

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DO LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**Sviluppo di batterie a ioni di Mg con elevata efficienza di  
stoccaggio dell'energia elettrica**

**Relatore: Prof. Paolo Centomo**

**Laureando: Alberto Botta**

**1170763-CI**

**Anno Accademico 2023/2024**



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Catodi</b>	<b>5</b>
2.1	Cationi a intercalazione . . . . .	5
2.1.1	Fase di Chevrel . . . . .	5
2.1.2	Catodi stratificati, $\text{TiS}_2$ . . . . .	7
2.2	Catodi a Conversione . . . . .	8
2.2.1	Ossidi di metalli di tronzione, $\text{MnO}_2$ . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Anodi</b>	<b>11</b>
3.1	Anodi in Mg metallico . . . . .	11
3.1.1	Strutture ospitanti 3D per anodi in Mg . . . . .	12
3.1.2	Anodi in lega di Mg . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Elettroliti</b>	<b>15</b>
4.1	Elettroliti a Base di Mg privi di ioni cloruro . . . . .	15
4.2	Elettroliti polimerici solidi . . . . .	16
4.3	Elettroliti solidi inorganici . . . . .	18
4.3.1	Ossidi . . . . .	18
4.3.2	Boroidruri . . . . .	20
4.4	Elettroliti solidi con strutture MOFs . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>23</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>25</b>



# Capitolo 1

## Introduzione

L'incremento del consumo di energia stimato nei prossimi decenni e la necessità di abbattere l'inquinamento ambientale dovuto ai processi di produzione di energia attraverso i combustibili fossili hanno portato ad una maggiore attenzione nei confronti di fonti di energia rinnovabili. Ai combustibili tradizionali a base di carbonio sono state affiancate altre fonti di energia con un minore impatto sull'ambiente quali, per esempio, il solare e l'eolico. Queste fonti, sebbene non comportino emissioni dirette di  $\text{CO}_2$ , sono soggette a fluttuazioni dipendenti dalle condizioni climatiche. In questo modo non è possibile garantire un flusso di corrente continuo nel sistema elettrico urbano. <sup>[1]</sup> Conseguentemente, parte dell'energia che viene prodotta può essere persa durante picchi di produzione oppure può non essere sufficiente per soddisfare la richiesta minima di consumo. Un modo pratico per risolvere questo problema è immagazzinare l'energia prodotta in eccesso in opportune batterie.

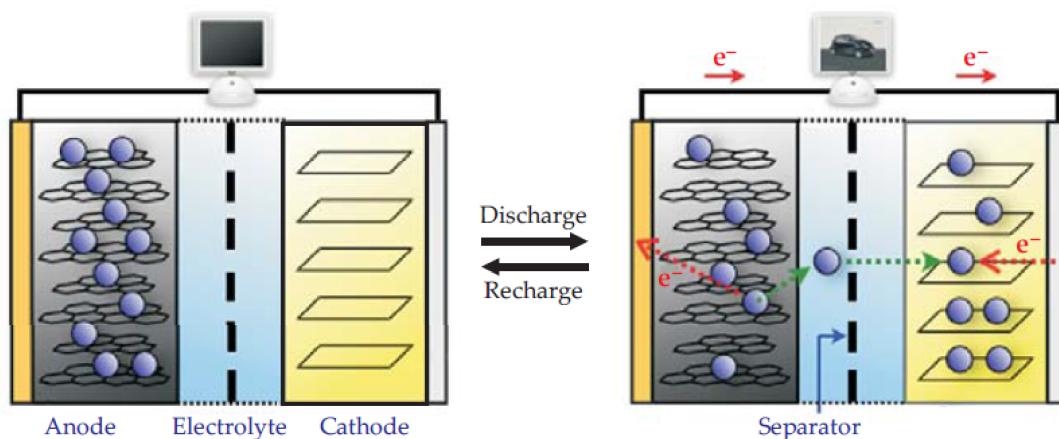
A seconda della tipologia, questi dispositivi possono accumulare e rilasciare carica elettrica mediante reazioni redox. In genere, una batteria è composta da un anodo (carico negativamente), un catodo (carico positivamente) e un elettrolita che consente la migrazione degli ioni. Il processo di scarica di una batteria a ioni di Li (**Figura 1.1**), la più comune in commercio, prevede che l'anodo sia ossidato in modo da rilasciare ioni  $\text{Li}^+$  nell'elettrolita; contemporaneamente gli elettroni viaggiano nel circuito esterno, mentre lo ione  $\text{Li}^+$  intercala nel catodo per compensare la carica negativa degli elettroni. Il processo di carica è basato sul meccanismo opposto. <sup>[2]</sup>

Oggi giorno le batterie più diffuse sono quelle ricaricabili a base di ioni di Li (LIBs), le quali risultano vantaggiose grazie alle caratteristiche peculiari del Li, come il fatto di essere un metallo leggero e avere una capacità gravimetrica teorica di  $3860\text{mAh/g}$ . <sup>[2]</sup> Tuttavia, il litio presenta diversi svantaggi economici, in quanto costoso e poco abbondante (0.002% crosta terrestre) e tecnici, dovuti al fatto che se la distribuzione di carica non è uniforme possono formarsi dendriti, che causano un

cortocircuito all'interno della batteria. <sup>[1]</sup> Di conseguenza, si sta cercando di sostituire Li con Mg, in quanto presente in maggiore abbondanza nella crosta terrestre e caratterizzato da una capacità specifica teorica di 2205Ah/kg, dovuta alla presenza di due elettroni per centro redox. Inoltre, poiché Mg è chimicamente più stabile rispetto al Li, i problemi di sicurezza sono più limitati e la formazione di dendriti risulta molto meno probabile.

Il meccanismo di funzionamento delle batterie a ioni di Mg (Magnesium Ion Batteries, MIBs) è analogo a quello delle batterie a ioni di litio e, con opportune strutture attualmente in fase di progettazione, possono potenzialmente generare una densità elettrica di 150-200Wh/kg ad un voltaggio operativo di 2-3V. Queste caratteristiche rendono le MIBs idonee per conservare l'energia prodotta dalle fonti rinnovabili. <sup>[3]</sup>

Lo sviluppo delle MIBs è attualmente in uno stadio preliminare. Infatti, diversi problemi devono ancora essere risolti, come la formazione di strati di passivazione negli anodi a base di Mg, che bloccano cineticamente le reazioni elettrochimiche. Un'altra problematica importante è la scarsità di materiali idonei per la produzione di catodi che permettano l'intercalazione efficiente del  $Mg^{2+}$  a temperatura ambiente. <sup>[3]</sup> Attualmente sono in fase di studio diverse soluzioni per risolvere questi problemi delle MIBs così da garantire un'elevata efficienza di lavoro e, al contempo, mantenere ragionevoli i costi di realizzazione.



**Figura 1.1:** *Processo carica e scarica di una batteria a ioni di Li*

## Scopo della Tesi

Il crescente aumento della domanda energetica previsto per i prossimi decenni, unito all'urgenza di ridurre l'inquinamento causato dalla produzione di energia derivata dai combustibili fossili, ha reso sempre più importante e necessaria la ricerca e lo sviluppo di nuovi dispositivi di immagazzinamento dell'energia elettrica. Il notevole interesse della comunità scientifica verso questo argomento ha portato allo sviluppo di diversi progetti di ricerca.

Lo scopo di questo elaborato è dare una panoramica sulle problematiche e su alcune delle soluzioni che sono state individuate nel corso degli ultimi anni per lo sviluppo di batterie a ioni di magnesio economiche, efficienti e compatibili con l'ambiente. Queste dovranno essere in grado di sostituire gli attuali sistemi di immagazzinamento di energia, i quali non sono attualmente in grado di lavorare in maniera efficiente con le fonti di energia rinnovabili.

L'elaborato è diviso in capitoli, uno per ogni componente, in modo tale da analizzare le difficoltà e le strategie implementate per ciascuna di esse. In ogni capitolo sono espone le diverse strade scelte per andare ad individuare delle soluzioni che potessero essere applicabili per uno sviluppo commerciale, mantenendo al contempo bassi i costi di produzione. Saranno spiegati sinteticamente i diversi meccanismi di lavoro che caratterizzano le differenti componenti di una batteria e quali sono le problematiche cinetiche, chimiche ed elettrochimiche che sono state riscontrate nel loro sviluppo.





