



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione morfologica e strutturale di materiali elettrodi per batterie a base litio/zolfo

M. Pasquali, A. Dell'Era, G. Tarquini, F.A. Scaramuzzo

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI MATERIALI ELETTRODICI
PER BATTERIE A BASE LITIO/ZOLFO

M. Pasquali, A. Dell’Era, G. Tarquini, F.A. Scaramuzzo (Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l’Ingegneria, “La Sapienza” Università di Roma)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell’energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi litio-zolfo o zolfo-ione e realizzazione di preserie industriali di celle/stack su linee di produzione pilota

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “Caratterizzazione morfologica e strutturale di materiali elettrodici per batterie a base di zolfo o ioni solfuro”

Responsabile scientifico ENEA: Pier Paolo Prosini

Responsabile scientifico Università: Mauro Pasquali

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CAMPIONI DI TiO ₂ -S.....	5
2.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ATTRAVERSO ANALISI SEM-EDX.....	5
2.1.1 TiO ₂ (anatase)/S(7:3).....	5
2.1.2 TiO ₂ (anatase)/S (5:5).....	6
2.1.3 TiO ₂ (rutilo)/S(7:3).....	7
2.1.4 TiO ₂ (Rutilo)/S (5:5).....	7
2.1.5 Nanotubi TiO ₂ (Anatase)-S.....	8
2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	9
2.2.1 TiO ₂ (Anatase)/S 7:3.....	9
2.2.2 TiO ₂ (anatase)/S5:5.....	10
2.2.3 TiO ₂ (Rutilo)/S 7:3.....	11
2.2.4 TiO ₂ (Rutilo)/S 5:5.....	12
3 SOLFURO DI LITIO COMMERCIALE (FLUKA).....	13
3.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ATTRAVERSO ANALISI SEM-EDX.....	13
3.1.1 Materiale F_1.....	13
3.1.2 Materiale F_2.....	15
3.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	16
3.2.1 Materiale F_1.....	17
3.2.2 Materiale F_2.....	17
4 SOLFURO DI LITIO DI SINTESI.....	18
4.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ATTRAVERSO ANALISI XRD-SEM-EDX.....	18
4.1.1 Materiale F_3.....	18
4.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	20
4.2.1 Materiale F_3.....	20
5 Li ₂ S-C/PIRROLO.....	20
5.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ATTRAVERSO ANALISI SEM-EDX.....	21
5.1.1 Materiale F_4.....	21
5.1.2 Materiale F_5.....	22
5.1.3 Materiale F_6.....	23
5.1.4 Materiale F_7.....	24
5.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	26
5.2.1 Materiale F_4.....	26
5.2.2 Materiale F_5.....	26
5.2.3 Materiale F_6.....	27
5.2.4 Materiale F_7.....	28
5.2.5 Raggi X.....	28
5.2.6 Analisi termica.....	29
6 CONCLUSIONI.....	31
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	31

Sommario

La ricerca è stata orientata alla risoluzione dei problemi intrinsecamente legati all'utilizzo di di zolfo nelle batterie al litio. Complessivamente si può affermare che la scarsa affidabilità di questa tipologia di batterie sia da ricondurre alla presenza in soluzione di una gran numero di polisolfuri che causano l'autoscarica della cella e, per lo shuttle effect, che rendono inefficace il processo di carica. Durante il processo di carica o scarica sulla superficie dell'elettrodo contenente zolfo, che non è solubile nell'elettrolita, si vengono a formare delle specie redox che legano più atomi di zolfo (polisolfuri) che invece sono solubili nell'elettrolita e partecipano alle reazioni di ossidoriduzione come specie parassite. Al fine di limitare la presenza dei polisolfuri ci sono alcune strategie proposte in letteratura come l'incapsulamento dei composti a base di zolfo con TiO_2 e con carbone.

In questa ricerca è stato preso in considerazione anche il solfuro di litio Li_2S che è un materiale fortemente igroscopico e reagisce immediatamente anche con tracce di H_2O secondo la seguente reazione:
$$\text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + \text{Li}_2\text{O}.$$

L'obiettivo è quello di cercare di ottenere un materiale che si presti all'utilizzo in batterie, con buoni valori di capacità specifica.

Per prima cosa sono state eseguite delle misure utilizzando come materiale attivo il solfuro di litio commerciale ma, purtroppo, questo materiale non sembra essere utilizzabile, infatti, le batterie non si caricano. Uno tra i problemi principali del Li_2S è la sua elevatissima resistenza elettrica. Per limitare questo problema 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", aggiungendo inoltre, al materiale attivo, del carbone al fine di aumentarne la conducibilità. Infine, è stata proposta una sintesi meccano-chimica del solfuro di litio, 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 viene poi trattata termicamente in aria, o in azoto, con lo scopo di formare un sottile strato sulla superficie delle particelle di solfuro, di polipirrolo che è un polimero conduttivo.

1 Introduzione

Uno tra i fattori più importanti nella perdita di capacità per una cella Li-S è rappresentato dalla diffusione dei polisolfuri in soluzione. I polisolfuri di litio (LiS_x $x = 4; 6; 8$) sono estremamente solubili negli elettroliti tradizionali e la loro produzione, durante la ciclazione, provoca forti cambiamenti morfologici e composizionali al catodo.

Per superare questo problema, in letteratura sono presenti due strategie diverse. La prima consiste nel preparare materiali compositi dove lo zolfo è incapsulato in matrici carboniose [1-4] e polimeriche [5] o mediante network conduttivi costituiti da grafite [3], nanotubi di carbonio [6,7] o grafene [8,9]. Il secondo metodo consiste nella sintesi di particelle core-shell in cui lo zolfo è il core mentre la shell è spesso costituita da un materiale conduttore o un ossido metallico. Ai fini del corretto funzionamento della cella, il rivestimento deve garantire un buon contatto elettrico e una buona conducibilità ionica ed elettronica.

2 Campioni di TiO_2 -S

È stata fatta una dispersione di TiO_2/S con diversi rapporti in peso (7:3 o 5:5) e trattati per 20 ore a 155°C [10]. La temperatura di 155°C è stata scelta perché a questa temperatura lo zolfo (S_8) diventa liquido e ha la minima viscosità, riuscendo così a penetrare all'interno della struttura ospitante [11].

Le prove sono state eseguite utilizzando TiO_2 con differente struttura cristallina e morfologia; si è utilizzato il TiO_2 con struttura anatase e struttura rutilo 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 lastrine di titanio in cella di elettrolisi, applicando una differenza di potenziale di 60V per 4 ore, con catodo di Pt, in soluzione di glicole etilico con 1wt% di H_2O deionizzata e 0,25wt% di NH_4F . I nano-tubi di TiO_2 ottenuti in forma amorfa vengono cristallizzati in forma anatase con un trattamento termico a 560°C per 2 ore. Riportiamo i risultati delle analisi FE-SEM e l'analisi EDX per indagare se si riesce a produrre un buon incapsulamento dello zolfo con il TiO_2 , e, su questi campioni, sono state poi fatte delle prove elettrochimiche in cella per vedere come si comporta il rivestimento delle particelle di zolfo con l'ossido di titanio e se riesce a limitare la dissoluzione dei polisolfuri all'interno dell'elettrolita.

2.1 Caratterizzazione morfologica attraverso analisi SEM-EDX

2.1.1 $\text{TiO}_2(\text{anatase})/\text{S}(7:3)$

Per quanto riguarda il sistema $\text{TiO}_2(\text{anatase})/\text{S}(7:3)$, chiamato semplicemente *Anatase-S 7:3*, nella figura 1 sono state riportate le foto SEM, con ingrandimenti via via maggiori di tale campione.

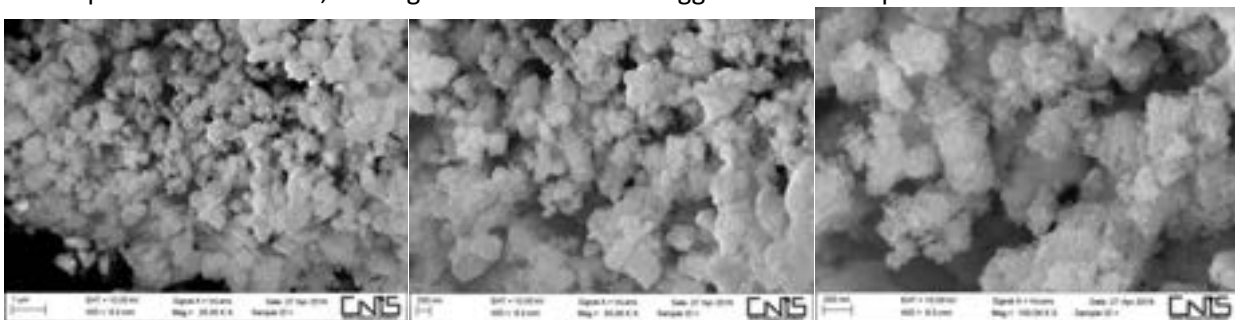


Figura 1: Foto SEM del campione di Anatase-S 7:3 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

Come è possibile osservare nelle foto di figura 1, sono presenti degli agglomerati, abbastanza compatti, di particelle di dimensioni nanometriche, aumentando gli ingrandimenti è possibile osservare anche particelle di dimensioni più grandi al di sotto di questo rivestimento che hanno una morfologia differente. Attraverso l'analisi EDX, in figura 2, abbiamo conferma della presenza di un nucleo di zolfo rivestito di TiO_2 .

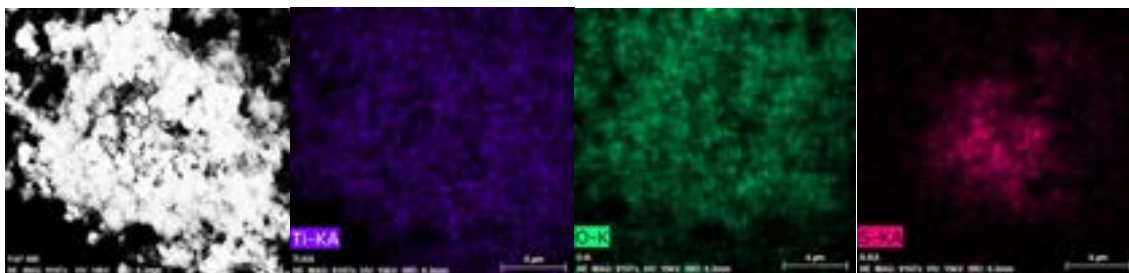


Figura 2:analisi EDX del campione Anatase-S 7:3 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso lo S.

Infatti 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 calore 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. L'analisi EDX può essere anche eseguita in maniera puntuale ottenendo informazioni sugli elementi presenti solamente nel punto considerato.

Dalle mappe si può notare che il Ti e l'O (mappa viola e verde) ricopre uniformemente un core di S (mappa rossa).

2.1.2 TiO₂(anatase)/S (5:5)

Nel caso dei campioni di Anatase-S (5:5) si può osservare, in Figura 3, che sono presenti, anche in questo caso, degli agglomerati, abbastanza compatti, di particelle di dimensioni nanometriche e a maggiori ingrandimenti non si riescono ad osservare nuclei (sottostanti) di differente morfologia.

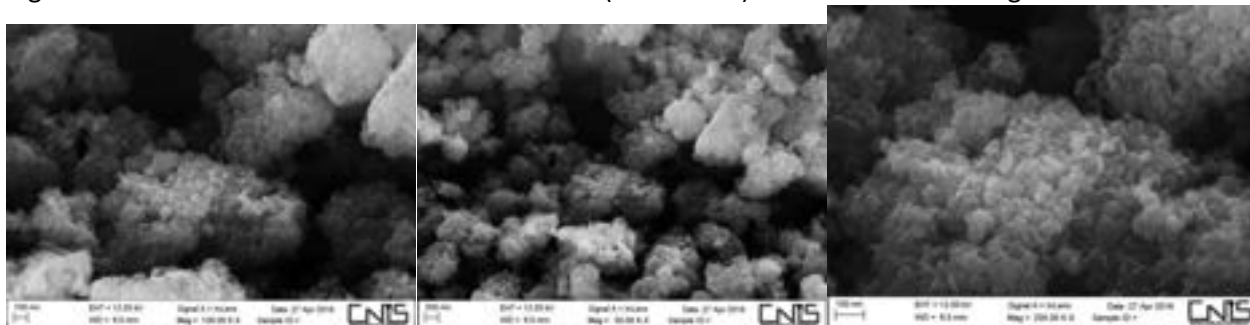


Figura 3: Foto SEM del campione di Anatase-S 5:5 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

Le misure EDX, in Figura 4, confermano quanto appena detto, dalla mappatura degli elementi si può osservare come la presenza dello zolfo risulti più diffusa e complessivamente meno presente in superficie. Le particelle di titania hanno ricoperto lo zolfo in maniera uniforme lasciandolo intravedere solo in alcuni punti lo zolfo.

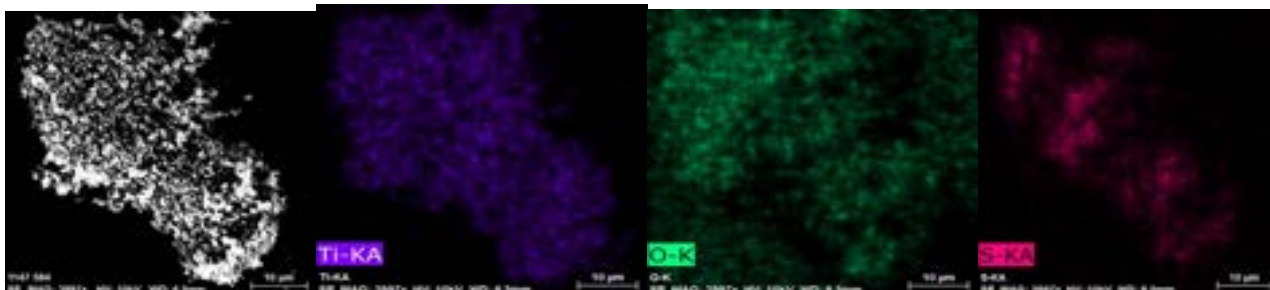


Figura 4:analisi EDX del campione Anatase-S 5:5 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso lo S

Anche l'analisi EDX puntuale rivela una concentrazione relativa di zolfo, superficialmente, inferiore al 2 %; si può interpretare questo valore supponendo particelle di zolfo uniformemente rivestite di TiO₂. Il risultati dell'analisi SEM-EDX inducono a pensare che le particelle di TiO₂(anatase) preferiscono aggregarsi tra loro

quando è presente in elevata quantità piuttosto che con lo S mentre l'aumento della quantità di zolfo induce una ricopertura più uniforme incapsulandolo meglio.

2.1.3 $\text{TiO}_2(\text{rutilo})/\text{S}(7:3)$

Sono stati preparati poi campioni di $\text{TiO}_2(\text{rutilo})/\text{S}(7:3)$, chiamati *Rutilo-S 7:3*, in cui la titania con struttura di rutilo viene usata come incapsulante per lo zolfo S, e il rapporto in peso è 7:3; le immagini SEM relative ai campioni di Rutilo-S 7:3 sono riportate nella figura 5.

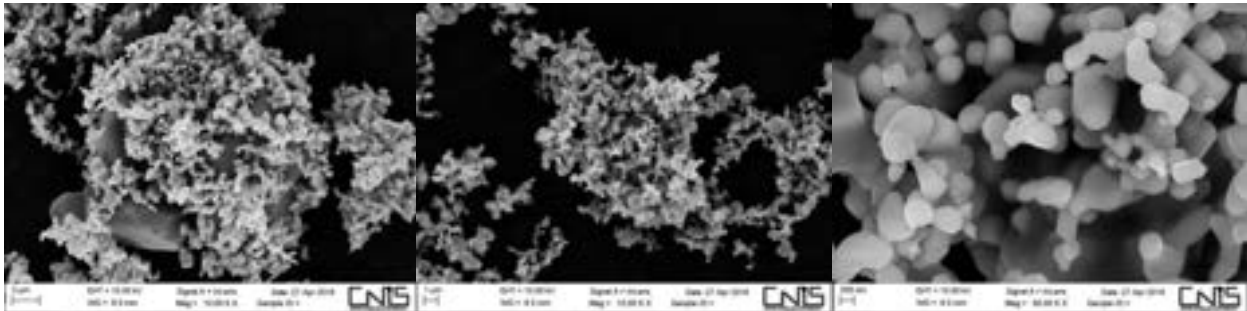


Figura 5: Foto SEM del campione di Rutilo-S 7:3 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

Come si può vedere dalle foto della figura 5 si osservano macro-particelle con dimensioni di centinaia di micron parzialmente rivestite di particelle di dimensioni di alcune centinaia di nanometri; complessivamente le particelle di $\text{TiO}_2(\text{rutilo})$ 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, in figura 6, abbiamo conferma della presenza di un nucleo di zolfo parzialmente ricoperto di TiO_2 . Infatti le macchie rosse si trovano dove non ci sono né macchie viola del Ti né quelle verdi dell'O.

