopo 17 giorni. Questo comportamento suggerisce un'evoluzione nel *bulk* dell'elettrolita polimerico durante lo svolgimento della misura di stabilità interfacciale.

La prova ha permesso di evidenziare come la stabilità della membrana sia fortemente influenzata dalla tipologia di plasticizzante addizionata nella miscela dei monomeri, nonostante lo *swelling* sia stato effettuato con lo stesso elettrolita liquido per entrambe le tipologie di membrana. Nell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>, la presenza del DEC, che è elettrochimicamente e chimicamente reattivo nei confronti del potassio metallico [63], potrebbe aver causato una rapida reazione con l'elettrolita polimerico e la formazione di un intimo contatto con il metallo alcalino, che ha mantenuto  $R_{ct}$  su valori contenuti. La presenza del DEC in *bulk* ha, invece, portato alla continua evoluzione di  $R_s$  nel tempo. L'elettrolita 70/20/10 potrebbe non aver formato nel corso della prova un contatto ottimale con il potassio, favorendo l'evoluzione dell'interfaccia elettrodo/elettrolita e il continuo aumento di  $R_{ct}$ . L'ipotesi della decomposizione del DEC è avvalorata dal fatto che il PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, altro componente discriminatorio tra le due membrane, ha un livello LUMO elevato ed è quindi improbabile una sua degradazione a contatto con il potassio metallico [60].

#### 4.2.5 Test di soppressione delle dendriti di potassio

Il test permette di valutare l'abilità di sopprimere le dendriti di potassio da parte dell'elettrolita polimerico. La prova prevede l'applicazione di una corrente costante ad una cella simmetrica in cui la membrana polimerica è posta tra due laminette di potassio metallico. Il test termina quando la cella va in cortocircuito e il risultato deve essere confrontato con una cella standard.

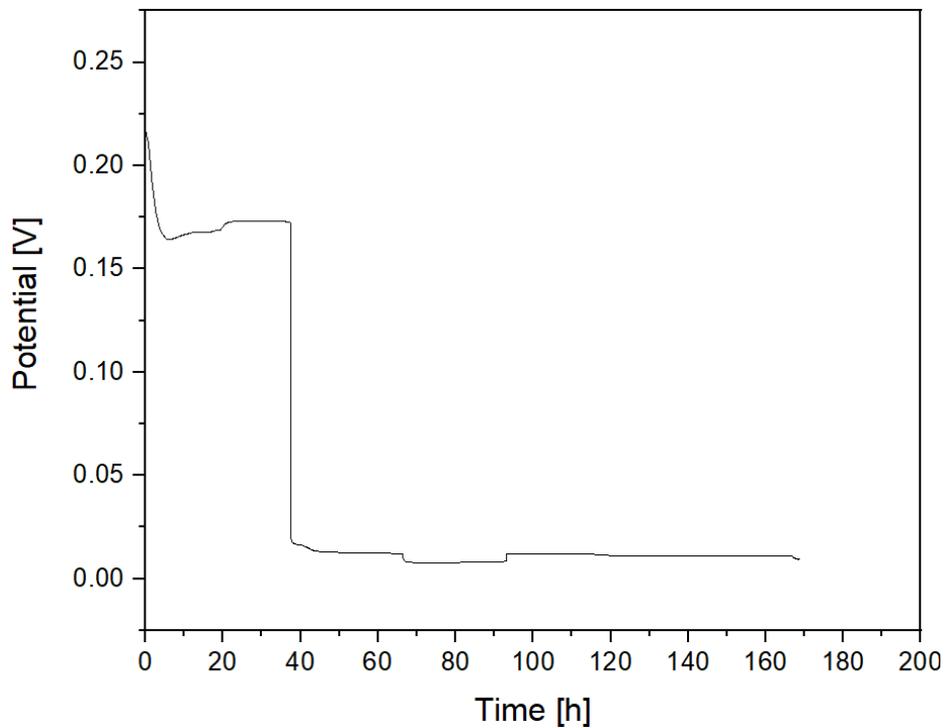


Figura 4.19 Test di soppressione delle dendriti su cella standard.

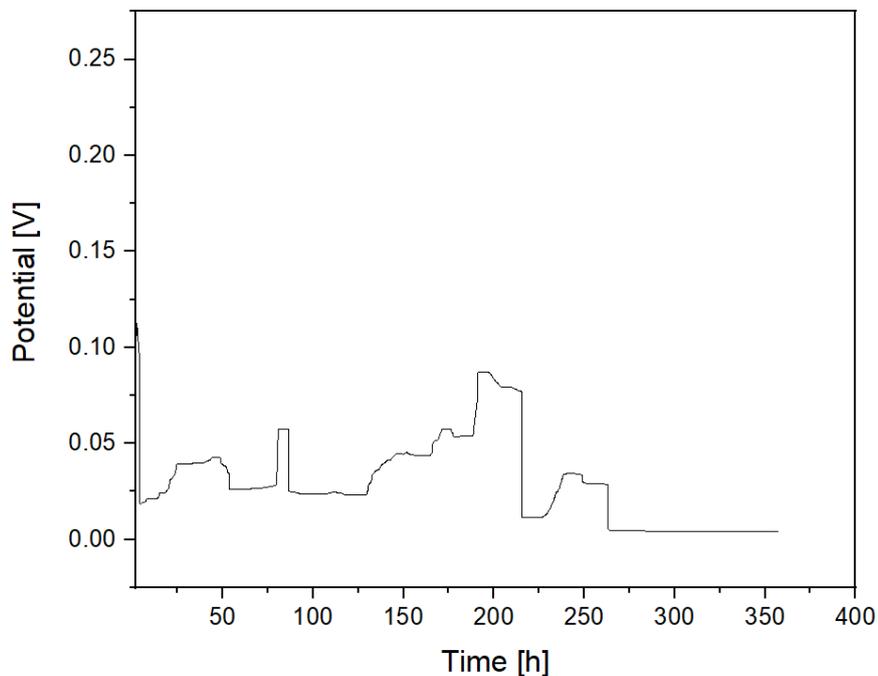


Figura 4.20 Test di soppressione delle dendriti su elettrolita 70/20/10.

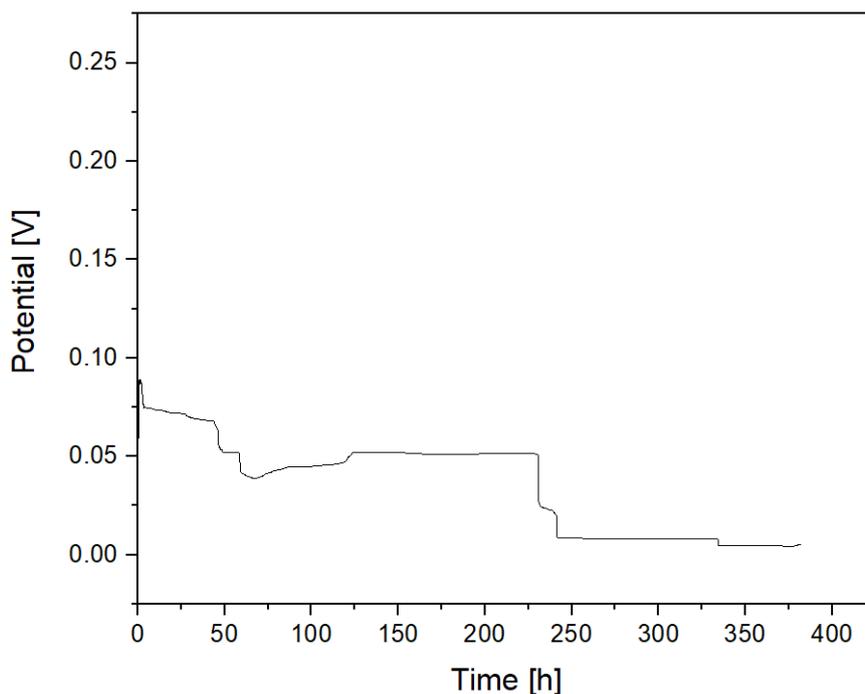


Figura 4.21 Test di soppressione delle dendriti su elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

In Figura 4.19, Figura 4.20 e Figura 4.21 si possono osservare i grafici ottenuti mediante lo svolgimento di questa prova su elettroliti polimerici e su cella standard assemblata con separatore in fibra di vetro. Dall'analisi dei grafici ottenuti, è possibile ottenere informazioni utili a comprendere la natura dell'elettrolita e l'abilità nella soppressione delle dendriti.

La cella standard presenta la minore resistenza alle dendriti, dopo circa 40 h va in cortocircuito e rimane a potenziale pressoché costante. Prima del cortocircuito il potenziale è relativamente stabile, se escludiamo le prime ore necessarie alla formazione del SEI *layer*. Come osservabile in Figura 4.22, l'analisi *post-mortem* della cella dopo il test ha evidenziato un elevato numero di dendriti che hanno attraversato il separatore in fibra di vetro causando il fallimento della cella.



Figura 4.22 Analisi *post-mortem* di cella standard dopo test di soppressione dendriti.

L'elettrolita 70/20/10 presenta un potenziale variabile nel tempo con picchi e valli, che non raggiunge un valore costante. Questo comportamento è in linea con quanto osservato nelle prove precedenti, l'assenza di un SEI *layer* stabile promuove la continua reazione della membrana con il potassio metallico, che causa l'instabilità del potenziale della cella. Dopo circa 260 h, la cella è in cortocircuito. Come osservabile in Figura 4.23, l'elettrolita è degradato al termine della prova e, durante l'apertura della *coin cell*, si frammenta parzialmente. Non sono, tuttavia, visibili ad occhio nudo dendriti.



Figura 4.23 Analisi post-mortem dopo test di soppressione dendriti dell'elettrolita 70/20/10.

L'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta un potenziale più stabile nel tempo, che dopo 125 h raggiunge un valore costante. Anche questo comportamento è in linea con quanto evidenziato nelle prove precedenti, dove la membrana presentava una buona stabilità a contatto con il potassio metallico. Dopo circa 240 h la cella è in cortocircuito. Come osservabile in Figura 4.24, l'elettrolita è parzialmente degradato al termine della prova e si frammenta all'apertura della *coin cell*. Ad occhio nudo non sono visibili dendriti.



Figura 4.24 Analisi post-mortem dopo test di soppressione dendriti dell'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Confrontando gli andamenti dei grafici precedenti si può notare come la vita di una cella con GPE sia circa sei volte maggiore della cella con elettrolita liquido e fibra di vetro, dimostrando l'abilità dell'elettrolita polimerico di sopprimere la crescita delle dendriti di potassio. Risulta, tuttavia, evidente come la reattività del potassio nei confronti dell'elettrolita 70/20/10 non sia trascurabile e possa aver influenzato la misura.

#### 4.2.6 Ciclazione galvanostatica

Il test delle celle mediante ciclazione galvanostatica rappresenta la parte conclusiva dell'intero lavoro di caratterizzazione degli elettroliti polimerici sviluppati nel corso della tesi. Mediante la ciclazione galvanostatica è possibile valutare il corretto funzionamento dell'elettrolita polimerico durante successivi cicli di carica e scarica.