# Capitolo 2

## Catodi

Uno dei problemi principali nello sviluppo delle MIBs è lo sviluppo di materiali per la produzione di catodi, in quanto gli ioni  $\text{Mg}^{2+}$ , data la loro carica doppia rispetto a ioni  $\text{Li}^+$ , diffondono più lentamente all'interno dei catodi allo stato solido. <sup>[4]</sup> Per questo motivo vengono sviluppati catodi che possano andare a migliorare la mobilità degli ioni di magnesio, in sostituzione a quelli di litio, dato che entrambi gli ioni mostrano il medesimo meccanismo di diffusione all'interno dei catodi.

### 2.1 Cationi a intercalazione

L'intercalazione è un processo reversibile in cui gli ioni vanno a collocarsi per diffusione all'interno delle cavità del reticolo del catodo. Così facendo si realizza il trasporto degli ioni all'interno del catodo durante i processi di carica/scarica di una batteria. Il meccanismo di intercalazione di ioni bivalenti come  $\text{Mg}^{2+}$  dipende fortemente dalla mobilità ionica all'interno del materiale. I catodi a intercalazione possiedono strutture a strati sovrapposti all'interno delle quali si formano dei canali, nei quali lo ione può andare a collocarsi. Maggiore è la rete di canali che si diramano, migliore sarà la mobilità dello ione al loro interno. <sup>[4]</sup>

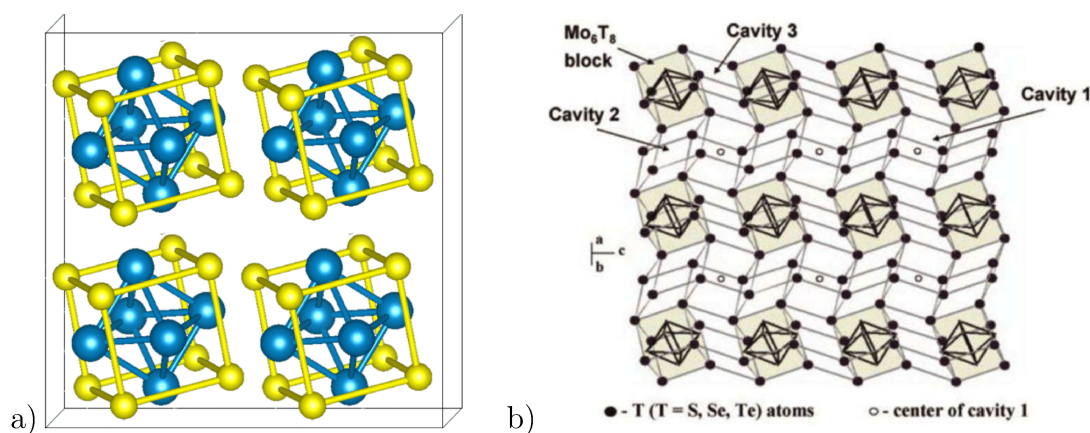
#### 2.1.1 Fase di Chevrel

Questa classe di composti ternari del molibdeno ( $\text{Mo}_6\text{T}_8$ ) viene molto studiata per lo sviluppo di batterie, per le sue proprietà superconduttrici. Inoltre, sono anche tra i primi composti nei quali è stata osservata la reversibilità di accumulo del Mg. <sup>[4]</sup> Le fasi di Chevrel possiedono una particolare struttura ottaedrica stratificata, caratterizzata da una vasta rete di canali. All'interno di questi è possibile allocare facilmente gli ioni  $\text{Mg}^{2+}$ , poiché gli orbitali del cluster  $\text{Mo}_6$  sono altamente delocalizzati e i lega-

mi non sono direzionali [Fig.2.1]. La carica portata da  $\text{Mg}^{2+}$  viene neutralizzata dal reticolo anionico, migliorando così la diffusione degli ioni a temperatura ambiente.

In un tipico elettrolita basato sulla reazione di transmetallazione, come per esempio quella tra un reattivo di Grignard ( $\text{RMgX}$ ) con un acido di Lewis come  $\text{AlCl}_3$ , si formano complessi cationici di Mg, per esempio  $\text{Mg}_2\text{Cl}_3^+$ . L'intercalazione prevede la rimozione iniziale del magnesio dal complesso cationico mentre il molibdeno, presente all'interno della fase di Chevrel, svolge il ruolo di catalizzatore abbassando l'energia necessaria alla rottura dei legami Mg-Cl da un valore iniziale di 3000 meV, a quello finale di 200 meV. [4] Una volta che il magnesio è intercalato all'interno del catodo, il cloro rimane legato alla superficie del Mo. Al contempo, le specie cariche  $\text{MgCl}^+$  continueranno ad arrivare sulla superficie del catodo sottraendo ioni  $\text{Cl}^-$  e formando le specie neutre  $\text{MgCl}_2$ . Queste si allontaneranno dalla superficie, permettendo la rigenerazione dello strato di Mo, in modo tale da proseguire la rottura dei legami Mg-Cl dei complessi cationici presenti nell'elettrolita.

Data l'elevata mobilità che il  $\text{Mg}^{2+}$  mostra all'interno di  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  e la notevole velocità di trasferimento di carica all'interfase, i catodi in  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  sono ad oggi considerati ottimi candidati per la produzione delle MIBs. Infatti, presentano una buona cinetica di intercalazione a temperatura ambiente e una capacità di 120 mAh/g ad un potenziale operativo di 1.2 V. [4] Tuttavia, a potenziali di lavoro superiori, la capacità di immagazzinamento e il rilascio di corrente elettrica tendono a diminuire.



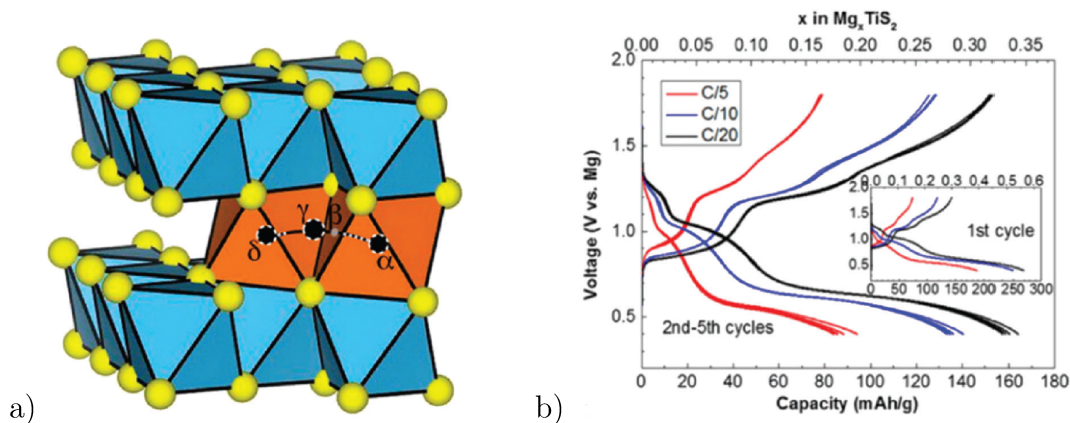
**Figura 2.1:** a) struttura delle singole unità di una fase di Chevrel e b) come queste si collocano tra di loro formando cavità in cui possono intercalarsi gli ioni.

### 2.1.2 Catodi stratificati, $\text{TiS}_2$

I catodi stratificati presentano una struttura in cui strati di  $\text{TiS}_2$  sono sovrapposti. Questo genera un reticolo composto dalle unità trigonali bidimensionali di ioni solfuro, mentre gli ioni di  $\text{Ti}^{4+}$  occupano le cavità ottaedriche del reticolo. Gli ioni di  $\text{Mg}^{2+}$  sono in grado di diffondere tra le cavità ottaedriche passando attraverso le cavità tetraedriche intermedie che le separano [Fig.2.2a].<sup>[4]</sup>

Il  $\text{TiS}_2$  stratificato mostra, durante il primo ciclo di scarica, una quantità di Mg intercalato nel catodo in rapporto al  $\text{TiS}_2$  pari a 0.56 ( $\text{Mg}/\text{TiS}_2$ ), portando ad una capacità di 270 mAh/g a 20°C. In queste condizioni è stato registrato un picco di potenziale operativo di 3V [Fig.2.2b]. Questi risultati indicano che gli ioni magnesio possano intercalarsi reversibilmente in questo tipo di catodo. Tuttavia, la scarsa mobilità di  $\text{Mg}^{2+}$  all'interno reticolo ne riduce la prestazioni a temperatura ambiente, all'aumentare dei cicli di carica/scarica.<sup>[4]</sup> Per tentare di aumentare la mobilità di  $\text{Mg}^{2+}$  senza aumentare la temperatura di lavoro, è stata proposta la sostituzione degli anioni di  $\text{S}^{2-}$  con  $\text{Se}^{2-}$ . Poiché il legame Ti-Se è più lungo di quello Ti-S, la sostituzione causa un aumento delle dimensioni dei canali nel reticolo, rendendo la diffusione degli ioni  $\text{Mg}^{2+}$  più agevole. Inoltre, la sostituzione va a diminuire l'interazione tra  $\text{Mg}^{2+}$  e il reticolo ospitante. Questa caratteristica diventa importante quando lo ione di magnesio tenta di attraversare le facce trigonali condivise dalle cavità ottaedriche e tetraedriche (punto  $\beta$  in 2.2a). In questa zona è presente un'elevata energia di barriera, che ostacola la diffusione dello ione. Quindi se l'interazione tra magnesio e selenio fosse forte, il passaggio da una cavità tetraedrica ad una ottaedrica adiacente non sarebbe possibile.

