

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili



Tesi di Laurea Magistrale

**Sintesi e caratterizzazione di catodi con
doppio strato a base di P-C₃N₄ per batterie
litio-zolfo ad alta ciclazione**

Relatrice

prof.ssa Silvia Bodoardo

Candidato

Michele Motta

Dicembre 2020

Indice

1. Batterie, basi fondamentali	1
1.1 Introduzione	1
1.2 Sistemi elettrochimici	2
1.2.1 EDL- electrical double layer	3
1.2.2 Potenziale di elettrodo	6
1.3 Analisi termodinamica	9
1.4 Cenni di cinetica elettrochimica	14
1.5 Parametri caratteristici	16
2. Batterie Litio ione	19
2.1 Introduzione	19
2.1.1 Excursus storico LIB	19
2.2 LIB-analisi e descrizione dei componenti	22
2.2.1 Catodi	22
2.2.2 Anodi	27
2.2.2.1 Solid Electrolyte interface	31
2.2.3 Elettroliti e additivi	39
3. Batterie Litio Zolfo	45
3.1 Introduzione	45
3.2 Catodi di zolfo composti a base di carbonio	48
3.2.1 Carboni porosi	48
3.2.1.1 Carboni microporosi	49
3.2.1.2 Carboni mesoporosi	50
3.2.2 Materiali carboniosi zero, mono, bi dimensionali	53
3.3 Metodi di caricamento dello zolfo	61
3.4 Catodi di zolfo composti a base polimerica	64
3.5 Metodi chimici per il “trapping” dei polisolfuri	69

3.5.1	Materiali carboniosi dopati con eteroatomi	70
3.5.1.1	Ossigeno	70
3.5.1.2	Boro.....	71
3.5.1.3	Azoto	71
3.5.2	Ossidi.....	72
3.5.3	Solfuri	75
3.5.4	Idrossidi metallici.....	77
3.5.5	Nitruri e carburi	78
3.5.6	MXeni.....	79
3.6	Complementi sui materiali anodici.....	81
3.6.1	Strati protettivi e interlayer anodici	82
3.6.2	Anodi alternativi al litio metallico.....	83
3.6.3	Catodi di Li ₂ S	84
3.7	Elettroliti, e additivi.....	86
3.8	Cenni sui separatori	88
4.	Nitruro di carbonio grafitico, struttura e proprietà	91
4.1	Sintesi, struttura e proprietà.....	91
4.2	g-C ₃ N ₄ e trapping dei polisolfuri.....	95
4.3	g-C ₃ N ₄ integrazione anodica	98
4.4	g-C ₃ N ₄ integrazione al separatore	100
4.5	g-C ₃ N ₄ integrazione catodica	104
5.	Lavoro sperimentale a supporto dell'analisi compilativa.....	109
5.1	Sintesi dei materiali	109
5.2	Caratterizzazione morfologica e strutturale.....	111
5.3	Preparazione dei catodi e assemblaggio delle celle.....	119
5.4	Caratterizzazione elettrochimica.....	122
6.	Conclusioni.....	135

7.	Indice figure e indice tabelle	137
7.1	Indice figure	137
7.2	Indice tabelle.....	143
8.	Bibliografia.....	145
9.	Ringraziamenti	151

1. Batterie, basi fondamentali

1.1 Introduzione

Prima di introdurre cosa sia una batteria e i parametri fondamentali ad essa connessi, è bene capire perché lo sviluppo di nuovi sistemi di stoccaggio elettrochimico dell'energia sia sempre più di fondamentale importanza. Attualmente, il sistema di produzione e utilizzo dell'energia è basato prevalentemente sull'impiego di combustibili fossili, un sistema del genere tuttavia mal si adatta al continuo sviluppo della nostra società; si stima che per far fronte alla domanda energetica della sempre più crescente popolazione mondiale noi dovremmo raddoppiare la nostra attuale produzione di energia, fino ad arrivare ad un valore di 28 TW entro il 2050, il che equivale al consumo di circa 10^{10} tonnellate di petrolio annue (Figura 1-1):

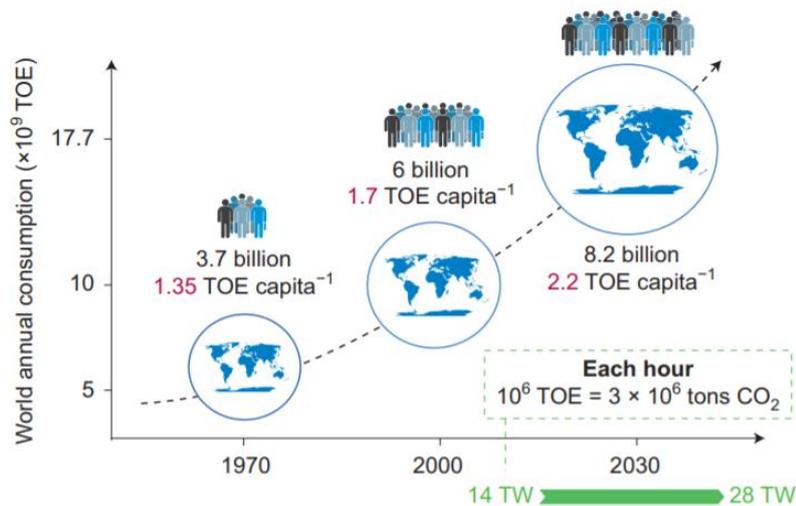


Figura 1-1: andamento del fabbisogno energetico globale [1]

Tale incremento deve essere raggiunto senza generare ulteriori emissioni di CO₂, il che ha reso lo sviluppo di tecnologie avanzate di produzione di energia pulita un imperativo globale. Esistono diverse forme di energie rinnovabili che contemplano lo sfruttamento di risorse quali sole, vento, maree e geotermico; sebbene tali risorse siano pulite hanno anche il grosso problema di essere intermittenti, il più delle volte, e di mal adattarsi ad integrarsi con il sistema di distribuzione dell'energia attuale, essendo molto disperse e non localizzate [1].

Per sfruttare al meglio tali forme di energia abbiamo bisogno di un buon sistema capace di stocarle e renderle disponibili al bisogno. Tuttavia, la nostra capacità di fare ciò è attualmente molto limitata (riusciamo a stoccare circa l'1 % dell'energia consumata

globalmente nel mondo [1]) e principalmente legata a sistemi non elettrochimici quali, ad esempio, l'idroelettricità (98 %). Pertanto, prima di poter passare da un sistema energetico basato sui combustibili fossili ad uno basato su fonti energetiche rinnovabili, è necessario incrementare la capacità di stoccare energia. Solo in tal modo si potrà andare verso uno sviluppo energetico sostenibile, dove tale parola indica il garantire i bisogni della società odierna, senza compromettere l'abilità delle future generazioni di venire incontro ai propri bisogni.

1.2 Sistemi elettrochimici

I sistemi elettrochimici si chiamano in tal modo perché legati al movimento di cariche sotto diverse forme, abbiamo il movimento di elettroni in un conduttore esterno, il movimento di ioni in un elettrolita liquido o solido e il movimento di elettroni da una specie solida a una specie in soluzioni e viceversa. Quando il movimento di cariche interessa una interfaccia il conduttore solido viene chiamato elettrodo, o più nello specifico anodo, se il movimento netto risultante coinvolge processi di ossidazione, oppure catodo se si verifica una riduzione. Più in generale possiamo classificare i sistemi elettrochimici di stoccaggio e conversione dell'energia in batterie, celle combustibile e capacitori elettrochimici. Sebbene i meccanismi di funzionamento siano diversi valgono gli stessi principi generali, troviamo sempre due elettrodi in contatto con una soluzione elettrolitica e i processi di produzione dell'energia avvengono sempre all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

Nelle batterie e nelle celle combustibile l'energia elettrica è generata tramite la conversione di energia chimica attraverso reazioni di ossidoriduzione che avvengono all'anodo (ossidazione) e al catodo (riduzione). Le reazioni che avvengono all'anodo sono caratterizzate da un minore potenziale elettrico, tale elettrodo pertanto viene indicato come elettrodo negativo, contrapponendosi al catodo che sarà l'elettrodo positivo. La differenza delle celle combustibili e batterie è legata al luogo dove l'energia viene stoccata e convertita. Le celle combustibili sono sistemi aperti dove anodo e catodo sono soltanto mezzi di trasferimento delle cariche e il materiale attivo proviene dall'ambiente esterno, le batterie sono sistemi chiusi in cui anodo e catodo agiscono anche come materiali attivi [2]. I capacitori invece sono mezzi di stoccaggio dell'energia che si basano sulla formazione di un doppio strato elettrico (EDL electrical double layer) su materiali ad elevata area superficiale, genericamente carbonio, in soluzioni elettrolitiche acquose.

Le batterie possono essere classificate in due grandi categorie:

- Batterie primarie: celle capaci di generare energia elettrica fino ad esaurimento dei materiali attivi, successivamente devono essere smaltite;
- Batterie secondarie: celle capaci di generare energia elettrica fino ad esaurimento dei materiali attivi ma che successivamente possono essere riportate alle loro condizioni originarie, tramite una corrente elettrica che fluisce in direzione contraria rispetto alla scarica. Genericamente tali batterie vengono assemblate scariche e caricate in un secondo momento;

In una batteria gli elettroni si muovono dall'anodo verso il catodo attraverso un conduttore esterno sotto l'azione di una differenza di potenziale (EMF elettromotiva force), gli elettroni non possono attraversare l'elettrolita dove la carica si muove grazie al movimento di ioni, fondamentale è l'utilizzo di un separatore, esso agisce come barriera fisica fra l'elettrodo positivo e quello negativo e consente di prevenire i cortocircuiti elettrici. Il separatore può essere un elettrolita gelificato, oppure un film microporoso di un materiale inerte, tale materiale deve essere infatti permeabile agli ioni ma inerte nei confronti dell'ambiente circostante.

1.2.1 EDL- electrical double layer

L' EDL è la struttura che si origina all'interfaccia solido-elettrolita, in corrispondenza del quale si instaura il trasferimento di carica elettrica accompagnato dallo sviluppo delle semireazioni redox. La comprensione della struttura che si viene a creare all'interfaccia elettrodo/elettrolita è un problema che è stato estensivamente trattato, negli ultimi due secoli, da numerosi studiosi, fra cui Helmholtz, Stern, Gouy, Chapman e Grahame, ognuno dei quali ha sviluppato modelli a cui è associato il proprio nome [3]. In tale paragrafo verranno brevemente descritti unicamente i principali modelli correntemente adottati.

Supponiamo di avere un metallo in contatto con una soluzione elettrolitica, tale processo determina una polarizzazione del metallo conduttore e, di conseguenza, si viene a creare un eccesso di carica, positiva o negativa, che si distribuisce sullo strato atomico più esterno del metallo. Tutto ciò si verifica in quanto, il potenziale elettrochimico del metallo non coincide con il potenziale elettrochimico che ritroviamo nel bulk della soluzione (Figura 1-2):

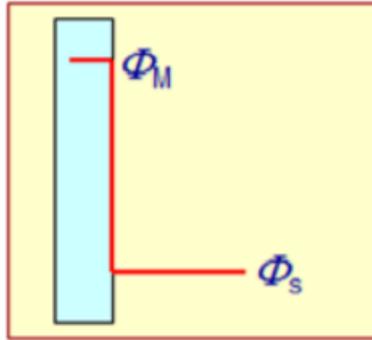


Figura 1-2: differenza di potenziale che si viene a creare fra il conduttore metallico e il bulk della soluzione elettrolitica

Come è possibile vedere dalla figura 2, la variazione di potenziale è istantanea il che crea un enorme gradiente di potenziale, in realtà però tale gradiente viene smorzato grazie all'effetto che la polarizzazione del metallo ha sugli ioni e sulle molecole in soluzione [3], effetto che porta alla nascita dell'EDL.

A temperatura ambiente le molecole nel bulk della soluzione elettrolitica si muovono in maniera totalmente casuale a causa degli effetti di diffusione (moti browniani) e convezione, nel momento in cui si viene a creare il gradiente di potenziale, le molecole in diretto contatto con la superficie del materiale metallico si disporranno in maniera tale da compensare con i loro momenti di dipolo permanente la differenza di potenziale. Come risultato, le molecole in diretto contatto con la superficie elettrodica sono molto più ordinate rispetto a quelle che troviamo nel bulk della soluzione, tale strato di molecole di solvente ordinate viene chiamato strato di Helmholtz interno (IHP inner Helmholtz plane). L'effetto orientante è ovviamente sentito anche dagli altri strati di molecole ma la sua incidenza diminuisce man mano che aumenta la distanza dall'elettrodo.