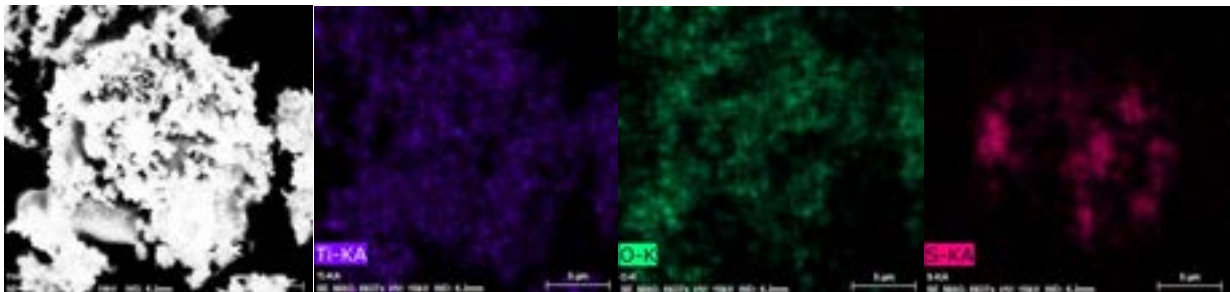


Figura 6: analisi EDX del campione Rutilo-S 7:3 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell'O e in rosso lo S

2.1.4 $\text{TiO}_2(\text{Rutilo})/\text{S}(5:5)$

È stato poi preparato il campione di $\text{TiO}_2(\text{Rutilo})/\text{zolfo}$ con un rapporto in peso 5:5 chiamato semplicemente Rutilo-S 5:5. Le immagini SEM relative a questo campione sono riportate nella figura 7.

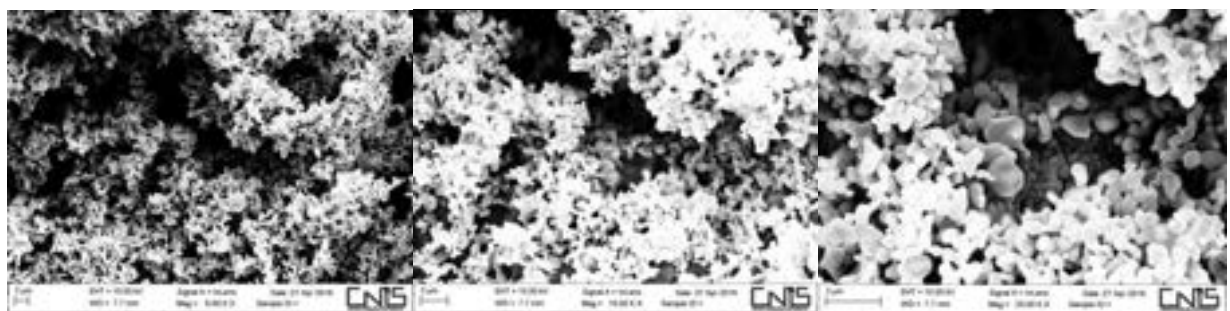


Figura 7: Foto SEM del campione di Rutilo-S 5:5 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

Come si può vedere dalle foto si osserva un comportamento simile a quanto osservato con l’anatase, cioè diminuendo il contenuto di TiO_2 si osserva un miglioramento per quanto riguarda la ricopertura dello zolfo. Anche in questo caso sono state eseguite le analisi EDX al fine di constatare la distribuzione elementare superficiale del campione.

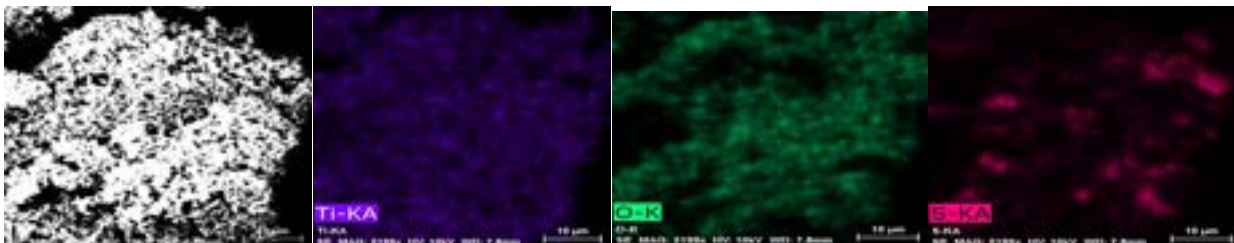


Figura 8: analisi EDX del campione Rutilo-S 5:5 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell’O e in rosso lo S

Nella Figura 8, 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. La presenza dello zolfo risulta essere maggiormente ricoperta sull’intera area in esame, rispetto al campione Rutilo-S 7:3 in cui si notavano zone di S non ricoperto. Queste mappe sono state interpretate come un nucleo centrale di S ricoperto abbastanza bene dalla titania.

2.1.5 Nanotubi TiO_2 (Anatase)-S

Nel caso dei nanotubi di TiO_2 (anatase) utilizzato come possibile incapsulante bisogna constatare come questi non si prestino per lo scopo prefisso, infatti come riportato nelle foto seguenti (Figura 9), 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 nano tubi di TiO_2 .

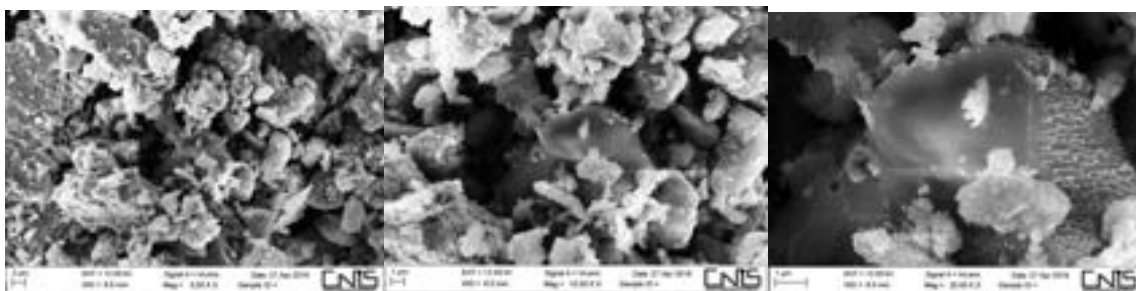


Figura 9: Foto SEM del campione di TiO_2 (anatse) Nanotubi-S 7:3 ad ingrandimenti progressivi da sinistra a destra

Sembra evidente, pertanto, che questo tipo di materiale non si presta allo scopo di incapsulare particelle di zolfo. La conferma viene anche dall’analisi EDX dove si osserva, figura 10, una netta separazione di distribuzione dello zolfo rispetto all’ossido di titanio, infatti occupano zone chiaramente distinte.

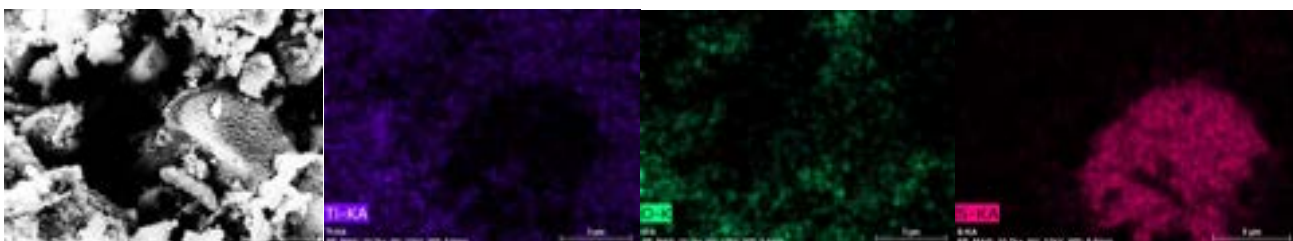


Figura 10: analisi EDX del campione TiO_2 (anatse) Nanotubi-S 7:3 mediante le mappe di distribuzione degli elementi: a sinistra la foto del campione, in viola la mappa del Ti, in verde quella dell’O e in rosso lo S

2.2 Caratterizzazione elettrochimica

Alla miscela di TiO_2 - zolfo, secondo i diversi rapporti, si aggiunge carbone per aumentare la conducibilità del materiale e teflon che permette alla miscela di polveri di trasformarsi in un materiale di natura plastica ottenendo così una miscela con un rapporto in peso rispettivamente di 75:17:8. Il composto ottenuto viene calandrato fino ad ottenere una stesa con uno spessore di circa 40 micron. 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. Non è possibile utilizzare elettroliti tradizionalmente utilizzati 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 utilizzando due tipi differenti di programmi di ciclazione degli elettrodi. Il primo è una ciclazione galvanostatica a C/10 sia in carica che in scarica, nel secondo il "rate" di scarica 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.

2.2.1 $\text{TiO}_2(\text{Anatase})/\text{S}$ 7:3

Il comportamento elettrochimico del materiale elettrodico preparato utilizzando $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ -zolfo con rapporto in peso rispettivamente di 7:3, è mostrato nella figura 11, in cui si riporta la variazione del potenziale in carica e scarica rispetto alla capacità specifica (a sinistra) e la variazione della capacità specifica con il numero di cicli e l'efficienza coulombica (a destra).

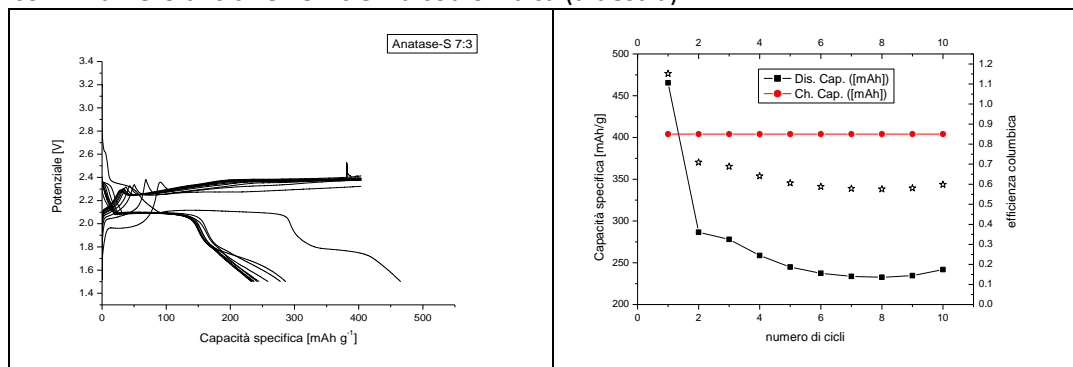


Figura 11 TiO_2 anatase-S 7:3 Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) ; capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Coulombica (a destra). Elettrodo è stato fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

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 3V. 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 nella presenza di reazioni redox parassite a carico dei polisolfuri che si disciolgono nell'elettrolita. Durante il processo di carica si formano delle catene S_n^{2-} 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 che si chiama "shuttle effect" si osserva in carica ad un potenziale di 2.3 V. Per questo si riscontrano in questi materiali delle capacità in carica decisamente più alte rispetto alla scarica, anche se sono capacità fittizie perché non utilizzabili ai fini delle batterie.

Si può inoltre notare che il $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ contribuisce alla capacità complessiva della pila infatti il plateau della prima scarica e i tratti con pendenza ridotta che si osservano ad un potenziale di ~ 1.8 V non appartengono allo zolfo ma al TiO_2 . Questo sta ad indicare che partecipa alla reazione redox e non si comporta solamente da incapsulante inerte.

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

La figura 12 si riferisce al materiale elettrodico contenente $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ -S in rapporto 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 di sinistra, 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 non risulti praticamente completa in nessun ciclo. A destra abbiamo i cicli che vanno da 72° al 78° sempre a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C, 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.

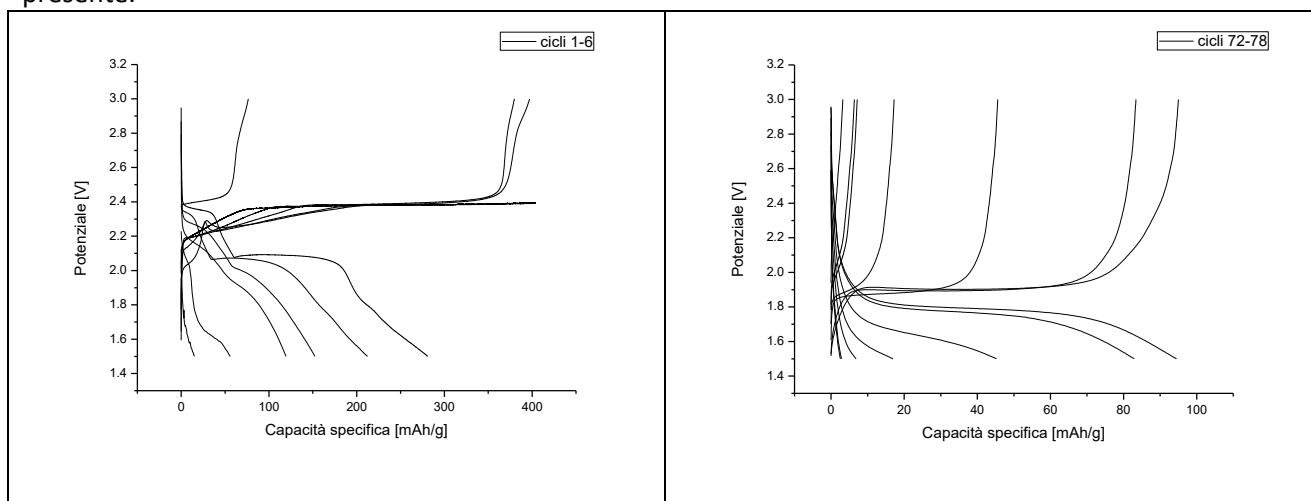


Figura 12 [anatase-S 7-3] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a C/10 scaricato a differenti rate di scarica . I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A sinistra vengono riportati i cicli da 1 a 6, a destra da 72-78.

Complessivamente si può affermare che nonostante la copertura ad opera del TiO_2 anatase il materiale elettrodico a base di zolfo sopra riportato non risulta adatto all’utilizzo in una batteria Li-S.

2.2.2 $\text{TiO}_2(\text{anatase})/\text{S}5:5$

Nel materiale con un più alto contenuto di zolfo rispetto al TiO_2 (rapporto titanio-zolfo era 7:3). In questo caso solo i primi cicli presentano una carica anomala solo nei primi cicli successivamente il materiale carica regolarmente fino al potenziale di 3V.

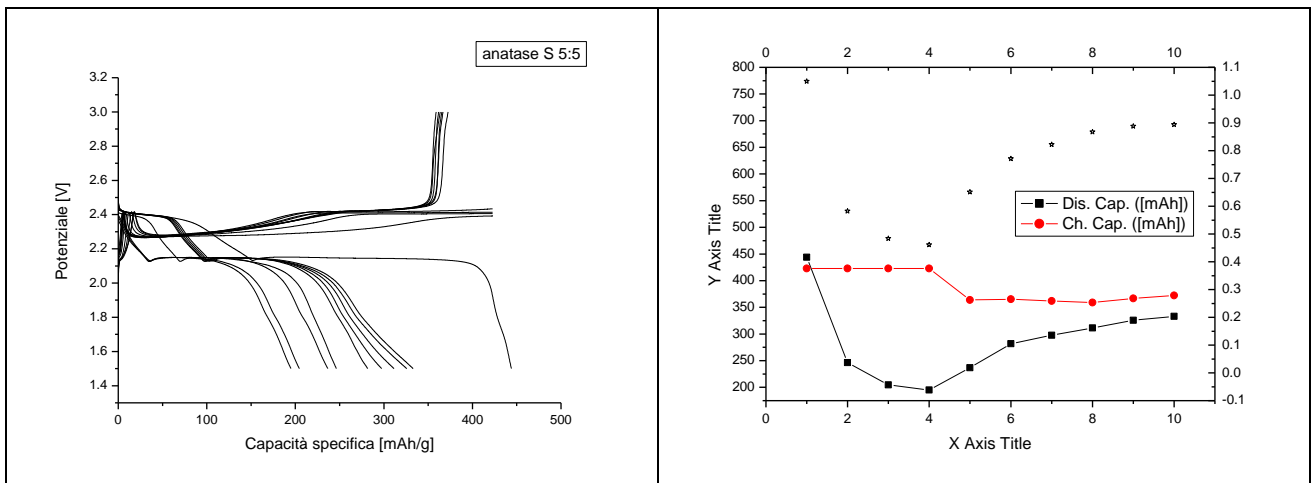


Figura 13 TiO₂ anatase-S 5:5 Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra); capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Columbica (a destra). Elettrodo fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Le misure svolte a “rate” di scarica variabile C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C, Figura 14, mostrano che per i primi sei cicli (grafico di sinistra) si osservano buoni valori di capacità specifica; le cariche raggiungono sempre il potenziale di fine carica (3 V). Inizialmente non ci sono indicazioni sulla presenza di reazioni redox parassite anche se si vede il contributo dell’anatase (tratto a 1.8V) .