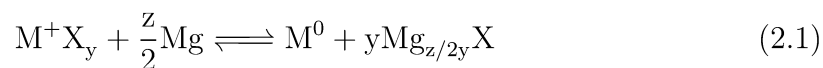
Il catodo stratificato in  $\text{TiSe}_2$ , con un raggio delle particelle pari a  $10\mu\text{m}$ , presenta una capacità specifica di 108 mAh/g nei primi 50 cicli di scarica ad una temperatura di 25°C. E' possibile ottenere il medesimo risultato anche lavorando con  $\text{TiS}_2$ , ma sarebbe necessario diminuire le dimensioni delle particelle e innalzare la temperatura ad un valore di 60°C.<sup>[4]</sup>



**Figura 2.2:** a) *Struttura reticolare di  $TiS_2$ .* b) *Profilo di scarica e carica del  $TiS_2$  nei primi cinque cicli a 5, 10, 20 °C.*

## 2.2 Catodi a Conversione

Questo tipo di catodi viene studiato in quanto permette di ottenere una maggiore densità energetica rispetto ad altre tipologie. [5] Nei catodi a conversione, al contrario di quelli ad intercalazione, avviene la rottura e la formazione di legami durante l'inserzione e l'estrazione degli ioni magnesio. Osservando l'equazione [Eq.2.1] si nota come le particelle di catodo convertono in un composto all'interno del quale nanoparticelle di un metallo M sono disperse in una matrice  $Mg_{z/2y}X$  durante il processo di magnesiazione. [4]



Questo tipo di reazione avviene solitamente quando l'elettrodo non presenta canali disponibili per la diffusione degli ioni, oppure, se il numero di ioni che diffondono nel catodo supera il numero di siti attivi disponibili. Questo tipo di materiali è solitamente costituito da ossidi dei metalli di transizione che, nonostante presentino ampi canali per il trasporto di ioni, possono dare reazioni di conversione. L'innesco della reazione di conversione è dovuta a forti distorsioni nel reticolo, che indeboliscono l'integrità strutturale dell'ossido. [4]

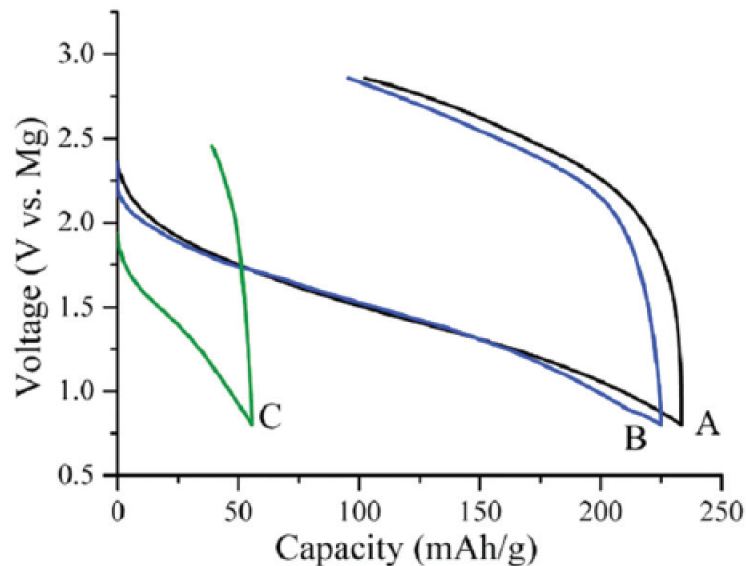
### 2.2.1 Ossidi di metalli di transizione, $MnO_2$

Catodi a conversione composti da ossidi di metalli di transizione, specialmente ossidi di manganese, sono studiati a causa della loro struttura cristallina peculiare. Il Mn tende a coordinarsi ottaedricamente con sei atomi di O formando un reticolo composto da celle di  $MnO_6$ . Le unità ottaedriche sono i blocchi di base per diverse

strutture di  $\text{MnO}_2$ , le quali possono essere classificate sulla base delle dimensioni, dell'orientazione e della disposizione dei canali all'interno del reticolo.

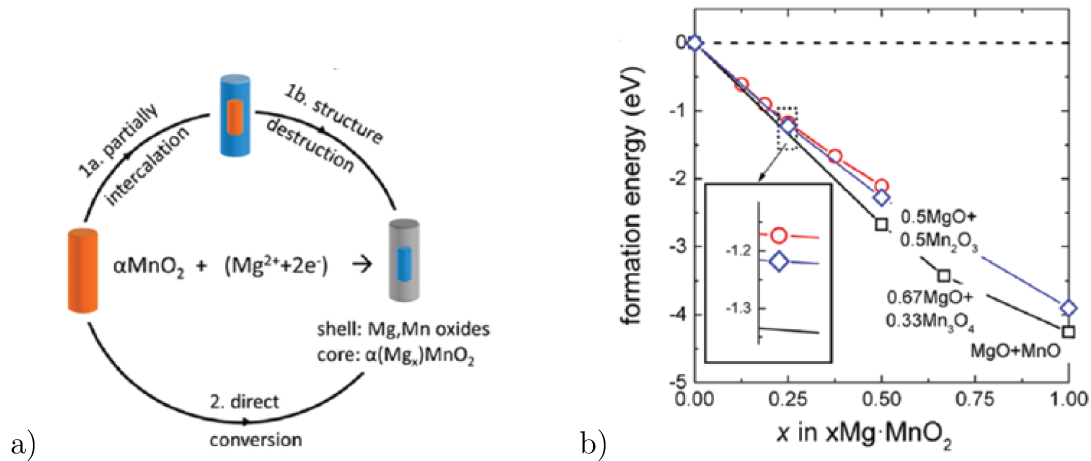
L' $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  presenta canali di grandi dimensioni (circa  $5\text{\AA}$ ) adatti al trasporto di ioni grandi, rendendo perciò semplice il trasporto dei cationi di  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.86\text{\AA}$ ). Se la quantità di Mg che si lega all'ossido generando il composto  $\alpha\text{-Mg}_x\text{MnO}_2$  risulta minore del 25%, gli ioni risentiranno di una barriera energetica di migrazione pari a 300-600 meV, paragonabile a quella del litio nelle LIBs. Una quantità più elevata di  $\text{Mg}^{2+}$  porta ad un aumento della barriera energetica di migrazione, fino a circa 1300-1600 meV. Perciò, quantità di Mg, nel composto  $\alpha\text{-Mg}_x\text{MnO}_2$ , superiori al 25% causano un aumento della barriera energetica, rendendo cineticamente sfavorito la migrazione degli ioni  $\text{Mg}^{2+}$ . [4]

Il processo di magnesiazione è fortemente dipendente dalla superficie attiva di  $\text{MnO}_2$  [Fig.2.3]. Infatti, all'aumentare della superficie attiva dell'ossido si registra un aumento della capacità (mAh/g). Inoltre, è stata osservata sperimentalmente la formazione di una struttura core-shell dopo la prima reazione di magnesiazione. Questa è caratterizzata dalla presenza di  $\text{Mn}^{4+}$  nella parte interna costituente il nucleo, che è circondato da uno strato amorfo di  $\text{Mn}^{2+}$  che costituisce il guscio esterno.