L'orientazione dei dipoli del solvente è tuttavia insufficiente a compensare il gradiente di potenziale, per tale motivo, oltre alle molecole di solvente, gli ioni solvatati (di carica opposta rispetto a quella presente in superficie del elettrodo) presenti all'interno della soluzione elettrolitica si muoveranno verso lo strato di molecole di solvente ordinate, in maniera tale da compensare la carica e mantenere localmente l'elettroneutralità, tutto ciò porterà alla nascita dello strato di Helmholtz esterno (OHP outer Helmholtz plane). Nel suo modello Helmholtz descrive il doppio strato elettrico come una struttura simile ad un condensatore in cui non si ha il contatto fra le molecole di soluto solvate e la superficie elettrodica, cosa invece contemplata all'interno del modello di Grahame (si parla di ioni adsorbiti in maniera specifica). Lo strato di molecole di solvente e ioni ordinati è quello

che viene ad essere indicato come doppio strato elettrico, il suo spessore è stimabile intorno a 0.5 nm e si forma per rendere l'elettrodo complessivamente neutro [3].

È inoltre presente un ulteriore strato di ioni solvatati e di molecole di solvente orientate chiamato strato di diffuso o di Gouy-Chapman (Figura 1-3):

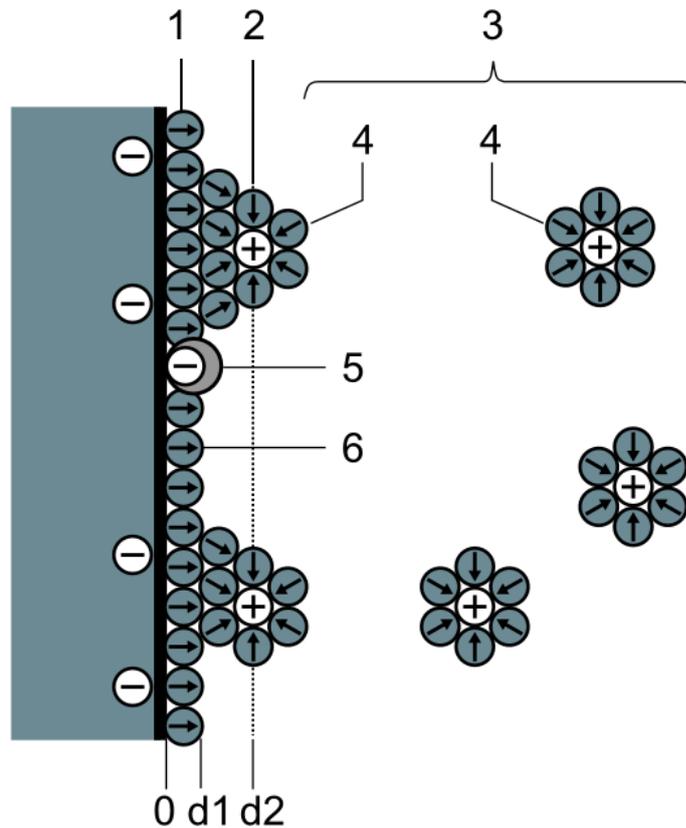


Figura 1-3: Struttura del doppio strato elettrico secondo il modello di Grahame: 1. Strato di Helmholtz interno 2. Strato di Helmholtz esterno 3. Film diffusivo 4. Ioni solvatati 5. Ioni adsorbiti 6. Molecole di solvente

A partire dalla superficie del solido possiamo seguire l'andamento del potenziale elettrico che in superficie assume un valore Ψ_0 e decade in maniera esponenziale mano mano che ci allontaniamo verso il bulk della soluzione (Figura 1.4):

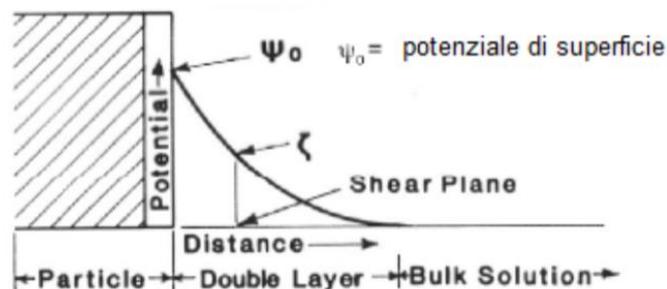


Figura 1-4: andamento del potenziale elettrochimico dalla superficie dell'elettrodo al bulk della soluzione elettrolitica

Tale andamento può essere approssimato utilizzando l'equazione 1.1:

$$\psi = \psi_0 e^{-\left(\frac{x}{k^{-1}}\right)} \quad (1.1)$$

k^{-1} è la distanza di Debye che dipende da:

- Temperatura;
- Costante dielettrica del solvente;
- Concentrazione e carica degli ioni;

essa è molto importante in quanto il suo valore è legato alla estensione del DSE insieme al piano di scorrimento, tale piano rappresenta la superficie della porzione di liquido che resta solidale con il solido in caso di movimento dello stesso, a tale porzione possiamo associare un potenziale chiamato potenziale zeta (ζ) unico misurabile attraverso misure di tipo elettroforetico (rappresentato in Figura 1-4).

1.2.2 Potenziale di elettrodo

L'analisi appena svolta ci consente di comprendere da dove provenga la differenza di potenziale responsabile del movimento di elettroni nel circuito esterno di una batteria. Se immaginiamo di immergere un metallo in una soluzione contenente i suoi ioni, possono verificarsi due casi limite, e cioè il passaggio in soluzione di alcuni atomi del metallo sotto forma di cationi, oppure il deposito sul metallo, allo stato di atomi neutri, di alcuni cationi contenuti nella soluzione [4].

Nel primo caso, alcuni atomi del metallo abbandonano il reticolo cristallino e passano nella fase liquida allo stato di ioni positivi idratati secondo la reazione (equazione 1-2):



Per cui sulla superficie del metallo vengono ad accumularsi cariche negative, contemporaneamente la soluzione si arricchisce di cariche elettriche positive (Figura 1-5):

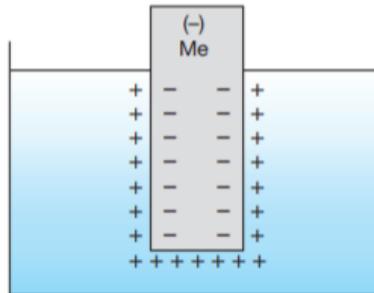


Figura 1-5: semicella galvanica [4]

Le cariche negative che si distribuiscono sulla superficie del metallo esercitano una attrazione elettrostatica sugli ioni positivi in soluzione e si genera l'EDL. Fra la lamina di metallo e la soluzione si viene quindi a stabilire una differenza di potenziale denominata potenziale di elettrodo.

È bene precisare che l'EDL che si viene a formare in tal modo è di natura dinamica, non statica, una volta raggiunto l'equilibrio, il numero di atomi del metallo che passano in soluzione allo stato di ioni è uguale al numero di ioni metallici che seguono il percorso inverso [4], il raggiungimento di tale equilibrio viene facilitato se in soluzione sono già presenti ioni del metallo utilizzato come elettrodo. Una volta in equilibrio il potenziale di elettrodo resta costante, a meno che non vengano variate la temperatura o la concentrazione degli ioni contenuti in soluzione. Ovviamente, discorso analogo può essere fatto ragionando sull'altro comportamento estremo giungendo alle stesse conclusioni (Figura 1.6):

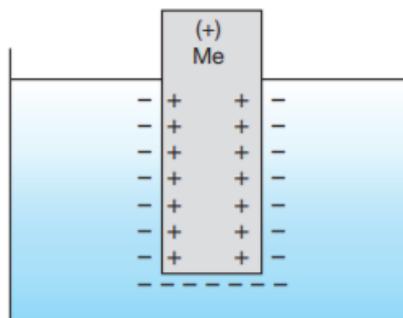


Figura 1-6: semicella galvanica [4]

In condizioni standard (temperatura di 25°C e specie chimiche in equilibrio nei rispettivi stati standard) i potenziali di elettrodo (nel verso della riduzione) sono ricavabili tramite apposite tabelle (Tabella 1):

Reazione	E^0 a 25°C, V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(\text{acq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0,779
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0,337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,017
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	-0,151
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,763

Tabella 1: tabella riportante parte dei potenziali di riduzione in condizioni standard

Come si vede analizzando la tabella 1, non è possibile ricavare in maniera assoluta il potenziale di elettrodo, genericamente si definiscono i potenziali di riduzione con riferimento all'elettrodo normale a idrogeno SHE (standard hydrogen electrode, Figura 1-7):

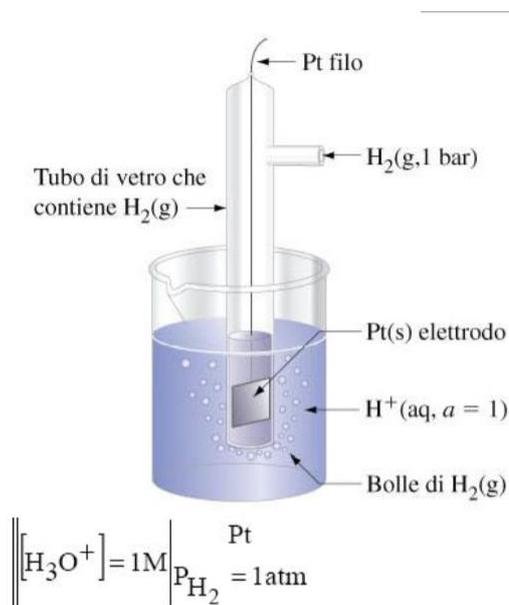


Figura 1-7: SHE

Nel campo delle batterie al litio è tuttavia molto più comune utilizzare come elettrodo di riferimento il litio, pertanto, nel prosieguo del testo se non scritto in maniera esplicita tutti i potenziali di riduzione avranno come riferimento tale elettrodo.

Se le celle elettrochimiche non contengono specie in condizioni standard è possibile ricavare il potenziale di riduzione tramite l'equazione di Nernst (1.4):



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\alpha_B^b / \alpha_A^a) \quad (1.4)$$

In cui E^0 rappresenta il potenziale di riduzione in condizione standard, R è la costante dei gas, F è la costante di Faraday (carica trasportata da una mole di elettroni), il termine all'interno del logaritmo naturale coincide con il quoziente di reazione che contiene l'attività della specie ridotta al numeratore e l'attività della specie ossidata al denominatore, entrambe elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, infine, i termini indicati con α rappresentano le attività, esse possono essere espresse in vari modi, in relazione al sistema di riferimento adottato, ma vale sempre una relazione del tipo riportato nella equazione 1.5:

$$\alpha = \gamma [X] \quad (1.5)$$

γ rappresenta il coefficiente di attività.

1.3 Analisi termodinamica

L'analisi appena fatta consente facilmente di calcolare l'energia coinvolta in un generico sistema elettrochimico in maniera molto semplice e accurata, l'utilizzo di valori reperibili in tabella però nasconde tutti i complessi processi che si verificano in una batteria, per meglio comprendere dove venga stoccata l'energia è pertanto utile analizzare il processo anche da un punto di vista termodinamico.

