



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Materiali catodici a base di zolfo per batterie Li-S ad alte prestazioni

Dottorato di ricerca in Ingegneria dei materiali – XXX ciclo

Candidato
Gabriele Tarquini
Matricola 1170018

Docente guida
Prof. Mauro Pasquali

Tutor ENEA
Dr. Pier Paolo Prosini

A/A 2014/2017

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Prof Mauro Pasquali per il sostegno e la disponibilità mostrata. Ringrazio inoltre il Dr. Pier Paolo Prosini per il rilevante supporto. Infine ringrazio tutti colleghi, familiari e amici che hanno contribuito direttamente o indirettamente alla realizzazione di questo lavoro di dottorato.

Indice

Parte I	5
<i>Motivazioni della ricerca e stato dell'arte</i>	5
Capitolo 1	5
Introduzione.....	5
1.1 Motivazioni alla ricerca.....	5
1.2 Definizione dei termini	6
1.3 Sistemi di accumulo tradizionali (Litio ione).....	8
1.4 Sistemi di accumulo alternativi.	9
1.4.1 Batteria Li-Aria (LAB).....	10
1.4.2 Batterie Li-S	12
Capitolo 2	13
Sistemi di accumulo elettrochimico litio-zolfo (Li-S).....	13
2.1 Introduzione.....	13
2.2 Principi di funzionamento delle batterie litio-zolfo	14
2.3 Problematiche legate all'utilizzo del sistema Li-S.....	18
2.3.1 Natura isolante dello zolfo.....	19
2.3.2 Aumento del volume	19
2.3.3 Variazioni di morfologia	20
2.3.4 Dissoluzione dei polisolfuri	20
2.3.5 Effetto shuttle.....	20
2.3.6 Autoscarica.....	21
2.3.7 Problematiche legate al Li.....	22
2.4 Soluzioni proposte per superare le problematiche delle batterie Li-S.....	22
2.4.1 Materiali catodici	22
2.5 Elettrolita	25
2.6 Additivi all'elettrolita	27
Parte II	29
<i>Attività sperimentali</i>	29
Materiali elettrodici a base di ossido di titanio-zolfo TiO_2/S	31
3.1 Introduzione.....	31

3.2 Sintesi del composito TiO ₂ -S.....	32
3.3 Caratterizzazione morfologico strutturale	33
3.3.1 TiO ₂ (anatase)/S (7:3)	34
3.3.2 TiO ₂ (anatase)/S (5:5)	35
3.3.3 TiO ₂ (rutilo)/S (7:3)	37
3.3.4 TiO ₂ (Rutilo)/S (5:5)	38
3.3.5 Nanotubi TiO ₂ (Anatase)/S	39
3.4 Caratterizzazione elettrochimica.....	41
3.4.1 TiO ₂ (Anatase)/S 7:3.....	42
3.4.2 TiO ₂ (anatase)/S 5:5.....	44
3.4.3 TiO ₂ (Rutilo)/S 7:3.....	45
3.4.4 TiO ₂ (Rutilo)/S 5:5.....	47
3.5 Conclusioni.....	49
Capitolo 4.....	50
Materiali catodici a base di solfuro di litio Li ₂ S	50
4.1 Introduzione.....	50
4.2 Preparazione dei materiali catodici a base di Li ₂ S.....	51
4.3 Caratterizzazione morfologico strutturale	53
4.3.1 Materiale F_1	55
4.3.2 Materiale F_2.....	56
4.3.3 Materiale F_3.....	59
4.3.4 Materiale F_4.....	61
4.3.5 Materiale F_5.....	62
4.3.6 Materiale F_6.....	64
4.3.7 Materiale F_7.....	65
4.4 Analisi termica.....	67
4.5 Caratterizzazione elettrochimica.....	69
4.5.1 Materiale F_1	70
4.5.2 Materiale F_2.....	71
4.5.3 Materiale F_3.....	72
4.5.4 Materiale F_4.....	73
4.5.5 Materiale F_5.....	74
4.5.6 Materiale F_6.....	75
4.5.7 Materiale F_7.....	76

4.6 Conclusioni.....	76
Capitolo 5	78
Utilizzo di soluzioni di polisolfuri nelle batterie Li-S.....	78
5.1 Introduzione.....	78
5.2 Sintesi dei polisolfuri	80
5.2.1 Preparazione catolita.....	80
5.3 Caratterizzazione elettrodi convenzionali.....	81
5.3.1 Elettrodi Li ₂ S	81
5.3.2 Elettrodi S/C	85
5.3.2.1 Carbone	86
5.3.2.2 Sali di litio nell'elettrolita	90
5.4 Elettrodi non convenzionali, batterie Li-S ibride	100
5.4.1 Caratterizzazione UV/Vis.....	101
5.4.2 Caratterizzazione supporti conduttivi.....	104
5.4.2.1 Carbon paper	105
5.4.2.2 Nanotubi di carbonio (CNT)	106
5.4.2.3 Carbon cloth.....	107
5.4.2.4. Carbone Ketjen black (KJB)	108
5.4.3 Caratterizzazione solventi di sintesi dei polisolfuri	112
5.4.3.1 DOL/DME	113
5.4.3.2 TEGDME	114
5.4.3.3 DEGDME	115
5.4.3.4 Confronto	116
5.5 Variazione della finestra di potenziale	120
5.5.1 DOL/DME.....	120
5.5.2 TEGDME	122
5.5.3 DEGDME.....	123
5.5.4 Carbon paper	123
5.6 Conclusioni.....	125
Bibliografia	128

Parte I

Motivazioni della ricerca e stato dell'arte

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Motivazioni alla ricerca

L'attuale sistema di sviluppo economico è fortemente legato all'utilizzo di fonti fossili di energia. Negli anni che seguirono la prima e la seconda crisi petrolifera, in particolare nei paesi maggiormente industrializzati, si iniziarono ad affrontare le problematiche legate all'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili. Tra queste ultime, anche per il loro grande potenziale energetico disponibile e diffuso in vaste aree del pianeta, dopo un intenso periodo di ricerca e sviluppo, l'energia eolica e l'energia solare (sia termica che fotovoltaica) sono arrivate ad un livello di sviluppo tale da considerarsi tecnologie "mature", con costi dell'energia elettrica prodotta confrontabili con l'energia elettrica proveniente da fonti fossili. Tuttavia in generale la aleatorietà della fonte eolica e le variazioni giornaliere e stagionali della fonte solare rendono problematica la loro disponibilità ed una loro più ampia diffusione e connessione alle reti elettriche. Per questo motivo si fa sempre più pressante la necessità dello sviluppo di sistemi di accumulo di energia efficienti e a costi compatibili con le esigenze del mercato dell'energia. Infatti i sistemi di accumulo dell'energia elettrica svolgono un ruolo molto importante in tutta la catena del sistema energetico, dalla generazione di energia, alla trasmissione, alla distribuzione, alla vendita al dettaglio ed all'uso finale. A seconda del servizio che il sistema di accumulo deve svolgere, si parla di accumulo centralizzato (generazione e trasmissione dell'energia) e di accumulo decentralizzato (per quanto riguarda la distribuzione, vendita al dettaglio e uso finale).

Anche per quanto riguarda l'autotrazione sono state proposte differenti tipologie di veicoli che sostituiscano le attuali auto a benzina e a gasolio. Tra queste le auto elettriche rappresentano uno dei maggiori candidati a sostituire gli attuali veicoli. In questo caso il fattore limitante per una loro ampia diffusione è legato all'autonomia di questi mezzi. Al fine di ottenere auto elettriche che

abbiano autonomie paragonabili alle attuali auto con motori a combustione interna è necessario individuare e sviluppare delle batterie che offrano elevate densità di energia e potenza.

I dispositivi basati sulle batterie litio-ione sono attualmente estremamente diffusi per quanto riguarda l'elettronica di consumo come smartphone, tablet, laptop e più in generale i vari dispositivi portatili che necessitano di alimentazione elettrica. Per quanto riguarda invece i sistemi di accumulo stazionario, da associare alle fonti rinnovabili di energia, ed anche le auto elettriche le prestazioni offerte dalle batterie litio-ione risultano ancora insufficienti.

Per questo motivo si sta assistendo ad un'intensa ricerca di nuove tipologie di accumulatori elettrochimici in grado di offrire elevate prestazioni in termini di energia ed anche di durata nel tempo.

Questa tesi ha come argomento una delle tipologie di batterie secondarie più promettenti per il futuro. Le batterie litio-zolfo. Grazie alla alta capacità specifica dello zolfo, accompagnata anche dalla grande disponibilità ed economicità, questo tipo di batterie rappresenta uno dei maggiori candidati tra i sistemi di accumulo elettrochimico.

1.2 Definizione dei termini

Una pila elettrochimica è un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica tramite una reazione di ossido riduzione. Nel caso degli accumulatori la reazione è reversibile e può pertanto procedere in entrambi i versi. Il trasferimento di carica avviene attraverso un circuito esterno. Con il termine batteria si intende la disposizione di più elementi in serie o in parallelo a seconda delle esigenze richieste. Tuttavia nel linguaggio comune ormai si indica come batteria un dispositivo costituito da più accumulatori accoppiati insieme.

Schematizzando i principali componenti, le pile, come gli accumulatori, sono composti da un elettrodo negativo e un elettrodo positivo anche detti anodo e catodo rispettivamente. L'elettrolita è un conduttore ionico ma non elettrico che permette la chiusura del circuito garantendo la migrazione degli ioni verso la superficie degli elettrodi.

Durante la scarica, il processo termodinamicamente favorito, l'anodo si ossida liberando elettroni che migrano dall'elettrodo negativo al positivo dove avviene la reazione di riduzione. Pertanto l'energia chimica viene trasformata in energia elettrica. Durante il processo di carica avviene l'inverso.

L'energia libera associata alla reazione è data dalla differenza tra prodotti e reagenti.

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_f (\text{prodotti}) - \sum \Delta G^\circ_f (\text{reagenti})$$

Se il processo di scarica avviene in maniera reversibile la differenza di potenziale può essere considerata sempre misurata in una condizione di equilibrio. Supponendo l'entità della reazione tanto piccola da mantenere i valori di attività costanti, allora anche il valore di potenziale sarà costante. Così l'energia dissipata nel processo di scarica sarà data da

$$\Delta G = \text{carica trasferita} \times \text{differenza di potenziale reversibile}$$

$$\Delta G = nF E$$

Dove n è il numero di elettroni scambiati, F è la costante di Faraday $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ (quantità di carica elettrica di una mole di elettroni). Il valore di E indica la tensione media della cella. In una batteria a litio è riferita alla coppia redox Li^+/Li che ha un potenziale di -3.04V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno.

La capacità teorica specifica di un materiale elettrodico è la quantità di carica che può essere immagazzinata per unità di massa di materiale. Viene espressa in Ah/g

$$C = \frac{nF}{MM} \times \frac{1}{3600} = n \frac{96.485 \left(\frac{\text{C}}{\text{mole}}\right) \times 1000}{MM \left(\frac{\text{g}}{\text{mole}}\right) \times 3600 \text{ (s/h)}}$$

dove n è il numero di elettroni scambiati nella reazione di ossidoriduzione, F è la costante di Faraday, MM è la massa molare del materiale attivo in esame, il tempo è espresso in ore. Dall'espressione della capacità specifica si evince la dipendenza intrinseca dal tipo di materiale (massa molare) e dalla natura della reazione (quanti elettroni coinvolge).

Conoscendo la capacità del catodo e dell'anodo la capacità della batteria risultante è data

$$\frac{1}{C(\text{batteria})} = \frac{1}{C(\text{catodo})} + \frac{1}{C(\text{anodo})}$$

L'energia specifica della batteria è la quantità di energia che può essere immagazzinata per unità di massa dei materiali elettrodici (sia anodo che catodo). Viene espressa in Wh/kg. La densità di

energia invece è la quantità di energia che può essere immagazzinata per unità di volume, viene quindi espressa in Wh/l.

L'efficienza Coulombica (CE) è un indicatore della reversibilità del processo di carica e scarica, viene definita come il rapporto tra la capacità in scarica rispetto a quella in carica.

$$CE = \frac{C(\text{scarica})}{C(\text{carica})}$$

Un'efficienza Coulombica pari a 1 implica una reversibilità completa del processo.

La vita ciclica della batteria è un altro parametro utilizzato per valutare le performance di una batteria, corrisponde al numero di cicli di carica e scarica che un accumulatore può effettuare prima che la sua capacità risulti ridotta in maniera significativa. In particolare nelle batterie utilizzate nelle vetture elettriche il valore soglia per cui la batteria viene considerata “esausta” è il valore di capacità di 80% rispetto al valore iniziale.

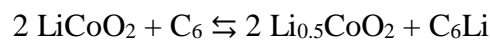
Lo *C-rate* è una corrente con cui viene caricata o scaricata completamente la batteria in un tempo totale di 1 ora. Nello specifico nC è definita come la corrente richiesta per scaricare o caricare completamente una batteria in un tempo pari a $1/n$ ore basato sulla capacità teorica del materiale elettrodico. E' un parametro importante poiché i sistemi elettrochimici mostrano comportamenti diversi a differenti correnti. In particolare, con la terminologia $C/10$, si intenderà una corrente di scarica in grado di esaurire la batteria in 10 ore, al contrario, una corrente pari a $2C$ permetterà di scaricare il sistema in 30 minuti. Attraverso il rate di carica e scarica si può valutare il comportamento di un determinato materiale attivo a diverse velocità di carica o scarica; infatti un determinato materiale esibisce differenti valori di capacità specifica al variare della corrente.

La potenza di una batteria è data dal prodotto tra la corrente e il potenziale di lavoro, pertanto applicazioni che richiedono basse potenze lavoreranno a rate compresi tra $C/10$ e $1C$, mentre per le applicazioni che richiedono alte potenze i rate di carica e scarica saranno ad esempio $5C$ o $10C$.

1.3 Sistemi di accumulo tradizionali (Litio ione)

Tra gli attuali sistemi di accumulo elettrochimico presenti sul mercato, le batterie litio-ione rappresentano la tecnologia maggiormente diffusa. Infatti trovano spazio in parte nell'accumulo stazionario e nell'autotrazione ed in maniera massiccia nell'elettronica di consumo[1,2].

Inizialmente questo tipo di accumulatori utilizzavano all'anodo il litio metallico, che esibisce un alto valore di capacità specifica ed un potenziale rispetto all'elettrodo standard a idrogeno di -3,04 V. Tuttavia sono state riscontrate varie problematiche, in particolare legate alla sicurezza dei dispositivi. Per questa motivazione a partire dagli anni novanta sono stati utilizzati materiali differenti, sfruttando ad esempio il meccanismo dell'intercalazione. Viene riportata nella figura 1.1 una tipica batteria litio ione. Questa generalmente è composta da un anodo di grafite, un catodo generalmente costituito da un ossido metallico (es. LiCoO_2) immersi in una soluzione elettrolitica contenente un sale di litio disciolto. I due elettrodi sono fisicamente separati da un setto poroso che isola gli elettrodi ma consente il passaggio degli ioni litio. L'elettrolita può anche essere allo stato solido svolgendo anche la funzione di separatore. Durante le fasi di carica e scarica, gli ioni Li^+ migrano dal catodo all'anodo o viceversa, attraverso l'elettrolita e il separatore secondo la reazione:



Per quanto riguarda l'esempio riportato sia l'ossido di cobalto che la grafite hanno una struttura lamellare che intercala facilmente ioni litio tra i vari piani. Le capacità specifiche dei due materiali elettrodici sono 140 mAh/g per il LiCoO_2 e 372 mAh/g per la grafite. Il potenziale di lavoro è di 3,8V, quindi la energia specifica teorica è di 387 Wh/Kg mentre la densità energetica teorica è 1015 Wh/L. Questi valori sono sicuramente congeniali agli utilizzi legati all'elettronica di consumo.

Attualmente la ricerca riguarda ogni singolo componente della batteria dai materiali elettrodici fino all'elettrolita. Poiché l'energia specifica della cella è data dal prodotto tra tensione di lavoro e capacità specifica l'obiettivo è quello di individuare materiali che lavorino ad alti valori di potenziale con elevate capacità specifiche.

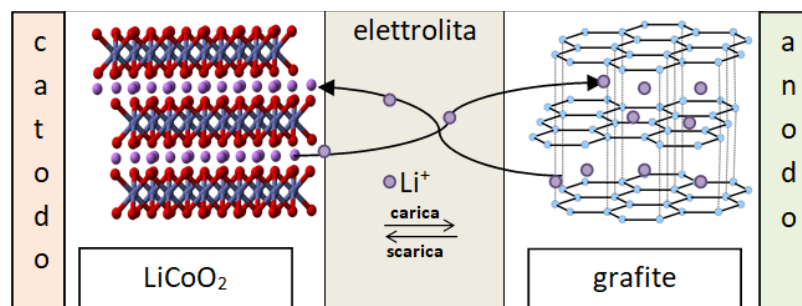


Figura 1.1 rappresentazione schematica di una batteria Li-ione

1.4 Sistemi di accumulo alternativi.

C'è un numero molto alto di differenti tipologie di accumulatori elettrochimici. Nella ricerca di accumulatori dalle alte prestazioni in termini di energia e potenza specifica sono state individuate

alcune tecnologie particolarmente promettenti. Per quanto riguarda le batterie a litio i principali candidati a sostituire le litio-ione sono le celle Li-aria e Li-S.

1.4.1 Batteria Li-Aria (LAB)

Le batterie Li-aria ricaricabili, sono considerate le più promettenti tra le batterie metallo aria. Questa classe di batterie esibisce un'alta capacità specifica; si osservano inoltre alti valori di energia specifica e densità di energia. La cella è composta da un anodo di metallo mentre al catodo il materiale elettrochimicamente attivo è l'ossigeno presente nell'aria. Tra i metalli più studiati ci sono zinco, alluminio, ferro e litio. Tra le varie tipologie la tecnologia maggiormente studiata e promettente è sicuramente rappresentata dalle batterie Li-aria.

La reazione dell'ossigeno avviene sulla superficie di un supporto conduttivo. Il catodo pertanto è composto, da un substrato di carbonio mesoporoso con metalli catalizzatori che migliorano la cinetica del processo di riduzione. Diversi metalli sono stati testati come catalizzatori, ad esempio il manganese, il cobalto, il platino, l'argento o una miscela di cobalto e manganese. La scelta del materiale catodico risulta fondamentale in quanto da essa dipendono fortemente le prestazioni della cella.

La tensione nominale è di circa 3V quindi l'energia specifica teorica per una batteria litio-aria è di oltre 5000 Wh/Kg per la reazione che forma idrossido di litio LiOH e 11000 Wh/Kg per la reazione che porta alla formazione di perossido di litio (Li_2O_2). Questi valori di energia specifica renderebbero le batterie litio aria competitive con le prestazioni di fuel cell e degli idrocarburi; questi valori sono un ordine di grandezza superiori rispetto alle attuali batterie litio-ione che hanno un'energia specifica teorica di circa 400 Wh/Kg. [3]

Le batterie LAB vengono classificate in base al tipo di elettrolita impiegato. È possibile distinguerne quattro diverse tipologie:

- **Elettrolita non acquoso:** viene utilizzato ossigeno gassoso come catodo per cui è necessario aggiungere al catodo dei composti formati da carbone e catalizzatore, mentre per l'anodo viene utilizzato del litio metallico.
- **Elettrolita acquoso:** per questa tipologia di LAB è necessario ricoprire l'anodo di litio metallico con uno strato protettivo. L'elettrolita acquoso infatti è una soluzione acquosa di un sale di litio e reagirebbe immediatamente con il Li.

- **Elettrolita ibrido acquoso/non acquoso:** in questo caso è presente una membrana che divide le due soluzioni una acquosa l'altra no. Le caratteristiche fondamentali della membrana sono due: separare fisicamente le due soluzioni e permettere il passaggio degli ioni litio dall'una all'altra soluzione.

-**Elettrolita allo stato solido:** l'elettrolita consiste in una membrana conduttiva di ioni di litio di materiale ceramico o vetro-ceramico. L'anodo è costituito da litio metallico e il catodo da carbone poroso. Tipicamente, catodo e anodo sono separati dall'elettrolita da un composto polimero-ceramico che migliora il trasferimento di carica all'anodo. Lo svantaggio principale dell'elettrolita allo stato solido è la bassa conducibilità. Tuttavia con questa configurazione si garantisce un ottimo fattore di sicurezza.

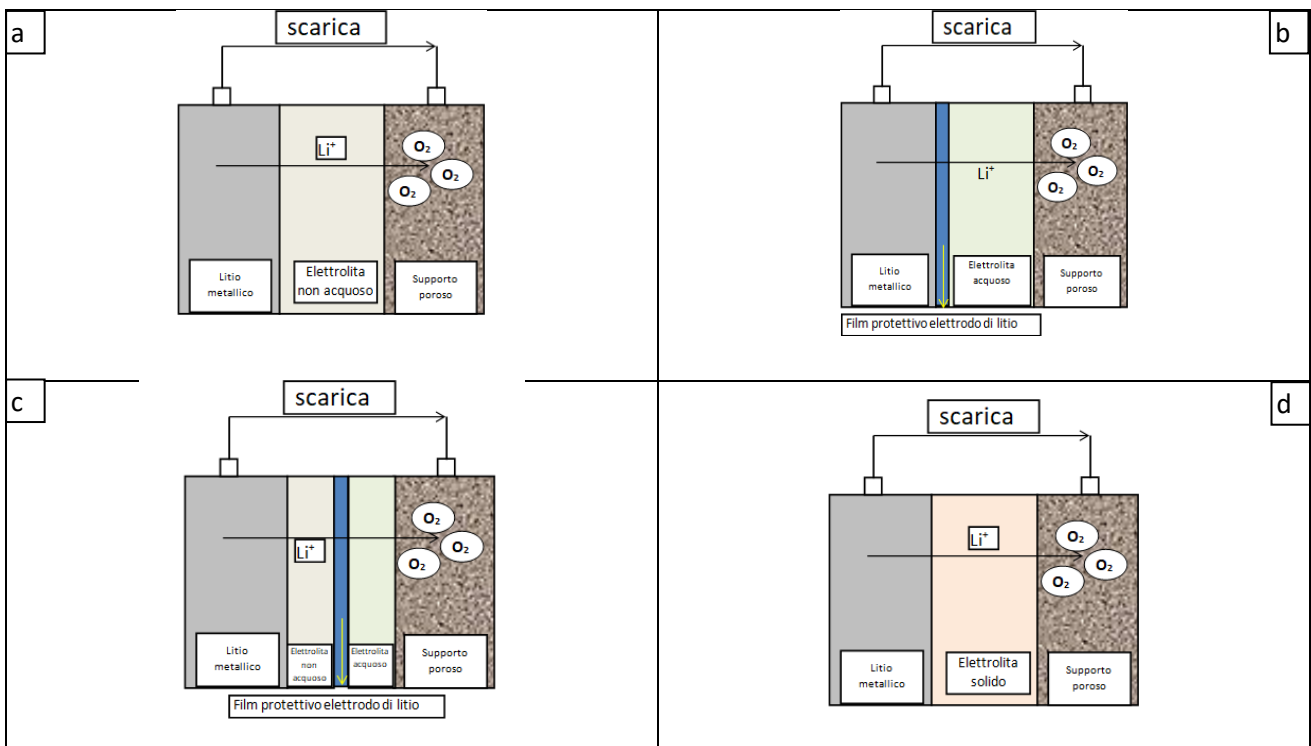


Figura 1.2 rappresentazione schematica batterie Li-aria, differenti tipologie: elettrolita non acquoso (a), elettrolita acquoso (b), elettrolita ibrido (c), elettrolita stato solido (d).

Da un punto di vista teorico questo tipo di accumulatori presentano caratteristiche molto interessanti; tuttavia rimangono molti problemi pratici da risolvere come le basse capacità ottenute, basse densità di potenza, ridotta ciclabilità e scarsa efficienza Coulombica. Le “LAB” restano quindi ancora distanti da una ampia diffusione commerciale.

1.4.2 Batterie Li-S

Gli accumulatori al litio che utilizzano lo zolfo come materiale catodico e le loro caratteristiche elettrochimiche saranno ampiamente descritti nei capitoli successivi. In questo paragrafo saranno brevemente riportate le caratteristiche che fanno di questa tecnologia una delle più promettenti insieme alle Li-aria. Lo zolfo fa parte di quei materiali elettrodici che subiscono una reazione di conversione e che rappresentano una valida alternativa ai materiali elettrodici comunemente in uso (inserzione/intercalazione). Nello specifico lo zolfo passando da S a S²⁻, in cui sono coinvolti due elettroni, esibisce una capacità specifica di 1675 mAh/g. Questo valore di capacità è un ordine di grandezza più grande dei tradizionali materiali catodici composti da ossidi di metalli di transizione. Lo zolfo accoppiato al litio metallico ha un potenziale di lavoro di circa 2,3 V, con una conseguente energia specifica di circa 2500 Wh/Kg.

Nella figura 1.3 viene riportato un confronto tra una batteria Li/S e una Li-ione.

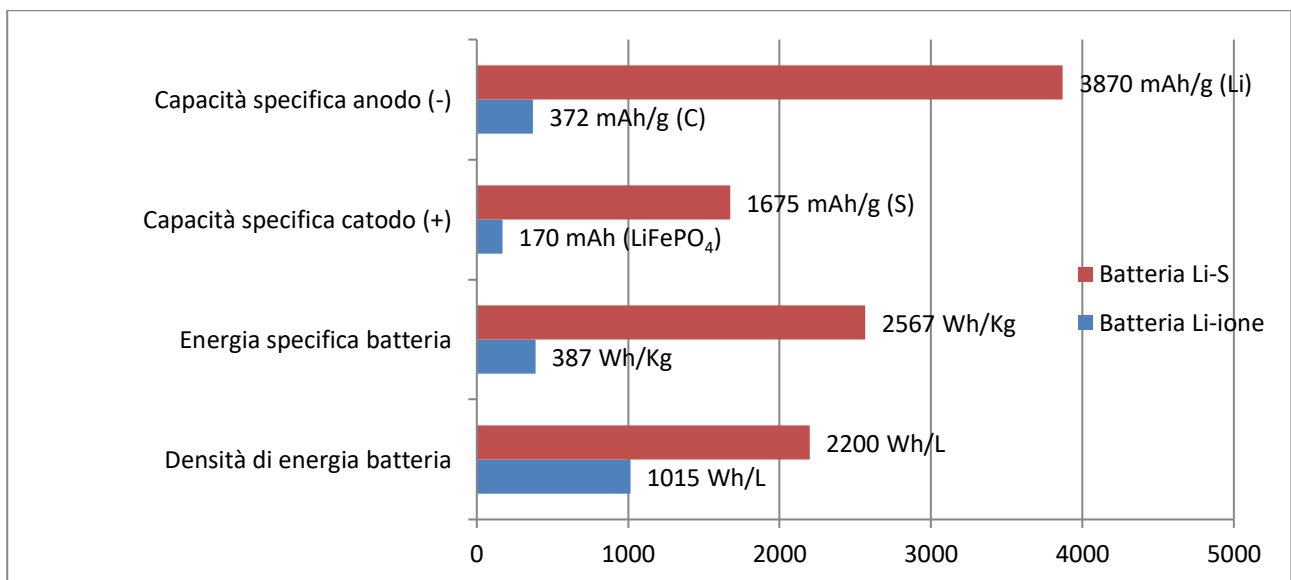


Figura 1.3 Schema riassuntivo prestazioni di una batteria Li-S e Li-ione

Capitolo 2

Sistemi di accumulo elettrochimico litio-zolfo (Li-S)

2.1 Introduzione

Lo zolfo è uno degli elementi più abbondanti della crosta terrestre, risulta omogeneamente diffuso nel globo. Non è tossico, è economico. Attualmente la produzione mondiale avviene quasi completamente da processi di desolforazione del greggio.

Negli anni '60 Herbert e Ulam hanno indicato per la prima volta lo zolfo come materiale catodico [4]. Tuttavia una diretta applicazione nelle batterie al litio non è stata inizialmente molto approfondita, a causa del fatto che lo zolfo a temperatura ambiente è scarsamente conduttivo.

Lo zolfo è stato molto studiato ed anche diffusamente utilizzato nelle batterie che lavorano in temperatura insieme al sodio. Le batterie Na-S hanno una temperatura di funzionamento di circa 300 °C ed i due materiali elettrodici vengono utilizzati ad una temperatura al di sopra del loro punto di fusione.

Attualmente, per quanto riguarda le batterie post Li-ione, la tendenza a ricercare materiali catodici che offrano elevati valori di capacità, ha portato lo zolfo ad essere oggetto approfondito di studio come materiale elettrodico. Infatti la reazione di conversione da S a Li_2S coinvolge 2 elettroni esibendo una capacità specifica teorica di 1675 mAh/g. Batterie Li-S mostrano una energia specifica teorica di 2600 Wh/Kg. Anche se in utilizzo pratico si riuscissero ad ottenere prestazioni di energia specifica di 500-600 Wh/Kg, risulterebbero comunque decisamente maggiore rispetto alle prestazioni offerte dalle litio-ione [5].

Gli argomenti trattati nei lavori pubblicati dalla fine degli anni '60 al 2010 riguardavano vari solventi organici adatti allo zolfo da utilizzare come elettroliti. Dal 2010 in poi si è assistito ad un aumento significativo delle pubblicazioni relative alle batterie Li-S. Nella figura 2.1 sono riportate le pubblicazioni riguardanti le batterie Li-S dal 1978 ad oggi. In questi ultimi anni si stanno affrontando le principali problematiche legate all'uso dello zolfo come materiale attivo a temperatura ambiente.

Total Publications

3,531

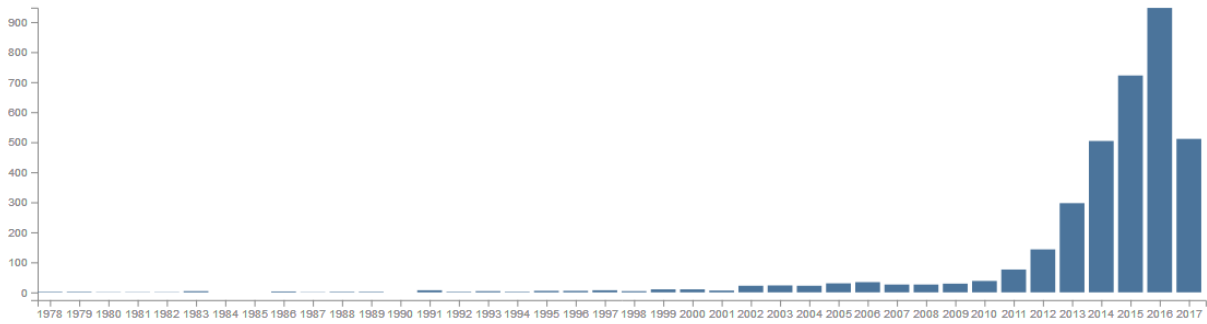


Figura 2.1 numero di pubblicazioni per anno relative alle batterie Li-S. (web of science)

2.2 Principi di funzionamento delle batterie litio-zolfo

Una batteria litio-zolfo è composta da un anodo di litio metallico; come elettrolita viene usata una soluzione organica e come catodo si usa lo zolfo disperso in una matrice conduttiva.

In figura 2.2 viene riportata una schematica rappresentazione di una tipica cella Li-S.

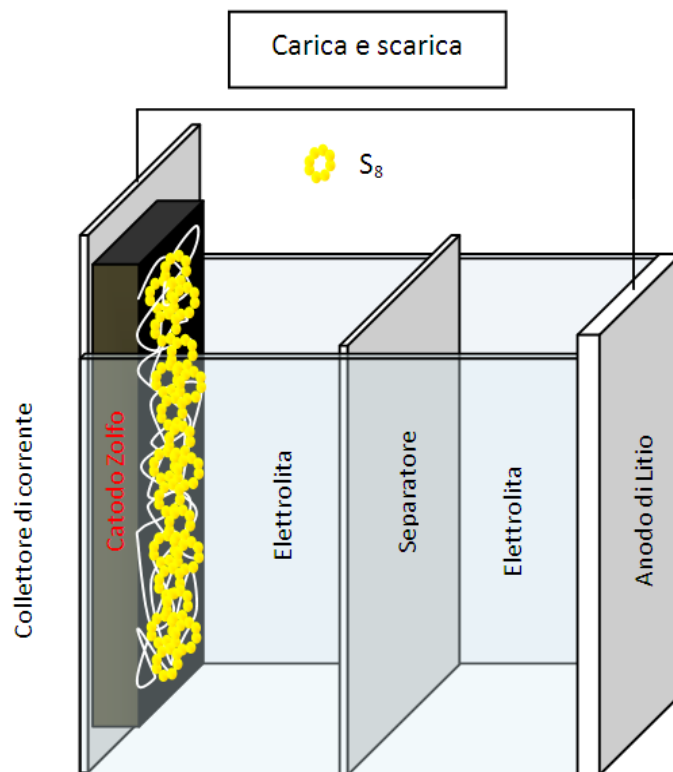
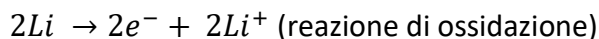


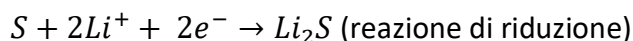
Figura 2.2 rappresentazione schematica di una batteria Li-S

Nel processo di scarica partendo da S^0 il litio metallico viene ossidato a Li^+ liberando elettroni. Gli ioni prodotti migrano verso il catodo attraverso l'elettrolita mentre gli elettroni si spostano attraverso il circuito esterno generando corrente. Lo zolfo viene ridotto a solfuro di litio accettando elettroni e Li^+ . Durante il processo di carica avviene l'inverso. Schematizzando le reazioni che avvengono si osserva:

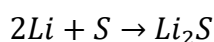
Reazione all'elettrodo negativo:



Reazione all'elettrodo positivo



Guardando la reazione complessiva



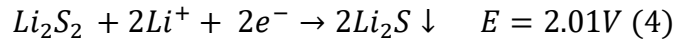
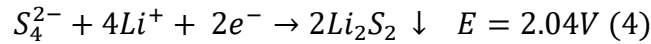
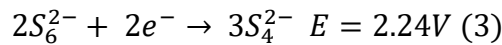
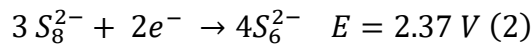
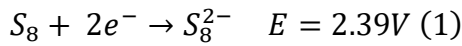
La capacità teorica del litio e dello zolfo sono rispettivamente 3861 e 1675 mAh/g. Questo implica una capacità teorica della cella di 1168 mAh/g. La scarica avviene ad un potenziale medio di 2,15 V, la densità di energia gravimetrica sarà quindi di 2500 Wh/Kg.

In realtà le reazioni che avvengono durante il processo di scarica e carica sono decisamente più complesse rispetto alla schematizzazione riportata in precedenza.

Lo zolfo allo stato solido a temperatura ambiente è un ciclo composto da otto atomi S_8 , organizzato in una struttura α ortorombica. Durante una scarica ideale del ciclo S_8 , si osserva la riduzione dello zolfo con l'apertura dell'anello e la formazione di polisolfuri a catena lunga Li_2S_x ($6 < x \leq 8$). Se la scarica continua si formano catene di polisolfuri sempre più corte Li_2S_x ($2 < x \leq 6$), man mano che la catena di polisolfuro incorpora Li e si spezza. Infine da Li_2S_2 si forma per ulteriore riduzione Li_2S . Lo zolfo e il solfuro di litio sono insolubili nei solventi organici utilizzati come elettroliti, mentre i polisolfuri, escluso Li_2S_2 , risultano solubili.

Per descrivere in modo sistematico questa serie di reazioni sono stati proposti vari possibili meccanismi di riduzione dello zolfo, tuttavia non è ancora presente un unico percorso definitivamente riconosciuto. Questa variabilità dipende anche dal fatto che in base all'elettrolita in cui avviene la reazione di ossidoriduzione sono più o meno stabili differenti specie intermedie. Le vie di reazione proposte in letteratura si differenziano tra loro soprattutto per le specie redox proposte e per come avviene la formazione delle varie specie. Le vie di reazione più frequentemente proposte sono due.

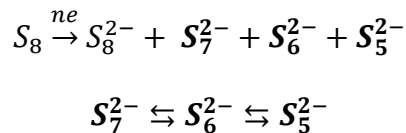
Nella prima il percorso di reazione viene schematizzato nel seguente modo:



In cui ad ogni potenziale viene assegnata una reazione ben distinta dalle altre e le catene di polisolfuri si formano per via elettrochimica con 2 ioni Li^+ e 2 elettroni , spezzando ogni volta la catena di zolfo a metà[6,7]. I polisolfuri presenti in questo caso hanno sempre catene composte da un numero pari di atomi di zolfo.

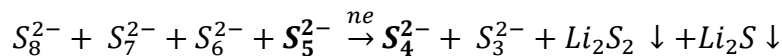
Il secondo meccanismo proposto prevede la contemporanea presenza di più specie di polisolfuri ed il loro continuo arrangiamento[8,9]. Inoltre alcune specie di polisolfuri si formano per via chimica e non elettrochimica.

Per un potenziale maggiore di 2,3V la reazione principale è:

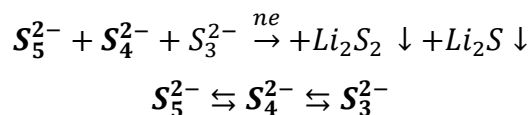


(In grassetto vengono riportate le specie maggiormente concentrate in equilibrio tra loro)

Per un potenziale compreso tra 2,3 e 2,1V la reazione principale è:



Per un potenziale inferiore 2,1V la reazione principale è:



Anche se ancora non è stata proposta una via di reazione definitiva per una batteria Li-S, è possibile fornire un'interpretazione piuttosto verosimile osservando le curve di carica e scarica.

Durante la scarica è si osservano due regioni principali: la prima compresa tra un potenziale di 2,5 e 2,1 V, l'altra compresa tra 2,1 e 1,7V.

La fase iniziale della scarica corrisponderà alla formazione dei polisolfuri a catena più lunga, la seconda regione della curva è caratterizzata dalla presenza di polisolfuri a catena più corta ed alla formazione del solfuro di litio.

È possibile descrivere la completa riduzione dello zolfo a solfuro tenendo in considerazione lo stato in cui si trova il materiale attivo. Si possono individuare quattro passaggi:

Step 1: avviene una reazione con cambiamento di fase, solido-liquido, passando da S_8 a Li_2S_8 . Il prodotto ottenuto Li_2S_8 è fortemente solubile nei solventi organici comunemente utilizzati. La soluzione formata svolge la funzione di materiale attivo nelle successive reazioni di riduzione.

Step 2: avvengono reazioni senza cambiamento di fase, liquido-liquido, attraverso la riduzione del Li_2S_8 a Li_2S_6 e Li_2S_4 .

Step 3: si ha un nuovo passaggio di fase da liquido a solido per riduzione di Li_2S_4 a Li_2S_2 che risulta insolubile.

Step 4: l'ultimo passaggio prevede una reazione senza cambiamento di fase, solido-solido attraverso un'ulteriore riduzione fino ad ottenere Li_2S

Durante il processo di carica avvengono le reazioni inverse anche se l'ossidazione dei polisolfuri a catena corta avviene ad un potenziale maggiore rispetto alla loro riduzione. In particolare nella fase iniziale della carica si osserva un aumento repentino del potenziale seguito da una successiva diminuzione intorno a 2,2 V. Questo è dovuto alla resistività del Li_2S che non viene immediatamente ossidato a polisolfuro ma necessita di un sovra-potenziale [10]. Durante il resto della carica i vari polisolfuri formati vengono ossidati fino a formare nuovamente S_8 .

Nella figura 2.3 vengono riportati i profili di potenziale in funzione della capacità specifica con le specie che si formano nei differenti tratti delle curve.

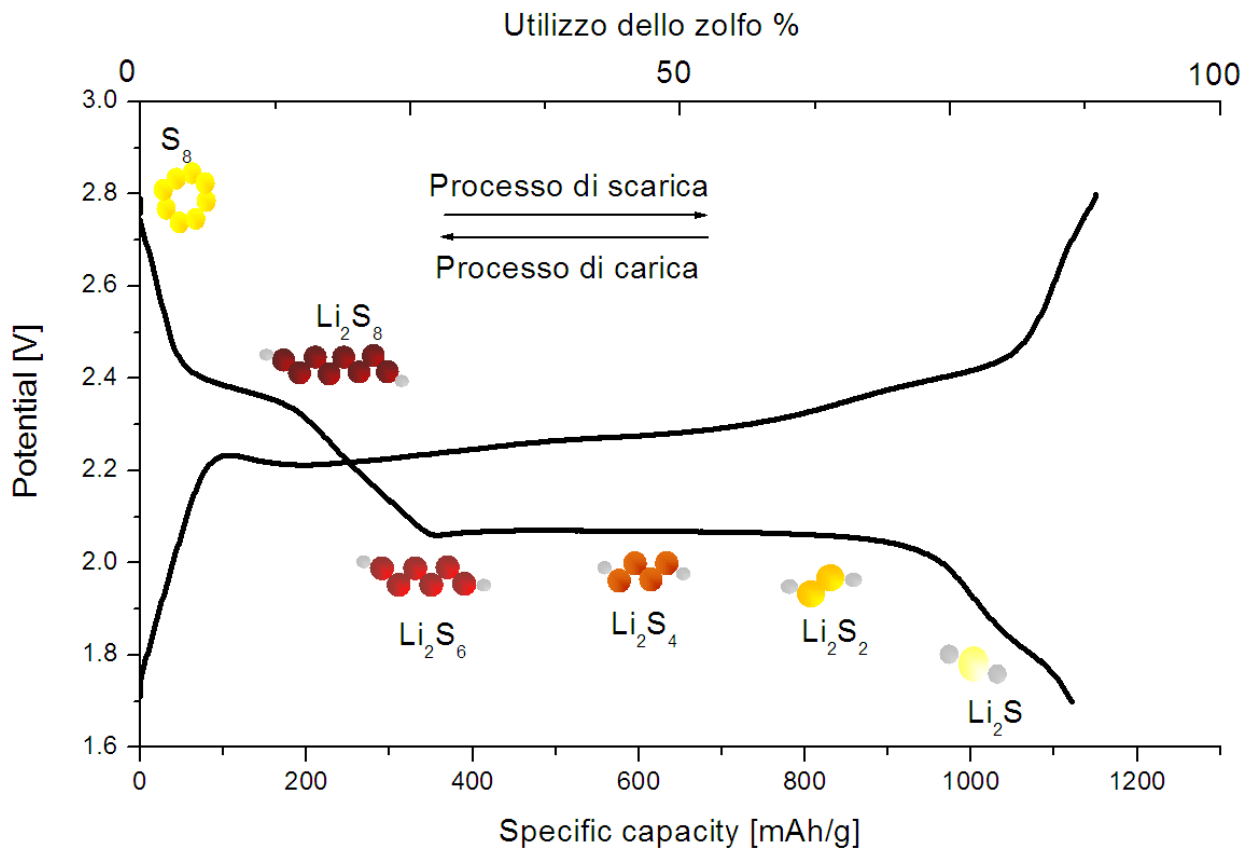


Figura 2.3 Curva di carica e scarica di una batteria Li-S con i vari stati di ossidazione dello zolfo. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica, e della percentuale di utilizzo dello zolfo totale contenuto nell'elettrodo.

2.3 Problematiche legate all'utilizzo del sistema Li-S

Tra le varie problematiche legate all'utilizzo dello zolfo come materiale attivo in una cella, alcune sono intrinsecamente legate alla natura dello zolfo, la cui conducibilità elettrica risulta estremamente bassa ($10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$), altre sono invece legate all'utilizzo di quest'ultimo in una batteria in presenza di litio.

I polisolfuri che si formano durante il funzionamento della cella possono migrare dall'anodo al catodo, attraverso un meccanismo detto di "shuttle", causando una serie di reazioni parassite. La conversione da zolfo a solfuro di litio implica variazioni morfologiche e strutturali, infatti per arrivare al Li_2S partendo dal S è necessaria prima una dissoluzione del materiale attivo e successivamente la sua precipitazione. In queste reazioni successive è possibile che vengano formati strati sottili non conduttivi sulla superficie degli elettrodi causandone una effettiva passivazione. Inoltre la trasformazione da zolfo a solfuro causa un significativo aumento del volume, ed il ripetersi di questi aumenti e diminuzioni di volume causano la frantumazione dell'elettrodo e la conseguente perdita di contatto.

A causa di questi fenomeni il materiale attivo non viene completamente utilizzato, per cui si riscontra una scarsa efficienza con una ridotta vita ciclica delle celle. Pertanto attualmente una batteria Li-S convenzionale non presenta delle prestazioni pratiche utili per le applicazioni richieste. È necessario quindi che vengano limitati i problemi indicati in precedenza affinché sia possibile un utilizzo pratico di queste batterie. Il completo utilizzo dello zolfo presente nell'elettrodo è una delle principali sfide affinché sia possibile ottenere la capacità teorica dello zolfo; in particolare l'eliminazione del meccanismo di "shuttle" consentirebbe di ottenere elevate efficienze Coulombiche.

Vanno infine menzionate le problematiche legate all'utilizzo del Li metallico con la conseguente possibile formazione di dendriti a cui sono legati vari problemi di sicurezza delle celle stesse.

2.3.1 Natura isolante dello zolfo

Lo zolfo, come detto in precedenza, ha una scarsa conducibilità elettrica (10^{-30} S cm⁻¹), anche il solfuro di litio presenta una scarsa conducibilità ionica ed elettrica (10^{-14} S cm⁻¹). La natura isolante di questi materiali rende complesso il passaggio degli ioni litio dalla soluzione elettrolitica e degli elettroni dal collettore di corrente all'elettrodo.

Il catodo subisce pertanto una polarizzazione significativa; questa è una delle cause dello scarso utilizzo del materiale attivo.

Sempre a causa della bassa conducibilità, il materiale attivo mostra valori di capacità specifica estremamente bassi ad alte correnti di carica e scarica.

Benché la conducibilità di S sia inferiore a quella del solfuro, la cinetica di riduzione dello zolfo è favorita rispetto all'ossidazione di Li₂S. Questo comportamento dipende da una differente solubilità delle due specie, infatti la solubilità dello zolfo è superiore a quella di Li₂S nella maggior parte dei solventi organici. Lo zolfo può essere debolmente disciolto in vari solventi aprotici; in forma liquida diventa maggiormente disponibile per le reazioni di riduzione [11,12].

2.3.2 Aumento del volume

L'aumento del volume dello zolfo quando viene convertito completamente a solfuro di litio è superiore all'80%. Lo zolfo ha una densità di 2,03 g cm³ mentre quella del Li₂S è 1,66 g cm³. Queste variazioni di volume possono causare la polverizzazione del materiale attivo e di conseguenza la perdita di contatto elettrico col supporto conduttivo o con il collettore di corrente.

Pertanto si possono formare all'interno dell'elettrodo delle zone inattive causando una complessiva diminuzione della capacità della batteria [13].

2.3.3 Variazioni di morfologia

La reazione di conversione richiede un passaggio da fase solida a liquida seguita da un ulteriore passaggio da fase liquida a solida. Ciò può comportare delle modifiche strutturali e morfologiche del catodo di zolfo durante il susseguirsi dei vari cicli. In particolare, per alti rate di scarica, è stato osservato che il Li_2S non precipita in modo omogeneo sulla matrice conduttiva; tende ad accumularsi in siti di nucleazione preferenziale. Questa localizzazione del materiale attivo modifica irreversibilmente la morfologia iniziale. La presenza di grandi agglomerati di solfuro o di zolfo limita la diffusione degli ioni litio e incrementa la resistenza interna. Si riscontra una complessiva diminuzione del materiale attivo disponibile [14].

2.3.4 Dissoluzione dei polisolfuri

I polisolfuri di litio Li_2S_x ($X= 3-8$) sono solubili nei solventi organici e si formano a seguito delle varie reazioni di ossidoriduzione che avvengono durante il funzionamento di una batteria Li-S.

La dissoluzione dei polisolfuri è necessaria affinché sia possibile l'utilizzo completo del materiale attivo.

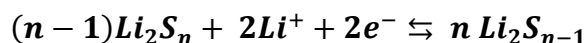
I polisolfuri formati durante la scarica possono diffondere nell'elettrolita migrando verso l'anodo, a causa della differenza di potenziale e del gradiente di concentrazione nell'elettrolita stesso. A causa della perdita del contatto diretto con la matrice conduttiva del catodo, è possibile che i polisolfuri formati partecipino in modo parziale alle successive reazioni redox. Inoltre gli ioni polisolfuro in soluzione possono reagire con il litio metallico e formare Li_2S_2 e Li_2S che si depositano sulla superficie di Li, causando un'ulteriore diminuzione del materiale attivo [15].

2.3.5 Effetto shuttle

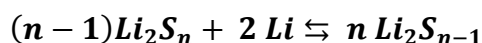
L'effetto shuttle è uno dei maggiori problemi per quanto riguarda le prestazioni di una batteria Li-S. È un effetto che si manifesta durante la carica della cella. I polisolfuri disciolti nell'elettrolita migrano facilmente da un elettrodo all'altro a causa del gradiente di concentrazione. Nello specifico

i polisolfuri a catena lunga vengono ridotti sulla superficie del litio metallico e formano polisolfuri a catena corta, i quali a loro volta migrano fino a raggiungere la superficie del contro-elettrodo dove vengono nuovamente ossidati a polisolfuri a catena lunga. Quando queste reazioni parassite vengono ripetute ciclicamente si assiste all'effetto "shuttle" dei polisolfuri. Vengono di seguito riportate le reazioni principali:

reazione elettrochimica:



reazione chimica:



Queste reazioni parassite ripetute nel tempo portano a cariche infinite con bassissime efficienze di carica della batteria.

L'effetto shuttle è legato anche alla corrente di carica e alla diffusione degli ioni polisolfuro[16,17], può esser considerato come una competizione tra due reazioni: una elettrochimica legata alla corrente di carica e scarica l'altra termodinamica di diffusione spontanea dei polisolfuri tra catodo e anodo.

Complessivamente l'effetto shuttle è considerato uno dei principali fattori che limitano la capacità specifica delle batterie Li-S. Questo effetto è legato alla natura dell'elettrolita, infatti i solventi che mostrano un'elevata solubilità nei confronti dei polisolfuri saranno caratterizzati da un effetto shuttle più "importante"; d'altro canto gli elettroliti che solubilizzano scarsamente i polisolfuri avranno una minore diffusione del Li^+ [18].

2.3.6 Autoscarica

La diffusione dei polisolfuri può causare l'autoscarica della cella nel periodo di non funzionamento. Mentre la batteria si trova in OCV (differenza di potenziale a circuito aperto) si può assistere all'autoscarica perché lo zolfo del catodo può reagire con il litio presente nell'elettrolita formando dei polisolfuri solubili. Se il tempo di riposo è sufficientemente lungo i polisolfuri formati migrano verso il litio metallico dove reagiscono fino a formare Li_2S . Il risultato è una complessiva diminuzione del potenziale di OCV e della capacità in scarica [19].

2.3.7 Problematiche legate al Li

Sul lato anodico il litio metallico è altamente reattivo e reagisce con l'elettrolita per formare un'interfaccia solido-elettrolita. Nelle celle Li-S il problema dei dendriti che si formano durante le successive ri-deposizioni del Li metallico è meno grave rispetto alle comuni batterie al Li. Questo comportamento è attribuibile alla presenza dei polisolfuri in soluzione. Infatti i dendriti di litio tenderanno, essendo molto reattivi, ad interagire con le catene di polisolfuri per formare polisolfuri a catena più corta. In questo modo il litio non si trova tutto concentrato sulla superficie dell'elettrodo ma si trova disciolto nell'elettrolita, sotto forma di polisolfuri. Pertanto i dendriti che anche vengono formati durante il funzionamento della cella vengono "disciolti". Uno dei principali rischi dell'anodo di litio è legato alle variazioni morfologiche della sua superficie. Il litio che viene ri-depositato mostra un'elevata area superficiale ed una grande reattività nei confronti anche dell'elettrolita stesso. Le eventuali reazioni tra elettrolita e Li metallico potrebbero portare allo sviluppo di gas ed alla formazione composti solidi. In questi casi si potrebbe quindi assistere alla diminuzione significativa delle prestazioni della cella stessa[20] ed anche ad aumenti della temperatura interna della batteria.