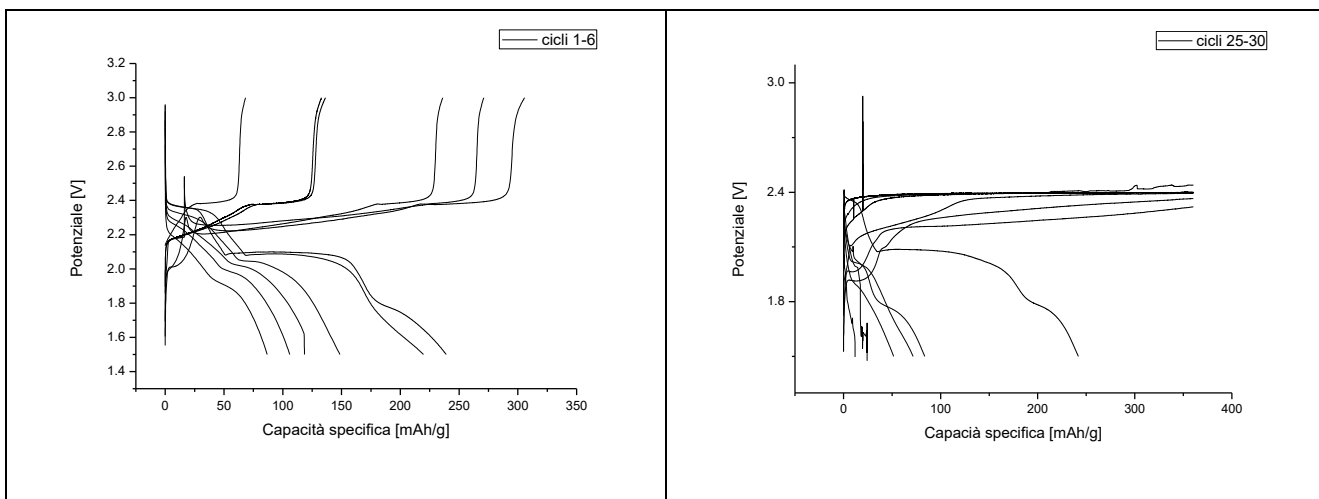


Figura 14 [anatase-S 5-5] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a C/10 scaricato a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A sinistra vengono riportati i cicli da 1 a 6, a destra da 25-30.

Nei cicli successivi si osserva una completa variazione dei profili di carica; infatti, per i cicli che vanno dal 25° al 30° non viene mai raggiunto il potenziale di 3 volt in carica, e inoltre i profili di tensione in funzione della capacità risultano molto irregolari.

2.2.3 TiO₂(Rutilo)/S 7:3

Viene riportato nella Figura 15 il comportamento elettrochimico del materiale elettrodo preparato utilizzando TiO₂(rutilo)-S 7:3. Rispetto al campione contenente anatase, si è appurato che il contributo alla capacità specifica legato all’attività elettrochimica del TiO₂ è praticamente trascurabile.

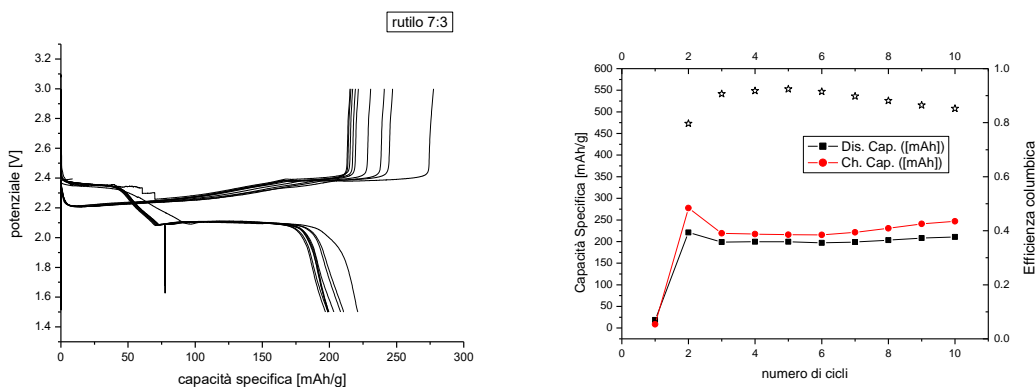


Figura 15: Campione Rutilo-S 7:3. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra); capacità specifica in funzione del numero dei cicli ed efficienza Columbica (a destra). La pila è stata fatta ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Per avere maggiori informazioni sulle prestazioni elettrochimiche del materiale sono state fatte delle ciclazioni prolungate variando il C rate durante i cicli. Nella figura 16 sono 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. 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 (Fig. 12 grafico di sinistra) andando avanti nella ciclazione (i cicli dal 72 al 78 Fig. 12 grafico di destra non vengono più raggiunti i potenziali di fine carica, fornendo il chiaro segnale della presenza dell'effetto shuttle).

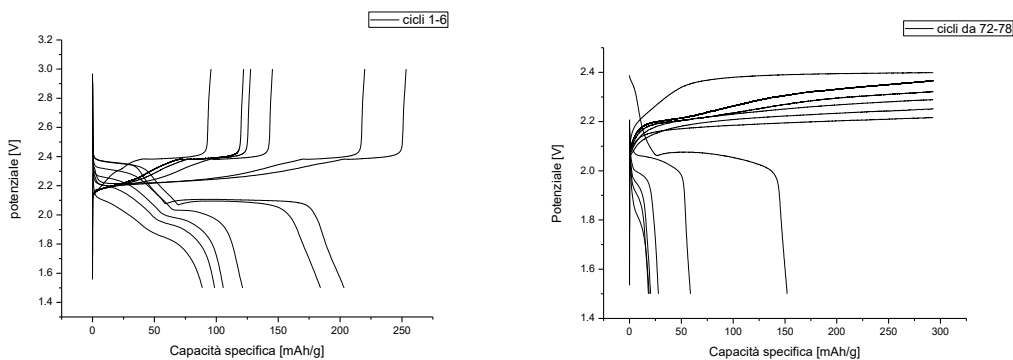


Figura 16: [rutilo-S 7-3] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a C/10 scaricato a differenti rate di scarica pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A sinistra vengono riportati i primi 6 cicli, a destra dal 72 al 78.

2.2.4 TiO₂(Rutilo)/S 5:5

Nel caso del campione TiO₂(rutilo)-S 5:5 (Figura 17) si osserva una minore differenza tra i valori di capacità specifica ottenuti in carica e in scarica, sintomo di una migliore reversibilità del processo elettrochimico del materiale in esame.

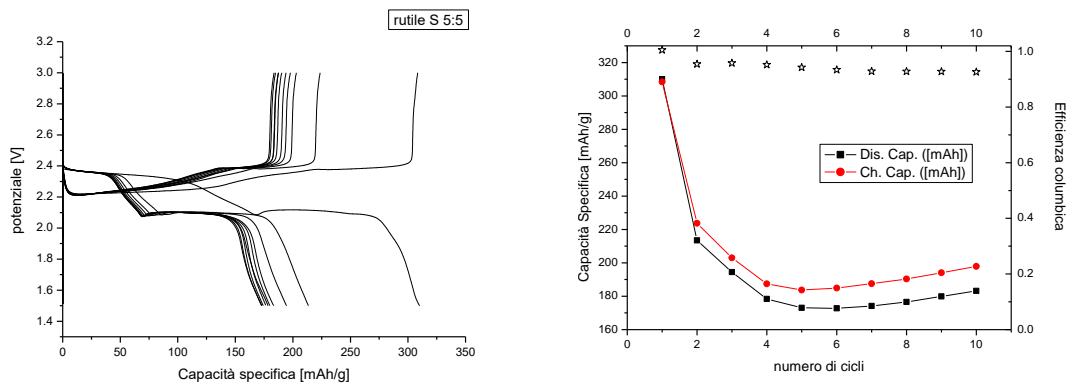


Figura 17: [rutile-S 5:5] Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) ; capacità specifica in funzione del numero dei cicli e efficienza Columbica (a destra). Elettrodo fatto ciclare a rate di carica/scarica pari a C/10.

Per quanto riguarda le ciclazioni prolungate variando il C rate durante i cicli, nella figura 18 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. e come abbiamo già fatto riportiamo a sinistra sono i primi 6 cicli e a destra i cicli dal 72-78.

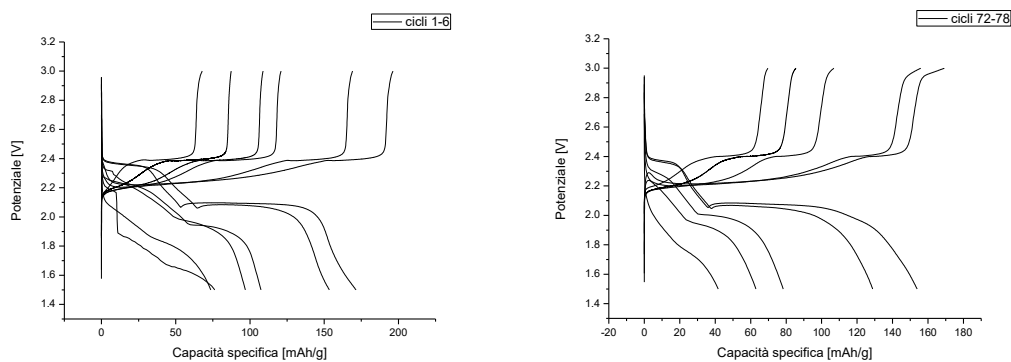


Figura 18: [rutile-S 5:5] profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo caricato a C/10 scaricato a differenti rate di scarica . I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A sinistra vengono riportati i primi 6 cicli, a destra dal 72 al 78.

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 18 le prestazioni elettrochimiche dopo 72 cicli (Figura 18 a destra) risultano praticamente invariate in termini di capacità specifica rispetto ai primi sei cicli (Figura 18 a sinistra). 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.

3 Solfuro di litio commerciale (Fluka)

Il materiale elettrodico partendo dal solfuro commerciale è stato preparato miscelando con ball-milling Li_2S e carbone super P (rapporto 9:1 in peso) per 8 ore. Vengono riportati 2 differenti campioni uno preparato utilizzando un ball-milling blando come scuotimento che abbiamo indicato come *Materiale F_1*, l'altro con ball-milling più intenso che è stato indicato *Materiale F_2*; il tempo di ball-milling per entrambi è stato di 8 ore.

3.1 Caratterizzazione morfologica attraverso analisi SEM-EDX

3.1.1 Materiale F_1

Il solfuro commerciale e la grafite sono stati macinati usando il ball-milling con frequenza 10 Hz per 8h.

Nella figura 19 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 presenta zone differenti, le parti bianche, sono costituite da materiale altamente isolante per cui è difficile la messa a fuoco con il SEM. Queste caratteristiche di alta resistenza fanno pensare a particelle composte principalmente da Li_2S .

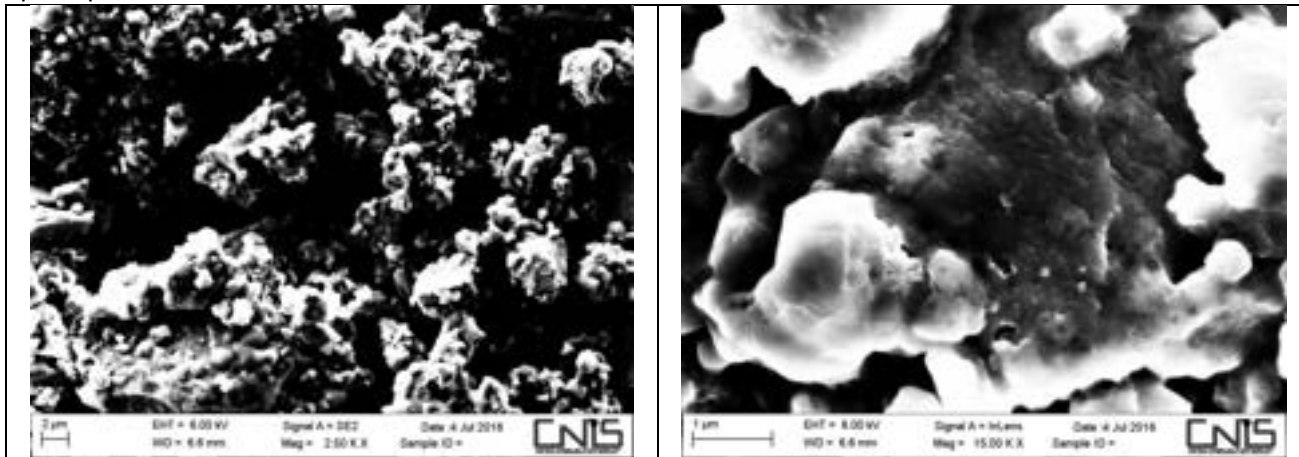


Figura 19 Immagini SEM campione F_1

Le figure successive 20 e 21 riportano le analisi EDX relative al campione. Nella figura 2 viene riportata la mappa di distribuzione degli elementi Ossigeno Zolfo e Carbonio, relativa all'immagine della figura 20 a). 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 complementarietà tra l'O e lo S. Il Carbonio è localizzato in alcuni punti e segue più la disposizione dell'ossigeno che quella dello zolfo.

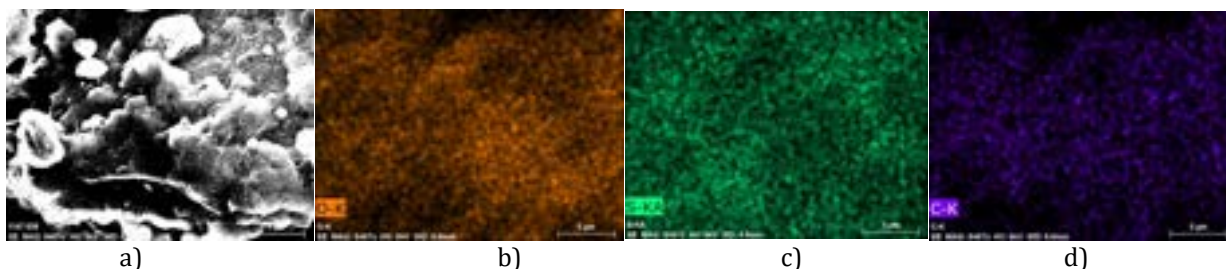


Figura 20 Materiale F_1 EDX mappa distribuzione elementi.

Dall'analisi EDX puntuale, riportata in figura 21, si ottengono le composizioni relative degli elementi riconosciuti: le % atomiche sono per lo S=48.39, l'O=36.57, il C=12.11 e il F=2.92. Il litio non può essere identificata con l'EDX per il suo basso peso molecolare.