Come tutte le reazioni chimiche, la forza spingente su cui si basano anche i processi che avvengono in una batteria, a temperatura e pressione costante, è la riduzione della energia libera di Gibbs G, tale riduzione è anche uguale al massimo lavoro elettrico erogabile dalla stessa:

$$\Delta G = w_{ele,max} \quad (1.6)$$

Dalla equazione 1.6 risulta pertanto evidente che il modo migliore per comprendere dove venga stoccata l'energia è una analisi del perché avvenga tale riduzione. Per fare ciò consideriamo la più semplice pila di Daniell (Figura 1-8):

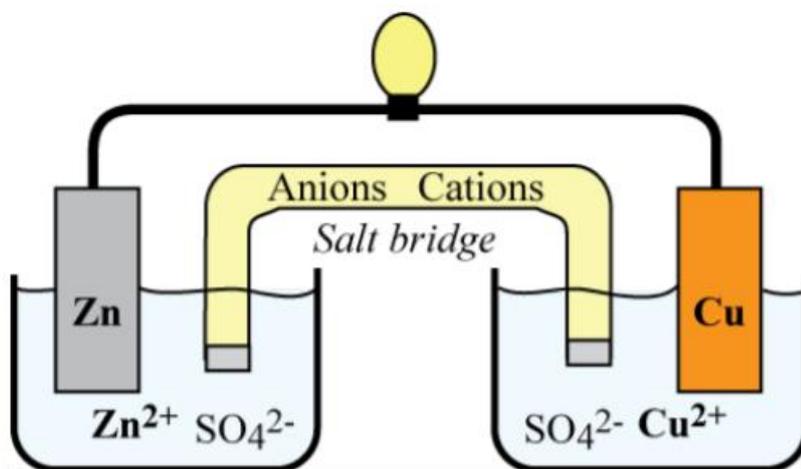


Figura 1-8: semplice rappresentazione di una pila di Daniell [5]

In tale pila troviamo come anodo una lamina di zinco immersa in una soluzione dei suoi ioni, come catodo una lamina di rame immersa in una soluzione dei suoi ioni, il contatto elettrico fra le due soluzioni elettrolitiche è assicurato da un ponte salino, tale ponte può essere visto come una sorta di tubo ad u recante setti porosi alle estremità agente come serbatoio di ioni. I setti porosi sono dei diaframmi porosi con pori di dimensioni tali da consentire il passaggio, da una soluzione all'altra, di molecole di solvente e di soluti ma sufficientemente piccoli da rendere molto lento un eventuale rimescolamento delle due soluzioni. È importante evitare il mescolamento delle soluzioni, in quanto, un eventuale mescolamento porterebbe il rame a ridursi direttamente sulla lamina di zinco con ottenimento di calore, e non di lavoro elettrico (Figura 1.9):

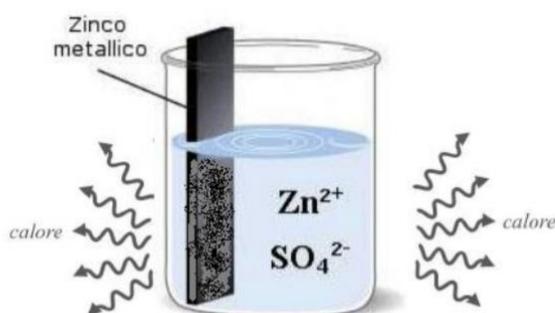
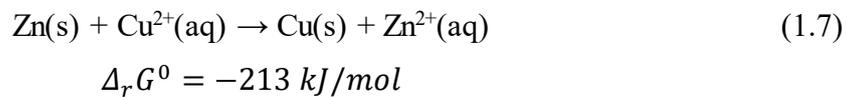


Figura 1-9: reazione che si ottiene immergendo una lamina di zinco in una soluzione di CuSO₄

Il ponte salino è pertanto essenziale, esso inoltre garantisce il bilanciamento della carica elettrica e minimizza il potenziale di giunzione liquida, avendo gli ioni contenuti all'interno del ponte salino mobilità simile.

La reazione che avviene in una pila del genere è riportata nella equazione 1.7:



Si può assumere con buona approssimazione che il lavoro molare elettrico coincida proprio con la variazione di energia libera di Gibbs in condizioni standard [5], tale energia può essere calcolata attraverso l'equazione 1.8:

$$\Delta_r G_{\text{Zn/Cu}}^0 = (G_{\text{Cu(s)}}^0 - G_{\text{Zn(s)}}^0) + (G_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})}^0 - G_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^0) \quad (1.8)$$

Focalizziamo per il momento l'analisi sul primo termine dell'equazione 1.8, tale termine può essere approssimato con riferimento alle entalpie senza commettere grossi errori a livello di calcolo:

$$G_{\text{Cu(s)}}^0 - G_{\text{Zn(s)}}^0 \approx H_{\text{Cu(s)}}^0 - H_{\text{Zn(s)}}^0 \quad (1.9)$$

In tal modo l'analisi risulta avere una rappresentazione termodinamica molto più immediata, prendendo infatti come riferimento gli atomi allo stato libero $H_{\text{Me(s)}}^0$ rappresenta l'energia rilasciata quando gli atomi si uniscono a formare la massa metallica. Tale energia coincide, a meno del segno, con l'entalpia di sublimazione in condizioni standard, per ragioni di facilità di comprensione conviene però definirla energia di coesione reticolare, per analogia con i solidi ionici [5].

Tale energia varia in maniera sistematica seguendo la serie dei metalli di transizione (Figura 1-10):

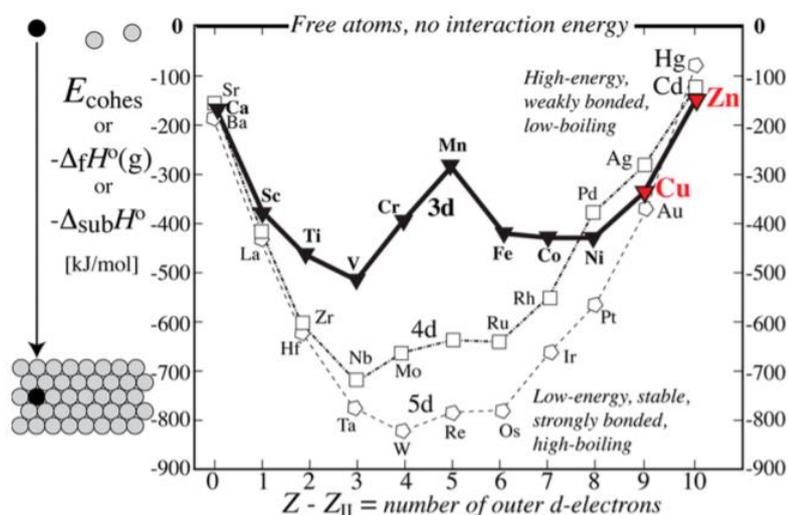


Figura 1-10: andamento della energia di coesione reticolare attraverso la serie dei metalli di transizione (i metalli a più bassa energia sono più stabili) [5]

Come si può vedere nella Figura 1-10, l'energia di coesione reticolare tende ad aumentare con il parziale riempimento degli orbitali d, nello specifico, lo Zn non forma legami tramite orbitali d il che riflette il suo basso punto di fusione e la sua bassa energia di coesione reticolare (in valore assoluto), il rame, di contro, è stabilizzato tramite legami che coinvolgono 1 orbitale d. Questo è il motivo per cui tutti gli elementi dei gruppi 1, 2A e 2B della tavola periodica presentano alte energie di coesione reticolare e una maggiore facilità ad ossidarsi, tali metalli di fatto li possiamo trovare nei punti più bassi della Tabella 1.

Passiamo adesso all'analisi del secondo termine dell'equazione 1.8, tale termine rappresenta un confronto fra le energie di ionizzazione totale e le energie di idratazione dei due ioni. L'energia di idratazione tende ad aumentare con il quadrato della carica e con il reciproco del raggio dello ione (genericamente i valori della entalpia e dell'entropia di idratazione vengono fornite con riferimento allo ione $H^+_{(aq)}$). L'energia di ionizzazione invece aumenta all'aumentare della carica (Figura 1-11):

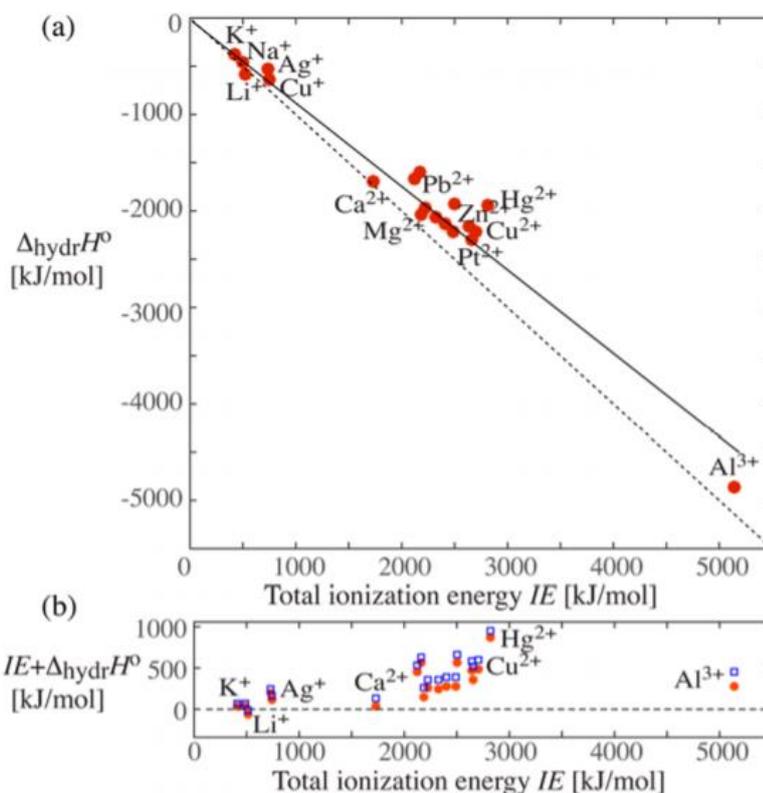


Figura 1-11: (a) grafico delle entalpie di idratazione come funzione dell'energia totale di ionizzazione.; (b) energia di ionizzazione in acqua, in rosso, mentre in blu troviamo l'energia libera tenendo conto anche del contributo entropico [5]

Poiché tali energie presentano segni opposti raramente la loro somma è un valore superiore a $700 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5]. Dalla Figura 1-11 (b) è inoltre possibile osservare che la differenza della energia di coesione reticolare e dell'energia di ionizzazione totale, l'energia di idratazione ha un contributo entropico che non è trascurabile. Tale contributo riflette la differente ordinazione delle molecole di acqua attorno agli ioni solvatati. Pertanto, una buona approssimazione della energia libera per mole della pila di Daniell, considerando anche il termine entropico della energia di idratazione, la possiamo ottenere attraverso l'equazione 1.10:

$$\Delta_r G_{Zn/Cu}^0 \approx \Delta_r E_{cohes} + \Delta_r (IE + \Delta_{hydr}G^0) \quad (1.10)$$

Ovviamente tale analisi può essere applicata a tutte le coppie di metalli con gli ioni che presentano la stessa carica, tuttavia è semplice estenderla anche alle altre coppie di metalli ottenendo un ottimo grado di accordo con ciò che si osserva sperimentalmente.

Per concludere, sebbene spesso il trasporto elettronico sia considerato un aspetto centrale dei processi elettrochimici, esso è solo uno dei processi coinvolti:

- Trasferimento di atomi al di fuori della massa metallica, o da una molecola, in una soluzione elettrolitica;
- Trasferimento elettronico fra gli atomi e la massa metallica con formazione di un catione o viceversa;
- Idratazione degli ioni da parte delle molecole di solvente;

A tali processi possiamo associare le 3 energie viste:

- Energia di coesione reticolare oppure energia di legame;
- Energia totale di ionizzazione;
- Energia di idratazione degli ioni;

Il termine di energia di coesione reticolare è spesso quella dominante, se poi gli ioni sono intermedi e non prodotti di reazione tale termine è l'unico ad essere considerato. Per tale motivo, il trasferimento elettronico non è legato a differenze in termini di elettronegatività o affinità elettronica degli elementi coinvolti, ma bensì a differenze nelle energie di coesione reticolare che si riflettono sull'analisi dei potenziali fatta nel paragrafo 1.2.1 e 1.2.2.