2.4 Soluzioni proposte per superare le problematiche delle batterie Li-S

Sono stati proposti in questi ultimi anni vari metodi per ridurre al minimo gli effetti indesiderati che inficiano le prestazioni delle batterie Li-S. La maggior parte delle ricerche è focalizzata sul catodo di zolfo in maniera particolare sulla preparazione degli elettrodi. Inoltre sono stati proposti numerosi approcci che prevedono modifiche all'anodo di litio ed all'elettrolita anche grazie all'aggiunta di additivi.

Nei successivi paragrafi viene brevemente presentato lo stato dell'arte dei vari componenti di una batteria Li-S.

2.4.1 Materiali catodici

Come sopra citato sono numerose le problematiche che riguardo le batterie Li-S. In maniera preponderante i problemi sono legati alle caratteristiche morfologiche ed elettrochimiche dello zolfo. In particolare i limiti più stringenti sono legati alla natura isolante dello zolfo e all'effetto shuttle.

Per affrontare queste problematiche, negli ultimi anni, sono state proposte differenti strategie con l'obiettivo di ottenere materiali catodici che offrano elevate prestazioni.

Numerose modifiche suggerite, per lo sviluppo della tecnologia "litio-zolfo", mirano a variare le proprietà chimico- fisico e la morfologia dello zolfo.

Per prima cosa si è puntato alla diminuzione delle dimensioni delle particelle sostituendo gli elettrodi compositi di zolfo "bulk" (miscele di legante e di carbonio e polvere di zolfo) con nanocompositi di carbonio e zolfo o nanocompositi di polimeri conduttivi e zolfo.

Questo approccio mira ad aumentare la conducibilità del catodo formando dei network di materiale conduttivo in intimo contatto con le particelle di zolfo. [21-23]

Chiaramente l'aggiunta di ulteriori additivi conduttivi supplementari limita il contenuto di zolfo nel nanocomposito, riducendo il carico di zolfo nel catodo stesso.

Pertanto, le attuali ricerche hanno l'obiettivo di ottenere il necessario equilibrio tra il carico di zolfo e prestazioni della batteria[24].

Per diminuire la concentrazione in soluzione dei polisolfuri, limitando in questo modo anche le reazioni parassite, sono stati proposti molti materiali porosi come intrappolanti, sulla base dell'assorbimento e dell'adsorbimento. Lo scopo è quello di limitare così la diffusione dei polisolfuri prodotti fuori dal catodo.

Pertanto la strategia preponderante prevede l'incapsulamento dello zolfo in strutture conduttive e porose. Queste strutture facilitano l'accesso dell'elettrolita al fine di raggiungere la maggiore quantità possibile di zolfo. Durante il funzionamento della cella i polisolfuri prodotti restano "intrappolati" nei pori del network conduttivo.

Di seguito vengono riportati i metodi principalmente proposti in letteratura al fine di migliorare le prestazioni del catodo:

-Carbonio poroso

Sono stati impiegati svariati tipi di carbonio poroso, l'obiettivo è quello di ottenere un composito "zolfo-carbone" al fine di migliorare le prestazioni della cella Li-S. Il vantaggio dei materiali a base di carbonio è legato anche alla loro alta conducibilità elettronica. Pertanto oltre a catturare i polisolfuri, il carbonio conduttivo fornisce anche siti per le reazioni. Secondo la struttura e le dimensioni dei pori i materiali carboniosi possono essere classificati come carbonio amorfo (carbon black) [25], carbonio macro-, meso-, microporoso [26,27], nanofibre di carbonio [28], nanotubi di

carbonio [29], sfere di carbonio[30,31], così come vari tipi di grafite come espansi grafite [32], grafene [33], ossido di grafene [34] e ossido di grafene ridotto [35].

-Ossidi metallici

Gli ossidi metallici sono tra i materiali utilizzati per il contenimento dei polisolfuri. Si possono dividere in due principali categorie quelli inattivi elettrochimicamente Al_2O_3 o SiO_2 e quelli attivi come V_2O_5 . Chiaramente l'efficacia di questi ossidi metallici dipende nei vari campioni utilizzati dalla porosità, dall'area specifica e dall'affinità chimica degli anioni polisolfuri con gli atomi di metallo presenti nell'ossido[36,37].

-Polimeri conduttivi

Tra I polimeri conduttivi utilizzati per formare compositi zolfo-polimero i principali sono poli-anilina (PAN), poli-pirrolo (PPY) e poli-tiofene (PT). Generalmente questi polimeri hanno un protone libero che può portare alla formazione di un legame con l'anione polisolfuro attraverso un legame idrogeno. Questi polimeri sono elettrochimicamente attivi e possono quindi esibire un certo valore di capacità. In generale i compositi zolfo polimero presentano migliori prestazioni in termini di vita ciclica. Tuttavia questi sistemi richiedono un quantitativo di polimero significativo con una conseguente diminuzione del carico di zolfo nel catodo. Per questo motivo attualmente l'utilizzo di polimeri conduttivi risulta una delle strategie meno proposte per la "protezione" del catodo.

Sono stati anche proposti dei materiali catodici alternativi, in cui il materiale attivo presente non sia lo zolfo.

-Solfuro di litio Li_2S

Tra i vari materiali catodici sono stati proposti materiali in cui lo zolfo in partenza non si trova come S_8 ma in differenti stati di ossidazione.

Tra questi il solfuro di litio (Li_2S), il prodotto finale della scarica dello zolfo, è considerato un materiale catodico promettente per la sua elevata capacità teorica di 1166 mAh/g. [38,39]

Il principale vantaggio che offre il Li_2S è legato al fatto che presenta al suo interno 2 equivalenti di litio per ogni molecola. Si tratta quindi di un materiale attivo già "litiato" e ciò permette di non utilizzare il litio metallico come anodo. L'obiettivo dell'utilizzo del Li_2S è quello di essere accoppiato con anodi ad alta capacità come ad esempio quelli a base Sn o Si[40].

L'utilizzo di batterie Sn e Si-Li₂S limiterebbe le problematiche di sicurezza derivanti dal litio metallico e dai suoi dendriti.[41,42]

Purtroppo anche il Li₂S presenta una serie di limitazioni tipiche dei catodi di zolfo, in particolare la scarsa conduttività elettronica e ionica ne causano una lenta ossidazione.

Il solfuro è inoltre caratterizzato da una grande barriera di energia (sovra-potenziale). Questa caratteristica emerge quando si carica il catodo Li₂S: l'ossidazione del solfuro avviene ad un potenziale nettamente più alto rispetto alla riduzione che porta alla sua formazione.

Anche nel caso di questi catodi si manifesta l'effetto shuttle. Le soluzioni proposte per limitare i problemi sopra indicati sono simili a quelli proposti per i catodi di zolfo.

-Polisolfuri di litio Li₂S_x

Un'altra forma in cui lo zolfo viene utilizzato come materiale catodico riguarda soluzioni di polisolfuri. Questi mostrano elevate prestazioni in termini di capacità, infatti i polisolfuri solubili hanno una maggiore reattività rispetto alle particelle solide di zolfo. Questo tipo di materiale attivo può essere usato come catolita in batterie a flusso. In questo caso lo zolfo disciolto nella soluzione elettrolitica è tutto disponibile per le reazioni di ossido-riduzione. I valori di capacità che vengono ottenuti durante la prima scarica sono prossimi al valore teorico. Nei cicli successivi si osservano delle sensibili diminuzioni delle prestazioni. La presenza in soluzione dei polisolfuri rende necessario l'utilizzo di sali additivi che aiutino la formazione del SEI sulla superficie del litio[43-45]. Infatti se non viene passivato l'anodo si assiste in maniera molto diffusa a fenomeni di shuttle tra i due elettrodi.

In questo caso il materiale attivo si trova disciolto in una soluzione, per questo motivo è possibile utilizzare le soluzioni di polisolfuri come catolita in batterie redox a flusso.

2.5 Elettrolita

L'elettrolita svolge un ruolo fondamentale nel trasporto ionico tra anodo e catodo. Le proprietà ricercate negli elettroliti per batterie Li-S sono diverse: deve avere una buona conducibilità ionica (almeno 10⁻³/10⁻² S cm⁻¹ a temperatura ambiente) ed avere quindi una buona velocità di trasporto degli ioni litio; deve essere compatibile con litio metallico senza reagire per via chimica o elettrochimica; non deve reagire con i polisolfuri che si formano durante il funzionamento della

cella. Per quanto riguarda la stabilità ad elevati potenziali, la tensione di esercizio di una batteria Li-S è inferiore ai 3 V, non risulta pertanto essenziale una elevata stabilità ossidativa.

Complessivamente gli elettroliti liquidi sono diffusamente utilizzati nelle batterie Li-S a causa della loro alta conduttività ionica. In particolare gli eteri sono i solventi più largamente utilizzati, mentre il LiTFSI (litio trifluoro sulfonil imide) o il LiTf (litio trifluoro metansulfonato) sono i tipici sali di supporto.

Tra le ulteriori caratteristiche auspicabili per un elettrolita ci sono la bassa volatilità e bassa tossicità. Nell'insieme solventi, sali e additivi devono risultare stabili in presenza di polisolfuri e radicali. Per questo motivo gli elettroliti comunemente usati nelle Li-ione, etilen carbonato e il dietil carbonato sono esclusi come potenziali solventi perché reagiscono in modo irreversibile con i polisolfuri[46].

Nelle batterie Li-S il ruolo dell'elettrolita è cruciale perché durante il funzionamento della cella si formano i polisolfuri che sono generalmente solubili nei vari solventi; una loro eccessiva concentrazione può causare l'effetto shuttle tra anodo e catodo. Pertanto l'elettrolita da un lato deve permettere la solubilizzazione dei polisolfuri, dall'altro ne deve limitare la dissoluzione. Le prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-S dipendono fortemente dal tipo di elettrolita utilizzato.

Fondamentalmente sono presenti due differenti strategie nella scelta dell'elettrolita liquido. La prima prevede l'utilizzo di solventi che permettono la dissoluzione dei polisolfuri, ma punta a formare uno strato di passivazione sul litio metallico abbastanza stabile da limitare fortemente l'effetto shuttle. Solitamente viene aggiunto alla soluzione il LiNO_3 come additivo che ha la funzione di formare un strato di passivazione stabile sull'interfaccia Li elettrolita. L'altra strategia punta a limitare il più possibile la solubilizzazione dei polisolfuri, anche se l'individuazione di solventi con queste caratteristiche risulta piuttosto difficoltosa. Infatti il Li_2S è solubile in solventi polari, lo zolfo S_8 risulta invece solubile in solventi fortemente apolari, i polisolfuri in base alla lunghezza della catena mostrano dei comportamenti intermedi; pertanto l'individuazione di elettroliti con queste caratteristiche risulta piuttosto complessa. Le classi proposte in letteratura per questo scopo sono elettroliti a base di liquidi ionici[47-49] e soluzioni soprassature di sali di litio[50,51].

Come detto in precedenza gli eteri risultano la classe di solventi maggiormente utilizzata a causa del carattere fortemente nucleofilo degli anioni polisolfuro che impedisce praticamente l'utilizzo dei carbonati[52]. Inoltre la finestra di potenziale utilizzata per le Li-S è decisamente ridotta rispetto

alle Li-ione (non oltre 4.0 V vs Li/Li⁺) si può operare a potenziali intorno ai 3 V quindi gli eteri risultano molto più stabili nei confronti dei polisolfuri.

Sono stati proposti in letteratura eteri sia lineari che ciclici come DME (o G1), tetraidrfurano, DOL, TEGDME(G4), trietilengligol dimetil etere (G3) [53-55]

Tra questi i principali sono: DME e DOL.

Il dimetiletere DME è un solvente polare con un'alta costante dielettrica relativa e bassa viscosità. È inoltre un buon solvente per i polisolfuri. Il diossolano DOL è utilizzato principalmente perché permette la corretta formazione del SEI sul litio metallico[56]. Anche gli eteri a catena più lunga sono stati ampiamente utilizzati a causa di una maggiore temperatura di ebollizione e stabilità a potenziali più alti. Tuttavia si è riscontrato come sia necessario utilizzare delle miscele di solventi per poter ottenere tutte le caratteristiche richieste al corretto funzionamento di un elettrolita liquido per batterie Li-S[57].

Un'ulteriore strategia proposta per limitare gli effetti dei polisolfuri consiste nell'utilizzo di elettroliti solidi. In una cella tutta allo stato solido l'elettrolita svolge un ruolo chiave. Un buon elettrolita solido deve possedere un'eccellente conducibilità ionica a temperatura ambiente insieme ad una buona stabilità nei confronti del litio ed una ampia finestra di stabilità elettrochimica. I differenti tipi di elettroliti solidi proposti per le batterie Li-S sono elettroliti polimerici [58,59] elettroliti a base di tio-LISICON [60] ed elettroliti solidi a base di $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$ [61]

2.6 Additivi all'elettrolita

Sono stati studiati un alto numero di additivi da aggiungere agli elettroliti liquidi per migliorare le prestazioni delle batterie Li-S. Lo sviluppo di elettroliti congeniali alle batterie litio zolfo prevede spesso l'utilizzo di miscele di più solventi ed anche l'aggiunta di sali come additivi.

Le principali funzioni di questi additivi sono le seguenti: proteggere l'anodo di litio, migliorare la solubilità e stabilità dei polisolfuri nella soluzione, ridurre la viscosità dell'elettrolita. È stato dimostrato come a basse concentrazioni i polisolfuri formino uno strato protettivo di Li_2S sulla superficie dell'anodo di litio[62]. Purtroppo durante il funzionamento della batteria questo strato di solfuro può essere ossidato a formare polisolfuri eliminando di fatto lo strato protettivo sulla superficie dell'elettrodo. Per questo motivo è necessario l'utilizzo di un additivo che faciliti la formazione di uno strato protettivo che risulti stabile nel tempo. Mikhaylik et al. nel 2008 hanno mostrato come il LiNO_3 permetta di inibire quasi del tutto l'effetto shuttle dei polisolfuri[63]. Le

successive analisi superficiali dell'elettrodo di litio hanno mostrato uno strato protettivo molto compatto.[64,65]

Un altro tipo di additivo molto studiato è il P_2S_5 . Anche in questo caso migliora le prestazioni della batteria, infatti in presenza di P_2S_5 si assiste ad una maggiore solubilità dei polisolfuri nella soluzione elettrolitica. Inoltre sulla superficie del litio si assiste alla formazione del complesso Li_2S/P_2S_5 . In questo caso si ottiene un composto ceramico conduttivo che come detto in precedenza viene anche utilizzato come elettrolita solido.[66,67]

Parte II

Attività sperimentali

Nel capitolo riguardante lo stato dell'arte delle batterie Li-S sono state descritte le limitazioni principali che riguardano questa tipologia di batterie. In particolare sono state indicate tra le possibili soluzioni varie modifiche da apportare ai materiali catodici. La tesi di dottorato riguarda tre possibili strategie per migliorare le prestazioni di una batteria Li-S, modificando il materiale catodico. Come già sottolineato nel secondo capitolo infatti non risulta sufficiente l'utilizzo di un elettrodo composto solo da zolfo S₈.

Nel terzo capitolo verranno descritte le caratterizzazioni effettuate su elettrodi di zolfo usando il TiO₂ come materiale protettivo.

Nel quarto capitolo verranno descritte le caratteristiche di materiali catodici a base di Li₂S sintetizzato.

Nel quinto capitolo verrà descritto l'utilizzo di soluzioni di polisolfuri in batterie Li-S.

In questa tesi di dottorato sono stati adottati differenti metodi per la sintesi di materiali elettrodici a base di zolfo e compositi zolfo carbone. Dopo la sintesi i materiali sono stati caratterizzati da un punto di vista fisico, morfologico ed infine elettrochimico. Questo tipo di caratterizzazione permette di mettere in relazione la struttura con le "prestazioni" del materiale elettrodico.

Per la caratterizzazione chimico-fisiche sono state utilizzate la diffrazione a raggi X (XRD), il microscopio a scansione elettronica (SEM), la spettroscopia EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy), l'analisi termogravimetrica (TGA) la calorimetria differenziale a scansione (DSC), la Brunauer-Emmett-Teller BET, tecnica per l'analisi della area superficiale, e la spettroscopia UV/Vis.

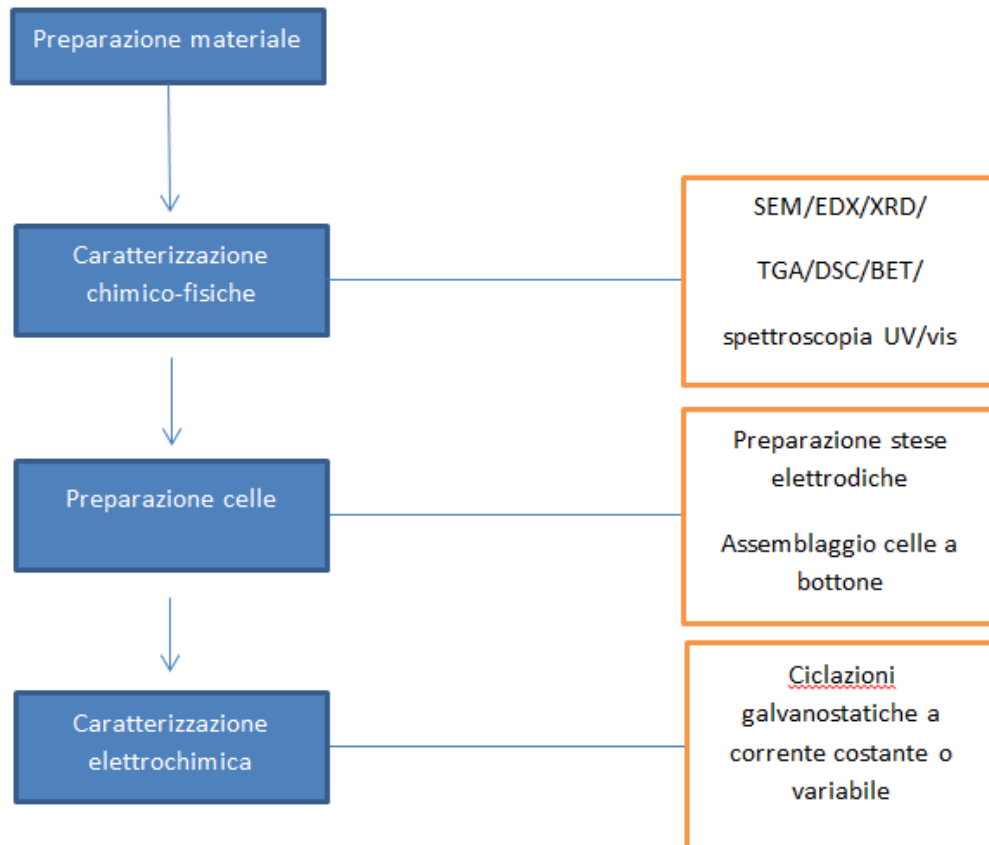
In seguito il materiale sintetizzato viene utilizzato per la preparazione dell'elettrodo. La caratterizzazione elettrochimica permette di valutare le performance del materiale in una batteria.

Le varie operazioni per la caratterizzazione elettrochimica sono state svolte all'interno della camera secca ad umidità controllata (< 20 ppm) e temperatura costante di 20°C. L'assemblaggio delle batterie Li-S è stato svolto utilizzando celle a bottone del tipo LIR2016. Le batterie assemblate sono state collegate ad un ciclatore Maccor Series 4000 a 54 canali posto all'interno della camera secca.

Le comuni tecniche di caratterizzazione elettrochimica prevedono misure di ciclazione galvanostatica anche a differenti correnti.

Tutte le tecniche sopra indicate non sono state utilizzate per ogni singolo materiale sintetizzato, ma in base alle necessità specifiche.

La procedura seguita per l'analisi dei vari materiali elettrochimicamente attivi è rappresentata schematicamente



Capitolo 3

Materiali elettrodici a base di ossido di titanio-zolfo TiO_2/S

3.1 Introduzione

Per cercare di limitare i problemi che relativi alle batterie Li-S sono state proposte varie strategie. Per quanto riguarda l'utilizzo del TiO_2 come materiale protettivo del catodo di zolfo si punta a limitare la dissoluzione dei polisolfuri all'interno dell'elettrolita ed anche avere una struttura a guscio che sia in grado di gestire le variazioni di volume che si osservano a seguito della formazione del Li_2S . In questo modo si può preservare la struttura dell'elettrodo non avendo un graduale impoverimento del contenuto di zolfo nel catodo. In letteratura tra i possibili materiali utilizzati come incapsulanti, i più studiati sono quelli di natura carboniosa[68-71]. Rivestire le particelle di un sottile strato di carbone permette di migliorare la conducibilità del materiale, limitando anche la dissoluzione dei polisolfuri. Tuttavia non viene migliorata in questo modo la stabilità del materiale catodico in seguito all'espansione e successiva contrazione del materiale attivo causata dalla litiazione e de-litiazione.

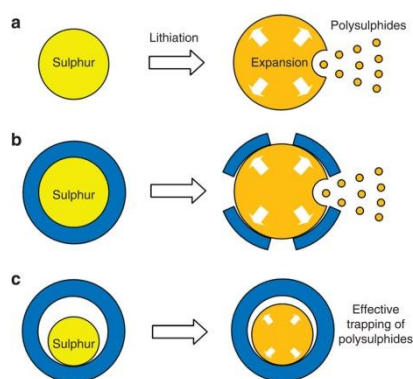


Figura 3.1 rappresentazione schematica [72] della espansione legata alla formazione del solfuro di litio partendo dallo zolfo, in presenza di possibili incapsulanti

L'ossido di titanio svolge inoltre una funzione di assorbimento dei polisolfuri che si formano durante il processo di carica e scarica della batteria. Le caratteristiche descritte possono migliorare in maniera sensibile le prestazioni della cella[73,74]. In letteratura sono stati proposti materiali compositi S- TiO_2 amorfo, con una struttura a guscio di dimensioni nanometriche[75]. Questo tipo di materiale risulta molto stabile nelle prove di lunga durata di ciclazioni galvanostatiche; e mostra anche un'elevata efficienza Coulombica.

Inizialmente gli ossidi metallici come TiO_2 , Ti_4O_7 [76], e MnO_2 [77] sono stati utilizzati semplicemente come additivi al materiale catodico. In questo modo si è osservato che riescono a formare dei forti legami chimici con i polisolfuri. Anche per questo motivo si è pensato di utilizzare questi materiali come incapsulanti per batterie Li-S dalle alte prestazioni[78].

Pertanto nonostante la ridotta conducibilità elettronica dell'ossido di titanio, le caratteristiche di intrappolante dei polisolfuri e la possibilità di gestire l'aumento di volume nella riduzione zolfo/solfuro suggeriscono l'utilizzo del TiO_2 come un valido incapsulante per il catodo di zolfo.

Come detto l'ossido di titanio svolge un ruolo importante durante le reazioni che avvengono sull'elettrodo, perché permette la riduzione del quantitativo dei polisolfuri formati in soluzione limitando così lo "shuttle effect". Allo stesso tempo permette l'interazione con lo zolfo. Si ritiene infatti che l'interazione dovuta all'attrazione elettrostatica tra S-Ti-O favorisca ulteriormente l'assorbimento superficiale dei polisolfuri sul guscio di TiO_2 [79]. Chiaramente anche le dimensioni e la porosità della struttura ospitante svolgono un ruolo di primaria importanza.

In questo capitolo viene descritto l'utilizzo di ossido di titanio come materiale protettivo dello zolfo. Per quanto riguarda questo tipo di incapsulante si ritiene che l'interazione, cioè l'assorbimento adsorbimento tra il guscio di TiO_2 ed i polisolfuri (S_{n-1}^{2-}), possa essere anche influenzato dalle diverse forme cristalline del TiO_2 . Per quanto riguarda questo aspetto non sono presenti in letteratura numerosi studi [80]. Per questo motivo in questo capitolo verranno confrontati vari tipi di materiali catodici costituiti da compositi TiO_2 -S. I tipi di ossido di titanio utilizzato sono anatase, rutilo e infine nanotubi di TiO_2 anatase preparati per via elettrochimica.

3.2 Sintesi del composito TiO_2 -S

Sono presenti in letteratura diverse metodologie per la preparazione di elettrodi compositi. Per quanto riguarda gli elettrodi TiO_2 -S la sintesi dei materiali elettrodici compositi è stata fatta attraverso una dispersione di TiO_2 e S con diversi rapporti in peso. In un caso il rapporto era 7:3 nell'altro 5:5. Le due polveri dopo essere state omogeneizzate attraverso miscelazione meccanica, successivamente sono state trattate per 20 ore a 155°C [81]. La temperatura di 155°C è stata scelta perché a questa temperatura lo zolfo (S_8) diventa liquido ed ha la minima viscosità, riuscendo così a penetrare all'interno della struttura ospitante [82]. Attraverso questa via di sintesi si riescono ad ottenere, in modo relativamente semplice, delle strutture composte da un guscio più o meno compatto di ossido di titanio ed un nucleo centrale composto da zolfo. In questo modo è inoltre

possibile ottenere la dispersione dello zolfo nel TiO_2 in modo maggiormente omogeneo rispetto alla semplice omogeneizzazione meccanica.

Le prove di caratterizzazione sono state quindi eseguite utilizzando TiO_2 con differente struttura cristallina e morfologia; si è utilizzato il TiO_2 con struttura anatase (Hombitan LW-C) e struttura rutilo (Carlo Erba Codex) e un TiO_2 con morfologia nanotubica in forma anatase, al fine di individuare se esista una struttura e/o una morfologia che meglio si presta ad incapsulare lo zolfo.

I nanotubi di TiO_2 con struttura anatase sono stati prodotti per via elettrochimica, attraverso l'anodizzazione di lastre di titanio in cella di elettrolisi. Si applica una differenza di potenziale di 60V per 4 ore, con un catodo di platino in soluzione di glicole etilico con 1 wt% di H_2O deionizzata e 0,25 wt% di NH_4F . I nanotubi di TiO_2 ottenuti per via elettrochimica si formano attraverso l'azione dello ione fluoruro. In questo caso non si tratta di una "crescita" di nanotubi, piuttosto di siti specifici che vengono scavati dall'azione sinergica dell'acqua e del F^- [83].

I nanotubi di TiO_2 ottenuti in forma amorfa vengono in seguito cristallizzati in forma anatase con un trattamento termico a 560 °C per 2 ore [84].

3.3 Caratterizzazione morfologico strutturale

Per quanto riguarda i campioni utilizzati la caratterizzazione morfologica e strutturale è stata effettuata attraverso analisi XRD, SEM ed EDX.

Nella figura 3.2 si riporta lo spettro XRD relativo al TiO_2 anatase (a) e rutilo (b) senza zolfo dopo aver subito il trattamento termico.

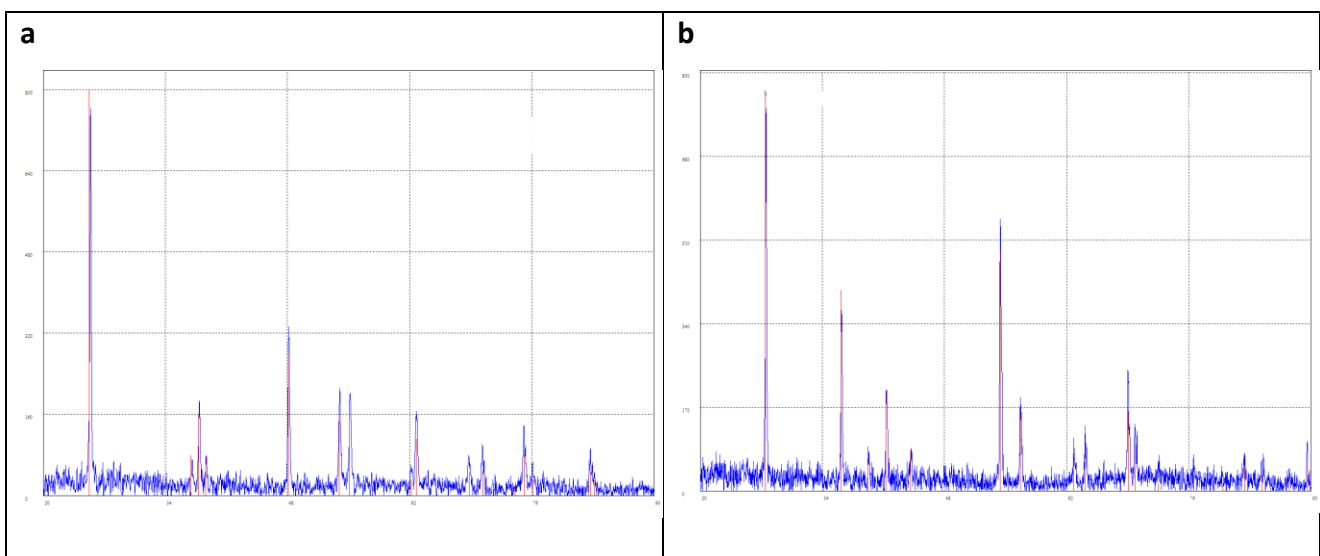


Figura 3.2 Diffattogramma dell' TiO_2 anatase (a) e TiO_2 rutilo (b)

Il diffattogramma riportato in figura 3.2a mostra oltre allo spettro relativo al campione in esame (in blu) anche i riflessi relativi al TiO_2 anatase (in rosso) relativi alla scheda del Joint Committee on

Powder Diffraction Standards 21-1272. La figura 3.2b riporta il diffrattogramma relativo al campione di ossido di titanio rutilo. Come nel caso precedente vengono riportati in rosso anche i riflessi relativi TiO_2 rutilo relativi alla scheda del JCPDS 21-1276. Si può osservare in entrambi i casi una perfetta corrispondenza tra il dato raccolto e il riferimento.

I risultati delle analisi SEM ed EDX ci forniscono informazioni sulla possibilità di ottenere un buon incapsulamento dello zolfo attraverso l'uso del TiO_2 come struttura ospitante.

3.3.1 $\text{TiO}_2(\text{anatase})/\text{S}$ (7:3)

Vengono di seguito riportate le immagini relative alle caratterizzazioni effettuate sul sistema TiO_2 (anatase)/S (7:3). In seguito questo campione verrà chiamato semplicemente *Anatase-S 7:3*. Nella figura 3.3 sono state riportate le foto SEM, con ingrandimenti crescenti da sinistra a destra.

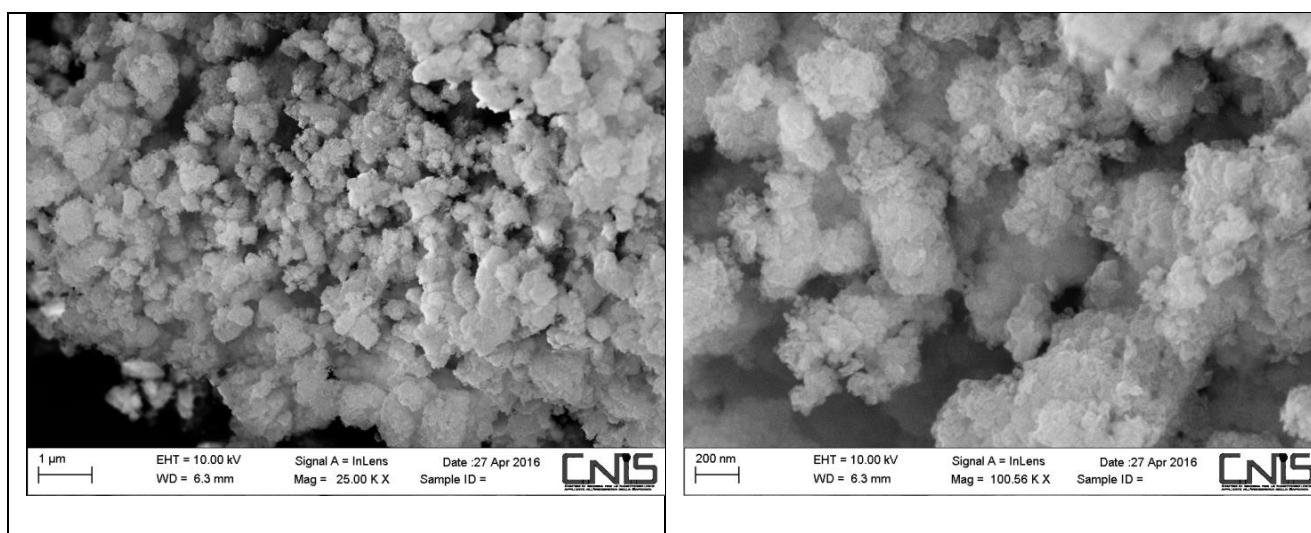


Figura 3.3 Immagini SEM del campione di Anatase-S 7:3 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

È possibile osservare degli agglomerati di particelle abbastanza compatti di dimensioni nanometriche. Aumentando gli ingrandimenti si osservano con maggiore chiarezza queste particelle di dimensioni nanometriche. Attraverso l'analisi EDX abbiamo conferma della presenza dello zolfo e del TiO_2 (figura 3.4).

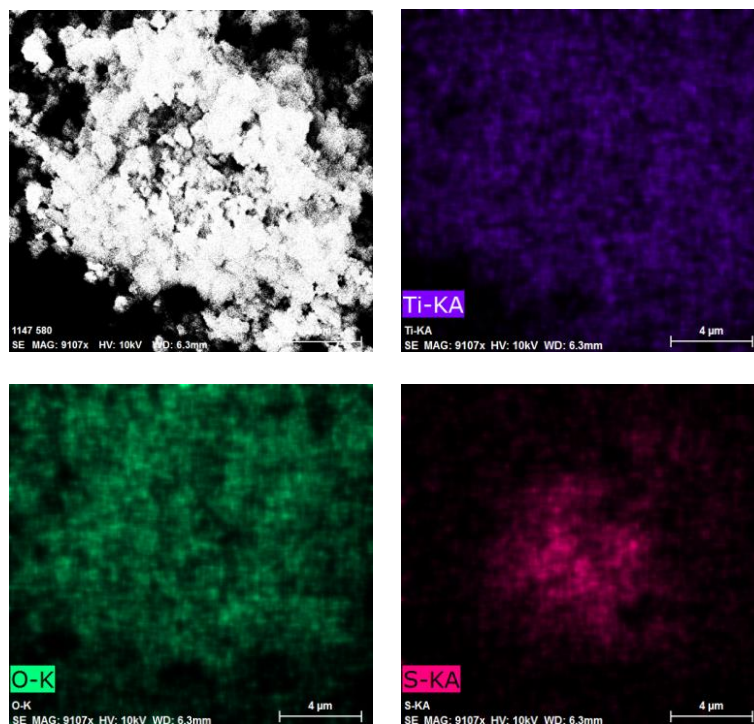


Figura 3.4 analisi EDX del campione Anatase-S 7:3 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso S.

La mappatura EDX ci fornisce informazioni sulla concentrazione relativa di vari elementi presenti all'interno di un'area in esame. Si presenta come un'immagine ripetuta ogni volta con un colore differente in base all'elemento esaminato. Il colore sarà tanto più intenso quanto più alta sarà la concentrazione dell'elemento nell'area sotto osservazione. Si ottiene in questo modo un'indicazione della distribuzione superficiale dei vari elementi relativi ad una determinata immagine SEM.

Dalle mappe riportate in figura 3.4 si può notare che il Ti e l'O (mappa viola e verde) hanno una distribuzione omogenea, lo zolfo (mappa rossa) risulta invece concentrato nella parte centrale del campione in esame. Questa collocazione potrebbe essere causata dalla presenza di un nucleo di zolfo ricoperto da particelle di ossido di titanio.

3.3.2 TiO₂(anatase)/S (5:5)

Nel caso dei campioni di Anatase-S (5:5) si può osservare, figura 3.5, che sono presenti, anche in questo caso, degli agglomerati di dimensioni dell'ordine di μm, abbastanza compatti. Questi agglomerati sono composti superficialmente di particelle di dimensioni nanometriche. Si riscontra in questo caso una buona uniformità del campione. A maggiori ingrandimenti non si riescono ad osservare nuclei (sottostanti) che mostrino una differente morfologia. Si rileva un impaccamento molto compatto dei vari agglomerati.

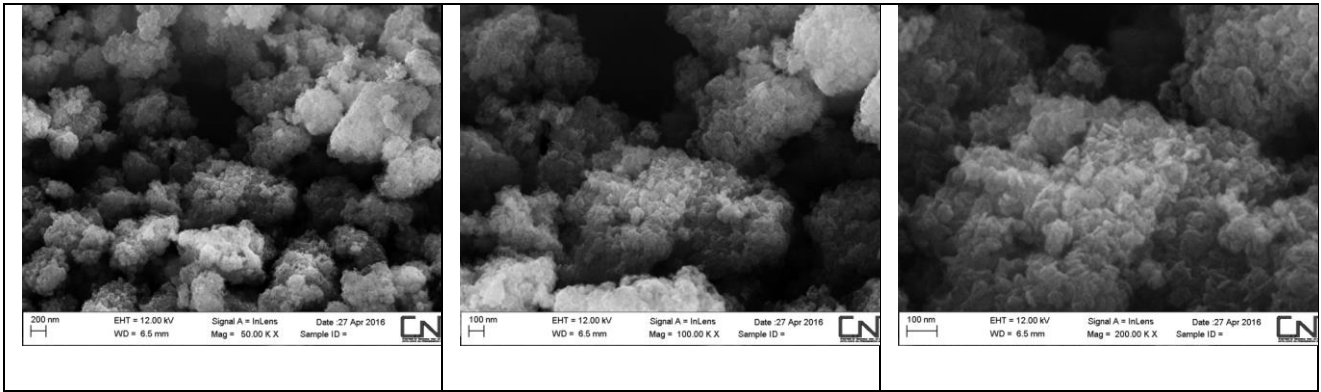


Figura 3.5 immaginiSEM del campione di Anatase-S 5:5 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra.

Dalle misure EDX, figura 3.6, si può osservare lo zolfo presente in tutta l'area in esame, risulta tuttavia evidente come la presenza dello zolfo è maggiormente evidente in alcune zone specifiche. Questo comportamento può essere motivato dal fatto che le particelle di titania hanno ricoperto lo zolfo in maniera non completamente omogenea.

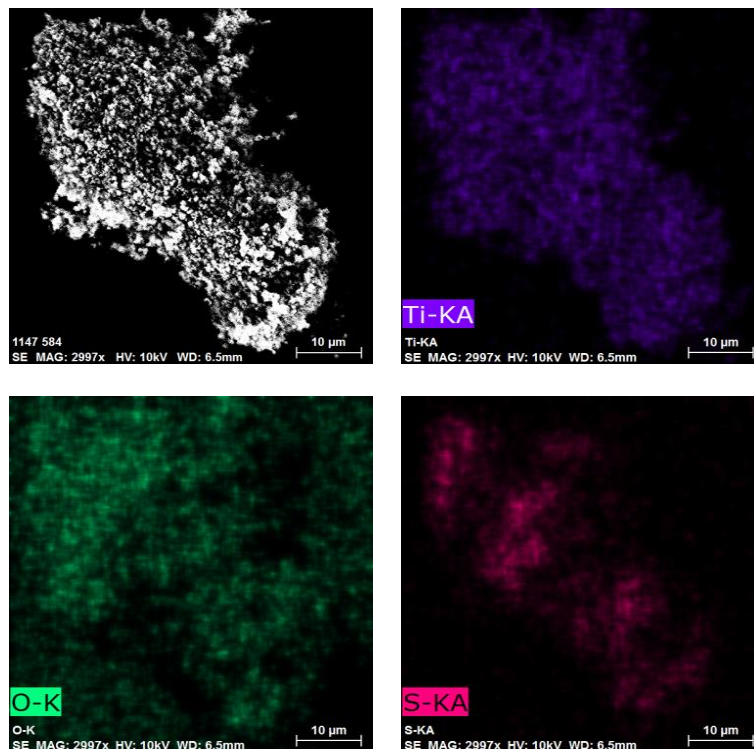


Figura 3.6: analisi EDX del campione Anatase-S 5:5 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso lo S

Anche l'analisi EDX puntuale (figura 3.7) rivela una concentrazione relativa di zolfo, sulla superficie degli agglomerati, inferiore al 2 %. Si può interpretare questo valore supponendo particelle di zolfo uniformemente rivestite di TiO_2 . I risultati dell'analisi SEM-EDX inducono a pensare che le particelle di TiO_2 (anatase) tendano ad aggregarsi tra loro, piuttosto che con lo S, quando l'ossido di titanio è presente in elevata quantità. Mentre l'aumento della quantità di zolfo

induce il TiO_2 a distribuirsi principalmente sulla superficie, garantendo una ricopertura più uniforme che permette un migliore incapsulamento.

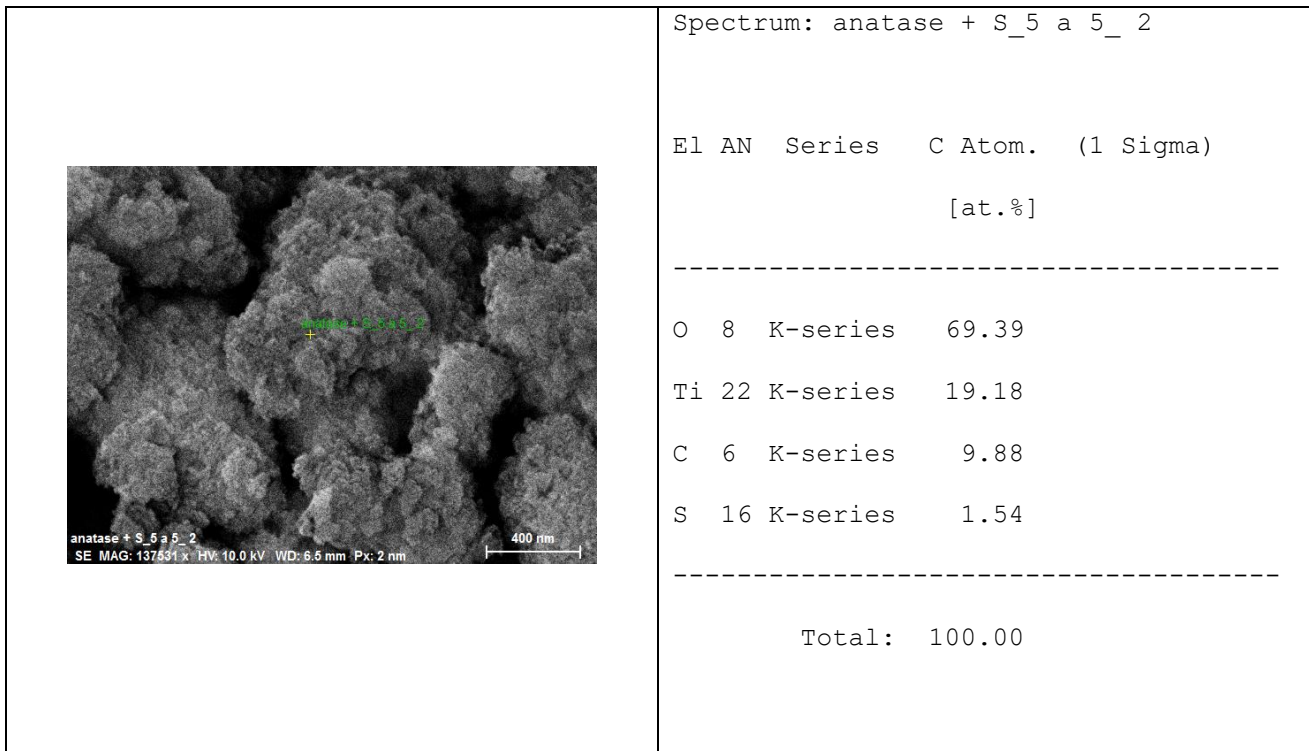


Figura 3.7 analisi EDX puntuale del campione anatase 5:5 la croce gialla indica il punto dove avviene la misura

3.3.3 $\text{TiO}_2(\text{rutilo})/\text{S}$ (7:3)

In seguito vengono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei campioni di $\text{TiO}_2(\text{rutilo})/\text{S}$ (7:3). Come nei casi precedenti verranno in seguito chiamati *Rutilo-S* 7:3. In questo caso la titania con struttura di rutilo viene usata come incapsulante per lo zolfo S, ed il rapporto in peso è 7:3. Le immagini SEM relative ai campioni di Rutilo-S 7:3 sono riportate nella figura 3.8.

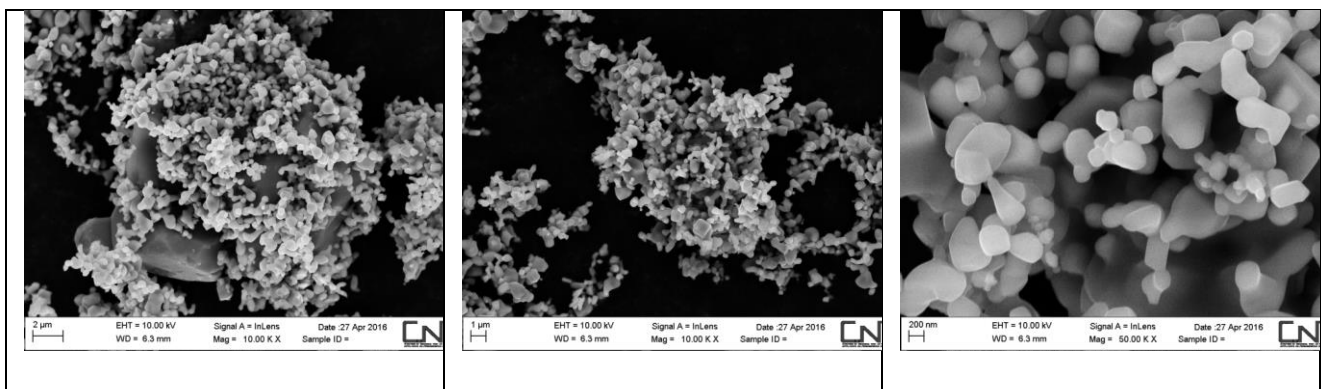


Figura 3.8 immagini SEM del campione di Rutilo-S 7:3 ad ingrandimenti progressivi da destra verso sinistra

Come si può vedere dalle foto della figura 3.8 si osserva una macro-particella con dimensioni di centinaia di micron parzialmente rivestita di particelle di dimensioni di alcune centinaia di

nanometri; complessivamente le particelle di TiO_2 (rutilo) hanno dimensioni maggiori rispetto a quelle di anatase viste in precedenza. Dalla immagine a maggiori ingrandimenti si osserva come queste particelle siano perfettamente lisce di forma tondeggiante o piatta.

Mediante le misure EDX (figura 3.9) abbiamo conferma della presenza di un nucleo di zolfo parzialmente ricoperto di TiO_2 . Infatti le macchie rosse si trovano dove non ci sono le macchie viola del Ti e quelle verdi dell'O.

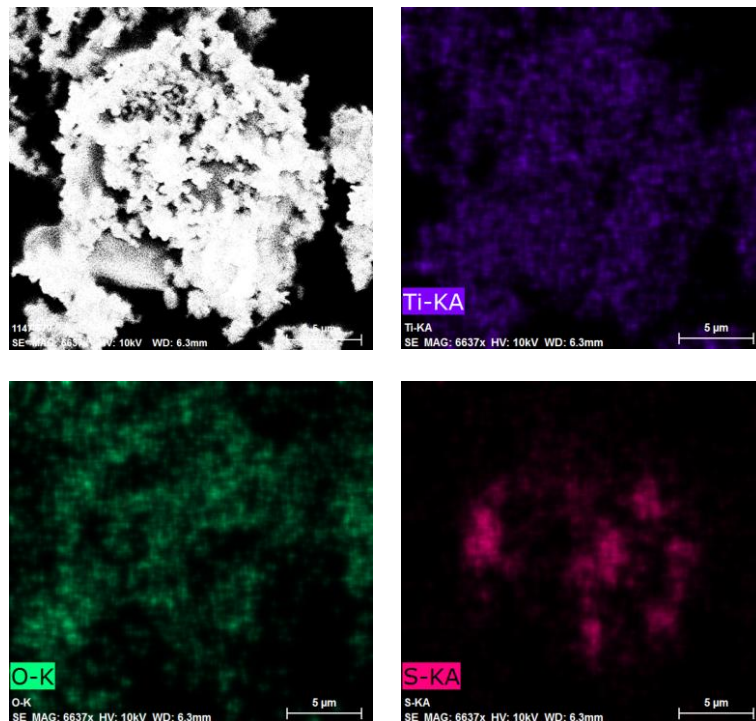


Figura 3.9 analisi EDX del campione Rutilo-S 7:3 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso lo S

3.3.4 TiO_2 (Rutilo)/S (5:5)

Vengono riportate le caratterizzazioni relative al TiO_2 (Rutilo)/zolfo con un rapporto in peso 5:5 (*Rutilo-S* 5:5). Le immagini SEM relativa a questo campione sono riportate nella figura 3.10.

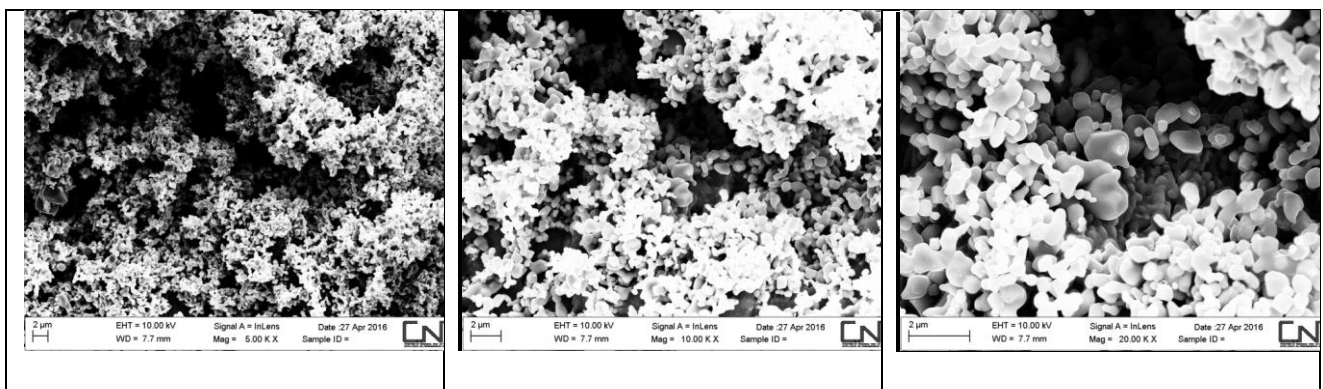


Figura 3.10 immagini SEM del campione di Rutilo-S 5:5 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

Come si può vedere dalle foto si osserva un comportamento simile a quanto osservato con l'anatase, cioè diminuendo il contenuto di TiO_2 ed aumentando quindi quello di zolfo, si osserva un miglioramento per quanto riguarda la ricopertura dello S.

Anche in questo caso sono state eseguite le analisi EDX al fine di constatare la distribuzione elementare superficiale del campione.