Le prove di ciclazione galvanostatica sono state effettuate su ciclatore controllato mediante software Arbin's MIT Pro<sup>®</sup>, che permette di impostare corrente da applicare e numero di cicli. Le EL-Cell sono state utilizzate per testare le membrane. Questa architettura di prova è stata preferita alla *coin cell* per la possibilità di garantire una pressione costante e uniforme nel tempo su elettrodi ed elettroliti e per la migliore sigillatura della cella, che riduce l'evaporazione dell'elettrolita liquido nel caso di lunghe ciclazioni. L'assemblaggio della cella in *glove box* è la parte più incline ad errori, che possono limitare la riproducibilità delle misure. È necessario pesare il catodo in Super P per determinare la massa attiva dell'elettrodo a cui rapportare la capacità della cella e preparare una laminetta per l'anodo partendo da blocchetti di potassio metallico, il cui spessore deve essere il più possibile costante. L'elettrolita polimerico dopo il processo di *swelling* in elettrolita liquido deve essere inserito nella cella cercando di non danneggiarlo e facendo sì che venga garantita una separazione fisica tra anodo e catodo. Le celle elettrochimiche, dopo l'assemblaggio, sono state sottoposte inizialmente a ciclazione galvanostatica per cento cicli applicando una corrente di 0.05 A g<sup>-1</sup>. Questa corrente è stata scelta per testare inizialmente gli elettroliti polimerici in condizioni favorevoli.

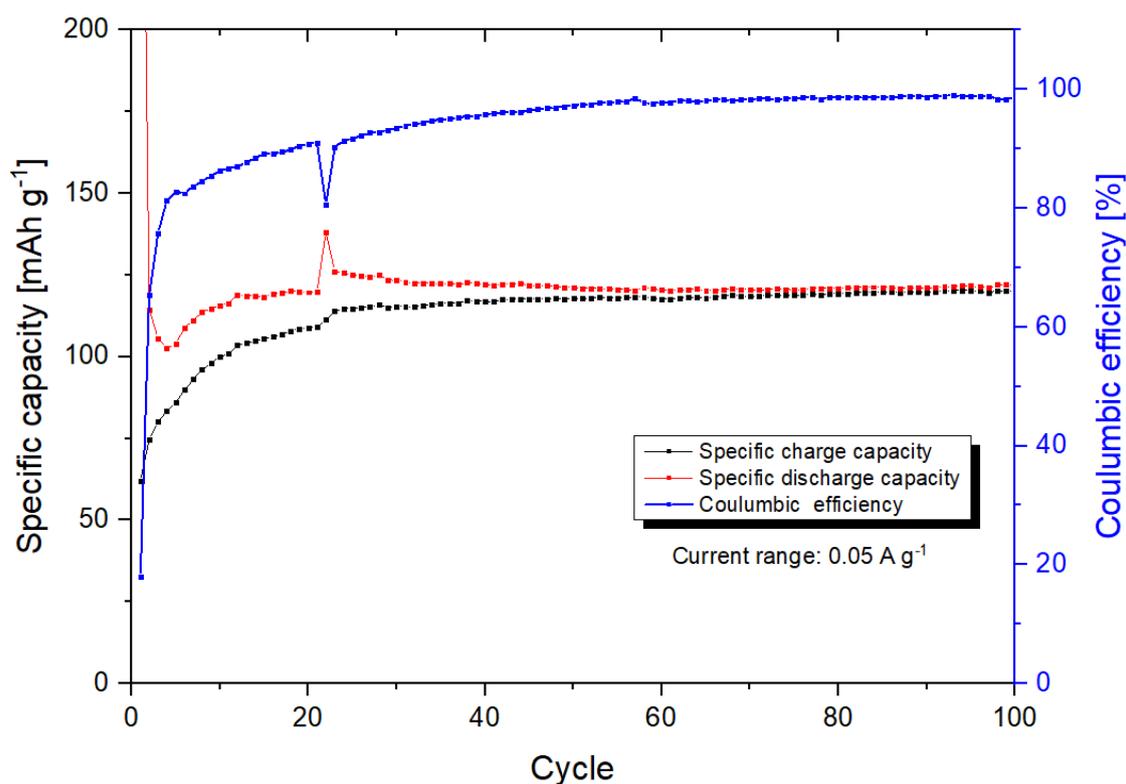


Figura 4.25 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza coulombica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10 con spessore 248  $\mu\text{m}$ .

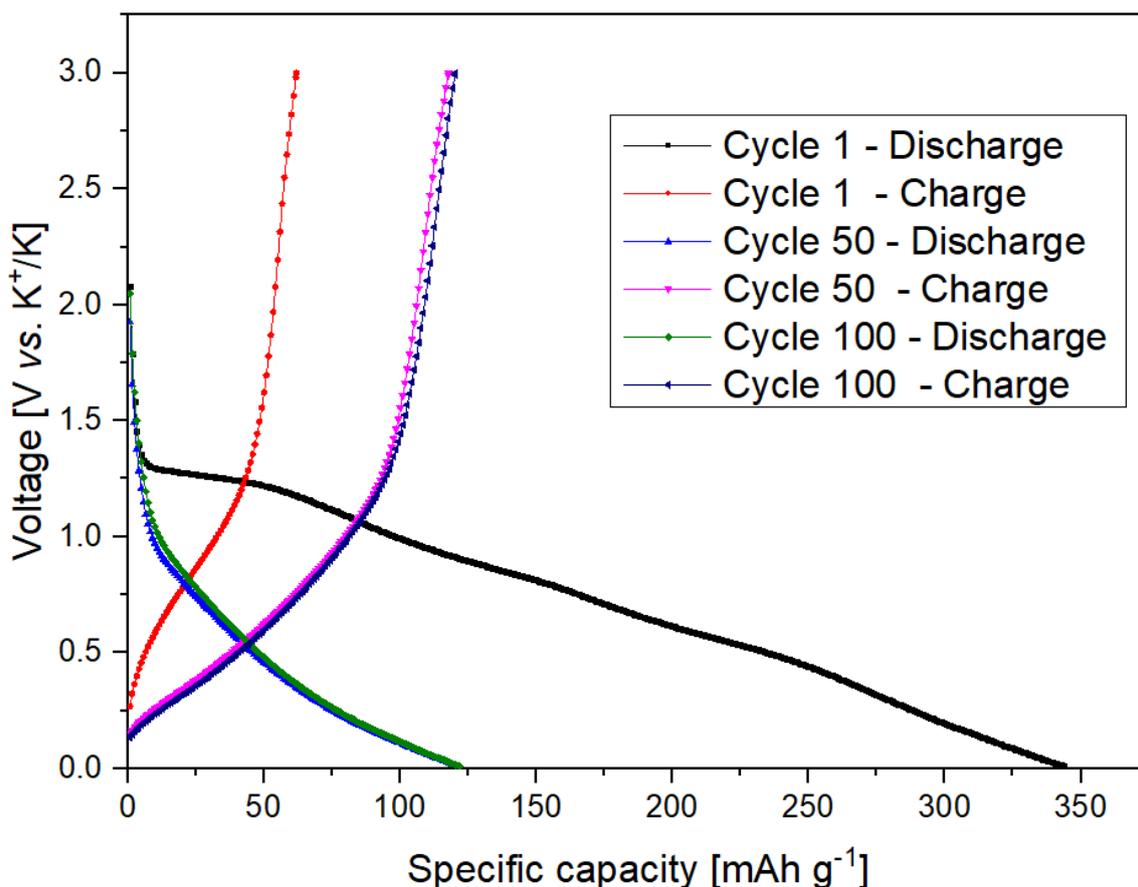


Figura 4.26 Potenziale vs. capacità specifica misurata ai cicli 1, 50 e 100 per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10 avente spessore 248  $\mu\text{m}$ .

Come si può osservare in Figura 4.25, la cella assemblata con elettrolita 70/20/10 di spessore 248  $\mu\text{m}$  presenta dopo 100 cicli una capacità specifica di carica di 120  $\text{mAh g}^{-1}$  e una CE di 98.6%. La cella presenta un'elevata capacità non reversibile iniziale ed occorrono 35 cicli per raggiungere un'efficienza coulombica superiore al 95%. Osservando le curve del potenziale vs. la capacità specifica in Figura 4.26, si può notare come al primo ciclo di scarica sia presente un *plateau* a circa 1.25 V, seguito da un profilo di potenziale meno definito probabilmente formato da diversi *plateaux* più piccoli e meno individuabili. Questo andamento non viene mantenuto nel 50° e 100° ciclo, che presentano tra 1 e 0.01 V, un profilo di potenziale decrescente e caratterizzato da pendenze diverse, preceduto da una diminuzione esponenziale. Andamenti esponenziali del potenziale evidenziano regione in cui non avvengono reazioni elettrochimiche e responsabili dell'immagazzinamento di una piccola frazione della capacità specifica totale. Il 50° e 100° ciclo presentano una buona reversibilità seguendo approssimativamente lo stesso andamento. La curva del potenziale vs. capacità specifica durante la carica nel primo ciclo presenta un aumento di potenziale più lento tra 0.25 e 1.25 V, per poi seguire un andamento esponenziale, raggiungendo una capacità specifica assai ridotta rispetto a quella che si ottiene nel 50° e 100° ciclo. Questi cicli presentano lo stesso andamento caratterizzato da un aumento di potenziale più lento tra 0.13 e 1.25 V, più esteso del primo ciclo di carica, seguito da una crescita esponenziale fino a 3 V.

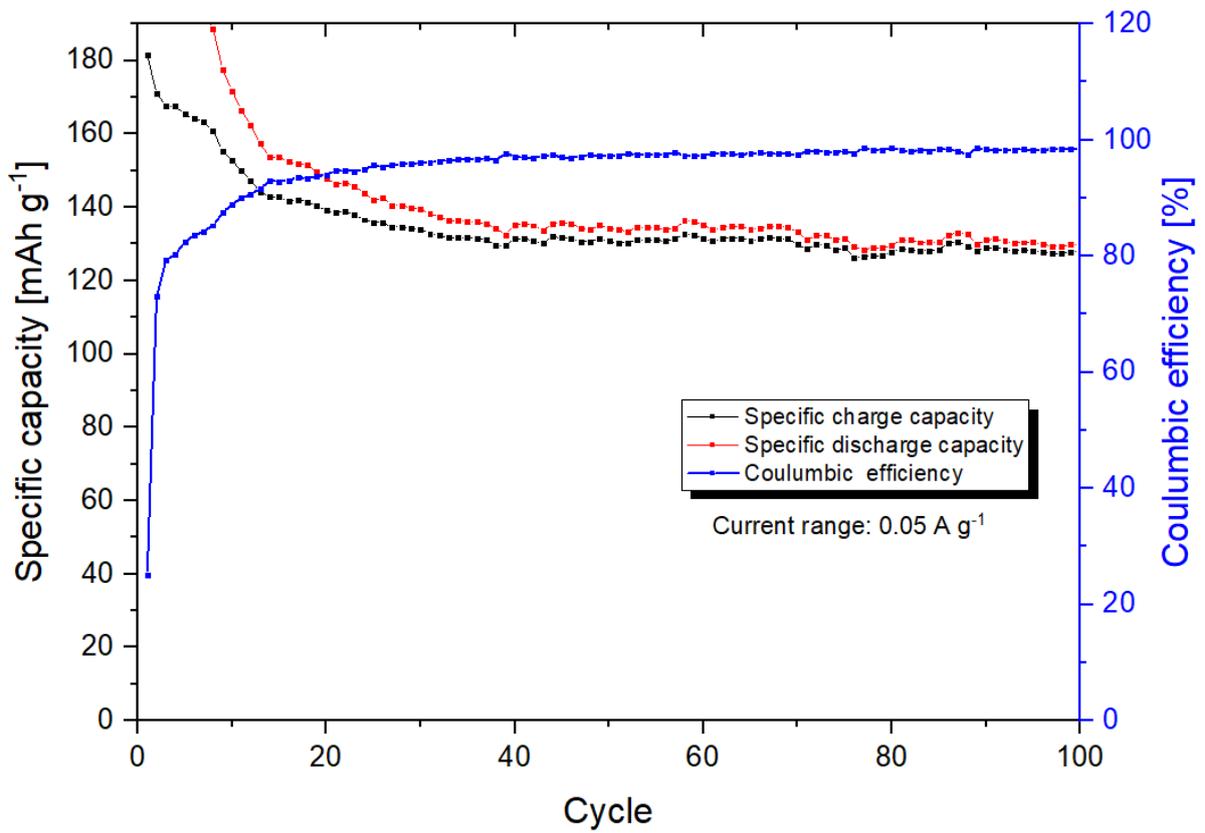


Figura 4.27 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza coulombica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> con spessore 202 μm.