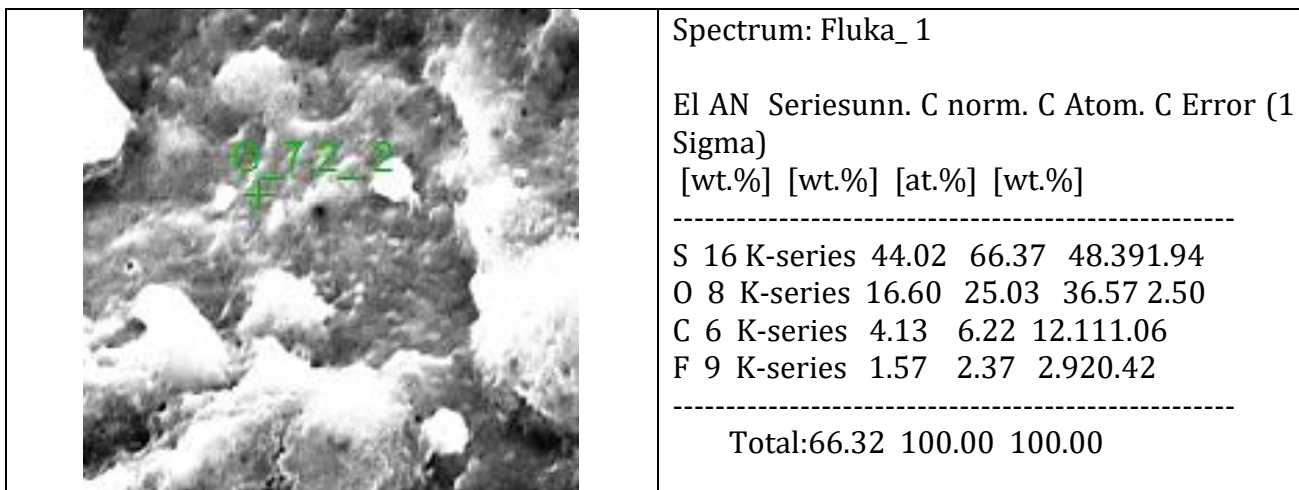


Figura 21 Materiale F_1 EDX analisi puntuale.

3.1.2 Materiale F_2

Le immagini SEM del campione ottenuto con Li_2S commerciale + C super Pe sottoposto ad omogeneizzazione con ballmilling ad alta intensità per 8h sono riportate nella figura 22. Le foto si riferiscono a due ingrandimenti diversi e si distinguono delle particelle compatte parzialmente ricoperte di particelle di dimensioni più piccole (circa 1 micron).

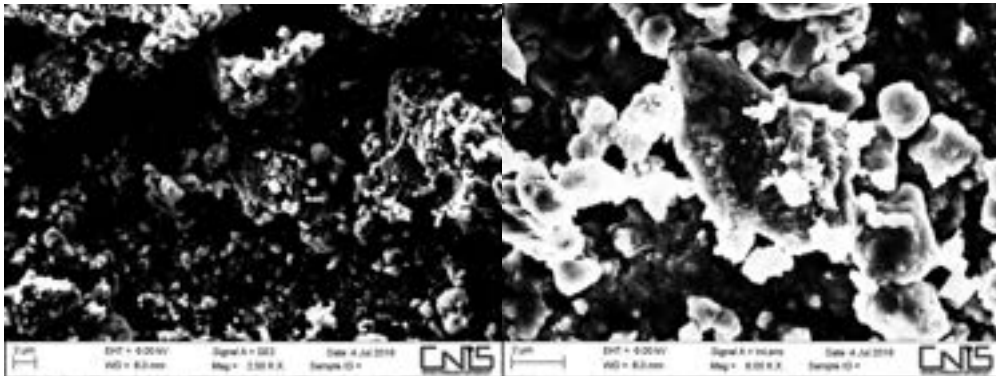


Figura 22 Immagini SEM campione F_2

Nella figura 23 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 nel campione F_1, segue più la disposizione dell'ossigeno che quella dello zolfo. Nell'immagine b) si osserva la presenza di ossigeno, associato alla degradazione del solfuro; infatti, risulta essere tanto più concentrato quanto più bassa è la concentrazione di S.

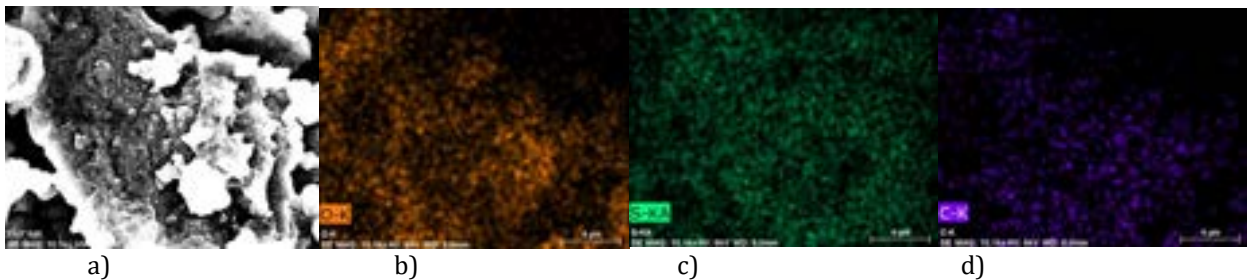
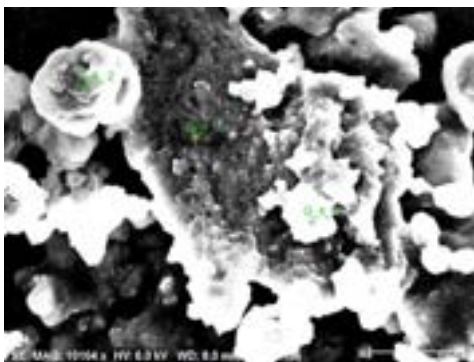


Figura 23 Materiale F_2 EDX mappa distribuzione elementi.

La figura 24 è la foto 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.



	<p>Spectrum: G_4_1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>El</th> <th>AN</th> <th>Series</th> <th>un.</th> <th>C norm.</th> <th>C Atom.</th> <th>C Error (1 Sigma)</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th>[wt.%]</th> <th>[wt.%]</th> <th>[at.%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="7">-----</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>16</td> <td>K-series</td> <td>39.06</td> <td>64.03</td> <td>45.05</td> <td>1.74</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>8</td> <td>K-series</td> <td>16.44</td> <td>26.95</td> <td>38.00</td> <td>2.51</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>6</td> <td>K-series</td> <td>5.50</td> <td>9.02</td> <td>16.95</td> <td>1.30</td> </tr> <tr> <td colspan="7">-----</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Total:</td> <td></td> <td>61.00</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	El	AN	Series	un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)					[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	-----							S	16	K-series	39.06	64.03	45.05	1.74	O	8	K-series	16.44	26.95	38.00	2.51	C	6	K-series	5.50	9.02	16.95	1.30	-----							Total:			61.00	100.00	100.00	
El	AN	Series	un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)																																																			
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]																																																			

S	16	K-series	39.06	64.03	45.05	1.74																																																			
O	8	K-series	16.44	26.95	38.00	2.51																																																			
C	6	K-series	5.50	9.02	16.95	1.30																																																			

Total:			61.00	100.00	100.00																																																				
	<p>Spectrum: G_4_2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>El</th> <th>AN</th> <th>Series</th> <th>un.</th> <th>C norm.</th> <th>C Atom.</th> <th>C Error (1 Sigma)</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th>[wt.%]</th> <th>[wt.%]</th> <th>[at.%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="7">-----</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>8</td> <td>K-series</td> <td>32.18</td> <td>50.20</td> <td>58.23</td> <td>4.39</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>16</td> <td>K-series</td> <td>23.34</td> <td>36.41</td> <td>21.08</td> <td>1.08</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>6</td> <td>K-series</td> <td>8.59</td> <td>13.39</td> <td>20.69</td> <td>1.67</td> </tr> <tr> <td colspan="7">-----</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Total:</td> <td></td> <td>64.11</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	El	AN	Series	un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)					[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	-----							O	8	K-series	32.18	50.20	58.23	4.39	S	16	K-series	23.34	36.41	21.08	1.08	C	6	K-series	8.59	13.39	20.69	1.67	-----							Total:			64.11	100.00	100.00	
El	AN	Series	un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)																																																			
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]																																																			

O	8	K-series	32.18	50.20	58.23	4.39																																																			
S	16	K-series	23.34	36.41	21.08	1.08																																																			
C	6	K-series	8.59	13.39	20.69	1.67																																																			

Total:			64.11	100.00	100.00																																																				
	<p>Spectrum: G_4_3</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>El</th> <th>AN</th> <th>Series</th> <th>un.</th> <th>C norm.</th> <th>C Atom.</th> <th>C Error (1 Sigma)</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th>[wt.%]</th> <th>[wt.%]</th> <th>[at.%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="7">-----</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>16</td> <td>K-series</td> <td>46.52</td> <td>60.11</td> <td>39.89</td> <td>2.04</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>8</td> <td>K-series</td> <td>18.48</td> <td>23.88</td> <td>31.76</td> <td>2.72</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>6</td> <td>K-series</td> <td>12.39</td> <td>16.00</td> <td>28.35</td> <td>2.27</td> </tr> <tr> <td colspan="7">-----</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Total:</td> <td></td> <td>77.38</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	El	AN	Series	un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)					[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	-----							S	16	K-series	46.52	60.11	39.89	2.04	O	8	K-series	18.48	23.88	31.76	2.72	C	6	K-series	12.39	16.00	28.35	2.27	-----							Total:			77.38	100.00	100.00	
El	AN	Series	un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)																																																			
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]																																																			

S	16	K-series	46.52	60.11	39.89	2.04																																																			
O	8	K-series	18.48	23.88	31.76	2.72																																																			
C	6	K-series	12.39	16.00	28.35	2.27																																																			

Total:			77.38	100.00	100.00																																																				

Figura 24 Materiale F_2 EDX analisi puntuale.

Concludiamo quindi che la composizione del materiale F_2 non è proprio omogenea.

3.2 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica è stata fatta preparando un materiale elettrodico costituito da materiale attivo, carbone e teflon nel rapporto 75:17:8, che permette alla miscela di polveri di avere una

buona conducibilità elettronica e buona plasticità da consentire stese elettrodiche con buone proprietà meccaniche. Infatti, il compostivo 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, rispetto alla miscela convenzionale, aiuterebbe la formazione del SEI (Solid Electrolyte Interphase) passiva l'anodo di litio metallico rendendolo meno soggetto all'effetto dei polisolfuri.

3.2.1 Materiale F_1

I risultati elettrochimici 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 del tempo e a destra il potenziale è stato relazionato alla capacità specifica.

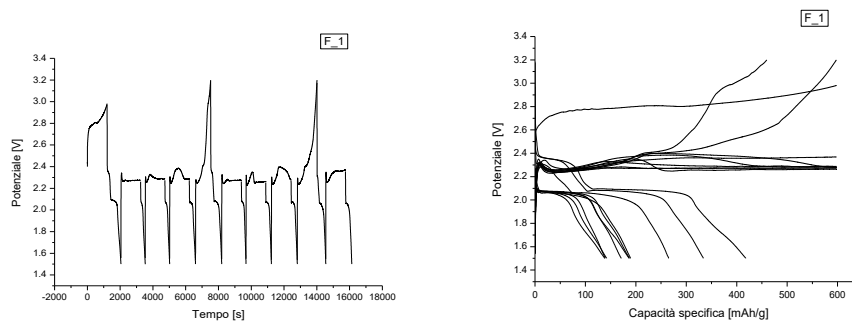


Figura 25 Materiale F_1. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) ; profili di tensione in funzione della capacità specifica (destra) .

Come si può vedere questo campione presenta una grande discontinuità nei vari cicli di carica e scarica, in particolare durante la carica. Non raggiunge, se non in due soli casi il potenziale di fine carica impostato a 3.2 V; come conseguenza di questo fenomeno la capacità in scarica risulta essere molto variabile e casuale. Abbiamo tentato di dare una spiegazione a questo fenomeno che è chiamato "shuttle effect". In pratica durante la carica si ha il flusso di elettroni si muove dall'elettrodo di Li₂S verso l'elettrodo di Li metallico dove Li⁺ si riduce. Questo fenomeno è in effetti ostacolato dalla presenza in soluzione di catene di S_n²⁻ che vanno sulla superficie dell'elettrodo di litio e si riducono al posto del Li⁺ passando da S_n²⁻ + 2e⁻ → 2 S_{1/2n}²⁻; dopo essersi ridotti i polisolfuri migrano verso l'altro elettrodo dove si ossidano nuovamente (2S_{1/2n}²⁻ → S_n²⁻ + 2e⁻). Complessivamente quindi si ossida su un elettrodo ciò che è stato precedentemente ridotto sulla superficie dell'altro elettrodo. Questo fenomeno si osserva a potenziale di 2.3 V. Per questo si riscontrano in questi materiali delle capacità in carica decisamente più alte rispetto a quelle in scarica; ma effettivamente sono capacità fittizie perché non utilizzabili ai fini delle batterie. 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.

3.2.2 Materiale F_2

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 26. Si riscontra complessivamente un miglior comportamento elettrochimico rispetto al campione precedente (Materiale 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, che, comunque, risulta limitato solo alla parte finale della carica.

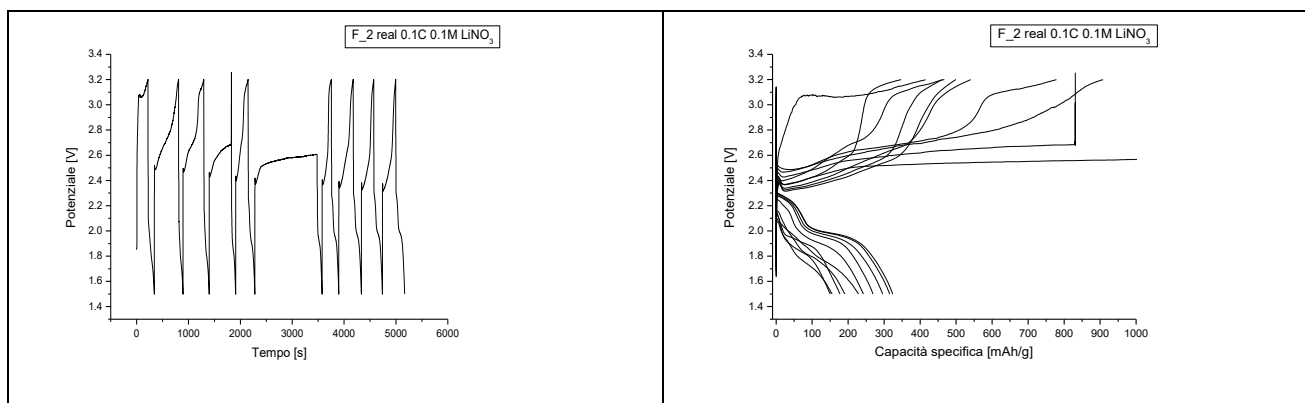


Figura 26 Materiale F_2. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) ; profili di tensione in funzione della capacità specifica (destra) .

Complessivamente si può quindi concludere che il trattamento con ball milling ad alta intensità non fornisce un campione omogeneo ma migliora le prestazioni elettrochimiche del solfuro di litio.

4 Solfuro di litio di sintesi

A questo punto abbiamo tentato una sintesi in laboratorio dell'Li₂S che consiste nel mescolamento di Li₃N e S con un rapporto in peso 1:1 che è equivalente ad un leggero eccesso di litio che serve ad eliminare l'acqua che è adsorbita nelle polveri. La miscela di Li₃N 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: $2Li_3N + 3S \rightarrow 3Li_2S + N_{2(g)}$. Successivamente, al campione di Li₂S si aggiunge carbone super P con rapporto in peso rispettivamente 9:1 e la miscela viene sottoposta a ball-milling intenso per 8h.

4.1 Caratterizzazione morfologica attraverso analisi XRD-SEM-EDX

4.1.1 Materiale F_3

Con la denominazione *Materiale F_3* si indica un Li₂S ottenuto mediante la sintesi sopra descritta. La figura 27 riporta l'analisi XRD. Il diffrattogramma mostra oltre allo spettro del materiale in esame (blu) anche i riflessi relativi al Li₂S (rosso) e del C (verde) relativi alle schede del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (PDF) rispettivamente n° 26-1188 e 44-558. Come si può osservare c'è una buona sovrapposizione nella posizione e nell'intensità dei picchi trovati con quelli delle schede. Questo risultato conferma la validità del metodo di sintesi utilizzato per la preparazione di Li₂S partendo da Li₃N e S.