**Figura 2.3:** Profili dei cicli scarica e carica di  $\alpha\text{-MnO}_2$  con diverse aree superficiali A( $231\text{m}^2/\text{g}$ ), B( $149\text{m}^2/\text{g}$ ) e C( $30\text{m}^2/\text{g}$ ) ad una corrente operativa di  $0.02\text{ mA}/\text{cm}^2$  a temperatura ambiente

Queste osservazioni indicano che il processo di scarica di  $\alpha\text{-MnO}_2$  avviene attraverso una reazione di conversione [Fig.2.4a].<sup>[4]</sup> La fase piú stabile di  $\alpha\text{-MnO}_2$  nel processo di carica/scarica consiste in una struttura cristallina mista di MgO e ossido di manganese, anche se in realtá questa non sempre viene generata a causa di problemi cinetici. L'energia di formazione della specie  $\text{Mg}_x\text{MnO}_2$  nella forma cristallina è minore rispetto alla forma intercalata [Fig.2.4b]. Inoltre, poiché questa fase si forma ad una tensione superiore, la reazione di conversione è termodinamicamente favorita rispetto all'intercalazione.<sup>[4]</sup>



**Figura 2.4:** a) Possibili percorsi di magnesiazione di  $\text{MnO}_2$ . b) Energie di formazione del composto intercalato (rosso), della struttura amorfa di Mg e  $\text{MnO}_2$  (blu) e della struttura cristallina di MgO e  $\text{MnO}_2$  (nero).

# Capitolo 3

## Anodi

Le caratteristiche principali che rendono il magnesio metallico idoneo per la produzione di anodi sono la sua elevata abbondanza, il basso costo, un potenziale standard di  $-2.37\text{V}$  vs SHE e la resistenza alla formazione di dendriti. Queste possono comportare rischi per la sicurezza dato che interferiscono con il funzionamento della batteria andando a causare cortocircuiti interni. [6]

Uno dei problemi principali nello sviluppo di anodi a base di Mg è la possibile formazione di strati di passivazione all'interfase con l'elettrolita. Questi strati superficiali solidi possono bloccare i canali di diffusione impedendo la migrazione degli ioni  $\text{Mg}^{2+}$ . [4]

### 3.1 Anodi in Mg metallico

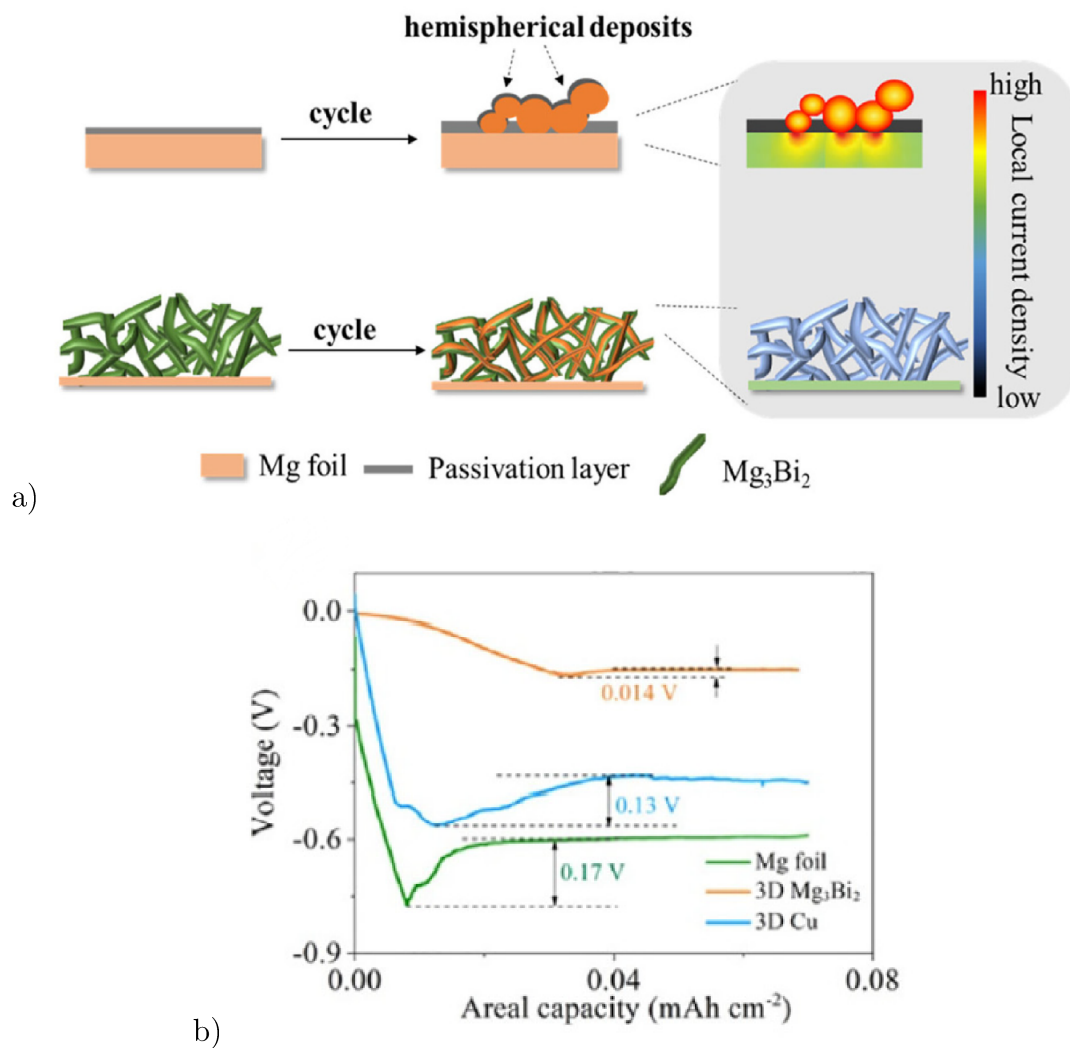
Sebbene il magnesio metallico sia un materiale molto promettente per lo sviluppo di anodi per le MIBs, grazie al suo basso costo e alle sue notevoli proprietà elettrochimiche, presenta diversi inconvenienti pratici, primo fra tutti è la formazione di strati di passivazione superficiali, causati da reazioni indesiderate con le soluzioni elettrolitiche più comuni. La presenza di questi composti sulla superficie dell'anodo comporta un trasporto meno efficiente di  $\text{Mg}^{2+}$ , diminuendo così l'efficienza di stoccaggio energetico nel tempo.

Altra problematica rilevante è legata alla deposizione del Mg durante i processi carica/scarica. Se la deposizione non risulta omogenea si verifica una riduzione delle prestazioni e un aumento significativo nella formazione di dendriti. [7]

### 3.1.1 Strutture ospitanti 3D per anodi in Mg

Utilizzando microstrutture ospitanti 3D è possibile ridurre drasticamente il rischio di deposizione disomogenea del Mg, nonché la possibilità di formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo in Mg metallico.

Il deposito di una struttura reticolare tridimensionale di  $Mg_3Bi_2$  sulla superficie del magnesio metallico consente di convertire lo strato di passivazione in un'interfaccia solida con l'elettrolita (Solid Electrolyte Interphase, SEI).<sup>[7]</sup> L'elevata superficie del reticolo di  $Mg_3Bi_2$  consente di ridurre la densità di corrente locale [Fig.3.1a]. Inoltre, questa struttura genera una piccola barriera energetica di nucleazione dovuta al legame di  $Mg_3Bi_2$  con la superficie in Mg puro, in modo da portare ad una deposizione uniforme del Mg [Fig.3.1b].



**Figura 3.1:** a) Schema di deposizione del  $Mg_3Bi_2$  e confronto in assenza della struttura 3D ospite. b) Profili di potenziale di deposizione galvanostatica di 3D  $Mg_3Bi_2$ , Mg puro, 3D Cu.



### 3.1.2 Anodi in lega di Mg

Una delle strategie promettenti per lo sviluppo di anodi di Mg è basata sulla manipolazione delle proprietà del magnesio metallico e delle sue leghe attraverso processi metallurgici. Poiché l'orientazione cristallina (0001) presenta un'elevata conduttività specifica rispetto alla (10 $\bar{1}$ 0), è possibile migliorare tale proprietà degli anodi in Mg attraverso un controllo dell'orientazione cristallina all'interno delle leghe. Nella [Fig.3.2] sono mostrate le orientazioni cristalline 0001 e 10 $\bar{1}$ 0 di diverse leghe Mg-X.

Il Mg metallico puro risulta poco duttile, quindi attraverso la produzione di sue leghe è possibile ottenere un materiale più facilmente lavorabile e con proprietà elettrochimiche migliori.