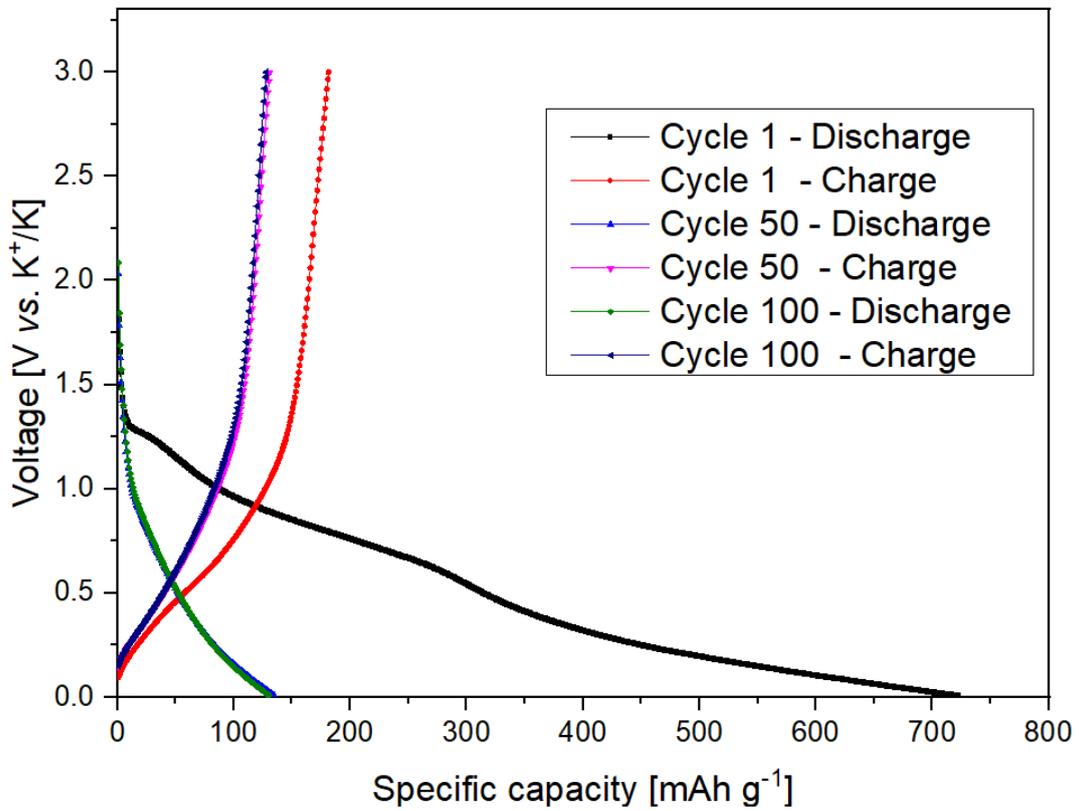


Figura 4.28 Potenziale vs. capacità specifica misurata ai cicli 1, 50 e 100 per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> avente spessore 202 μm.

Come si può osservare in Figura 4.27, l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> di spessore 202 μm presenta una capacità specifica di 128 mAh g<sup>-1</sup> e una CE del 98.4% dopo 100 cicli. Anche questo elettrolita, come il precedente, presenta un'importante irreversibilità sui primi cicli, ma in questo caso occorrono solo 25 cicli per raggiungere una CE del 95%. Le irreversibilità registrate nei primi cicli di carica e scarica potrebbero essere causate in parte dalla reazione dell'elettrolita con gli elettrodi per formare il SEI layer. A questo proposito, l'importante reattività del DEC nei confronti del potassio e dei potenziali anodici e catodici già documentati precedentemente potrebbe essere una delle cause dell'irreversibilità nei primi cicli e della maggiore capacità specifica in scarica di 70/20/10+KPF<sub>6</sub> rispetto a 70/20/10. Un'altra causa della bassa CE nei primi cicli può essere ricercata nell'assorbimento irreversibile del potassio favorita dall'elevata area superficiale del Super P [103]. Analizzando le curve del potenziale vs. capacità specifica del 50° e 100° ciclo non si riscontrano sostanziali differenze con l'elettrolita 70/20/10 con la presenza di variazioni lente di potenziale tra 0.15 e 1.25 V in carica e tra 1 e 0.01 V in scarica. Il primo ciclo è, tuttavia, caratterizzato da una capacità di carica maggiore nel primo ciclo rispetto agli altri cicli, andamento inverso a quello ottenuto con il 70/20/10.

Importanti considerazioni possono anche essere effettuate confrontando le capacità specifiche di carica dei due elettroliti con i valori di spessore della membrana polimerica in Figura 4.29.

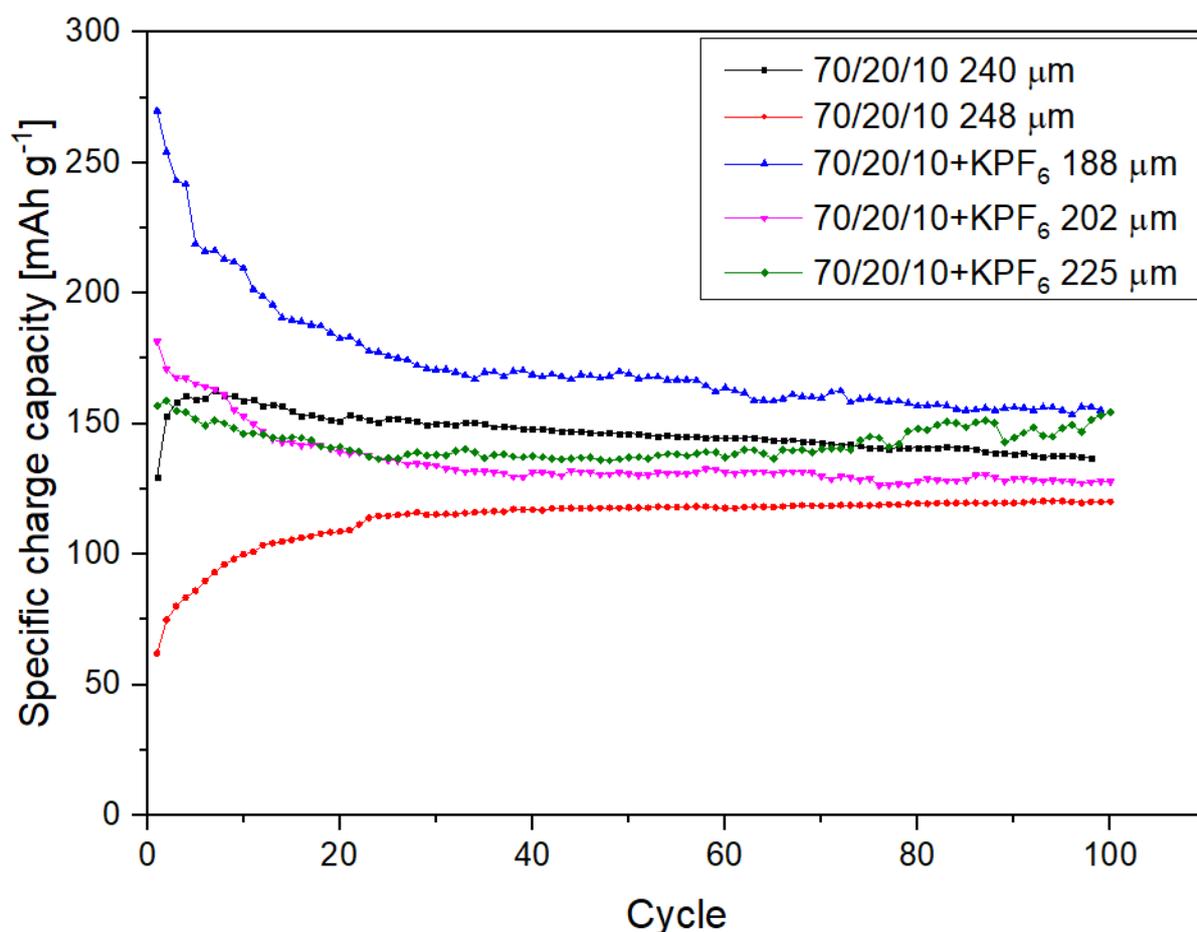


Figura 4.29 Capacità specifica di carica vs. numero di cicli degli elettroliti 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

Osservando gli andamenti delle curve della capacità specifica di carica si può notare come l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenti mediamente capacità specifica in carica assai più elevate nei primi 25 cicli. Andamento inverso è osservabile per l'elettrolita 70/20/10, che presenta inizialmente valori di capacità specifica in carica minori di quelli raggiunti dopo alcune decine di cicli. A questo riguardo non sono state trovate informazioni esaustive in letteratura, anche se possono essere fatte delle ipotesi a riguardo della maggiore e minore reattività dei componenti dei due elettroliti. Il grafico in Figura 4.29 permette di fare alcune considerazioni a proposito dello spessore dell'elettrolita polimerico. Spessori minori dell'elettrolita permettono di raggiungere valori di capacità specifica maggiori, questo perché come è stato visto nel paragrafo 3.4.3, lo spessore influenza direttamente la conducibilità della membrana polimerica.

A seguito delle prove preliminari, gli elettroliti polimerici sono stati sottoposti a ciclazioni galvanostatiche a diversi valori di corrente per valutarne il comportamento in condizioni più critiche per il loro funzionamento. Le prove sono state effettuate sottoponendo le celle da valutare alle correnti presentate in Tabella 4.1 fino al fallimento della cella elettrochimica.

Tabella 4.1 Correnti specifiche applicate.

Cicli	Corrente [A g <sup>-1</sup> ]
1-50	0.05
51-60	0.1
61-70	0.2
71-80	0.4
81-90	0.8
91-100	1.0
101-fallimento	0.05

Una cella standard è stata assemblata per poter confrontare il comportamento degli elettroliti polimerici con un separatore in fibra di vetro Whatman<sup>®</sup>, sottoponendoli entrambi alle stesse correnti. La cella standard è stata assemblata in *glove box*, utilizzando una *coin cell* e sottoposta poi a ciclazione. In Figura 4.30 si può osservare l'andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli della cella standard. I primi cicli sono caratterizzati da importanti capacità specifiche e da bassa CE, sono necessari 52 cicli per raggiungere valori superiori al 95%. Questo comportamento è in accordo con i dati presenti in letteratura, che evidenziano come questo comportamento sia causato dalla formazione del SEI *layer* [101]. All'aumentare della corrente di carica/scarica, inevitabilmente le capacità specifiche diminuiscono, raggiungendo il minimo di 108 mAh g<sup>-1</sup> a 1 A g<sup>-1</sup>. I successivi cento cicli a 0.05 A g<sup>-1</sup> sono caratterizzati da una capacità media di 155 mAh g<sup>-1</sup>, per poi decadere inevitabilmente al 219° ciclo. I successivi cicli sono caratterizzati da importanti oscillazioni che evidenziano il fallimento della cella. Vista la scarsa resistenza alle dendriti del separatore in fibra di vetro osservata nella prova apposita e illustrata al paragrafo 4.2.5, non è da escludere un fallimento della cella causato dalla formazione delle dendriti che hanno posto i due elettrodi in cortocircuito.