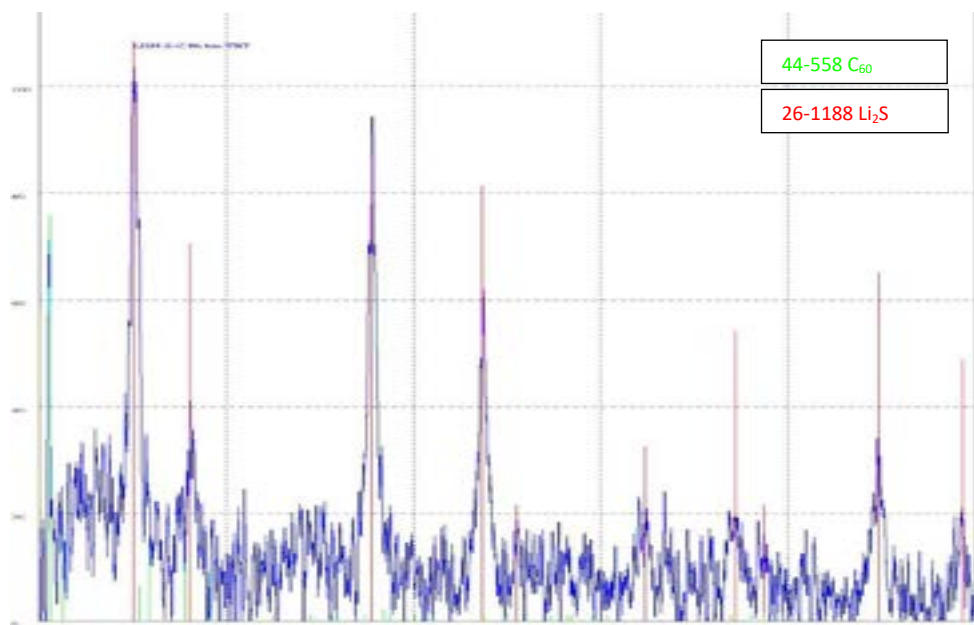


Figura 27 Diffrattogramma XRD del campione F_3+ carbone super P

La figura 28 riporta le immagini SEM relative al campione 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 si osserva una "finestra" rettangolare, con all'interno una porzione differente rispetto al resto. Si è osservato, infatti, una forte instabilità del campione al fascio di elettroni utilizzati durante l'analisi SEM.

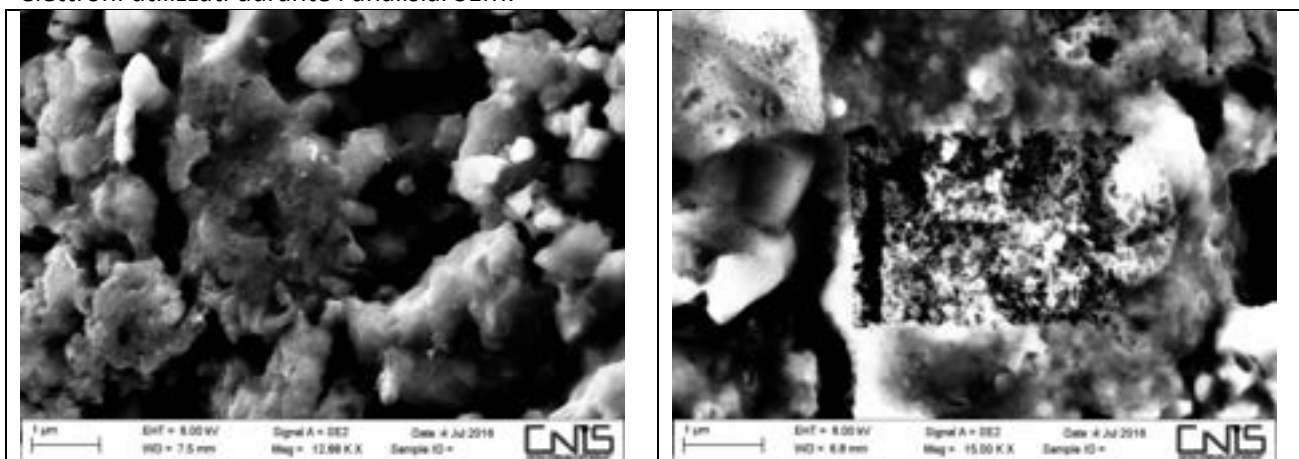


Figura 28 Immagini SEM campione F_3

Nella figura 29 è stata riportata l'analisi EDX puntuale in due diversi punti per avere la composizione elementare del nostro campione.

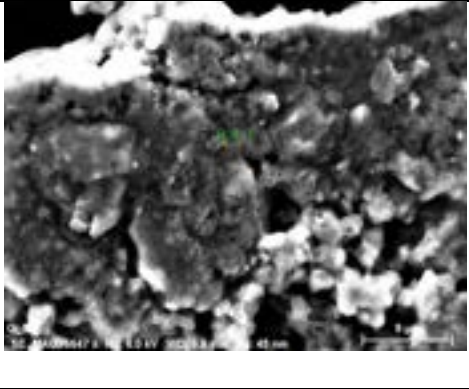
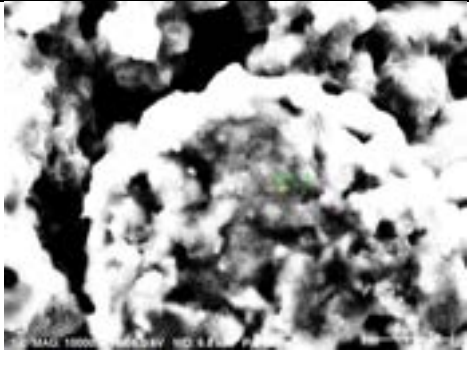
	<p>Spectrum: G_8_1</p> <p>El AN Seriesunn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma) [wt.%] [wt.%] [at.%] [wt.%]</p> <p>-----</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>O 8 K-series</td> <td>11.08</td> <td>41.73</td> <td>57.72</td> <td>1.95</td> </tr> <tr> <td>S 16 K-series</td> <td>14.99</td> <td>56.48</td> <td>38.98</td> <td>0.76</td> </tr> <tr> <td>C 6 K-series</td> <td>0.48</td> <td>1.79</td> <td>3.30</td> <td>0.33</td> </tr> </tbody> </table> <p>-----</p> <p>Total:26.55 100.00 100.00</p>	O 8 K-series	11.08	41.73	57.72	1.95	S 16 K-series	14.99	56.48	38.98	0.76	C 6 K-series	0.48	1.79	3.30	0.33
O 8 K-series	11.08	41.73	57.72	1.95												
S 16 K-series	14.99	56.48	38.98	0.76												
C 6 K-series	0.48	1.79	3.30	0.33												
	<p>Spectrum: G_8_2</p> <p>El AN Seriesunn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma) [wt.%] [wt.%] [at.%] [wt.%]</p> <p>-----</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>O 8 K-series</td> <td>25.64</td> <td>57.12</td> <td>67.45</td> <td>4.52</td> </tr> <tr> <td>S 16 K-series</td> <td>15.92</td> <td>35.46</td> <td>20.89</td> <td>0.93</td> </tr> <tr> <td>C 6 K-series</td> <td>3.33</td> <td>7.41</td> <td>11.66</td> <td>1.29</td> </tr> </tbody> </table> <p>-----</p> <p>Total:44.88 100.00 100.00</p>	O 8 K-series	25.64	57.12	67.45	4.52	S 16 K-series	15.92	35.46	20.89	0.93	C 6 K-series	3.33	7.41	11.66	1.29
O 8 K-series	25.64	57.12	67.45	4.52												
S 16 K-series	15.92	35.46	20.89	0.93												
C 6 K-series	3.33	7.41	11.66	1.29												

Figura 29 Materiale F_3 EDX analisi puntuale.

In entrambi i casi la concentrazione di ossigeno è molto elevata. La nostra interpretazione è stata quella di attribuire l'anomala quantità di ossigeno alla degradazione del solfuro che ha formato ossido di litio. Il campione ha avuto contatti con l'aria e l'umidità che in essa è presente, nel trasporto del campione dalla camera secca ai laboratori del CNIS dove sono state fatte le analisi SEM-EDX.

4.2 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica è stata fatta preparando un materiale elettrodico costituito da materiale attivo, carbone e teflon nel rapporto 75:17:8, che permette alla miscela di polveri di avere 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, rispetto alla miscela convenzionale, aiuterebbe la formazione del SEI (Solid Electrolyte Interphase) passiva l'anodo di litio metallico rendendolo meno soggetto all'effetto dei polisolfuri.

4.2.1 Materiale F_3

Le prove elettrochimiche svolte sul solfuro di litio sintetizzato (F_3) sono riportate nella Figura 30. Le ciclagioni galvanostatiche a C/10 dei primi 10 cicli, mostrano i profili di tensione rispetto al tempo (a sinistra) e rispetto alla capacità (a destra). Il campione presenta una buona reversibilità del processo di carica e scarica, molto più regolari rispetto al Li₂S commerciale (F_1 e F_2). Il materiale mostra inoltre buone performance in termini di capacità specifica infatti nei dieci cicli si passa da 210 mAh/g della prima scarica a 140 mAh/g della decima scarica.

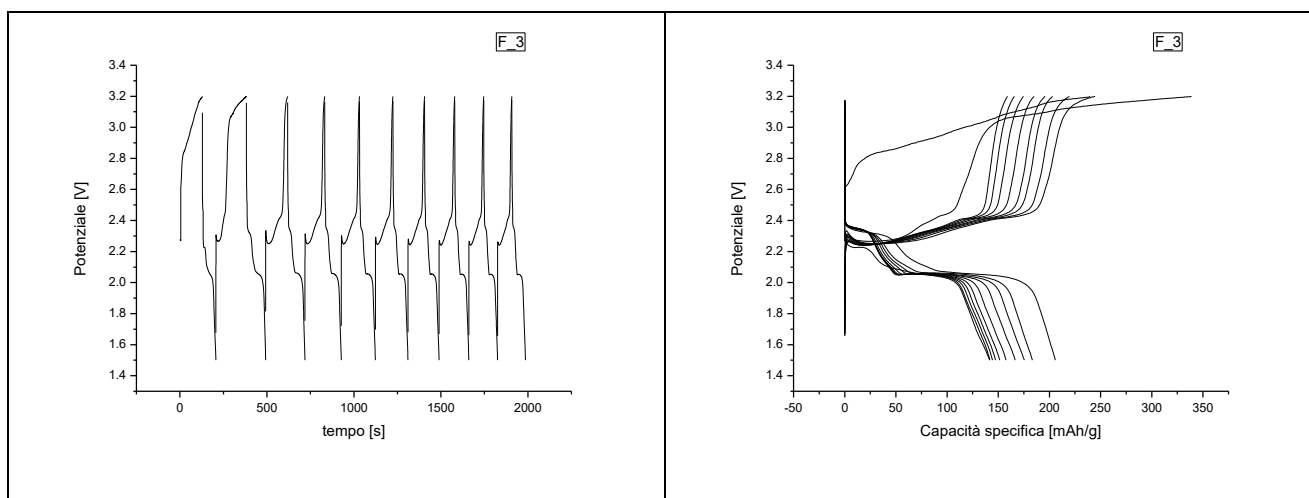


Figura 3 Materiale F_3. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) ; profili di tensione in funzione della capacità specifica (destra) .

5 Li₂S-C/pirrolo

È stato quindi introdotto nella sintesi del materiale catodico 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:

- Materiale F_4 - Li₂S-C/pirrolo macinati nel mortaio
- Materiale F_5 - Li₂S-C/pirrolo macinati nel mortaio di d'agata e infine trattato 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.
- Materiale F_6 - Li₂S-C/pirrolo macinati con il ball-milling (bassa intensità) per 1 ora, e trattato termico a 600°C all'aria per 8h.

- *Material F_7* - $\text{Li}_2\text{S-C}$ /pirrolo macinati con il ball-milling (bassa intensità) per 1 ora, e trattato termico a 600°C sotto azoto per 8h. Mostriamo ora i risultati per ciascun materiale.

5.1 Caratterizzazione morfologica attraverso analisi SEM-EDX

5.1.1 Materiale F_4

Con la denominazione *Material F_4* si indica il campione preparato esattamente come il campione *F_3a* al quale si è aggiunto pirrolo in un rapporto $\text{Li}_2\text{S-C}$ /pirrolo di 4:1 e il tutto omogeneizzato a mano in mortaio d'agata.

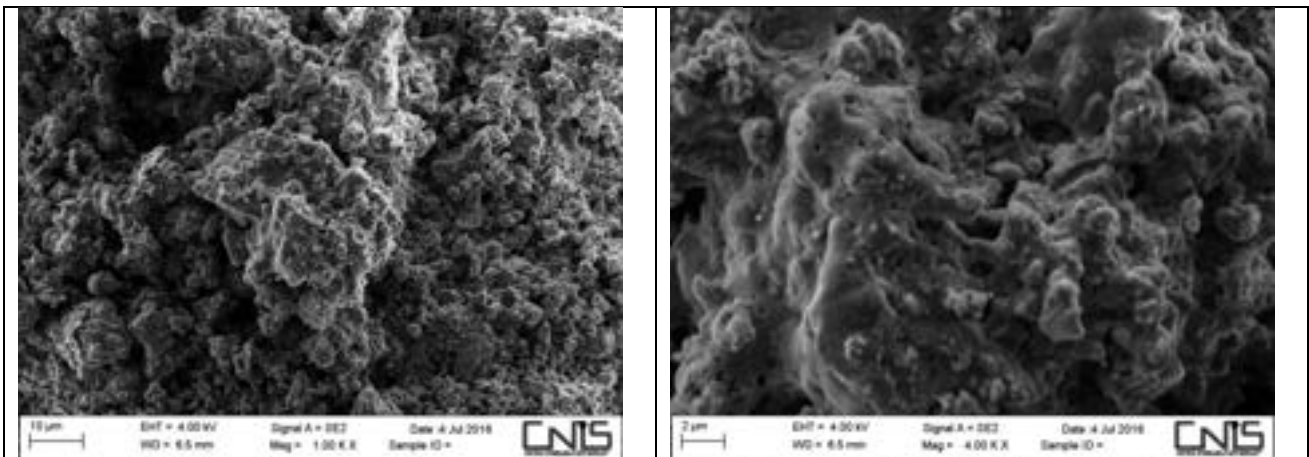
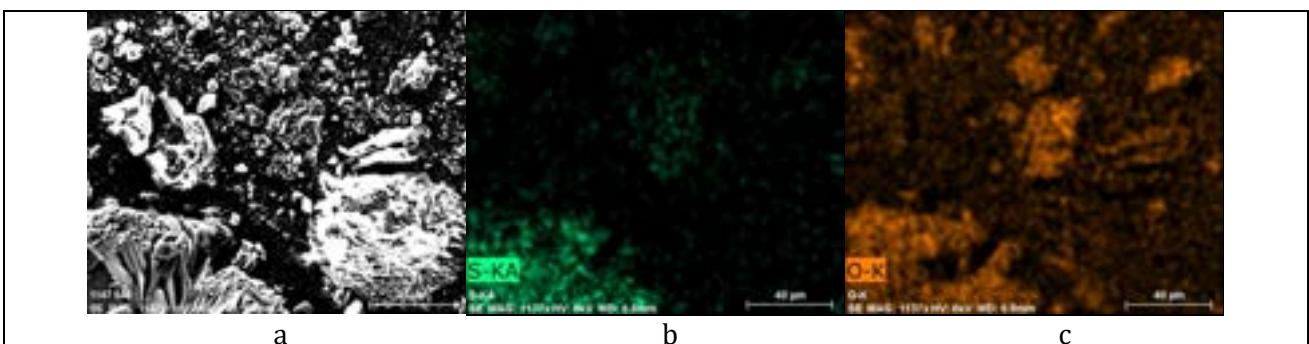


Figura 31 Immagini SEM campione F_4

Nella figura 31 le immagini SEM relative al campione *F_4* mostrano una morfologia più definita e compatta rispetto ai campioni precedenti. Si osserva, dalla foto SEM a più alto ingrandimento, 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.

È stata quindi fatta la mappatura superficiale degli elementi mediante EDX. Le cui immagini sono riportate nella Figura 32. Nella mappatura degli elementi si vede la presenza di S, O, 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.



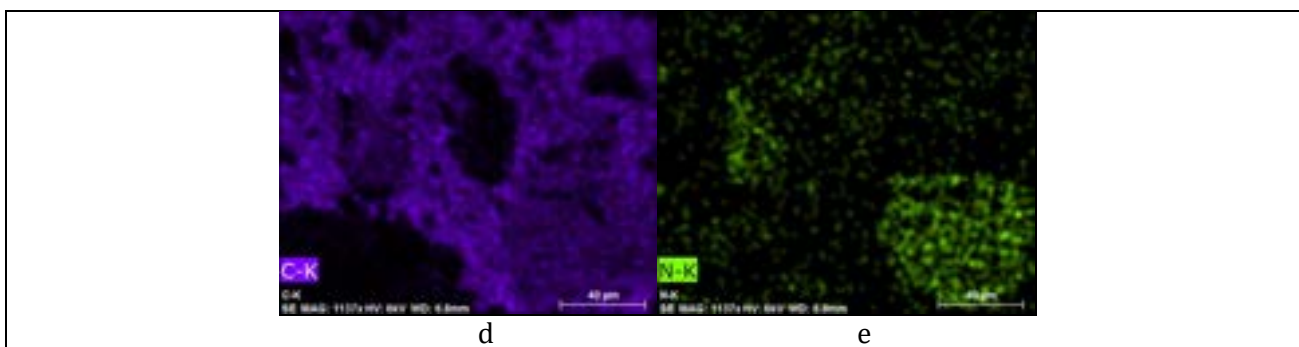


Figura 32 Materiale F_4 EDX mappa distribuzione elementi.