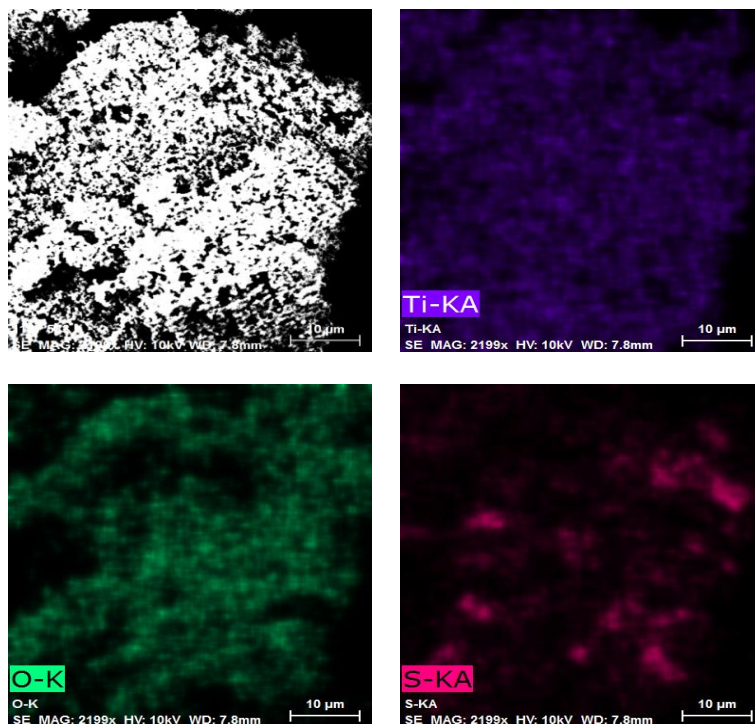


Figura 3.11 analisi EDX del campione Rutilo-S 5:5 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso lo S

Nella figura 3.11, si osserva una distribuzione omogenea del Ti e dell'O che conferma la presenza di TiO_2 in superficie, lo zolfo è mostrato a macchie, più o meno intense. Lo zolfo risulta essere meno superficiale nell'intera area in esame. In riferimento al campione Rutilo-S 7:3 in cui si osservavano porzioni di zolfo non ricoperto, in questo caso la compattezza della struttura "ospitante" è maggiormente uniforme. Queste mappe sono state interpretate come un nucleo centrale di S ricoperto in modo abbastanza uniforme dalla titania.

3.3.5 Nanotubi TiO_2 (Anatase)/S

Nel caso dei nanotubi di TiO_2 (anatase) utilizzati come possibili incapsulanti si osserva nella figura 3.12 la struttura dei nanotubi ottenuti per via elettrochimica. In questo caso si possono riscontrare due aspetti significativi. In primo luogo il diametro dei nanotubi è inferiore ai 100 nm, come si può constatare nell'immagine di destra. Come secondo aspetto si osserva una grande compattezza dei

nanotubi (foto sinistra) che risultano fortemente impaccati e si estendono in formazioni compatte di dimensioni micrometriche. Con queste caratteristiche è possibile supporre che il campione di nanotubi $\text{TiO}_2(\text{Anatase})\text{-S } 7:3$ non si presti per lo scopo di incapsulare lo zolfo. Infatti come riportato nelle immagini seguenti (figura 3.13), la struttura dei nanotubi è molto compatta e resta nettamente distinta dalle “macro” particelle di zolfo. Si può osservare nelle foto una particella più scura dove si trovano distribuiti con differente orientamento alcuni agglomerati di nanotubi di TiO_2 .

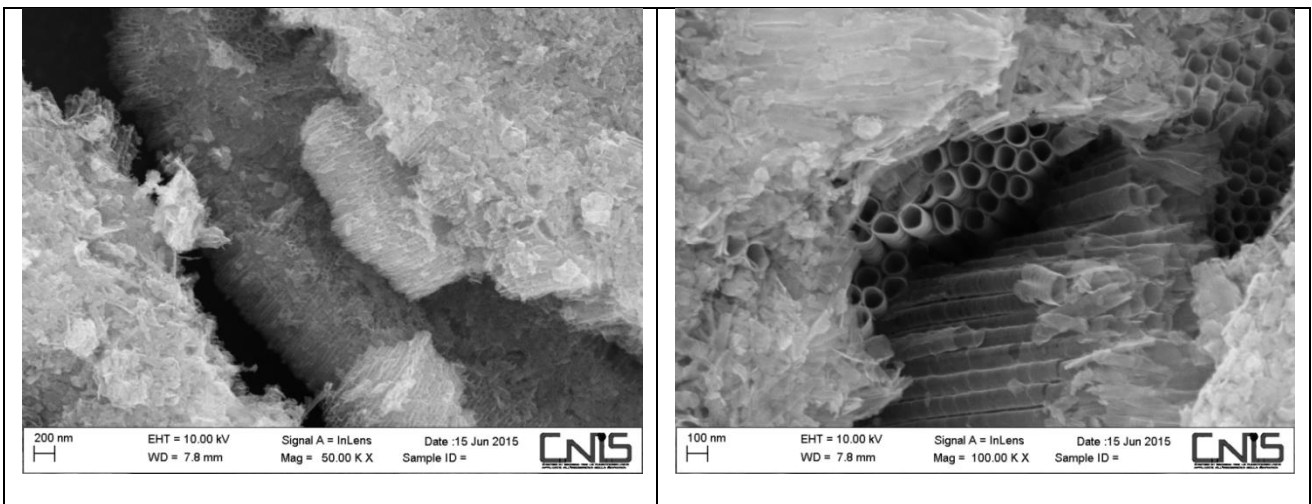


Figura 3.12 immagini SEM dei nanotubi di $\text{TiO}_2(\text{anatse})$ ad ingrandimenti crescenti da sinistra a destra

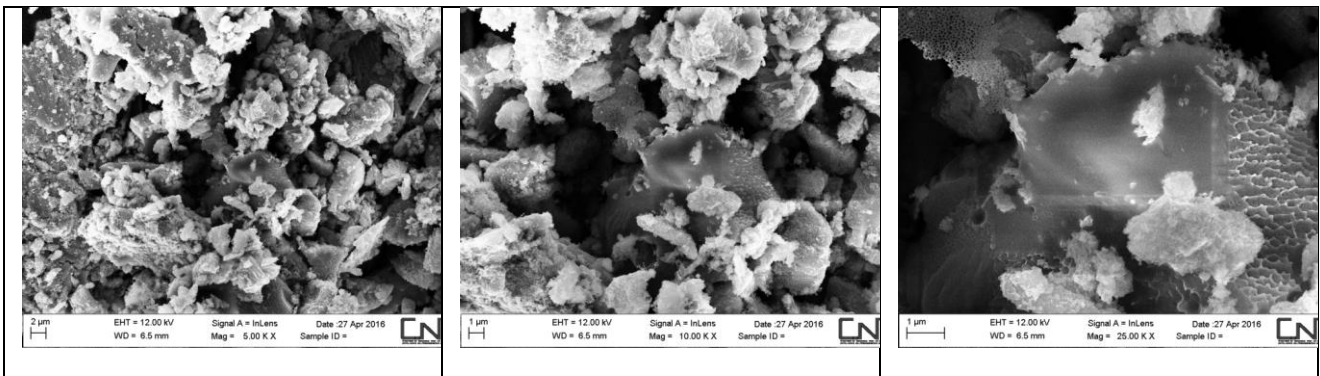


Figura 3.13 Foto SEM del campione di $\text{TiO}_2(\text{anatse})$ Nanotubi-S 7:3 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

Sembra evidente, pertanto, che questo tipo di materiale non riesce ad incapsulare in modo soddisfacente le particelle di zolfo. La conferma viene anche dall’analisi EDX dove si osserva, figura 3.14, una netta separazione di distribuzione dello zolfo rispetto all’ossido di titanio, infatti occupano zone chiaramente distinte.

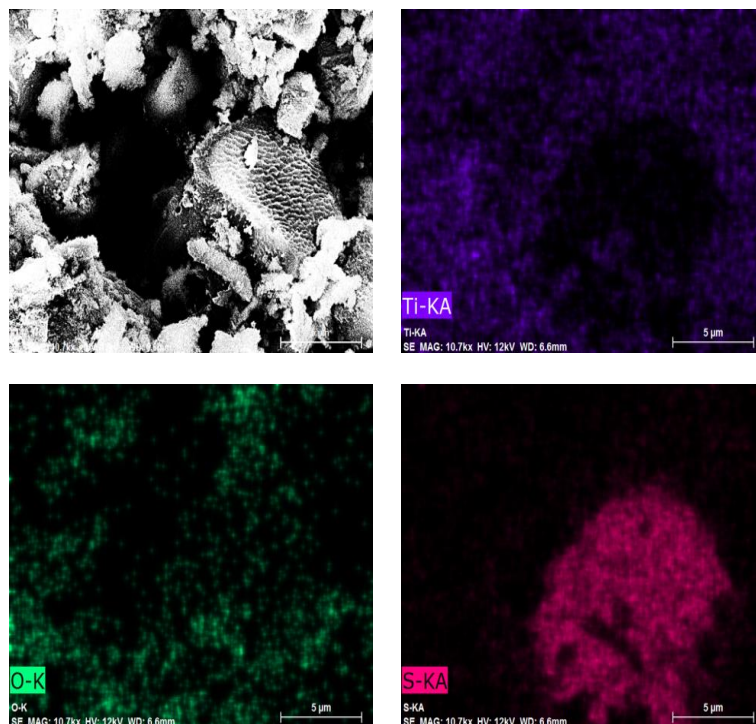


Figura 3.14 analisi EDX del campione $\text{TiO}_2(\text{anatse})$ Nanotubi-S 7:3 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso lo S

3.4 Caratterizzazione elettrochimica

Alla miscela di TiO_2 /zolfo, secondo i diversi rapporti, sono stati aggiunti carbone e teflon. Il carbone aggiunto è di tipo Super P ed è stato addizionato per aumentare la conducibilità del materiale. Il PTFE (Du Pont) permette alla miscela di polveri di trasformarsi in un materiale di natura plastica ottenendo così un composto con un rapporto in peso rispettivamente di 75:17:8. Il materiale ottenuto viene calandrato fino ad ottenere una stesa con uno spessore di circa 40 μm .

Da questa stesa vengono tagliati, con una punzonatrice, degli elettrodi con un diametro di 10 mm.

Come elettrolita è stata utilizzata una miscela di DOL/DME [1,3 diossolano/1,2 dimetossietano] con LITFSI 1M e LiNO_3 0.1M. L'aggiunta di nitrato di litio rispetto alla miscela convenzionale permette la formazione del SEI (Solid Electrolyte Interphase) che si comporta come uno strato di "protezione" davanti all'anodo di litio metallico rendendolo meno soggetto all'effetto dei polisolfuri. Come descritto nel capitolo 2 non è possibile utilizzare elettroliti tradizionalmente adoperati nelle batterie al litio, quindi a base di carbonati, a causa della alta reattività della specie S^{2-} nei confronti del gruppo carbossilico.

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate attraverso misure di ciclazione galvanostatica, utilizzando due tipi differenti di programmi di carica e scarica degli elettrodi. Il

primo è una ciclazione galvanostatica a C/10 sia in carica che in scarica, nel secondo il “rate” di carica è fissato a C/10 ed è sempre lo stesso mentre i “rate” di scarica cambiano passando da C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C. Questo tipo di misure viene utilizzato per verificare il comportamento del materiale in condizioni maggiormente “stressanti” da un punto di vista della cinetica di reazione. Le misure sono state eseguite in entrambi i casi con una finestra di potenziale compresa tra 3 e 1,5V.

3.4.1 TiO₂(Anatase)/S 7:3

Il comportamento elettrochimico del materiale elettrodico preparato utilizzando TiO₂(anatase)/S con rapporto in peso rispettivamente di 7:3 è mostrato nella figura 3.15. Si riporta la variazione del potenziale in carica e scarica rispetto alla capacità specifica (a) e la variazione della capacità specifica con il numero di cicli e l’efficienza Coulombica (b).

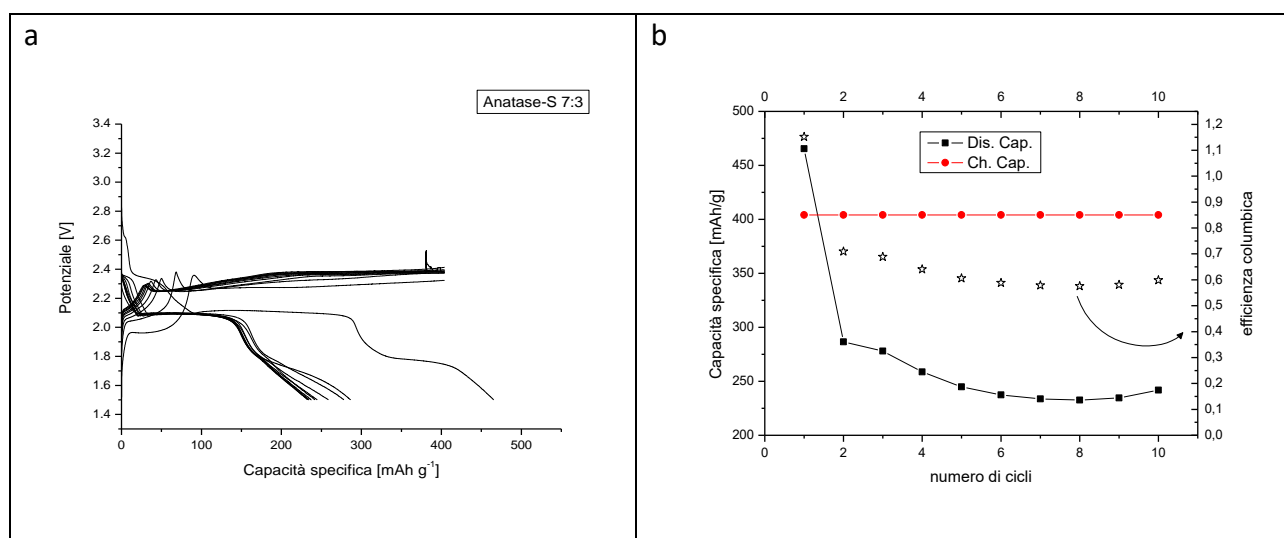


Figura 3.15 TiO₂ anatase-S 7:3 Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Coulombica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Questo materiale non riesce ad avere mai una carica completa, intesa come il raggiungimento del potenziale impostato, infatti, non si raggiunge in nessun ciclo di carica la tensione di fine carica che era stata impostata a 3 V. Si può notare inoltre la grande differenza in termini di capacità tra la carica e la scarica di circa 200 mAh/g. La motivazione di questo comportamento va ricercata nell’effetto “shuttle”. Durante il processo di carica si formano delle catene S_n²⁻ che si riducono sulla superficie del litio metallico e successivamente si ossidano sulla superficie dell’elettrodo di S. Complessivamente quindi viene ossidato su un elettrodo ciò che precedentemente viene ridotto sulla superficie dell’altro elettrodo. Quindi gli elettroni che vengono forniti durante la carica, non provengono effettivamente dal catodo ma da queste specie parassite. Questo fenomeno si osserva in carica ad uno specifico potenziale di 2.3 V. Per questo si riscontrano nel campione *Anatase-S 7:3*

delle capacità in carica decisamente più alte rispetto alla scarica, anche se sono capacità fittizie perché non utilizzabili ai fini delle batterie. In presenza dell'effetto shuttle anche l'efficienza Coulombica risulta decisamente bassa.

Si può inoltre notare che il TiO_2 (anatase) contribuisce alla capacità complessiva della batteria, infatti il plateau della prima scarica e i tratti con pendenza ridotta che si osservano ad un potenziale di circa 1.8 V non appartengono allo zolfo ma al TiO_2 . Questo sta ad indicare che l'ossido di titanio in forma anatase partecipa anche alla reazione redox e non si comporta solamente da supporto ospitante inerte.

Vengono di seguito riportate le misure svolte a "rate" di scarica variabile.

La figura 3.16 si riferisce al materiale elettrodo *Anatase-S 7:3*. Le misure svolte confermano quanto osservato nelle misure a $C/10$, anche variando la corrente di scarica e facendo un numero maggiore di cicli.

Nell'immagine 3.16a, in cui si riportano i primi sei cicli ottenuti a $C/10$, $C/5$, C , $2C$, $3C$ e $5C$, si può notare come la carica risulti completa solamente in tre cicli (corrispondenti alla scarica a $C/10$, C e $2C$). Questo comportamento differente dalle prove eseguite a $C/10$, dipende dal quantitativo di polisolfuri disciolti che si sono formati durante la scarica che precede il processo di carica. A destra abbiamo i cicli che vanno da 72° al 78° sempre a $C/10$, $C/5$, C , $2C$, $3C$ e $5C$ (figura 3.16b). In questo caso si osserva solamente il contributo elettrochimico legato al TiO_2 (potenziale di carica 1.9 V e di scarica 1.75). Da quest'ultimo grafico sembrerebbe che lo zolfo non sia più presente.

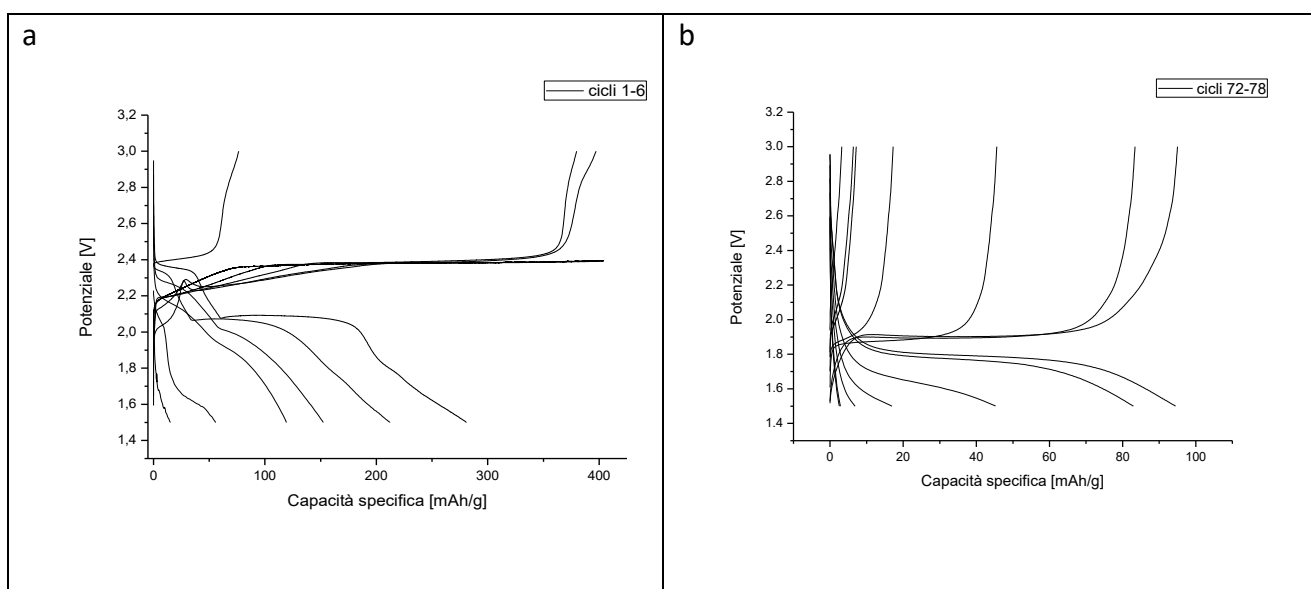


Figura 3.16 [*anatase-S 7:3*] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a $C/10$ scaricato a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono pari a $C/10$, $C/5$, C , $2C$, $3C$ e $5C$. A sinistra vengono riportati i cicli da 1 a 6 (a), a destra da 72-78 (b).

Dai dati che emergono dalle prove di caratterizzazione elettrochimica relative al campione *Anatase-S 7:3* si può affermare che il materiale elettrodico testato non risulta adatto all'utilizzo in una batteria Li-S, nonostante con il TiO₂ anatase il rapporto 7:3 con lo zolfo si riesca ad ottenere una parziale ricopertura dello zolfo.

3.4.2 TiO₂(anatase)/S 5:5

Nel materiale con un più alto contenuto di zolfo rispetto al TiO₂ (rapporto in peso 5:5), si osserva (figura 3.17) in scarica una capacità specifica comparabile con il campione in cui il rapporto titanio-zolfo era 7:3. Nella prima scarica il valore di capacità specifica è intorno a 450 mAh/g. In questo caso solo i primi cicli presentano una carica non completa, successivamente il materiale carica regolarmente fino al potenziale di 3V. Un altro aspetto importante è legato al fatto che anche i valori di capacità specifica ottenuti in scarica tendono ad aumentare sempre di più con un miglioramento complessivo della reversibilità del processo di carica e scarica.

Si può osservare inoltre come il contributo elettrochimico legato al TiO₂ risulti inferiore (plateau in scarica a 1,75 V) rispetto ad *Anatase/S 7:3*. Infine durante il susseguirsi dei cicli l'efficienza Coulombica migliora tendendo verso valori prossimi all'unità.

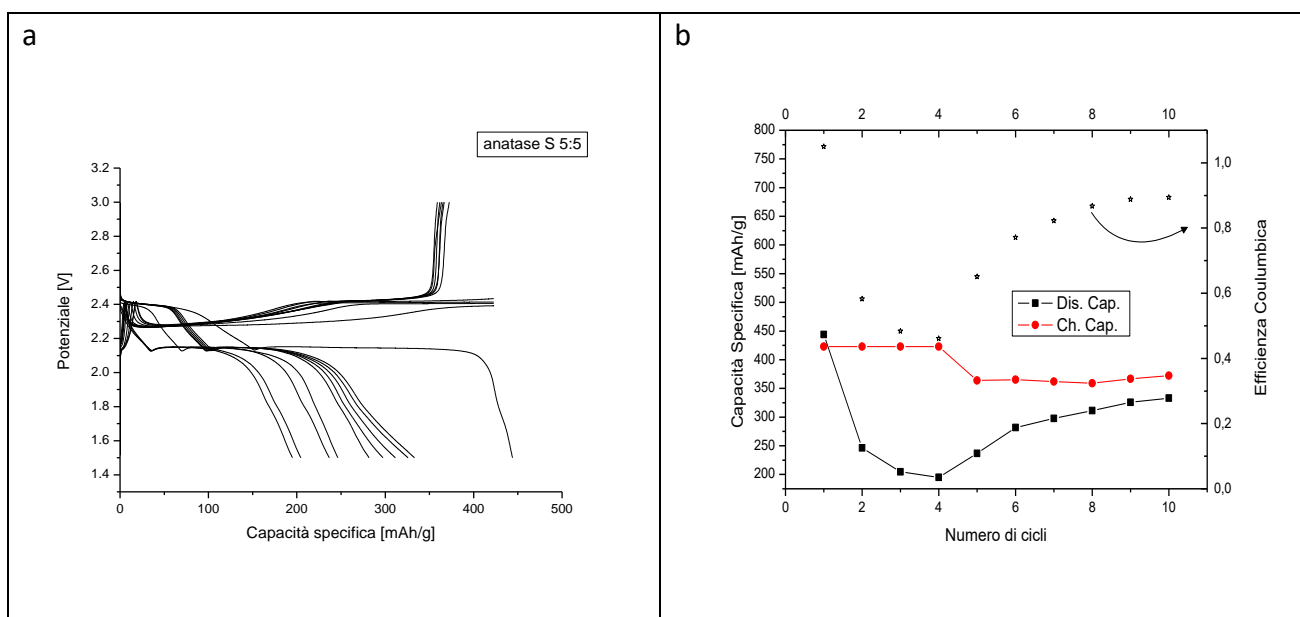


Figura 3.17 TiO₂ anatase-S 5:5 Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Coulombica (b). Elettrodo fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Le misure svolte a correnti di scarica variabili C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C, sono riportate in figura 3.18. Nei per i primi sei cicli (3.18a) si osservano valori di capacità specifica che diminuiscono all'aumentare della corrente di scarica. In questo caso le cariche raggiungono sempre il potenziale

di fine carica (3 V). Inizialmente non ci sono indicazioni sulla presenza di reazioni redox parassite legate alla presenza di polisolfuri disciolti. Nella scarica a C/10 si vede in maniera netta il contributo alla capacità del TiO₂ (tratto a 1.8V).

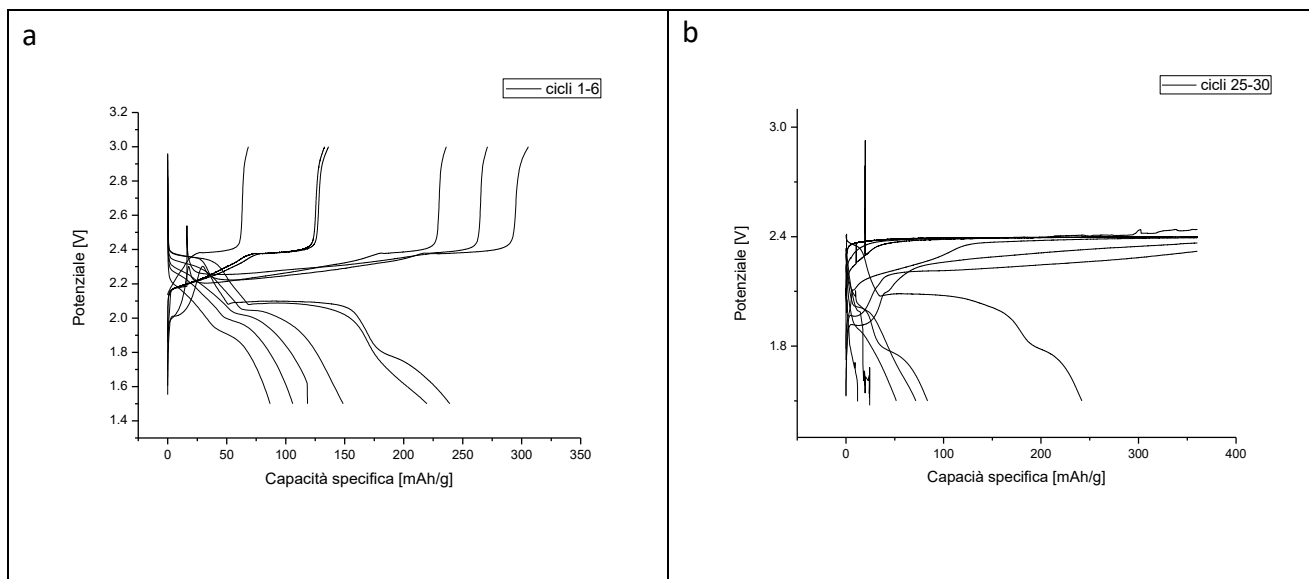


Figura 3.18 [anatase-S 5-5] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a C/10 scaricato a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A sinistra vengono riportati i cicli da 1 a 6 (a), a destra da 25-30 (b).

Nei cicli successivi riportati nel grafico di destra della figura 3.18b, si osserva una completa variazione dei profili di carica. Per i cicli che vanno dal 25° al 30° non viene mai raggiunto il potenziale di 3 volt impostato. Inoltre i profili di tensione risultano molto irregolari. Questo comportamento indica che il materiale tende a degradarsi con il susseguirsi dei cicli di carica e scarica. Il campione *Anatase/S 5:5* presenta delle caratteristiche elettrochimiche migliori rispetto all' *Anatase/S 7:3*, tuttavia non sufficienti ad ottenere un valido catodo per una batteria Li-S.

3.4.3 TiO₂(Rutilo)/S 7:3

Viene riportato nella Figura 3.19 il comportamento elettrochimico del materiale elettrodo preparato utilizzando *Rutilo/S 7:3*. Rispetto al campione contenente anatase, si osserva che il contributo alla capacità specifica legato all'attività elettrochimica del TiO₂ è decisamente inferiore. In questo campione non si osservano i profili tipici dell'effetto shuttle: le cariche raggiungono sempre il valore di fine carica. Inoltre i profili di tensione mostrano buoni valori di ripetibilità. I valori dell'efficienza Coulombica tendono a diminuire negli ultimi cicli; questo comportamento indica una degradazione dell'elettrodo che causa una diminuzione della reversibilità del processo elettrochimico.

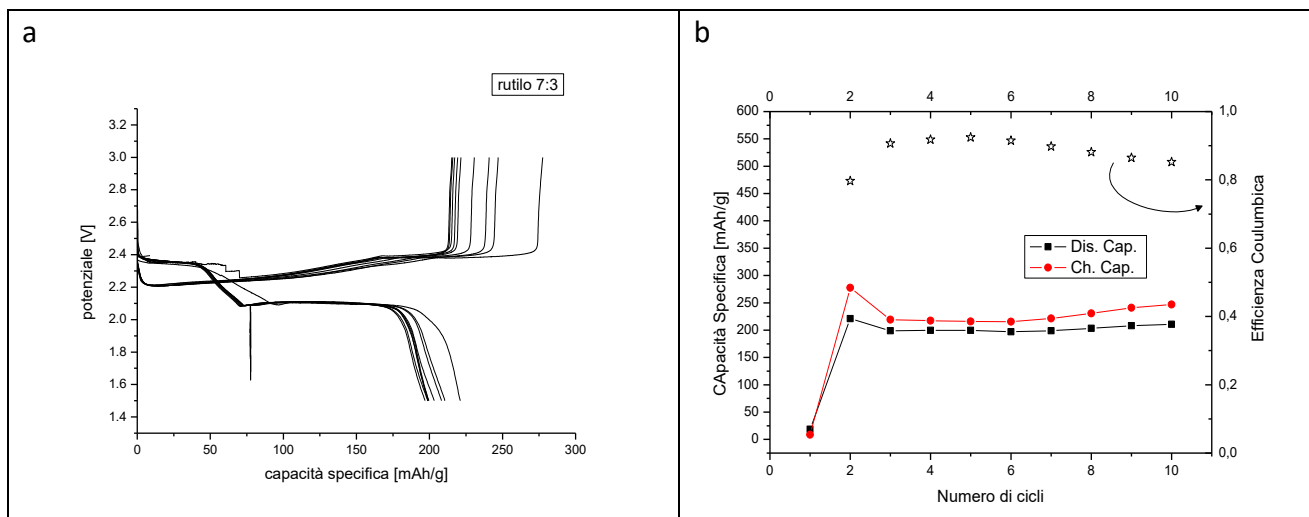


Figura 3.19 Campione Rutilo-S 7:3. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli ed efficienza Coulombica (b). La pila è stata fatta ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Per avere maggiori informazioni sulle prestazioni elettrochimiche del materiale sono state fatte delle ciclazioni prolungate variando la corrente di scarica durante i cicli utilizzando il programma di misure galvanostatiche in uso anche nei campioni precedenti. Nella figura 3.20 sono riportati profili di tensione in funzione della capacità specifica. A sinistra sono stati riportati i primi 6 cicli, a destra i cicli dal 72-78. Inizialmente non ci sono contributi elettrochimici riconducibili alla presenza dei polisolfuri, le cariche si concludono tutte (figura 3.20a). Si può osservare come all'aumentare della corrente di scarica si riscontri una sensibile diminuzione dei valori di capacità specifica, che passano da circa 210 mAh/g a 80. Si nota inoltre una differente forma del profilo: nella scarica a 5C non si riesce ad osservare il plateau a 2.1 V. Andando avanti nella ciclazione (i cicli dal 72 al 78 figura 3.20b) non vengono più raggiunti i potenziali di fine carica. In questo caso si osserva per tutti i cicli la presenza dell'effetto shuttle. L'elettrodo risulta pertanto degradato. Anche in questo caso l'incapsulamento con il TiO_2 rutilo 7:3 non risulta efficace.

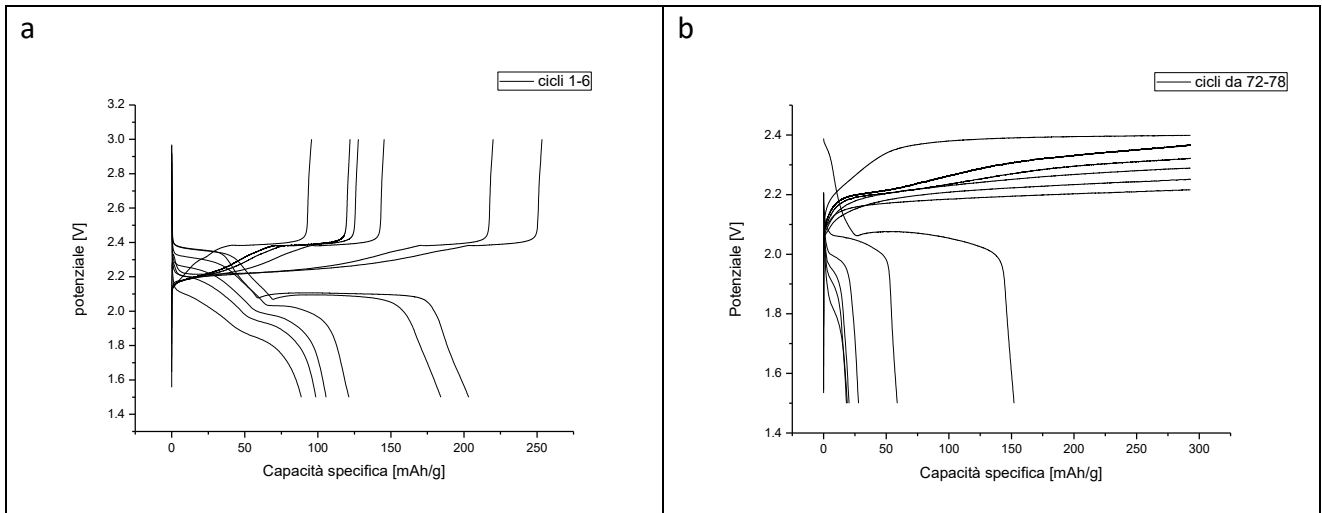


Figura 3.20 [rutilo-S 7-3] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a C/10 scaricato a differenti rate di scarica pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A sinistra vengono riportati i primi 6 cicli (a), a destra dal 72 al 78 (b).

3.4.4 TiO₂(Rutilo)/S 5:5

Nel caso del campione TiO₂(rutilo)-S 5:5 (figura3.21) i profili di tensione sono caratterizzati da una buona stabilità nel tempo, infatti risultano sovrapposti nel susseguirsi dei vari cicli di carica e scarica. Anche in questo campione il contributo alla capacità specifica legato all'ossido di titanio è inferiore al 10% della capacità totale, rispetto ai campioni di anatase in cui questo contributo è superiore al 20%. Si riscontra anche una buona reversibilità del processo di carica e scarica, l'efficienza Coulombica mostra valori prossimi all'unità. I valori di capacità specifica sono intorno ai 200 mAh/g. In questo tipo di caratterizzazione non si osservano cariche infinite con plateau a 2,3V; non viene riscontrato quindi l'effetto shuttle.

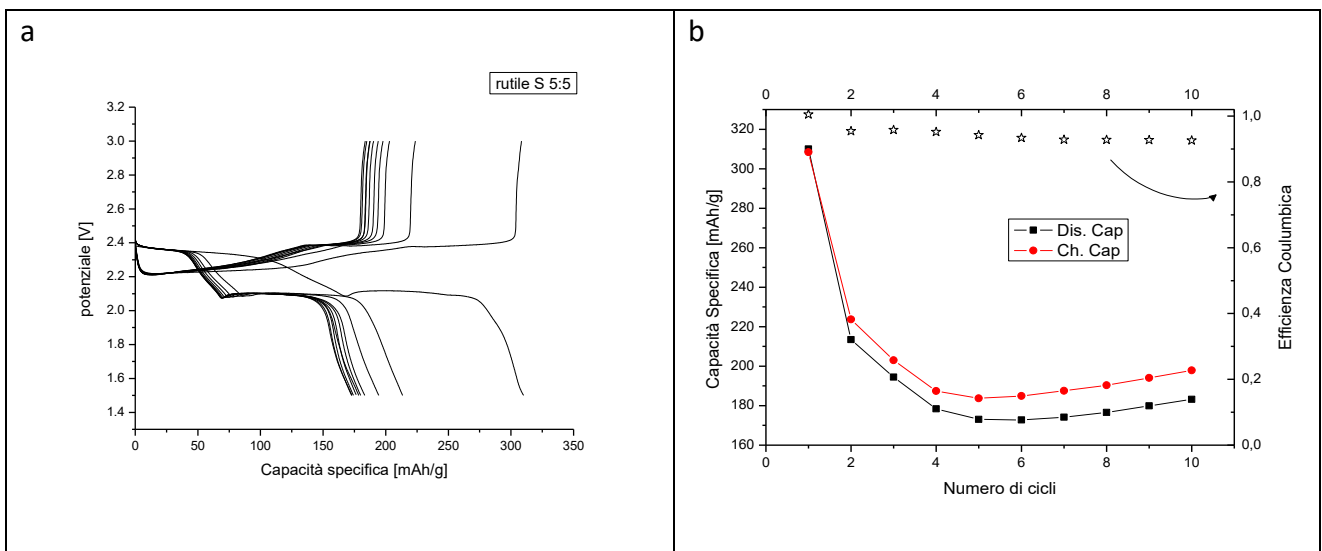


Figura 3.21 [rutilo-S 5:5] Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a) ; capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Coulombica (b). Elettrodo fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Per quanto riguarda le ciclazioni prolungate variando il C rate durante i cicli, nella figura 3.22 sono stati riportati profili di tensione in funzione della capacità specifica per una cella caricata a C/10 e scaricata a differenti rate pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C.

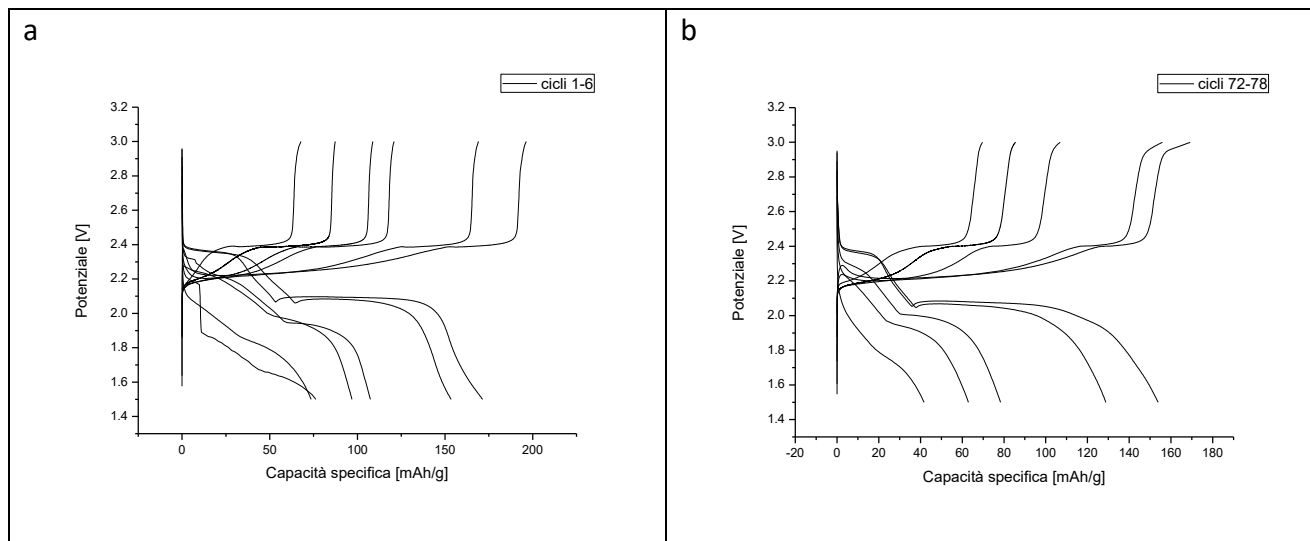


Figura 3.22 [rutilo-S 5-5] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a C/10 scaricato a differenti rate di scarica . I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A sinistra vengono riportati i primi 6 cicli (a), a destra dal 72 al 78 (b).

Il comportamento del materiale $\text{TiO}_2(\text{Rutilo})\text{-S}$ in rapporto 5:5 mostra le migliori prestazioni in termini di resistenza all'effetto shuttle. Come si vede in figura 3.22b le prestazioni elettrochimiche dopo 72 cicli risultano praticamente invariate in termini di capacità specifica rispetto ai primi sei cicli (figura 3.22a). La forma dei profili di tensione risulta ripetibile nel tempo confermando la reversibilità del processo. Il materiale si comporta positivamente anche ad alte correnti di scarica, infatti dopo 78 cicli, a 5C, (scarica completa in 6 minuti) il valore di capacità specifica è di circa 45 mAh/g. Quindi rispetto ai vari campioni testati in precedenza il rutilo in rapporto 5:5 permette di ottenere un materiale dalle migliori caratteristiche elettrochimiche. Pertanto è possibile ottenere un materiale composito ossido di titanio-zolfo che sia sufficientemente stabile ed in cui non si manifesti l'effetto shuttle causato dalla massiccia dissoluzione di polisolfuri in soluzione.

Le misure riguardanti i materiali attivi prodotti utilizzando i nanotubi di anatase in rapporto 7:3 con lo zolfo non vengono riportati perché come visto dalle caratterizzazioni morfologico strutturali i nanotubi non sono idonei ad essere utilizzati come incapsulanti dello zolfo. Pertanto la caratterizzazione elettrochimica fornisce informazioni non utili allo scopo prefisso.

3.5 Conclusioni

L'ossido di titanio utilizzato come incapsulante per lo zolfo nei catodi delle batterie Li-S presenta alcune limitazioni. In primo luogo si riduce il quantitativo di zolfo all'interno dell'elettrodo, pertanto i valori di capacità specifica che vengono ottenuti sono decisamente inferiori al valore di capacità teorica dello zolfo. Inoltre le strutture a guscio di TiO_2 presentano una conducibilità limitata.

Dalla caratterizzazione morfologica si osserva che il rapporto ottimale con cui si ottengono strutture di ossido di titanio con all'interno particelle di zolfo è 5:5. Con questo rapporto in peso, tra i due costituenti dell'elettrodo composito, si riesce ad ottenere un buon incapsulamento dello zolfo, utilizzando il TiO_2 in forma anatase e rutilo.

Dalla caratterizzazione elettrochimica sono emerse informazioni utili per individuare le differenze tra le diverse forme di TiO_2 . Si osserva una grande differenza tra le misure svolte utilizzando la forma anatase dell'ossido di titanio rispetto al rutilo. Inoltre sono stati confermati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni morfologiche, infatti i due differenti rapporti 7:3 e 5:5 mostrano comportamenti elettrochimici diversi. Nel primo caso si osserva l'effetto shuttle in tutte e due le diverse tipologie di TiO_2 . Questo comportamento dipende da un inefficace incapsulamento delle particelle di zolfo che si manifesta nei campioni preparati con rapporto ossido di titanio e zolfo di 7:3. Nel caso del rapporto 5:5 l'incapsulamento è più efficace e nel caso del *Rutilo*5:5 si riesce ad ottenere un materiale elettrodico stabile nel tempo per oltre 70 cicli di carica e scarica a differenti rate.

In conclusione tra le diverse forme il TiO_2 rutilo si presenta come il migliore ad essere utilizzato come incapsulante per lo zolfo. In particolare il composito TiO_2 rutilo-S in rapporto 5:5 è quello che presenta le migliori caratteristiche elettrochimiche in termini di stabilità nel tempo. Questo comportamento garantisce una migliore protezione dalla formazione dei polisolfuri. Inoltre il materiale attivo risulta stabile anche ad alte correnti di scarica.

È possibile ottenere elettrodi compositi TiO_2 -S in cui siano limitati fortemente i problemi legati alla dissoluzione dei polisolfuri in soluzione. Tuttavia i materiali prodotti mostrano dei valori di capacità non sufficienti per un uso pratico in una cella Li-S.

Capitolo 4

Materiali catodici a base di solfuro di litio Li_2S

4.1 Introduzione

Uno dei principali limiti che può rappresentare un ostacolo alla diffusione delle batterie Li-S è la presenza del litio metallico all'interno delle celle. Prendendo come riferimento le batterie Li-ione, nel tempo si è assistito ad una progressiva sostituzione del litio metallico con materiali anodici alternativi, ad esempio grafite. Questo avvicendamento è stato possibile grazie all'introduzione di materiali catodici contenenti Li all'interno della struttura. Pertanto uno degli obiettivi a lungo termine per le batterie allo zolfo potrebbe essere l'utilizzo di materiali catodici già "litiati" con il fine di introdurre in seguito materiali anodici alternativi al litio metallico.

Tra i materiali catodici maggiormente studiati il solfuro di litio rappresenta il più importante. Il Li_2S è la forma completamente litiata dello zolfo e presenta un'elevata capacità teorica 1166 mAh/g [85]. Le problematiche principali che concernono questo genere di materiale sono simili a quelle riscontrate per gli elettrodi di zolfo: bassa conducibilità elettronica, formazione di polisolfuri solubili durante il funzionamento della cella e scarse prestazioni nelle prove a lungo termine. Inoltre il solfuro di litio è fortemente igroscopico quindi contrariamente allo zolfo non può essere preparato attraverso reazioni che prevedano la presenza di un ambiente acquoso[86]. Analogamente a quanto successo con lo zolfo, al fine di migliorare le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di solfuro di litio, sono state proposte numerose strategie. Tra queste le più ricorrenti in letteratura prevedono l'aggiunta di additivi conduttivi [87,88], il rivestimento delle particelle di Li_2S con strati sottili di carbone o polimeri conduttivi [89-91], ed anche l'utilizzo di nuovi elettroliti alternativi [92,93]. Tuttavia la maggior parte dei materiali proposti che hanno mostrato alte prestazioni richiedono preparazioni piuttosto articolate.

Nel complesso i materiali catodici a base di Li_2S rivestono ancora un ruolo marginale per quanto riguarda l'intera ricerca sulle batterie Li-S, infatti le pubblicazioni dedicate a questo argomento rappresentano una percentuale ridotta rispetto al numero complessivo di articoli riguardanti i materiali catodici per batterie allo zolfo. Tuttavia vista l'elevata importanza di trovare materiali attivi che permettano la sostituzione degli anodi di Li con anodi alternativi, il capitolo 4 è stato dedicato al confronto di vari materiali catodici a base di Li_2S prodotti attraverso semplici metodi di

sintesi. In particolare il confronto riguarda il solfuro di tipo commerciale e quello da noi sintetizzato in laboratorio.

4.2 Preparazione dei materiali catodici a base di Li_2S

Uno tra i problemi principali del Li_2S è la sua elevata resistenza elettrica, per limitare questo problema come primo approccio si è cercato di ridurre le dimensioni delle particelle di solfuro. A questo scopo sono state fatte delle macinazioni utilizzando la tecnica del “ball milling”. Durante questa macinazione è stato inoltre aggiunto del carbone al fine di aumentare la conducibilità del materiale attivo. Questo tipo di trattamento è stato utilizzato su tutti i campioni in seguito riportati.

I vari campioni utilizzati sono stati Li_2S commerciale e sintetizzato.

Per la preparazione del solfuro di litio è stata eseguita una sintesi meccano-chimica partendo da nitrato di litio e zolfo; lo scopo è quello di ottenere particelle di solfuro di dimensioni nanometriche. Un successivo passaggio prevede l’aggiunta di pirrolo alla miscela di Li_2S e C, che è stata poi trattata termicamente in aria, o in azoto, con lo scopo di formare sulla superficie delle particelle di solfuro un sottile strato di polipirrolo. L’obiettivo è quello di formare un rivestimento di polimero conduttivo con lo scopo di migliorare ulteriormente la conducibilità elettrica[94].

Verranno indicate schematicamente nel dettaglio le procedure utilizzate per la preparazione dei vari campioni.

- *Solfuro commerciale:*

Il materiale elettrodico preparato partendo dal solfuro commerciale è stato “sintetizzato” miscelando con ball-milling Li_2S (fluka) e carbone super P (rapporto 9:1 in peso) per 8 ore. Sono stati preparati 2 differenti campioni. Nel primo caso le polveri sono state omogeneizzate attraverso un “ball-milling” blando come scuotimento (frequenza 3 Hz). Il campione preparato in questa maniera prende il nome di *Materiale F_1*. L’altro campione è stato preparato attraverso macinazione delle polveri con ball-milling ad alta intensità (frequenza 30Hz), anche in questo caso per 8 ore. Questo secondo campione viene in seguito indicato come *Materiale F_2*.

- *Sintesi del solfuro di litio:*

La sintesi in laboratorio dell’ Li_2S consiste nel mescolamento di Li_3N e S con un rapporto in peso 1:1. Questo rapporto è equivalente, in moli, ad un leggero eccesso di litio che serve ad eliminare l’acqua che è adsorbita nelle polveri. È importante che tutta l’acqua presente venga eliminata vista l’elevata igroscopicità del solfuro, che si degraderebbe immediatamente. La miscela di Li_3N e S è

stata mescolata con la tecnica del ball-milling intenso per 1h; durante il trattamento si realizza la formazione di Li₂S in base alla seguente reazione:



Successivamente, al campione di Li₂S si aggiunge carbone super P con rapporto in peso rispettivamente 9:1 e la miscela è stata sottoposta a ball-milling intenso per 8h.

Con la denominazione *Materiale F_3* si indica il campione ottenuto mediante la sintesi sopra descritta.

- *Li₂S-C/pirrolo*

È stato quindi introdotto un ulteriore passaggio, che riguarda solamente i campioni di solfuro prodotto per meccano sintesi. Nella preparazione del materiale catodico è stato aggiunto il pirrolo in un rapporto Li₂S-C/pirrolo di 4:1 nel tentativo di ottenere un sottile strato superficiale che rivesta le particelle di solfuro; lo scopo di questo strato è garantire una migliore conducibilità del campione e limitare la formazione di polisolfuri durante i processi elettrochimici. Sono stati preparati e caratterizzati diversi campioni:

- Nel campione denominato come *Materiale F_4*, il composito Li₂S-C ed il pirrolo vengono miscelati in mortaio d'agata per 15 minuti.

- Il campione *Materiale F_5* viene preparato miscelando Li₂S-C/pirrolo in mortaio di d'agata per 15 minuti, successivamente vengono trattati termicamente in aria a 600°C per 8h. Il trattamento termico è stato introdotto nella sintesi al fine di rendere possibile la polimerizzazione del pirrolo.

- Con il nome *Materiale F_6* si intende un campione preparato partendo da Li₂S-C/pirrolo omogeneizzati con il ball-milling (bassa intensità) per 1 ora, ed in seguito trattati a 600°C per 8h in aria.

- Nell'ultimo campione indicato con il nome *Materiale F_7* il composito Li₂S-C ed il pirrolo sono miscelati con il ball-milling (bassa intensità) per 1 ora. Il trattamento termico a 600°C viene eseguito in atmosfera controllata, sotto azoto per 8h. Il trattamento in atmosfera controllata è avvenuto con lo scopo di verificare se è possibile aumentare la polimerizzazione del pirrolo diminuendone così la carbonizzazione.

Riassumendo i vari campioni e il loro metodo di preparazione vengono riportati nella tabella 4.1

Tabella 4.1 campioni analizzati e relativo metodo di preparazione

Campione	metodo di preparazione
F_1	Li ₂ S commerciale + carbone ball milling “blando”
F_2	Li ₂ S commerciale + carbone ball milling intenso
F_3	Li ₂ S meccano sintesi + carbone ball milling intenso
F_4	Li ₂ S meccano sintesi + carbone ball milling intenso + pirrolo mortaio d’agata 15 min.
F_5	Li ₂ S meccano sintesi + carbone ball milling intenso + pirrolo mortaio d’agata 15 min. + 600° in aria per 8 h
F_6	Li ₂ S meccano sintesi + carbone ball milling intenso + pirrolo ball milling bassa intensità (1h) + 600° in aria per 8 h
F_7	Li ₂ S meccano sintesi + carbone ball milling intenso + pirrolo ball milling bassa intensità (1h) + 600° in azoto per 8 h

4.3 Caratterizzazione morfologico strutturale

I campioni preparati secondo le metodologie indicate nel precedente paragrafo sono stati caratterizzati attraverso analisi XRD, SEM ed EDX. Inoltre sono state eseguite caratterizzazioni termiche sui campioni sottoposti a trattamento termico.

Le analisi XRD sono state effettuate principalmente per verificare l’effettiva preparazione del Li₂S attraverso sintesi meccano-chimica.