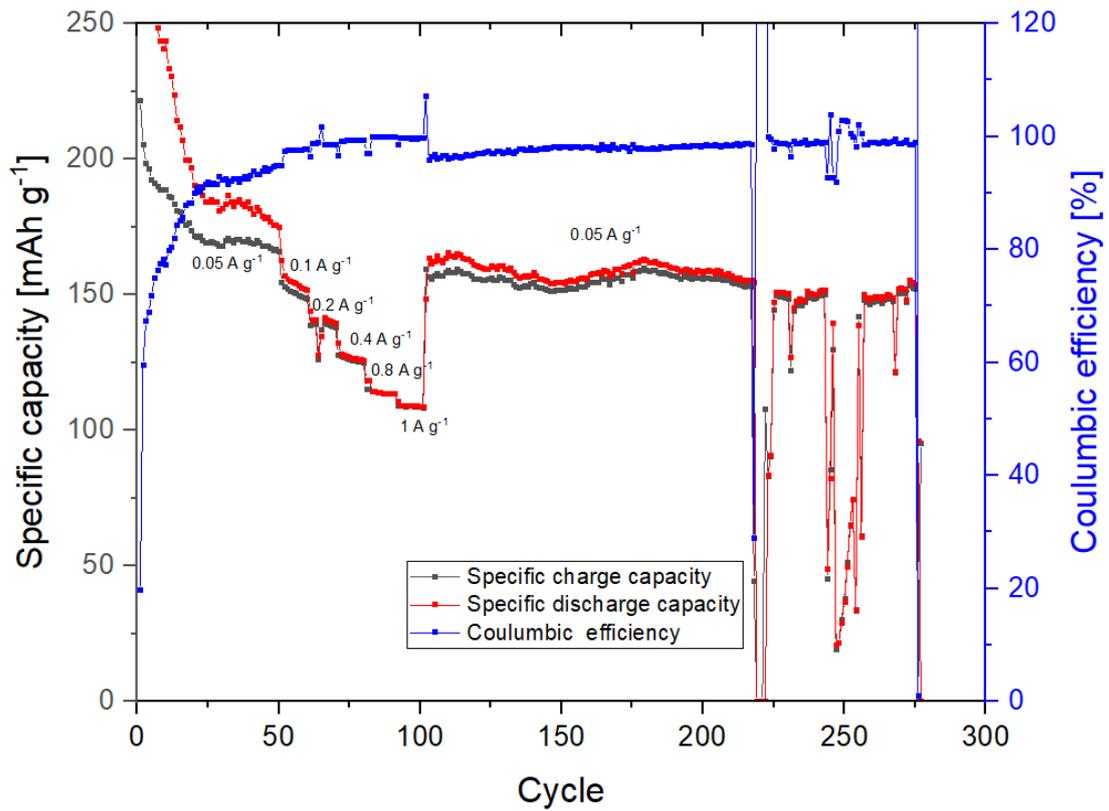


Figura 4.30 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza coulombica di una cella standard.

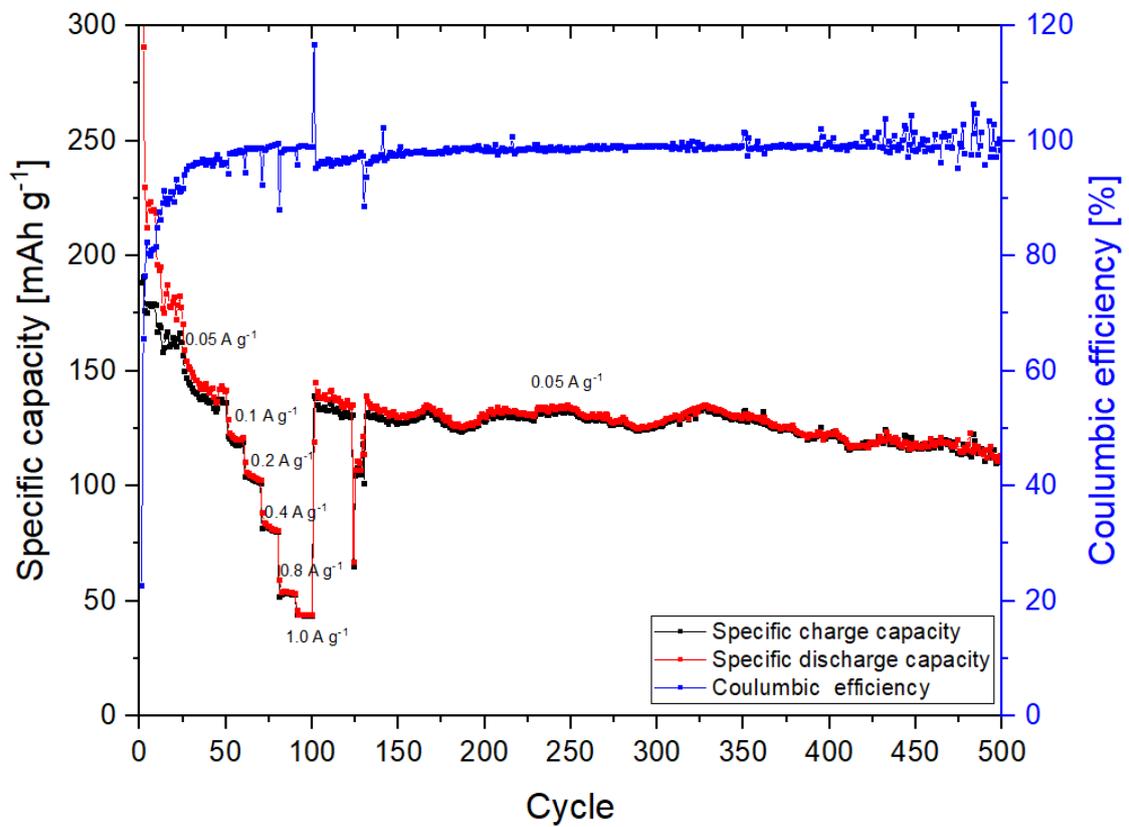


Figura 4.31 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza coulombica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10 avente spessore 200  $\mu\text{m}$ .

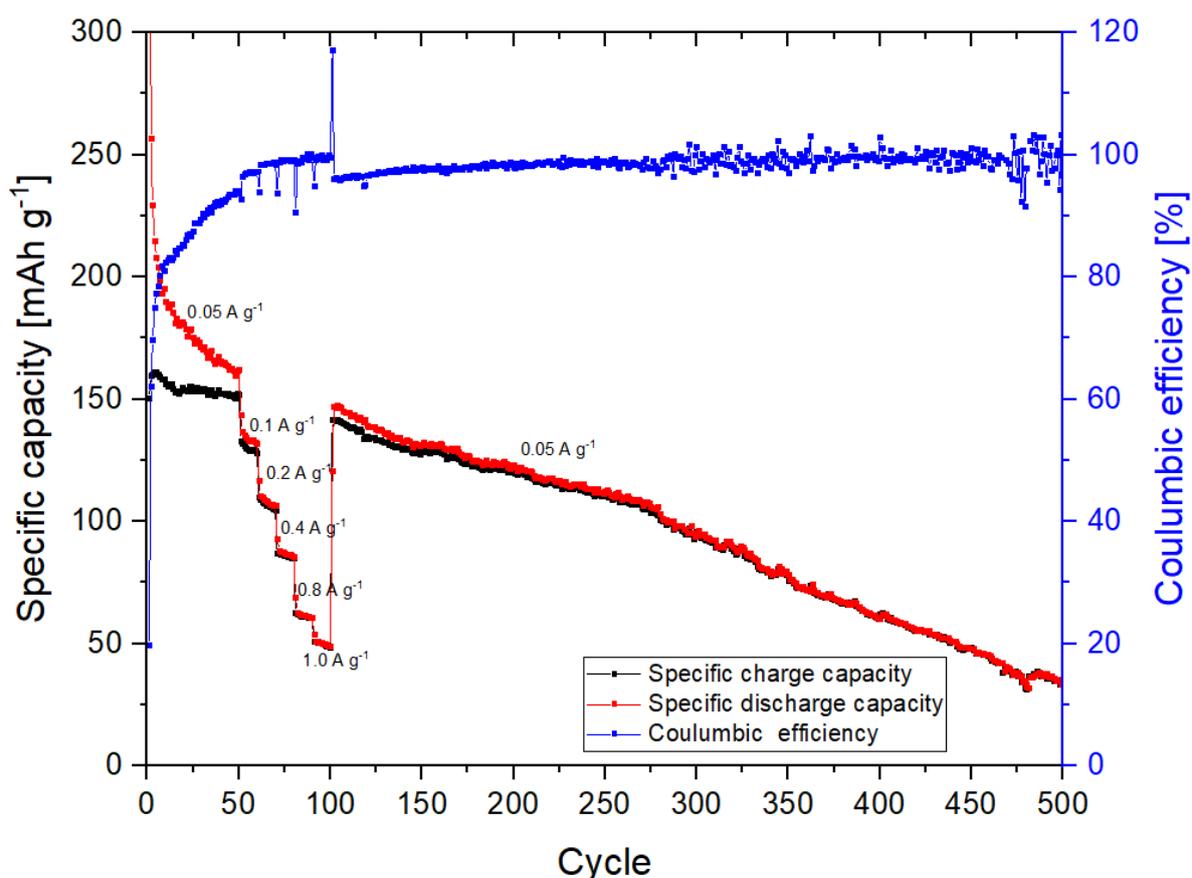


Figura 4.32 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza coulombica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> avente spessore 214  $\mu\text{m}$ .

In Figura 4.31 e Figura 4.32 sono presentati i grafici ottenuti dalle ciclazioni galvanostatiche alle differenti correnti di carica presentate in Tabella 4.1 degli elettroliti 70/20/10 e 70/20/10+KPF<sub>6</sub>. Le capacità specifiche di carica ottenute sono schematizzate in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 Capacità specifica in carica vs. corrente e numero di ciclo.