L’analisi EDX puntuale, riportato nella figura 33, purtroppo è stata fatta su una parte in cui non c’è pirrolo, infatti, l’analisi elementare non vede l’azoto. La particella sulla quale è stata fatta l’analisi è composta da S (solfuro di litio), parzialmente degradato ad ossido di litio, O e C. La tabella riassume le concentrazioni relative dei tre elementi.

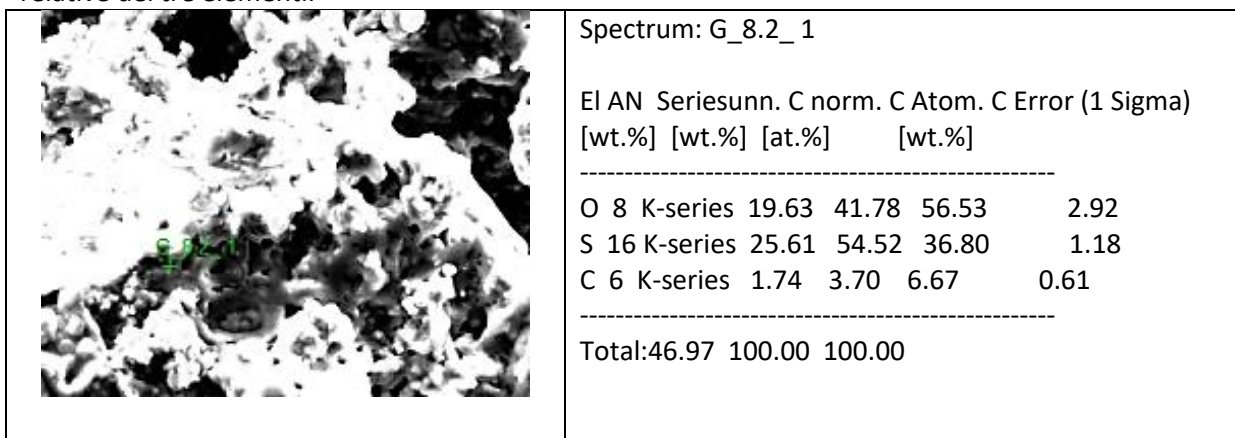


Figura 4 Materiale F_4 EDX analisi puntuale.

5.1.2 Materiale F_5

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

La morfologia del campione ottenuto è mostrata nella figura 34. Le foto SEM non mostrano strutture particolarmente definite, quindi, è abbastanza omogeneo e un film ricopre le strutture sottostanti.

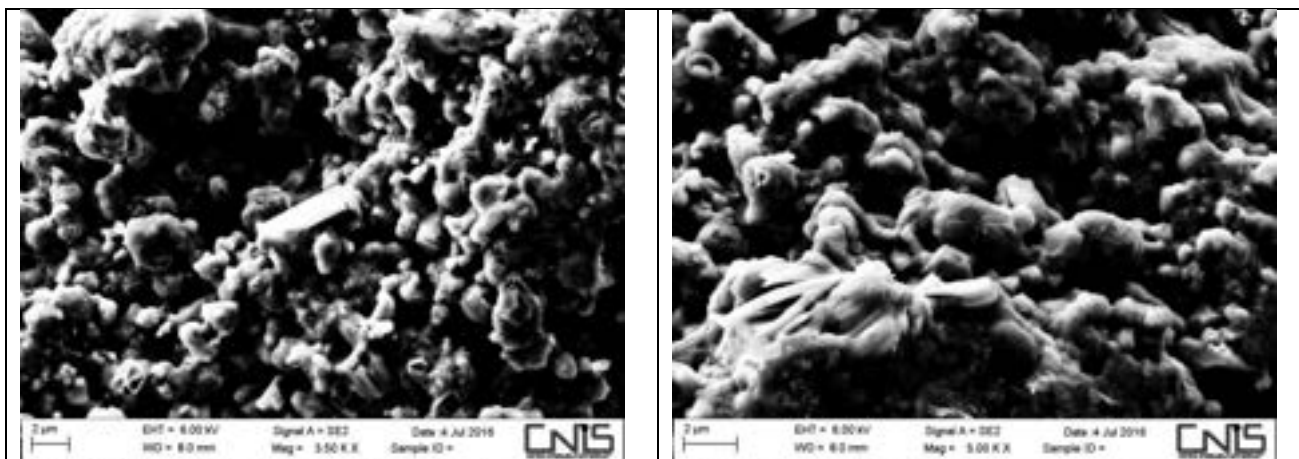


Figura 5 Immagini SEM campione F_5

Le mappe di distribuzione degli elementi, ottenute con l'EDX, sono mostrate nella figura 35. Anche in questo caso si riscontra una buona omogeneità del campione, si notano tuttavia zone con diverse concentrazioni dei vari elementi. In particolare l'azoto (mappa 35 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.

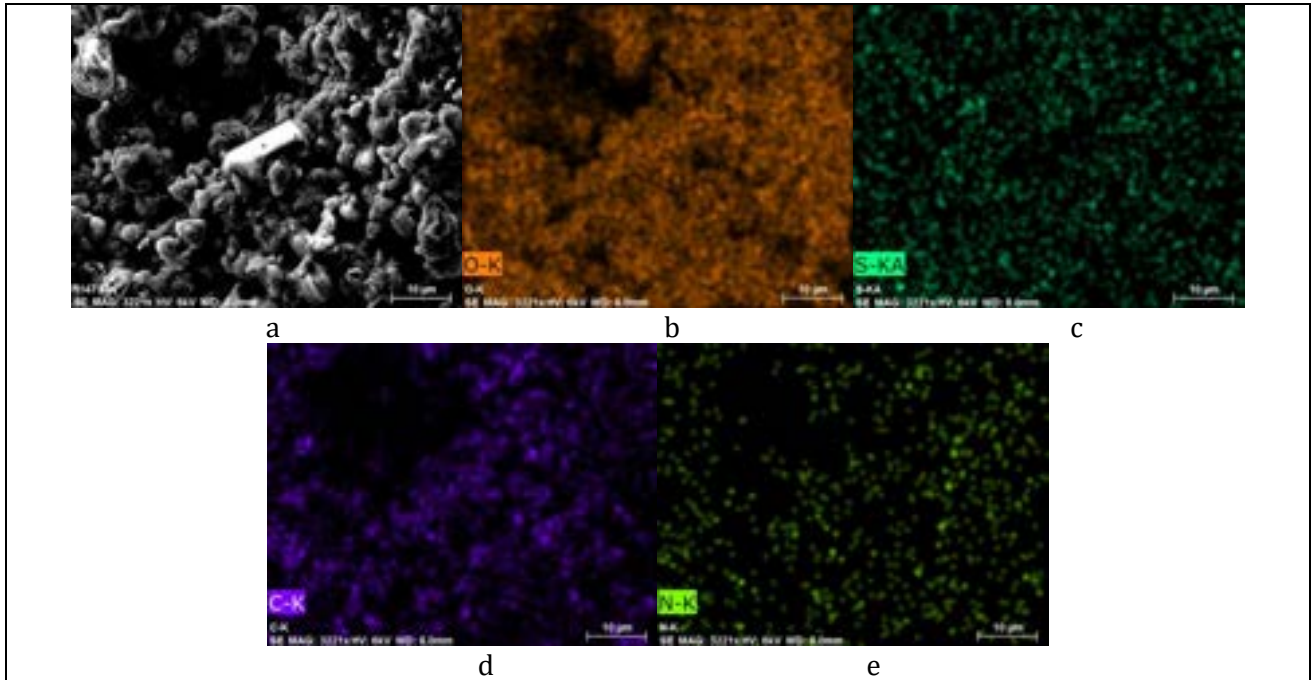


Figura 35 Materiale F_5 EDX mappa distribuzione elementi.

Dalla mappa dell'ossigeno (35 b) si nota un'elevata quantità di ossigeno. La conferma a ciò viene fornita dalla analisi EDX puntuale riportata in figura 40. In particolare nella tabella si riscontra che la concentrazione dell'ossigeno è molto maggiore di quella dello zolfo. La nostra ipotesi è che durante il trattamento termico all'aria a 600 °C si sia avuta una eccessiva ossidazione del solfuro.

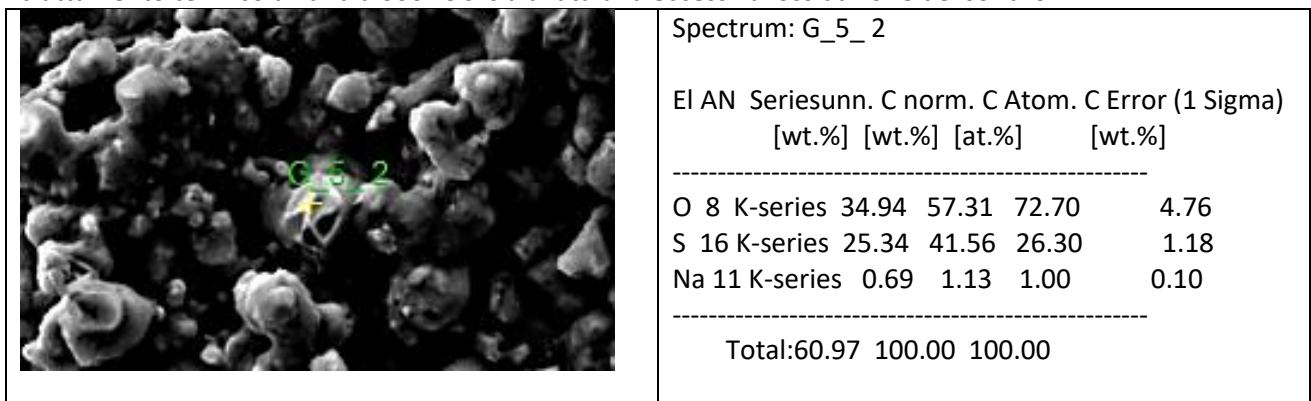


Figura 40 Materiale F_5 EDX analisi puntuale.

5.1.3 Materiale F_6

La preparazione del *materiale F_6* si differenzia rispetto al materiale 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 si è fatto il trattamento termico a 600°C in aria.

Nella figura 41 vengono riportate le immagini SEM relative al campione 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 che aumentando gli ingrandimenti si riscontra una struttura simile a quelle individuate nel campione F_5.

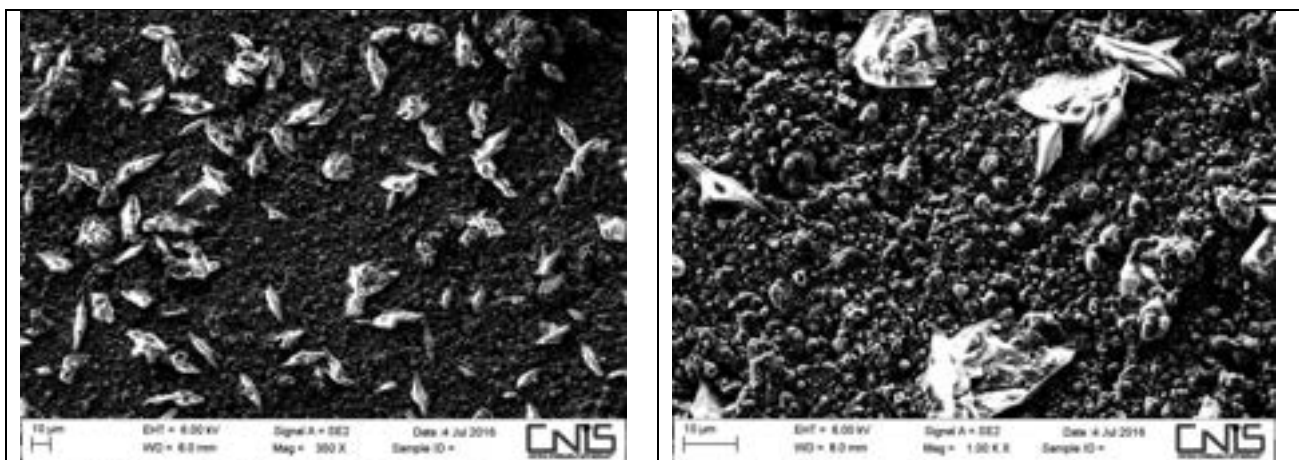


Figura 41 Immagini SEM campione F_6

Nella figura 42 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 42 a) e 42c) mediante un programma grafico si ottiene la figura 42 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 campione precedente (F_5) la concentrazione di azoto (immagine 42e) risulta decisamente maggiore così come il carbonio. Concludendo possiamo dire che la preparazione del campione 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.

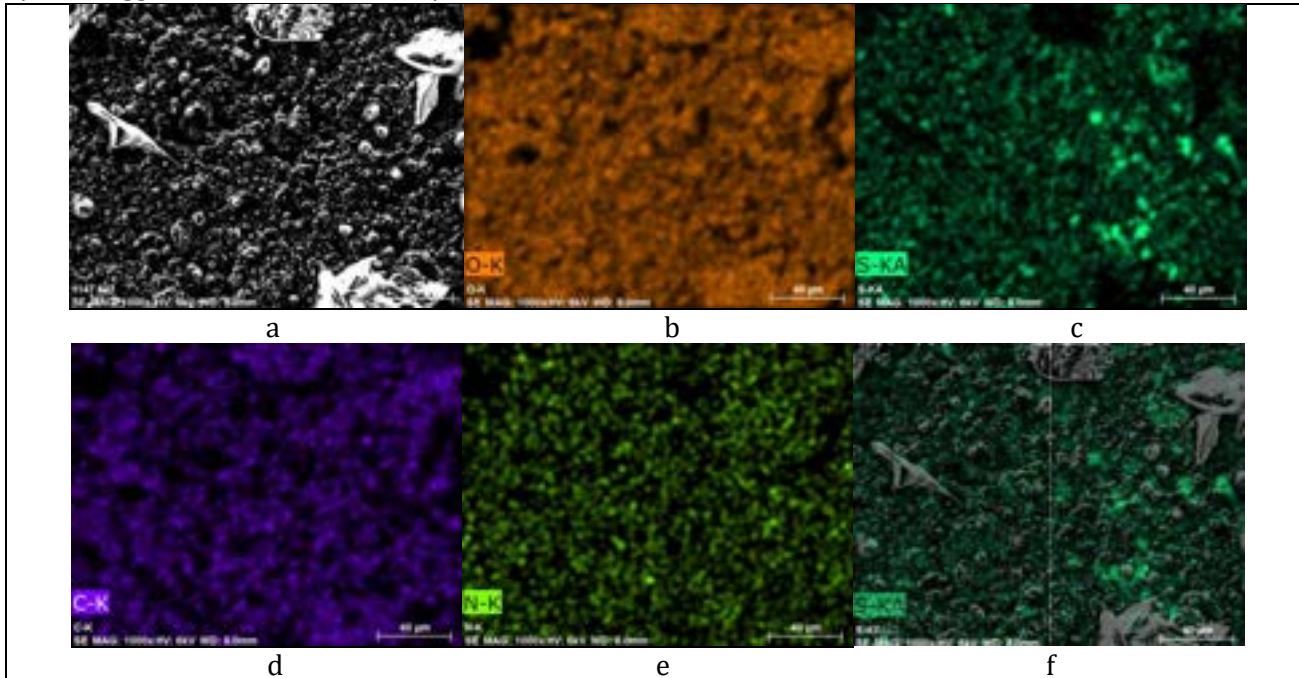


Figura 6 Materiale F_6 EDX mappa distribuzione elementi.

5.1.4 Materiale F_7

Dopo le ultime osservazioni fatte sul campione F_6 si è 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 è stato indicato con la sigla F_7

La figura 43 riporta le immagini SEM relative al campione. Si osserva un fondo omogeneo, non presenta particelle con morfologia differente e dalla foto con ingrandimento maggiore, si vede che il campione è costituito da particelle di forma tondeggianti con dimensioni di circa 1 micron ricoperte da un velo di polimero.