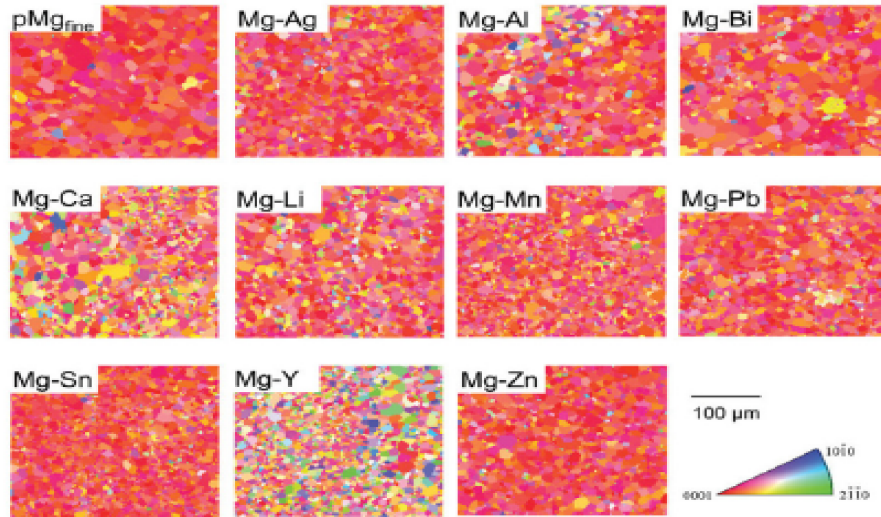
AZ31, una lega al 3% di Al e 1% Zn, è stata proposta come sostituto del Mg puro come anodo in una MIBs. Si osserva che, durante il processo di dissoluzione/deposizione, le interazioni elettrochimiche degli ioni Mg<sup>2+</sup> con AZ31 sono simili a quelle osservate con Mg puro. Tuttavia, la morfologia sulla superficie dell'anodo, dopo il processo di deposizione, risulta più uniforme. AZ31 è stato testato in una cella completa dove è stato osservato che l'anodo, sotto forma di lamina ultrasottile (25 $\mu$ m di spessore), mostra un'elevata compatibilità con il catodo a intercalazione in Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.<sup>[7]</sup>

Una lega Mg–Bi mostra caratteristiche promettenti per MIBs, in quanto presenta un'eccellente mobilità degli ioni Mg<sup>2+</sup>. Questa elevata capacità di migrazione sembra frutto delle scarse interazione tra gli ioni e la lega, la quale presenta minimi cambiamenti nella lunghezza di legame e nella coordinazione durante il processo di diffusione degli ioni di Mg<sup>2+</sup>.<sup>[8]</sup> Altre leghe sono state prese in esame per valutarne le proprietà elettrochimiche in modo da stabilire se potessero essere impiegate come anodi per le MIBs. Nella [Tab.3.1] sono mostrate alcune di quelle considerate, tra cui anche Mg-Bi e AZ31.

Un'altra lega presa in considerazione per la preparazione di anodi da impiegare nelle MIBs è basata sul P nero. Questa forma allotropica del fosforo è caratterizzata da un'elevata stabile termica e chimica, oltre a possedere capacità teorica elevata. Il P nero può immagazzinare due ioni Mg<sup>2+</sup> fino a formare la specie Mg<sub>2</sub>P, la quale presenta una capacità specifica teorica pari a 3461 *mAh g*<sup>-1</sup>.

La rottura dei legami P-P potrebbe compromettere l'integrità strutturale dell'anodo quindi, per aggirare questo inconveniente, è stato utilizzato un materiale composito di grafite/P nero in modo da aumentarne la resistenza. I legami P-C che si formano rafforzano la struttura dell'anodo.

L'interazione covalente tra P-Mg diminuisce la polarizzazione degli ioni e riduce la barriera di diffusione di Mg<sup>2+</sup>. In questo modo il rapporto di diffusione del Mg<sup>2+</sup>



**Figura 3.2:** Mappatura di diverse leghe Mg-X attraverso l'EBSD (electron back-scattered diffraction) con uno schema a colori per gli indici cristallografici.

**Tabella 3.1:** Prestazioni elettrochimiche delle leghe di Mg impiegate come anodi in celle simmetriche

Lega	Cicli	Densità di corrente ( $mA\ cm^{-2}$ )	Capacità ( $mA\ h\ cm^{-2}$ )	Overpotential (V)
Mg-Ca	-	0.1	-	0.24
Mg-Ag	-	0.1	-	0.26
Mg-Bi	-	0.1	-	0.24
Mg-Zn	-	0.1	-	0.25
Mg-Y	-	0.1	-	0.18
Mg-Mn	-	0.1	-	0.22
Mg-Li	-	0.1	-	0.22
Mg-Al	-	0.1	-	0.24
Mg-Sn	-	0.1	-	0.24
MgZn1.6	80	0.15	1.0	0.67
MgGd1.6	80	0.15	1.0	0.65
MgZn1Gd1	80	0.15	1.0	0.37
Mg1Sn	150	0.05	0.03	0.14
Mg14Sn	150	0.05	0.03	0.19
AZ31	-	0.1	1.0	0.1

è circa 7 volte superiore a quello del  $Li^+$ . Inoltre, essendo il P nero un materiale duttile, è possibile andare a creare delle lamine molto sottili da impiegare come anodi nelle MIBs. <sup>[9]</sup>

# Capitolo 4

## Elettroliti

Uno dei principali problemi nello sviluppo di elettroliti contenenti ioni  $Mg^{2+}$  è la compatibilità con gli anodi in Mg. Inoltre, la maggior parte degli elettroliti a base di magnesio utilizzati comunemente contiene ioni cloruro ( $Cl^-$ ) che impediscono la formazione di strati di passivazione in modo da migliorare la cinetica di diffusione all'interfase. Tuttavia, la presenza di ioni cloruro favorisce la corrosione delle altre componenti metalliche della batteria. Questi inconvenienti potrebbero essere superati con lo sviluppo di elettroliti privi di ioni  $Cl^-$  o attraverso l'implementazione di elettroliti solidi, che presentano un'ottima stabilità termica, ma sono caratterizzati da una scarsa mobilità degli ioni  $Mg^{2+}$ . [8],[10]

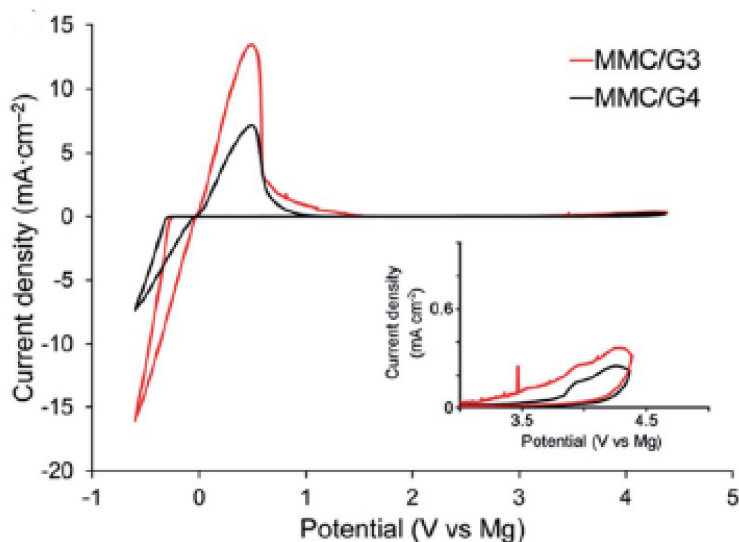
### 4.1 Elettroliti a Base di Mg privi di ioni cloruro

Gli ioni  $Cl^-$  interferiscono con la formazione di strati di passivazione, ma causano la corrosione delle parti metalliche e della batteria. Inoltre, il legame forte nelle specie  $MgCl^+$  interferisce con la densità energetica della batteria e con lo stoccaggio di ioni  $Mg^{2+}$ .

Come sostituto degli elettroliti contenenti ioni  $Cl^-$  sono stati proposti elettroliti a base di boro. A partire dagli studi svolti su  $Mg(BH_4)_2$ , è stato sviluppato un elettrolita a base di magnesio monocarborano,  $Mg(CB_{11}H_{12})_2$  (MMC). L'elettrolita MMC-glyme presenta un'elevata stabilità dell'anodo contro un elettrodo in Pt [Fig.4.1], 3.8V vs  $Mg/Mg^{2+}$  in tetraglyme (G4) e 3.4V in triglyme (G3), con un'elevata conducibilità ionica ( $1.8mScm^{-1}$  in G4 e  $2.9mScm^{-1}$  in G3) e un'efficienza di trasferimento di carica del 99%. Attraverso scansioni voltammetriche su diversi elettrodi di lavoro è stata verificata la non-corrosività dell'elettrolita MMC in G4. [8]

Sono stati considerati anche diversi sali di Mg contenenti boro come possibili elettroliti nelle MIBs, ad esempio il tris(esaffluoroisopropil)borato (THFPB) in dimetil

etere (DME). Questo sale presenta una conducibilità ionica di  $1.1\text{mS}\text{cm}^{-1}$ , un'elevata finestra di potenziale (3.5 vs  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$ ) e una corrosività molto limitata. Tuttavia il THFPB risulta troppo costoso per lo sviluppo di elettroliti su vasta scala per fini commerciali. [11]



**Figura 4.1:** Voltammeteria ciclica di  $0.75\text{ molL}^{-1}$  di MMC/G3 e  $0.75\text{ molL}^{-1}$  di MMC/G4 su un elettrodo di Pt (inserzione: allargamento della regione tra 3.0-5.0V).