La figura 4.1 mostra il diffrattogramma del Li₂S sintetizzato, e del composito Li₂S-Carbene super P. Si osservano picchi XRD caratteristici del solfuro di litio a 27.0, 31.2, 44.8, 53.1, 55.6, 65.2, 72.0 e 74.1°, che corrispondono ai piani della fase (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420) come riportato nella scheda 26-1188 del Joint Committee on Powder Diffraction Standards[95]. Questi picchi si osservano sia nel campione sintetizzato che nel composito Li₂S/C. I diffrattogrammi riportati nella immagine di sinistra (figura 4.1a) mostrano l’influenza del tempo di macinazione nella formazione del solfuro nella sintesi attraverso ball-milling. In particolare sono riportati i picchi di diffrazione del Li₂S ottenuto dalla miscela Li₃N + S per differenti tempi da 15 a 180 minuti. È possibile osservare come per tempi di macinazione inferiori a 60 minuti la reazione

non risulti completa. Se però il tempo di utilizzo del ball-milling è maggiore allora il solfuro comincia a degradarsi; i picchi perdono di intensità perché diminuisce la cristallinità del Li_2S .

Nell'immagine di destra (figura 4.1b) vengono riportati i picchi relativi al campione composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ (nero) con i picchi relativi al riferimento riportato in letteratura (rosso). È interessante notare come il solfuro in presenza di carbone non venga distrutto dopo 8 ore di macinazione ad alta intensità.

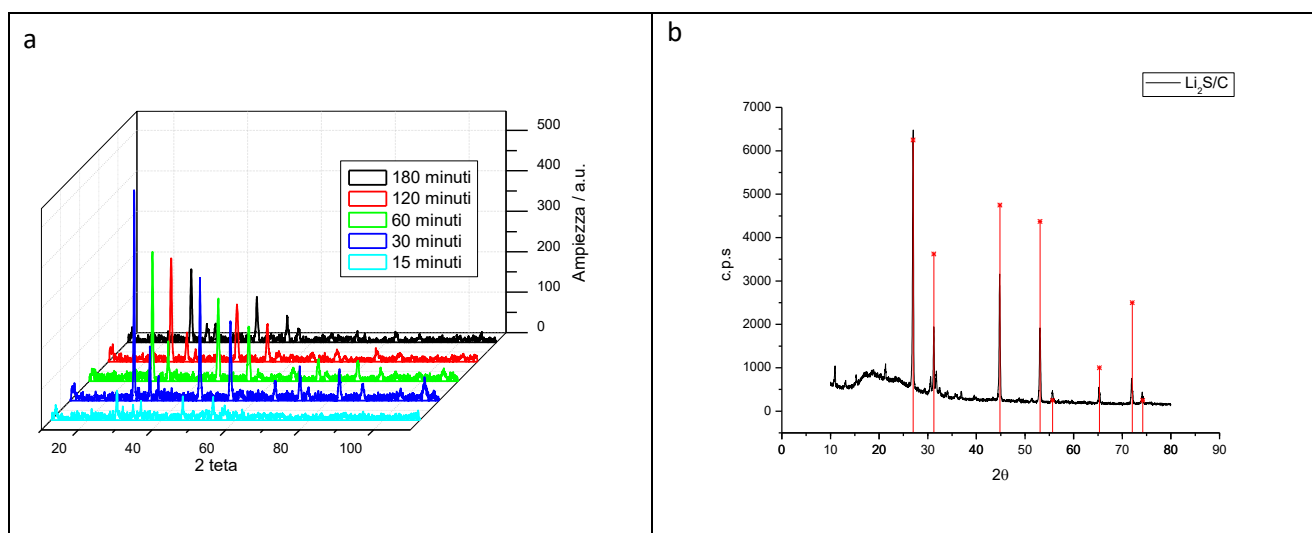


Figura 4.1 Diffattogramma XRD: Li_2S sintetizzato al variare del tempo di macinazione (sinistra); campione composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ super P sottoposto ad 8 ore di ball-milling (destra)

Anche nel caso dei campioni in cui è stato aggiunto pirrolo ed in seguito sono stati sottoposti a trattamento termico (600°C per 8h) sia in aria che in atmosfera di azoto si osserva la corrispondenza con i valori di riferimento indicativi per il Li_2S . Nella figura 4.2 è anche possibile notare una differente forma del diffattogramma che nel caso del campione trattato in atmosfera di N_2 risulta maggiormente cristallino rispetto al campione trattato in aria.

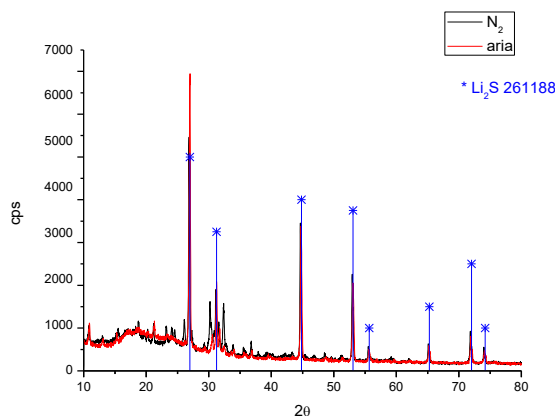


Figura 4.2 Diffattogramma XRD dei campioni $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ + pirrolo sottoposti a trattamento termico in aria (rosso) e in azoto (nero)

Vengono in seguito riportate le caratterizzazioni SEM/EDX relative ai differenti campioni.

4.3.1 Materiale F_1

Il solfuro commerciale e il carbone Super P sono stati miscelati usando il ball-milling con frequenza di 3 Hz per 8h.

Nella figura 4.3 si riportano le immagini SEM relative al campione; si osserva una superficie composta da particelle compatte con dimensioni di decine di micron. Si può notare come la superficie presenti zone differenti: le parti bianche, in particolare, sono costituite da materiale altamente isolante per cui è difficile la messa a fuoco con il SEM. Queste caratteristiche di alta polarizzazione fanno pensare a particelle composte principalmente da Li_2S .

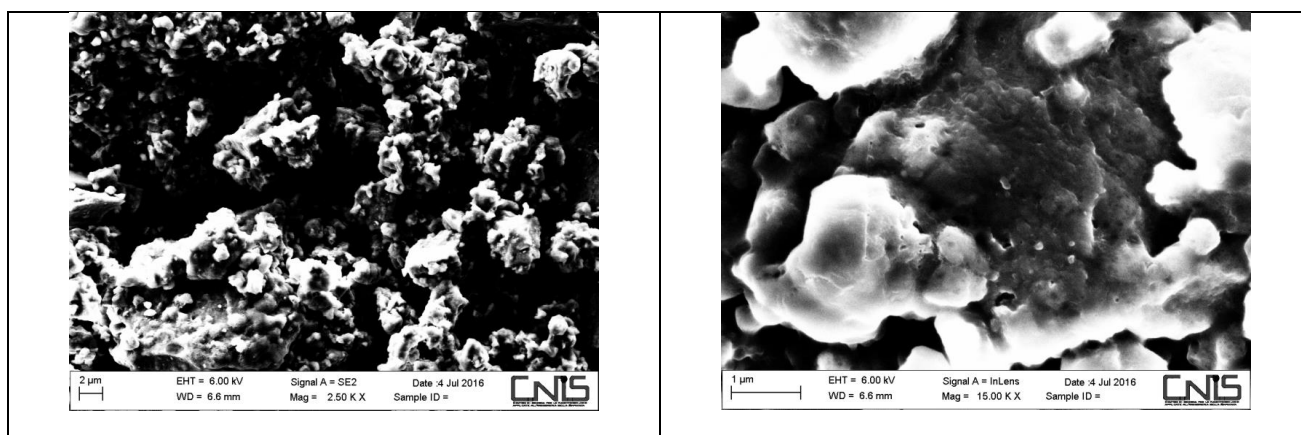
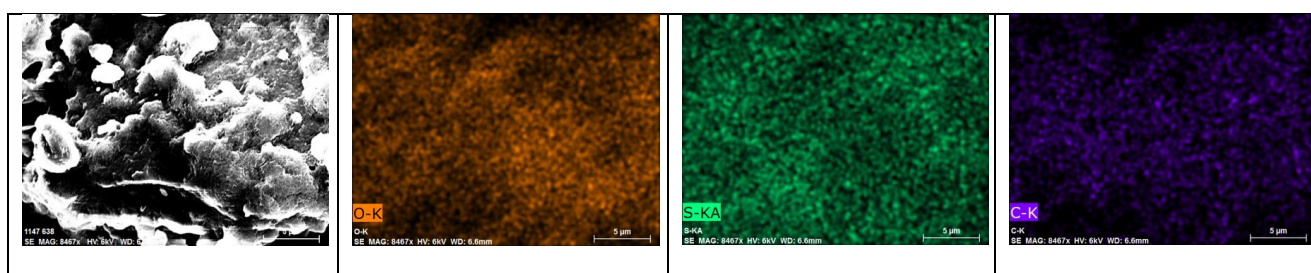


Figura 4.3 Immagini SEM Materiale F_1

Le figure successive (4.4-4.5) riportano le analisi EDX relative al campione. Nella figura 4.4 viene riportata la mappa di distribuzione degli elementi Ossigeno Zolfo e Carbonio, relativa all'immagine della figura 4.4a). Dall'immagine c) si osserva come la presenza dello zolfo è diffusa in tutta la superficie in maniera omogenea. Da un confronto tra le immagini b) e c) si evidenzia una buona complementarità tra l'O e lo S. Il Carbonio è localizzato in alcuni punti e segue più la disposizione dell'ossigeno che quella dello zolfo.



a)	b)	c)	d)
----	----	----	----

Figura 4.4 *Materiale F_1* EDX mappa distribuzione elementi.

Dall'analisi EDX puntuale, riportata in figura 4.5, si ottengono le composizioni relative degli elementi riconosciuti: le % atomiche sono per lo zolfo (48.39%), l'ossigeno (36.57%), il carbonio (12.11%) e il fluoro (2.92%). Il litio non può essere identificato con l'EDX per il suo basso peso molecolare.

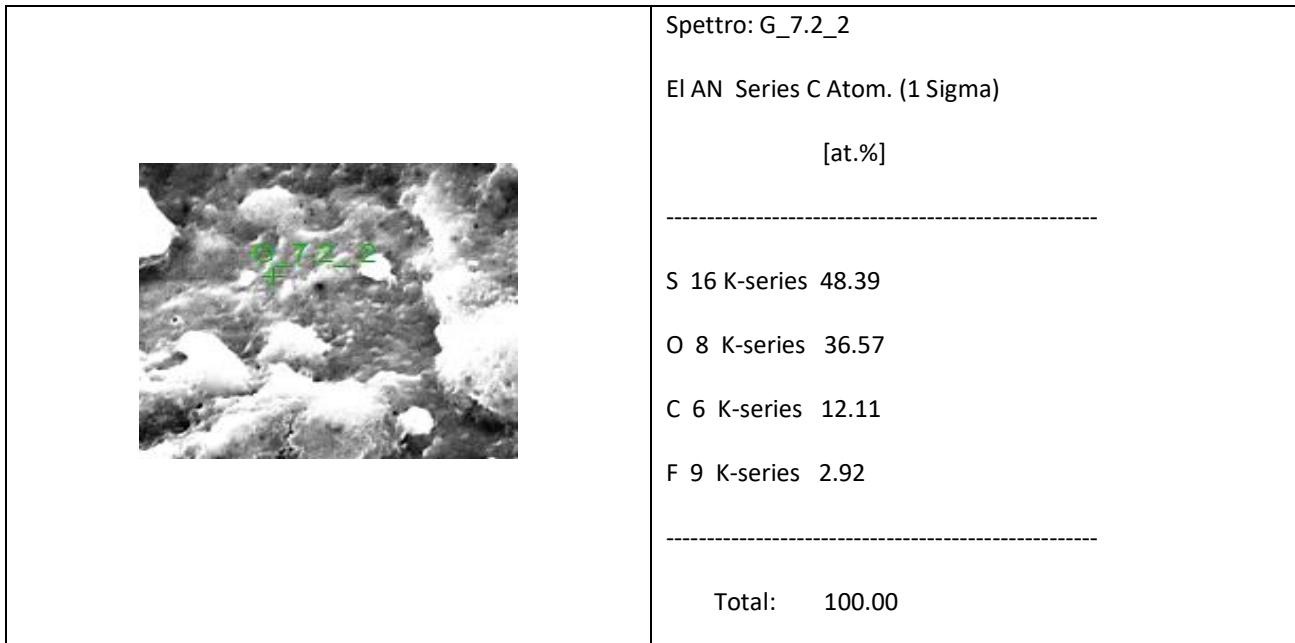
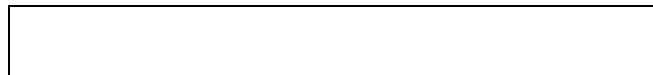


Figura 4.5 *Materiale F_1* EDX analisi puntuale

4.3.2 Materiale F_2

Le immagini SEM del campione ottenuto con Li_2S commerciale + C super P e sottoposto ad omogeneizzazione con ball milling ad alta intensità (30Hz) per 8h sono riportate nella figura 4.6. Nell'immagine si distinguono delle particelle compatte parzialmente ricoperte di particelle di dimensioni più piccole (circa 1 micron). Anche in questo caso si osservano parti bianche che indicano la presenza di particelle con scarsa conducibilità elettrica.



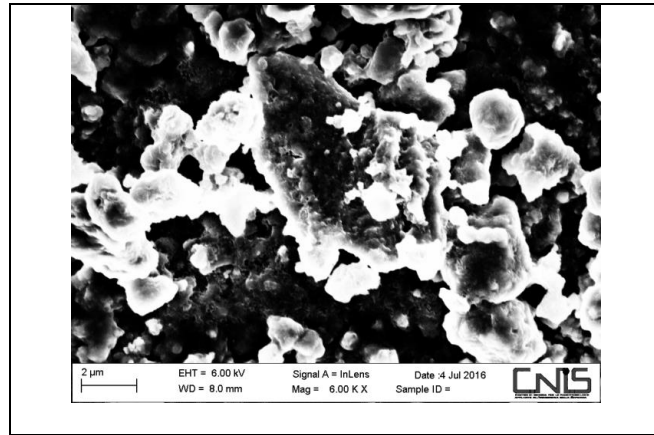


Figura 4.6 Immagine SEM Materiale F_2

Nella figura 4.7 viene riportata la mappatura EDX con relativa distribuzione degli elementi. Lo zolfo (Li_2S) risulta essere omogeneamente distribuito sulla superficie come si può osservare nell'immagine c). Dalla figura d), relativa al carbonio, si può notare come le particelle non sono distribuite omogeneamente ma in agglomerati. Anche in questo caso, come nell' F_1 , il carbonio segue più la disposizione dell'ossigeno che quella dello zolfo. Nell'immagine b) si osserva la presenza di ossigeno, probabilmente associato alla degradazione del solfuro; infatti, risulta essere tanto più concentrato quanto più bassa è la concentrazione di S.

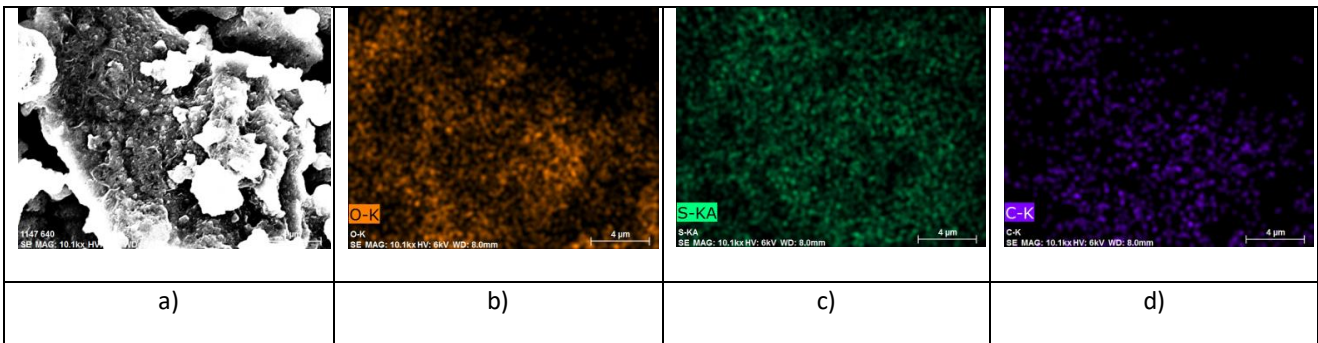


Figura 4.7 Materiale F_2 EDX mappa distribuzione elementi.

La figura 4.8 è l'immagine SEM del campione sul quale sono state fatte le analisi puntuali in tre distinte zone che appaiono all'osservazione differenti. Da queste analisi abbiamo buone indicazioni sulla composizione del campione in esame. Il punto G_4_1 è relativo al "bulk", in questo caso si osserva la maggiore concentrazione di zolfo. Il punto G_4_2 mostra il più basso contenuto di zolfo e il più alto contenuto di ossigeno. Il punto G_4_3 presenta la più alta concentrazione di C.

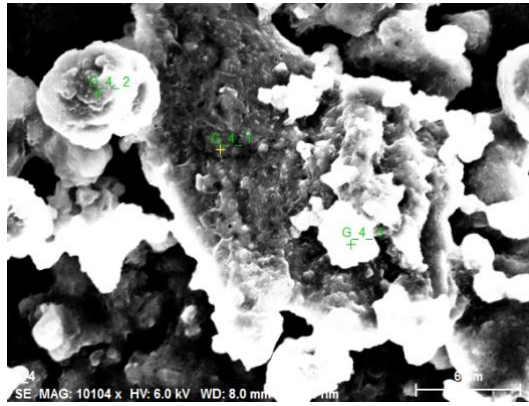
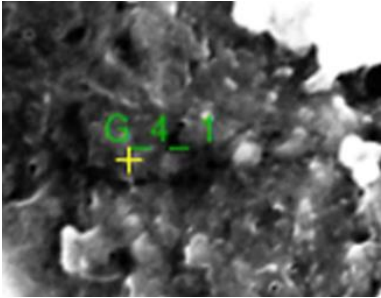
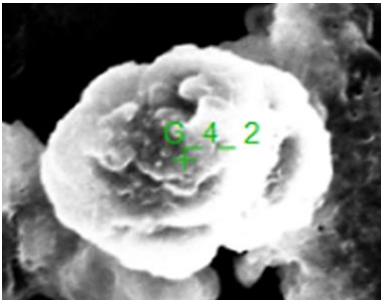


Figura 4.8 Materiale F_2 immagine SEM relativa ai punti considerati per l'analisi EDX

	<p><i>Spectrum: G_4_1</i></p> <p>El AN Series C Atom. (1 Sigma)</p> <p>[at.%]</p> <p>-----</p> <p>S 16 K-series 45.05</p> <p>O 8 K-series 38.00</p> <p>C 6 K-series 16.95</p> <p>-----</p> <p>Total: 100.00</p>
	<p><i>Spectrum: G_4_2</i></p> <p>El AN Series C Atom. (1 Sigma)</p> <p>[at.%]</p> <p>-----</p> <p>O 8 K-series 58.23</p> <p>S 16 K-series 21.08</p> <p>C 6 K-series 20.69</p> <p>-----</p> <p>Total: 100.00</p>

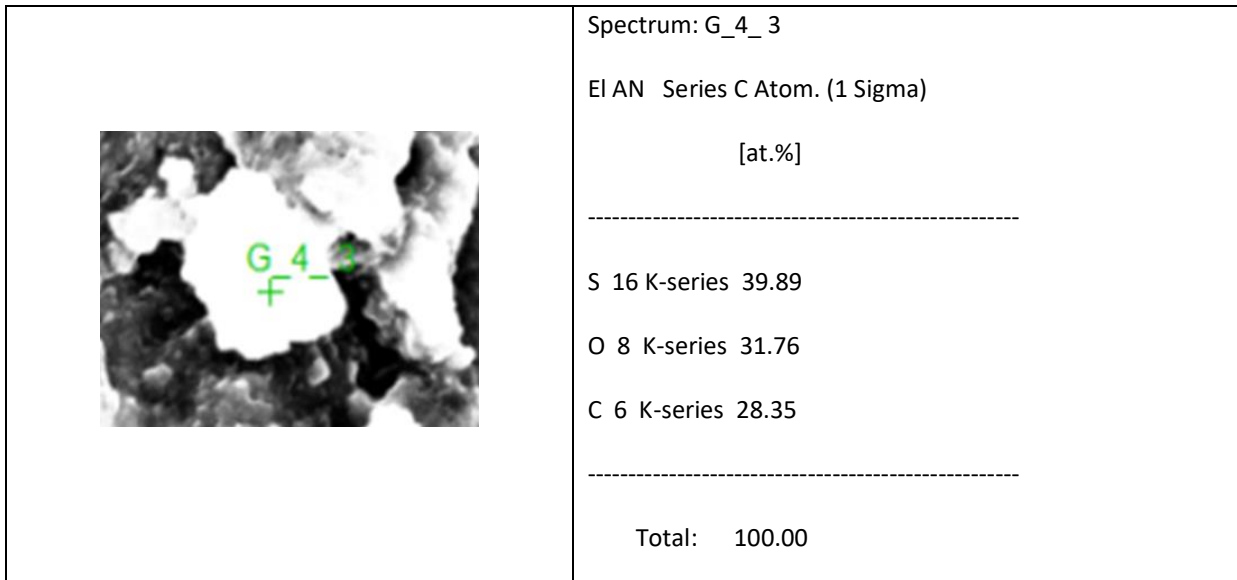


Figura 4.9 Materiale F_2 EDX analisi puntuale.

Dai risultati che emergono dall'analisi EDX puntuale è possibile concludere che la composizione del materiale *F_2* non è omogenea. Si riescono infatti ad osservare differenti conformazioni morfologiche caratterizzate da diverse composizioni chimiche.

4.3.3 Materiale F_3

Con la denominazione *F_3* si indica un Li_2S ottenuto mediante la sintesi descritta nel paragrafo precedente.

La figura 4.10 riporta le immagini SEM relative al materiale *F_3*. Si può notare una superficie non ben definita; il fondo è composto da particelle di dimensioni micrometriche ma nel complesso l'immagine non risulta nitida. In particolare nell'immagine di destra (figura 4.10b) si osserva una "finestra" rettangolare, con all'interno una porzione differente rispetto al resto. È stata riscontrata, infatti, una forte instabilità del campione al fascio di elettroni utilizzati durante l'analisi al SEM.

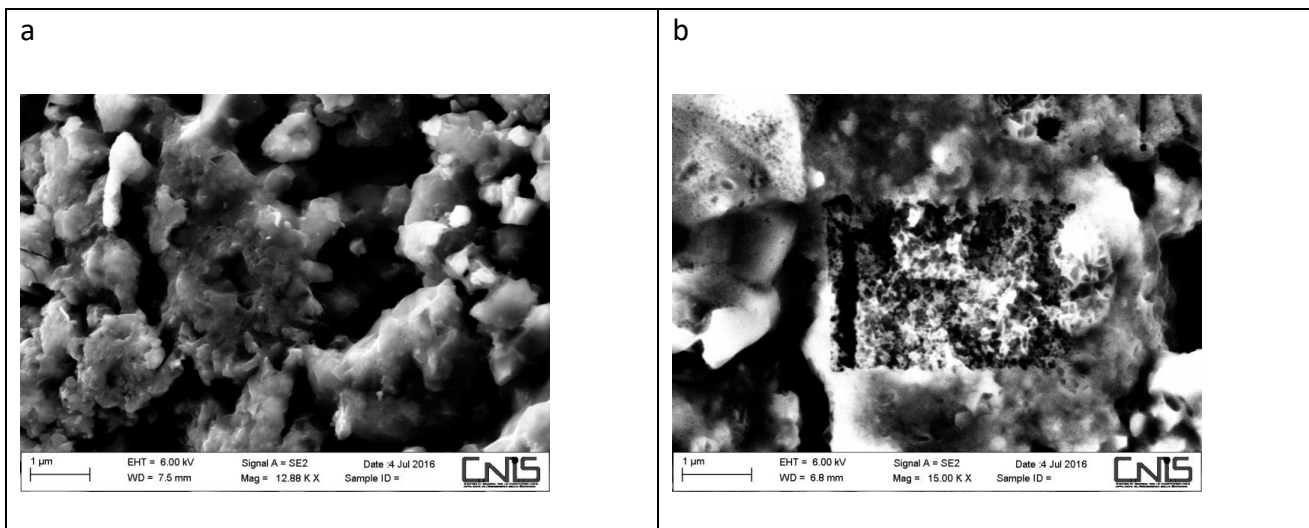


Figura 4.10 Immagini SEM *Materiale F_3*

Nella figura 4.11 è stata riportata l'analisi EDX puntuale relativa a due diversi punti. Questo è stato fatto per avere informazioni sulla composizione elementare del nostro campione, in particolare sull'omogeneità del materiale.

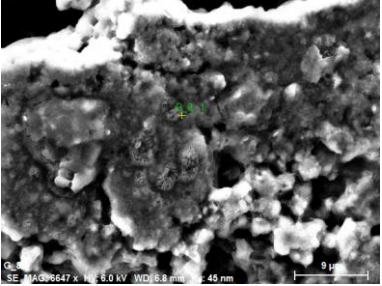
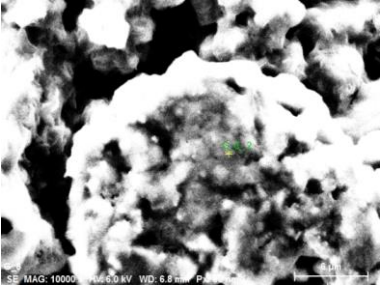
	<p>Spectrum: G_8_1</p> <p>El AN C Atom. (1 Sigma)</p> <p style="text-align: center;">[at.%]</p> <p>-----</p> <p>O 8 K-series 57.72</p> <p>S 16 K-series 38.98</p> <p>C 6 K-series 3.30</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">Total: 100.00</p>
	<p>Spectrum: G_8_2</p> <p>El AN C Atom. (1 Sigma)</p> <p style="text-align: center;">[at.%]</p> <p>-----</p> <p>O 8 K-series 67.45</p> <p>S 16 K-series 20.89</p> <p>C 6 K-series 11.66</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">Total: 100.00</p>

Figura 4.11 *Materiale F_3* EDX analisi puntuale.

In entrambi i casi la concentrazione di ossigeno è molto elevata. Tenendo in considerazione i risultati ottenuti con il SEM, insieme a quanto emerso con l'analisi EDX si osserva che l'*F_3* risulta estremamente reattivo. L'elevata quantità di ossigeno misurata, insieme all'instabilità del campione osservata nelle misure SEM (figura 4.10b) indicano la parziale degradazione del solfuro. Probabilmente il Li_2S in contatto con l'umidità presente nell'aria ha reagito formando ossido di

litio. Pertanto le informazioni ricavate dall'analisi SEM/EDX sul *Materiale F_3* sintetizzato per ball-milling indicano la presenza di Li_2S in particelle di piccole dimensioni e molto reattivo.

4.3.4 Materiale F_4

Con la denominazione *F_4* si indica il campione preparato come il materiale *F_3* al quale si è aggiunto pirrolo in un rapporto $\text{Li}_2\text{S-C}$ /pirrolo di 4:1 ed il tutto è stato omogeneizzato in mortaio d'agata.

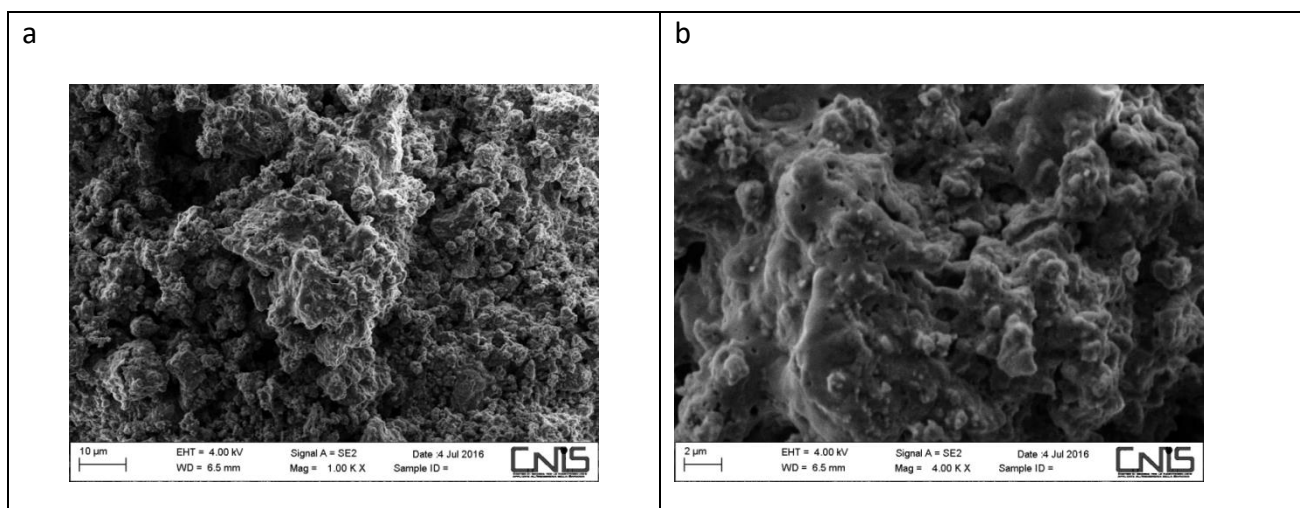


Figura 4.12 Immagini SEM *Materiale F_4*

Nella figura 4.12 le immagini SEM relative a *F_4* mostrano una morfologia più definita e compatta rispetto ai campioni precedenti. Si osserva, dalla foto SEM a più alto ingrandimento (figura 4.12b), che la struttura sembra avere un rivestimento sotto il quale si intravedono degli agglomerati di particelle di 1-2 micron. Le immagini presentano complessivamente una maggiore nitidezza che è indice di una buona conducibilità elettronica. Questa diversità di morfologia, rispetto ai campioni precedenti, è stata attribuita alla presenza di pirrolo che garantisce un deciso miglioramento della conducibilità complessiva del materiale.

È stata quindi fatta la mappatura superficiale degli elementi mediante EDX le cui immagini sono riportate nella Figura 4.13. Nella mappatura degli elementi si vede la presenza di O, S, C e N, ma la distribuzione non è affatto omogenea. Infatti, dove c'è lo zolfo c'è anche ossigeno, ma ne il carbonio e ne l'azoto (che è legato sicuramente al pirrolo) ricoprono le particelle di zolfo. Il carbonio sembra disposto sul fondo mentre per l'azoto si vede un grosso agglomerato e una distribuzione più ampia.

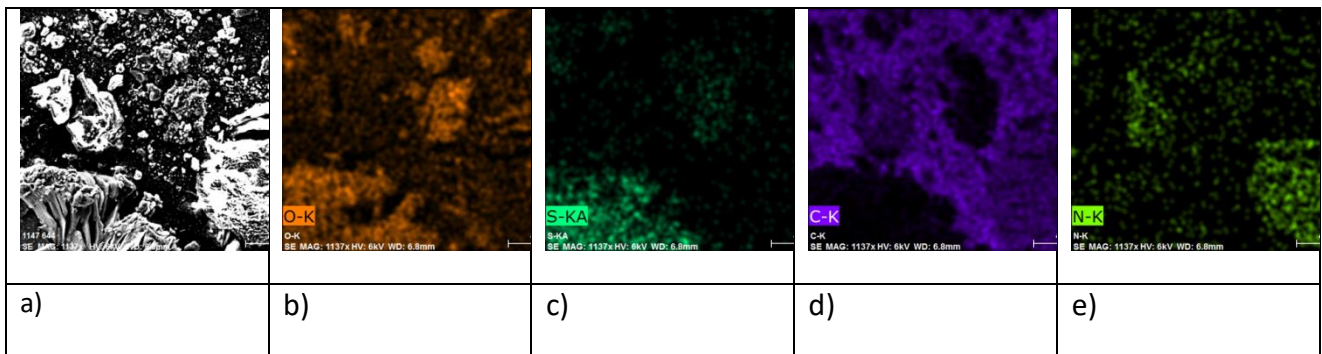


Figura 4.13 Materiale *F_4* EDX mappa distribuzione elementi.

L'analisi EDX puntuale, riportata nella figura 4.14, purtroppo è stata fatta su un punto in cui non c'è pirrolo, infatti, l'analisi elementare non vede l'azoto. La particella sulla quale è stata eseguita l'analisi è composta da S (solfo di litio), parzialmente degradato ad ossido di litio, O e C. La tabella riassume le concentrazioni relative dei tre elementi.

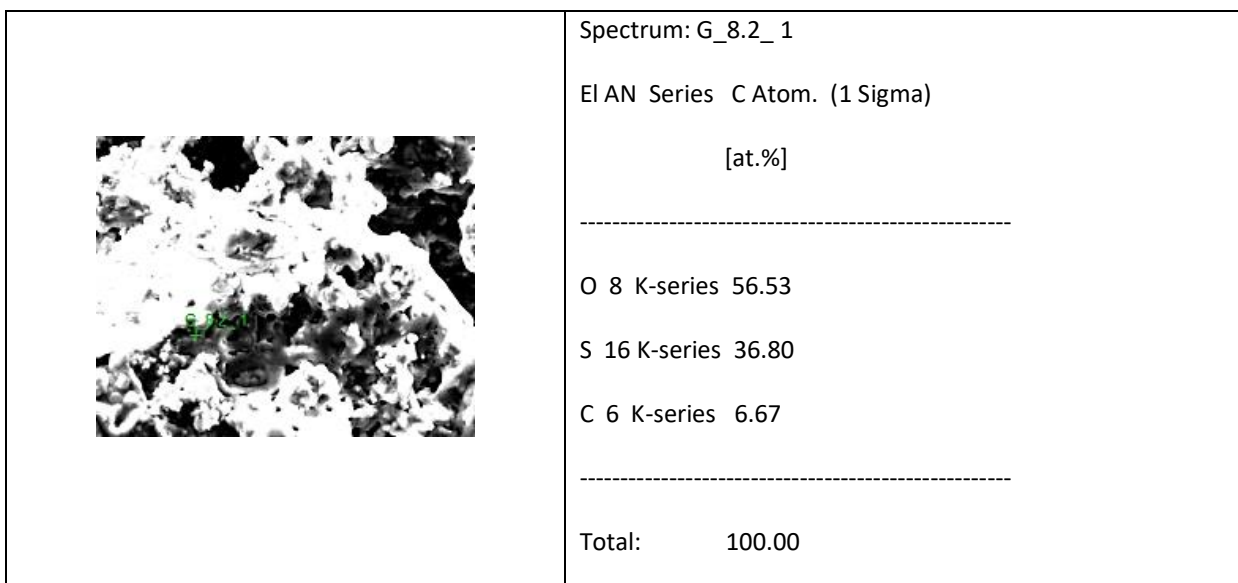


Figura 4.14 Materiale *F_4* EDX analisi puntuale.

I dati che emergono dalle analisi SEM/EDX sull'*F_4* indicano una migliore conducibilità di questo campione rispetto ai precedenti, viene inoltre confermata l'elevata reattività del Li_2S di sintesi che in presenza di minime tracce di acqua reagisce immediatamente.

4.3.5 Materiale *F_5*

Il materiale *F_5* è stato preparato esattamente come *F_4* al quale si aggiunge il trattamento termico a 600°C in aria per 8h.

La morfologia del campione ottenuto è mostrata nella figura 4.15. Le immagini SEM non mostrano strutture particolarmente definite, quindi, il materiale ottenuto risulta abbastanza omogeneo, inoltre si osserva un film che ricopre le strutture sottostanti.

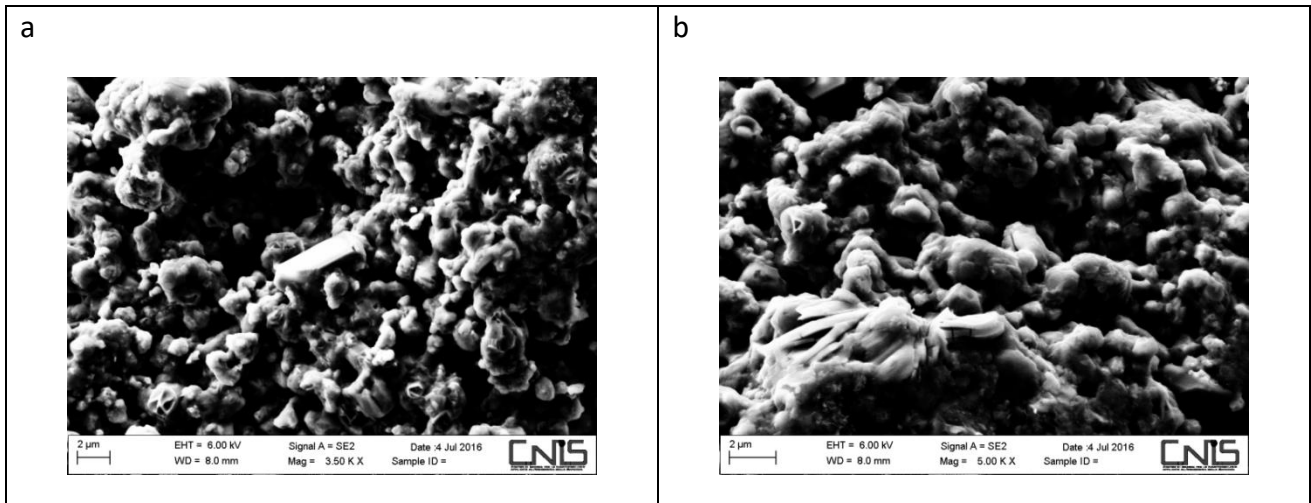


Figura 4.15 Immagini SEM Materiale F_5

Le mappe di distribuzione degli elementi, ottenute con l'EDX, sono mostrate nella figura 4.16. Anche in questo caso si riscontra una buona omogeneità del campione, si notano tuttavia zone con differente concentrazione dei vari elementi. In particolare l'azoto (mappa 4.16 e) risulta distribuito su tutta la superficie del campione anche se è l'elemento meno concentrato. Si può concludere che il trattamento termico provoca la formazione del polipirrolo che ricopre uniformemente tutto il campione.

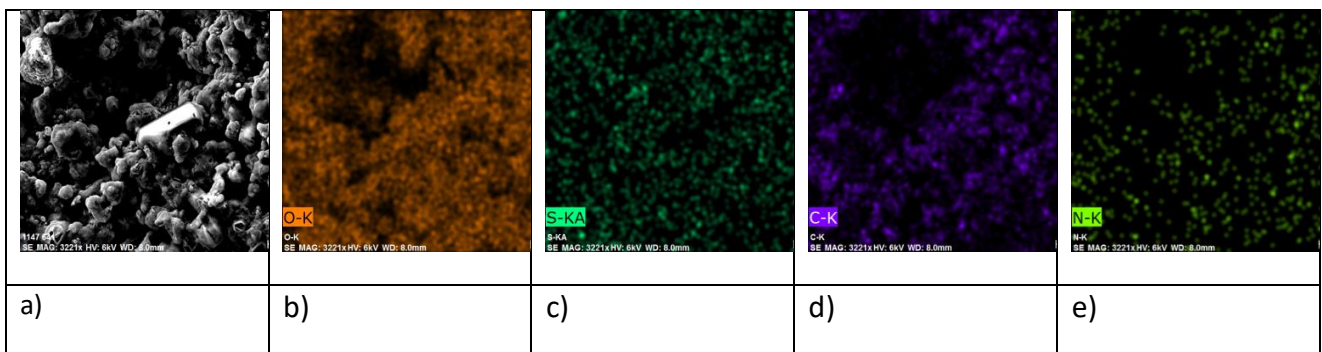


Figura 4.16 Materiale F_5 EDX mappa distribuzione elementi.

Dalla mappa dell'ossigeno (4.16 b) si osserva un'elevata quantità, indicata dall'intensità del colore arancione. La conferma di queste elevate concentrazioni di ossigeno, che indicano una probabile degradazione del solfuro, viene fornita dalla analisi EDX puntuale riportata in figura 4.17. In particolare nella tabella si riscontra che la concentrazione dell'ossigeno è molto maggiore di quella dello zolfo. Si riscontra inoltre la totale assenza di carbonio. È possibile supporre che durante il

trattamento termico all'aria a 600 °C si sia avuta una eccessiva ossidazione del solfuro, che nel caso della particella studiata durante l'analisi EDX puntuale si è verosimilmente trasformato in SO_3^{2-} .

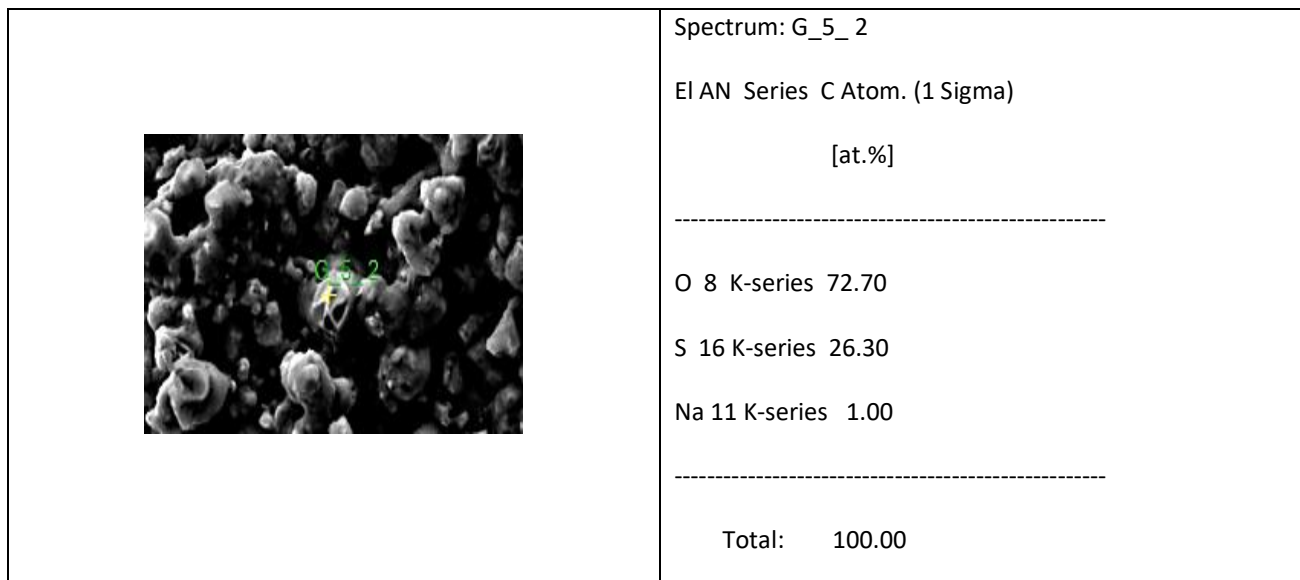


Figura 4.17 Materiale *F_5* EDX analisi puntuale.

4.3.6 Materiale *F_6*

La preparazione del materiale *F_6* si differenzia rispetto al campione *F_5*, solo per la miscelazione con il pirrolo che è stata fatta in ball-milling (bassa intensità) per 1 ora anziché in mortaio dopodiché viene eseguito il trattamento termico a 600°C in aria.

Nella figura 4.18 vengono riportate le immagini SEM relative a *F_6*. In questo caso si riscontrano differenti strutture: un fondo compatto composto da particelle di dimensioni abbastanza regolari e forma tondeggianti e strutture lamellari con dimensioni di alcuni micron che fuoriescono da una matrice. Aumentando gli ingrandimenti si osservano strutture simile a quelle individuate nelle immagini SEM relative al campione precedente *F_5*.

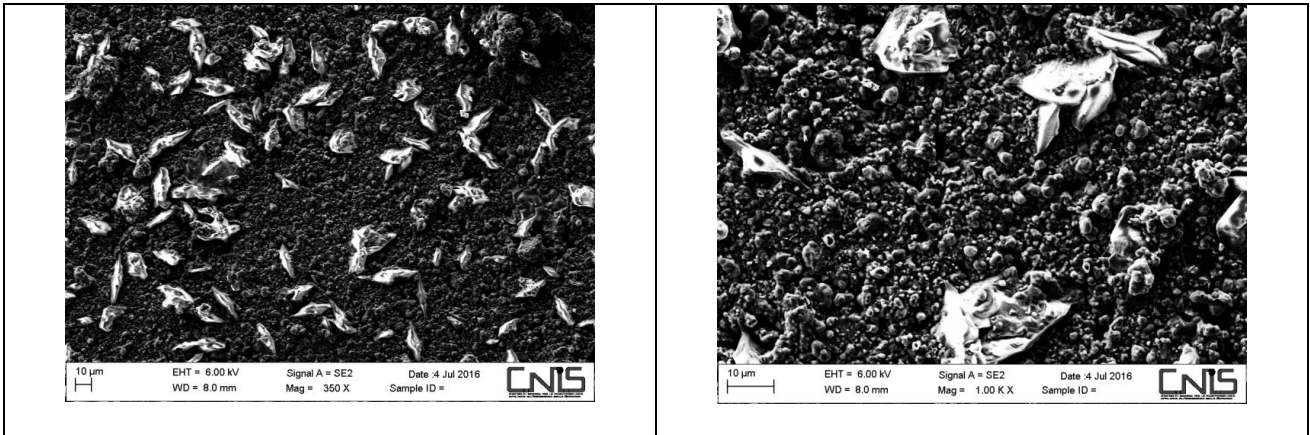


Figura 4.184 Immagini SEM Materiale F_6

Nella figura 4.19 si riportano le mappe EDX degli elementi presenti. Si può osservare anche in questo caso una distribuzione omogenea dei vari elementi. Attraverso la sovrapposizione della foto 4.19 a) e 4.19 c) mediante un programma grafico si ottiene la figura 4.19 f) dalla quale si evince che le strutture lamellari non sono composte da zolfo. Anche in questo caso si riscontra una elevata presenza di ossigeno sull'intera superficie. Rispetto al materiale F_5 la concentrazione di carbonio e azoto risultano decisamente maggiori (immagine 4.19 d,e) . Concludendo la preparazione di F_6 con il trattamento termico a 600°C all'aria ha portato verosimilmente alla parziale combustione del pirrolo aggiunto, lasciando sulla superficie un sottile strato di C.

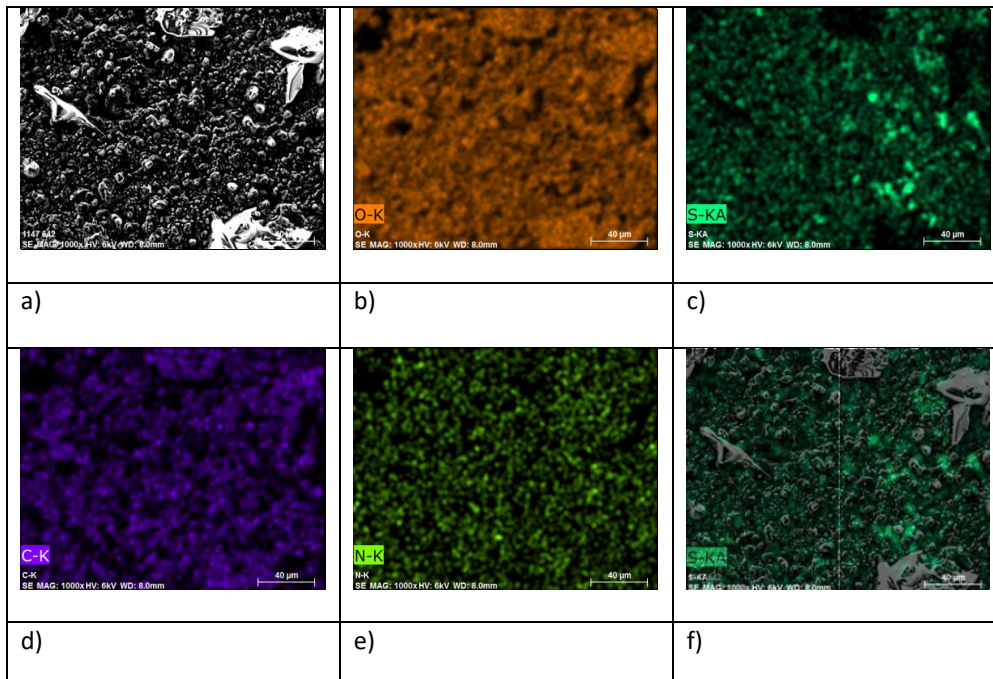


Figura 4.19 Materiale F_6 EDX mappa distribuzione elementi.

4.3.7 Materiale F_7

Dopo le ultime osservazioni fatte sul campione F_6 è stato preparato un campione esattamente identico sul quale però è stato effettuato il trattamento termico a 600°C sotto azoto per cercare di limitare la carbonizzazione del pirrolo. Questo campione viene indicato come F_7 .

La figura 4.20 riporta le immagini SEM relative al campione. Si osserva un fondo omogeneo, non si riscontra la presenza di particelle con morfologia differente. Dalla foto con ingrandimento maggiore (figura 4.20b) si vede che il campione è costituito da particelle di forma tondeggianti con dimensioni di circa 1 micron.

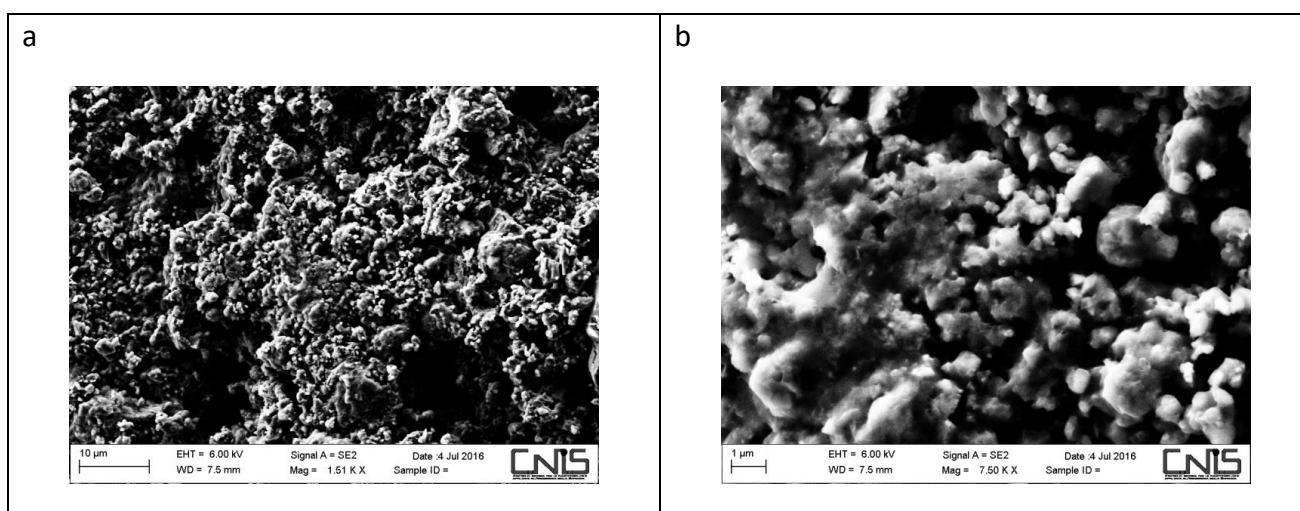


Figura 4.20 Immagini SEM Materiale F_7

Dalle mappe EDX degli elementi, riportate in figura 4.21 si può osservare che la distribuzione degli atomi di azoto (immagine 4.21 e) è omogenea su tutta la superficie analizzata. Per quanto riguarda lo zolfo (immagine 4.21 c) non si osservano punti in cui si hanno agglomerati, ma anche per lo S si riscontra una distribuzione uniforme.