Dallemappe EDX degli elementi, riportate in figura 44 si osservare che la distribuzione degli atomi di azoto (44 e) è omogenea su tutta la superficie analizzata. Per quanto riguarda lo zolfo (immagine 44c) non si osservano punti in cui si hanno agglomerati, ma anche per lo S si ha una distribuzione uniforme.

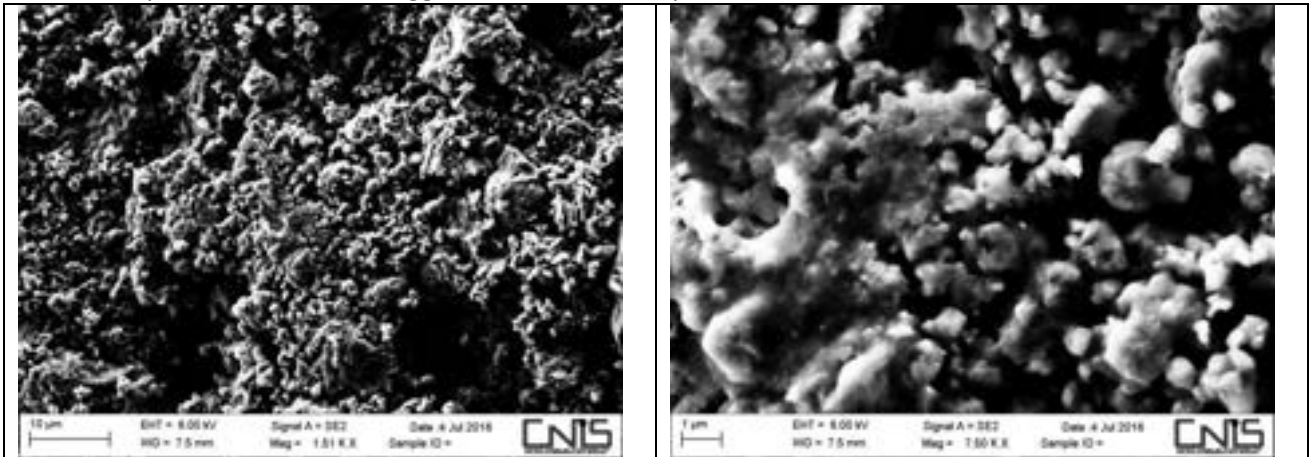


Figura 43 Immagini SEM campione F_7

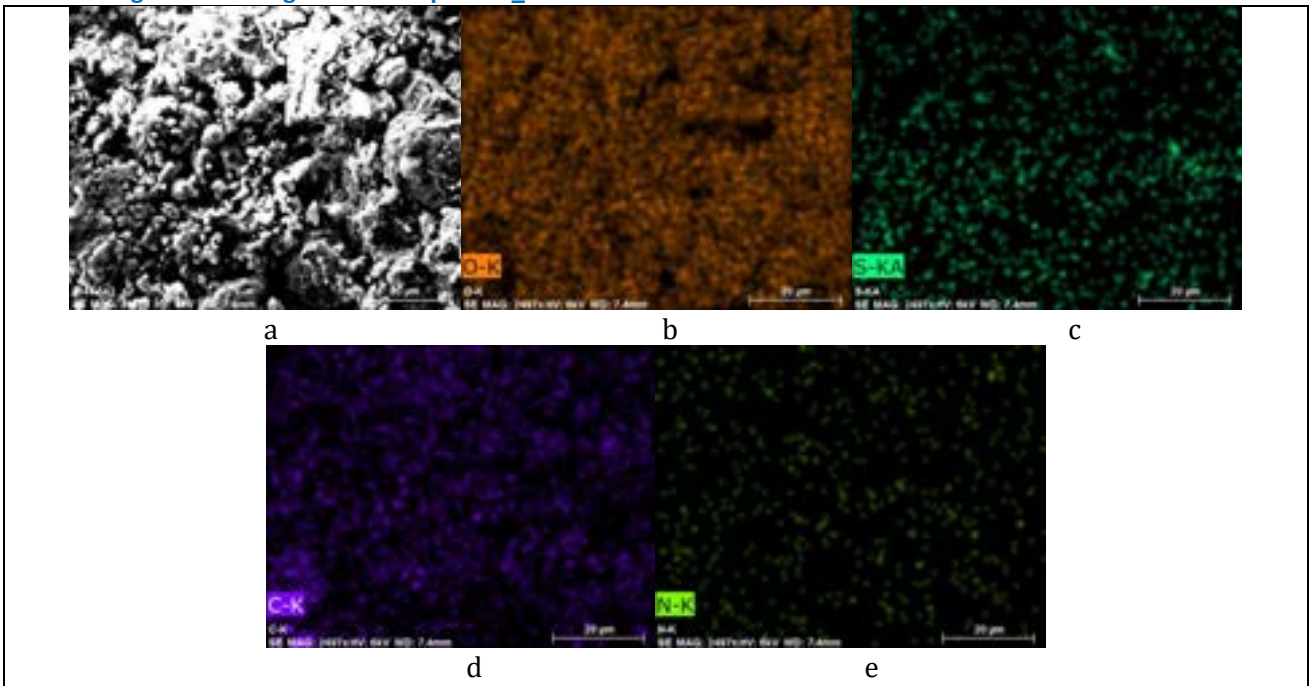


Figura 44 Materiale F_7 EDX mappa distribuzione elementi.

L'analisi EDX puntuale è stata fatta su una delle particelle del campione (figura 45). Dai dati ottenuti sulle concentrazioni relative degli elementi emerge come queste particelle siano principalmente composte di Li_2S anche se comunque è presente una discreta quantità di ossigeno. La quantità di carbonio è leggermente superiore a quella messa durante la sintesi ma comunque molto contenuta rispetto al campione F_6.

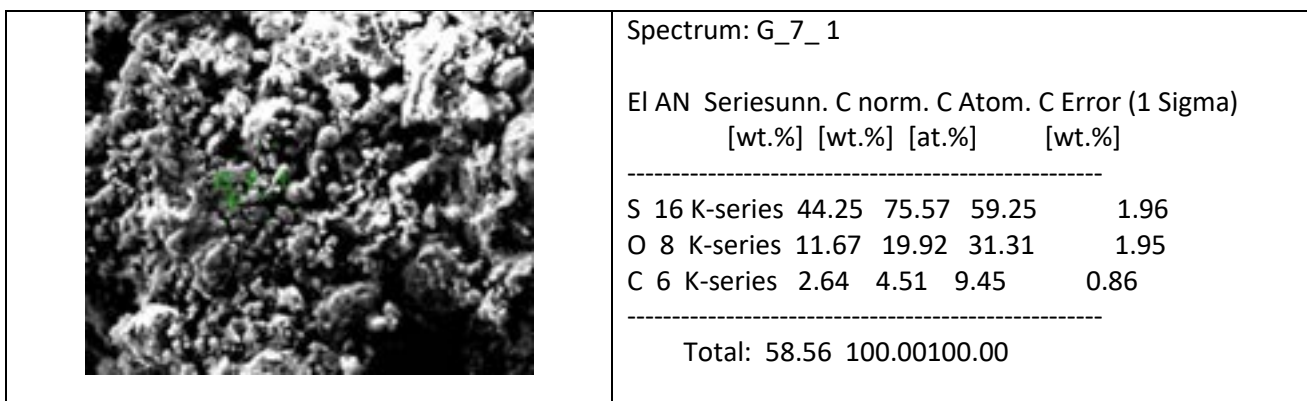


Figura 45 Materiale F_7 EDX analisi puntuale.

5.2 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica è stata fatta preparando un materiale elettrodico costituito da materiale attivo, carbone e teflon nel rapporto 75:17:8, che permette alla miscela di polveri di avere una buona conducibilità elettronica e buona plasticità da consentire stese elettrodiche con buone proprietà meccaniche. Infatti, il compost 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, rispetto alla miscela convenzionale, aiuterebbe la formazione del SEI (Solid Electrolyte Interphase) passiva l'anodo di litio metallico rendendolo meno soggetto all'effetto dei polisolfuri.

5.2.1 Materiale F_4

Il comportamento elettrochimico del materiale F_4 è riportato nella figura 46. In questo caso si può osservare 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 (immagine a destra) che passa da 350 mAh/g al primo ciclo a 200 mAh/g al decimo ciclo.

Complessivamente possiamo dire che questo materiale presenta discrete prestazioni elettrochimiche, nonostante la disomogeneità della composizione del materiale elettrodico.

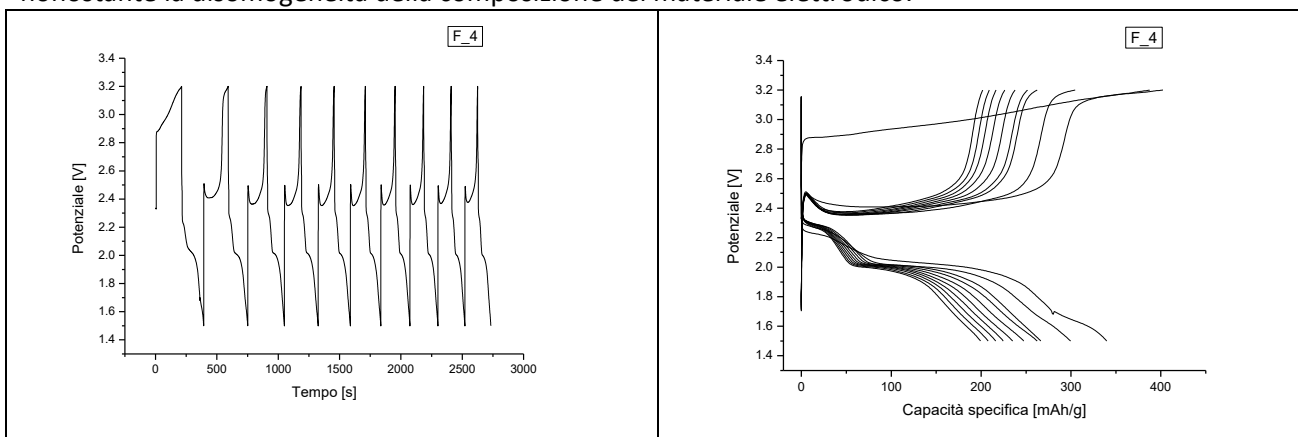


Figura 7 Materiale F_4. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) ; profili di tensione in funzione della capacità specifica (destra).

L'esito dei risultati ottenuti con il Materiale F_4 ha spinto ad un trattamento termico dopo l'aggiunta del pirrolo in modo da provocarne una polimerizzazione con formazione del polipirrolo: Materiale F_5.

5.2.2 Materiale F_5

La caratterizzazione elettrochimica de campione, fatta con una ciclazione galvanostatica a C/10, è mostrata nella figura 47, in cui sono mostrati i profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e i profili di

tensione in funzione della capacità specifica erogata in scarica e carica (a destra). Dopo una prima carica molto lunga e poco definita i cicli successivimostrano nel tempo un andamento simile sia in termini di capacità che di forma. Per quanto riguarda la perdita di capacità nei primi dieci cicli, è abbastanza limitata infatti si passa da 350 mAh/g del primo ciclo a 270 mAh/g del decimo ciclo. I profili di scarica si sovrappongono e questo è indice di una buona reversibilità.

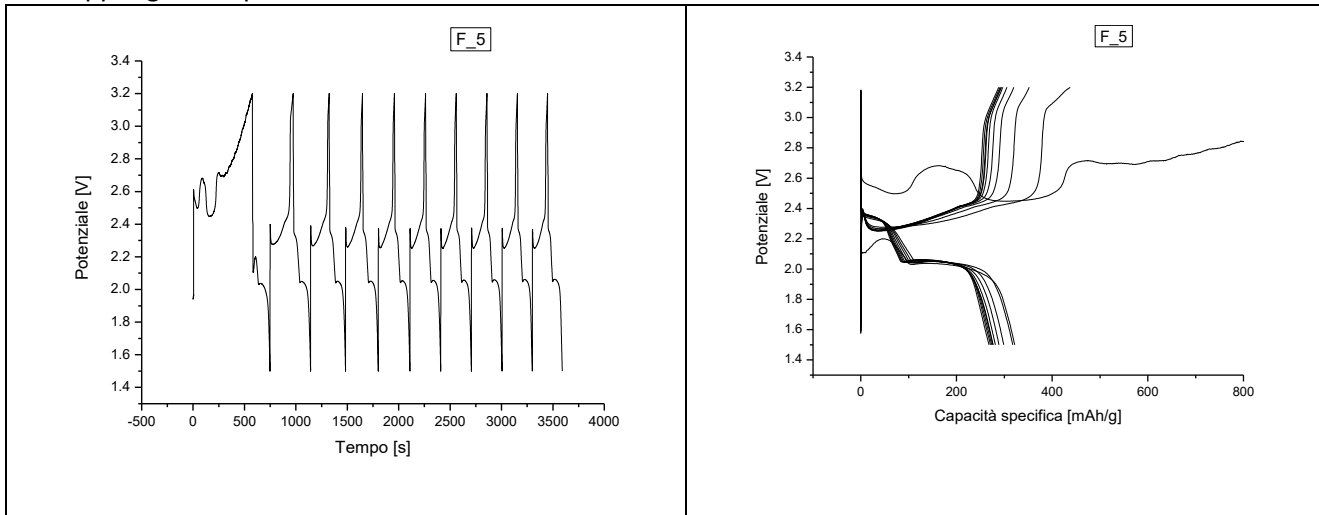


Figura 47 Materiale F_5. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) ;profili di tensione in funzione della capacità specifica (destra) .

Per migliorare ancora di più le prestazioni del materiale si è inserito nel procedimento una omogeneizzazione della miscela, $\text{Li}_2\text{S} + \text{C super P}$ (rapporto 9:1) + pirrolo, con la tecnica del ballmilling delicato per 1h anziché la macinazione a mano nel pestello di agata: Materiale F_6

5.2.3 Materiale F_6

Dalle ciclazioni galvanostatiche riportate in figura 48 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 vs capacità specifica la perfetta sovrapposizione delle curve sia in carica che in scarica. Questo risultato indica un'alta reversibilità del processo elettrochimico e ci permette di considerare la dissoluzione dei polisolfuri nell'elettrolita praticamente assente. I valori di capacità specifica sono più bassi di quelli ottenuti con il campione F_5 sicuramente dovuto alla presenza di materiale non elettrochimicamente attivo che sono le particelle lamellari che abbiamo osservato nel SEM.

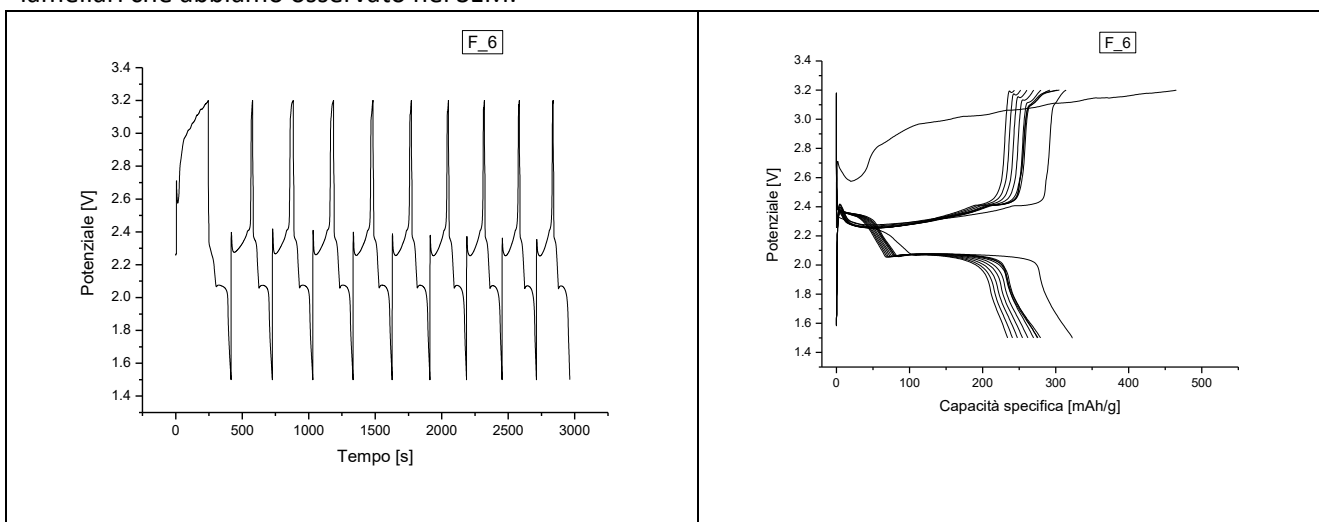


Figura 48 Materiale F_6. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) ; profili di tensione in funzione della capacità specifica (destra) .