## 4.2 Elettroliti polimerici solidi

Oltre ad elettroliti liquidi, anche gli elettroliti polimerici (PEs) sono presi in considerazione dato il loro peso ridotto, la notevole flessibilità e la loro scarsa reattività. Gli PEs sono solitamente costituiti da matrici polimeriche (es. PEG, PEO, PVDF, PAN)<sup>1</sup> e sali di Mg (es.  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ )<sup>2</sup>.

La conducibilità ionica dei PEs dipende fortemente dalla capacità dissociativa del sale all'interno della matrice e dalla mobilità della catena polimerica. Dopo aver superato la temperatura di transizione vetrosa, le catene polimeriche si muovono più facilmente e la conducibilità ionica aumenta. Al contrario, a temperature inferiori a quella di transizione vetrosa, ovvero nella zona di cristallizzazione, la mobilità degli ioni di  $\text{Mg}^{2+}$  è ridotta e conseguentemente anche la conducibilità ionica. E' possibile diminuire la temperatura di transizione vetrosa e aumentare la conducibilità ionica a temperatura ambiente, aggiungendo al polimero plastificanti opportuni, che

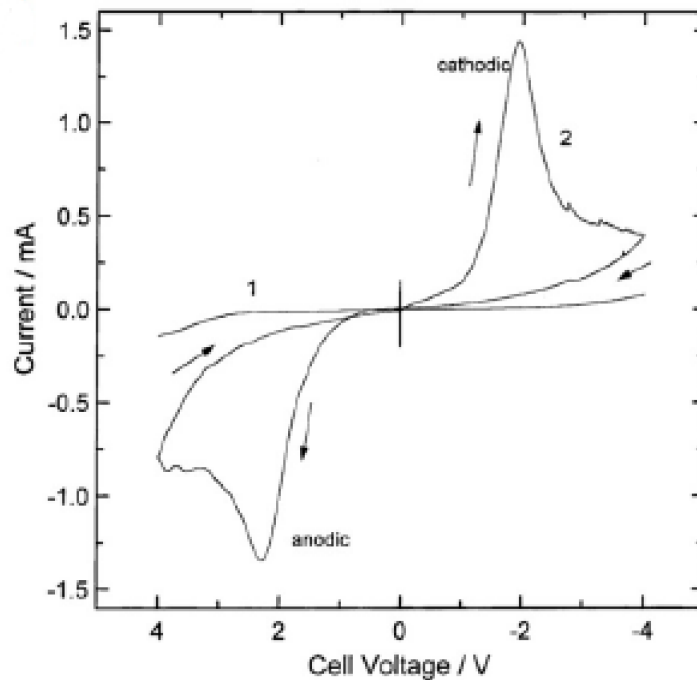
<sup>1</sup>Polietilenglicole, poliossietilene, polivinildenfluoruro, poliacrilonitrile

<sup>2</sup>magnesio bis(Trifluorometansulfonimide)

aumentano la flessibilità delle catene dei PEs formando elettroliti polimerici in gel (GPEs).

Il PEO è stato studiato per applicazioni nelle RMBs, grazie alla sua elevata conducibilità ionica, alla bassa temperatura di transizione vetrosa e all'elevata solubilità dei sali di Mg nella matrice polimerica. Il PEO consente un trasporto ionico efficiente con diversi sali: ad esempio con  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  vengono raggiunti valori di  $10^{-7} \text{Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Tuttavia, la conducibilità ionica risulta inferiore rispetto a quella degli elettroliti liquidi a causa della forte interazione tra  $\text{Mg}^{2+}$  e gli atomi di ossigeno della catena polimerica. [8]

Un GPE costituito da PVDF e  $\text{Mg}(\text{Tf})_2^3$  è stato preparato per andare a sviluppare un prototipo di batteria a ioni di  $\text{Mg}^{2+}$  con una conducibilità di  $2.67 \text{mScm}^{-1}$ . La cella in  $\text{Mg}/\text{PVDF}/\text{MnO}_2$  ha mostrato una buona reversibilità nella CV, raggiungendo una capacità di scarica di  $160 \text{mAhg}^{-1}$  [Fig.4.2]. [8]



**Figura 4.2:** Voltammetria ciclica con elettrodo in  $\text{MnO}_2$  della cella  $\text{Mg}/\text{GPE}/\text{MnO}_2$  a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ).

Le caratteristiche peculiari degli elettrodi polimerici, come l'elevata sicurezza e l'eccellente flessibilità nella lavorazione, non possono essere ottenute con altri elettroliti. Tuttavia, il problema principale rimane la loro scarsa conducibilità ionica a temperatura ambiente, che li rende di scarso interesse per applicazioni commerciali.

<sup>3</sup>trifluorometansolfonato di magnesio

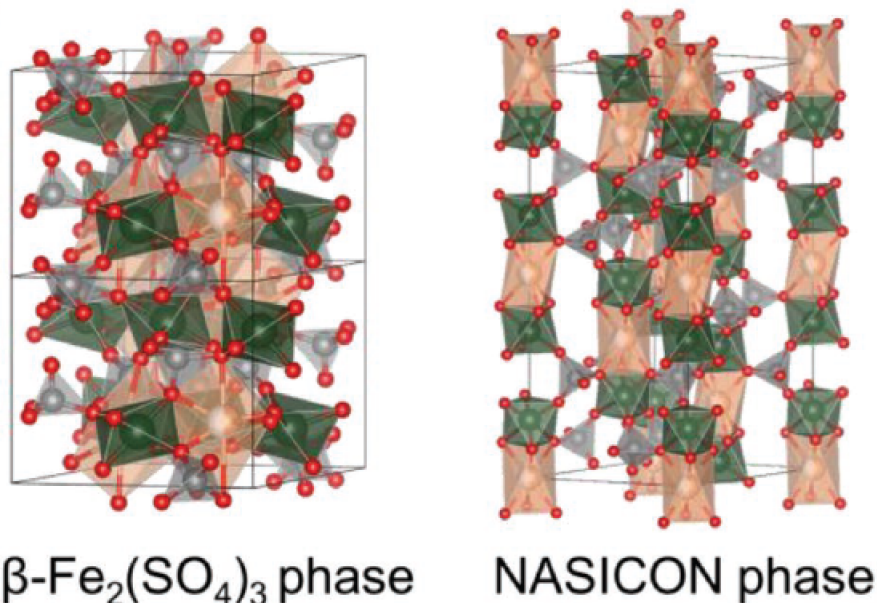
## 4.3 Elettroliti solidi inorganici

Questa tipologia di elettroliti presenta un'elevata stabilità termica e meccanica rispetto a quelli organici. Inoltre, la conduzione di ioni all'interno di elettroliti inorganici è principalmente regolata dalla diffusione all'interno del reticolo, che porta ad un numero di trasporto elevato ma ad una scarsa conducibilità ionica. Gli esempi più comuni di elettroliti solidi a base di Mg (SMEs) si basano su Ossidi e Boroidruri. [8],[12]

### 4.3.1 Ossidi

I primi ossidi ceramici, con formula  $A_xM_y(XO_4)_3$ , impiegati nelle MIBs come elettroliti solidi possiedono due strutture reticolari: tipo  $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (simmetria monoclina, P21/n) e di tipo NASICON (simmetria romboedrica,  $R\bar{3}c$ ) [Fig. 4.3]. La struttura di tipo NASICON ha una simmetria più elevata della  $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , e presenta intersitizi sufficientemente larghi da formare canali per il trasporto degli ioni  $\text{Mg}^{2+}$ .