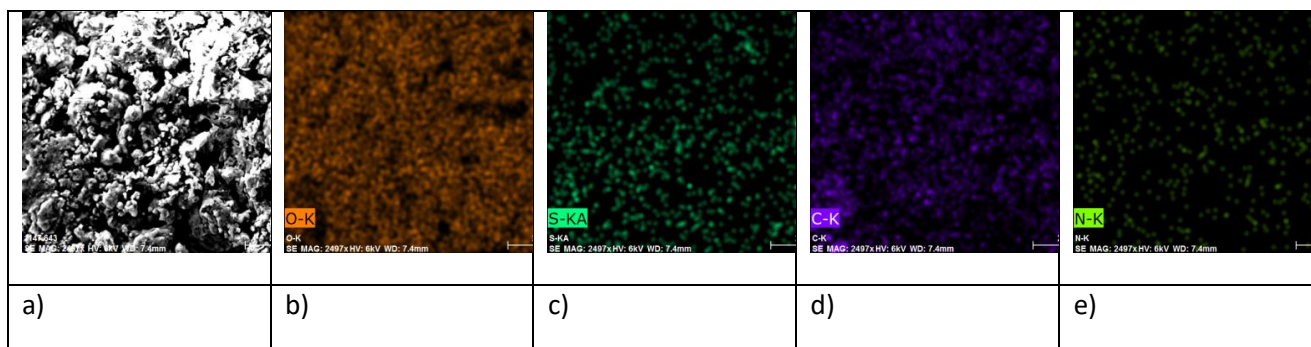


Figura 4.21 Materiale F_7 EDX mappa distribuzione elementi.

L'analisi EDX puntuale è stata fatta su una delle particelle del campione (figura 4.22). Dai dati ottenuti sulle concentrazioni relative degli elementi emerge come queste particelle siano principalmente composte di Li_2S anche se risulta comunque presente una discreta quantità di

ossigeno. La quantità di carbonio è leggermente superiore a quella introdotta durante la sintesi ma comunque molto contenuta rispetto al campione F_6.

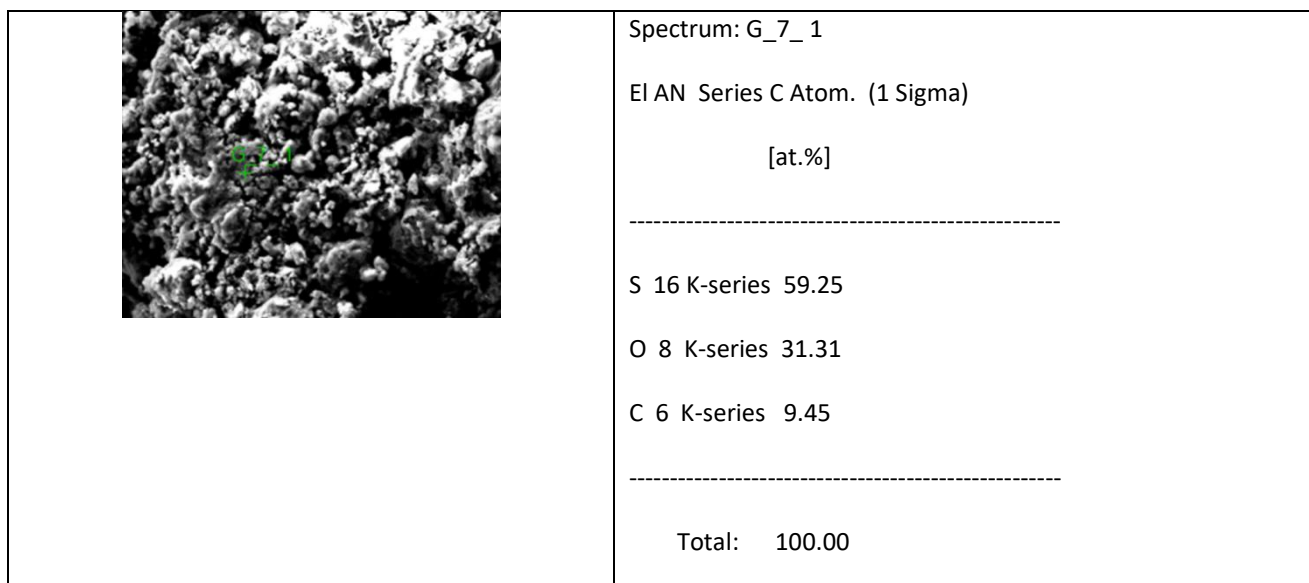


Figura 4.22 Materiale F_7 EDX analisi puntuale.

Complessivamente il Li_2S di sintesi trattato con pirrolo e non risulta maggiormente conduttivo rispetto al solfuro di litio commerciale. Attraverso la sintesi meccano chimica non si riescono ad ottenere particelle di dimensioni nanometriche ma dell'ordine del micron. I campioni ottenuti partendo dal materiale sintetizzato mostrano una distribuzione omogenea dei vari elementi. Questa omogeneità di distribuzione si riscontra anche nei campioni rivestiti di polipirrolo.

4.4 Analisi termica

Al fine di appurare cosa succeda durante il trattamento termico sono state eseguite analisi TGA, DTG, DTA per la miscela Li_2S -C/pirrolo trattati termicamente in atmosfera di aria e azoto.

Dalla letteratura [96] risulta che la degradazione di polipirrolo avvenga in aria e in azoto in maniera molto simile. Dopo un'iniziale perdita di peso fino a 150°C , che potrebbe essere attribuita ad eventuali residui di acqua e a qualche residuo di sintesi, il polimero comincia a degradarsi intorno a 270°C , e a circa 600°C risulta completamente decomposto anche in atmosfera di azoto.

L'andamento delle curve TGA, DTG, DTA del materiale F_7 (rapporto in peso Li_2S /pirrolo/SuperP 80,2/12,07/7,73) ottenute in azoto (figura 4.23) è molto simile a quello riportato in letteratura. Si può osservare in questo caso che la perdita di peso a 600°C è del 4,63% anche se il contenuto iniziale di pirrolo è di 12,07%. Questo comportamento potrebbe essere causato dal fatto che il

pirrolo abbia polimerizzato formando polipirrolo. È inoltre possibile che durante il riscaldamento una parte del polimero che si è degradata abbia formato qualche tipo di residuo carbonioso stabile fino a 600°C. In generale in atmosfera di azoto anche il sistema Li₂S/ SuperP rimane stabile oltre i 600°C, pertanto in queste condizioni la perdita di peso è riconducibile al solo pirrolo.

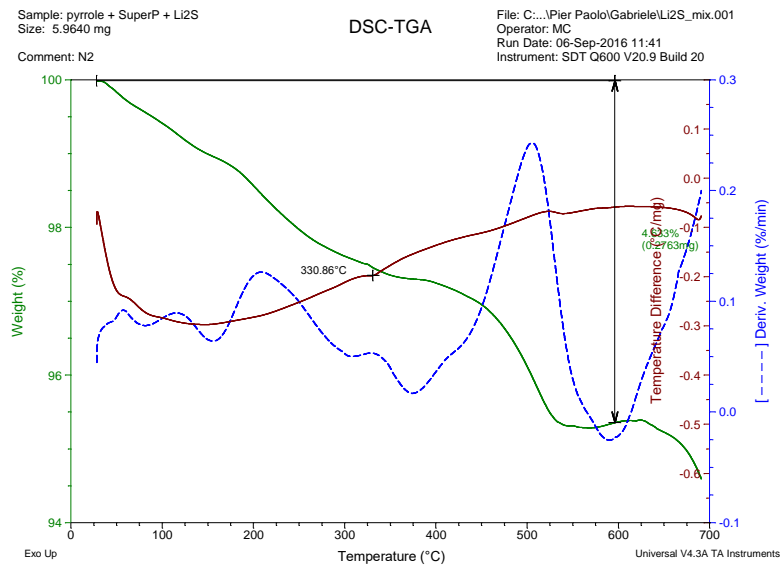


Figura 4.23 Le curve TGA, DTG, DTA del materiale F_7

Osservando l'andamento delle curve TGA, DTG, DTA della stessa miscela Li₂S/pirrolo/SuperP analizzato in aria campione F₆ (figura 4.24) si nota fino a circa 200°C una sostanziale stabilità del materiale. Superata questa temperatura comincia aumentare il peso del campione a causa della formazione di solfato di litio. La formazione di questo composto è confermata dalla presenza sulla DTA di un picco della transizione di fase con il massimo a 548,6 °C (il valore teorico 575°C).

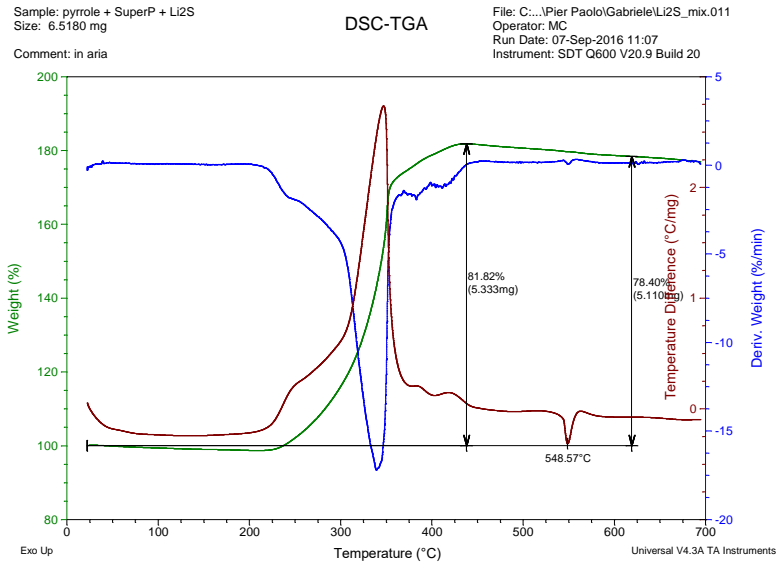


Figura 4.24 curve TGA, DTG, DTA della miscela Li₂S/pirrolo/SuperP (80.2/12.07/7.73) ottenute in aria

L'aumento in peso a 440°C è del 81,82% invece a 600°C e del 78,40%. È possibile giustificare un aumento di peso di questo tipo se tutto il Li₂S presente nel campione fosse trasformato in Li₂SO₄ (l'aumento in peso del campione sarebbe circa del 92%) e se tutto il pirrolo presente fosse degradato (la perdita in peso sarebbe del 12%). Chiaramente sono possibili numerose situazioni intermedie rispetto alla completa ossidazione del solfuro e degradazione del pirrolo. Una possibilità per verificare se avviene un'ossidazione parziale dei campioni è attraverso le caratterizzazioni elettrochimiche relative ai campioni *F_6* e *F_7*. In questo modo se si osservano chiaramente i contributi relativi al Li₂S per quanto riguarda l'andamento dei profili di tensione si ha una conferma del fatto che l'ossidazione non sia completa ma solamente parziale.

4.5 Caratterizzazione elettrochimica

Vengono di seguito riportati i grafici relativi alle caratterizzazioni elettrochimiche dei materiali catodici a base di solfuro di litio. Le prove eseguite sono ciclazioni galvanostatiche eseguite a una corrente di carica e scarica pari a C/10.

Le prove svolte sono state fatte utilizzando il litio metallico come anodo. L'obiettivo è quello di cercare di ottenere un materiale che si presti all'utilizzo in batterie, con buoni valori di capacità specifica.

La caratterizzazione elettrochimica è stata fatta preparando un materiale elettrodico costituito da materiale attivo, carbone e teflon nel rapporto 75:17:8. In questo modo la miscela di polveri presenta una buona conducibilità elettronica e buona plasticità da consentire stese elettrodiche con buone proprietà meccaniche. Infatti, il composto viene calandrato fino ad ottenere una stesa con uno spessore di circa 40 micron, da cui vengono tagliati degli elettrodi con un diametro di 10 mm.

Come elettrolita è stata utilizzata una miscela di DOL/DME [1,3 diossolano/1,2 dimetossietano] con LiTFSI 1M e LiNO₃ 0.1M. L'aggiunta di nitrato di litio è fondamentale per la formazione del SEI (Solid Electrolyte Interphase) che permette la presenza di uno strato di passivazione sull'anodo di litio metallico rendendolo meno soggetto all'effetto dei polisolfuri.

4.5.1 Materiale F_1

I risultati di una cella che è stata fatta ciclare a C/10 sono riportati nella figura 25; a sinistra il grafico mostra i profili di tensione in funzione della capacità specifica, nell'immagine a destra viene riportata la variazione della capacità specifica con il numero di cicli e l'efficienza Coulombica.

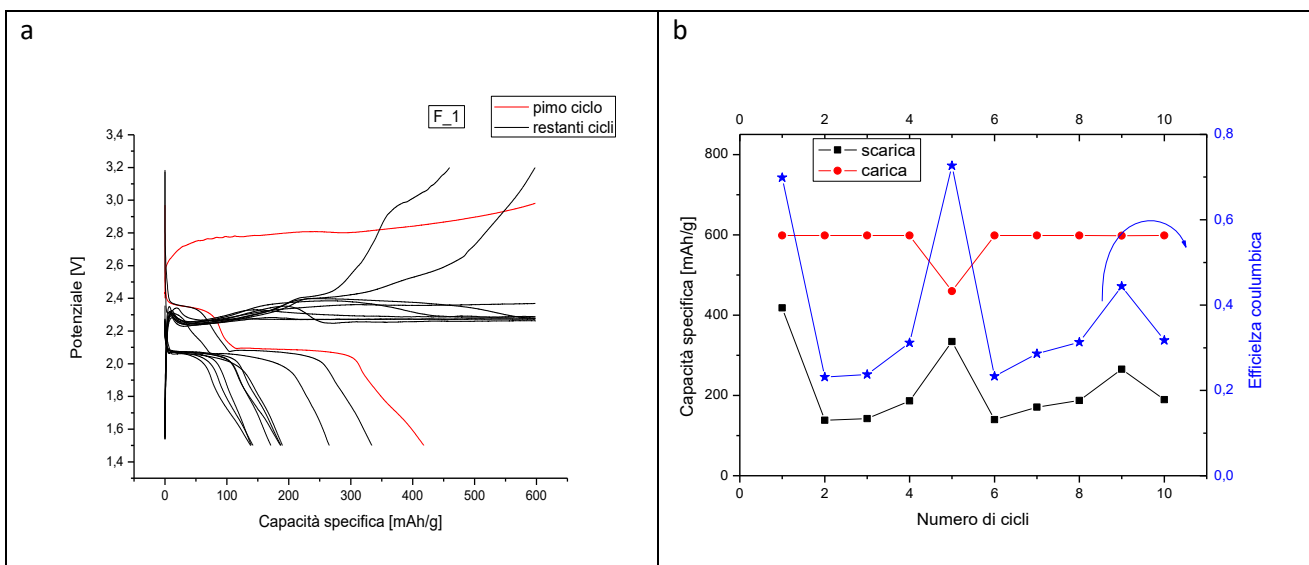


Figura 4.25 Materiale F_1. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Coulombica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Come si può vedere nella figura 4.25a, questo campione presenta una grande discontinuità nei vari cicli di carica e scarica, in particolare durante la carica. Il primo ciclo di carica e scarica risulta differente dai successivi. Non si raggiunge, se non in due soli casi il potenziale di fine carica

impostato a 3.2 V (cicli 5 e 9). Come conseguenza di questo fenomeno la capacità in scarica durante il funzionamento della cella risulta essere molto variabile e casuale. Questo fenomeno si osserva al potenziale di 2.3 V ed è causato dallo shuttle dei polisolfuri presenti in soluzione. Per questo si riscontrano in questi materiali delle capacità in carica decisamente più alte rispetto a quelle in scarica; ma effettivamente sono capacità fittizie. Nei grafici riportati abbiamo quindi indicazione della presenza dei polisolfuri e dell'effetto shuttle dal mancato raggiungimento del potenziale di fine carica 3,2V e da valori di capacità specifica in carica differenti ma con profili pressoché identici con un plateau a circa 2,3V. Dai valori di efficienza Coulombica si riscontra la quasi totale assenza di reversibilità del processo di carica e scarica.

I risultati raccolti nei test di caratterizzazione elettrochimica indicano come il campione F_1 risulti inadatto ad essere utilizzato come materiale attivo nei catodi delle batterie Li-S.

4.5.2 Materiale F_2

In questo caso il solfuro di litio commerciale è stato sottoposto ad una omogeneizzazione più intensa attraverso ball milling per ottenere una più intima connessione tra il carbone e le particelle di solfuro. Dalle caratterizzazioni morfologico strutturali emerge che le dimensioni del Li_2S nel caso di F_1 ed F_2 sono del tutto paragonabili, pertanto il ball milling intenso non mostra vantaggi per cercare di ridurre le dimensioni delle particelle. Per quanto riguarda il comportamento elettrochimico del materiale F_2, valutato da cicli di carica e scarica a C/10, è stato riportato nella figura 4.26. Si riscontra complessivamente un miglior comportamento elettrochimico rispetto al campione F_1. Si osserva comunque una grande variabilità tra i vari cicli e grande differenza tra i valori di capacità specifica in carica e in scarica. Anche in questo caso si osserva l'effetto shuttle, ma in modo meno predominante. Si riscontra un miglioramento dell'efficienza columbica che comunque resta lontana da valori prossimi all'unità. Il processo di carica e scarica rimane fortemente irreversibile.

a	b
---	---

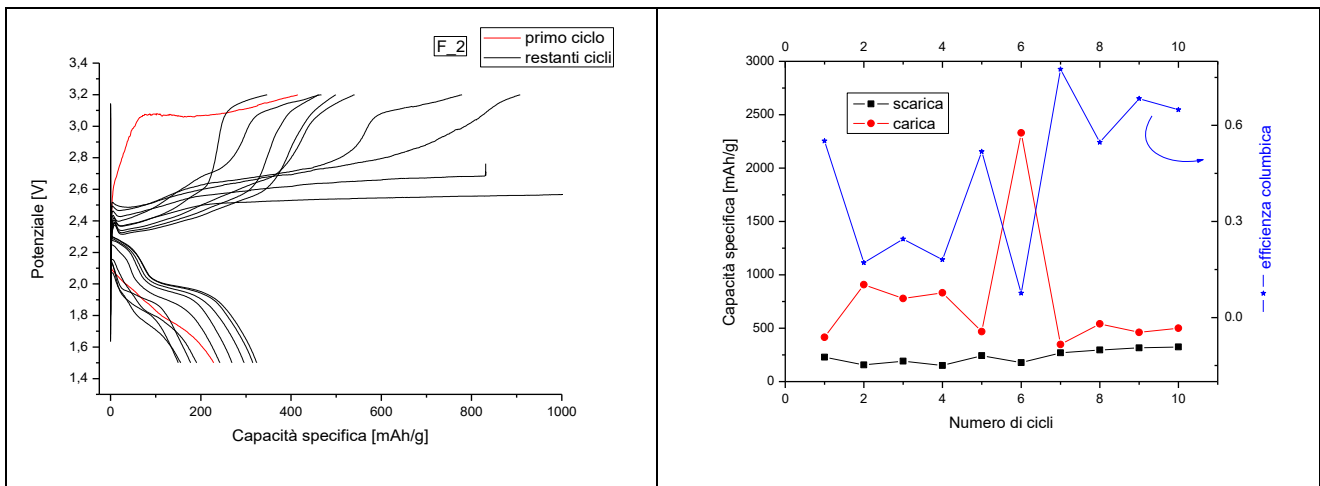


Figura 4.26 Materiale F_2. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Columbica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Il campione F_2 prodotto partendo da solfuro di litio commerciale non mostra miglioramenti significativi rispetto ad F_1, pertanto anche in questo caso non risulta adatto all'utilizzo in batterie.

4.5.3 Materiale F_3

Le prove elettrochimiche svolte sul solfuro di litio sintetizzato (*F_3*) sono riportate nella Figura 4.27. Le ciclazioni galvanostatiche a C/10 dei primi 10 cicli, mostrano i profili di tensione rispetto alla capacità (figura 4.27a). Il campione presenta una buona reversibilità del processo di carica e scarica, le curve risultano decisamente più regolari rispetto al Li_2S commerciale (*F_1* e *F_2*). Il materiale esibisce valori di capacità specifica che passano da 210 mAh/g della prima scarica a 140 mAh/g della decima scarica. Il materiale pertanto mostra una perdita di capacità costante nei vari cicli, tuttavia si osserva anche un aumento della efficienza Coulombica. Con l'aumentare dei cicli diminuisce il valore di capacità specifica ma aumenta la reversibilità del processo. Complessivamente il campione F_3 risulta certamente più stabile e con un comportamento regolare nel tempo, benché esibisca valori di capacità inferiori rispetto al solfuro commerciale.

a	b
---	---

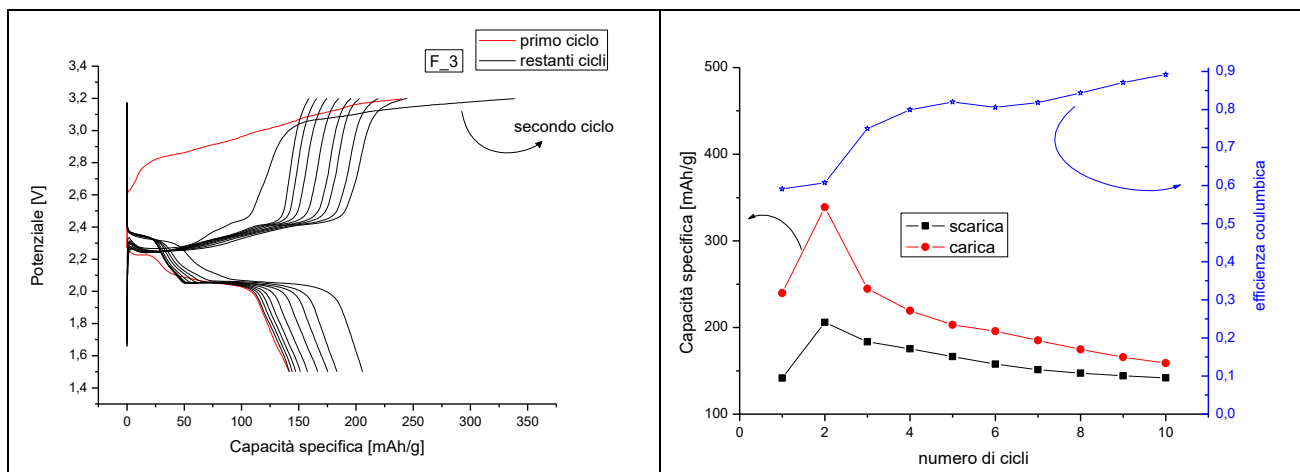


Figura 4.27 Materiale F_3. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Coulombica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Nel caso di F_3 non si osservano i fenomeni legati all'effetto shuttle dei polisolfuri. Pertanto il solfuro di litio sintetizzato mostra caratteristiche elettrochimiche maggiormente funzionali all'utilizzo in una batteria Li-S.

4.5.4 Materiale F_4

Il comportamento elettrochimico del materiale F_4 è riportato nella figura 4.28. In questo caso il solfuro di litio è stato semplicemente miscelato con pirrolo. Questa aggiunta comporta una diminuzione del quantitativo di zolfo presente nel materiale attivo, ma allo stesso tempo porta ad un miglioramento della conducibilità del materiale attivo. Come si può osservare nel grafico di sinistra (figura 4.28a) F_4 mostra una buona reversibilità del processo di carica e scarica, anche se è accompagnata da una graduale diminuzione della capacità specifica con l'aumentare dei cicli. Si passa da 350 mAh/g al primo ciclo a 200 mAh/g al decimo ciclo. Oltre ad avere delle prestazioni in termini di capacità specifica migliori rispetto ad F_3, il materiale F_4 presenta un ulteriore miglioramento in termini di reversibilità, l'efficienza Coulombica aumenta con il numero di cicli fino ad un valore di 0.95.

a	b
---	---

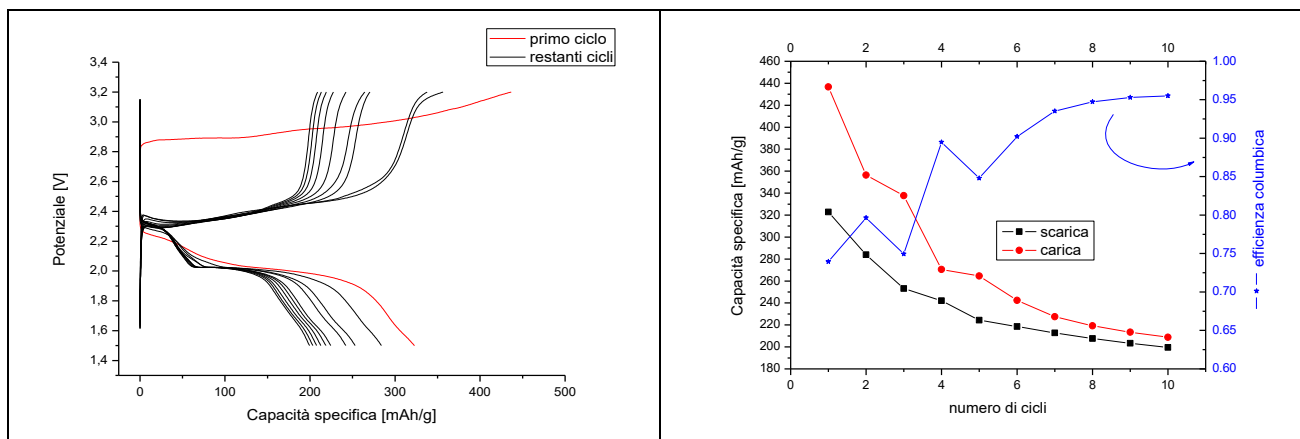


Figura 4.28 Materiale F_4. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Columbica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Anche nel caso di F_4 non si osservano cariche infinite che indichino la presenza di reazioni parassite. Il trattamento con pirrolo quindi comporta un miglioramento complessivo delle prestazioni della cella in termini di capacità specifica di reversibilità e di stabilità nel tempo.

4.5.5 Materiale F_5

La caratterizzazione elettrochimica del campione F_5 è mostrata nella figura 4.29. In questo caso dopo l'aggiunta del pirrolo il campione è stato trattato termicamente per permettere la formazione di polipirrolo.

Dopo una prima carica molto lunga e poco regolare i cicli successivi mostrano un andamento simile tra loro sia in termini di capacità che di forma. La perdita di capacità nel tempo è abbastanza limitata, infatti nei primi dieci cicli, si passa da 350 mAh/g del primo ciclo a 270 mAh/g del decimo, inoltre dal ciclo 4 al 10 i valori capacità specifica risultano invariati nel tempo. Questo tipo di comportamento indica un elevato grado di reversibilità del processo elettrochimico. In termini di efficienza Coulombica il campione F_5 mostra valori stabili al di sopra di 0,9.

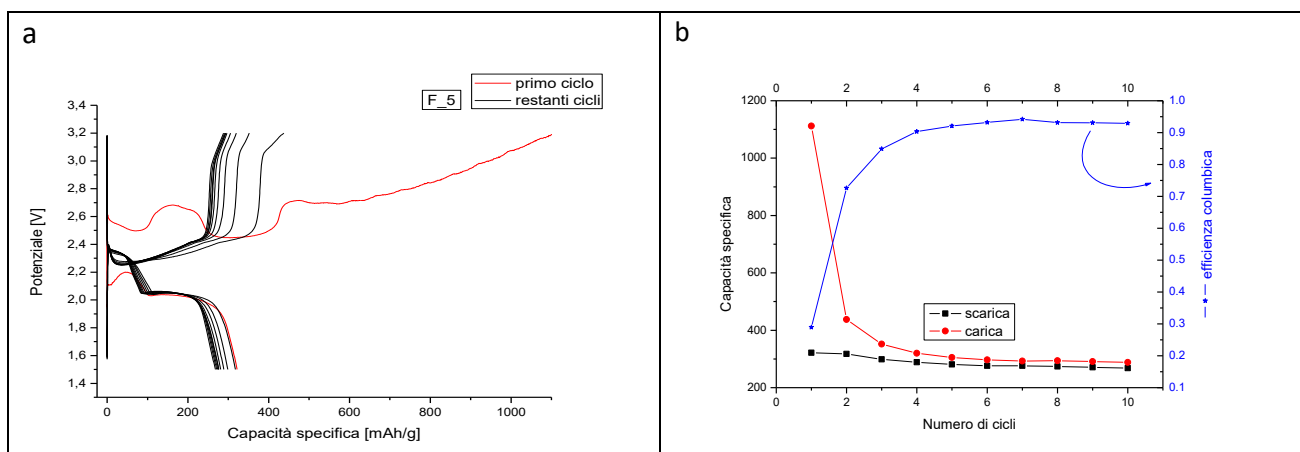


Figura 4.29 Materiale F_5. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Columbica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Il trattamento termico per formare uno strato sottile di polipirrolo sulla superficie delle particelle di Li_2S comporta un'ulteriore miglioramento delle prestazioni del materiale elettrodico a base di solfuro. Si riscontra una migliore stabilità nel tempo rispetto ai campioni precedenti .

4.5.6 Materiale F_6

Dalle ciclazioni galvanostatiche riportate in figura 4.30 si può osservare come il materiale F_6 presenti buone caratteristiche elettrochimiche in termini di reversibilità del processo di carica e scarica e in termini di ripetibilità tra un ciclo ed il successivo. Si osserva in particolare nei profili di tensione rispetto alla capacità specifica la perfetta sovrapposizione delle curve sia in carica che in scarica. Questo risultato indica un'alta reversibilità del processo elettrochimico, permette inoltre di considerare la dissoluzione incontrollata dei polisolfuri nell'elettrolita praticamente assente. In questo caso il pirrolo è stato aggiunto al solfuro di litio cercando di migliorare ulteriormente l'omogeneità del composito. Dal grafico riportato in figura 4.30b si osserva un ulteriore miglioramento in termini di efficienza Coulombica. Pertanto il trattamento con ball milling per aumentare l'omogeneità del campione, comporta un ulteriore miglioramento delle prestazioni del materiale elettrodico prodotto.

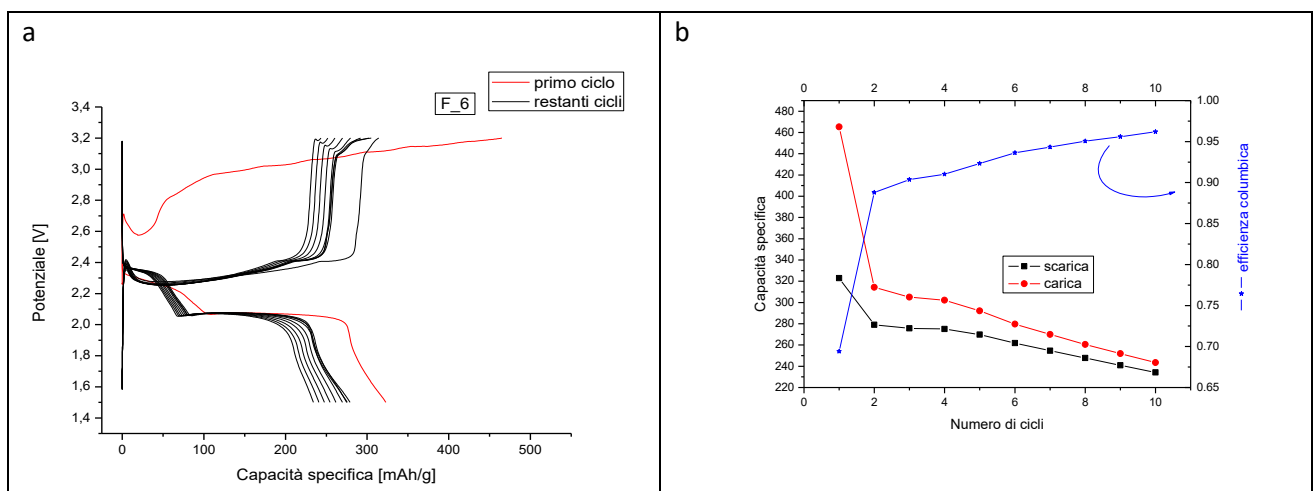


Figura 4.30 Materiale F_6. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Coulombica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

4.5.7 Materiale F_7

Le prove elettrochimiche del materiale F_7 sono riportate nella figura 4.31. Dopo una prima carica anomala i cicli successivi sono molto simili tra loro. Nel complesso si riscontra una buona reversibilità delle curve, in particolare i valori di capacità in scarica sono fortemente ripetibili. I valori di capacità specifica ottenuti per questo campione risultano però inferiori rispetto ai materiali precedentemente analizzati tuttavia la reversibilità del processo risulta maggiormente stabile.

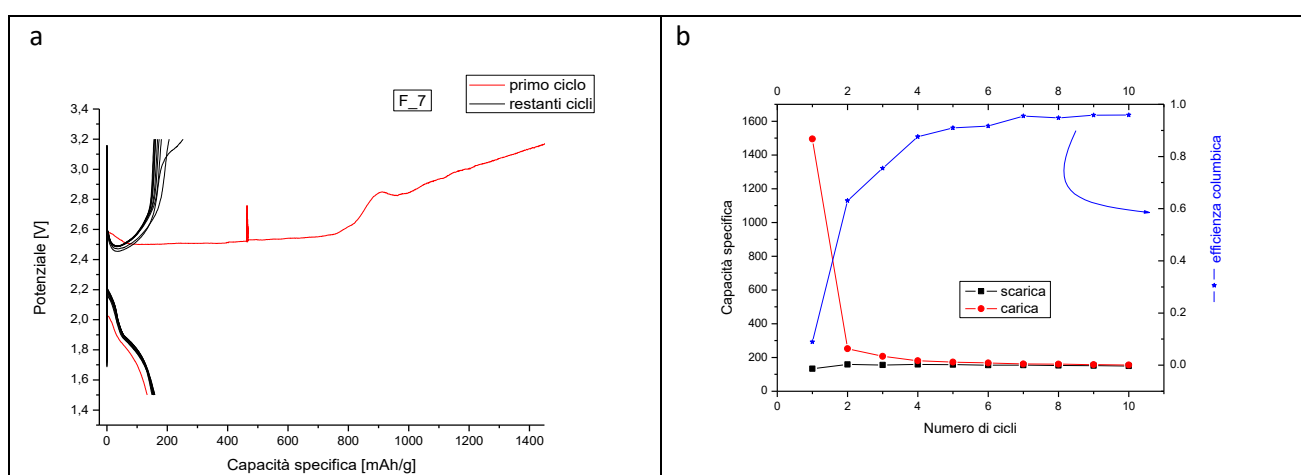


Figura 4.31 Materiale F_7. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Columbica (b). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Il trattamento del composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -pirrolo in atmosfera controllata non produce un miglioramento delle prestazioni elettrochimiche del materiale in termini di capacità specifica. La formazione di uno strato di polipirrolo sulla superficie delle particelle di solfuro di litio comporta però un complessivo miglioramento dell'utilizzo del materiale attivo. Questo miglioramento si manifesta attraverso l'aumento della reversibilità del processo di carica e scarica.

4.6 Conclusioni

Il solfuro di litio è un materiale che presenta diverse problematiche nell'utilizzo

Differenti campioni di Li_2S sono stati caratterizzati per valutarne le prestazioni come materiale attivo nella preparazione di elettrodi per batterie Li-S. Una parte dei campioni sono stati sintetizzati per via mecano-chimica. In alcuni campioni è stato formato uno strato di polipirrolo attraverso un

trattamento termico. Le caratterizzazioni dei vari campioni sono state di tipo morfologico strutturale, nel caso dei campioni sottoposti a trattamento termico sono state eseguite prove di termogravimetria. Infine i campioni sono stati caratterizzati elettrochimicamente.

I risultati emersi dalle varie tipologie di analisi possono essere così sintetizzati:

Dall'analisi morfologica è emerso che i campioni hanno un ridotto grado di cristallinità, sono composti principalmente da strutture abbastanza disordinate. L'aggiunta del pirrolo risulta molto importante per aumentare la conducibilità elettronica del Li_2S .

Le analisi di termogravimetria indicano una differenza significativa tra il trattamento termico in aria ed in azoto: in atmosfera controllata si assiste ad una ridotta degradazione del pirrolo che polimerizza in maniera significativa, nel caso del trattamento in aria il pirrolo subisce una parziale carbonizzazione.

Dalle prove galvanostatiche è emerso che i campioni presentano delle prestazioni in termini di capacità specifica variabili che dipendono dalla preparazione del campione.

- l'intensa omogeneizzazione del Li_2S con C super P con ball-milling comporta migliori prestazioni del materiale attivo in termini di conducibilità elettronica, limita inoltre la formazione dei polisolfuri a causa del sottile strato di carbone che tende a rivestire le particelle di solfuro.
- il solfuro di litio sintetizzato partendo da Li_3N e S con ball-milling presenta migliori prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica, reversibilità, e stabilità nel tempo rispetto al solfuro commerciale. Nel Li_2S di sintesi si manifesta con minore frequenza la formazione dei polisolfuri che portano durante il funzionamento della cella a reazioni parassite.
- l'aggiunta di pirrolo e il successivo trattamento termico porta ad ottenere un materiale in cui il processo di carica e scarica risulta essere ancora più reversibile, si assiste ad una minore riduzione della capacità specifica con il passare del numero di cicli.

In conclusione il Li_2S prodotto per meccano-sintesi è un materiale che mostra valori di capacità specifica lontani dai valori teorici del Li_2S , tuttavia con l'aggiunta di polipirrolo le caratteristiche risultanti possono essere considerate interessanti per un utilizzo come elemento attivo in elettrodi per batterie al litio.

Capitolo 5

Utilizzo di soluzioni di polisolfuri nelle batterie Li-S

5.1 Introduzione

Durante il funzionamento di una batteria litio-zolfo (Li-S) si assiste alla dissoluzione nell'elettrolita dei polisolfuri di litio. L'effetto di questi polisolfuri è duplice: limita fortemente l'efficienza Coulombica ed il funzionamento nel tempo della batteria a causa dell'effetto shuttle tra anodo e catodo, tuttavia permette un utilizzo più efficiente dello zolfo che allo stato solido risulta scarsamente conduttivo. Gli elettrodi di zolfo convenzionali mostrano spesso dei valori di capacità molto bassi perché la formazione dei polisolfuri avviene solamente all'interfaccia con l'elettrolita, mentre la maggior parte dello zolfo risulta inattiva.

Le batterie che utilizzano elettrodi disciolti all'interno di una soluzione e che vengono fatti fluire in una cella elettrochimica sono chiamate batterie a flusso[97].

Le batterie semi-flusso sono un tipo di batteria ricaricabile, hanno un elettrodo convenzionale mentre l'altro ha il materiale attivo direttamente disciolto nell'elettrolita che viene continuamente fatto fluire su un supporto conduttivo.

Le batterie litio-zolfo (Li-S) semi-flusso presentano come anodo il litio metallico mentre il catodo è rappresentato da una soluzione di polisolfuri di litio disciolti nell'elettrolita. Questa soluzione prende il nome di "catolita" e viene dispersa su una matrice conduttiva ad esempio carbone. In questo modo si riesce ad ottenere un materiale catodico completamente disponibile, contrariamente a quanto avviene con gli elettrodi classici in cui parte dello zolfo rimane inattivo all'interno della matrice.

Le soluzioni di polisolfuri sono state proposte per due differenti impieghi nelle batterie Li-S: come additivi e come materiale attivo. Nel primo caso sono stati aggiunti polisolfuri a batterie con elettrodi convenzionali, S/carbone e Li_2S /carbone, con lo scopo di saturare la soluzione elettrolitica inibendo in questo modo la dissoluzione dello zolfo presente negli elettrodi. Nel secondo caso le soluzioni di polisolfuri sono state utilizzate come materiale attivo in batterie che hanno come elettrodi di lavoro, dei catodi non contenenti zolfo.

Complessivamente la presenza di elevate concentrazioni di polisolfuri in soluzione può causare diversi problemi durante il funzionamento della batteria. In primo luogo l'anodo di litio richiede un'efficace "protezione" per prevenire l'effetto shuttle. Inoltre le soluzioni di polisolfuri possono

risultare instabili, si possono osservare precipitazioni di solfuri e polisolfuri insolubili che tendono a saturare i pori del supporto.

Pertanto, nelle batterie Li-S che utilizzano soluzioni di polisolfuri è necessaria l'aggiunta nell'elettrolita di additivi che permettano la formazione di uno strato di passivazione stabile sulla superficie del litio metallico, proteggendolo in questo modo dai polisolfuri. Il principale additivo in uso per questo scopo è il nitrato di litio LiNO_3 [98-100].

Una altra possibile strategia è quella di utilizzare delle membrane permeabili solamente agli ioni Li^+ , così da separare efficacemente il catolita e l'anodo. Questa membrana deve essere sufficientemente forte meccanicamente da evitare che possibili dendriti cresciuti sull'anodo possano venire in contatto con il catodo, causando problemi di sicurezza. Una soluzione proposta è l'utilizzo di spesse membrane di vetro (superionic conductor glass ceramic film, LISICON o NASICON) [101]. Sono presenti in letteratura altre soluzioni come ad esempio l'utilizzo dell'elettrolita solido $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ [102].

Infine per il supporto conduttivo la maggior parte delle ricerche sono indirizzate su materiali dall'elevata superficie specifica e porosità, con il fine di avere maggiore superficie di contatto tra il catolita e l'elettrodo dove avvengono le reazioni redox [103-105].

Un lavoro di Rauch del 1977 [106] è stato una pietra miliare per quanto riguarda l'utilizzo di soluzioni di polisolfuri in batterie Li-S; la reazione di formazione dei polisolfuri è stata ampiamente discussa in pubblicazioni che riguardano batterie Li-S convenzionali [107,108].

Sono state proposte differenti tipologie di soluzioni di polisolfuri da utilizzare anche come materiale attivo: inizialmente con scarsi risultati in soluzioni acquose [109], successivamente utilizzando solventi organici [110-112].

In questo capitolo vengono riportate le prove di caratterizzazione che riguardano batterie litio zolfo in presenza di soluzioni di polisolfuri. In particolare le soluzioni sono state utilizzate con elettrodi convenzionali Li_2S /carbone e S/carbone; inoltre i polisolfuri sono stati utilizzati su elettrodi non contenenti zolfo. Per questo scopo sono stati testati differenti supporti conduttivi ed anche sono state preparate differenti soluzioni di polisolfuri.

I vari test sono stati effettuati su celle a bottone, in questo caso i polisolfuri sono aggiunti durante l'assemblaggio della cella. Quando i polisolfuri sono utilizzati come materiale attivo e quindi disciolti nel catolita, le batterie prendono il nome di: Li-S ibride oppure Li-polisolfuri. La dicitura Li-S semiflusso per la configurazione di cella utilizzata nel nostro caso non è del tutto corretta

perché il catolita non viene continuamente ricircolato attraverso l'utilizzo di pompe; tuttavia spesso in letteratura si descrivono le celle a bottone con anodo di litio, supporto conduttivo e catolita a base di polisolfuri come celle Li-S "semiflow"[113].

5.2 Sintesi dei polisolfuri

Sono state preparate soluzioni di polisolfuri a concentrazione 0.5 M in diversi solventi.

Anche in questo caso tutte le operazioni di manipolazione dei materiali sono state eseguite in assenza di umidità, all'interno di una camera secca.

I solventi testati sono DOL/DME (1:1), DEGDME, TEGDME e DMSO. Per la sintesi sono stati miscelati in mortaio d'agata Li_2S (46 mg) e S (224 mg) messi sotto agitazione magnetica in 2 ml di soluzione a 80°C per 7 giorni. Successivamente la soluzione è stata messa in stufa a 60°C per altri 7 giorni. Al termine dei trattamenti termici la soluzione presenta una colorazione rosso-bruno senza presenza di corpo di fondo.






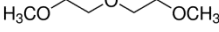
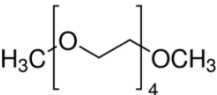
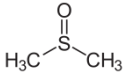
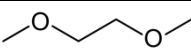
Tipo solvente	DOL/DME		DEGDME	TEGDME	DMSO
					
	DOL				
	DME				

Figura 5.1 differenti solventi di sintesi dei polisolfuri

5.2.1 Preparazione catolita

La miscela del catolita è stata preparata aggiungendo ciascuna soluzione di polisolfuri alla miscela elettrolitica comunemente utilizzata per le batterie Li-S: diossolano/dimetossietano DOL/DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M.

Il rapporto tra la soluzione di polisolfuri e quella elettrolitica è 1:4, con un contenuto di zolfo massimo del 2,3% in peso. Le miscele preparate sono risultate sufficientemente stabili per essere

utilizzate all'interno di una batteria. Tuttavia le miscele catolitiche dopo un tempo massimo di mezz'ora cominciano a mostrare la formazione di precipitati.

Nel caso del DMSO, questo solvente reagisce immediatamente con il DOL dando un precipitato di colore bianco. Per ovviare questi problemi di precipitazione il DMSO è stato addizionato solo al DME.

5.3 Caratterizzazione elettrodi convenzionali

Le misure di caratterizzazione elettrochimica sono state eseguite su elettrodi convenzionali composti di Li_2S /carbone e S/carbone. Negli elettrodi convenzionali l'aggiunta dei polisolfuri ha lo scopo di proteggere le celle dall'effetto shuttle. Infatti la presenza in soluzione di polisolfuri permette la formazione di un SEI (solid electrolyte interface) estremamente stabile che protegge il litio metallico[114-115]. Negli elettrodi standard i polisolfuri sono stati aggiunti sotto forma di soluzioni di Li_2S_8 0.1M in DOL/DME. Le caratterizzazioni standard utilizzate prevedono 10 cicli di carica e scarica galvanostatiche eseguite con correnti di C/10. In alcuni casi sono state eseguite misure con un maggiore numero di cicli o in cui è stata variata la corrente di scarica. La finestra di potenziale utilizzata nelle caratterizzazioni è compresa al massimo tra 1,5 e 3,2 V. Le diverse caratterizzazioni vengono descritte nel dettaglio nei seguenti paragrafi.

5.3.1 Elettrodi Li_2S

Vengono di seguito riportate le misure di caratterizzazione elettrochimica eseguite su elettrodi di solfuro di litio (Li_2S). Nel caso degli elettrodi Li_2S sono state realizzate esclusivamente prove di ciclazione galvanostatica. Gli elettrodi utilizzati nelle batterie sono stati prodotti a partire dal materiale descritto nel capitolo 4; in particolare il materiale **F_3**. Il solfuro è stato prodotto per ball-milling; la sintesi prevede la miscelazione di nitrato di litio e zolfo. La composizione degli elettrodi testati è stata la seguente: S 70%; C 20%; PTFE 10%.

Per facilitare il confronto vengono prima riportati i grafici relativi ad uno degli elettrodi testati in una batteria Li-S senza polisolfuri aggiunti nell'elettrolita. La figura 5.2 mostra i profili di tensione in carica e scarica in funzione della capacità specifica (5.2a). L'elettrodo è stato testato per 10 cicli con una corrente pari a C/10. La capacità specifica iniziale è circa 350 mAh/g, che corrisponde circa al 30% della capacità teorica del solfuro di litio. Durante i successivi cicli si osservano curve

regolari con una buona reversibilità, anche se si assiste ad una graduale diminuzione dei valori di capacità specifica.

Nella figura 5.2b viene riportata la capacità specifica in carica e scarica e la efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli. Quest'ultima tende a aumentare con il numero dei cicli, indicando un incremento della reversibilità del processo di carica e scarica. Tuttavia l'efficienza Coulombica mostra valori sempre inferiori a 0,9; questo comportamento suggerisce la presenza di reazioni parassite che influenzano le prestazioni della batteria anche nei cicli successivi al primo.

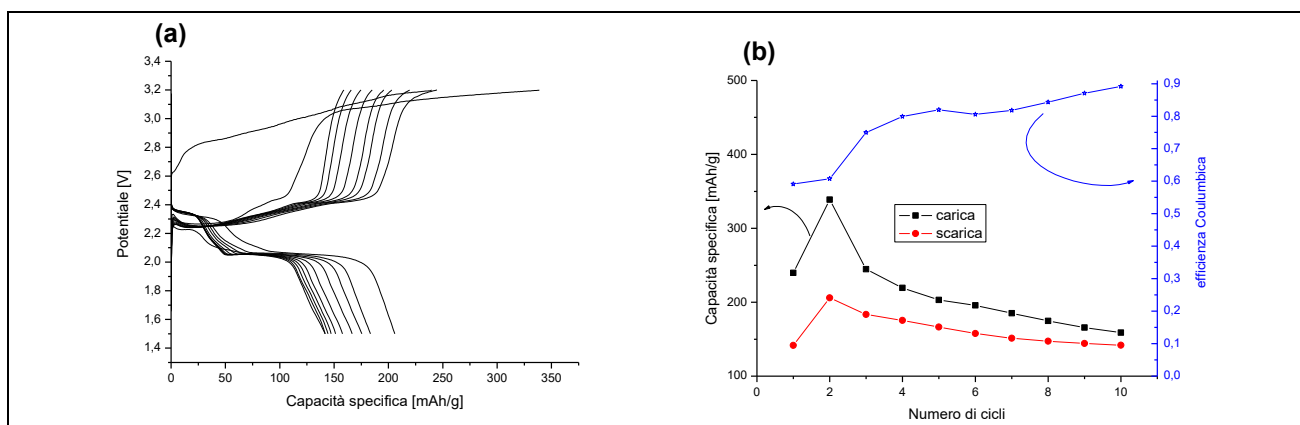


Figura 5.2 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

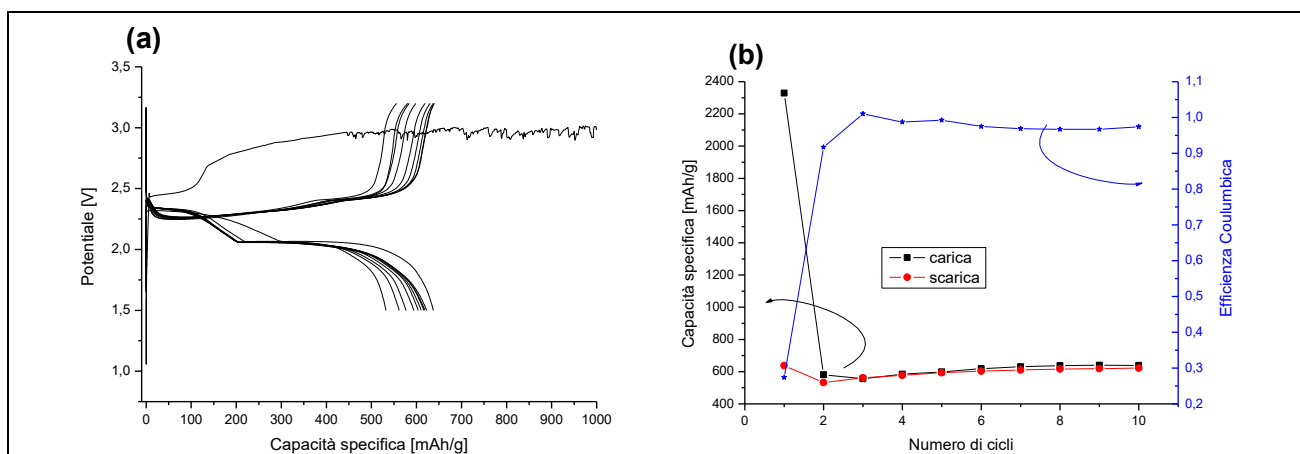


Figura 5.3 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ con una soluzione 0.1M di Li_2S_8 addizionata all'elettrolita. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

I profili di potenziale riportati in figura 5.3a si riferiscono ad una cella con un elettrodo composto $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ in cui è presente nell'elettrolita Li_2S_8 0.1 M aggiunto come additivo. Il primo profilo di tensione è simile, nella forma, a quello relativo alla cella in cui sono assenti i polisolfuri aggiunti. Quando il potenziale raggiunge un valore prossimo ai 3 V si osservano una serie di oscillazioni nel profilo di tensione. Questo comportamento può essere attribuito alla parziale decomposizione dell'elettrolita sulla superficie dell'elettrodo. Si assiste in parte, alla decomposizione dei polisolfuri

aggiunti che porta alla formazione del SEI. La cella non raggiunge in questo caso il potenziale di fine carica impostato, pertanto la carica è stata interrotta ad un valore di capacità specifica di 2400 mAh/g. Questo effetto, osservato durante la prima carica, scompare nei cicli successivi in cui invece viene raggiunto il potenziale di fine carica e le curve appaiono regolari. Rispetto alla cella descritta in figura 5.2 la capacità specifica in scarica risulta notevolmente aumentata. Nella prima scarica si osserva un incremento di capacità di 600 mAh/g rispetto al materiale senza polisolfuri aggiunti. Nella figura 5.3b si riportano i valori di capacità specifica in carica e scarica e l'efficienza Coulombica. La capacità diminuisce nel secondo ciclo ma aumenta nuovamente nei cicli seguenti. Si osserva una buona reversibilità; escluso il primo ciclo la efficienza Coulombica è prossima a 1. Complessivamente l'aggiunta dei polisolfuri comporta un deciso incremento nei risultati in termini di stabilità della cella e di capacità specifica. Come detto in precedenza anche dai lavori presenti in letteratura risulta che la presenza dei polisolfuri all'interno della soluzione elettrolitica facilita la formazione di un SEI più stabile. Pertanto l'aggiunta di Li_2S_8 all'interno dell'elettrolita limita la dissoluzione dei polisolfuri che provengono dall'elettrodo e aumenta la reversibilità del processo elettrochimico.