Corrente [ $\text{A g}^{-1}$ ]/Ciclo	Cella standard [ $\text{mAh g}^{-1}$ ]	70/20/10 [ $\text{mAh g}^{-1}$ ]	70/20/10+KPF <sub>6</sub> [ $\text{mAh g}^{-1}$ ]
0.05 / 50°	166	137	152
0.1 / 60°	149	119	128
0.2 / 70°	138	101	105
0.4 / 80°	125	80.1	85.1
0.8 / 90°	114	52.8	60.6
1.0 / 100°	108	43.5	48.7
0.05 / 200°	155.7	128	121
0.05 / 300°	-	126	95.7
0.05 / 400°	-	123	62.2
0.05/500°	-	110	34.7

Dall'osservazione dei grafici in figura si può notare come siano necessari per tutte le tipologie di elettroliti circa 50 cicli per raggiungere un CE superiore al 95% e questo evidenzia le importanti reazioni che avvengono con gli elettrodi nelle prime decine di cicli di carica e scarica. La cella standard presenta i migliori risultati di capacità specifica a tutte le correnti a cui la cella è stata sottoposta. Questo è dovuto al fatto che un elettrolita liquido permette di raggiungere prestazioni, soprattutto ad elevate correnti di carica e scarica, non paragonabili ad un GPE. Confrontando gli elettroliti polimerici, il 70/20/10+KPF<sub>6</sub> presenta una migliore stabilità nei primi 100 cicli, raggiungendo capacità specifiche maggiori del 70/20/10 a tutte le correnti a cui è stato sottoposto e presentando una ritenzione di capacità pari al 88% rispetto al 73% dell'elettrolita 70/20/10. Dal 100° ciclo, la cella assemblata con elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub> segue un andamento inverso, presentando una decrescita costante della capacità specifica e una ritenzione di capacità del 66.2% nei successivi 200 cicli. Vista la buona stabilità interfacciale evidenziata dall'elettrolita nella prova discussa al paragrafo 4.2.4 e il mantenimento di ottimi valori di CE, si presuppone che all'interno della cella possano essere presenti contaminanti che degradino lentamente gli elettrodi e causino la perdita della capacità specifica. L'elettrolita 70/20/10, nonostante nella prova di stabilità interfacciale non abbia mostrato un comportamento accettabile, ha permesso di mantenere buone prestazioni alla cella anche su lunghe ciclazioni, presentando una ritenzione di capacità del 80.3% tra il 50° e 500° ciclo. È possibile che questa membrana richieda più tempo per raggiungere la stabilità interfacciale o che, nonostante la reattività con il potassio, venga comunque mantenuta una separazione fisica tra i due elettrodi tale da mantenere, dopo diverse centinaia di cicli, ancora ottime prestazioni elettrochimiche. Analizzando la durata delle celle, attualmente le membrane polimeriche non sono giunte a fine vita e sono ancora sottoposte a ciclazione galvanostatica con corrente di 0.05 A g<sup>-1</sup>. La cella standard assemblata con separatore in fibra di vetro Whatman® dal 219° ciclo ha iniziato a manifestare importanti fluttuazioni ed è stata quindi rimossa dal ciclatore.

## 5. Conclusioni

Il lavoro di tesi è stato volto allo sviluppo e successiva caratterizzazione di elettroliti gel polimerici (GPE) per batterie al potassio. Lo studio degli elettroliti polimerici è fondamentale per garantire maggiori standard di sicurezza e ridurre i costi delle future batterie, caratteristiche essenziali in tecnologie emergenti come quella incentrata sul potassio, che nascono come alternativa alla consolidata tecnologia a base litio.

La prima fase del lavoro è stata spesa per la ricerca della corretta formulazione di monomeri e plastificanti che, mediante polimerizzazione radicalica, garantisca una reticolazione omogenea, un'adeguata resistenza meccanica e uno spessore ottimale. A seguito di questa fase, sono state identificate due formulazioni. La 70/20/10 che contiene 70 wt% di BMA, 20 wt% di reticolante PEGDA e 10 wt% di plastificante EC e la 70/20/10+KPF<sub>6</sub> si differenzia dalla prima per il 10 wt% di elettrolita liquido 0.8 M di KPF<sub>6</sub> in EC:DEC 1:1. La seconda formulazione nasce con l'intento di valutare l'effetto della presenza della miscela di plastificanti EC:DEC e del sale KPF<sub>6</sub> rispetto alla formulazione contenente solo EC.

Le analisi XRD hanno evidenziato la presenza di fase cristallina limitata in entrambe le formulazioni. A livello morfologico, i due spettri di diffrazione non presentano differenze importanti, ad eccezione del picco del sale KPF<sub>6</sub> nella formulazione 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

L'analisi termogravimetrica ha evidenziato una buona resistenza termica di entrambe le formulazioni fino a circa 200 °C, con perdita del 5% della massa a 234 °C per il campione 70/20/10 e a 215 °C per quello 70/20/10+KPF<sub>6</sub>. La seconda formulazione presenta una maggiore quantità di residuo non pirolizzato a causa della presenza del sale e della miscela di plastificanti.

La DSC è stata effettuata per quantificare le porzioni cristalline e misurare la T<sub>g</sub> di entrambe le formulazioni. Non vi è una sostanziale differenza per i valori di T<sub>g</sub> che si trovano a -43 °C per l'elettrolita 70/20/10 e a -46 °C per quello 70/20/10+KPF<sub>6</sub>. La percentuale di fase cristallina è invece pari a 0.190% per il sistema 70/20/10 e 3.20% per quello 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

La misura dell'EUR ha permesso di quantificare il grado di rigonfiamento garantito dagli elettroliti polimerici. Entrambi i valori sono superiori al 100% e il tempo richiesto al processo di *swelling* è limitato ad indicare una buona interazione tra solvente e matrice polimerica.

Le misure di LSV hanno evidenziato come entrambi gli elettroliti presentino una ESW fino a 3.4 V (vs. K<sup>+</sup>/K). La misura di LSV effettuata tra due elettrodi bloccanti ha mostrato una maggiore reattività di 70/20/10+KPF<sub>6</sub>, probabilmente a causa della presenza nella miscela dei monomeri del DEC, che è instabile a potenziali anodici.

Importanti irreversibilità sono state rilevate nel primo ciclo dalle misure di CV in entrambe le formulazioni. Le reazioni con il potassio metallico sono limitate al primo ciclo per l'elettrolita 70/20/10+KPF<sub>6</sub>, che acquista nei cicli successivi una maggiore reversibilità e CE. La formulazione 70/20/10 mantiene una buona quota di irreversibilità anche nei successivi cicli. La CV ha permesso di verificare come le reazioni elettrochimiche della cella assemblata con un anodo in potassio e un catodo in carbonio conduttivo Super P siano limitate all'intervallo di potenziale 0.01-1.5 V. Il picco anodico è localizzato a 0.6 V, mentre nel ramo catodico è presente un cambio di pendenza nella curva tra 0.5 e 0.8 V.

Entrambi gli elettroliti presentano un'elevata conducibilità ionica a temperatura ambiente pari a  $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , mentre a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  l'elettrolita 70/20/10 raggiunge valori di conducibilità di poco superiori a quelli raggiunti da 70/20/10+KPF<sub>6</sub>.

La maggiore reattività dell'elettrolita 70/20/10 nei confronti del potassio metallico, osservata nelle prove precedenti, viene constatata anche nella prova di stabilità interfacciale, che evidenzia come dopo 21 giorni non si raggiunga un valore stabile di  $R_{ct}$ . Nel caso del sistema 70/20/10+KPF<sub>6</sub> si raggiunge la stabilità nel valore di  $R_{ct}$  dopo tre giorni di contatto con il potassio, mentre il valore di  $R_s$  presenta una maggiore variabilità per poi stabilizzarsi al termine della prova.

L'abilità dei GPE di sopprimere la formazione delle dendriti è stata verificata mediante prova apposita. Entrambe le membrane presentano una vita circa sei volte maggiore di un elettrolita liquido con separatore Whatman® in fibra di vetro. Un ruolo importante nella soppressione delle dendriti di potassio viene giocata in questo caso dalla maggiore resistenza meccanica degli elettroliti polimerici rispetto a quelli convenzionali.

Entrambi gli elettroliti sono stati sottoposti a ciclazione galvanostatica applicando differenti densità di correnti. Le prestazioni elettrochimiche degli elettroliti polimerici sono risultate inversamente dipendenti dallo spessore. La formulazione 70/20/10+KPF<sub>6</sub> raggiunge in un numero minore di cicli CE prossime al 100% e garantisce capacità specifiche maggiori ad elevate correnti di carica e scarica rispetto a 70/20/10. Su lunghe ciclazioni si ottiene una maggiore ritenzione di capacità con 70/20/10, che - nonostante non abbia fornito andamenti ottimali nella prova di stabilità interfacciale - raggiunge ottime prestazioni anche dopo 500 cicli. La cella standard assemblata con separatore in fibra di vetro ed elettrolita liquido presenta le migliori prestazioni in assoluto; tuttavia, è fallita dopo meno di 250 cicli, probabilmente a causa della formazione di dendriti.

I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche dimostrano come entrambe le formulazioni presentino caratteristiche adeguate ad un loro utilizzo come elettroliti gel polimerici in batterie al potassio. Vi sono ancora, tuttavia, risultati incerti che meritano ulteriori approfondimenti e studi. L'interazione tra elettrolita ed elettrodo e la conseguente formazione del SEI *layer* sono i punti in cui sono state osservate le maggiori differenze tra le membrane. Il DEC e la sua reattività con il potassio metallico hanno in questo senso un ruolo di primo piano. In futuro nuovi approfondimenti saranno necessari per valutare la compatibilità degli elettroliti polimerici con altri solventi meno reattivi con gli elettrodi alcalini. Entrambi gli elettroliti polimerici presentano un'elevata conducibilità ionica, ma con una misura del numero di trasporto si potrebbe conoscere le porzioni di conducibilità effettivamente funzionali alla cella elettrochimica. La formulazione 70/20/10+KPF<sub>6</sub> contiene già al suo interno il portatore di carica e la bassa  $T_g$  osservata dovrebbe garantire un'adeguata mobilità delle catene polimeriche, potrebbe quindi essere interessante valutare il suo effettivo funzionamento come SPE.

## Indice delle figure

Figura 1.1 Schema di cella elettrochimica durante la scarica e la carica [9].	5
Figura 1.2 Numero di pubblicazioni scientifiche sulle batterie al potassio dal 2004 al luglio 2019 (dati ottenuti da Web of Science) [12].	6
Figura 1.3 Schema di funzionamento di una batteria agli ioni di potassio (KIB) [13].	7
Figura 1.4 La struttura cristallina di alcuni ossidi di metalli di transizione: (a) $P2-K_{0.6}CoO_2$ , (b) $P3-K_{0.5}MnO_2$ , (c) $P3-KCrO_2$ [13].	8
Figura 1.5 Struttura cristallina del blu di Prussia [22].	9
Figura 1.6 Struttura cristallina del $KMSO_4F$ : a) vista lungo l'asse a della cella elementare, b) vista lungo l'asse b della cella elementare, c) catena di ottaedri $MO_4F_2$ [25].	11
Figura 1.7 Schema di reazioni proposte del PTCDA nelle KIB durante i cicli di scarica/carica [29].	12
Figura 1.8 Meccanismo redox proposto per l'inserimento del potassio nel PAQS [31].	12
Figura 1.9 a) Curve di carica/scarica per $K_2C_6O_6$ con punti indicanti i corrispondenti spettri Raman; b) Corrispondenti spettri Raman [32].	13
Figura 1.10 a) Misura galvanostatica del primo ciclo a C/10; b) Spettri XRD corrispondenti ai punti evidenziati in A; c) Illustrazione di diversi stadi di K-GIC vista di lato (riga sopra) e vista dall'alto (riga sotto) [14].	15
Figura 1.11 Schema dell'interazione di $K^+$ con hard carbon derivato da soia a) senza attivazione con KOH, b) con attivazione con KOH a 500 °C e c) con attivazione con KOH a 700 °C [40].	17
Figura 1.12 Pattern XRD e struttura cristallina di $K_2Ti_4O_9$ [45].	19
Figura 1.13 Prestazioni elettrochimiche e immagine SEM dell'ibrido di $Co_3O_4$ e $Fe_2O_3$ [46].	20
Figura 1.14 Illustrazione del processo solvotermale a due fasi per la preparazione del $MoS_2@rGO$ [47].	21
Figura 1.15 a) Illustrazione schematica del metodo di produzione di $Fe_2O_3@NC$ , $FeS_2@NC$ e $FeSe_2@NC$ . Immagini FESEM di b,c) $Fe_2O_3@NC$ ; d,e) $FeS_2@NC$ ; f,g) $FeSe_2@NC$ . Nei riquadri in e) e g) si può osservare come le nanoparticelle di Fe siano ricoperte da carbonio amorfo [48].	22
Figura 1.16 Schema delle reazioni che intercorrono tra l'anodo $Sn_4P_3/C$ e il potassio [50].	24
Figura 1.17 Illustrazione schematica del processo produttivo di $Sb@CSN$ [51].	25