Le unità  $\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  si posizionano in modo da formare una struttura ordinata che favorisce la migrazione degli ioni, garantendo così un'alta conducibilità ionica soprattutto a temperature elevate. [13] Uno dei primi SMEs utilizzati è stato il  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (MZP), che mostra elevate conducibilità ioniche di  $2.9e^{-5}$  e  $6.1e^{-3}\text{Scm}^{-1}$  rispettivamente alle temperature di  $400^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ . [12],[13]

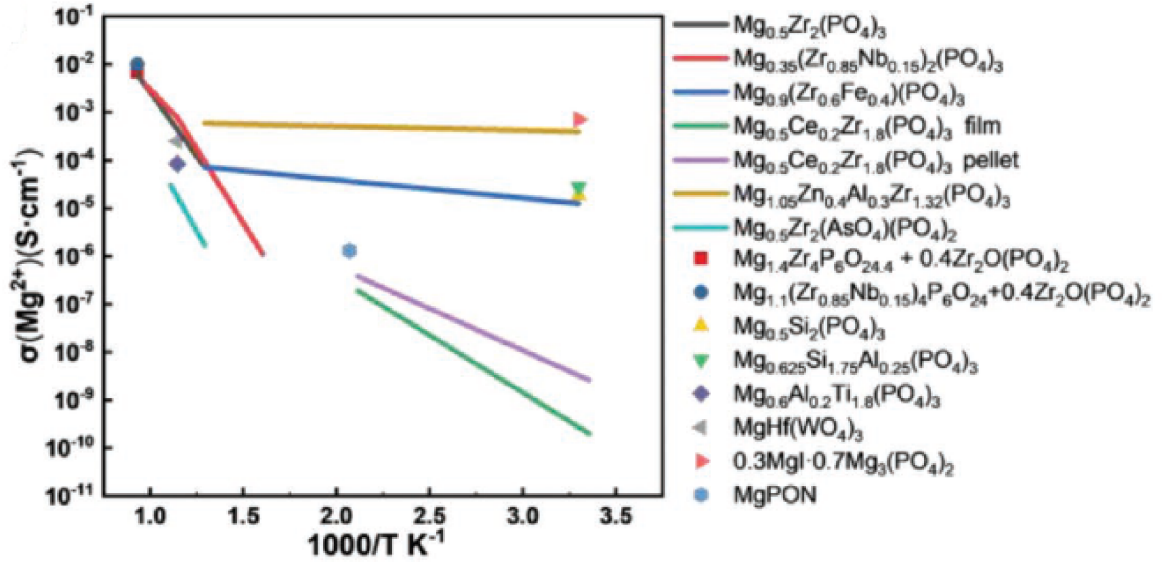


**Figura 4.3:** Strutture reticolari 3D di NASICON e  $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Studi per migliorare la conducibilità a bassa temperatura degli elettroliti a base di ossidi indicano che differenti processi di lavorazione e la temperatura di sinterizzazione influenzano la struttura e la compattezza del materiale. Nella Figura 4.4 è illustrata la dipendenza dalla temperatura della conducibilità del  $Mg^{2+}$  in diversi SMEs a base di ossidi.

Anche la sostituzione di anioni e cationi all'interno di MZP può modificare la conducibilità di  $Mg^{2+}$ . La sostituzione di  $Zr^{4+}$  con cationi più piccoli all'interno di MZP, come  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , causa un aumento della conducibilità e facilita la diffusione degli ioni  $Mg^{2+}$ .

Il drogaggio dell'elettrolita solido con Fe, Mn e Al può incrementare la conducibilità di  $Mg^{2+}$  a causa dell'accorciamento della distanza Mg-O, le quali generano una contrazione della struttura reticolare favorendo così il trasporto degli ioni all'interno dell'elettrolita solido. [13]



**Figura 4.4:** Dipendenza della conducibilità degli ioni di  $Mg^{2+}$  dalla temperatura in diversi ossidi.

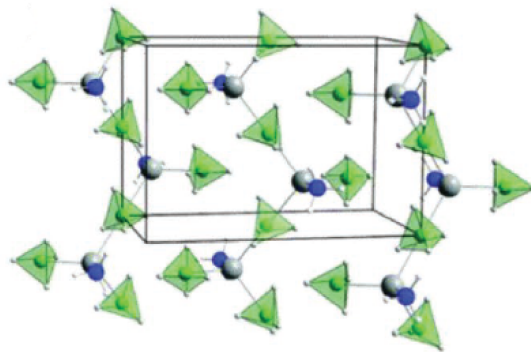
### 4.3.2 Boroidruri

Il  $Mg^{2+}$  presenta una scarsa mobilità in presenza di ioni  $BH_4^-$  a causa delle loro forti interazioni coulombiane, che porta ad una scarsa conducibilità a temperatura ambiente, circa  $10^{-12} Scm^{-1}$  allo stato solido. Riducendo tali interazioni è possibile accelerare la migrazione degli ioni, in particolare sostituendo alcuni gruppi  $BH_4^-$  con anioni più grandi. Il composto  $Mg(BH_4)(NH_2)$ , in cui il 20% dei gruppi  $BH_4^-$  è stato sostituito con  $NH_2^-$ , presenta una conducibilità di  $10^{-6} Scm^{-1}$  a  $150^\circ C$ .

Recentemente è stato sintetizzato il composto  $Mg(BH_4)_2 \cdot nNH_3$  (n pari a 1,2,3 e 6), la cui conducibilità degli ioni  $Mg^{2+}$  aumenta al diminuire di n, fino a raggiungere valori di  $3.3 \cdot 10^{-4} Scm^{-1}$  ad  $80^\circ C$ . [8],[13] In figura [Fig.4.5] è riportata la sua struttura cristallina dell'elettrolita solido  $Mg(BH_4)_2 \cdot NH_3$ .

Nello stesso periodo è stato sintetizzato un composto nanocomposito, attraverso la stabilizzazione dello stato amorfo di  $Mg(BH_4)_2 \cdot 1.6NH_3$ , unendo al Boroidruro una quantità pari al 75 wt% di nanoparticelle di MgO. Tale materiale mostra una conducibilità a temperatura ambiente pari  $10^{-5} Scm^{-1}$ , una buona stabilità termica ( $T_{dec}$  pari a  $120^\circ C$ ) e risulta compatibile con anodi in Mg metallico per numerosi cicli di deposizione/stripping. [13]

Mediante simulazioni, è stato dimostrato che aumentando il numero di atomi di ossigeno vacanti sulla superficie dell'elettrolita solido con polvere nanostrutturata di un ossido metallico, è possibile migliorare la mobilità degli ioni di  $Mg^{2+}$  in  $Mg(BH_4)_2 \cdot 1.5(NH_3)$  a temperatura ambiente. Questo è causato dalla capacità degli atomi di ossigeno vacanti di rompere il guscio di coordinazione originale di Mg all'interfase solido-solido, agevolando la migrazione degli ioni  $Mg^{2+}$ . Inoltre, Le simulazioni mostrano la possibilità di raggiungere una conducibilità di  $Mg^{2+}$  pari a  $2.96 \cdot 10^{-4} Scm^{-1}$  alla temperatura  $25^\circ C$ , aggiungendo sulla superficie di  $Mg(BH_4)_2 \cdot 1.5(NH_3)$  una quantità di nano-polvere di  $TiO_2$  pari al 60 wt%. [8]



**Figura 4.5:** *Struttura cristallina di  $Mg(BH_4)_2 \cdot NH_3$*

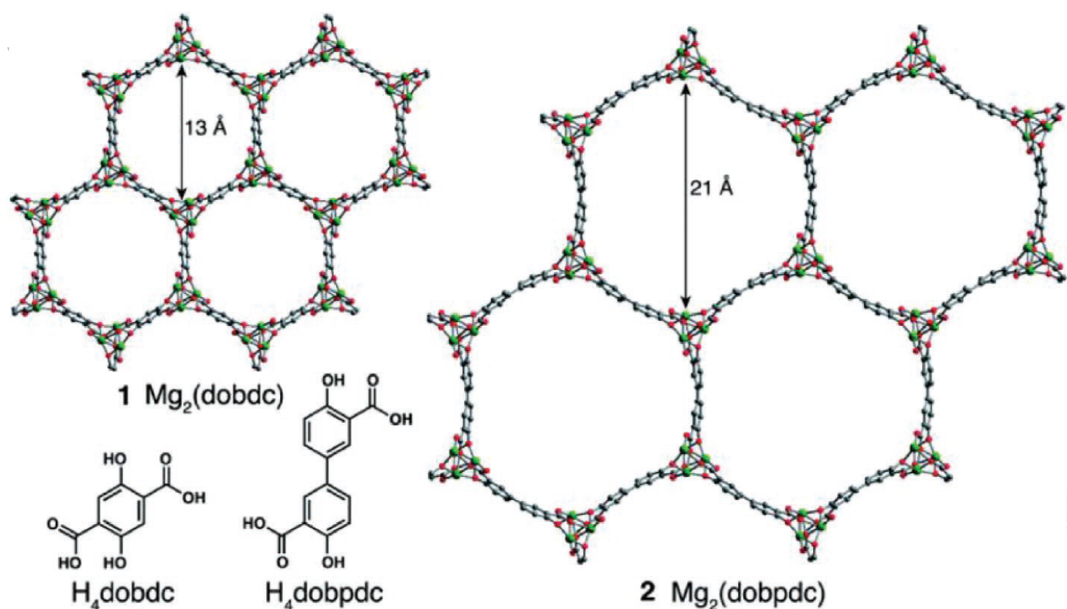


## 4.4 Elettroliti solidi con strutture MOFs

I reticoli metallo-organici (MOFs) sono solidi cristallini costituiti da ioni metallici legati a leganti organici multifunzionali, i quali formano strutture tridimensionali con porosità permanente. La natura modulare dei MOFs consente di modificarne facilmente la struttura utilizzando ioni metallici e leganti diversi.