Nella figura 5.4 vengono riportate le misure di caratterizzazione elettrochimica a vario rate di scarica relative alla batteria con polisolfuri aggiunti. Questi test sono stati eseguiti per valutare le risposte dell'elettrodo composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ in differenti condizioni di stress. La figura 5.4a mostra i profili di potenziale vs capacità specifica per i seguenti rate di scarica: C/10, C/5, 1C, 2C, 3C, e 5C. La carica avviene sempre ad una corrente pari a C/10.

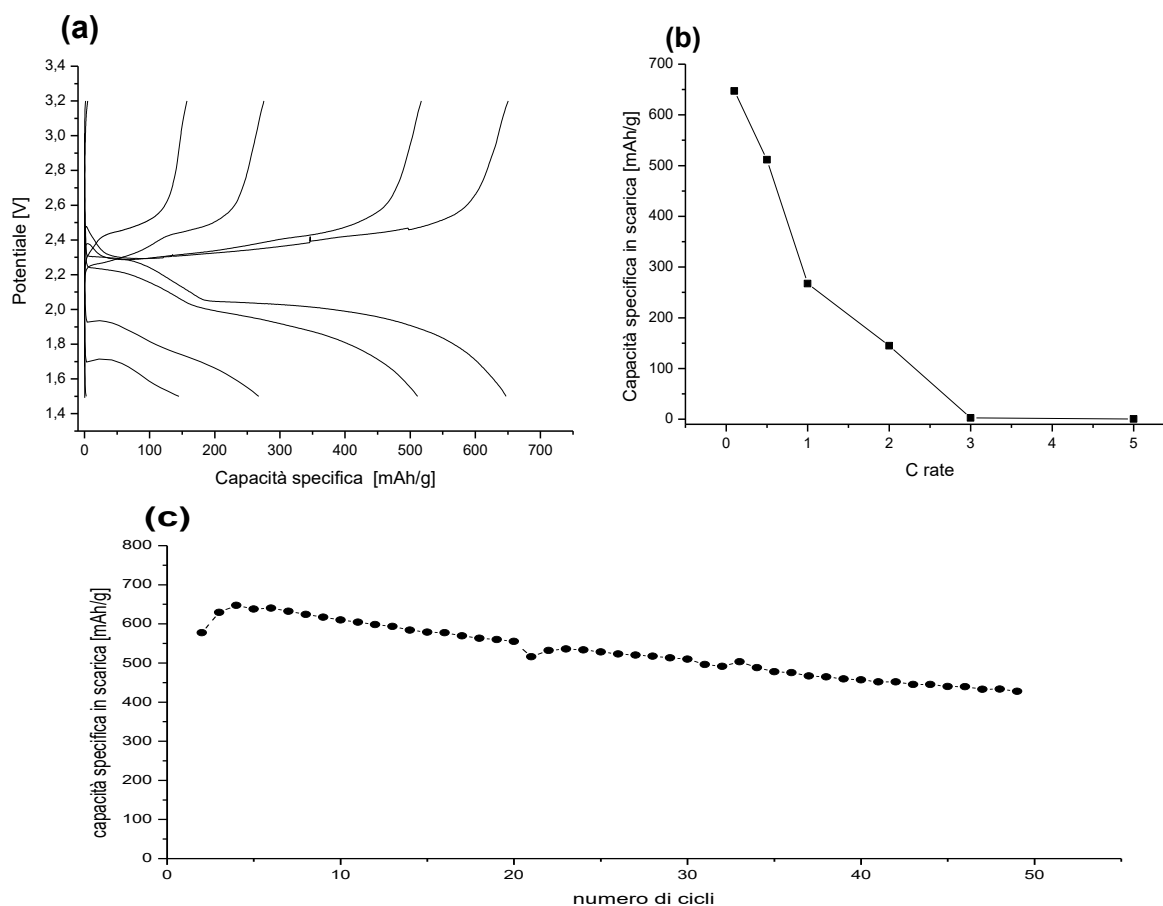


Figura 5.4 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ con una soluzione 0.1M di Li_2S_8 addizionata all'elettrolita. Profili di potenziale per 6 cicli in funzione della capacità specifica per un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ a differenti correnti di scarica (a); capacità specifica a differenti rate di scarica (b) comportamento nel tempo con correnti di 0.1C per 50 cicli (c).

Alla corrente di scarica più bassa ($C/10$) l'elettrodo riesce a fornire 650 mAh/g. Con l'aumentare della corrente diminuisce la capacità esibita. A $C/5$ la capacità specifica scende a 514 mAh/g, che corrisponde all'80% della capacità iniziale. A 1C la capacità specifica è meno della metà rispetto a $C/10$. Quando la corrente di scarica è pari a 2C la capacità è intorno al 20% rispetto a quella iniziale; per ulteriori aumenti di corrente l'elettrodo smette completamente di funzionare: la capacità specifica scende a zero. La perdita di capacità è causata dalla caduta ohmica che coinvolge l'elettrodo.

Nella figura 5.4c vengono solamente riportati i valori di capacità per le scariche eseguite a $C/10$. Si osserva una progressiva diminuzione dei valori di capacità. Dopo 50 cicli la capacità si è ridotta a 430 mAh/g, circa il 73% rispetto al valore iniziale. Questa perdita di capacità può essere attribuita alla riduzione irreversibile dello zolfo che nelle cariche successive viene solo parzialmente formato.

Il Li_2S_8 aggiunto alla soluzione elettrolitica aumenta sensibilmente la stabilità nel tempo e la reversibilità del elettrodo composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$. La capacità specifica risulta aumentata di oltre 400 mAh/g passando da circa 200 a 620 mAh/g. Anche l'efficienza Coulombica misurata per 10 cicli aumenta fino a valori prossimi all'unità.

5.3.2 Elettrodi S/C

Nel caso degli elettrodi compositi S/carbone è stato osservato come il corretto funzionamento di una batteria Li/S possa essere influenzato da vari parametri come il tipo di carbone utilizzato come supporto o il sale di litio disciolto nell'elettrolita. Per questa motivazione sono state eseguite numerose misure per individuare le migliori condizioni.

Preparazione elettrodi

Gli elettrodi compositi sono stati preparati partendo da zolfo e carbone miscelati nelle opportune proporzioni in base alle proporzioni studiate nei differenti materiali elettrodici. In alcuni casi, in seguito la miscela di polveri è stata inserita in un reattore e portata a 155°C per un minimo di 24 ore. Questo metodo sfrutta il fatto che a 155°C lo zolfo si trova allo stato liquido e mostra il valore minimo di viscosità [116] ottenendo così un mescolamento più uniforme con il carbone.

Caratterizzazione elettrodi

I materiali elettrodici a base di S/carbone sono stati testati attraverso misure galvanostatiche per valutarne il comportamento in batteria.

Complessivamente sono stati testati:

- 2 diversi tipi di carbone, come supporto conduttivo al catodo, variando il contenuto di zolfo; riportati in *Tabella 5.1*
- 3 diversi sali di litio nell'elettrolita; riportati in *Tabella 5.4*

5.3.2.1 Carbone

I tipi di carbone utilizzati nella preparazione degli elettrodi composti sono stati il Super P e il Ketjen Black (KJB). Sono state preparate 5 differenti tipologie di materiali elettrodi variando il tipo di carbone e la concentrazione di zolfo, mentre il contenuto percentuale di teflon è sempre stato pari al 10% in peso. Gli elettrodi sono stati utilizzati come catodi, insieme ad anodi di Li metallico in batterie Li/S. L'elettrolita utilizzato per queste misure è una miscela di DOL/DME 1:1 ; LITFSI 1 M; LiNO₃ 0.5 M. Le batterie sono state sottoposte a 10 cicli di carica e scarica ad una corrente di C/10.

Nella tabella 1 vengono riassunti i risultati principali emersi dalle caratterizzazioni dei differenti campioni. In particolare vengono riportati oltre al tipo di elettrodo, la capacità specifica espressa come percentuale rispetto alla capacità teorica dello zolfo, escludendo i cicli che mostrino comportamenti anomali. Sono riportati anche i valori di efficienza Coulombica, la perdita di capacità specifica tra il primo e secondo ciclo di scarica ed infine il valore di capacità specifica misurato dopo la prima scarica.

Tabella 5.1 Caratterizzazione elettrochimiche di differenti elettrodi a base di zolfo e carbone (elettrolita DOL/DME 1:1; LITFSI 1 M; LiNO₃ 0.5 M; polisolfuri aggiunti Li₂S₈ 0.1M)

Composizione (tipo di preparazione)	% capacità teorica (#cicli costanti)	Efficienza Coulombica	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo	capacità specifica prima scarica
Super P 20% - S 70% (@155°C per 24h)	14% (6)	0,85	80 mAh/g	302 mAh/g
	13% (9)	0,89	55 mAh/g	277 mAh/g
	13% (9)	0,89	50 mAh/g	279 mAh/g
Super P 81% - S 9% (mescolato)	6% (8)	0,92	15 mAh/g	132 mAh/g
	7% (8)	0,92	17 mAh/g	137 mAh/g
KJB 20% - S 70% (@155°C per 24h)	36% (10)	0,93	40 mAh/g	589 mAh/g
	33% (5)	0,98	100 mAh/g	831 mAh/g
KJB 30% - S 60% (@155°C per 24h)	39% (6)	0,98	70 mAh/g	897 mAh/g
	27% (9)	0,92	15 mAh/g	456 mAh/g
KJB 15% - S 75% (@155°C per 40h)	22% (9)	0,92	96 mAh/g	478 mAh/g

Come è possibile osservare dai dati riassunti nella tabella 1 si riscontra una decisa differenza tra le caratteristiche elettrochimiche degli elettrodi che hanno come supporto conduttivo il carbone Super P rispetto al Ketjen Black (KJB). Per quanto riguarda i valori di capacità specifica gli elettrodi con carbone Super P mostrano sempre valori inferiori rispetto ai materiali con KJB. Anche l'efficienza Coulombica risulta inferiore nel caso degli elettrodi con il "Super P".

Per effettuare un confronto maggiormente dettagliato vengono riportati i comportamenti elettrochimici dei due campioni che hanno stessa tipologia di preparazione (155°C per 24 h), stessa concentrazione relativa tra zolfo e carbone (S 70%- C20%) ma si differenziano per il tipo di carbone utilizzato.

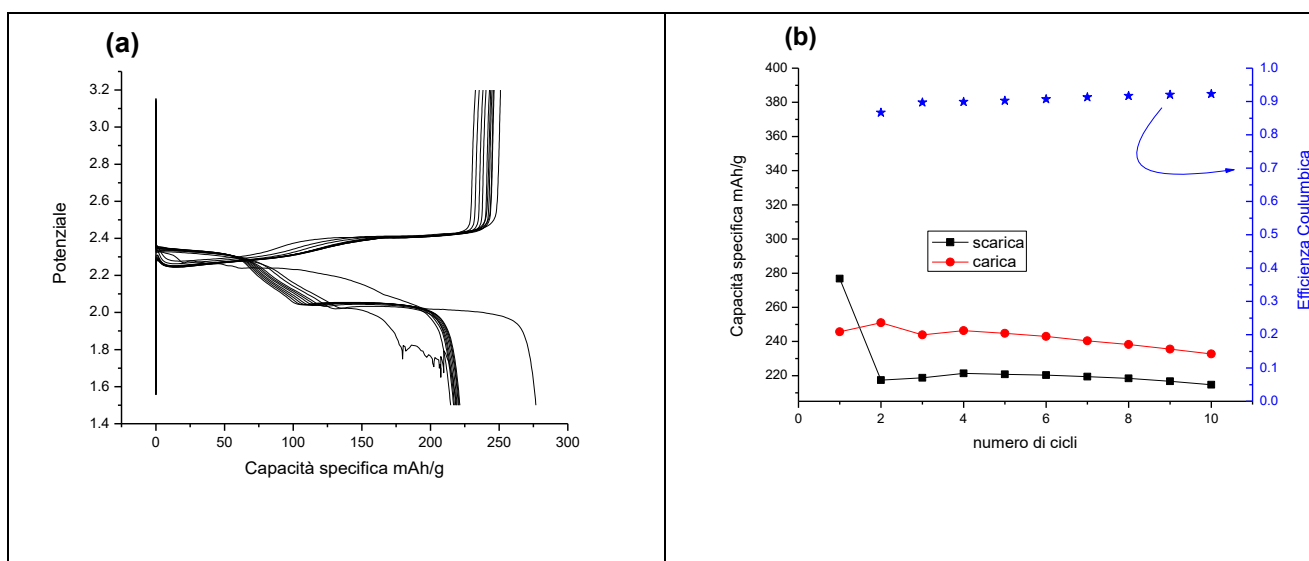


Figura 5.5 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo S/Carbone Super P (70:20). Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 5.5 viene riportato il comportamento elettrochimico dell'elettrodo composito S/carbone Super P. Si osserva una buona regolarità dei cicli di carica e scarica che mostrano un andamento costante; le curve relative ai processi di carica come di scarica risultano infatti sovrapposte tra loro. Durante il funzionamento della batteria si assiste ad una perdita di capacità per ogni ciclo di circa 1%. Nella figura 2b si riportano i valori di capacità specifica e l'efficienza Coulombica. Si riscontra una differenza sistematica dei valori di capacità specifica in carica rispetto alla scarica; questo comportamento indica che durante il processo di carica avviene un fenomeno elettrochimico che non avviene durante la scarica. Con buona probabilità si tratta di fenomeni associati alla degradazione dell'elettrolita o dei suoi additivi.

Complessivamente l'elettrodo composito S/carbone Super P mostra valori di capacità troppo bassi per eventuali utilizzi pratici in una batteria Li/S. La presenza dei polisolfuri aggiunti all'interno della soluzione elettrolitica permette di ottenere dei processi di carica e scarica abbastanza reversibili con una buona ritenzione di capacità. Tuttavia negli elettrodi compositi S/carbone Super P non si riesce a rendere disponibile l'intero quantitativo di zolfo per le reazioni di ossidoriduzione; questo infatti risulta nella maggior parte inattivo come indicato dai modesti valori di capacità specifica osservati.

Facendo riferimento alla tabella 1, per quanto riguarda i vari materiali elettrodici caratterizzati, contenenti carbone Super P, si riscontrano in maniera ricorrente scarsi valori di capacità specifica e di efficienza Coulombica. Pertanto è il carbone Super P non rappresenta un valido supporto conduttivo per la preparazione dei materiali catodici contenenti zolfo.

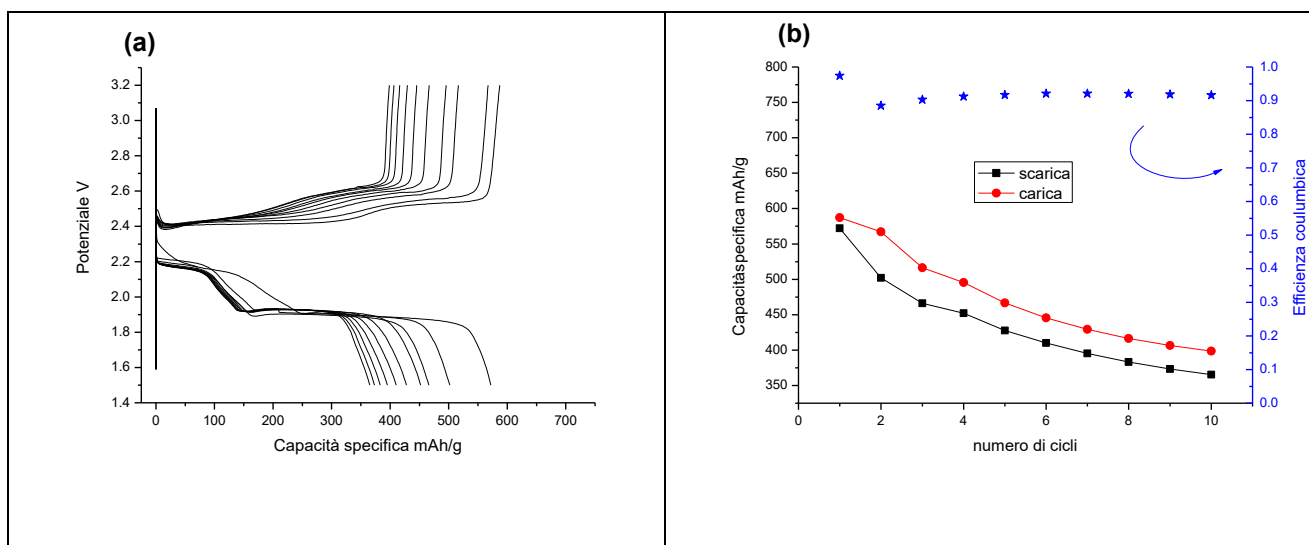


Figura 5.6 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo S/Carbone KJB (70:20). Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

La figura 5.6 rappresenta le caratterizzazioni elettrochimiche degli elettrodi compositi a base di S/KJB. Nella figura 5.6a sono riportati i profili di tensione in funzione della capacità specifica. Anche in questo caso si osservano curve regolari e parzialmente sovrapposte. I valori di capacità specifica misurati risultano maggiori rispetto ai valori riportati in figura 5.5, tuttavia sono ancora distanti dal valore teorico relativo allo zolfo. Si può inoltre osservare una perdita di capacità per ciclo maggiormente pronunciata rispetto al campione con il Super P; in questo caso si riscontra una graduale diminuzione dei valori di capacità specifica in scarica e carica. Questo comportamento si riscontra anche nel grafico riportato nella figura 5.6b, la batteria esibisce una perdita di capacità per ciclo dell'ordine del 3%; la graduale diminuzione della capacità specifica dipende dalla formazione, durante il funzionamento della batteria, di specie non solubili fortemente isolanti che non

partecipano alle successive reazioni elettrochimiche. Nel campione S/KJB i valori di efficienza Coulombica risultano maggiori rispetto al carbone Super P; tuttavia le batterie non funzionano in modo del tutto reversibile.

Complessivamente il carbone Ketjen Black mostra prestazioni migliori rispetto al Super P in termini di capacità specifica e di efficienza Coulombica. Nell'esempio riportato (figura 6) i valori di capacità specifica del materiale composito S/KJB sono superiori di oltre 150 mAh/g rispetto al carbone Super P; pertanto il Ketjen Black risulta più adatto per l'uso anche come supporto conduttivo per gli elettrodi di una batteria Li-S. Tuttavia il suo impiego in un elettrodo convenzionale non garantisce il completo utilizzo dello zolfo presente, che infatti rimane parzialmente inattivo.

Un'ulteriore conferma dei risultati delle caratterizzazioni elettrochimiche dei due tipi di carbone utilizzati come supporto conduttivo, è stata ottenuta dalle misure di area superficiale dei materiali che costituiscono gli elettrodi. Sono state eseguite misure BET sui due differenti tipi di carbone e sulle loro miscele con zolfo con cui sono stati preparati gli elettrodi. Nella tabella 5.2 vengono riportati i valori di superficie specifica misurati.

Tabella 5.2 Misure di superficie specifica dei materiali utilizzati negli elettrodi

<i>Materiale</i>	<i>superficie specifica</i>
Carbone Super P	52 m ² /g
S-carbone Super P 70:20	3 m ² /g
Carbone KJB	1450 m ² /g
S-carbone KJB 70:20	59 m ² /g

Si riscontra una differenza notevole tra i due tipi di carbone: il KJB ha un'area superficiale maggiore di due ordini di grandezza rispetto al Super P. Anche nella miscela con lo zolfo si osserva una netta differenza, il KJB mostrando una maggiore area superficiale offre una maggiore superficie di contatto e di conseguenza una maggiore disponibilità di siti per le reazioni di ossidoriduzione che coinvolgono lo zolfo.

Partendo dai risultati ottenuti le successive misure su elettrodi convenzionali sono state eseguite utilizzando come supporto conduttivo il carbone Ketjen Black.

5.3.2.2 Sali di litio nell'elettrolita

In questo paragrafo vengono riportati i dati ottenuti dalla caratterizzazione elettrochimica di batterie Li/S variando il tipo di sale di litio utilizzato nell'elettrolita. Sono stati utilizzati tre diversi sali di litio comunemente adoperati nelle batterie al Li.

Nella tabella 5.3 vengono riportati i sali di litio utilizzati con la rispettiva formula di struttura, oltre le caratteristiche di conducibilità ionica equivalente e di "donor number".

La conducibilità ionica equivalente è influenzata dalla natura degli elettroliti, dipende infatti dalla mobilità ionica, legata alla densità di carica alle dimensioni degli ioni e ad eventuali stabilizzazioni che dipendono dalla conformazione sterica degli ioni.

Il "donor number" (DN) è una misura spesso utilizzata per i solventi, e viene applicata nello studio degli elettroliti in uso nelle batterie. Indica la capacità di una sostanza o di una soluzione di cedere elettroni; fornisce quindi informazioni sulla capacità di interagire con accettori di protoni come in questo caso lo ione Li^+ . Più è alto il "donor number" maggiore è la basicità (di Lewis) dell'elettrolita. Per quanto riguarda i differenti sali di litio da utilizzare nell'elettrolita il DN viene misurato a parità di solvente e la presenza di un sale ne influenza il comportamento.

In particolare nelle batterie Li-S il "donor number" è un parametro importante al fine di controllare la solubilità dei vari polisolfuri, più risulta alto maggiore è la stabilizzazione delle catene di polisolfuri [117].

Le soluzioni elettrolitiche utilizzate sono miscele di DOL/DME 1:1, LiNO_3 0.5 M; la concentrazione del sale di litio è 1 M. Le soluzioni sono state anche testate con l'aggiunta di polisolfuri di litio, sotto forma di Li_2S_8 con una concentrazione di 0.1M preparati in DOL/DME.

Tabella 5.3 Sali di litio utilizzati nelle soluzioni elettrolitiche

<i>Sale di litio</i>	<i>Formula di struttura</i>	<i>Conducibilità ionica</i> <i>mS/cm</i>	<i>Donor number</i>
(LiClO ₄) litio perclorato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{Cl}-\text{OLi} \\ \\ \text{O} \end{array}$	7	8,4
(LiTf) litio trifluorometansolfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{OLi} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2	16,9
(LiTFSI) litio bis(trifluorometan)sulfonilimide	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{N}-\text{S}-\text{CF}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{Li} \quad \text{O} \end{array}$	11	5,4

Le celle assemblate utilizzano come catodo un elettrodo: S/carbone KJB, con la seguente composizione percentuale: S(70%) KJB(20%) PTFE (10%). Come anodo è stato usato il litio metallico. Le batterie sono state sottoposte a 10 cicli di carica e scarica ad una corrente di C/10.

Nella tabella 5.4 vengono riassunti i principali risultati emersi dalle prove eseguite sui differenti campioni. In particolare vengono riportati per tipo di sale di litio, la presenza o meno di Li₂S₈, la capacità specifica espressa come percentuale rispetto alla capacità teorica dello zolfo, non sono stati considerati i cicli che hanno mostrato comportamenti anomali. Sono riportati anche i valori di efficienza Coulombica media, la perdita di capacità specifica tra il primo e secondo ciclo di scarica ed infine il valore di capacità specifica misurato dopo la prima scarica.

Tabella 5.4 Caratterizzazione elettrochimiche di differenti sali di litio utilizzati nell'elettrolita in presenza o meno di polisolfuri (elettrolita DOL/DME 1:1; sale di litio 1 M; LiNO_3 0.5 M; polisolfuri aggiunti Li_2S_8 0.1M)

Sali di litio	Li_2S_8 0.1M	% capacità teorica (#cicli costanti)	Efficienza Coulombica media	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo (diminuzione percentuale)	capacità specifico prima scarica
LiClO₄	no	32% (8)	0,90	749 (56%)	1326
	si	48% (9)	1,03*	348 (26%)	1304
LiTf	no	36% (8)	1,02*	417 (36%)	1142
	si	30% (10)	0,96	30 (5%)	602
LiTFSI	no	39% (8)	1,03*	355 (30%)	1192
	si	31% (10)	0,95	150 (20%)	722

Dal confronto dei dati della tabella 5.4 si evidenzia l'effetto dei polisolfuri durante il funzionamento delle batterie. In tutti i campioni in cui è presente Li_2S_8 si riscontra una minore perdita di capacità tra il primo ed il secondo ciclo di scarica, rispetto alle batterie in cui i polisolfuri non sono aggiunti. Questo comportamento si osserva a causa della formazione del SEI sulla superficie del litio metallico, che in presenza di polisolfuri aggiunti risulta maggiormente stabile, rendendo il funzionamento di queste batterie maggiormente reversibile.

Nella colonna riguardante l'efficienza Coulombica media si riscontrano delle celle i cui il valore riportato è maggiore di 1. Questo risultato sembra essere in contraddizione con la definizione di efficienza Coulombica, infatti nei primi cicli la capacità specifica in scarica è maggiore di quella in carica. Tuttavia, come è possibile osservare nei grafici riportati in seguito (figura 5.7a, 5.9a, 5.12a), questo comportamento si osserva principalmente nei primi cicli, ed è causato dalla parziale riduzione del nitrato di litio. La riduzione irreversibile del LiNO_3 , fornisce un contributo parziale alla capacità totale osservata in scarica, causando una conseguente alterazione dei valori dell'efficienza Coulombica.

Un ulteriore dato che emerge dalla tabella 5.4 riguarda i valori di capacità specifica dopo la prima scarica: le celle in cui non sono presenti polisolfuri aggiunti mostrano i valori più alti. Con buona probabilità questo fenomeno dipende dal fatto che nelle celle in cui sono presenti i polisolfuri aggiunti i valori di capacità specifica osservati corrispondono alle reazioni redox dei soli polisolfuri aggiunti; parte dello zolfo presente nell'elettrodo rimane inattivo. In questo modo la capacità specifica dopo la prima scarica risulta minore rispetto alle celle senza Li_2S_8 aggiunto. Tuttavia,

come indicato in precedenza, le batterie in cui sono aggiunti i polisolfuri mostrano una perdita di capacità nei cicli successivi contenuta.

Vengono di seguito riportati i grafici relativi alle misure galvanostatiche dei vari campioni analizzati.

LiClO₄ - litio perclorato

Per quanto riguarda il perclorato di litio si osserva nella figura 5.7 il comportamento elettrochimico delle batterie senza polisolfuri aggiunti. Nella figura 5.7a sono riportati i profili di tensione in funzione della capacità specifica. Si riscontra una complessiva disomogeneità in particolare durante i processi di carica, infatti le curve sono differenti nei vari cicli. Il processo di scarica invece risulta maggiormente regolare, le curve in questo caso sono parzialmente sovrapposte tra loro. Si può osservare nelle curve relative alla scarica il contributo elettrochimico del LiNO₃ (plateau intorno a 1,6 V) che non rimane costante nei vari cicli ma tende a diminuire senza tuttavia scomparire del tutto.

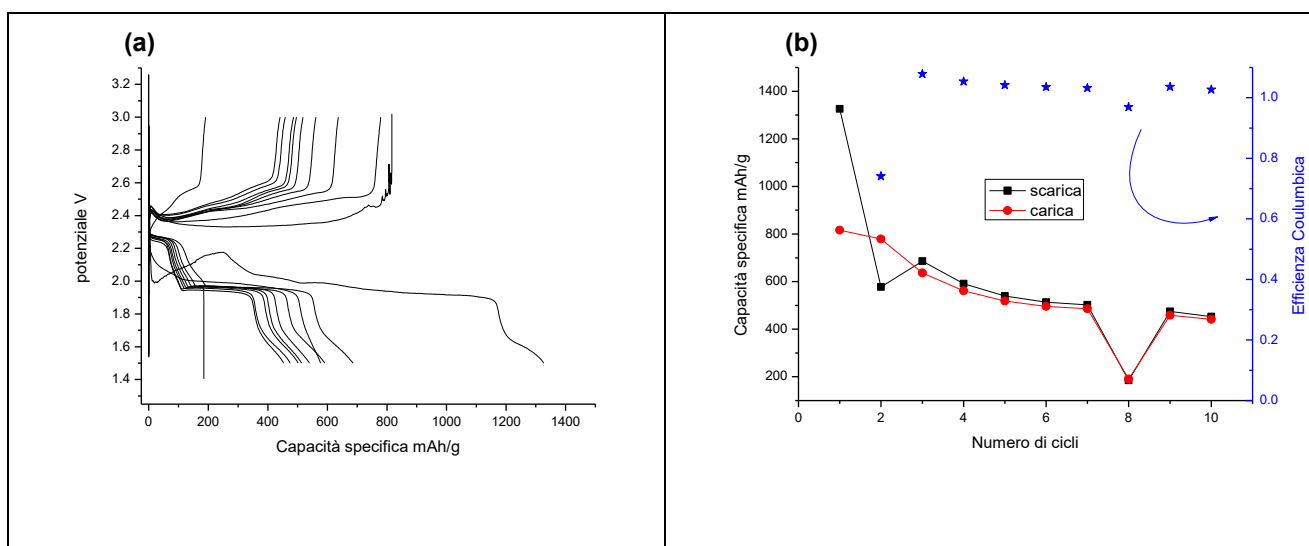


Figura 5.7 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiClO₄. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 5.7b si riportano la capacità specifica in carica e scarica e l'efficienza Coulombica. Si può osservare una graduale diminuzione dei valori di capacità che risulta simultanea in carica e scarica; questo comportamento indica una buona reversibilità del processo elettrochimico. L'efficienza Coulombica in alcuni cicli esibisce valori maggiori di 1 a causa del contributo elettrochimico legato alla riduzione irreversibile del nitrato di litio durante il processo di scarica.

La figura 5.8 si riferisce alle caratterizzazioni eseguite su batterie con LiClO₄ come sale di litio con l'aggiunta di Li₂S₈ nella soluzione elettrolitica. Nel grafico rappresentato in figura 5.8a è riportato

l'andamento del potenziale vs la capacità specifica; come si può osservare le curve risultano maggiormente regolari e sovrapposte rispetto al precedente campione. Solamente la prima carica e scarica differiscono nella forma rispetto alle successive; questo comportamento dipende dalle specie che partecipano alle reazioni redox, in particolare durante la prima scarica si osserva chiaramente il contributo elettrochimico relativo alla riduzione irreversibile del LiNO_3 . Si può notare inoltre una sostanziale diminuzione della sovratensione che si osserva durante il processo di carica. Nella cella senza polisolfuri la carica avviene ad un potenziale più alto mediamente di 0,3 V rispetto al campione che contiene i polisolfuri. Pertanto l'aggiunta dei polisolfuri migliora la conducibilità complessiva diminuendo la polarizzazione dell'elettrodo di zolfo ed in questo modo il contributo ohmico della sovratensione.

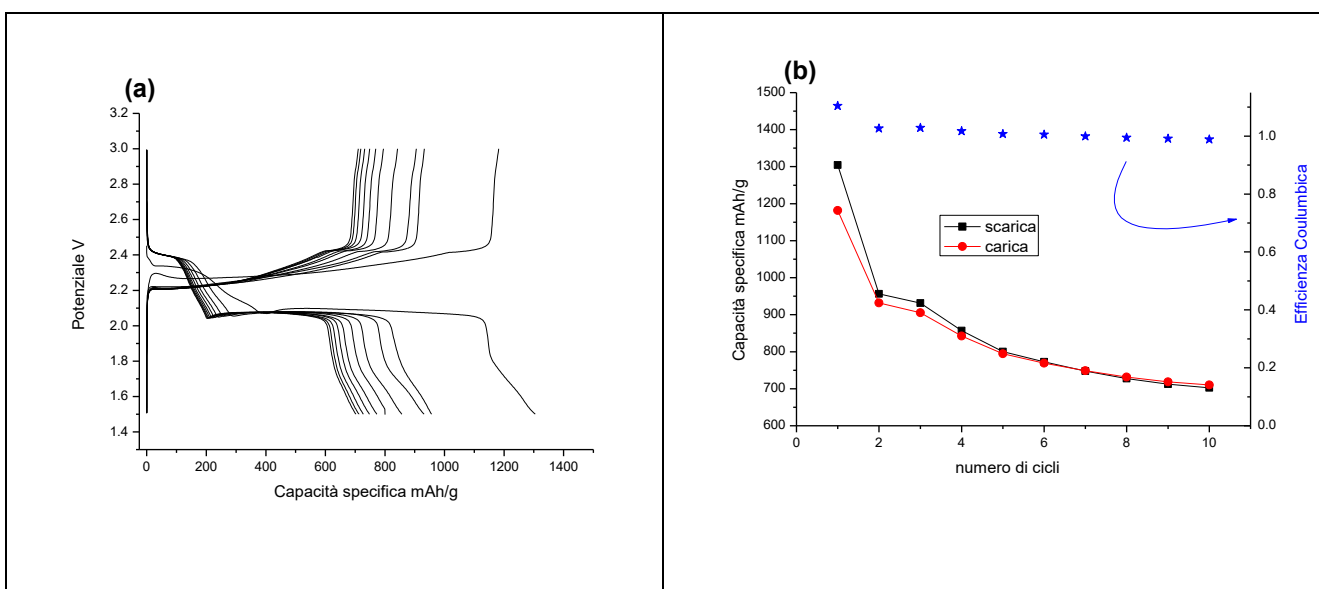


Figura 5.85 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiClO_4 + polisolfuri aggiunti. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 5.8b si riportano i valori di capacità specifica e l'efficienza Coulombica vs il numero di cicli. Si può notare anche in questo caso una graduale diminuzione della capacità specifica con l'aumentare del numero di cicli; questo comportamento dipende dalla formazione di specie insolubili e scarsamente conduttive durante i processi di carica e scarica. I valori di efficienza Coulombica sono prossimi all'unità, la batteria mostra un comportamento reversibile.

Per quanto riguarda il perclorato di litio come sale nell'elettrolita le batterie mostrano buoni valori di capacità specifica; l'aggiunta di polisolfuri garantisce una maggiore ripetibilità dei processi di carica e scarica. Nel complesso le celle non raggiungono una stabilità sufficiente, infatti sono caratterizzate da una costante e graduale diminuzione della capacità specifica erogata.

LiTf - litio triflato

Nella figura 5.9 viene riportato il comportamento elettrochimico di una cella che contiene come sale di litio LiTf. I profili di tensione riportati in figura 5.9a mostrano un andamento regolare. Le curve in carica e scarica, escluso il primo ciclo, hanno uno sviluppo simile tra loro, tuttavia si assiste ad una graduale variazione del potenziale di reazione in particolare nei primi tre cicli di carica. Questo comportamento può essere causato da una parziale variazione della concentrazione delle specie che partecipano alla reazione redox. Si può osservare il plateau a 1,6V in modo pronunciato durante la prima scarica e successivamente in maniera più attenuata.

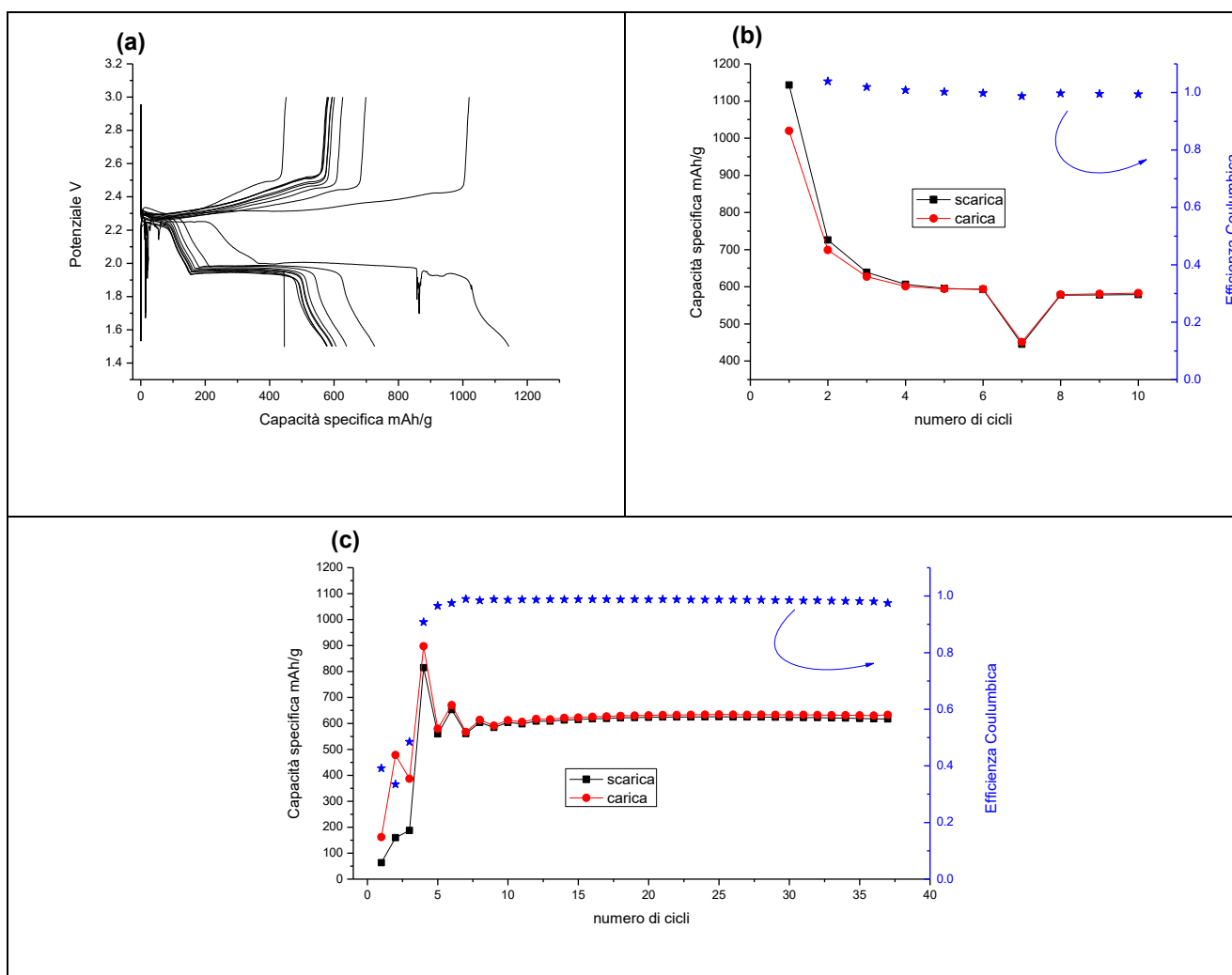


Figura 5.9 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTf. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b); ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (c)

I valori di capacità specifica in carica e scarica sono riportati nella figura 5.9b, si osserva una diminuzione della capacità specifica nei primi tre cicli superiore a 500 mAh/g. Nei cicli successivi invece si rileva una elevata stabilità; la perdita di capacità per ciclo è di circa 0,5% ed i valori in

carica e scarica sono uguali tra loro. Questo duplice comportamento indica un'elevata reversibilità del processo elettrochimico.

Nella figura 5.9c si riportano i valori di capacità specifica e l'efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli; in questo caso sono riportati i valori per 37 cicli di carica e scarica. I primi 6 cicli sono caratterizzati da una complessiva instabilità, nei successivi si riscontra invece un'elevata stabilità. La capacità specifica a partire dal sesto ciclo è di circa 620 mAh/g. Il funzionamento della cella è contraddistinto da un'elevata reversibilità. La perdita di capacità per ciclo è inferiore allo 0,1% e l'efficienza Coulombica assume valori prossimi a 1.

La figura 5.10 mostra il comportamento elettrochimico di una cella che contiene nella soluzione elettrolitica polisolfuri aggiunti, oltre a LiTf come sale di litio. In questo caso le curve sono molto regolari, risultano inoltre sovrapposte nel susseguirsi dei cicli. Durante il processo di scarica non si osserva in maniera evidente il contributo legato alla riduzione del nitrato di litio. La figura 5.10b mostra i valori di capacità con il variare del numero di cicli. Si riscontra una differenza di circa 20 mAh/g tra le capacità ottenute durante il processo di carica e di scarica, per questo motivo l'efficienza Coulombica mostra valori intorno a 0,95. Il processo elettrochimico non risulta quindi perfettamente reversibile, tuttavia nel complesso la cella manifesta una buona ritenzione di capacità, infatti la perdita di capacità per ciclo si stabilizza, dopo i primi tre cicli, intorno all'1,5%.

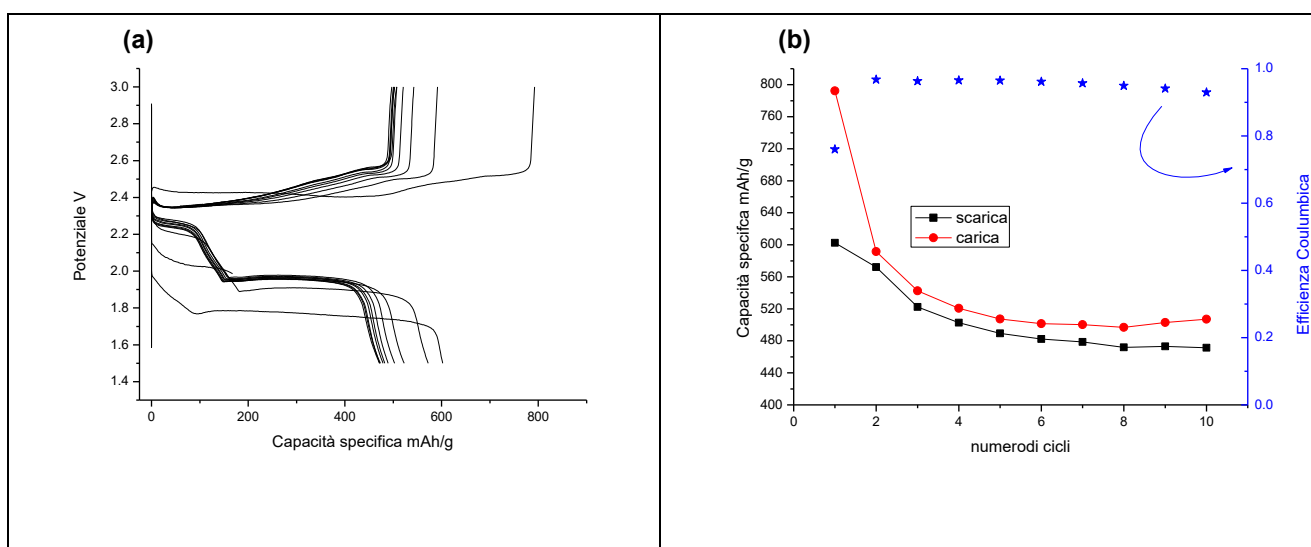


Figura 5.10 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTf + polisolfuri aggiunti. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Complessivamente le batterie con il LiTf come sale di litio nell'elettrolita hanno mostrato un interessante comportamento elettrochimico, in particolare la caratteristica più importante è legata

alla stabilità nel tempo. Le curve relative ai processi di carica e scarica risultano regolari e non si assiste ad alterazioni associabili a reazioni causate dalla parziale degradazione dell'elettrolita.

In presenza o meno di polisolfuri aggiunti, durante i primi tre cicli, si assiste ad una significativa diminuzione delle prestazioni delle batterie, tuttavia nei successivi cicli di carica e scarica i valori di capacità risultano stabili e le prestazioni in termini di capacità specifica diminuiscono in maniera ridotta. Pertanto durante i primi tre cicli vengono “consumate” delle specie elettrochimicamente attive, e nei successivi viene rilevato il contributo di specie che partecipano al processo di carica e scarica in maniera quasi completamente reversibile.

LiTFSI - litio bis(trifluorometan) sulfonilimmide

Viene di seguito descritto il comportamento elettrochimico delle batterie che usano come sale di litio LiTFSI. Nella figura 5.11 viene riportata la caratterizzazione elettrochimica relativa all'elettrolita senza polisolfuri aggiunti; i profili di potenziale in funzione della capacità specifica vengono mostrati nella figura 5.11a. Le curve relative al processo di carica hanno una complessiva regolarità ma evidenziano una progressiva variazione della composizione del materiale attivo; infatti le curve hanno tra loro la medesima forma ma si spostano progressivamente verso potenziali più alti riducendo inoltre la capacità specifica erogata. Durante il processo di scarica si osserva il contributo elettrochimico del nitrato di litio, in particolare durante la prima scarica la capacità specifica associata alla riduzione del LiNO_3 è di circa 200 mAh/g, che corrisponde ad un 1/6 della capacità specifica totale ottenuta durante il primo processo di scarica.

Complessivamente si riscontra una netta separazione tra il potenziale a cui avviene il processo di carica e quello di scarica, inoltre questa separazione tende ad aumentare con il numero di cicli. La presenza di una sovratensione che aumenta nel tempo, associata alla diminuzione complessiva della capacità specifica, indica un significativo “depauperamento” del materiale attivo presente nel catodo; si formano specie inattive da un punto di vista elettrochimico.

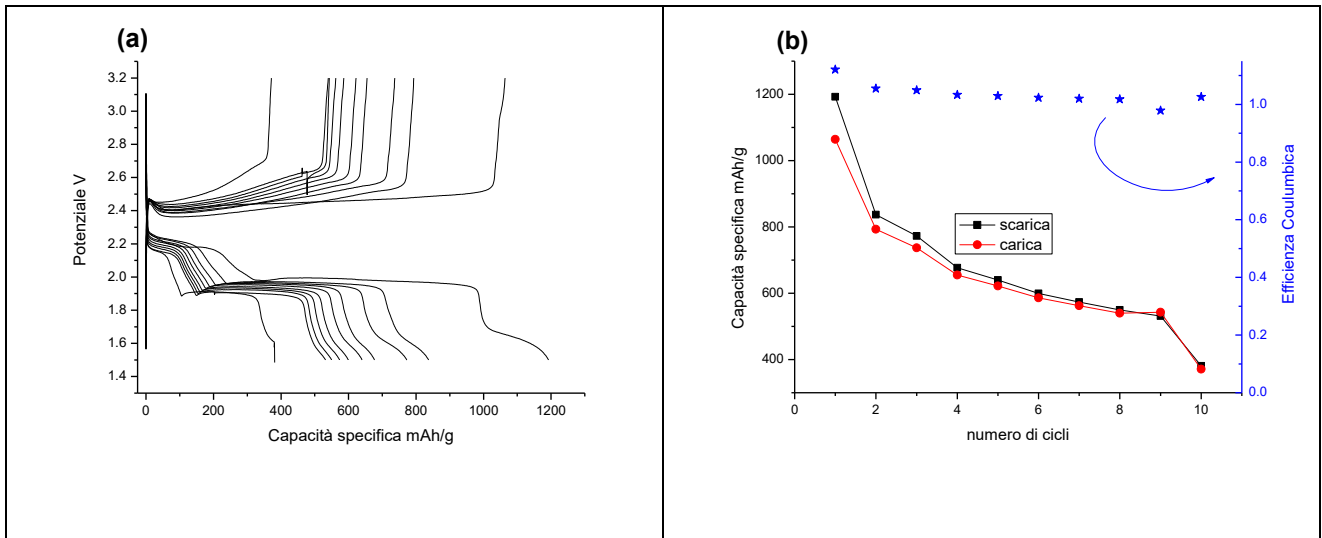


Figura 5.11 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTFSI. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 5.11b si può osservare chiaramente la perdita di capacità durante i vari cicli, dopo 10 cicli si è ridotta del 66%. In questa cella il contributo elettrochimico del nitrato di litio si può osservare nell'arco dei vari cicli, l'efficienza Coulombica risulta quindi maggiore di 1.

Nella figura 5.12 vengono riportati i grafici relativi al comportamento elettrochimico di una cella in cui sono stati aggiunti nell'elettrolita dei polisolfuri sotto forma di Li_2S_8 . I profili di tensione riportati in figura 5.12a forniscono varie informazioni sull'effetto dei polisolfuri aggiunti. Anche in questo caso la capacità specifica relativa alla prima scarica assume valori inferiori rispetto alla prima scarica del campione in cui non è stato aggiunto Li_2S_8 . Si riscontra una complessiva diminuzione della sovratensione, infatti le curve di carica e scarica sono tra loro più vicine. Le curve sono caratterizzate da un'elevata ripetibilità, risultano infatti sovrapposte tra loro; questo comportamento si osserva sia in carica che in scarica.

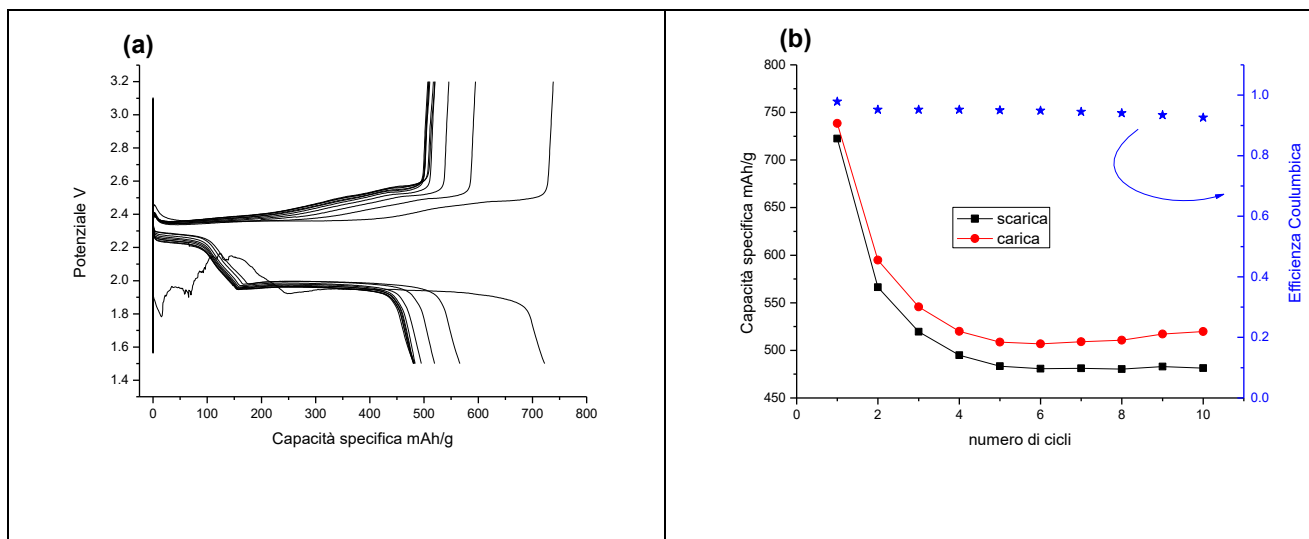


Figura 5.12 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTFSI + polisolfuri aggiunti. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 5.12b sono riportati i valori di capacità specifica ed efficienza Coulombica al variare del numero di cicli. Si può osservare una significativa diminuzione dei valori dalla capacità specifica nei primi due cicli; a partire dal quarto ciclo si riscontra una elevata stabilità con una ritenzione di capacità di 0,2% per ciclo. L'efficienza Coulombica in questo caso assume mediamente un valore di 0,95 infatti si osserva una differenza di circa 30 mAh/g tra i valori di capacità osservati in carica e quelli osservati in scarica.

Complessivamente le celle con LiTFSI come sale di litio hanno un comportamento ben distinto nel caso in cui siano presenti o meno i polisolfuri aggiunti. In particolare si osserva un deciso miglioramento nella ritenzione di capacità. Un'ulteriore effetto che si osserva in presenza dei polisolfuri aggiunti è il miglioramento della ripetibilità del processo di carica e scarica e la diminuzione del contributo ohmico della sovratensione.