Figura 1.18 a-b) Illustrazione schematica del processo produttivo di FBNs, c-d) Immagini SEM e corrispondente mappa EDS di FBNs, e) Immagine AFM di FBNS [53].	27
Figura 1.19 a) Reazione di sintesi e di inserimento/estrazione reversibile di $K^+$ in $K_2TP$ ; b) Struttura cristallina di $K_2TP$ [54].	28
Figura 2.1 Schema della finestra di stabilità elettrochimica (ESW) di una batteria [55].	30
Figura 2.2 Diagrammi di Kiviat delle diverse tipologie di elettroliti [58].	31
Figura 2.3 Livelli energetici HOMO (blu) e LUMO (arancione) di alcuni solventi usati nelle KIB. Adattata da [6].	33
Figura 2.4 Cronologia nello sviluppo degli elettroliti polimerici per LIB [77].	40
Figura 2.5 Illustrazione schematica del meccanismo di trasporto ionico nei SPE [75].	41
Figura 2.6 Struttura chimica del SIPE P(STFSILi)-PEO-P(STFSILi) [80].	44
Figura 2.7 Struttura chimica del PMMA reticolato [57].	46
Figura 2.8 Effetto della dimensione del filler inerte sulla soppressione delle dendriti [83].	47
Figura 2.9 Schema del processo di polimerizzazione fotoindotta [87].	49
Figura 2.10 Schema della reazione dei fotoiniziatori Norrish tipo I [89].	50
Figura 2.11 Schema della reazione dei fotoiniziatori Norrish tipo II [89].	50
Figura 2.12 Fasi della polimerizzazione radicalica [90].	50
Figura 2.13 Inibizione da ossigeno nella polimerizzazione radicalica del polistirene (PS).	51
Figura 2.14 Esempio di fotoreticolazione di un monomero diacrilato [87].	51
Figura 3.1 Vibromulino Retsch <sup>®</sup> MM40.	52
Figura 3.2 Applicatore di film automatico.	52
Figura 3.3 Cutter manuale.	53
Figura 3.4 Essiccatore sottovuoto Buchi <sup>®</sup> Glass Oven B-585.	54
Figura 3.5 Glovebox MBraun <sup>®</sup> Labmaster Pro.	54
Figura 3.6 Crimper.	55
Figura 3.7 Lampada UV Hamamatsu <sup>®</sup> LIGHTNINGCURE LC8.	56
Figura 3.8 Emissione spettrale della lampada UV Hamamatsu <sup>®</sup> LIGHTNINGCURE LC8 [91].	56

Figura 3.9 Ciclatore ad otto canali Arbin. ....	57
Figura 3.10 a) Biologic VSP3-e; b) CHI660D Electrochemical Workstation. ....	57
Figura 3.11 Camera climatica Binder <sup>®</sup> MKF 56. ....	58
Figura 3.12 Rappresentazione 3D e formula di struttura del BMA. Il gruppo vinilico è stato evidenziato. ....	60
Figura 3.13 Rappresentazione 3D e formula di struttura del PEGDA. I gruppi vinilici sono stati evidenziati. ....	60
Figura 3.14 Reazione di decomposizione del fotoiniziatore UV Darocur <sup>®</sup> 1173 [89]. ....	61
Figura 3.15 Spettro di assorbimento del Darocur <sup>®</sup> 1173 [92]. ....	61
Figura 3.16 a) Reticolazione del GPE mediante lampada UV; b) Dettaglio dell'architettura utilizzata. ....	62
Figura 3.17 Illustrazione schematica dei componenti della coin cell [93]. ....	63
Figura 3.18 Illustrazione schematica dei componenti della EL-Cell e loro assemblaggio [94]. ....	64
Figura 3.19 a) Illustrazione della legge di Bragg; b) Schema dello strumento per l'analisi XRD adattata da [95]. ....	65
Figura 3.20 Differenti tipologie di picchi in analisi XRD su polimeri [95]. ....	66
Figura 3.21 Termobilancia Netzsch TG 209 F3 Tarsus <sup>®</sup> . ....	67
Figura 3.22 Illustrazione schematica delle transizioni termiche di un polimero semicristallino ottenute mediante analisi DSC [96]. ....	68
Figura 3.23 a) Tensione applicata in una LSV e CV, b) Tipico voltammogramma ciclico ottenuto da una CV [97]. ....	70
Figura 3.24 Voltammogramma ciclico nel caso di trasferimento elettronico reversibile (a), quasi-reversibile (b) e irreversibile (c) [97]. ....	71
Figura 3.25 Illustrazione schematica dello scostamento di fase tra potenziale sinusoidale applicato e corrente sinusoidale misurata in regime pseudo-lineare [98]. ....	72
Figura 3.26 A) Illustrazione schematica del grafico di Nyquist; B) Illustrazione schematica dei grafici di Bode. Adattata da [98]. ....	73
Figura 3.27 A) Circuito equivalente più semplice; B) Corrispondente grafico. Adattata da [98]. ....	74

Figura 3.28 Circuito equivalente con elemento di Warburg; B) Corrispondente grafico. Adattata da [98].	74
Figura 3.29 Grafico dell'impedenza di Warburg [98].	75
Figura 3.30 Misura di soppressione delle dendriti di un elettrolita polimerico e liquido [57].	76
Figura 4.1 Analisi XRD dell'elettrolita 70/20/10 e 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	79
Figura 4.2 Analisi TGA dell'elettrolita 70/20/10.	80
Figura 4.3 Analisi TGA dell'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	81
Figura 4.4 Analisi TGA di BMA, KPF <sub>6</sub> , EC:DEC, PEGDA.	81
Figura 4.5 DSC per l'elettrolita 70/20/10.	82
Figura 4.6 DSC per l'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	83
Figura 4.7 Ingrandimento della DSC dell'elettrolita 70/20/10.	83
Figura 4.8 Ingrandimento della DSC per l'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	84
Figura 4.9 Misura dell'EUR degli elettroliti 70/20/10 e 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	85
Figura 4.10 LSV tra 0-5 V a 1 mV s <sup>-1</sup> dell'elettrolita 70/20/10 e 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	86
Figura 4.11 LSV tra 0-5 V a 0.1 mV s <sup>-1</sup> dell'elettrolita 70/20/10 e 70/20/10+KPF <sub>6</sub> a contatto con laminetta di potassio.	87
Figura 4.12 CV tra -0.6-2.5 V a 1 mV s <sup>-1</sup> dell'elettrolita 70/20/10.	88
Figura 4.13 CV tra -0.6-2.5 V a 1 mV s <sup>-1</sup> dell'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	89
Figura 4.14 CV tra 0.01-3 V a 0.1 mV s <sup>-1</sup> dell'elettrolita 70/20/10.	90
Figura 4.15 CV tra 0.01-3V a 0.1 mV s <sup>-1</sup> dell'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	90
Figura 4.16 Conducibilità ionica degli elettroliti e fitting lineare dei dati.	92
Figura 4.17 Stabilità interfacciale per l'elettrolita 70/20/10.	93
Figura 4.18 Stabilità interfacciale per l'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	93
Figura 4.19 Test di soppressione delle dendriti su cella standard.	95
Figura 4.20 Test di soppressione delle dendriti su elettrolita 70/20/10.	95
Figura 4.21 Test di soppressione delle dendriti su elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	96
Figura 4.22 Analisi post-mortem di cella standard dopo test di soppressione dendriti.	96

Figura 4.23 Analisi post-mortem dopo test di soppressione dendriti dell'elettrolita 70/20/10.	97
Figura 4.24 Analisi post-mortem dopo test di soppressione dendriti dell'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	97
Figura 4.25 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza columbica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10 con spessore 248 μm.	98
Figura 4.26 Potenziale vs. capacità specifica misurata ai cicli 1, 50 e 100 per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10 avente spessore 248 μm.	99
Figura 4.27 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza columbica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> con spessore 202 μm.	100
Figura 4.28 Potenziale vs. capacità specifica misurata ai cicli 1, 50 e 100 per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> avente spessore 202 μm.	100
Figura 4.29 Capacità specifica di carica vs. numero di cicli degli elettroliti 70/20/10 e 70/20/10+KPF <sub>6</sub> .	101
Figura 4.30 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza columbica di una cella standard.	103
Figura 4.31 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza columbica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10 avente spessore 200 μm.	103
Figura 4.32 Capacità specifica vs. numero di cicli vs. efficienza columbica per la cella assemblata con l'elettrolita 70/20/10+KPF <sub>6</sub> avente spessore 214 μm.	104

## Indice delle tabelle

Tabella 2.1 Proprietà fisiche e chimiche dei sali descritti per KIB. Tabella adattata da [55]. Dati da [56,59].....	32
Tabella 3.1 Composizione dell'elettrodo a base di Super P.....	59
Tabella 3.2 Composizione dei GPE 70/20/10 e 70/20/10+KPF <sub>6</sub> . ....	62
Tabella 3.3 Componenti del circuito equivalente.....	73
Tabella 4.1 Correnti specifiche applicate. ....	104
Tabella 4.2 Capacità specifica in carica vs. corrente e numero di ciclo. ....	106

## Lista sigle

ALD *Atomic layer deposition*  
AN Acrilonitrile  
AQ Antrachinone  
BASE  $\beta''$ -allumina  
BG Verde Berlino  
BMA Butilmetacrilato  
BuA Butilacrilato  
CA Acetato di cellulosa  
 $C_{dl}$  Capacità del *diffusion layer*  
CE Efficienza columbica  
CMC Carbossimetil cellulosa  
CNF Nanofibrille di cellulosa  
CNT Nanotubi di carbonio  
CPE Elettroliti polimerici composti  
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  
DOL 1,3-diossicciclopentano  
DSC Calorimetria differenziale a scansione  
DTG Derivata prima della variazione della massa  
EC Etilen carbonato  
EIS Spettroscopia di impedenza elettrochimica  
ESW Finestra di stabilità elettrochimica  
EUR *Electrolyte uptake ratio*  
EV Veicoli elettrici

FBN *Few-layered nanosheets* di bismutene  
FCC Cubico a facce centrate  
FEC Fluoroetilen carbonato  
FESEM *Field emission scanning electron microscopy*  
FT-IR Spettrofotometro infrarosso  
GC Gascromatografo  
GIC Composti di intercalazione della grafite  
GPE Elettroliti gel polimerici  
HCF Esacianoferrati  
HEC Idrossietil cellulosa  
HER Reazione di riduzione dell'idrogenione  
HOMO Orbitale molecolare occupato più elevato  
IL Liquidi ionici  
K<sub>2</sub>TP Dipotassio tereftalato  
KDFP Difluorofosfato di potassio  
KIB Batterie agli ioni di potassio  
LIB Batterie agli ioni di litio  
LSV Voltammetria a scansione lineare  
LUMO Orbitale molecolare non occupato più basso  
MC Metil cellulosa  
MOF *Metal-organic-framework*  
MS Spettrometro di massa  
MWCNT Nanotubi *multi-walled*  
NCC Cellulosa nanocristallina  
NDC Contributi determinati a livello nazionale  
NIB Batterie agli ioni di sodio  
NMP N-metil-2-pirrolidone  
OCV Potenziale a circuito aperto  
PAN Poliacrilonitrile  
PAQS Poli(antrachinonesolfuro)