1.4 Cenni di cinetica elettrochimica

L'analisi termodinamica vista nel paragrafo precedente descrive processi che avvengono in condizioni di equilibrio, in cui non c'è nessuna corrente netta, ma nel momento in cui un sistema elettrochimico è attraversato da una corrente elettrica il potenziale non è più uguale al potenziale di equilibrio, definiamo sovratensione (η) la differenza fra il potenziale di cella nel momento in cui scorre una corrente elettrica e il potenziale di equilibrio del sistema:

$$\eta = V(I) - E \quad (1.11)$$

La sovratensione contiene tutti i termini di squilibrio dovuti al passaggio di una corrente netta. In generale, essa consta di tre differenti fenomeni:

- Sovratensione di attivazione, legata alla cinetica delle reazioni di trasferimento di carica che stanno avvenendo alla interfaccia dei due elettrodi;
- Sovratensione di concentrazione, legata a limitazioni al trasporto di massa;
- Caduta ohmica, legata alla resistenza dei componenti interni della cella;

La sovratensione di attivazione è possibile comprenderla immaginando che la reazione proceda attraverso una serie di passaggi, con formazione di un complesso attivato [2]. Il flusso di corrente (I/A) di un processo in cui lo stadio limitante è il trasferimento di carica può essere descritto attraverso la legge di Butler-Volmer (equazione 1.12):

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha F \eta z}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) F \eta z}{RT} \right] \right\} \quad (1.12)$$

In cui i_0 rappresenta la densità di corrente di scambio, corrente che abbiamo in condizioni di equilibrio dinamico, α invece è il coefficiente di trasferimento di carica, esso è una misura della velocità con cui sta avvenendo il trasferimento elettronico. Nel caso in cui lo stadio cineticamente limitante coinvolga una singola reazione, in cui venga trasferito un unico elettrone, allora il coefficiente di trasferimento di carica coincide con il coefficiente di simmetria della barriera β . Tale coefficiente rappresenta la frazione dello spessore del doppio strato elettrico che deve essere attraversata dai portatori di carica per raggiungere lo stato di complesso attivato.

Dalla equazione 1.12 è evidente che maggiore è la densità di corrente di scambio i_0 tanto più reversibile risulterà essere la reazione e quindi bassa la sovratensione. Reazioni che presentano un basso valore di i_0 a temperatura ambiente sono favorite per essere utilizzate nelle batterie [2].

Se la sovratensione presenta un valore molto elevato, in valore assoluto, uno fra i due termini esponenziali può essere trascurato e la legge di Butler-Volmer può in entrambi i casi essere approssimata con una equazione del tipo 1.13:

$$\eta = a - b \log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (1.13)$$

Tale equazione prende il nome di legge di Tafel, a e b sono delle costanti legate alla densità di corrente di scambio e al fattore di simmetria della barriera di potenziale.

La caduta ohmica è legata alla resistenza di tutti i componenti interni alla cella e all'eventuale presenza di film isolanti sulla superficie dell'elettrodo, di cui verrà discusso nel capitolo successivo, tale sovratensione può essere espressa attraverso la legge di Ohm (equazione 1.14):

$$\eta = IR \quad (1.14)$$

Con il procedere della reazione redox, la disponibilità della specie attiva in prossimità della superficie elettrodica cambia drasticamente, poiché i meccanismi di trasporto di materia avvengono a velocità finite, la polarizzazione per concentrazione deriva da tali limitazioni al trasporto. Se il meccanismo principale con cui avviene il trasporto di specie attive è la diffusione, la sovratensione per concentrazione può essere espressa con una legge del tipo riportato nella equazione 1.15 [2]:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \quad (1.15)$$

In cui C rappresenta la concentrazione sulla superficie elettrodica e C_0 è la concentrazione nel bulk della soluzione.

Proprio a causa di tale termini, gli elettrodi presenti all'interno di una batteria sono genericamente delle strutture porose costituite da matrici interconnesse di particelle solide, conduttive e non conduttive, riempite con l'elettrolita. La struttura porosa consente di estendere la superficie disponibile e ridurre la densità di corrente consentendo di operare in maniera più efficiente [2].

1.5 Parametri caratteristici

In tale paragrafo vengono definiti alcuni parametri fondamentali utilizzati nel prosieguo per fare confronti fra le varie tecnologie trattate:

- Energia specifica: energia erogata dalla batteria per unità di massa o di volume della stessa ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ o $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$);
- Potenza specifica: energia erogata dalla batteria in un certo tempo per unità di massa o volume della stessa (W/kg o W/L);
- Energia specifica teorica: corrisponde all'energia massima teoricamente erogabile dalla batteria divisa per la quantità stechiometrica dei reagenti che partecipano alla reazione globale (equazione 1.16):

$$W_{s,th} = \frac{z26.8E}{\sum m_i M_i} \quad (1.16)$$

In cui 26.8 corrisponde alla costante di Faraday espressa in $\text{Ah}\cdot\text{mol}^{-1}$ m_i indica la massa del reagente i -esimo e M_i la rispettiva massa molecolare.

L'energia specifica pratica ovviamente non coincide con la teorica, essa tiene conto del fatto che la tensione V è minore di quella reversibile E , a causa dei fenomeni di sovratensione visti in precedenza, del fatto che i reagenti non

vengono utilizzati totalmente e che la batteria non contiene solo materiale che partecipa attivamente al processo elettrochimico. L'equazione 1.16 viene ad essere modificata come segue:

$$W_s = \frac{z26.8V (1 - \theta)}{\sum m_i M_i / \zeta_i} \quad (1.17)$$

In cui ζ è il coefficiente di utilizzazione del reagente i-esimo e θ è la frazione in peso di sostanza inerti. L'energia specifica pratica differisce di molto rispetto alla teorica, per tale motivo bisogna cercare di ottimizzare il sistema batteria, aumentando i coefficienti di utilizzazione e riducendo il peso dei materiali inerti.

- Capacità: quantità di carica che la batteria è in grado di erogare nel corso della scarica. La capacità è legata all'intensità di corrente (nel caso in cui l'intensità sia costante nel tempo) attraverso la relazione 1.18:

$$C = I^n t \quad (1.18)$$

L'esponente n prende il nome di esponenti di Peukert e serve a descrivere come la corrente di scarica influenza la capacità (la capacità della batteria tende a diminuire all'aumentare del livello di corrente di scarica), nelle batterie litio ione tuttavia tale esponente è unitario.

- Rated capacity: il concetto di rated capacity, o C-rate, è estremamente importante, esso ci consente di esprimere la corrente di scarica in frazioni della capacità. Per esempio la corrente di scarica necessaria per ottenere una rated capacity di $C/3$ è la corrente ottenuta dividendo la capacità nominale della batteria per 3, tale corrente rappresenta l'intensità di corrente necessaria a scaricare la batteria in 3 ore. Se la scarica è molto rapida si utilizza una indicazione del tipo nC , il reciproco di n rappresenta il tempo di scarica in ore, per esempio, $2C$ indica l'intensità di corrente necessaria a scaricare la batteria in 30 minuti.
- Efficienza Coulombica; rappresenta il rapporto fra la capacità in fase di scarica e la capacità in fase di carica riferita ad un generico ciclo;
- Autoscarica: l'autoscarica è particolarmente importante per le batterie primarie, per le secondarie limita unicamente la "vita a magazzino", i fenomeni di autoscarica sono connessi a reazioni indesiderate, ad esempio, se la tensione del generatore è superiore a quella di

decomposizione del solvente (1.228 V vs SHE per l'acqua), la reazione sarà limitata da aspetti di tipo cinetico ma a lungo andare causerà autoscarica consumando i reagenti.

- Vita operativa: per una batteria secondaria, tale parametro rappresenta il numero di cicli che possono essere eseguiti mantenendo l'80 % della capacità, tale parametro dipende a sua volta dalla profondità di scarica (DOD depth of discharge), maggiore è la profondità di scarica e minore sarà la vita operativa, e dalla corrente, maggiore corrente implica minore vita operativa in termini di cicli.

2. Batterie Litio ione

2.1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio sono oggi una realtà facente parte della nostra routine quotidiana, tuttavia la loro invenzione non è antica ma estremamente attuale, per tale motivo vale la pena dedicare a tale tecnologia un capitolo dell'elaborato, al fine di approfondirne in dettaglio i motivi che hanno portato ad un così rapido sviluppo.

La prima pila di cui si ha memoria è nata nel 1800, in seguito a studi sul fenomeno che Galvani chiamò “elettricità animale”, ad opera di Alessandro Volta, tale pila ha consentito ai chimici dell'epoca, attraverso l'elettrolisi, di fare fondamentali scoperte nel capo dei metalli alcalini. Da tale scoperta in poi è possibile notare come lo sviluppo delle pile, e successivamente delle batterie, è un qualcosa che segue, e in molti casi consente, lo sviluppo di nuove tecnologie. Ne sono esempi una delle prime pile commerciali sviluppata da Georges Leclanché, utilizzata nelle stazioni telegrafiche e nei primi telefoni realizzati in quegli anni, oppure, lo sviluppo delle batterie al piombo, ad opera di Gaston Plante, in seguito all'invenzione del generatore elettrico nella metà del XIX secolo. Sebbene nello stesso periodo i motori a combustione interna abbiano surclassato i motori elettrici, tale batteria è ancora oggi una componente fondamentale persino nei motori a combustione interna (come batteria di avviamento) il che la rende una delle batterie con più successo dell'ultimo secolo [6].

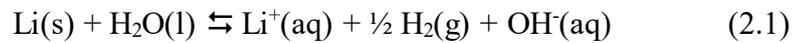
Nel XX secolo la nascita dell'elettronica di consumo ha portato alla richiesta di batteria con una densità energetica (energia specifica per unità di volume) sempre maggiore, richiesta che è stata accolta inizialmente dalle batterie nichel-cadmio, superate dalle LIB nei primi anni del 1990.

2.1.1 Excursus storico LIB

Il litio è un elemento che ha fin da subito attratto l'attenzione in campo elettrochimico per le sue notevoli proprietà:

- Basso peso molecolare (7 g/mol);
- Bassa densità (0.543 g/cm³);
- Il litio presenta una energia di coesione reticolare alta e una energia di ionizzazione e solvatazione molto bassa ($E^0 = -3.04$ V vs SHE);

L'alta reattività rende il litio un ottimo candidato per poter essere utilizzato come anodo ma allo stesso tempo ne limita fortemente l'utilizzo, come visto nel paragrafo 1.5 considerando le limitazioni cinetiche, la stabilità degli elettroliti acquosi si aggira intorno a 2 V vs SHE [2], ciò implica che il litio tende a reagire con il solvente, come è possibile vedere tramite l'analisi termodinamica introdotta al paragrafo 1.3 [5]:



$$\Delta_r G^0 = -214 \text{ kJ/mol} \quad (2.2)$$

Per risolvere tale problema i primi pionieri di tali batterie si concentrarono sull'utilizzo di elettroliti solidi. L'utilizzo di tali elettroliti però limitava molto le performance delle batterie e salvo poche eccezioni (batteria litio/iodio-PVP utilizzata nei pacemaker [7]), le batterie primarie al litio basate su elettroliti solidi non ebbero un gran successo. Nel 1975 per la prima volta Wittingham osservò il fenomeno di intercalazione del litio in dicalcogenuri dei metalli di transizione. Tale scoperta fu utilizzata dalla EXXON per realizzare per la prima volta una batteria secondaria al litio con elettrolita non acquoso (Li/TiS₂). L'utilizzo di elettroliti non acquosi consente di estendere la stabilità fino ad un potenziale di circa 4.6 V vs SHE [2] e ciò è dovuto essenzialmente alla formazione di un film di passivazione superficiale (SEI solid electrolyte interface), tale film è genericamente un conduttore ionico ma è anche un isolante elettrico, l'ingegnerizzazione del SEI è pertanto un processo molto complesso che verrà approfondito successivamente parlando di anodi. Anche in presenza del SEI, l'utilizzo del litio come anodo è ancora oggi problematico, in quanto, durante i ripetuti cicli di carica e scarica lo stripping e la deposizione nel litio non sono omogenee e portano alla formazione di dendriti (Figura 2-1). Tali dendriti possono cortocircuitare anodo e catodo fornendo un percorso a bassa resistenza per gli elettroni, con possibilità di ignizione dell'elettrolita infiammabile [8]:

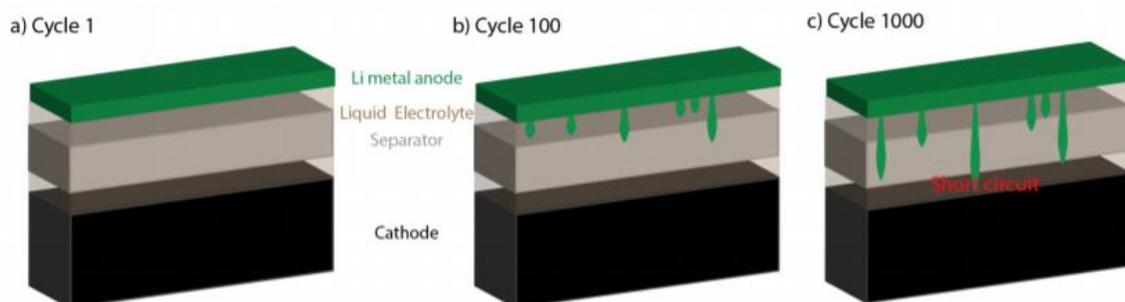


Figura 2-1: rappresentazione schematica delle formazioni delle dendriti su anodo di litio dovute ai ripetuti cicli di carica e scarica [8]

Senza contare che i processi di rottura e riformazione del SEI portano ad un continuo consumo di elettrolita e di litio, e alla formazione di isole nanometriche di litio altamente reattivo che riducono la stabilità termica della cella [6].