In conclusione le batterie in cui sono stati utilizzati vari sali di litio mostrano comportamenti differenti. In assenza di polisolfuri le batterie in cui si riscontrano i migliori risultati sono quelle che utilizzano LiTf. I valori di capacità specifica ottenuti sono ancora lontani dalla capacità teorica dello zolfo, tuttavia le celle con *triflato di litio* mostrano una elevata ritenzione di capacità, unita ad un'alta efficienza Coulombica. Quindi in presenza del sale LiTf lo zolfo presente nel catodo viene sfruttato nel modo migliore; questo comportamento dipende dal fatto che il triflato, rispetto agli altri sali di litio testati, riesce a stabilizzare in maniera più efficace i polisolfuri che si formano durante il

funzionamento della cella. Come riportato nella tabella 5.2 questa caratteristica dipende dall'elevato valore di "donor number" del LiTf.

Nelle celle in cui sono stati aggiunti i polisolfuri i migliori risultati in termini di ritenzione di capacità sono stati ottenuti utilizzando come sale di litio LiTFSI. Anche in questo caso i valori di capacità specifica non sono sufficienti per prevedere un utilizzo pratico in una cella Li-S, tuttavia si osserva una buona stabilità nel tempo. Pertanto il sale di litio LiTFSI permette il miglior utilizzo dei polisolfuri aggiunti, che in questo caso risultano maggiormente stabilizzati.

L'aggiunta dei polisolfuri comporta quindi un generale miglioramento delle prestazioni delle batterie Li-S in particolare in termini di reversibilità e stabilità nel tempo.

5.4 Elettrodi non convenzionali, batterie Li-S ibride

In questo paragrafo verranno descritti i risultati ottenuti nelle caratterizzazioni di soluzioni di polisolfuri utilizzate come materiale attivo (catolita) in batterie Li-S ibride. Queste celle, come riportato in figura 5.13, sono costituite da un anodo di litio, il materiale catodico è dato da una soluzione catolitica contenente polisolfuri sotto forma di Li_2S_8 , le reazioni di ossido riduzione del catolita avvengono su un supporto conduttivo a base di carbonio che svolge il ruolo di elettrodo di lavoro. Il separatore è composto da un dischetto di fibra di vetro.

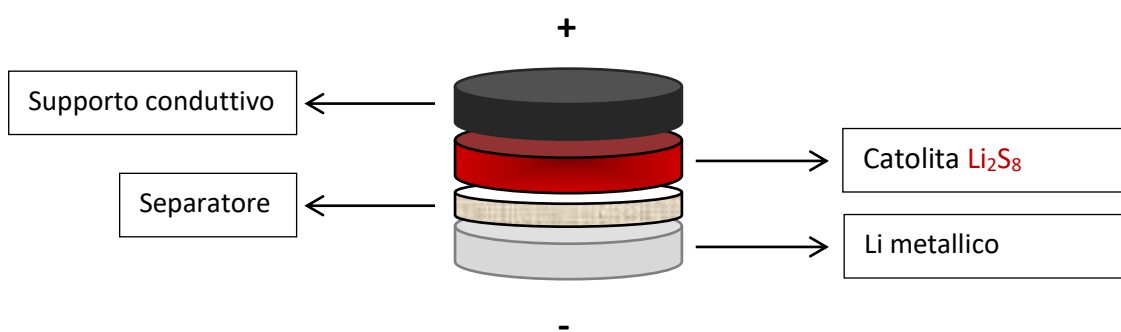


Figura 5.13 Rappresentazione schematica di una cella a bottone Li-S ibrida (Li-polisolfuri)

Le soluzioni catolitiche sono state caratterizzate attraverso misure di spettroscopia Uv/Vis. Da un punto di vista elettrochimico sono state eseguite due principali indagini: la prima riguardante l'effetto del supporto conduttivo, la seconda sull'effetto del sovente dove vengono sintetizzati i polisolfuri. Come indicato nel paragrafo 5.2 sono stati utilizzati 4 diversi solventi per la sintesi dei polisolfuri. Sono inoltre stati utilizzati 4 diversi tipi di supporti conduttivi. Sono state effettuate

delle misure galvanostatiche con correnti di carica e scarica di $C/10$. La finestra di potenziale utilizzata è compresa al massimo tra 3 e 1,5V.

Complessivamente i test elettrochimici hanno riguardato:

- 4 diversi tipi di supporto conduttivo utilizzato come elettrodo di lavoro; riportati in *Tabella 5.5*
- 4 diversi solventi in cui vengono sintetizzati i polisolfuri; riportati in *Tabella 5.6*

5.4.1 Caratterizzazione UV/Vis

Le soluzioni di polisolfuri sono sistemi complessi con equilibri multipli caratterizzati da continue reazioni di ossidoriduzione, di disproporzione e di dissociazione [118]. I solventi organici utilizzati per la sintesi dei polisolfuri svolgono un ruolo importante per determinare quali specie saranno maggiormente presenti in soluzione; infatti determinati solventi tendono a stabilizzare differenzialmente polisolfuri con dimensioni della catena differenti. La spettroscopia Uv/Vis è un metodo efficace per individuare e identificare le diverse specie di polisolfuri di litio presenti, fornendo anche informazioni sulle loro concentrazioni relative [119]. Le analisi Uv/Vis eseguite all'aumentare del tempo permettono inoltre di ottenere informazioni sulla stabilità delle soluzioni catodiche.

La figura 5.14 riporta l'andamento nel tempo dello spettro di assorbimento Uv-Vis di una soluzione catodica composta di DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO₃ 0.5M + Li₂S₈ in DOL:DME. L'intervallo di tempo in cui viene eseguita la misura è di 5 ore al fine di verificarne la stabilità. Le bande di assorbimento principali sono situate a 331 e 419 nm, e sono associate alla presenza del Li₂S₄. Nello spettro misurato a tempo zero ($t=0$) è possibile osservare con un'intensità molto bassa anche le bande a 351 e 479 nm relative al Li₂S₆. Dopo la prima ora queste bande non sono più distinguibili, nelle successive ore si osservano solamente le bande associate al Li₂S₄. Quindi nella soluzione catodica analizzata la specie maggiormente stabile risulta Li₂S₄. Le altre specie di polisolfuri vengono convertite rapidamente in Li₂S₄.

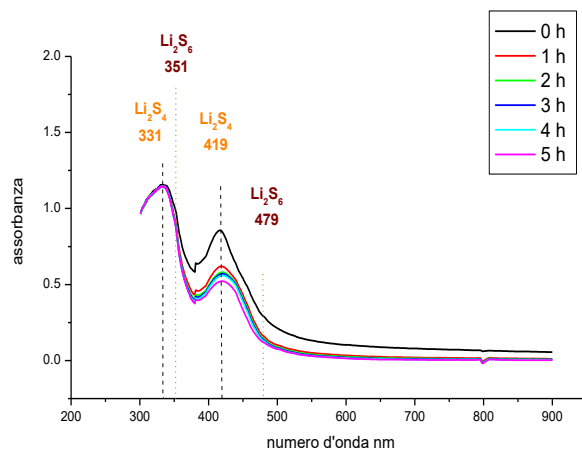


Figura 5.146 spettro UV/Vis di una soluzione 0.1 mM Li_2S_8 in DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione “fresca” per 5 ore.

Nella figura 5.15 si riporta lo spettro di assorbimento UV-Vis relativo alla soluzione catolitica preparata utilizzando i polisolfuri in TEGDME, aggiunti alla soluzione elettrolitica composta da DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M. La soluzione di polisolfuri in TEGDME risulta visivamente più scura rispetto alla soluzione in DOL/DME.

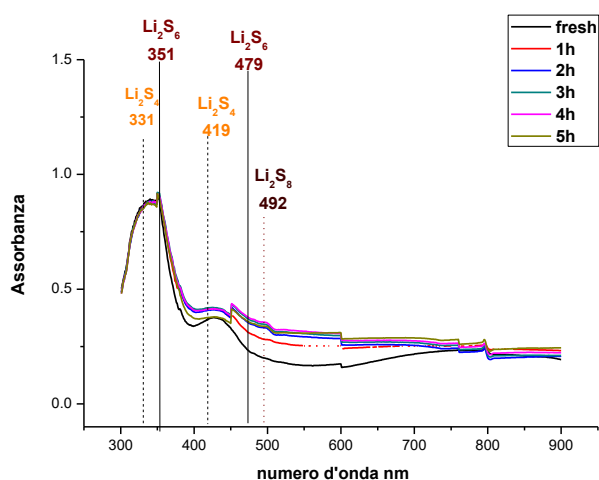


Figura 5.15 spettro UV/Vis di una soluzione 0.1 mM Li_2S_8 in TEGDME e DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione “fresca” per 5 ore.

Lo spettro risulta maggiormente complesso rispetto al caso precedente (figura 5.14). Si osservano i contributi di varie specie di polisolfuri di litio. In particolare si rilevano le bande di assorbimento associate alla presenza del Li_2S_4 , situate a 331 e 419 nm; si osservano anche le bande relative al Li_2S_6 a 351 e 479 nm ed infine la banda a 492 nm associata al Li_2S_8 . In questo caso ci sono due differenze principali con il caso del DOL/DME. In primo luogo nonostante il TEGDME sia presente in minima concentrazione, questo permette la contemporanea presenza di più specie di

polisolfuri stabili in soluzione. Inoltre nel caso precedente con il passare del tempo si osservava un'unica specie (Li_2S_4), mentre in questo caso con il passare del tempo le differenti tipologie di polisolfuri rimangono presenti.

Nello spettro misurato a tempo zero (soluzione “fresh”) è possibile osservare con un'intensità estremamente bassa la banda a 492 nm relativa al Li_2S_8 . Nel tempo questa banda tende ad aumentare, seppur con un'intensità inferiore rispetto alle altre bande, in particolare a 331 e 351 nm. Quindi nella soluzione catolitica analizzata le specie maggiormente stabili risultano Li_2S_4 e Li_2S_6 , anche se nel tempo si osserva con maggiore chiarezza anche il contributo del Li_2S_8 .

Nella figura 5.16 si riporta lo spettro registrato per la soluzione catolitica in cui sono presenti i polisolfuri sintetizzati in DEGDME; in questo caso si assiste ad una situazione intermedia tra il TEGDME e il DOL/DME. Si osservano le bande relative a vari tipi di polisolfuri, in particolare le più intense sono le bande di assorbimento associate alla presenza del Li_2S_4 , situate a 331 e 419 nm. Si possono osservare anche le bande relative al Li_2S_6 a 351 e 479 nm anche se con una intensità inferiore rispetto al TEGDME. Infine si rileva la banda a 492 nm associata al Li_2S_8 ; anche in questo caso inizialmente non è possibile osservarne il contributo, con il passare del tempo aumenta l'intensità della banda relativa al Li_2S_8 .

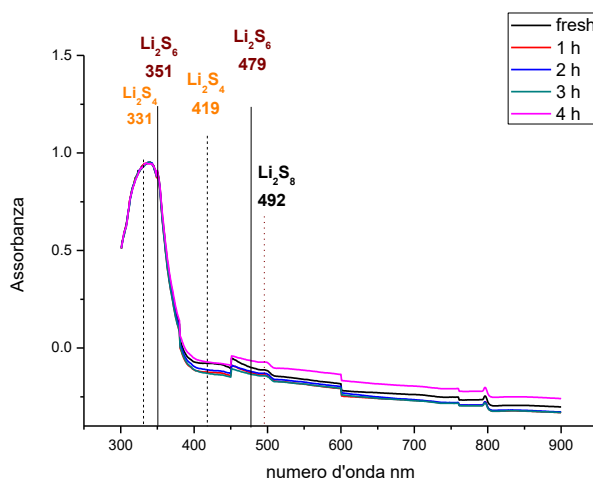


Figura 5.16 spettro UV/Vis di una soluzione 0.1 mM Li_2S_8 in DEGDME e DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione “fresca” per 5 ore.

Complessivamente il DEGDME risulta un buon solvente per la sintesi dei polisolfuri. Si osserva la contemporanea presenza di più specie disciolte infatti le soluzioni di polisolfuri prodotti in DEGDME sono caratterizzati da una buona stabilità.

Nella figura 5.17 viene riportato lo spettro UV-Vis relativo ad una soluzione di polisolfuri sintetizzati in DMSO. In questo caso si osserva un comportamento del tutto differente rispetto ai campioni precedenti. La prima differenza riguarda la preparazione del campione, infatti a causa dell'elevata instabilità della soluzione catolitica lo spettro è stato registrato utilizzando una soluzione in cui è presente come unico solvente il *dimetilsolfossido*. Inoltre a causa dell'elevata intensità del colore della soluzione i polisolfuri sono stati ulteriormente diluiti rispetto agli altri campioni precedenti fino ad ottenere una soluzione 0,025 mM.

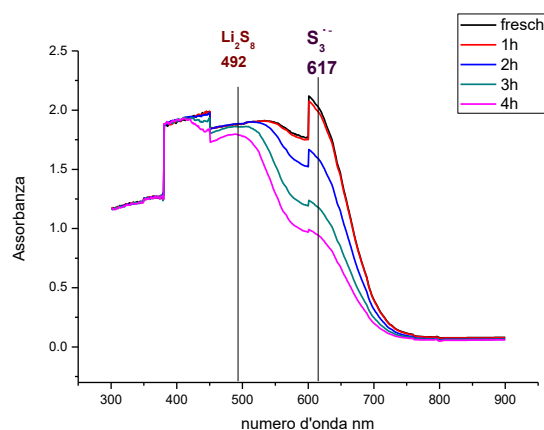


Figura 5.177 spettro UV/Vis di una soluzione 0.025 mM Li_2S_8 in DMSO. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione "fresca" per 4 ore.

In questo spettro risultano completamente assenti i contributi legati al Li_2S_4 e Li_2S_6 con le rispettive bande a 331/419 nm e 351/479 nm. Inizialmente il contributo predominante è riconducibile al radicale $\text{S}_3^{\bullet-}$, nel tempo la banda a 617 nm tende a diminuire mentre la banda a 492 nm relativa al Li_2S_8 aumenta d'intensità. Nel complesso il DMSO rende molto stabile la soluzione di polisolfuri, in particolare riesce a solubilizzare la maggiore quantità di Li_2S_8 rispetto agli altri solventi. Purtroppo quando si miscelano la soluzione elettrolitica standard e quella di polisolfuri non si ottiene una soluzione catolitica abbastanza stabile per essere sottoposta a misure spettrofotometriche. L'instabilità della soluzione non permette un suo impiego come materiale attivo in una cella Li-S ibrida.

5.4.2 Caratterizzazione supporti conduttivi

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti nelle caratterizzazioni elettrochimiche relative ai supporti conduttivi utilizzati. Poiché il materiale attivo si trova disciolto in soluzione il supporto sulla cui superficie avvengono effettivamente le reazioni di ossidoriduzione, svolge un

ruolo di primaria importanza nel funzionamento di una batteria. Pertanto le prestazioni di una cella saranno influenzate dal tipo di supporto conduttivo utilizzato.

Nella tabella 5.5 vengono riassunti i principali risultati emersi dalle prove eseguite sui differenti tipi di supporto conduttivo. La finestra di potenziale utilizzata per queste prove è compresa tra 3 e 1,5V. Viene riportata in tabella la capacità specifica media espressa come percentuale rispetto alla capacità teorica dello zolfo, nei primi 10 cicli di carica e scarica. Sono riportati anche i valori di efficienza Coulombica media, la perdita di capacità specifica tra il primo e secondo ciclo di scarica ed infine il valore di capacità specifica misurato dopo la prima scarica.

Tabella 5.5 Caratterizzazione elettrochimiche di differenti supporti conduttivi in batterie Li-polisolfuri (elettrolita DOL/DME 1:1 ; sale di litio 1 M; LiNO₃ 0.5 M + polisolfuri aggiunti Li₂S₈ 0.1M in DOL/DME 1:1)

Supporto conduttivo	% capacità teorica (#primi 10 cicli)	Efficienza Coulombica media	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo (diminuzione percentuale)	capacità specifica prima scarica mAh/g
Carbon paper	36%	0,96	181 (21%)	837
Nanotubi di carbonio	35%	0,99	361 (28%)	1274
Carbon cloth	30%	0,87	137 (21%)	647
Carbone KJB	43%	0,99	173 (16%)	1058

Dalla tabella riassuntiva non emergono delle differenze evidenti, le celle con i diversi supporti carboniosi sono caratterizzati da un'elevata reversibilità del processo di carica e scarica.

Vengono descritti nel dettaglio i grafici relativi alle prove galvanostatiche eseguite utilizzando i vari supporti in batterie Li-S ibride.

5.4.2.1 Carbon paper

Nella figura 5.18 viene riportato il comportamento elettrochimico della cella con carbon paper come supporto conduttivo (Toray TGP-H-120).

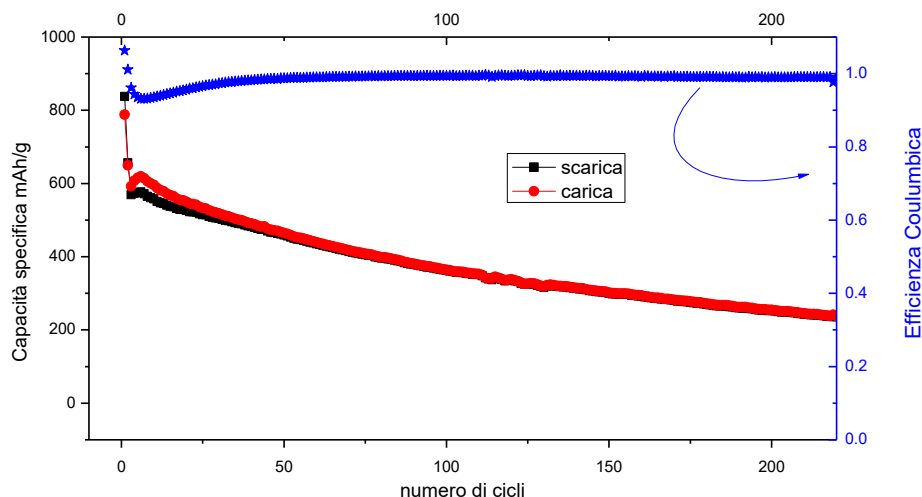


Figura 5.188 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro carbon paper: ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La batteria ha funzionato per oltre 220 cicli di carica e scarica, la capacità specifica iniziale è superiore a 800 mAh/g. Durante i primi 25 cicli circa il processo di carica e scarica non risulta completamente reversibile, il valore di efficienza Coulombica è 0,94. Nei successivi cicli invece si osservano valori molto stabili, prossimi a 1; indicando un'elevata reversibilità complessiva. Nell'insieme si riscontra una graduale diminuzione dei valori di capacità specifica: dopo 100 cicli la capacità specifica vale 362 mAh/g; dopo 200 cicli 252 mAh/g. La ritenzione di capacità per ciclo è mediamente pari allo 0,6%.

5.4.2.2 Nanotubi di carbonio (CNT)

Sono stati utilizzati dei nanotubi multiwalled (>90% carbon basis, O.D.×I.D.×L 10-15 nm×2-6 nm×0.1-10 μm sigma aldrich) come materiale per la preparazione dell'elettrodo di lavoro. L'elettrodo è stato preparato miscelando i nanotubi con teflon in rapporto in peso 92:8. Nella figura 5.19 si riportano i valori di capacità specifica e l'efficienza Coulombica per numero di cicli relativa ad una cella Li-polisolfuri con CNT come supporto conduttivo.

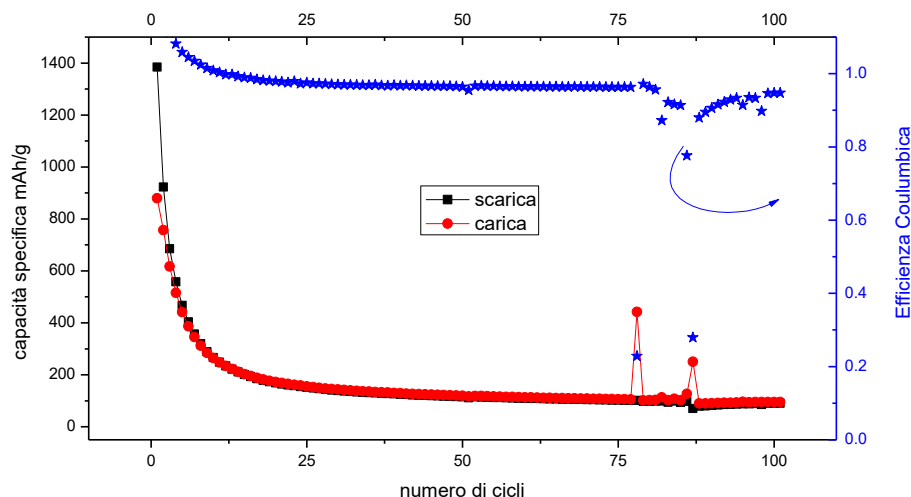


Figura 5.19 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro nanotubi di carbonio (CNT): ciclaggi galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La capacità specifica misurata durante la prima scarica è di 1380 mAh/g, vicina al valore teorico di capacità dello zolfo; tuttavia nei 5 cicli successivi si riduce di circa 1000 mAh/g. Escludendo i primi 10 cicli la cella mostra un comportamento molto regolare: l'efficienza Coulombica è mediamente intorno a 0,97; si osserva inoltre una perdita di capacità pari ad 1% per ciclo. Dopo 100 cicli la capacità specifica è di circa 100 mAh/g il 7% rispetto al valore iniziale. Questa elevata diminuzione di capacità indica la tendenza dei polisolfuri in soluzione a precipitare come specie scarsamente conduttive e di fatto inattive da un punto di vista elettrochimico.

5.4.2.3 Carbon cloth

Vengono riportate nella figura 5.20 le prestazioni elettrochimiche ottenute da una cella con elettrodo di lavoro di carbon cloth (E-TEK HT 1400W). La cella mostra una buona stabilità anche se è stata in grado di effettuare solamente 65 cicli di carica e scarica. La capacità specifica in scarica risulta piuttosto stabile nel tempo, dopo il primo ciclo si passa da 647 a 464 mAh/g. Nei cicli successivi si riscontra una diminuzione dei valori di capacità graduale: in 65 cicli si è ridotta del 28%. Complessivamente nel processo di carica e scarica non si osserva un'elevata reversibilità, solamente durante i primi 10 cicli i valori di capacità specifica ottenuti in carica sono sovrapponibili a quelli rilevati in scarica. Nei restanti cicli si riscontra una differenza sistematica tra il processo di carica e scarica. L'efficienza Coulombica risultante è in media di 0,86.

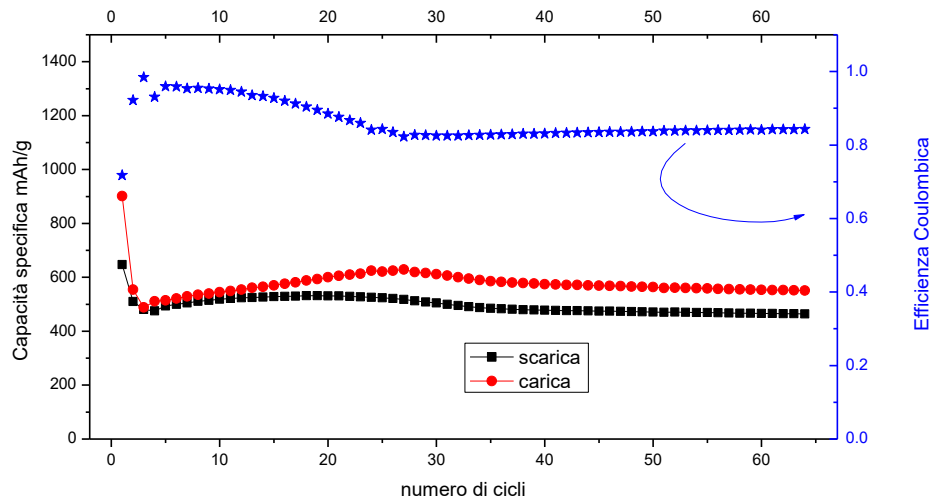


Figura 5.20 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro carbon cloth: ciclagioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

5.4.2.4. Carbone Ketjen black (KJB)

Nella figura 5.21 viene riportato il comportamento elettrochimico di una cella Li-polisolfuri con elettrodo di lavoro composto da KJB-teflon 92:8.

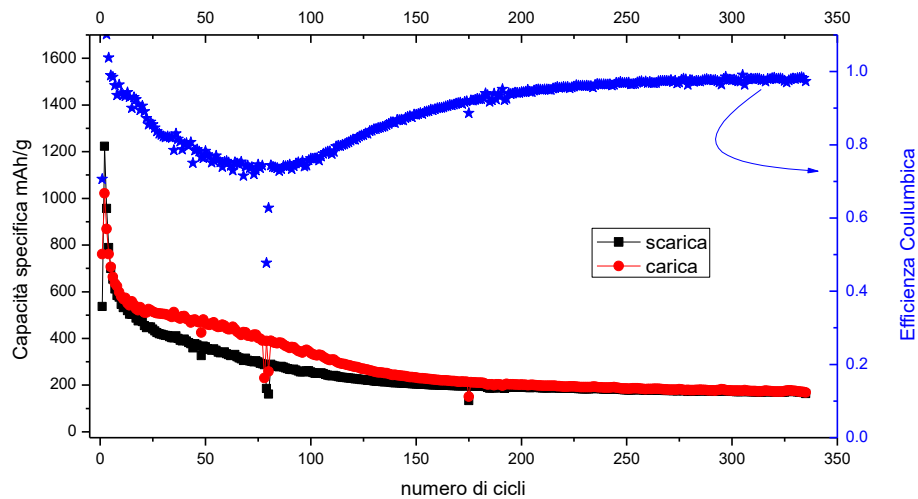


Figura 5.21 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro carbone Ketjen black (KJB): ciclagioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La batteria ha funzionato per oltre 300 cicli di carica e scarica, conservando una capacità specifica dopo 335 cicli di 165 mAh/g. Inizialmente il valore di capacità specifica è superiore a 1000 mAh/g, tuttavia si assiste, anche in questo caso, ad una rapida diminuzione dei valori di capacità ottenuti.

Nell'intervallo di cicli dal 25 al 125 si riscontra una evidente separazione dei valori di capacità ottenuti in carica e scarica: l'efficienza Coulombica risulta inferiore a 0,9. Nei successivi cicli si osserva invece un aumento del valore di efficienza Coulombica che raggiunge valori prossimi ad 1. Pertanto con il passare dei cicli si assiste ad un aumento della reversibilità del processo di carica e scarica. Durante i primi 150 cicli la ritenzione di capacità è circa il 2% per ciclo; nei rimanenti la velocità con cui diminuisce la capacità per ciclo si riduce sensibilmente fino ad un valore di 0,2%.

Per facilitare il confronto dei risultati ottenuti vengono riportati nella figura 5.22 i valori di capacità specifica in scarica in funzione del numero di cicli per le batterie Li-polisolfuro con differenti supporti conduttivi. Le celle sono state sottoposte a 100 cicli di carica scarica, eccetto il carbon cloth, con una corrente pari a C/10. Con tutti i supporti utilizzati si osserva una iniziale diminuzione dei valori di capacità, questo comportamento dipende dalla formazione durante il processo di scarica e scarica di specie come Li_2S e S che sono insolubili e poco conduttive. In questo modo il quantitativo di materiale attivo presente in soluzione diminuisce nel corso del funzionamento della cella. Nel caso dei nanotubi nei primi 10 cicli la capacità si riduce dell'80%. Per gli altri supporti la diminuzione dei valori di capacità risulta contenuta: il carbone KJB passa da 1050 a 590 mAh/g, il carbon paper passa da 840 a 560 mAh/g, infine il carbon cloth passa da 647 a 518 mAh/h.

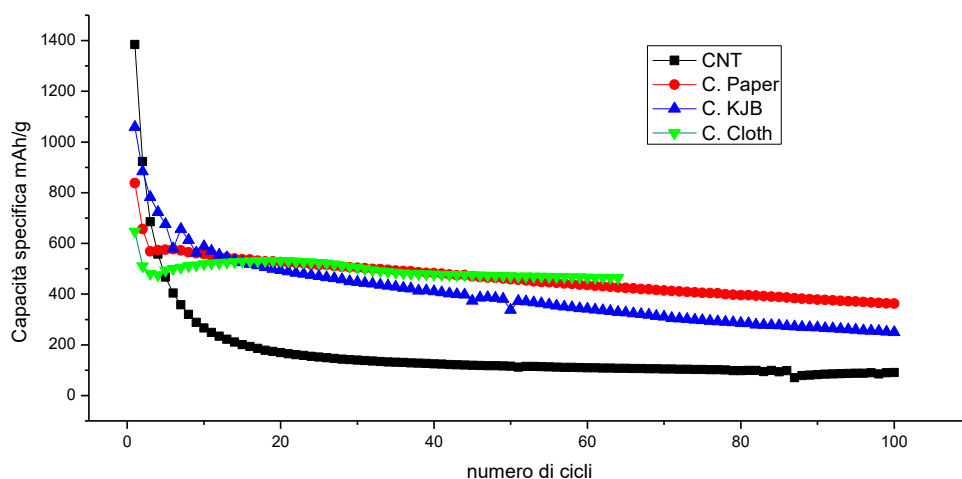


Figura 5.229 riassunto prestazioni elettrochimiche dei vari supporti conduttivi testati; capacità specifica misurata in scarica in funzione del numero di cicli

Nei primi 65 cicli il carbon cloth offre le migliori prestazioni in termini di capacità specifica, tuttavia la cella in esame riportata non è risultata affidabile per un maggior numero di cicli. Pertanto il carbon paper è il materiale che risulta più stabile, dopo 100 cicli la capacità specifica risulta

superiore a 350 mAh/g, contro i 250 del KJB e i 100 dei nanotubi; anche in termini di ritenzione di capacità, il carbon paper mostra le migliori prestazioni.

Un aspetto importante che non emerge dalla figura 5.22 riguarda il numero di cicli che la cella riesce ad compiere senza “degradarsi”; in questo caso, come riportato in figura 5.21, la batteria con il carbone KJB come supporto risulta maggiormente affidabile, infatti il processo di carica e scarica viene eseguito per 320 volte.

In conclusione il carbon paper garantisce i valori di capacità specifica e reversibilità maggiori rispetto agli altri supporti. Il carbone KJB invece garantisce una migliore resistenza nel tempo. Quindi per prove di durata superiore ai 200 cicli di carica e scarica il KJB risulta il supporto conduttivo più affidabile.

Vengono a questo proposito riportate le caratterizzazioni SEM-EDX eseguite su un elettrodo KJB-teflon dopo essere utilizzato in una batteria Li-polisolfuri. Queste analisi forniscono informazioni sullo stato del supporto conduttivo dopo essere stato sottoposto a numerosi cicli di carica e scarica (oltre 300).

La caratterizzazione morfologica “post mortem” di un elettrodo KJB-teflon viene riportata nelle figure 5.23 e 5.24. Nella figura 5.23a viene riportata la superficie dell’elettrodo. Le misure EDX sono riportate nella figura 5.23b. Attraverso questa tecnica non è possibile determinare il tipo di polisolfuri presenti, si ottengono informazioni sulla presenza o meno dello zolfo inteso come elemento. Nel caso riportato l’intera superficie dell’elettrodo di lavoro risulta uniformemente coperta di zolfo; confermando la presenza dello zolfo sulla superficie dell’elettrodo.

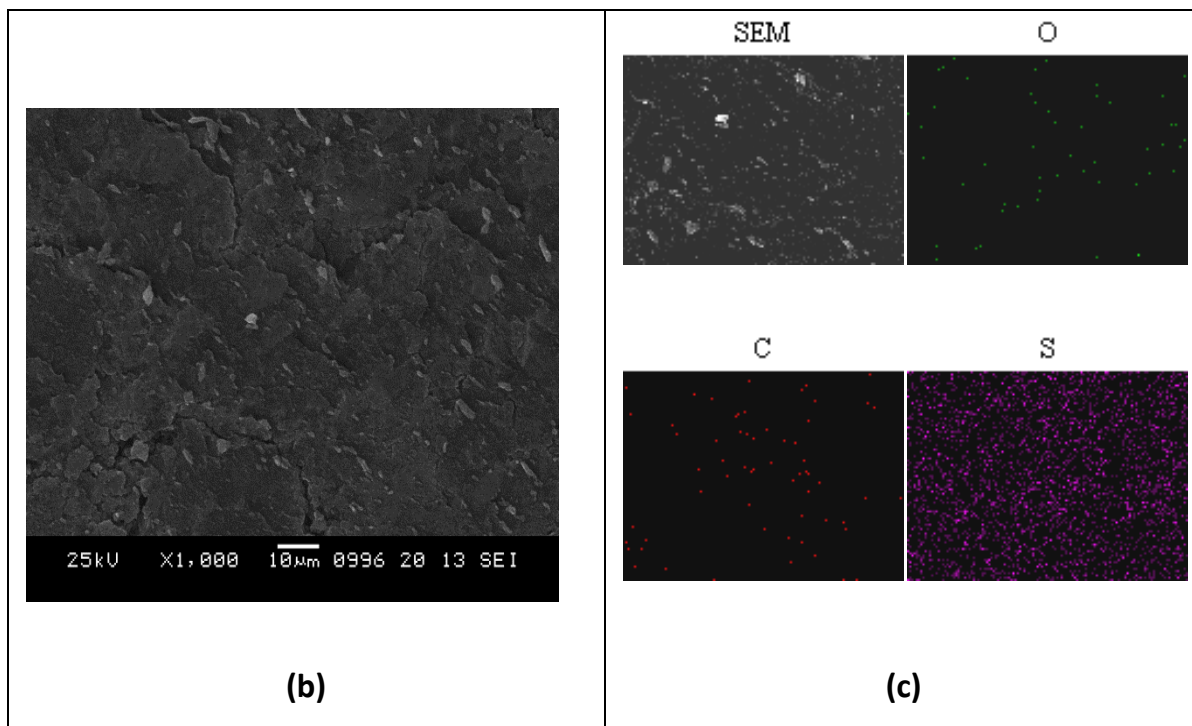


Figura 5.2310 (a) immagine SEM “post mortem” di un elettrodo composito carbone Ktjen Black e PTFE; (b) Spettroscopia (EDS) mappa distribuzione degli elementi ossigeno (verde), carbone (rosso), zolfo (viola).

L'elettrodo di lavoro ha la funzione di fornire dei siti “utili” affinché possano avvenire le reazioni di ossidoriduzione riguardanti lo zolfo ed i vari polisolfuri. Se i siti di reazione sono concentrati esclusivamente sulla superficie dell'elettrodo difficilmente sarà possibile utilizzare il materiale attivo nella sua interezza. Per questo motivo sono state registrate immagini in sezione, per valutare se l'intero spessore dell'elettrodo contribuisca alla riduzione elettrochimica dello zolfo.

La figura 5.24 mostra l'immagine SEM relativa alla sezione dell'elettrodo. La struttura lamellare osservata sulla superficie dell'elettrodo (indicata da una freccia rossa) può essere associata alla presenza di residui di separatore in fibra di vetro rimasti attaccati alla superficie dell'elettrodo. Le analisi EDX confermano questa assunzione, infatti sull'elettrodo si rileva la presenza di silicio proveniente dalla fibra di vetro che costituisce il separatore. Nella figura 5.24b si osserva inoltre la presenza dello zolfo lungo tutto lo spessore dell'elettrodo. Da questo risultato si può dedurre che l'intero elettrodo fornisce siti utili alle reazioni elettrochimiche.

Pertanto KJB/PTFE possono essere utilizzati come un valido materiale composito conduttivo per la preparazione degli elettrodi utilizzati nelle batterie Li-S ibride e semiflusso in quanto permettono la permeazione della soluzione all'interno dell'elettrodo. Questo comportamento conferma le buone prestazioni elettrochimiche ottenute dalle batterie con elettrodi a base di KJB/PTFE

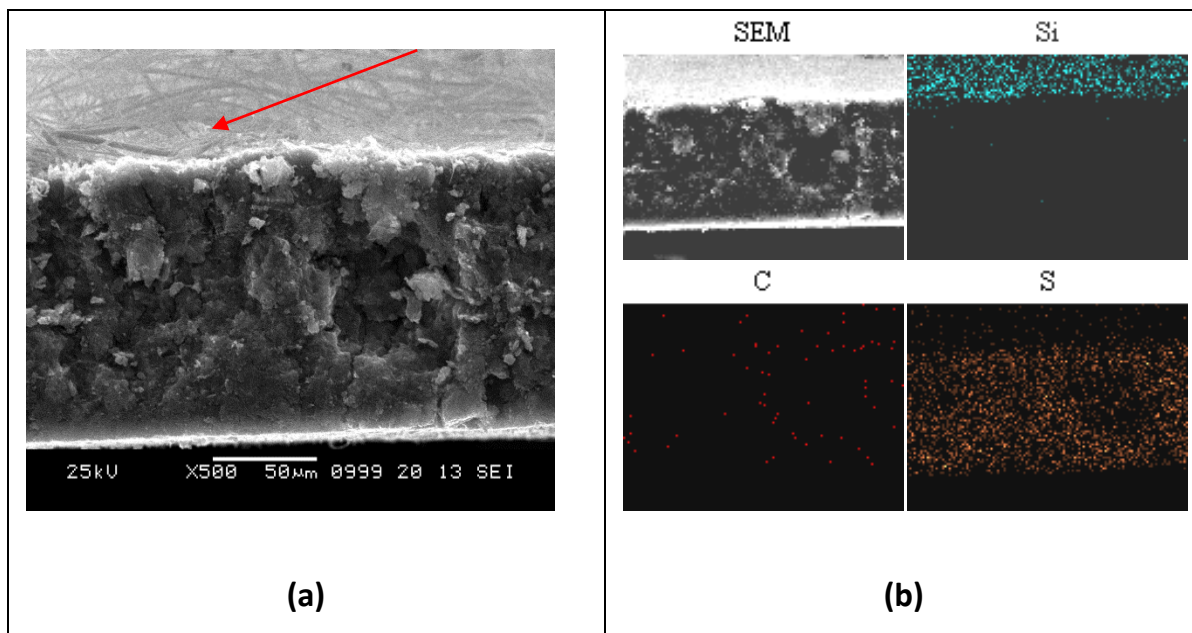


Figura 5.2411(a) immagine SEM “post mortem” della sezione di un elettrodo composito carbone Ktjen Black e PTFE ; (b) Spettroscopia (EDS) mappa distribuzione degli elementi silicio (turchese), carbone (rosso), zolfo (arancione).

5.4.3 Caratterizzazione solventi di sintesi dei polisolfuri

In questo paragrafo verranno riportate le prove di caratterizzazione eseguite sulle batterie Li-polisolfuri utilizzando come supporto conduttivo il carbone KJB. I polisolfuri sono stati sintetizzati con 4 differenti solventi e miscelati con la soluzione elettrolitica per formare il catolita, come descritto nel paragrafo 5.2.1. A parità di condizioni viene evidenziato l’effetto del solvente di sintesi, quindi del catolita, nelle prestazioni elettrochimiche delle batterie.

Nella tabella 5.6 vengono riportati i valori ottenuti nelle prove galvanostatiche ottenute con una corrente pari a $C/10$ e con una finestra di potenziale compresa tra 3 e 1,5 V. In particolare oltre al tipo di solvente o miscela di sintesi vengono riportati i risultati ottenuti, in termini di capacità specifica media per i primi 10 cicli, espressa come percentuale rispetto al valore teorico dello zolfo. Vengono inoltre riportati i valori di efficienza Coulombica media per il numero totale di cicli di carica e scarica compiuti dalla batteria, la diminuzione di capacità specifica in scarica tra primo e secondo ciclo; infine il valore di capacità specifica ottenuto dopo il primo processo di scarica.

I dati relativi al DMSO non vengono riportati perché le batterie testate utilizzando questo tipo di catolita non mostrano un comportamento stabile. Il solvente dimetisolfossido stabilizza fortemente i polisolfuri, tuttavia dopo essere stato miscelato con l’elettrolita non si osserva un corretto comportamento elettrochimico delle celle.

Tabella 5.6 Caratterizzazione elettrochimiche di batterie Li-polisolfuri con differenti soluzioni catolitiche (elettrolita DOL/DME 1:1 ; sale di litio 1 M; LiNO₃ 0.5 M + polisolfuri aggiunti Li₂S₈ 0.1M sintetizzati in diversi solventi)

Solvente o miscela	% capacità teorica (#primi 10 cicli)	Efficienza Coulombica media	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo (diminuzione percentuale)	capacità specifica prima scarica	numero di cicli
DOL/DME	44%	93%	451 (32%)	1393	395
DMSO	#	#	#	#	#
TEGDME	54%	92%	231 (16%)	1372	999
DEGDME (diglyme)	70%	99%	172 (10%)	1610	758

Dai valori riportati nella tabella si osserva che le batterie Li-polisolfuro mostrano inizialmente elevati valori di capacità specifica, la percentuale di capacità specifica rispetto al valore teorico dello zolfo assume i valori più alti rispetto a tutti i tipi di batterie presentati nei vari capitoli della tesi. Anche la perdita di capacità tra primo e secondo ciclo risulta piuttosto contenuta suggerendo un'elevata reversibilità complessiva del processo di carica e scarica della batteria.

Vengono di seguito riportati i grafici relativi alle prove galvanostatiche eseguite sulle batterie Li-polisolfuri con differenti soluzioni catolitiche.

5.4.3.1 DOL/DME

Nella figura 5.25 viene riportato il grafico relativo alle prove galvanostatiche di una cella Li-S ibrida con una soluzione catolitica composta da DOL/DME in miscela 1:1. La batteria mostra un corretto funzionamento per circa 400 cicli di carica e scarica. Durante i primi 5 cicli si osserva una repentina diminuzione dei valori di capacità specifica che inizialmente vale 1393 mAh/g. Dopo 100 cicli la capacità specifica osservata in scarica è di circa 150 mAh/g, si è così ridotta del 90% rispetto al valore iniziale. Questa significativa diminuzione è anche associata ad una netta separazione dei valori di capacità ottenuti in carica e scarica, l'efficienza Coulombica infatti raggiunge valori di 0,8. Pertanto nei primi 100 cicli il processo elettrochimico risulta scarsamente reversibile. I successivi 300 cicli sono invece caratterizzati da una spiccata reversibilità complessiva del processo elettrochimico: l'efficienza Coulombica assume stabilmente valori prossimi all'unità e la perdita di

capacità per ciclo è estremamente ridotta. La ritenzione di capacità infatti è di 0,03%, quindi in 300 cicli la capacità specifica si riduce complessivamente di circa 50 mAh/g.

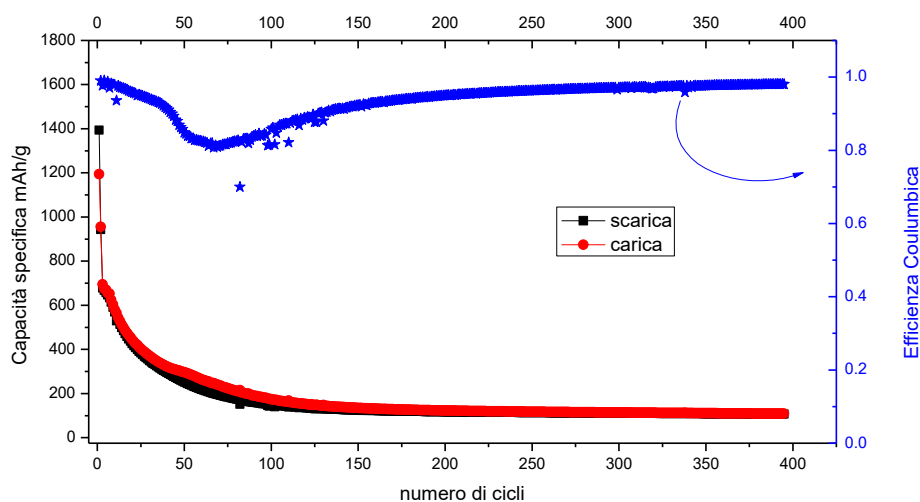


Figura 5.25 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME 1:1: ciclazioni galvanostatiche a C/10 prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

Complessivamente il funzionamento elettrochimico dei polisolfuri sintetizzati in DOL/DME è caratterizzato da una buona stabilità, anche se le prestazioni ottenute dalle batterie, specialmente in termini di capacità specifica, sono decisamente basse.

5.4.3.2 TEGDME

Nella figura 5.26 si riporta il comportamento elettrochimico relativo ai polisolfuri sintetizzati in *tetraetilenglicoldimetil etero* (TEGDME) ed utilizzati come materiale attivo in una batteria Li-polisolfuri. La cella riportata è stata sottoposta a 1000 cicli di carica e scarica.

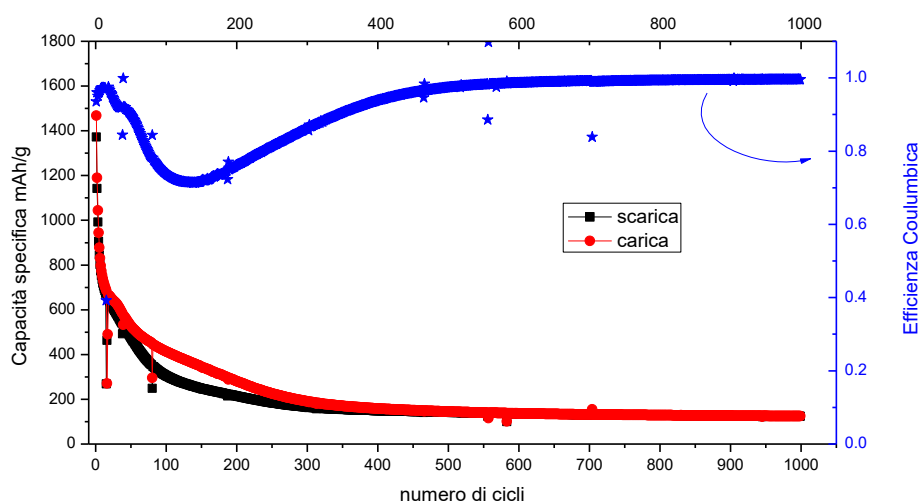


Figura 5.2612 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in TEGDME: ciclazioni galvanostatiche a C/10 prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

Inizialmente la batteria esibisce una capacità specifica di 1372 mAh/g, anche in questo caso nei primi cicli si osserva una significativa diminuzione del valore di capacità. Dopo 100 cicli di carica e scarica la capacità specifica si riduce del 77% rispetto al valore iniziale, a 200 cicli si rileva un valore pari al 15,5% del valore iniziale. Come nel caso precedente si osserva, contemporaneamente all'elevata diminuzione di capacità, una evidente differenza di valori esibiti durante il processo di carica e di scarica. Il grafico dell'efficienza Coulombica corrispondente mostra una iniziale flessione verso valori tanto più lontani da 1 quanto più è alta la differenza di capacità tra carica e scarica. Con l'aumentare del numero di cicli l'efficienza Coulombica aumenta fino a stabilizzarsi ad un valore unitario negli ultimi 500 cicli. Infine la ritenzione di capacità dopo 350 cicli si stabilizza: si riscontra una diminuzione media di capacità per ciclo di 0,03%. Pertanto il processo elettrochimico è caratterizzato per oltre 650 cicli da un'elevata stabilità e reversibilità complessiva. Dopo 1000 cicli di carica e scarica la capacità specifica ottenuta è di 125 mAh/g.

5.4.3.3 DEGDME

Il grafico relativo al comportamento elettrochimico dei polisolfuri sintetizzati in *dietilenglicol dimetiletere* (DEGDME), ed utilizzati per la preparazione di una soluzione catolitica viene riportato in figura 5.27.

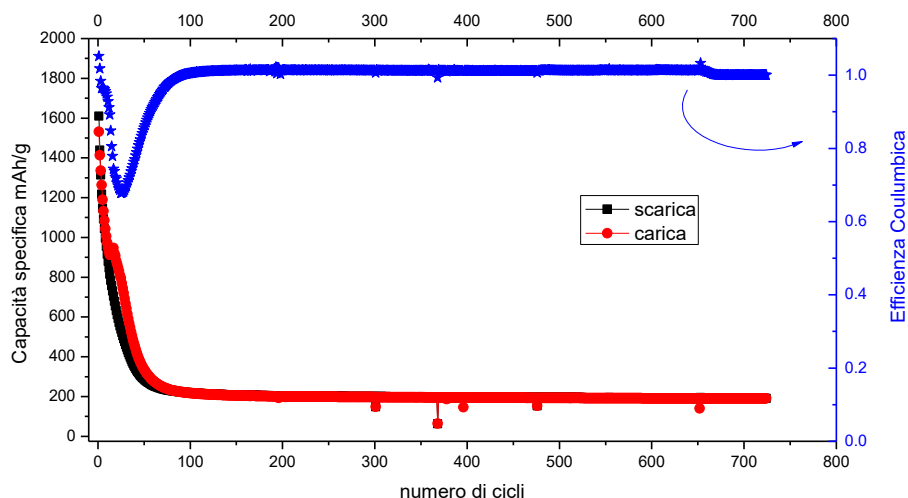


Figura 5.2713 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzata in DEGDME: ciclazioni galvanostatiche a C/10 prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La cella è stata sottoposta a 725 cicli di carica e scarica. La capacità specifica iniziale misurata è pari a 1610 mAh/g; questo valore ottenuto corrisponde al 96% della capacità specifica teorica per la coppia S/S²⁻. Si assiste nei cicli successivi ad una notevole diminuzione dei valori di capacità, in 60 cicli si è ridotta dell'84%. I cicli successivi sono invece caratterizzati da una notevole stabilità; nel tempo si assiste ad una riduzione del valore di capacità per ciclo estremamente contenuta. Dal ciclo 100 al ciclo 725 la capacità specifica passa da 218 a 190 mAh/g, riducendosi complessivamente di soli 28mAh/g in 625 cicli di carica e scarica. La ritenzione di capacità assume valori dell'ordine di 0,025% per ciclo. L'efficienza Coulombica ha una iniziale diminuzione, raggiungendo il valori di 0,67; dopo il centesimo ciclo assume stabilmente un valore unitario confermando un elevato grado di reversibilità del processo di carica e scarica.

5.4.3.4 Confronto

Per facilitare il confronto dei risultati ottenuti viene riportato il grafico nella figura 5.28, in cui vengono mostrati i valori di capacità specifica in scarica ottenuti dalle batterie Li-polisolfuri utilizzando le tre diverse soluzioni catolitiche.