PB Blu di Prussia  
PC Propilen carbonato  
PCL Policaprolattone  
PE Poli(etilene)  
PEC Poli(etilen carbonato)  
PEGDA Poli(etilen glicole) diacrilato  
PEO Polietilenossido  
PET Polietilentereftalato  
PMMA Polimetilmetacrilato  
PP Polipropilene  
PPC Poli(propilen carbonato)  
PPy Polipirrolo  
PSI Polisilossano  
PTCDA Perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride  
PTMC Poli(trimetilen carbonato)  
PVA Polivinilalcol  
PVCA Poli(vinilen carbonato)  
PVDF Polivinilidenfloruro  
PVP Polivinilpirrolidone  
PW Bianco di Prussia  
Pyr<sub>13</sub> Pyrrolidinamide  
R<sub>b</sub> Resistenza di *bulk*  
R<sub>ct</sub> Resistenza al trasferimento di carica  
rGO Grafene ossido ridotto  
R<sub>s</sub> Resistenza della soluzione  
SEI Interfaccia solido-elettrolita  
SHE Elettrodo standard ad idrogeno  
SIPE *Single-ion conductive polymer electrolytes*  
SPE Elettroliti solidi polimerici  
T<sub>c</sub> Temperatura di cristallizzazione

T<sub>d</sub> Temperatura di degradazione  
TEGDME Trietil glicole dimetil etere  
TEM *Transmission electron microscopy*  
T<sub>g</sub> Temperatura di transizione vetrosa  
TGA Analisi termogravimetrica  
T<sub>m</sub> Temperatura di fusione  
t<sub>num</sub> Numero di trasporto  
VC Vinilen carbonato  
WiSE *Water-in-salt*  
XRD Diffrattometro a raggi X  
XPS Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

## Bibliografia

---

- [1] “Paris Agreement – Chapter XXVII: Environment.”, *ONU* (2015).
- [2] “The update of the nationally determined contribution of the European Union and its Member.”, *European union* (2020).
- [3] “BP Statistical Review of World Energy 2020 Edition.”, *British Petroleum* (2020).
- [4] “BP Energy Outlook 2020 Edition.”, *British Petroleum* (2020).
- [5] K. Kang, “A Long Journey of Lithium: From the Big Bang to Our Smartphones.”, *Energy Environ. Mater.* **2** (2019) 229-233.
- [6] 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.
- [7] Y. Liu, C. Gao, L. Dai, Q. Deng, Q. Wang, J. Luo, S. Liu, N. Hu, “The Features and Progress of Electrolyte for Potassium Ion Batteries.” *Small* **16** (2020) art. no. 2004096.
- [8] B. Scrosati, K. M. Abraham, W. van Schalkwijk, J. Hassoun, “Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications.”, Wiley (2013) 1-5.
- [9] R. Christopher, C. Wang. Battery “Systems Engineering.”, Wiley (2013) 1-10.
- [10] A. Eftekhari, “Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode.”, *J. Power Sources* **126** (2004) 221-228.
- [11] Melanson, D. engadget.com. [Online] [Riportato: 24 03 2021.] <https://www.engadget.com/2007-10-24-chinas-starsway-touts-potassium-battery-powered-pmp.html>.
- [12] 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.
- [13] S.M. Mousavi, M. Zarei, S.A. Hashemi, C.W. Lai, S. Bahrani, “K-Ion Battery Practical Application Toward Grid-Energy Storage.” In *Potassium-Ion Batteries* (eds R.B. Inamuddin, A.M. Asiri) Wiley (2020).
- [14] J. Zelang, L. Wei, J. Xiulei, “Carbon Electrodes for K-Ion Batteries” *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 11566–11569.
- [15] I.R. Hamdani, A.N. Bhaskarwar, “Fabrication of the Components of K-Ion Batteries.” In *Potassium-Ion Batteries* (eds R.B. Inamuddin, A.M. Asiri) Wiley (2020).
- [16] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, “Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries.”, *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1802938.
- [17] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, “Les bronzes de cobalt  $K_xCoO_2$  ( $x < 1$ ). L'oxyde  $KCoO_2$ .”, *J. Solid State Chem.* **13** (1975) 165-171.
- [18] H. Taniguchi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki “Synthesis and soft-chemical reactivity of layered potassium cobalt oxide”, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2367-2370.

- 
- [19] H. Kim, J. C. Kim, S.-H. Bo, T. Shi, D.-H. Kwon, G. Ceder, "K-Ion Batteries Based on a P2-Type  $K_{0.6}CoO_2$  Cathode", *Adv. Energy Mater.* **7** (2017) 1700098.
- [20] C. Vaalma, G. A. Giffin, D. Buchholz, S. Passerini, "Non-Aqueous K-Ion Battery Based on Layered  $K_{0.3}MnO_2$  and Hard Carbon/Carbon Black", *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) A1295.
- [21] H. Kim, D.-H. Seo, J. C. Kim, S.-H. Bo, L. Liu, T. Shi, G. Ceder "Investigation of Potassium Storage in Layered P3-Type  $K_{0.5}MnO_2$  Cathode.", *Adv. Mater.* **29** (2017) 1702480.
- [22] A. Eftekhari, Z. Jian, X. Ji, "Potassium Secondary Batteries.", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 4404–4419.
- [23] C. Ling, J. Chen, F. Mizuno "First-Principles Study of Alkali and Alkaline Earth Ion Intercalation in Iron Hexacyanoferrate: The Important Role of Ionic Radius", *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 21158–21165.
- [24] G. He, L. F. Nazar, "Crystallite size control of prussian white analogues for nonaqueous potassium-ion batteries", *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 1122–1127.
- [25] N. Recham, G. Rousse, M. T. Sougrati, J.-N. Chotard, C. Frayret, S. Mariyappan, B. C. Melot, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, "Preparation and Characterization of a Stable  $FeSO_4F$ -Based Framework for Alkali Ion Insertion Electrodes.", *Chem. Mater.* **24** (2012) 4363–4370.
- [26] V. Mathew, S. Kim, J. Kang, J. Gim, J. Song, J. P. Baboo, W. Park, D. Ahn, J. Han, L. Gu, Y. Wang, Y.-S. Hu, Y.-K. Sun, J. Kim "Amorphous iron phosphate: potential host for various charge carrier ions.", *NPG Asia Mater* **6** (2014) art. no. e138.
- [27] K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota, S. Komaba "KVPO<sub>4</sub>F and KVOPO<sub>4</sub> toward 4 volt-class potassium-ion batteries.", *Chem. Commun.* **53** (2017) 5208-5211.
- [28] Shuaifei Xu, Yuan Chen, Chengliang Wang "Emerging organic potassium-ion batteries: electrodes and electrolytes.", *J. Mater. Chem. A* **8** (2020) 15547-15574.
- [29] Y. Chen, W. Luo, M. Carter, L. Zhou, J. Dai, K. Fu, S. Lacey, T. Li, J. Wan, X. Han, Y. Bao, L. Hu. "Organic electrode for non-aqueous potassium-ion batteries.", *Nano Energy* **18** (2015) 205-211.
- [30] L. Fan, R. Ma, J. Wang, H. Yang, B. Lu, "An Ultrafast and Highly Stable Potassium–Organic Battery.", *Adv. Mater.* **30** (2018) art. no. 1805486.
- [31] 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.
- [32] Q. Zhao, J. Wang, Y. Lu, Y. Li, G. Liang, J. Chen, "Oxocarbon Salts for Fast Rechargeable Batteries.", *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) art. no. 12528.
- [33] A. Schleede, M. Wellmann, "Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit" *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **18B** 1932 1-28.

- 
- [34] J. C. Pramudita, D. Sehwat, D. Goonetilleke, N. Sharma, “An Initial Review of the Status of Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries.” *Adv. Energy Mater.* **7** (2017) art. no. 1602911.
- [35] Z. Wang, A. P. Ratvik, T. Grande, S. M. Selbach, “Diffusion of alkali metals in the first stage graphite intercalation compounds by vdW-DFT calculations.”, *RSC Adv.* **5** (2015) 15985-15992.
- [36] J. Zhao, X. Zou, Y. Zhu, Y. Xu, C. Wang, “Electrochemical Intercalation of Potassium into Graphite.”, *Adv. Funct. Mater.* **26** (2016) 8103-8110.
- [37] L. Wang, J. Yang, J. Li, T. Chen, S. Chen, Z. Wu, J. Qiu, B. Wang, P. Gao, X. Niu, H. Li, “Graphite as a potassium ion battery anode in carbonate-based electrolyte and ether-based electrolyte.”, *J. Power Sources* **409** (2019) 24-30.
- [38] Y. Zhao, L. Yang, C. Ma, G. Han, “One-Step Fabrication of Fluorine-Doped Graphite Derived from a Low-Grade Microcrystalline Graphite Ore for Potassium-Ion Batteries.”, *Energy Fuels* **34** (2020) 8993–9001.
- [39] K. Share, A. P. Cohn, R. Carter, B. Rogers, C. L. Pint, “Role of Nitrogen-Doped Graphene for Improved High-Capacity Potassium Ion Battery Anodes.”, *ACS Nano* **10** (2016) 9738–9744.
- [40] L. Tao, L. Liu, R. Chang, H. He, P. Zhao, J. Liu, “Structural and interface design of hierarchical porous carbon derived from soybeans as anode materials for potassium-ion batteries.”, *J. Power Sources* **463** (2020) 0378-7753.
- [41] A. K. Nanjundan, R. R. Gaddam, A. H. Farokh Niaei, P. K. Annamalai, D. P. Dubal, D. J. Martin, Y. Yamauchi, D. J. Searles, X. S. Zhao, “Potassium-Ion Storage in Cellulose-Derived Hard Carbon: The Role of Functional Groups.”, *Batteries Supercaps* **3** (2020) 953.
- [42] X. Min, J. Xiao, M. Fang, W. Wang, Y. Zhao, Y. Liu, A. M. Abdelkader, K. Xi, R. V. Kumarb, Z. Huang, “Potassium-ion batteries: outlook on present and future technologies.” *Energy Environ. Sci.* **14** (2021) 2186-2243.
- [43] Y. Wang, Z. Wang, Y. Chen, H. Zhang, M. Yousaf, H. Wu, M. Zou, A. Cao, R. P. S. Han, “Hyperporous Sponge Interconnected by Hierarchical Carbon Nanotubes as a High-Performance Potassium-Ion Battery Anode.”, *Adv. Mater.* **30** (2018) art. no. 1802074.
- [44] X. Ren, Q. Zhao, W. D. McCulloch, Y. Wu, “MoS<sub>2</sub> as a long-life host material for potassium ion intercalation.”, *Nano Res.* **10** (2017) 1313–1321.
- [45] B. Kishore, G. Venkatesh, N. Munichandraiah, “K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: A Promising Anode Material for Potassium Ion Batteries.”, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) art. no. A2551.
- [46] I. Sultana, M. Rahman, S. Mateti, V. G. Ahmadabadi, A. M. Glushenkova, Y. Chen, “K-ion and Na-ion storage performances of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-decorated super P carbon black prepared by a ball milling process.”, *Nanoscale* **9** (2017) 3646-3654.
- [47] K. Xie, K. Yuan, X. Li, W. Lu, C. Shen, C. Liang, R. Vajtai, P. Ajayan, B. Wei, “Superior Potassium Ion Storage via Vertical MoS<sub>2</sub> “Nano-Rose” with Expanded Interlayers on Graphene.”, *Small* **13** (2017) art. no. 1701471.