Considerando il raggio ionico e la densità di carica di  $Mg^{2+}$ , la velocità di migrazione ionica è favorita dall'impiego di elettroliti a base di MOFs con molti siti attivi metallici, capaci di coordinare anioni nucleofili e che abbiano un'adeguata dimensione dei pori.  $Mg(dobdc)$  e la sua forma più estesa  $Mg_2(dobpdc)^4$  sono stati usati come struttura porosa di base [Fig.4.6] e impregnati, per immersione in soluzioni di alogenuri di magnesio, allo scopo di ottenere elettroliti in stato solido (SSEs) con una conducibilità di  $0.1 mScm^{-1}$  a temperatura ambiente.<sup>[8]</sup> La conducibilità tende ad aumentare al diminuire della basicità degli anioni del sale ospite.

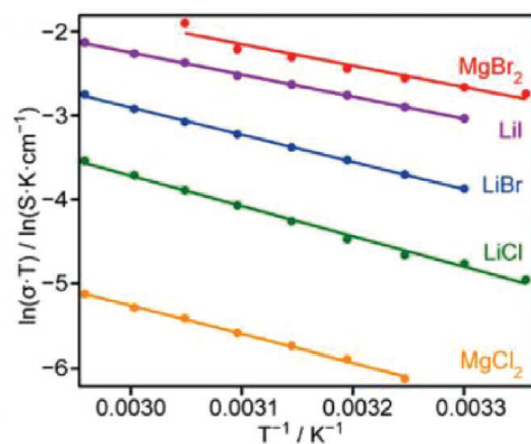
Nel 2019 è stato usato  $Cu_4(tpm)^5$  come MOF, in quanto in grado di reagire con alogenuri di magnesio, per formare un reticolo anionico che porta un aumento significativo nella conducibilità ionica del  $Mg^{2+}$ . È stato osservato che utilizzando  $Cu_4(tpm)_2 \cdot 0.6CuCl_2$  come elettrolita solido la conducibilità ionica misurata nel MOF- $MgBr_2$  risultava pari a  $1.3 \cdot 10^{-4} Scm^{-1}$  [ 4.7. <sup>[8],[13]</sup>



**Figura 4.6:** *Struttura del reticolo metallorganico di  $Mg_2(dobdc)$  e  $Mg_2(dobpdc)$*

<sup>4</sup>(4,4''-diossidobifenil-3,3''-dicarbossilato) di magnesio

<sup>5</sup>tetrakis(4-tetrazolifenilmetano) di rame(II)



**Figura 4.7:** *Conducibilità ionica in funzione della temperatura di diversi elettroliti MOF- $MX_n$ .*

Lo studio degli elettroliti a base di MOFs è ancora in uno stadio preliminare, anche se presentano ottime caratteristiche in vista di un possibile impiego nelle RMBs. Tuttavia, la loro stabilità, la resistenza meccanica e lavorabilità devono essere migliorate affinché questi materiali possano essere impiegati come elettroliti solidi in applicazioni commerciali. <sup>[13]</sup>

# Capitolo 5

## Conclusioni

Lo sviluppo delle componenti per batterie a ioni di magnesio efficienti e pratiche è ancora lungo e pieno di difficoltà. Tuttavia, dato il numero crescente di studi pubblicati e l'elevato interesse della comunità scientifica per lo sviluppo di questi dispositivi, i risultati sempre più promettenti.

Impiegando le MIBs in sistemi di produzione di energia rinnovabile si potrà potenziare l'impiego di fonti rinnovabili, riuscendo così a sostituire parzialmente il lavoro dei combustibili fossili.

Le attuali batterie a ioni di  $\text{Li}^+$ , nonostante il loro ruolo indispensabile nel progresso tecnologico, non possono risolvere i problemi di consumo energetico che affiggeranno la nostra società nei prossimi decenni per via della minor reperibilità del Li metallico e della sua minor densità di carica rispetto al Mg.

Le MIBs, grazie alla loro maggior efficienza di stoccaggio dell'energia elettrica, saranno in grado di compensare le fluttuazioni energetiche delle fonti di energia rinnovabili, permettendo così di adoperarle in quantità ed efficienza maggiore rispetto ad oggi. Queste batterie contribuiranno alla riduzione del consumo di combustibili fossili e ridurranno l'inquinamento ambientale da essi provocato.



# Bibliografia

- [1] Saha Partha, Kanchan Datta Moni, Oleg I. Velikokhatnyi, Manivannan Ayyakkannu, David Alman e Prashant N. Kumta. “Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future”. In: *Progress in Materials Science* 66 (2014).
- [2] Hector D. Abruma, Yasuyuki Kiya e Jay C.Henderson. “Batteries and electrochemical capacitors”. In: *Physics Today* 61 (2008).
- [3] Guo Ziqi, Zhao Shuoqing, Li Tiexin, Su Dawei, Guo Shaojun e Wang Guoxiu. “Recent Advances in Rechargeable Magnesium-Based Batteries for High-Efficiency Energy Storage”. In: *Advanced energy materials* 10 (2020).
- [4] Mao Minglei, Tao Gao, Hou Singyuk e Wang Chunsheng. “A critical review of cathodes for rechargeable Mg batteries”. In: *Royal Society of Chemistry* 47 (2018).
- [5] Chen Song, Fan Shuang, Li Henan, Shi Yumeng e Yang Huy Ying. “Recent advances in kinetic optimizations of cathode materials for rechargeable magnesium batteries”. In: *Coordination Chemistry Reviews* 466 (2022).
- [6] Liu Fanfan, Wang Tiantian, Liu Xiaobin e Fan Li-Zhen. “Challenges and Recent Progress on Key Materials for Rechargeable Magnesium Batteries”. In: *Advanced energy materials* 11 (2021).
- [7] Zou Guodong, Feng Jiawen, Zhao Xue, Wang Jinming, Wang Yangyang, Yang Weihao, Wei Mengyao, Wang Yimin, Li Lanjie, Ren Liqun, Fernandez Carlos e Peng Qiuming. “On the bramble way to Mg metal anodes in secondary Mg ion batteries”. In: *Journal of Material Science and Technology* 150 (2023).
- [8] Wang Guixing, Wang Zhechen, Shi Hucheng, Du Aubing, Sun Mingliang e Cui Guanglei. “Progress and perspective on rechargeable magnesium-ion batteries”. In: *Science China Chemistry* (2022).
- [9] Niu Jiazheng, Zhang Zhonghua e Aurbach Doron. “Alloy Anode Materials for Rechargeable Mg Ion Batteries”. In: *Advanced energy materials* 10 (2020).

- [10] Wang Liping, Li Zhenyou, Meng Zhen, Xiu Yanlei, Dasari Bosubabu, Zhao-Karger Zhirong e Fichtner Maximilian. “Designing Gel Polymer Electrolyte with Synergetic Properties for Rechargeable Magnesium Batteries”. In: *Energy Storage Materials* 48 (2023).
- [11] Long Juncai, An Yongkang, Yang Zhongzhuo, Zhang Ge, Zhang Jianyong, Tan Shuangshuang e An Qinyou. “Efficient boron-based electrolytes constructed by anionic and interfacial co-regulation for rechargeable magnesium batteries”. In: *Chemical Engineering Journal* 461 (2023).
- [12] Pang Yuepeng, Zhu Yu, Fang Fang, Sun Dalin e Zheng Shiyou. “Advances in solid Mg-ion electrolytes for solid-state Mg batteries”. In: *Journal of Material Science and Technology* 161 (2023).
- [13] Guo Miao, Yuan Chongyang, Zhang Tengfei e Yu Xuebin. “Solid-State Electrolytes for Rechargeable Magnesium-Ion Batteries: From Structure to Mechanism”. In: *Small* 18 (2022).