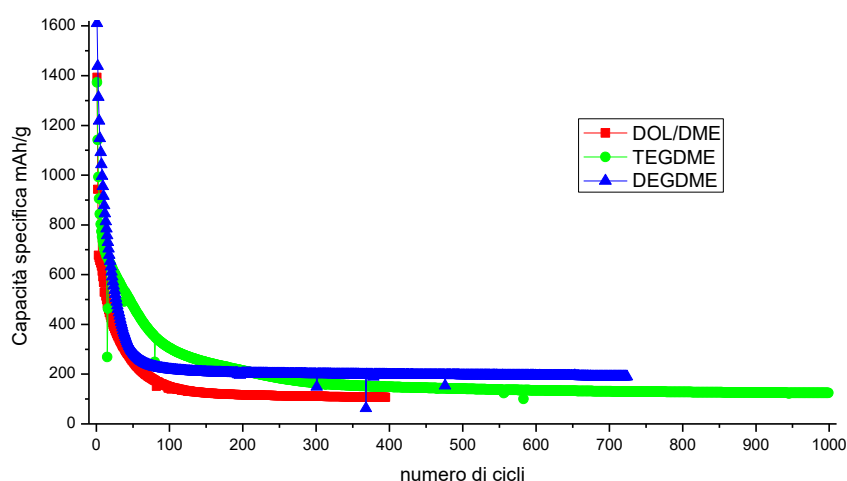


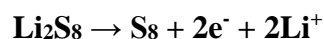
Figura 5.2814 riassunto delle prestazioni elettrochimiche delle soluzioni catolitiche testate; capacità specifica misurata in scarica in funzione del numero di cicli

La batteria contenente TEGDME nella soluzione catolitica ha una maggiore durata, riuscendo a effettuare 1000 cicli di carica e scarica. Complessivamente le batterie riportate mostrano un comportamento simile tra loro: si riscontrano inizialmente elevati valori di capacità specifica, prossimi al valore teorico dello zolfo; tuttavia si assiste ad una repentina diminuzione di tali valori. Nel caso del DOL/DME e del DEGDME questa diminuzione dei valori di capacità specifica è concentrata nei primi 50/60 cicli, mentre nel TEGDME è più lenta. In seguito si assiste in tutti e tre

i casi ad una considerevole stabilità: le batterie mostrano un comportamento reversibile e la capacità specifica diminuisce in modo estremamente ridotto; nel grafico si osserva un plateau più o meno lungo in base al numero di cicli di carica e scarica che la batteria è riuscita ad effettuare. Nel caso del DEGDME al termine del funzionamento della batteria, 725 cicli, si misura il valore di capacità specifica più alto rispetto ai campioni analizzati. Il valore misurato, 190 mAh/g, è decisamente inferiore rispetto al valore teorico di una batteria Li-S, pertanto questo tipo di batterie è ancora lontano da un utilizzo pratico con le prestazioni attese. È importante sottolineare tuttavia che il valore di capacità specifica ottenuto è comunque maggiore rispetto ai valori di capacità specifica dei materiali catodici attualmente utilizzati nelle batterie Li-ione in commercio. L'andamento caratteristico delle prestazioni in termini di capacità di queste batterie con il materiale attivo disciolto nella soluzione elettrolitica, va ricondotto alla formazione di specie insolubili ed isolanti durante il processo elettrochimico stesso. Il contenuto di materiale elettrochimicamente attivo subisce, durante i primi cicli, una significativa diminuzione; solamente una porzione ridotta di materiale attivo continua ad effettuare il processo di carica e scarica in modo sostanzialmente reversibile.

Nei grafici che riportano i profili di tensione in funzione del tempo delle batterie prese finora in esame è possibile osservare con maggiore chiarezza la variazione del contenuto del materiale attivo all'interno delle celle stesse.

Vengono riportati i grafici relativi ai profili di tensione in funzione del tempo e della capacità specifica per i primi 10 cicli di scarica e carica. La figura 5.29 si riferisce ad una miscela di DOL/DME 1:1 utilizzati per la sintesi dei polisolfuri; si osserva una progressiva variazione dei profili rispetto al tempo figura 5.29a. Nella figura 5.29b viene riportato il particolare dell'ingrandimento del plateau in carica relativo ad i primi due cicli. Si osserva una diminuzione di circa 100 mV del potenziale di ossidazione del polisolfuro a zolfo. In letteratura il plateau a 2.4V risulta assegnato all'ossidazione del Li_2S_8 a zolfo secondo la reazione:



Dal secondo ciclo di carica il plateau a 2.4 V tende a sparire; questo comportamento è associato alla diminuzione della specie Li_2S_8 che è stata consumata durante la prima carica e successivamente viene riformata in concentrazione sempre più bassa.

Nella figura 5.29c si riportano i profili di potenziale in funzione della capacità specifica: si può osservare come nei vari cicli di carica scarica il contributo alla capacità sia sostanzialmente costante e reversibile per quanto riguarda la finestra di potenziale tra 2 e 2.4 V mentre nell'intervallo di

potenziale tra 2.4 e 3 in carica e tra 2 e 1.5 in scarica si assiste ad una graduale diminuzione del valore di capacità. Questo fenomeno avviene per la formazione di specie insolubili che difficilmente vengono solubilizzate nuovamente nell'elettrolita. In particolare il solfuro di litio risulta essere anche fortemente isolante. La formazione del Li_2S avviene secondo le seguenti reazioni:

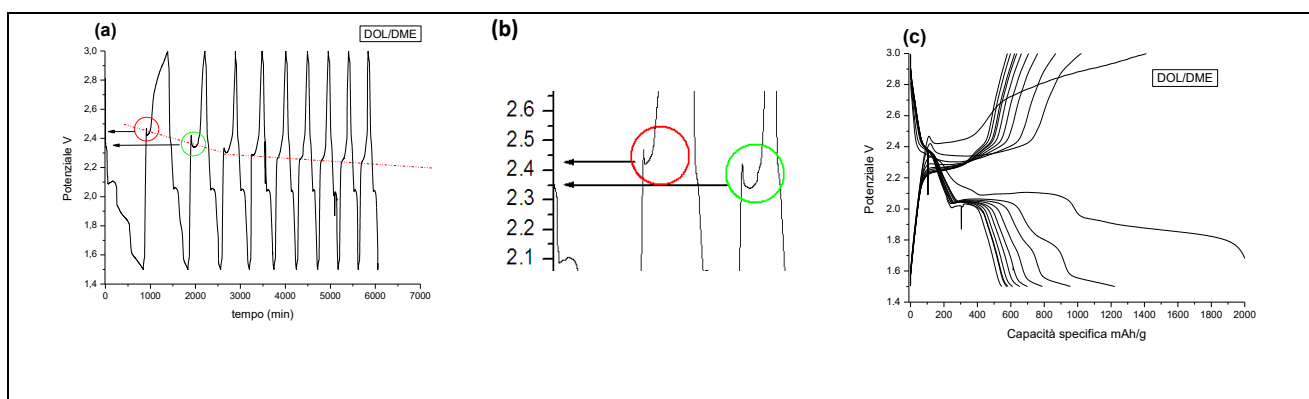


Figura 5.29 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME 1:1. Profili di potenziale in funzione del tempo per 10 cicli a C/10 (a) ingrandimento del primo plateau osservato durante il processo di carica nei primi due cicli (b) profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (c)

Nella figura 5.30 si riportano i risultati relativi al catolita contenente TEGDME. I profili di potenziale in funzione del tempo sono complessivamente più regolari rispetto al DOL/DME; con il passare dei cicli si osservano delle variazioni graduali ed in generale contenute. Si riscontra anche in questa cella la variazione del plateau in carica a 2,4V con il susseguirsi dei cicli (figura 5.30b). Pertanto il Li_2S_8 tende ad essere consumato e formato nuovamente in minore concentrazione, mentre la formazione di specie insolubili e non attive dal punto di vista elettrochimico avviene in modo meno repentino rispetto al caso precedente. Nella figura 5.30c si osserva quanto detto: la diminuzione della capacità specifica nei vari cicli è decisamente contenuta e caratterizzata da un andamento più graduale. Osservando il processo di scarica, il plateau a circa 2V associato alla riduzione delle catene di polisolfuri a catena lunga per formare quelle a catena corta fino a formare Li_2S_3 e Li_2S_2 , esibisce un contributo alla capacità specifica decisamente maggiore rispetto al caso del DOL/DME. Questo comportamento dipende dalla presenza in soluzione di una maggiore quantità di polisolfuri che partecipano alle reazioni di ossidoriduzione in modo maggiormente

reversibile. I risultati ottenuti con la caratterizzazione UV-Vis (figura 5.15) confermano la tendenza da parte del TEGDME a stabilizzare maggiormente i polisolfuri presenti in soluzione.

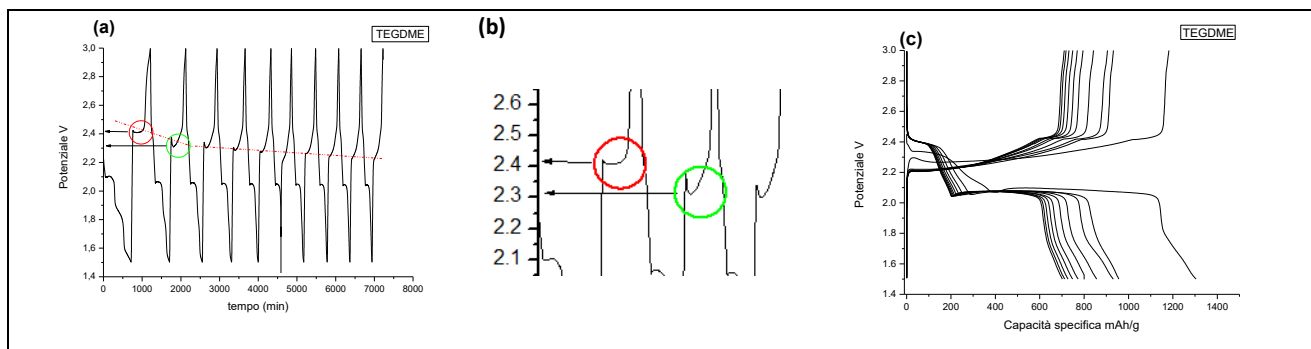


Figura 5.3015 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in TEGDME. Profili di potenziale in funzione del tempo per 10 cicli a C/10 (a) ingrandimento del primo plateau osservato durante il processo di carica nei primi due cicli (b) profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (c)

La soluzione di polisolfuri in DEGDME è stata aggiunta all'elettrolita DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO₃ 0.5M e testata in batterie Li-polisolfuri. Nella figura 5.31a vengono riportati i profili di tensione in funzione del tempo: in questo caso le curve hanno una forma più regolare rispetto alla miscela DOL/DME. Si osserva nuovamente la variazione del potenziale del plateau a 2.4V durante il processo di carica: dopo il primo ciclo tende a sparire spostandosi verso potenziali più bassi (figura 5.31b).

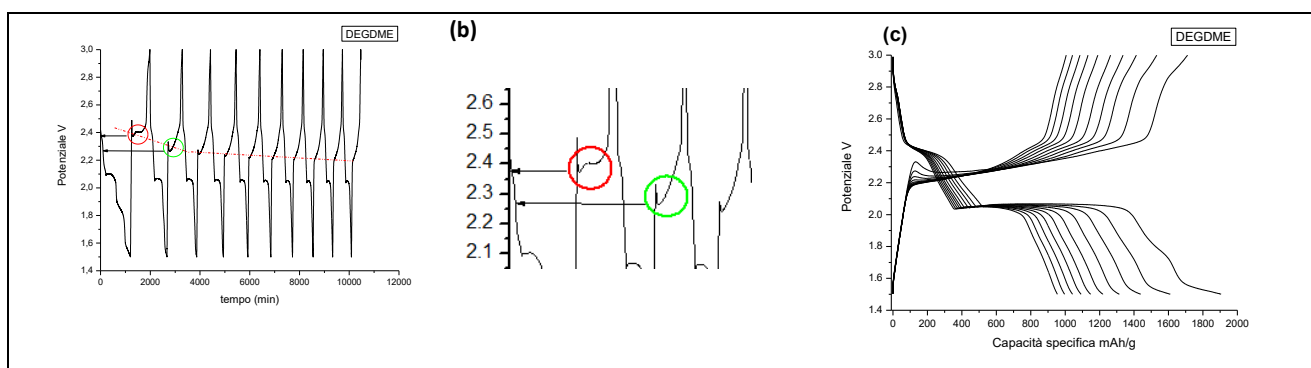


Figura 5.31 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DEGDME. Profili di potenziale in funzione del tempo per 10 cicli a C/10 (a) ingrandimento del primo plateau osservato durante il processo di carica nei primi due cicli (b) profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (c)

Nella figura 5.31c si riportano i profili di tensione in funzione della capacità specifica per i primi 10 cicli. In questo caso la perdita di capacità risulta più graduale rispetto alla miscela DOL/DME. Si può osservare una costante diminuzione del plateau tra 2.3 e 2.4 V in carica e tra 2.3 e 2.0 in scarica. Anche in questo caso il contenuto di materiale elettrochimicamente attivo diminuisce con il

funzionamento della batteria. Il plateau a 2 V che si osserva durante il processo di scarica mostra un contributo alla capacità specifica della cella inferiore rispetto al TEGDME, tuttavia il processo di carica e scarica risulta nel complesso regolare.

I risultati ottenuti confermano quanto illustrato nel riassunto delle prestazioni ottenute dalle varie diverse soluzioni catolitiche testate nelle batterie Li-S ibride (figura 5.28): il catolita contenente TEGDME subisce una degradazione più graduale rispetto agli altri campioni analizzati, infatti nel caso di DOL/DME e DEGDME i polisolfuri presenti in soluzione tendono ad essere trasformati in specie elettrochimicamente inattive con maggiore velocità rispetto al TEGDME, tuttavia questo problema è presente anche in quest'ultimo catolita.

5.5 Variazione della finestra di potenziale

Costatato l'andamento sistematico della diminuzione dei valori di capacità specifica riguardante le batterie Li-S ibride, è stata esaminata una modifica alle condizioni d'uso delle batterie stesse. Durante il funzionamento di una batteria Li-S, nelle varie possibili "configurazioni", si può assistere alla formazione di specie insolubili e scarsamente conduttive; la formazione di queste specie avviene negli estremi della finestra di potenziale che portano alla formazione dello zolfo durante il processo di carica e a quella del solfuro di litio nel processo di scarica. In una batteria Li-polisolfuri il materiale attivo è presente disciolto in una soluzione, quindi è necessario limitare le reazioni che portano alla formazione di composti solidi. Per queste motivazioni le batterie sono state testate con una finestra di potenziale ridotta: da 2,8 a 1,7 V rispetto alla precedente che era tra 3 e 1,5 V. L'utilizzo di questi limiti non comporta una riduzione della capacità complessiva della cella.

Le batterie testate presentano la stessa composizione di quelle descritte nel paragrafo precedente (5.4.3) con la sola differenza della finestra di potenziale. Sono state effettuate anche delle caratterizzazioni su batterie che utilizzano come supporto conduttivo il carbon paper. Vengono di seguito riportati i grafici di confronto per ciascuno dei campioni analizzati.

5.5.1 DOL/DME

La figura 5.32 mostra il grafico in cui vengono riportati i valori di capacità specifica in funzione del numero di cicli per batterie Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME. Vengono riportati i valori registrati utilizzando la finestra di potenziale ridotta tra 1,7 e 2,8 V e quella "estesa" tra 1,5 e 3 V. Si riportano inoltre i valori di efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la cella che ha funzionato con la finestra di potenziale ridotta.

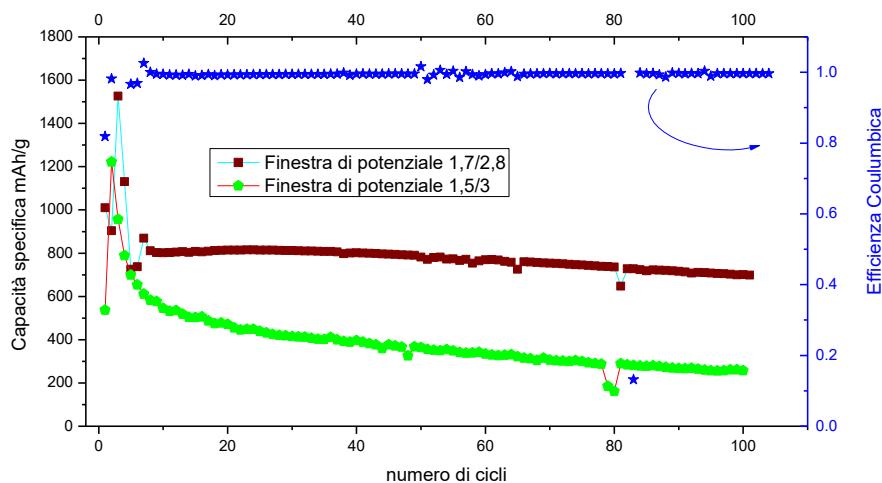


Figura 5.32 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME. Ciclazioni galvanostatiche a C/10 prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

Si osserva una differenza significativa nei valori ottenuti. In particolare si riscontra in tutti e due i casi una diminuzione dei valori di capacità specifica durante i primi cicli di carica e scarica; tuttavia nella cella con la finestra di potenziale ridotta si assiste ad un deciso miglioramento delle prestazioni. Si osserva una maggiore stabilità nel tempo, la perdita di capacità per ciclo è di 0,1%. La cella con la finestra di potenziale ridotta mostra dopo 100 cicli un valore di capacità specifica maggiore di circa 450mAh/g rispetto alla cella che utilizzata con la finestra di potenziale standard. Osservando l'efficienza Coulombica si evidenzia una elevata reversibilità del processo di carica e scarica, i valori sono prossimi all'unità durante tutto il periodo di funzionamento della cella. Questo miglioramento sistematico delle prestazioni della batteria è motivato dalla maggiore stabilità del catolita, infatti durante i primi cicli si formano in maniera ridotta le specie insolubili e non conduttive che inficiavano le prestazioni della batteria. Le prestazioni ottenute sono molto interessanti, dopo 100 cicli si osserva una capacità specifica di circa 800mAh/g; questi valori sono decisamente maggiori, oltre quattro volte, rispetto a quelli ottenuti da un materiale catodico attualmente utilizzato in una batteria commerciale.

5.5.2 TEGDME

La figura 5.33 mostra il comportamento elettrochimico di due celle identiche, che utilizzano polisolfuri sintetizzati nel TEGDME come materiale attivo, sottoposte a ciclazioni galvanostatiche con le due finestre di potenziale differenti.

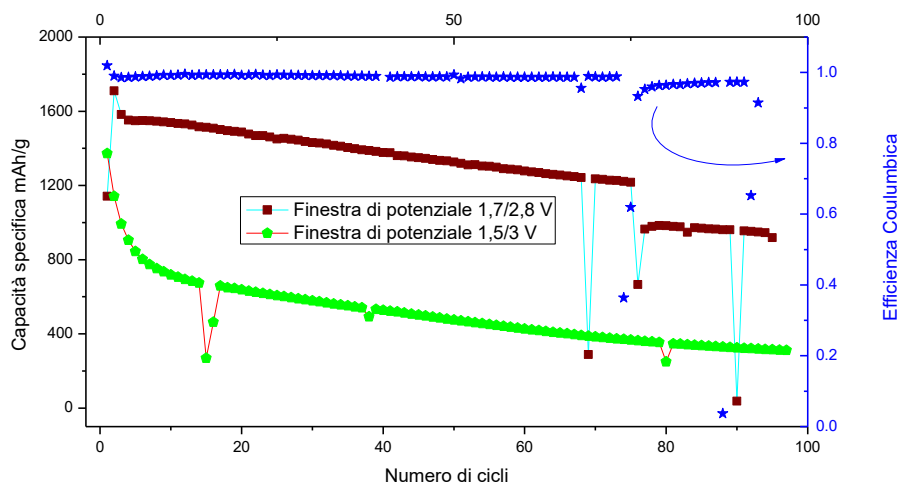


Figura 5.33 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in TEGDME. Ciclazioni galvanostatiche a C/10 prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

Anche in questo caso si osserva una sistematica differenza di prestazioni della cella testata con la finestra di potenziale ridotta (bordeaux). In particolare non si osserva la repentina diminuzione di capacità specifica nei primi cicli come nella batteria con la finestra di potenziale standard (verde). L'andamento delle due curve è caratterizzato da una notevole simmetria, esclusi i primi 20 cicli la diminuzione del valore di capacità per ogni ciclo è molto simile nelle due condizioni di funzionamento della cella. La differenza significativa si riscontra nei valori di capacità specifica che, nel caso della finestra di potenziale ridotta, sono oltre 800 mAh/g superiori rispetto ai valori ottenuti con la finestra di potenziale compresa tra 1,5 e 3 V. Il processo di carica e scarica relativo alla curva bordeaux è caratterizzato da un'elevata reversibilità come si può osservare dai valori di efficienza Coulombica che risultano prossimi all'unità e stabili durante l'intero funzionamento della batteria.

Le prestazioni ottenute dalla batteria testata con la finestra di potenziale compresa tra 1,7 e 2,8 V sono estremamente interessanti. Dopo circa 100 cicli la batteria mostra dei valori di capacità specifica intorno a 1000 mAh/g, con una ritenzione di capacità di 0,3% per ciclo. Questi valori sono un valido punto di partenza per applicazioni pratiche utilizzando delle batterie Li-S ibride.

5.5.3 DEGDME

Vengono riportate nella figura 5.34 le prestazioni ottenute da due batterie Li-S ibride in cui i polisolfuri sono stati sintetizzati in DEGDME. Anche in questo caso le batterie sono state testate attraverso misure galvanostatiche con le due differenti condizioni di funzionamento.

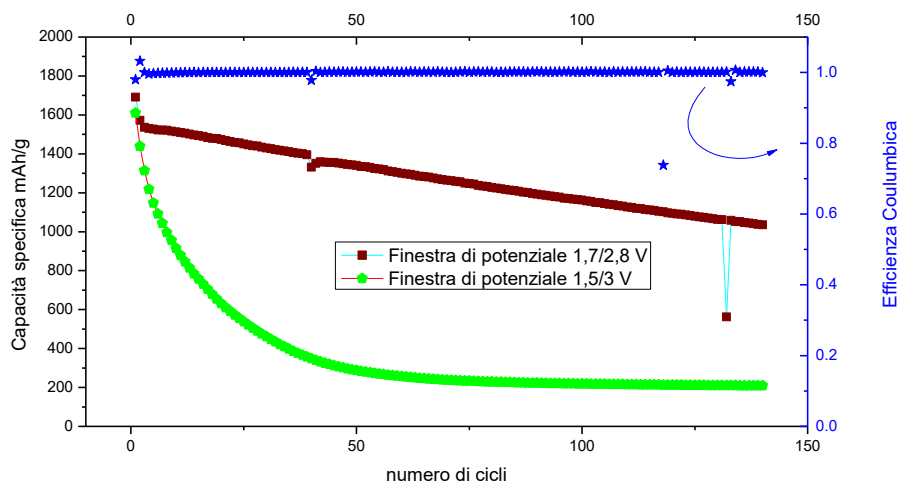


Figura 5.34 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzata in DEGDME. Ciclazioni galvanostatiche a C/10 prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

Anche in questo confronto si osservano due prestazioni ben distinte. Nella cella con la finestra di potenziale ridotta non si riscontra una diminuzione dei valori di capacità specifica concentrata nei primi cicli, si osserva invece una graduale diminuzione dei valori di capacità. I valori rilevati dopo oltre 100 cicli sono al di sopra dei 1000 mAh/g, il processo di carica e scarica è caratterizzato da un'elevata reversibilità, come confermano i valori di efficienza Coulombica stabilmente unitari. La differenza dei valori ottenuti è superiore a 800 mAh/g. Anche in questo caso le prestazioni ottenute indicano in questo tipo di configurazione di batteria (Li-carbone KJB con catolita) una valida base di partenza per applicazioni pratiche di batterie Li-S.

5.5.4 Carbon paper

Viene infine riportata la figura 5.35 relativa alle prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri prodotti in DOL/DME che utilizza come supporto conduttivo il carbon paper. Anche in questo caso si riporta un confronto tra due batterie che sono state testate in due diverse finestre di potenziale 1,5:3V e 1,7:2,8 V.

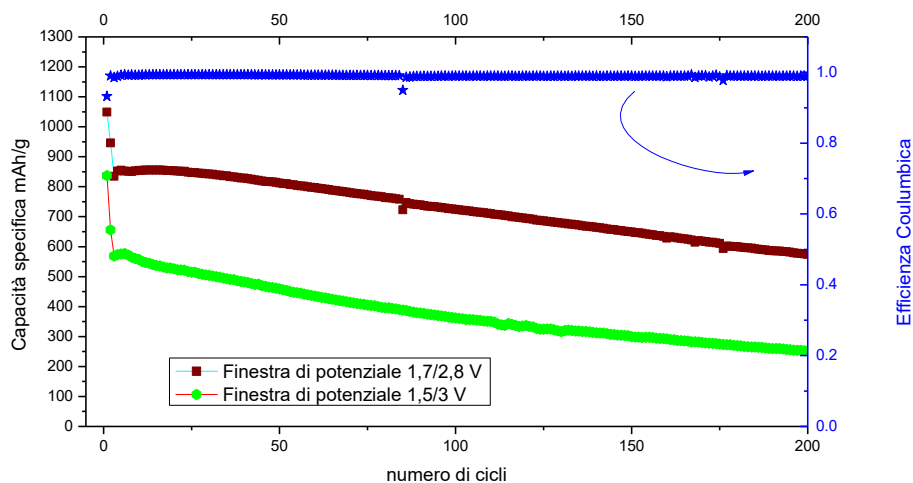


Figura 5.35 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME; elettrodo di lavoro carbon paper. Ciclazioni galvanostatiche a C/10 prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

I risultati che emergono da queste misure confermano il significativo miglioramento delle prestazioni delle batterie a cui si assiste, riducendo la finestra di potenziale di utilizzo di una cella Li-S in cui i polisolfuri disciolti in soluzione sono il materiale attivo. Nel caso del carbon paper utilizzato come supporto conduttivo viene confermato quanto emerso 5.4.2: le batterie mostrano un elevato grado di stabilità, il processo di carica e scarica è contraddistinto da una elevata reversibilità. Dalle prove eseguite con la riduzione degli estremi dell'intervallo di potenziale a cui viene scaricata e caricata la batteria si ottiene la conferma dell'incremento delle prestazioni della cella.

In conclusione la riduzione della finestra di potenziale comporta un significativo miglioramento delle prestazioni delle batterie testate. Sono state effettuate prove variando il solvente di sintesi dei polisolfuri ed il supporto conduttivo. Il miglioramento delle prestazioni è legato ad una maggiore stabilità del catolita. La riduzione della finestra di potenziale diminuisce la quantità di specie poco solubili e scarsamente conduttive che si formano, in particolare nei primi cicli di carica e scarica; in questo modo si limitano due effetti indesiderati: l'impoverimento del materiale attivo presente e la passivazione degli elettrodi composti dai supporti conduttivi.

Le prestazioni ottenute dalle batterie Li-S ibride sono migliori di quelle ottenute con Li-S in altre configurazioni, in particolare la riduzione della finestra di potenziale permette di misurare dei valori di capacità ben al di sopra di quelli comunemente ottenuti dai materiali catodici attualmente in uso nelle batterie commerciali. Pertanto i risultati ottenuti con le batterie Li-S ibride confermano il grande interesse che riguarda la coppia S/S²⁻ come possibile candidata a sostituire le attuali batterie Li-ione.

5.6 Conclusioni

In questo capitolo sono stati riportati gli effetti delle soluzioni di polisolfuri in celle Li-S, in particolare sono stati valutati gli effetti dell'aggiunta dei polisolfuri in celle con elettrodi convenzionali ed in celle Li-S ibride.

Nelle celle con elettrodi di batterie Li-S convenzionali sono stati testati elettrodi a base di solfuro di litio ed elettrodi S/C.

Negli elettrodi a base di Li_2S l'aggiunta dei polisolfuri alla soluzione elettrolitica comporta un deciso miglioramento nelle prestazioni delle celle in termini di capacità specifica e di stabilità nel tempo.

Negli elettrodi a base di S/C sono stati testati tipi di carbone, Ketjen Black e Super P, da utilizzare come supporto conduttivo ed i sali di litio presenti nell'elettrolita.

- Il carbone Ketjen Black mostra prestazioni migliori rispetto al Super P in termini di capacità specifica e di efficienza Coulombica. I valori ottenuti di capacità specifica del materiale composito S/KJB sono superiori di oltre 150 mAh/g rispetto al carbone Super P; pertanto il Ketjen Black risulta più adatto come supporto conduttivo per gli elettrodi di una batteria Li/S.
- I diversi sali di litio mostrano comportamenti differenti. In assenza di polisolfuri le batterie in cui si riscontrano i migliori risultati sono quelle che utilizzano LiTf. I valori di capacità specifica ottenuti sono ancora lontani dalla capacità teorica dello zolfo, tuttavia le celle con *triflato di litio* mostrano una elevata ritenzione di capacità, unita ad un'alta efficienza Coulombica.

In presenza di polisolfuri i migliori risultati in termini di ritenzione di capacità sono stati ottenuti utilizzando come sale di litio il LiTFSI (litio bis(trifluorometan)sulfonilimmide)

Anche negli elettrodi a base di S/C l'aggiunta dei polisolfuri porta ad un miglioramento delle prestazioni in termini di capacità, di reversibilità del processo elettrochimico e di stabilità nel tempo.

Nel complesso le prestazioni che vengono raggiunte con gli elettrodi tradizionali sono ancora lontane da un possibile utilizzo pratico in batterie Li-S.

Nelle batterie Li-S ibride sono stati osservati gli effetti dei polisolfuri variando il supporto conduttivo, il solvente di sintesi dei polisolfuri ed infine riducendo la finestra di potenziale di lavoro delle celle. Le prestazioni ottenute sono state nettamente superiori rispetto agli elettrodi convenzionali.

- Per quanto riguarda i differenti supporti conduttivi testati gli elettrodi compositi Carbone KJB/PTFE sono quelli che hanno mostrato una maggiore stabilità nel tempo. Valori di capacità specifica e reversibilità maggiori rispetto agli altri supporti sono stati realizzati dal carbon paper. Il carbone KJB ha mostrato una migliore stabilità nel tempo. Per prove di lunga durata (superiori ai 200 cicli di carica e scarica) il KJB è risultato il supporto conduttivo più affidabile. Le analisi SEM-EDX “post mortem” hanno evidenziato che KJB/PTFE possono essere utilizzati nelle batterie Li-S ibride e semiflusso in quanto permettono la permeazione della soluzione all’interno dell’elettrodo.
- Tra i diversi solventi utilizzati per la sintesi dei polisolfuri soltanto il DMSO non è risultato adatto per la preparazione del catolita. Le altre soluzioni catolitiche testate hanno mostrato dei risultati molto interessanti. Complessivamente le batterie testate hanno mostrato un comportamento simile tra loro: si sono riscontrati inizialmente elevati valori di capacità specifica, prossimi al valore teorico dello zolfo, seguiti da una repentina diminuzione di tali valori. Nel caso del DOL/DME e del DEGDME questa diminuzione dei valori di capacità specifica è concentrata nei primi 50/60 cicli, mentre nel TEGDME è più lenta. In seguito si è misurata in tutti e tre i casi una considerevole stabilità di valori: le batterie mostrano un comportamento reversibile e la capacità specifica diminuisce in modo estremamente ridotto. Le batterie hanno mostrato un elevato grado di stabilità riuscendo a completare nel caso del DOL/DME 400 cicli di carica e scarica, nel caso del DEGDME 725 cicli e nel caso del TEGDME 1000 cicli. I valori di capacità specifica misurati al termine del funzionamento sono sensibilmente inferiori al valore teorico dello zolfo.
- Infine i test sulle batterie con la finestra di potenziale ridotta hanno evidenziato delle ottime prestazioni elettrochimiche. Sono state effettuate prove variando sia il solvente di sintesi dei polisolfuri che il supporto conduttivo; in tutti i casi si è riscontrato un netto miglioramento delle prestazioni ottenute. In particolare, in termini di capacità specifica le celle mantengono dei valori nettamente superiori a quelli ottenuti con la finestra di potenziale estesa. Nel caso delle batterie con catolita contenente TEGDME e DEGDME si sono ottenuti , con la finestra

di potenziale ridotta, valori di capacità specifica mediamente superiori di 800 mAh/g rispetto alle stesse celle testate nelle condizioni standard.

L'utilizzo di soluzioni di polisolfuri come materiale attivo in batterie Li-S ibride permette di ottenere delle ottime prestazioni, nettamente superiori rispetto alle Li-S con elettrodi convenzionali ed anche rispetto alle attuali Li-ione commerciali. In particolare le celle testate con la finestra di potenziale ridotta hanno raggiunto valori di capacità specifica di poco inferiori al valore teorico dello zolfo, accompagnati da un'elevata stabilità. I risultati ottenuti in laboratorio suggerisco l'opportunità di una successiva ricerca sulla fattibilità tecnologica delle batterie Li-S ibride dalle elevate prestazioni elettrochimiche al fine di un loro utilizzo pratico.

Bibliografia

1. Lu, Languang, et al. "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles." *Journal of power sources* 226 (2013): 272-288.
2. Etacheri, Vinodkumar, et al. "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review." *Energy & Environmental Science* 4.9 (2011): 3243-3262.
3. Girishkumar, G., et al. "Lithium– air battery: promise and challenges." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.14 (2010): 2193-2203.
4. Danuta, Herbert, and Ulam Juliusz. "Electric dry cells and storage batteries." U.S. Patent No. 3,043,896. 10 Jul. 1962.
5. Ji, Xiulei, and Linda F. Nazar. "Advances in Li–S batteries." *Journal of Materials Chemistry* 20.44 (2010): 9821-9826.
6. Xu, Rui, Jun Lu, and Khalil Amine. "Progress in mechanistic understanding and characterization techniques of Li-S batteries." *Advanced Energy Materials* 5.16 (2015).
7. Yang, Yuan, Guangyuan Zheng, and Yi Cui. "A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage." *Energy & Environmental Science* 6.5 (2013): 1552-1558.
8. Zheng, Dong, et al. "Investigation of the Li–S Battery Mechanism by Real-Time Monitoring of the Changes of Sulfur and Polysulfide Species during the Discharge and Charge." *ACS applied materials & interfaces* 9.5 (2016): 4326-4332.
9. Kolosnitsyn, V. S., E. V. Kuzmina, and E. V. Karaseva. "On the reasons for low sulphur utilization in the lithium–sulphur batteries." *Journal of Power Sources* 274 (2015): 203-210.
10. Gorlin, Yelena, et al. "Understanding the charging mechanism of lithium-sulfur batteries using spatially resolved operando x-ray absorption spectroscopy." *Journal of The Electrochemical Society* 163.6 (2016): A930-A939.
11. Zheng, Dong, et al. "Quantitative chromatographic determination of dissolved elemental sulfur in the non-aqueous electrolyte for lithium-sulfur batteries." *Journal of the Electrochemical Society* 162.1 (2015): A203-A206.
12. Barchasz, Céline, et al. "Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification." *Analytical chemistry* 84.9 (2012): 3973-3980.

13. Zhang, Sheng S. "Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions." *Journal of Power Sources* 231 (2013): 153-162.
14. Elazari, Ran, et al. "Morphological and structural studies of composite sulfur electrodes upon cycling by HRTEM, AFM and Raman spectroscopy." *Journal of The Electrochemical Society* 157.10 (2010): A1131-A1138.
15. Ma, Lin, and Lynden A. Archer. "Enhanced Lithium-Sulfur Battery By Amine-Functionalized Cathode and Kinetic Study of Polysulfides Dissolution." *Meeting Abstracts*. No. 2. The Electrochemical Society, 2015.
16. Cheng, Xin-Bing, et al. "Polysulfide shuttle control: Towards a lithium-sulfur battery with superior capacity performance up to 1000 cycles by matching the sulfur/electrolyte loading." *Journal of Power sources* 253 (2014): 263-268.
17. Mikhaylik, Yuriy V., and James R. Akridge. "Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system." *Journal of the Electrochemical Society* 151.11 (2004): A1969-A1976.
18. Diao, Yan, et al. "Shuttle phenomenon—the irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li–S battery." *Journal of Power Sources* 235 (2013): 181-186.
19. Azimi, Nasim, et al. "Fluorinated electrolytes for Li-S battery: suppressing the self-discharge with an electrolyte containing fluoroether solvent." *Journal of The Electrochemical Society* 162.1 (2015): A64-A68.
20. Wu, Feng, et al. "An Effective Approach to Protect Lithium Anode and Improve Cycle Performance for Li–S Batteries." *ACS applied materials & interfaces* 6.17 (2014): 15542-15549.
21. Han, Sang-Cheol, et al. "Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries." *Journal of the Electrochemical Society* 150.7 (2003): A889-A893.
22. Wang, J. L., et al. "Sulfur–carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte." *Electrochemistry Communications* 4.6 (2002): 499-502.
23. Zheng, W., et al. "Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries." *Electrochimica Acta* 51.7 (2006): 1330-1335.
24. Azimi, Nasim, et al. "Additive Effect on the Electrochemical Performance of Lithium–Sulfur Battery." *Electrochimica Acta* 154 (2015): 205-210.
25. Li, Kefei, et al. "Enhance electrochemical performance of lithium sulfur battery through a solution-based processing technique." *Journal of Power Sources* 202 (2012): 389-393.
26. Ji, Xiulei, Kyu Tae Lee, and Linda F. Nazar. "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries." *Nature materials* 8.6 (2009): 500.

27. Lai, C., et al. "Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.11 (2009): 4712-4716.
28. Rao, Mumin, Xiangyun Song, and Elton J. Cairns. "Nano-carbon/sulfur composite cathode materials with carbon nanofiber as electrical conductor for advanced secondary lithium/sulfur cells." *Journal of Power Sources* 205 (2012): 474-478.
29. Ahn, Wook, et al. "Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries." *Journal of Power Sources* 202 (2012): 394-399.
30. Chiochan, Poramane, et al. "Core-double shell sulfur carbon black nanosphere oxidized carbon nanosheet composites as the cathode materials for Li-S batteries." *Electrochimica Acta* 237 (2017): 78-86.
31. Li, S. H., et al. "Sulfur cathode integrated with multileveled carbon nanoflake-nanosphere networks for high-performance lithium-sulfur batteries." *Electrochimica Acta* 227 (2017): 217-224.
32. Zeng, Pan, et al. "A stable graphite electrode in superconcentrated LiTFSI-DME/DOL electrolyte and its application in lithium-sulfur full battery." *Materials Research Bulletin* (2017).
33. Song, Jiangxuan, et al. "Advanced sulfur cathode enabled by highly crumpled nitrogen-doped graphene sheets for high-energy-density lithium-sulfur batteries." *Nano letters* 16.2 (2016): 864-870.
34. Zhang, Yuegang, et al. "Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells." U.S. Patent No. 9,673,452. 6 Jun. 2017.
35. Liu, Feiyan, et al. "Reduced graphene oxide encapsulated sulfur spheres for the lithium-sulfur battery cathode." *Results in Physics* 7 (2017): 250-255.
36. Liu, Xue, et al. "Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium-Sulfur Batteries." *Advanced Materials* (2017).
37. Li, Weiyang, et al. "Encapsulated sulfur cathodes for rechargeable lithium batteries." U.S. Patent Application No. 15/404,058.
38. Liu, Jun, et al. "Li₂S cathode modified with polyvinylpyrrolidone and mechanical milling with carbon." *Journal of Power Sources* 273 (2015): 1136-1141.
39. Nagao, Motohiro, et al. "Li₂S nanocomposites underlying high-capacity and cycling stability in all-solid-state lithium-sulfur batteries." *Journal of Power Sources* 274 (2015): 471-476.
40. Yang, Yuan, et al. "New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy." *Nano letters* 10.4 (2010): 1486-1491.

41. Hassoun, Jusef, and Bruno Scrosati. "A High-Performance Polymer Tin Sulfur Lithium Ion Battery." *Angewandte Chemie International Edition* 49.13 (2010): 2371-2374.
42. Hassoun, Jusef, and Bruno Scrosati. "Moving to a Solid-State Configuration: A Valid Approach to Making Lithium-Sulfur Batteries Viable for Practical Applications." *Advanced Materials* 22.45 (2010): 5198-5201.
43. Zhang, Sheng S. "Role of LiNO_3 in rechargeable lithium/sulfur battery." *Electrochimica Acta* 70 (2012): 344-348.
44. Barghamadi, Marzieh, et al. "Effect of LiNO_3 additive and pyrrolidinium ionic liquid on the solid electrolyte interphase in the lithium–sulfur battery." *Journal of Power Sources* 295 (2015): 212-220.
45. Xiong, Shizhao, et al. "Analysis of the solid electrolyte interphase formed with an ionic liquid electrolyte for lithium-sulfur batteries." *Journal of Power Sources* 252 (2014): 150-155.
46. Gao, Jie, et al. "Effects of liquid electrolytes on the charge–discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic studies." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.50 (2011): 25132-25137.
47. Yuan, L. X., et al. "Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte." *Electrochemistry Communications* 8.4 (2006): 610-614.
48. Tachikawa, Naoki, et al. "Reversibility of electrochemical reactions of sulfur supported on inverse opal carbon in glyme–Li salt molten complex electrolytes." *Chemical Communications* 47.28 (2011): 8157-8159.
49. Park, Jun-Woo, et al. "Ionic liquid electrolytes for lithium–sulfur batteries." *The Journal of Physical Chemistry C* 117.40 (2013): 20531-20541.
50. Suo, Liumin, et al. "A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries." *Nature communications* 4 (2013): 1481.
51. Shin, Eon Sung, et al. "Polysulfide dissolution control: the common ion effect." *Chemical Communications* 49.20 (2013): 2004-2006.
52. Barchasz, Céline, et al. "Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries." *Electrochimica Acta* 89 (2013): 737-743.
53. Kim, Seok, Yongju Jung, and Hong S. Lim. "The effect of solvent component on the discharge performance of lithium–sulfur cell containing various organic electrolytes." *Electrochimica acta* 50.2 (2004): 889-892.
54. Peled, E., et al. "Lithium-sulfur battery: evaluation of dioxolane-based electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society* 136.6 (1989): 1621-1625.

55. Ryu, H. S., et al. "Self-discharge characteristics of lithium/sulfur batteries using TEGDME liquid electrolyte." *Electrochimica acta* 52.4 (2006): 1563-1566.
56. Aurbach, Doron, et al. "On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li–sulfur batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 156.8 (2009): A 694-A 702.
57. Barchasz, Céline, et al. "Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries." *Electrochimica Acta* 89 (2013): 737-743.
58. Bouchet, Renaud, et al. "Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries." *Nature materials* 12.5 (2013): 452.
59. Jeddi, Kazem, Mahmoudreza Ghaznavi, and P. Chen. "A novel polymer electrolyte to improve the cycle life of high performance lithium–sulfur batteries." *Journal of Materials Chemistry A* 1.8 (2013): 2769-2772.
60. Nagao, Miki, et al. "All-solid-state Li–sulfur batteries with mesoporous electrode and thio-LISICON solid electrolyte." *Journal of Power Sources* 222 (2013): 237-242.
61. Nagao, Motohiro, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago. "Sulfur–carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with Li₂S–P₂S₅ solid electrolyte." *Electrochimica Acta* 56.17 (2011): 6055-6059.
62. Zhang, Sheng S. "Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions." *Journal of Power Sources* 231 (2013): 153-162.
63. Mikhaylik, Yuriy V. "Electrolytes for lithium sulfur cells." U.S. Patent No. 8,828,610. 9 Sep. 2014.
64. Aurbach, Doron, et al. "On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li–sulfur batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 156.8 (2009): A694-A702.
65. Xiong, Shizhao, et al. "Properties of surface film on lithium anode with LiNO₃ as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries." *Electrochimica Acta* 83 (2012): 78-86.
66. Lin, Zhan, et al. "Phosphorous pentasulfide as a novel additive for high-performance lithium-sulfur batteries." *Advanced Functional Materials* 23.8 (2013): 1064-1069.
67. Lin, Zhan, et al. "Lithium Polysulfidophosphates: A Family of Lithium-Conducting Sulfur-Rich Compounds for Lithium–Sulfur Batteries." *Angewandte Chemie* 125.29 (2013): 7608-7611.
68. Elazari, Ran, et al. "Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries." *Advanced materials* 23.47 (2011): 5641-5644.

69. Liang, Chengdu, Nancy J. Dudney, and Jane Y. Howe. "Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery." *Chemistry of Materials* 21.19 (2009): 4724-4730.
70. Schuster, Jörg, et al. "Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium–sulfur batteries." *Angewandte Chemie* 124.15 (2012): 3651-3655.
71. Ji, Xiulei, Kyu Tae Lee, and Linda F. Nazar. "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries." *Nature materials* 8.6 (2009): 500.
72. Seh, Zhi Wei, et al. "Designing high-energy lithium–sulfur batteries." *Chemical Society Reviews* 45.20 (2016): 5605-5634.
73. Tao, Xinyong, et al. "Strong Sulfur Binding with Conducting Magnéli-Phase Ti_nO_{2n-1} Nanomaterials for Improving Lithium–Sulfur Batteries." *Nano letters* 14.9 (2014): 5288-5294.
74. Li, Qiang, et al. "Synthesis and electrochemical performance of TiO_2 –sulfur composite cathode materials for lithium–sulfur batteries." *Journal of solid state electrochemistry* 17.11 (2013): 2959-2965..
75. Seh, Zhi Wei, et al. "Sulphur- TiO_2 yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries." *Nature communications* 4 (2013): 1331.
76. Pang, Quan, et al. "Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries." *Nature communications* 5 (2014).
77. Liang, Xiao, et al. "A highly efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries." *Nature communications* 6 (2015): 5682.
78. Xie, Keyu, et al. "Fabrication of a novel TiO_2/S composite cathode for high performance lithium–sulfur batteries." *RSC advances* 5.94 (2015): 77348-77353.
79. Schuster, Jörg, et al. "Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium–sulfur batteries." *Angewandte Chemie* 124.15 (2012): 3651-3655.
80. Yuan, Changzhou, et al. "Hierarchical sulfur-impregnated hydrogenated TiO_2 mesoporous spheres comprising anatase nanosheets with highly exposed (001) facets for advanced Li-S batteries." *Nanotechnology* 27.4 (2015): 045403.
81. Ding, Bing, et al. "Encapsulating sulfur into mesoporous TiO_2 host as a high performance cathode for lithium–sulfur battery." *Electrochimica Acta* 107 (2013): 78-84.
82. Guo, Juchen, Yunhua Xu, and Chunsheng Wang. "Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium–sulfur batteries." *Nano letters* 11.10 (2011): 4288-4294.

83. Berger, Steffen, et al. "A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO₂-nanotubes." *Electrochimica Acta* 54.24 (2009): 5942-5948.
84. Mura, F., et al. "Effect of a galvanostatic treatment on the preparation of highly ordered TiO₂ nanotubes." *Electrochimica Acta* 54.14 (2009): 3794-3798.
85. Yang, Yuan, et al. "High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries." *Journal of the American Chemical Society* 134.37 (2012): 15387-15394.
86. Li, Weiyang, et al. "High-performance hollow sulfur nanostructured battery cathode through a scalable, room temperature, one-step, bottom-up approach." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110.18 (2013): 7148-7153.
87. Chen, Lin, et al. "Li₂S encapsulated by nitrogen-doped carbon for lithium sulfur batteries." *Journal of Materials Chemistry A* 2.42 (2014): 18026-18032.
88. Cai, Kunpeng, et al. "Nanostructured Li₂S–C composites as cathode material for high-energy lithium/sulfur batteries." *Nano letters* 12.12 (2012): 6474-6479.
89. Jeong, Sangsik, et al. "Carbon coated lithium sulfide particles for lithium battery cathodes." *Journal of Power Sources* 235 (2013): 220-225.
90. Fu, Yongzhu et al. "Li₂S-Carbon Sandwiched Electrodes with Superior Performance for Lithium-Sulfur Batteries." *Advanced Energy Materials* 4.1 (2014).
91. Suo, Liumin, et al. "Carbon cage encapsulating nano-cluster Li₂S by ionic liquid polymerization and pyrolysis for high performance Li–S batteries." *Nano Energy* 13 (2015): 467-473.
92. Seh, Zhi Wei, et al. "Facile synthesis of Li₂S–polypyrrole composite structures for high-performance Li₂S cathodes." *Energy & Environmental Science* 7.2 (2014): 672-676.
93. Nagao, Motohiro, et al. "Li₂S nanocomposites underlying high-capacity and cycling stability in all-solid-state lithium–sulfur batteries." *Journal of Power Sources* 274 (2015): 471-476.
94. Chen, Lin, et al. "Li₂S encapsulated by nitrogen-doped carbon for lithium sulfur batteries." *Journal of Materials Chemistry A* 2.42 (2014): 18026-18032.
95. Liu, Jun, et al. "Li₂S cathode modified with polyvinylpyrrolidone and mechanical milling with carbon." *Journal of Power Sources* 273 (2015): 1136-1141.
96. Su, N., et al. "Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes." *Express Polymer Letters* 6.9 (2012).
97. Q. Huang, Q. Wang "Next-generation, High-Energy-Density Redox Flow Batteries", *ChemPlusChem* 80 (2015), 312-322

98. S.S. Zhang, J.A. Read, A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries, *J. of Power Sources* 200 (2012) 77– 82.
99. Zhang, Sheng S. "A new finding on the role of LiNO_3 in lithium-sulfur battery." *Journal of Power Sources* 322 (2016): 99-105.
100. de Godoi, Fernanda Condi, et al. "Dependence of LiNO_3 decomposition on cathode binders in Li–S batteries." *Journal of Power Sources* 288 (2015): 13-19.
101. Yu, Xingwen, et al. "Hybrid lithium–sulfur batteries with a solid electrolyte membrane and lithium polysulfide catholyte." *ACS applied materials & interfaces* 7.30 (2015): 16625-16631.
102. Rao, R. Prasada, and S. Adams. "Membranes for rechargeable lithium sulphur semi-flow batteries." *Journal of materials science* 51.11 (2016): 5556-5564.
103. Chen, Hongning, et al. "Sulphur-impregnated flow cathode to enable high-energy-density lithium flow batteries." *Nature communications* 6 (2015): 5877.
104. Li, Guoxing, et al. "Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium–sulfur batteries." *Nature communications* 7 (2016): 10601.
105. Xu, Guiyin, et al. "Hierarchically porous carbon encapsulating sulfur as a superior cathode material for high performance lithium–sulfur batteries." *ACS applied materials & interfaces* 6.1 (2013): 194-199.
106. Rauh, R. D., et al. "Formation of lithium polysulfides in aprotic media." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39.10 (1977): 1761-1766.
107. Evers, Scott, Taeun Yim, and Linda F. Nazar. "Understanding the nature of absorption/adsorption in nanoporous polysulfide sorbents for the Li–S battery." *The Journal of Physical Chemistry C* 116.37 (2012): 19653-19658. [32] R. Van Noorden *Nature*, (2013), 498, 416-417
108. Pan, Huilin, et al. "On the way toward understanding solution chemistry of lithium polysulfides for high energy Li–S redox flow batteries." *Advanced Energy Materials* 5.16 (2015).
109. Li, Na, et al. "An aqueous dissolved polysulfide cathode for lithium–sulfur batteries." *Energy & Environmental Science* 7.10 (2014): 3307-3312.
110. Agostini, Marco, et al. "Characteristics of Li_2S_8 -tetraglyme catholyte in a semi-liquid lithium–sulfur battery." *Journal of Power Sources* 265 (2014): 14-19.

111. Zhang, Sheng S., and Jeffrey A. Read. "A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries." *Journal of Power Sources* 200 (2012): 77-82.
112. Demir-Cakan, Rezan, et al. "Li-S batteries: simple approaches for superior performance." *Energy & Environmental Science* 6.1 (2013): 176-182.
113. Lim, Du-Hyun, et al. "Route to sustainable lithium-sulfur batteries with high practical capacity through a fluorine free polysulfide catholyte and self-standing Carbon Nanofiber membranes." *Scientific Reports* 7 (2017).
114. Li, Weiyang, et al. "The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth." *Nature communications* 6 (2015).
115. Liu, Jun, et al. "Li₂S cathode modified with polyvinylpyrrolidone and mechanical milling with carbon." *Journal of Power Sources* 273 (2015): 1136-1141.
116. Borchardt, Lars, Martin Oschatz, and Stefan Kaskel. "Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries—Ten Critical Questions." *Chemistry-A European Journal* 22.22 (2016): 7324-7351.
117. Scheers, Johan, Sébastien Fantini, and Patrik Johansson. "A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries." *Journal of Power Sources* 255 (2014): 204-218.
118. Yu, Xingwen, and Arumugam Manthiram. "A class of polysulfide catholytes for lithium-sulfur batteries: energy density, cyclability, and voltage enhancement." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.3 (2015): 2127-2136.
119. Patel, Manu UM, and Robert Dominko. "Application of in operando UV/Vis spectroscopy in lithium-sulfur batteries." *ChemSusChem* 7.8 (2014): 2167-2175.