- 
- [48] 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, R.V. Kumar, “Blowing Iron Chalcogenides into Two-Dimensional Flaky Hybrids with Superior Cyclability and Rate Capability for Potassium-Ion Batteries.”, *ACS Nano* **15** (2021) 2506–2519.
- [49] C. Li, K. Wang, J. Li, Q. Zhang, “Nanostructured potassium–organic framework as an effective anode for potassium-ion batteries with a long cycle life.”, *Nanoscale* **12** (2020) 7870-7874.
- [50] W. Zhang, J. Mao, S. Li, Z. Chen, Z. Guo, “Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode”, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 3316–3319.
- [51] J. Zheng, Y. Yang, X. Fan, G. Ji, X. Ji, H. Wang, S. Hou, M. R. Zachariah, C. Wang, “Extremely stable antimony–carbon composite anodes for potassium-ion batteries.”, *Energy Environ. Sci.* **12** (2019) 615-623.
- [52] Y. Wu, S. Hu, R. Xu, J. Wang, Z. Peng, Q. Zhang, Y. Yu, “Boosting Potassium-Ion Battery Performance by Encapsulating Red Phosphorus in Free-Standing Nitrogen-Doped Porous Hollow Carbon Nanofibers.”, *Nano Lett.* **19** (2019) 1351–1358.
- [53] C. Shen, T. Cheng, C. Liu, L. Huang, M. Cao, G. Song, D. Wang, B. Lu, J. Wang, C. Qin, X. Huang, P. Peng, Y. Wu, “Bismuthene from sonoelectrochemistry as a superior anode for potassium-ion batteries.”, *J. Mater. Chem. A* **8** (2020) 453-460.
- [54] K. Lei, F. Li, C. Mu, J. Wang, Q. Zhao, C. Chen, J. Chen, “High K-storage performance based on the synergy of dipotassium terephthalate and ether-based electrolytes.”, *Energy Environ. Sci.* **10** (2017) 552-557.
- [55] 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.
- [56] T. Hosaka, K. Kubota, H. Kojimaa, S. Komaba, “Highly concentrated electrolyte solutions for 4 V class potassium-ion batteries”, *Chem. Commun.* **54** (2018) 8387-8390.
- [57] H. Gao, L. Xue, S. Xin, J. B. Goodenough, “A High-Energy-Density Potassium Battery with a Polymer-Gel Electrolyte and a Polyaniline Cathode.”, *Angew. Chem.* **57** (2018) 5449–5453.
- [58] Y. Huang, L. Zhao, L. Li, M. Xie, F. Wu, R. Chen, “Electrolytes and Electrolyte/Electrode Interfaces in Sodium-Ion Batteries: From Scientific Research to Practical Application.”, *Adv. Mater.* **31** (2019) art. no. 1808393.
- [59] 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, “Building aqueous K-ion batteries for energy storage.”, *Nat. Energy* **4** (2019) 495–503.
- [60] Z. Wu, J. Zou, S. Shabanian, K. Golovin, J. Liu, “The roles of electrolyte chemistry in hard carbon anode for potassium-ion batteries.”, *Chem. Eng. J* **427** (2022) art. no. 130972.
- [61] T. Hosak, T. Matsuyama, K. Kubota, S. Yasuno, S. Komaba, “Development of KPF6 /KFSa Binary-Salt Solutions for Long-Life and High-Voltage K-Ion Batteries.”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** (2020) 34873–34881.

- 
- [62] 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.
- [63] Y. Lei, L. Qin, R. Liu, K. Chun Lau, Y. Wu, D. Zhai, B. Li, F. Kang, "Exploring Stability of Nonaqueous Electrolytes for Potassium-Ion Batteries.", *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018) 1828–1833.
- [64] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, "Physicochemical and Electrochemical Properties of  $K[N(\text{SO}_2\text{F})_2]_2$ –[N-Methyl-N-propylpyrrolidinium][ $N(\text{SO}_2\text{F})_2$ ] Ionic Liquids for Potassium-Ion Batteries.", *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 18450–18458.
- [65] K. Beltrop, S. Beuker, A. Heckmann, M. Winter, T. Placke, "Alternative electrochemical energy storage: potassium-based dual-graphite batteries.", *Energy Environ. Sci.* **10** (2017) art. no. 2090.
- [66] D. Su, A. McDonagh, S.-Z. Qiao, G. Wang, "High-capacity aqueous potassium-ion batteries for large-scale energy storage.", *Adv. Mater.* **29** (2017) art. no. 1604007.
- [67] D.P. Leonard, Z. Wei, G. Chen, F. Du, X. Ji, "Water-in-Salt Electrolyte for Potassium-Ion Batteries.", *ACS Energy Lett.* **3** (2018) 373–374.
- [68] H. Chen, Z. Zhang, Z. Wei, G. Chen, X. Yang, C. Wang, F. Du, "Use of a water-in-salt electrolyte to avoid organic material dissolution and enhance the kinetics of aqueous potassium ion batteries.", *Sustainable Energy Fuels* **4** (2020) 128-131.
- [69] C. Costa, Y.-H. Lee, J.-H. Kim, S.-Y. Lee, S. Lanceros-Mendez, "Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes.", *Energy Storage Mater.* **22** (2019) 346–375.
- [70] 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.
- [71] H. Yuan, H. Li, T. Zhang, G. Li, T. He, F. Du, S. Feng, "A  $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$  superionic conductor for all-solid-state potassium metal batteries.", *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 8413-8418.
- [72] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, "Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review.", *Energy Storage Mater.* **10** (2018) 246–267.
- [73] 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.
- [74] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, "Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide).", *Polymer* **14** (1973) 589.
- [75] G. Feuillade, P. Perche, "Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells.", *J Appl Electrochem* **5** (1975) 63–69.

- 
- [76] W. Wieczorek, K. Such, H. Wycislik, J. Płocharski, “Modifications of crystalline structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives.”, *Solid State Ionics* **36** (1989) 255–257.
- [77] D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, G. Wang, “Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects.”, *Chem* **5** (2019) 2326–2352.
- [78] A. Arya, A. L. Sharma, “Polymer electrolytes for lithium-ion batteries: a critical study.”, *Ionics* **23** (2017) 497–540.
- [79] Z.C. Zhanga, J.J. Jinb, F. Bautistab, L.J. Lyonsb, N. Shariatzadeha, D. Sherlocka, K. Aminec, R. West, “Ion conductive characteristics of cross-linked network polysiloxane-based solid polymer electrolytes.”, *Ionics* **170** (2004) 233 – 238.
- [80] J. Zhang, J. Zhao, L. Yue, Q. Wang, J. Chai, Z. Liu, X. Zhou, H. Li, Y. Guo, G. Cui, L. Chen, “Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries”, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) art. no. 1501082.
- [81] A.K. Łasińska, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, A. Tomaszewska, E. Zygadło-Monikowska, Z. Żukowska, U. Lafont, “Study of ageing effects in polymer-in-salt electrolytes based on poly(acrylonitrile-co-butyl acrylate) and lithium salts.”, *Electrochim. Acta* **169** (2015) 61-72.
- [82] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.-P. Bonnet, T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, “Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries.” *Nature Mater* **12** (2013) 452–457.
- [83] P.-L. Kuo, C.-A. Wu, C.-Y. Lu, C.-H. Tsao, C.-H. Hsu, S.-S. Hou, “High Performance of Transferring Lithium Ion for PolyacrylonitrileInterpenetrating Crosslinked Polyoxyethylene Network as Gel Polymer Electrolyte.” *Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 3156–3162.
- [84] M. Zhu, J. Wu, Y. Wang, M. Song, L. Long, S. H. Siyal, X. Yang, G. Sui, “Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries.”, *J. Energy Chem.* **37** (2019) 126–142.
- [85] N. Boaretto, L. Meabe, M. Martinez-Ibañez, M. Armand, H. Zhang, “Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries: From Nanocomposite to Nanohybrid.”, *J. Electrochem. Soc.* **167** (2020) art. no. 070524.
- [86] H. Feia, Y. Liua, Y. Ana, X. Xua, G. Zenga, Y. Tiana, L. Cia, B. Xib, S. Xiongb, J. Feng, “Stable all-solid-state potassium battery operating at room temperature with a composite polymer electrolyte and a sustainable organic cathode.” *Journal of Power Sources* **399** (2018) 294–298.
- [87] F. Bella, R. Bongiovanni, “Photoinduced polymerization: An innovative, powerful and environmentally friendly technique for the preparation of polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells.”, *J. Photochem. Photobiol., C* **16** (2013) 1– 21.
- [88] C. Decker, “The Use of UV Irradiation in Polymerization.”, *Polym. Int.* **45** (1998) 133-141.

- 
- [89] H. F. Gruber, "Photoinitiators for free radical polymerization.", *Prog. Polym. Sci.* **17** (1992) 953-1044.
- [90] C. Barner-Kowollik, P. Vana, T. P. Davis, "The Kinetics of Free-Radical Polymerization.", cap. 4, *Handbook of Radical Polymerization*, Edited by K. Matyjaszewski, T. P. Davis (2002).
- [91] Hamamatsu® LIGHTNINGCURE LC8 Catalog [Online] [Riportato: 17/08/2021] [https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/LC8\\_TLSZ1008E.pdf](https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/LC8_TLSZ1008E.pdf).
- [92] Ciba® DAROCUR® 1173 Datasheet [Online] [Riportato: 19/08/2021] <http://www.xtgchem.cn/upload/20110629045246.PDF>.
- [93] Y. Chao, "Molybdenum Disulfide/Carbon Composites for Lithium Ion Batteries" (2020).
- [94] EL CELL Electrochemical Test Equipment [Online] [Riportato: 20/08/2021] <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std/>.
- [95] Y. Alqaheem, A.A. Alomair, "Microscopy and Spectroscopy Techniques for Characterization of Polymeric Membranes." *Membranes* **10** (2020) art. no. 33.
- [96] C. Leyva-Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Solís, E. Martínez-Guerra, C. I. Piñón-Balderrama, I. C. Martínez, M. Z. Saavedra-Leos, "Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries.", *Polymers* **12** (2019) art. no. 5.
- [97] 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.
- [98] Gamry Instruments, "Basics of electrochemical impedance spectroscopy." G. Instruments, *Complex impedance in Corrosion* (2007) 1-30.
- [99] L. Middlemiss, A. Rennie, R. Sayers, A. West, "Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy", *Energy Rep.* **6** (2020) 232–241.
- [100] P. Huber, H. Krummeck, J. Baller, J. K. Kroger, K. Knorr, S. Hassuhl, "Phases and phase transitions of KPF6.", *Ferroelectrics* **203** (1997) 211-219.
- [101] S.-J. Park, A.-R. Han, J.-S. Shin, S. Kim, "Influence of Crystallinity on Ion Conductivity of PEO-based Solid Electrolytes for Lithium Batteries.", *Macromol. Res.* **18** (2010) art. no. 4.
- [102] C. Zhang, Y. Xu, M. Zhou, L. Liang, H. Dong, M. Wu, Y. Yang, Y. Lei, "Potassium Prussian Blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries.", *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) art. no. 1604307.
- [103] J. Zhou, S. Guo, "Carbon-based anode materials for potassium-ion batteries: From material, mechanism to performance.", *Smart Mat.* **2** (2021) 176–201.