La necessità di trovare nuovi catodi capaci di intercalare reversibilmente il litio ad alte tensioni ha portato per la prima volta (1970) Goodenough e Muzichima a utilizzare LiCoO_2 (LCO) come catodo [9]. Nello stesso periodo i Bell Labs scoprirono che la grafite aveva un potenziale di intercalazione degli ioni Li^+ molto vicino al potenziale termodinamico del litio metallico, tuttavia l'intercalazione interessava ioni litio solvatati con conseguente esfoliazione della grafite e bassa ciclazione. Nel 1985 Yoshino e il suo gruppo osservarono per la prima volta che alcune tipologie di carbone coke erano stabili nelle condizioni richieste per il processo di intercalazione di ioni Li^+ , le regioni amorfe presenti nel materiale riuscivano infatti a svolgere un'azione protettiva dei domini cristallini dall'esfoliazione [10]. Tali scoperte portarono alla commercializzazione da parte di Sony nel 1991 della prima batteria agli ioni di litio (LIB lithium ion battery), basata sull'utilizzo di LCO come catodo e carbone coke come anodo (Figura 2-2):

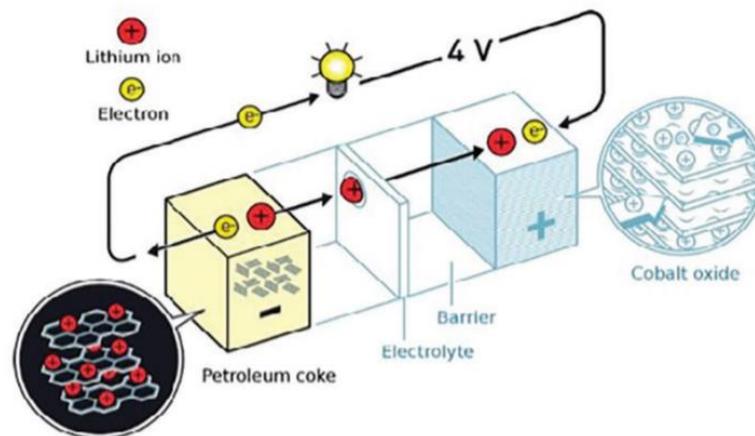
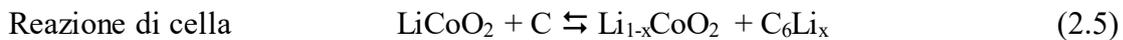


Figura 2-2: configurazione della batteria commercializzata dalla Sony nel 1991 (utilizzava come anodo coke di petrolio, come catodo LCO e come elettrolita una soluzione di PC contenente LiPF_6) [10]

Solo nel 1990 Dahn e colleghi mostrarono che utilizzando come solvente una miscela contenente carbonato di propilene (PC propylene carbonate) e carbonato di etilene (EC ethylene carbonate) si otteneva la formazione di un SEI stabile durante la prima intercalazione, facilitata dalla presenza di EC. Tutto ciò portò infine nel 1993 a sostituire il carbone coke con la grafite, e alla nascita delle LIB come le conosciamo attualmente.

2.2 LIB-analisi e descrizione dei componenti

Il meccanismo di funzionamento della batteria LIB può essere riassunto come riportato nelle equazioni 2.3-2.5:



In cui la freccia di destra indica la carica e la freccia di sinistra indica la scarica; tale meccanismo viene denominato “rocking-chair” in quanto entrambi gli elettrodi intercalano ioni litio. Nel prosieguo del testo verranno analizzate alcune tipologie di catodi, anodi ed elettroliti, evidenziandone i principali vantaggi e svantaggi.

2.2.1 Catodi

Come anticipato nel paragrafo 2.1.1, il primo catodo utilizzato nelle batterie LIB è stato LCO, la struttura di tale materiale può essere rappresentata come una serie stratificata di ottaedri di ossidi di cobalto e litio (Figura 2-3):

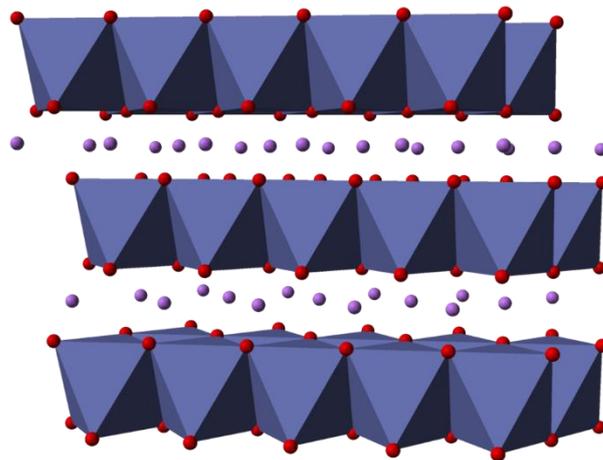


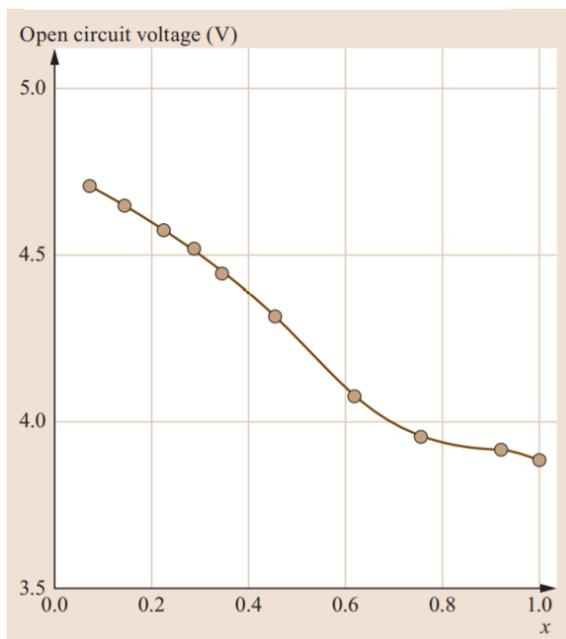
Figura 2-3: modello della struttura cristallina di LCO

Viste le dimensioni molto differenti di Li e Co la sintesi è molto semplice ed è possibile ottenere un composto perfettamente stratificato, senza nessun mescolamento dei due cationi. La curva di scarica delle varie tipologie di catodo può essere spiegata attraverso la regola delle fasi di Gibbs (equazione 2.6):

$$F = C - P + 2 \quad (2.6)$$

In cui F rappresenta il numero di gradi di libertà (parametri termodinamici che devono essere specificati per descrivere il sistema), C è il numero di componenti che prendono parte alla reazione e P è invece il numero di fasi. Se il numero di componenti è uguale al numero delle fasi, una volta che si specificano la pressione e la temperatura non ci sono altri gradi di libertà da saturare e il voltaggio dovrà essere costante [2]. LCO presenta un comportamento di regione a singola fase nell'intervallo $1 < x < 0.7$ (Figura 2-4) [9]:

Figura 2-4: OCV di Li_xCoO_2 in funzione di x [9]



Non è possibile usufruire di tutta la curva ma si può rimuovere reversibilmente il litio solo fino ad una composizione di $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$, con un potenziale di cut off superiore di 4.2 V ed una capacità intorno a $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Superata la regione dei 4.2 V si verificano distorsioni della struttura e dissoluzione del cobalto. Sebbene LCO superi gli altri catodi in termini di energia per unità di volume, la bassa energia per unità di massa, gli elevati costi e il grosso impatto ambientale del cobalto, hanno spinto la ricerca verso nuovi catodi.

Un catodo che, a differenza di LCO, ha un impatto ambientale molto basso è LiMnO_2 , ottenibile attraverso sintesi di scambio ionico di NaMnO_2 con sali di litio in solventi organici a basse temperature (inferiori a $150 \text{ }^\circ\text{C}$). Tale materiale tuttavia arrivati alla composizione di $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ non è stabile e tende a riarrangiarsi nella forma di spinello LiMn_2O_4 (LMO), con notevole perdita della capacità (da 220 a $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), anche se è possibile ridurne l'incidenza procedendo ad una sostituzione parziale di Mn^{3+} con cobalto (10 % minimo).

Una alternativa interessante, visto il basso costo e il basso impatto ambientale, potrebbe essere quella di utilizzare direttamente LMO come catodo, tale materiale, come detto in precedenza, presenta una struttura a spinello con l'ossigeno che si dispone secondo una struttura cristallina di tipo CFC, il litio che occupa $1/8$ dei siti tetraedrici e il manganese che occupa $1/2$ dei siti ottaedrici. Tale struttura è molto interessante, in quanto permette

di intercalare e deintercalare gli ioni litio secondo un percorso di tipo tridimensionale. Se analizziamo la curva di scarica di LMO (Figura 2-5):

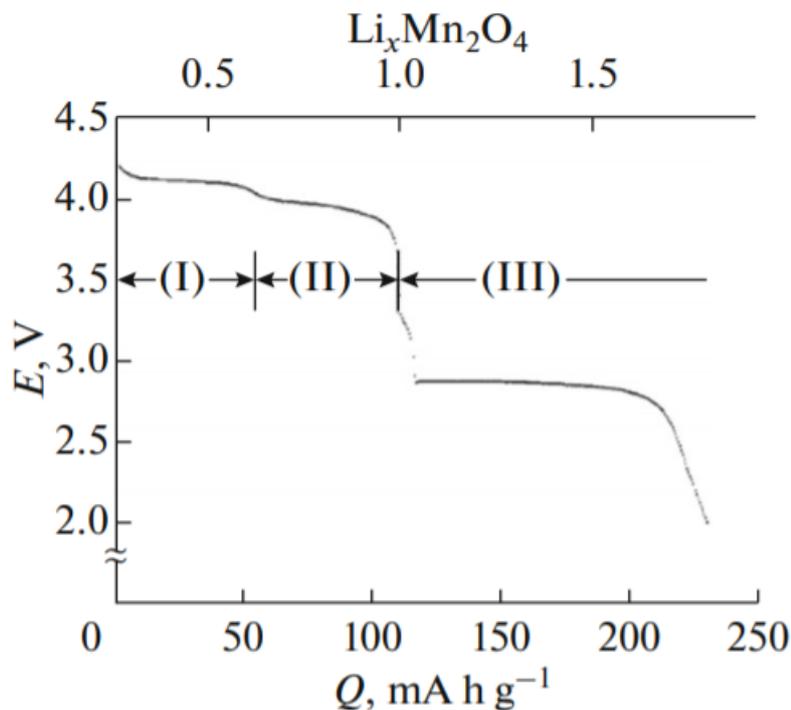


Figura 2-5: profilo di scarica di $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ con x variabile tra 0.3 e 1.8 [6]

Si osservano un plateau intorno ai 4 V e uno a 3 V. Nella regione dei 4 V si nota la presenza di 2 fasi ma l'integrità della struttura è preservata, nella regione a 3 V abbiamo invece un cambio di struttura che da cubica diventa tetragonale con incremento del volume di cella e danni a livello strutturale. Lavorando unicamente con il primo plateau si raggiunge una capacità di 120 mA h g^{-1} con una composizione finale di $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Oltre alla bassa capacità LMO non garantisce nemmeno una ciclazione elevata, in quanto durante i ripetuti cicli di carica e scarica avviene la disproportionazione di Mn^{3+} a Mn^{4+} e Mn^{2+} , quest'ultimo è solubile nell'elettrolita (la dissoluzione è inoltre favorita dagli alti voltaggi e dalle alte temperature). Per evitare la dissoluzione uno degli approcci utilizzati è quello di sostituire parte del manganese con altri elementi in maniera tale da aumentarne lo stato di ossidazione medio (oltre 3.5), l'aumento di stabilità si paga però al costo della capacità che si riduce inevitabilmente. Sostituendo Mn^{3+} con Al^{3+} si riesce a mantenere il numero di ossidazione inalterato e anche a garantire una minima riduzione di capacità che resta stabile durante la ciclazione.