5.2.4 Materiale F_7

Le prove elettrochimiche del materiale F_7 sono riportate nella figura 49. I profili del potenziale vs tempo (a sinistra) mostrano una prima carica anomala, dopodiché i cicli successivi sono molto simili nel susseguirsi dei cicli. Nei profili di tensione vs capacità specifica (a destra) si osserva, a parte la prima carica, 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.

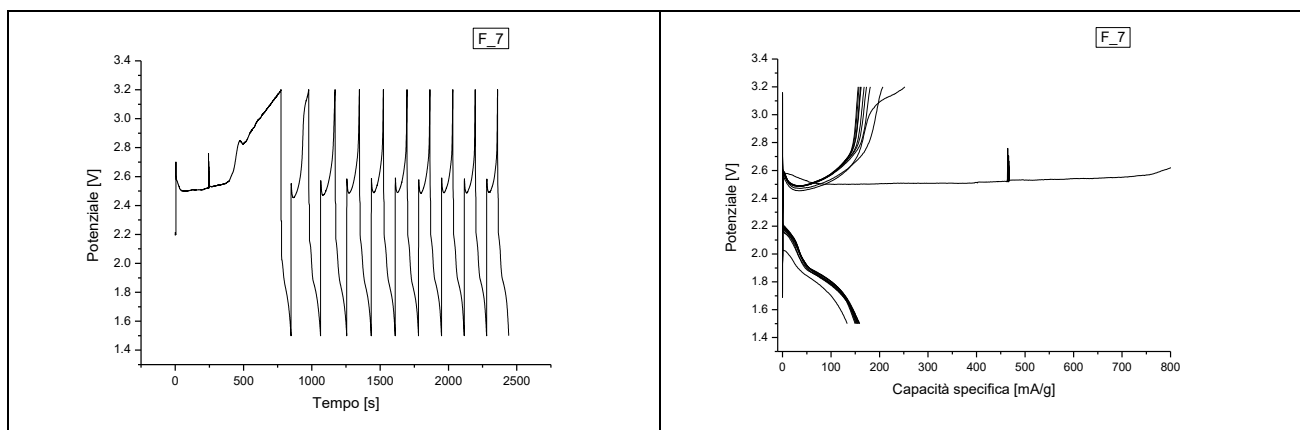


Figura 49 Materiale F_7. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) ; profili di tensione in funzione della capacità specifica (destra) .

5.2.5 Raggi X

I campioni corrispondenti a F_5 ed F_7 sono stati sottoposti a diffrazione X per vedere le differenze tra il trattamento a 600 °C sotto azoto e in aria.

Ricordiamo le procedure di sintesi dei due campioni:

- *Materiale F_5* - Li₂S-C(9:1)/pirrolo (4:1) macinati nel mortaio di d'agata e infine trattato termicamente in aria a 600°C per 8h.
- *Materiale F_7* - Li₂S-C(9:1)/pirrolo (4:1) macinati nel mortaio di d'agata e infine trattato termicamente in azoto a 600°C per 8h.

Nella Figura 50 è stato riportato il confronto dei due diffrattogrammi: in nero si ha il campione preparato sotto N₂ mentre in rosso il campione trattato all'aria.

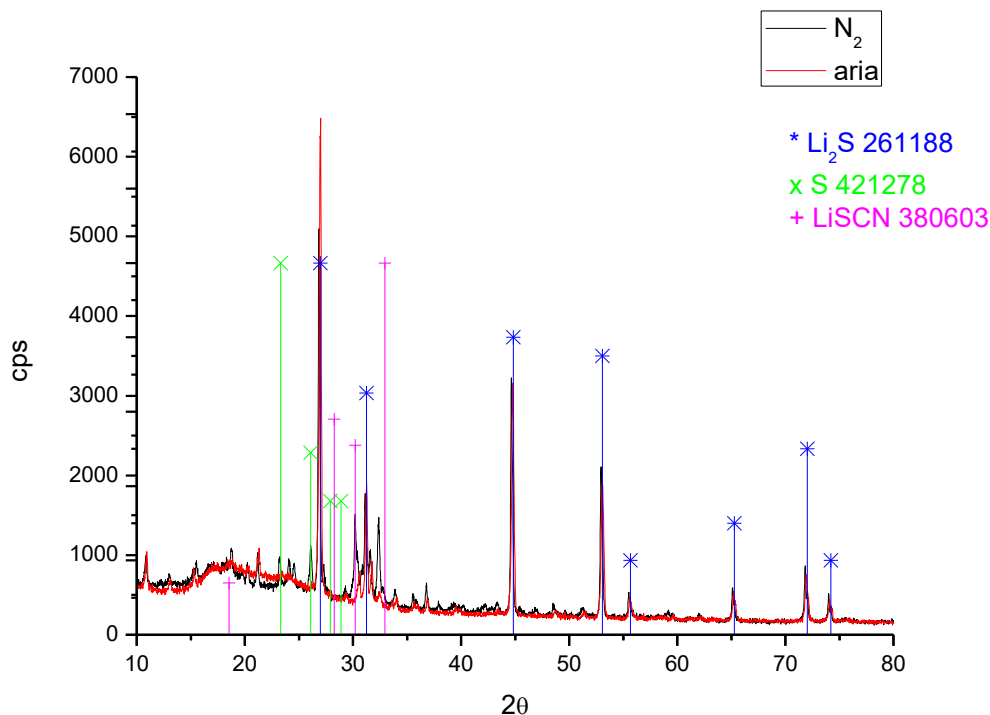


Figura 50: Sovrapposizione dei diffrattogrammi dei campioni: F_5 trattato a 600 °C all'aria per 8 h (linea rossa) ed F_7 trattato in N2 alla stessa temperatura per 8 h (linea nera).

In entrambi i campioni sono presenti, in maniera predominante i picchi del solfuro di litio riconoscibili dagli asterischi blu che corrispondono alla scheda PDF 26-1188 dell' Li_2S . Il riconoscimento di altre fasi, presenti sicuramente in quantità molto inferiore al solfuro di litio, alcune delle quali sono presenti in entrambi i campioni ed altre solo in quello trattato sotto azoto è stato particolarmente complesso e non del tutto chiaro. Quello che si può dire sul campione che è stato trattato sotto N_2 è che tra le fasi formate è presente dello zolfo (Scheda PDF 42-1268) e del solfocianuro di litio (scheda PDF 38-0603). Quindi sembrerebbe che il trattamento in azoto porta alla perdita di una piccola quantità di Li_2S trasformandosi in S e LiSCN e altri composti. Nel trattamento fatto all'aria lo spettro mostra, come abbiamo detto il Li_2S ed altri composti minori che sono presenti anche nel campione trattato sotto N_2 , d'altra parte nell'aria stessa è presente azoto.

La trasformazione del solfuro di litio in zolfo e solfocianuro di litio darebbe spiegazione della minore capacità specifica di ciclazione del *materiale F_7* rispetto a quella del *materiale F_5*.

Per capire meglio quello che succede durante il riscaldamento sotto N_2 e in aria sono state fatte le analisi termogravimetriche.

5.2.6 Analisi termica

Al fine di appurare cosa succede durante il trattamento termico abbiamo eseguito la TGA, DTG, DTA per la miscela Li_2S -C super P-pirrolo trattati termicamente in atmosfera di aria e azoto.

Nella figura 51 è riportata l'analisi termica TGA, DTG e DTA del campione trattato sotto flusso costante di N_2 La miscela Li_2S /pirrolo/SuperP (in rapporto 80.2/12.07/7.73) durante il riscaldamento perde continuamente peso in stadi differenti a 210, 330 e 500 °C. La perdita di peso totale a 600°C è del 4.63%. È difficile stabilire se la perdita di peso è dovuta alla trasformazione dell' Li_2S che abbiamo osservato con i raggi X o se invece non sia il pirrolo che durante la polimerizzazione genera qualche sostanza volatile. Comunque l'entità della diminuzione di peso non inficia la quantità del materiale finale.

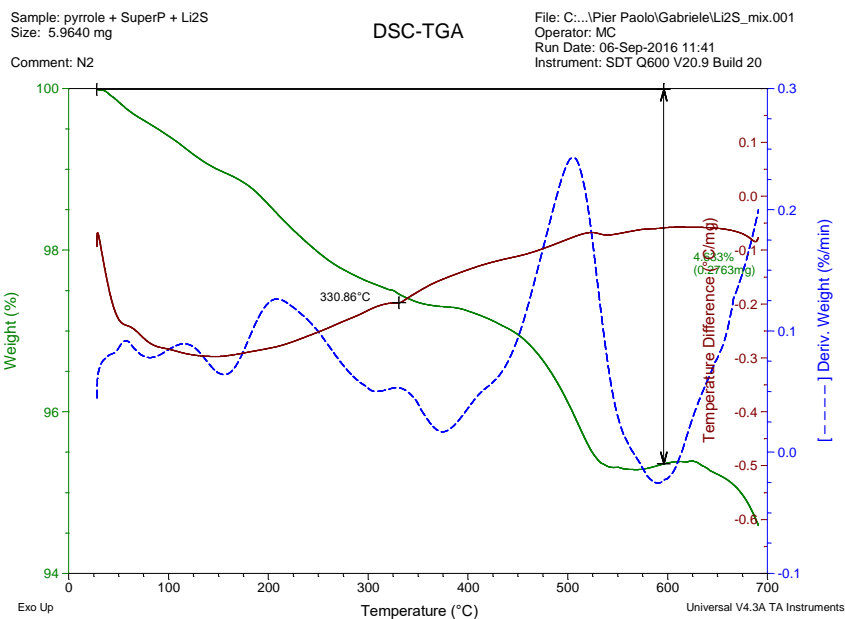


Figura 51 Le curve TGA, DTG, DTA della miscela Li2S/pirrolo/SuperP (80.2/12.07/7.73) ottenute in azoto

Nella figura 52 è riportata l’analisi termica TGA, DTG e DTA del campione trattato sotto flusso costante di Aria.

L’apporto continuo di ossigeno, non riproduce le stesse condizioni della sintesi in quanto il campione è stato trattato termicamente in un recipiente chiuso in presenza di aria quindi la quantità di ossigeno risulta essere il 20% del volume di aria contenuta nel recipiente. Possiamo anzi dire che le condizioni di sintesi si avvicinano più a quelle usate per ottenere la TGA in azoto.

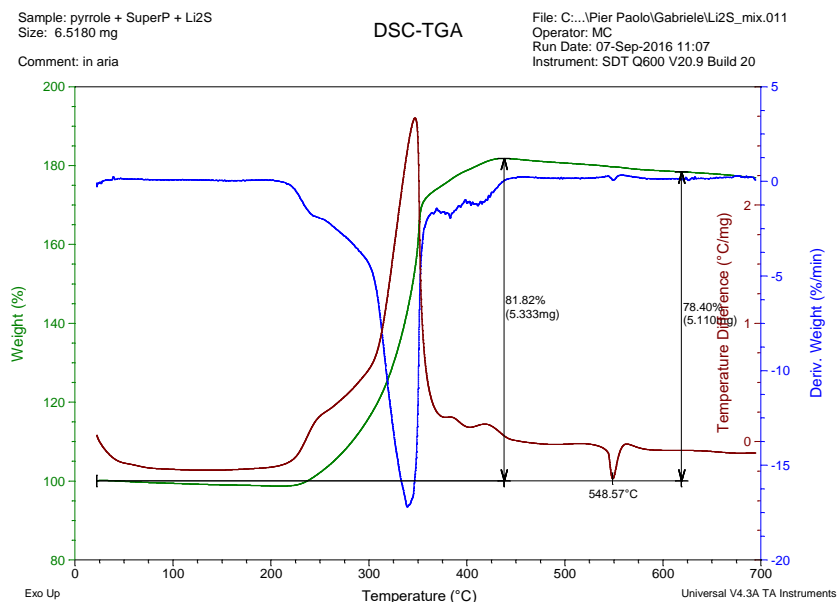


Figura 52 curve TGA, DTG, DTA della miscela Li2S/pirrolo/SuperP (80.2/12.07/7.73) ottenute in flusso di ossigeno.

Comunque dall’osservazione dell’andamento delle curve TGA, DTG, DTA della miscela Li₂S/pirrolo/SuperP(80.2/12.07/7.73) sotto flusso di aria continua, si può osservare che fino a circa 200°C si ha una stabilità del materiale. Superata questa temperatura comincia ad aumentare il peso del campione

fino a raggiungere il 78.40% a 600°C. Dalla letteratura [1] si sa che un trattamento termico in presenza di ossigeno induce la trasformazione del Li_2S in Li_2SO_4 .

Se si ipotizza l'ossidazione del solfuro a solfato, per giustificare un aumento di peso del 78.40% vuol dire che tutto il Li_2S presente nel campione è trasformato in Li_2SO_4 (l'aumento in peso teorico del campione sarebbe circa del 92%). D'altra parte i risultati ottenuti nelle prove elettrochimiche del campione *F_5* (figura 47) mostra chiaramente il contributo del Li_2S . Inoltre nell'analisi con i raggi X (Figura 50) non si vede la formazione della fase solfato di litio.

Le diverse condizioni in cui è stata condotta l'analisi termica cioè in corrente di aria rispetto alla sintesi che viene condotta in un recipiente chiuso contenente aria non ci può far considerare quest'ultima analisi TGA fatta come rappresentativa di quello che succede durante il nostro trattamento termico.

6 Conclusioni

Il materiale TiO_2 rutilo si presenta come il migliore ad essere utilizzato come incapsulante per lo zolfo. Nello specifico il TiO_2 rutilo-S in rapporto 5:5 è quello che presenta le migliori caratteristiche elettrochimiche come la stabilità nel tempo che corrisponde ad una migliore protezione dalla formazione dei polisolfuri che si manifestano solo dopo un discreto numero di cicli di carica e scarica.

Differenti campioni di Li_2S sono stati caratterizzati per valutarne le prestazioni come materiale attivo nella preparazione di elettrodi per batterie al litio. Parte dei campioni sono state sintetizzate per via meccano-chimica. Le caratterizzazioni dei vari campioni sono state di tipo morfologico strutturale ed elettrochimico. I campioni presentano delle prestazioni elettrochimiche variabili che dipendono dalle condizioni di 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 per il sottile strato di carbone che tende a rivestire le particelle di solfuro il quale limita la formazione dei polisolfuri;
- 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.
- l'aggiunta di pirrolo e il successivo trattamento termico porta ad ottenere un materiale in cui il processo di carica e scarica risulta essere più reversibile; il trattamento termico fatto a 600 °C in aria fornisce un materiale che ha la più alta capacità reversibile tra tutti quelli preparati in questo lavoro.

In conclusione il Li_2S prodotto per meccano-sintesi è un materiale promettente per essere utilizzato come elemento attivo in elettrodi per batterie al litio.

7 Riferimenti bibliografici

- [1] E. Peled, A. Gorenshstein, M. Segal and Y. Sternberg, J. Power Sources, 1989, 26, 269.
- [2] W. Zheng, Y. W. Liu, X. G. Hu and C. F. Zhang, Electrochim. Acta, 2006, 51, 1330.
- [3] Y.-J. Choi, K.-W. Kim, H.-J. Ahn and J.-H. Ahn, J. Alloys Compd., 2008, 449-313.
- [4] Jia-Zhao Wang, Lin Lu, Mohammad Choucair, John A. Stride, Xun Xua, Hua-Kun Liua, Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries, Journal of power sources, 2012.
- [5] J. Wang, L. Liu, Z. Ling, J. Yang, C. Wan and C. Jiang, Electrochim. Acta, 2003, 48-1861.
- [6] H.S.Ryu, Z.Guo, H.J.Ahn, G.B.Cho and H. Liu, J. Power Sources, 2009, 189-1179.
- [7] Lijima, Nature, 1991, 354, 56-77.
- [8] W. Zheng, Y. W. Liu, X. G. Hu and C. F. Zhang, Electrochim. Acta, 2006, 51-1330.
- [9] Hassoun, J. Scrosati, B. A high-performance polymer tin sulfur lithium-ion battery. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 2371-2374 (2010).
- [10] B. Ding et al. / Electrochimica Acta 107 (2013) 78– 84
- [11] Ju Chen Guo, Yun Hua Xu and Chun Sheng Wang, NanoLett. 2011, 11, 4288–4294