Il dopaggio di LMO con nichel consente invece di ottenere materiali del tipo LNMO. Tali materiali se usati come catodi presentano una regione di funzionamento a 5 V, la cui

lunghezza in termini di capacità è legata alla quantità di materiale dopante. A differenza di ciò che succede con LMO, lo stato di ossidazione del manganese non varia durante la ciclazione e la dissoluzione dello stesso è molto limitata, tuttavia la sintesi è molto complessa e non esiste nessun elettrolita stabile ad un voltaggio così elevato.

Altro catodo molto interessante è LiNiO_2 , tale catodo è isostrutturale con LCO e presenta una capacità teorica di $273 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, tuttavia la sintesi è molto complessa e non stechiometrica e raggiungere tale capacità all'atto pratico è difficile, inoltre, se il contenuto di nichel nello strato di litio supera il 50 % si forma una nuova fase che è elettrochimicamente inerte [6]. Sostituzioni parziali del nichel con il manganese partano alla formazione di catodi del tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_2$ con y massima di 0.6 (LiMnO_2 e LiNiO_2 non presentano la stessa struttura e non è possibile raggiungere valori superiori), i migliori risultati si ottengono lavorando con temperatura di ricottura superiori a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e operando con y di 0.5, ottenendo un catodo con capacità superiore a $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ contenente entrambe le coppie $\text{Ni}^{2+/4+}$ ed $\text{Mn}^{3+/4+}$ [9] ma di sintesi molto complessa. Sostituzioni parziali del nichel con il cobalto vanno invece a migliorare la stabilità e di conseguenza consentono di ottenere un maggior numero di cicli.

Tale lavoro di doping culmina infine con la nascita di catodi di tipo NMC in cui, grazie ad un bilanciamento delle proprietà apportate dai tre metalli di transizione (Figura 2-6), è possibile ottenere ottime caratteristiche in termini di ciclazione, capacità e sicurezza:

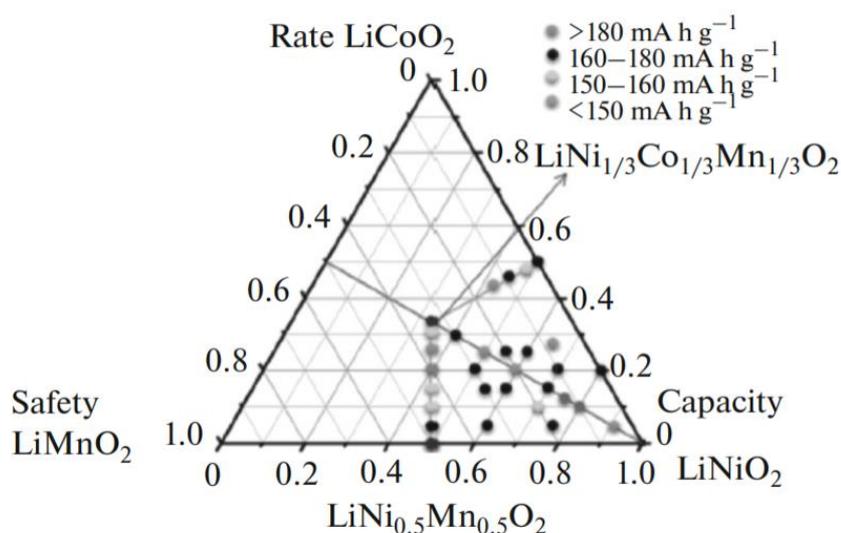


Figura 2-6: diagramma triangolare NMC in funzione della frazione dei 3 metalli di transizione [9]

Nei catodi NMC il magnesio è elettrochimicamente inerte e serve unicamente a stabilizzare la struttura e ad agire come riempitivo economico e a basso impatto

ambientale. Il cobalto facilita la sintesi e l'ottenimento di composti in cui non è presente mixing cationico, da LiNiO_2 possiamo invece rimuovere molto più litio e ottenere una capacità maggiore. Ottimi risultati si ottengono utilizzando il composto simmetrico NMC333 che mostra una capacità stabile durante la ciclazione di $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ con un voltaggio variabile tra 2.5 e 4.3 V.

Per ottenere NMC con maggiore capacità bisogna aumentare il contenuto di nichel, al costo però di avere delle metodiche di sintesi più complesse (condotte in ambienti ricchi di ossigeno e con un basso contenuto di CO_2 e umidità per evitare la formazione di Li_2CO_3 e LiOH sulla superficie del materiale, accompagnata dalla perdita di ossigeno e conseguente riduzione del nichel da Ni^{3+} a Ni^{2+}), ambienti di stoccaggio del materiale problematici e una bassa stabilità termica. Problemi parzialmente risolvibili tramite coating o utilizzo di materiali che presentano un gradiente di nichel con un maggior contenuto interno e un minor contenuto in superficie.

Altra possibilità per stabilizzare LiNiO_2 è quella di sostituire parzialmente Ni^{3+} con Al^{3+} con formazione di catodi del tipo $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, tale materiale mostra una capacità molto inferiore ($150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ma che viene mantenuta in maniera stabile durante la ciclazione. Tutto ciò è dovuto al fatto che l'alluminio non partecipa all'elettrochimica del materiale ma agisce unicamente come stabilizzante, aumentando la stabilità durante la ciclazione e la stabilità termica; si riscontra tuttavia ancora miscelazione cationica con il litio. Per tener conto di ciò sono stati sviluppati catodi del tipo NCA con sostituzione parziale del nichel con alluminio e cobalto.

Infine abbiamo LiFePO_4 (LFP), tale materiale presenta una bassa capacità ($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ma rispetto al cobalto e al nichel ha un impatto ambientale trascurabile, oltre ad essere molto economico. La curva di scarica di LFP presenta un singolo plateau a 3.55 V il che lo rende stabile, a differenza di LCO, nei confronti dei comuni elettroliti utilizzati, oltre a presentare anche un'ottima stabilità termica. Principale problema di LFP è la bassa conduttività elettrica e la bassa diffusività del litio. Per affrontare il primo problema si ricorre in genere al coating con materiali carboniosi (di cui si parlerà in maniera approfondita nel capitolo 3), oppure al dopaggio. La struttura di LFP consta di ottaedri di LiO_6 , ottaedri di FeO_6 e tetraedri di PO_4 (Figura 2-7):

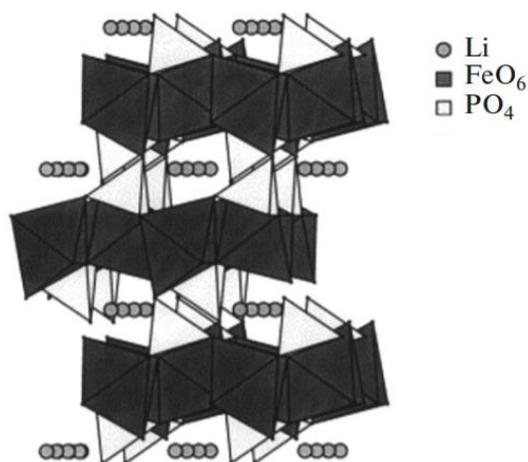


Figura 2-7: struttura LFP [6]

La diffusione del litio è limitata a canali monodimensionali, uno dei possibili approcci per facilitare la diffusione è quello di utilizzare il materiale in forma nanometrica, cosa non possibile con catodi che lavorano a voltaggi più alti in quanto incrementando la superficie di contatto con l'elettrolita si facilita la reazione con lo stesso [6].

Ovviamente esistono numerose altre tipologie di catodi e numerosi altri approcci, come ad esempio l'utilizzo di più catodi contemporaneamente [11] o l'utilizzo di catodi ad altro contenuto di litio, l'analisi di tali catodi tuttavia esula dagli scopi del seguente elaborato.

2.2.2 Anodi

In tale paragrafo verranno fornite informazioni inerenti alle principali tipologie di anodi utilizzati nelle moderne batterie agli ioni di litio, ad iniziare da quelli a base di carbonio.

Gli anodi a base di carbonio si basano, come accennato brevemente in precedenza, su processi di intercalazione (equazione 2.4) legati alla cristallinità e alla morfologia del carbonio utilizzato. La grafite è sicuramente la tipologia di carbonio più presente nelle moderne LIB, grazie all'elevata capacità teorica ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), alla bassa capacità irreversibile, alla buona ciclazione e al potenziale di riduzione in forma litiata molto vicino a quello del litio metallico. Tale materiale presenta una struttura stratificata di piani, ogni piano a sua volta è costituito da fogli esagonali di grafene, in cui il carbonio presenta una ibridazione di tipo sp^2 , e i vari strati sono legati attraverso forze di van der Waals, con formazione di una struttura di tipo ABAB... (Figura 2-8) [12]:

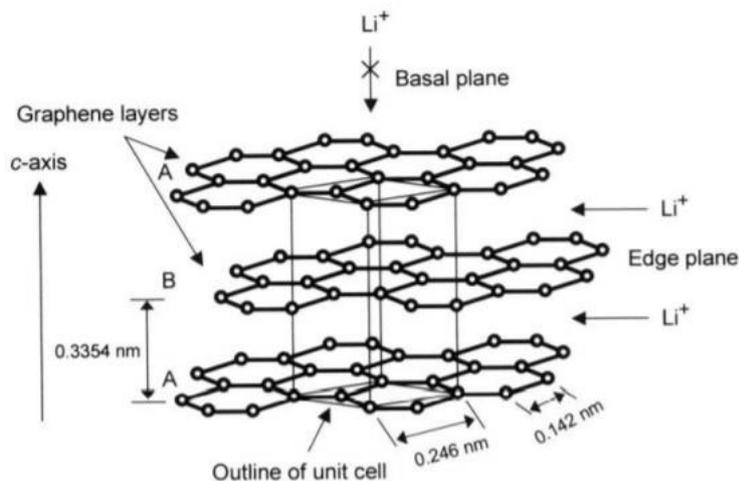


Figura 2-8: struttura cristallina della grafite [12]

Come è possibile vedere dalla figura 2-8, nei cristalli di grafite possiamo individuare due superfici fondamentali, ovvero, le superfici normali e quelle parallele all'asse c. Tali superfici sono chiamate rispettivamente piani basali e piani angolari, la loro presenza comporta l'ottenimento di una struttura fortemente anisotropica e ciò è particolarmente importante quando si va ad analizzare più in dettaglio il processo di intercalazione.

Sebbene la grafite esista in natura viene tendenzialmente ad essere sintetizzata pirolizzando materiali a base di carbonio a temperature intorno ai 3000 °C. Insieme alla grafite, al variare della temperatura di trattamento, possono essere ottenuti tutta una serie di materiali carboniosi caratterizzati in genere da imperfezioni nella disposizione dei piani di grafene adiacenti (disordine turbostatico) e strati fortemente disorganizzati. I materiali carboniosi trattati a temperature inferiori presentano gradi di cristallinità ridotta e possono essere classificati in due categorie:

- Carboni morbidi o grafitizzabili;
- Carboni duri o non grafitizzabili;

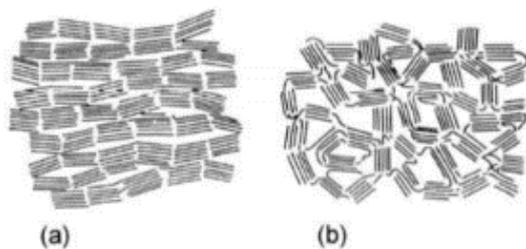


Figura 2-9: rappresentazione schematica dei carboni morbidi (a) e duri (b)

Nei carboni morbidi (Figura 2-9 (a)) troviamo piccoli domini cristallini (cristalliti) stratificati e orientati nella stessa direzione, il nome grafitizzabile deriva dal fatto che fornendo energia, attraverso un aumento di temperatura, tali strutture si possono disporre in forma di grafite. Viceversa, nei carboni duri i

domini cristallini sono disposti in maniera totalmente casuale (Figura 2-9 (b)) ed è molto complesso sviluppare un'orientazione ordinata anche operando ad alte temperatura. Come si evince da quanto detto, la temperatura di trattamento (HTT heat-treatment temperature) a cui possono essere sottoposti i materiali carboniosi è particolarmente importante, i carboni morbidi ottenuti a temperature superiori a 2400 °C mostrano capacità fino a 370 mAh·g⁻¹, al diminuire di HTT la capacità specifica si riduce, per poi aumentare nuovamente al di sotto dei 2000 °C. I carboni duri genericamente presentano capacità specifiche inferiori, con piccole eccezioni, la grafite naturale e artificiale, ottenuta trattando i carboni morbidi a temperature oltre i 2400 °C, invece la ritroviamo nella regione A di Figura 2-10:

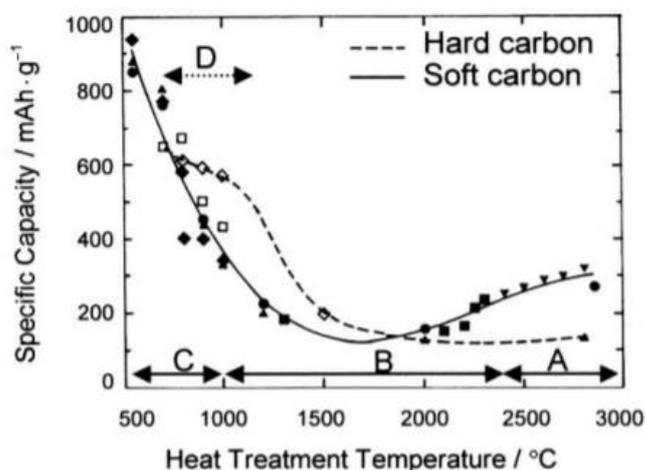


Figura 2-10: relazione che intercorre fra capacità specifica e temperatura di trattamento di carboni morbidi e duri [12]

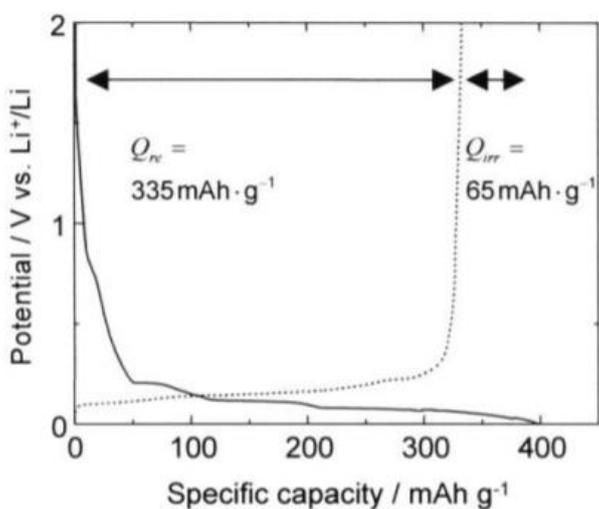


Figura 2-11: curve di carica e scarica della grafite naturale al 1° ciclo operando in soluzione 1 M LiClO₄/EC+DEC(1:1 in volume) [12]

Per capire perché nelle moderne LIB si preferisce utilizzare la grafite, e non le altre tipologie di carbonio, bisogna andare ad analizzare la curva di scarica di quest'ultima.

Analizzando in dettaglio la curva di scarica di figura 2-11 è possibile evincere che la maggior parte della deintercalazione avviene ad un potenziale inferiore di 0.25 V ed è accompagnata da tre plateau. La capacità di carica non viene totalmente recuperata ma si perde sempre una minima quantità di capacità durante il primo ciclo, tale capacità viene

denominata capacità irreversibile (Q_{irr}) ed è sempre presente indipendentemente dalla tipologia di materiale carbonioso. Nei cicli successivi la grafite mostra una efficienza di Coulombica del 100% con una capacità reversibile di circa $335 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

L'intercalazione degli ioni litio nella grafite è un processo molto complesso ed è caratterizzato da un fenomeno di staging (Figura 2-12):

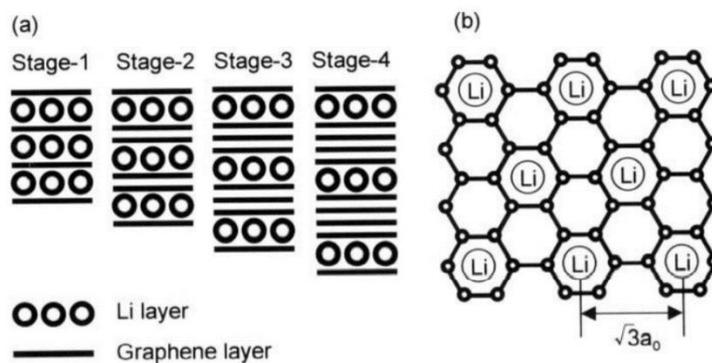


Figura 2-12: (a) rappresentazione grafica del fenomeno di staging (b) disposizione degli ioni di litio sul singolo piano di grafene [12]

Con staging si intende l'alterazione periodica degli strati di intercalato e dei fogli di grafene (genericamente gli stadi vengono classificati in base ad n , numero di piani di grafene compresi fra due piani di intercalato). Nel primo stadio di intercalazione, riportato in Figura 2-12 (a), possiamo vedere che nel singolo piano (Figura 2-12 (b)) gli ioni di litio si dispongono a formare una struttura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ con composizione LiC_6 , tali stadi si susseguono man mano che procede l'intercalazione da n maggiori a n minori:

Stadio 1 diluito \leftrightarrow Stadio 4	210 mV
Stadio 2L \leftrightarrow Stadio 2	120 mV
Stadio 2 \leftrightarrow Stadio 1	90 mV

Dove stadio 1 diluito indica uno stadio in cui gli ioni litio sono intercalati in maniera totalmente casuale, stadio 2L, invece, indica uno stadio 2 in cui non esiste ordine nel singolo piano (liquid like) [12].

Nei carboni morbidi con HTT inferiori ai $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ le curve di carica e scarica non presentano plateau ma sono curve monotone crescenti e decrescenti, l'assenza del fenomeno di staging indica che gli ioni litio sono intercalati in maniera totalmente casuale. Per spiegare la minore capacità, bisogna considerare che quando gli ioni litio

vengono intercalati fra i piani di grafene la loro configurazione passa da una forma di tipo ABAB a una forma di tipo AAAA, se nel materiale carbonioso è presente disordine turbostatico ciò viene ad essere impedito. Per spiegare la maggiore capacità al diminuire della HTT bisogna considerare che la presenza di carbonio senza una organizzazione precisa porta ad avere una bassa densità, conseguentemente gli ioni litio hanno più spazio libero nel processo di intercalazione. Le parti fortemente disordinate scompaiono del tutto intorno ai 2000 °C ma per eliminare anche il disordine turbostatico sono necessarie temperature superiori.

Carboni morbidi con HTT inferiori ai 1000 °C presentano capacità anche maggiori rispetto a quella della grafite, se tali materiali non vengono ad essere utilizzati come anodi è perché presentano delle curve di carica e scarica con una forte isteresi (ciò implica che parte della energia elettrica stoccata nell'anodo viene ad essere dissipata sotto forma di calore durante la ciclazione), oltre ad avere dei processi fortemente irreversibili con perdita di metà capacità nel giro di pochi cicli. Analogamente, anche i carboni duri con HTT inferiori ai 1000 °C presentano capacità molto elevate e sono caratterizzati dalla presenza di un plateau ad un potenziale di 0.05 V. Tale comportamento viene descritto con un modello chiamato “house of card” che comporta la formazione di cluster di litio all'interno di un ammasso disorganizzato di fogli di grafene. Tali carboni non vengono ad essere utilizzati poiché, oltre alla bassa densità, sono fortemente igroscopici e presentano il rischio che si formi litio metallico in fase di carica e tendono a perdere capacità ad elevate densità di corrente.

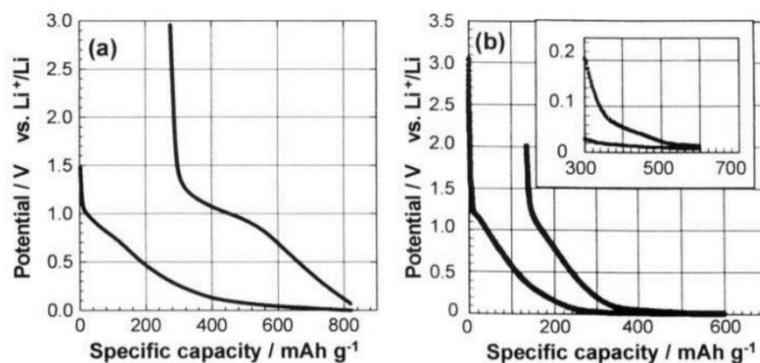


Figura 2-13: Curve di carica e scarica di carboni morbidi (a) e duri (b) [12]

2.2.2.1 Solid Electrolyte interface

L'esistenza di uno strato di passivazione superficiale (SEI) sull'anodo di grafite è cosa ben nota e provata, la sua formazione, anche utilizzando solventi non acquosi, è

inevitabile lavorando a potenziali molto bassi. La presenza del SEI contribuisce alla maggior parte della impedenza della cella e alla capacità irreversibile vista nel precedente paragrafo, essa è tuttavia fondamentale in quanto evita ulteriore decomposizione dell'elettrolita e svolge un ruolo importante nel garantire la sicurezza e la ciclazione delle LIB [12], per tale motivo analizzare la composizione, la stabilità e l'influenza sulle performance di cella legate al SEI è molto importante ed è stato il focus di molte ricerche, di cui si riporteranno brevemente i risultati.

È oggi noto che i principali costituenti del SEI, lavorando con soluzione a base di EC, sono alchilcarbonati (in particolare $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ [12]) la cui presenza è dovuta a reazioni di riduzione incomplete dei carbonati utilizzati come solventi che coinvolgono meccanismo di trasferimento a singolo elettrone [9]. Ulteriori analisi suggerirebbero anche un meccanismo che coinvolge la scissione di gruppi acil-O e la ricombinazione radicalica, meccanismo confermato dalla presenza di alcossidi $((\text{CH}_2\text{OLi})_2)$ e ossalati. Alcune analisi hanno inoltre individuato segni di una possibile polimerizzazione, ciò ha portato a ipotizzare la presenza di una interfaccia costituita da sali di litio inorganici avvolti in una matrice polimerica amorfa. Inizialmente si è proposta la presenza di policarbonati, tali strutture però sono termodinamicamente instabili e perdendo CO_2 tendono a formare ossido di polietilene (PEO), meccanismo in parte confermato dalla presenza di oligomeri con una struttura ripetitiva di glicole etilenico, anche se più probabilmente si ha la presenza di copolimeri casuali di policarbonati e polieteri. Altro componente controverso è il carbonato di litio (Li_2CO_3), la sua presenza sembrerebbe non derivare da processi di riduzione dei carbonati organici ma bensì da processi secondari che coinvolgono il contatto con l'umidità.

Sebbene la costituzione chimica del SEI sia materia complessa, ancor più complessa è la morfologia con cui si presenta la distribuzione dei diversi componenti individuati. Attraverso studi superficiali di tipo XPS è stato possibile rivelare la presenza di una struttura fortemente anisotropica con piani angolari ricchi di componenti inorganici e piani basali ricchi di componenti organici (prevalentemente polimeri), la comprensione di tale struttura passa attraverso lo studio del processo di cointercalazione del solvente. Se si osserva la prima reazione di carica che interessa l'anodo di grafite è infatti possibile osservare una drastica espansione, dovuta alla cointercalazione del solvente. Segue la decomposizione dello stesso e la formazione di prodotti che permangono stabilmente fra i piani di grafite, impedendone in tal modo l'esfoliazione e l'ulteriore intercalazione di

molecole di solvente [12]. Lo sviluppo di tale processo sull'anodo di grafite differisce molto rispetto a ciò che si avrebbe con altri elettrodi, in quanto è caratterizzato da:

- Sequenzialità;
- Regioselettività;

Le specie iniziano ad accumularsi sui piani angolari a potenziale relativamente alti (≈ 1 V) e solo a potenziali più bassi il tutto si estende ai piani basali, ciò implica che alcuni componenti andranno a ridursi preferenzialmente sui piani angolari e di conseguenza si ha la possibilità di alterare la chimica del SEI attraverso l'utilizzo di appositi additivi:

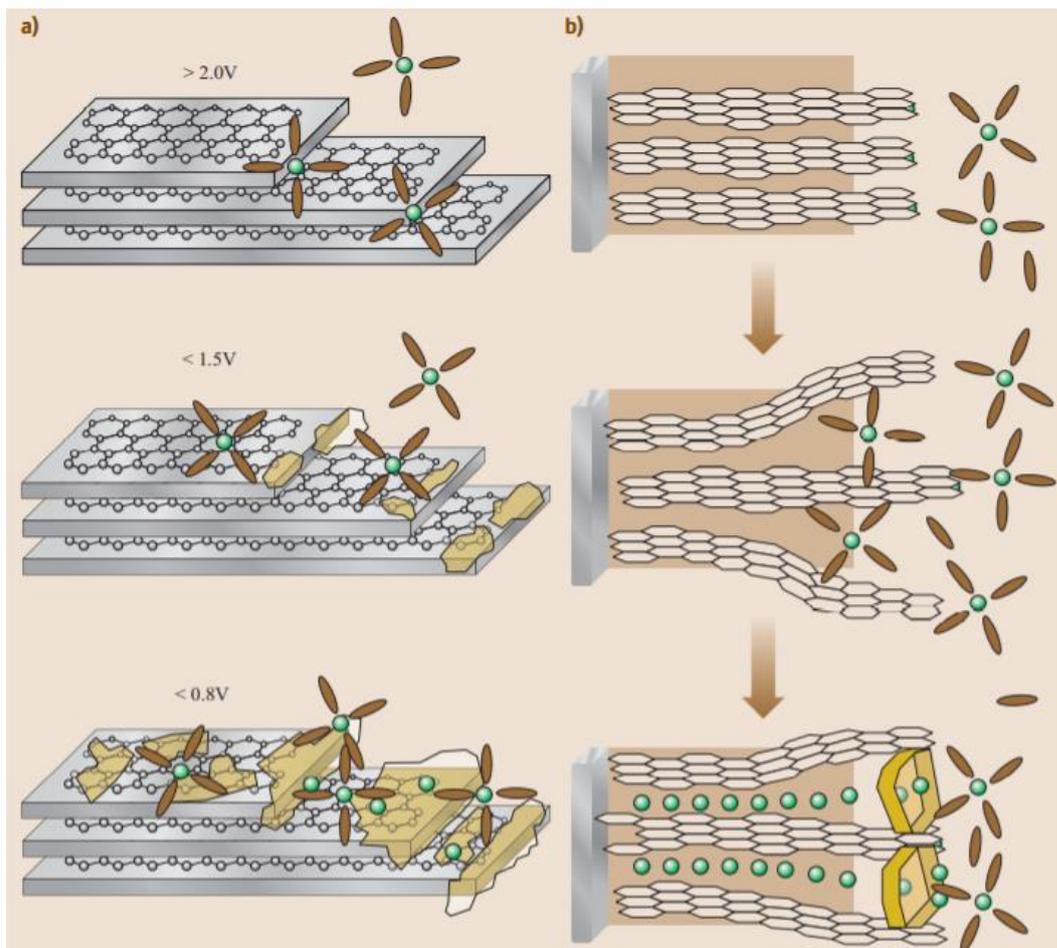


Figura 2-14: rappresentazione grafiche delle sequenzialità e delle regioselettività del SEI (a) meccanismo di formazione del SEI (b) [9]

Miglior prova a supporto di tale modello è stata la verifica, attraverso analisi di diffrazione dei raggi x, della presenza del composto intermedio di intercalazione (GIC graphite intercalation compound) quando si ha nella formulazione del solvente PC (quando il potenziale raggiunge un valore di circa 1 V la distanza fra due piani di grafite passa da 0.33 a 1.59 nm per poi ritornare a 0.35 nm dopo la decomposizione). La presenza di GIC

a seguito di altre tipologie di carbonati potrebbe essere possibile ma il composto intermedio ha vita troppo breve per poter essere catturato sperimentalmente, di certo la struttura di solvatazione dello ione litio è molto importante e gioca un ruolo fondamentale nel definire della chimica della interfaccia.

Una volta ottenuta la formazione del SEI, esso agisce come isolante elettronico e come conduttore ionico, il meccanismo più accreditato a descrivere la conduzione ionica nel SEI prevede un movimento a “salti” degli ioni di litio. Utilizzando Li_2CO_3 in forma cristallina, Qi e il suo gruppo dimostrarono che la barriera di energia potenziale coinvolta in tale meccanismo può essere notevolmente ridotta se gli ioni litio si muovono attraverso una serie di stadi penta e tetra coordinati da leganti ossigenati. L’interfaccia non solo impedisce l’effetto tunnel degli elettroni ma impedisce la diffusione delle molecole di solvente, ciò implica che prima di poter essere intercalato uno ione litio deve subire un processo di desolvatazione, il che implica che le LIB presentano processi di carica molto più complessi, in termini di resistenza, rispetto alla scarica [9]. Concludiamo il paragrafo relativo agli anodi fornendo alcune informazioni su due possibili sostituti dei materiali carboniosi con caratteristiche totalmente opposte.

La ricerca di materiali anodici capaci di lavorare a basso potenziale e con grandi capacità fanno di $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) un materiale all’apparenza poco interessante, tuttavia, tale materiale merita lo stesso di essere analizzato più in dettaglio in quanto è sicuramente fra i materiali anodici quello più stabile e sicuro. Fra tutti gli anodi basati sul titanio, LTO in forma di spinello di fatto presenta un’ottima reversibilità e un potenziale di intercalazione di 1.55 V fino ad una composizione di $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con variazioni di volume praticamente trascurabili. L’alto potenziale di intercalazione garantisce di lavorare in condizioni molto più sicure, limitando la formazione di SEI (consentendo in tal modo una rapida ricarica) e lo sviluppo di dendriti, LTO non è tuttavia esente da problemi, in particolare la bassa capacità di $175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ e la bassa conducibilità elettrica ne limitano fortemente l’utilizzo, soprattutto ad alti tassi di scarica e ostacolano la diffusione degli ioni litio [13]. Per mitigare la bassa conducibilità gli approcci utilizzati sono due, l’introduzione di materiali esterni, attraverso coating con materiali carboniosi o doping con cationi capaci di ridurre il band gap, oppure, approccio estensivamente utilizzato è sicuramente la riduzione a scala nanometrica.

La riduzione a scala nanometrica consente persino l'utilizzo di LTO in forma pura, un possibile meccanismo per spiegare perché ciò avvenga ipotizza che incrementando l'area superficiale si favorisca la conversione di LTO nella corrispondente forma litiata, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a differenza di LTO, presenta una buona conducibilità e la creazione di una rete interconnessa di tale fase crea un percorso per gli elettroni permettendo l'ulteriore intercalazione. Investigare la veridicità di tale meccanismo è però molto complesso in quanto entrambe le forme del materiale possiedono gli stessi parametri di reticolo. Oltre a ciò, un altro fenomeno interessante che interviene nell'LTO nanostrutturato è la presenza di una capacità irreversibile (si perde circa il 40% della capacità iniziale) non trascurabile al di fuori dell'intervallo 1.4-1.6 V durante il primo ciclo operativo.

Tramite analisi di microscopia a forza atomica condotte su film nanometrici di LTO è stato possibile verificare che sebbene non vi siano variazioni apprezzabili della superficie, in accordo con il modello proposto, all'aumentare della carica si verifica la comparsa di grani conduttivi del materiale che andranno a ricoprire l'intera area dello stesso a intercalazione ultimata (Figura 2-15):

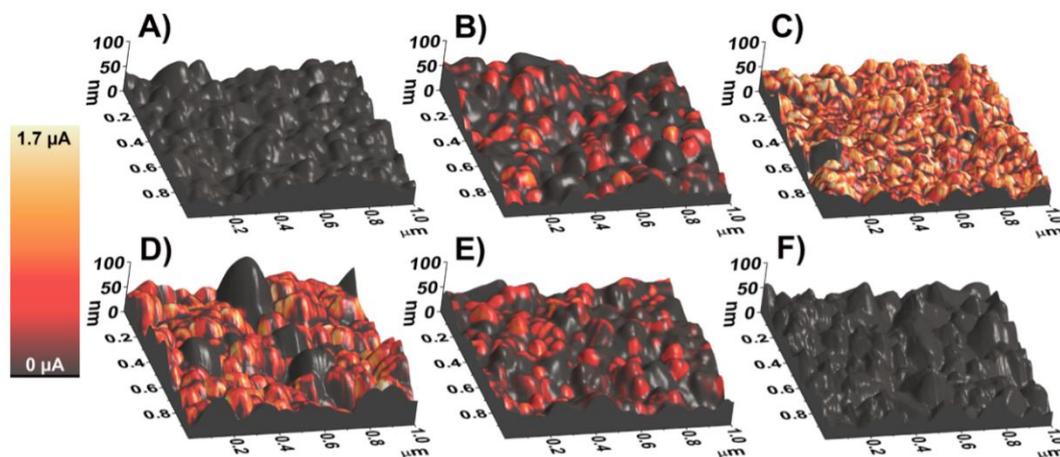
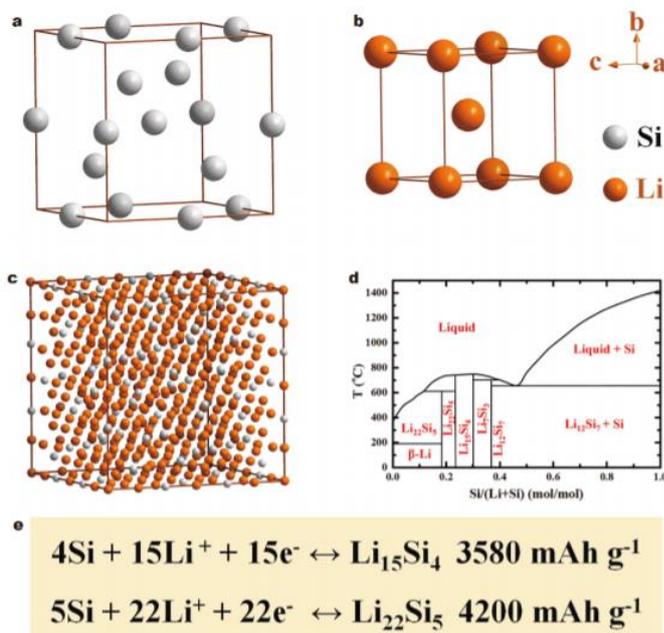


Figura 2-15: rappresentazione 3D di film di LTO nanometrici a vari stati di carica e scarica: in forma pura (a), al 50% di scarica (b), scarica a 1.5 V (c), carica a 1 V (d), al 50% di carica (e), carica a 2 V (f) [14]

Come è possibile vedere tramite la Figura 2-15 (b), la presenza di grani conduttivi discreti e non equamente distribuiti sulla superficie suggerirebbe che la conversione di LTO non sia continua, come si pensava in passato, ma bensì proceda attraverso un limitato numero di canali capaci di connettere i collettori di corrente e l'elettrolita. Superato il plateau di scarica di 1.5 V fino al potenziale di 1 V è possibile inoltre osservare che la dimensione media delle singole particelle tende ad aumentare, mentre la conducibilità elettrica si riduce. Poiché LTO non tende a formare SEI, una possibile spiegazione di tale fenomeno

sarebbe la creazione di punti localizzati con una concentrazione di ioni litio maggiore (anche se vari studi sostengono la possibile formazione di un SEI), il che spiegherebbe anche la perdita di capacità iniziale. La variazione morfologica non è irreversibile e viene in buona parte recuperata durante la ricarica, a 2 V inoltre è possibile verificare la comparsa di zone piana leggermente conduttive, a tali zone sarebbe dovuta la riduzione di sovratensione di attivazione e la reversibilità dei cicli successivi, all'aumentare del numero di cicli si viene infatti a formare una matrice conduttiva che permane nel materiale anche ad elevati potenziali [14].

Altro materiale anodico che negli anni sta acquistando una importanza sempre maggiore è il silicio, tale materiale, raramente presente in forma elementare in natura, è costituito da una struttura cubica simile a quella del diamante in cui il ogni atomo di silicio è legato ad altri 4 atomi. Ciò che rende interessante il silicio, rispetto ai materiali visti in precedenza, è il fatto che il suo meccanismo di interazione con gli ioni litio non è basato



su un semplice processo di intercalazione, ma bensì sulla formazione di leghe. Tale meccanismo rende possibile ospitare fino a 4.4 atomi di litio per atomo di silicio (Li₂₂Si₅) raggiungendo capacità teoriche dell'ordine di 4200 mAh·g⁻¹, a prezzo però di una enorme espansione volumetrica (il volume della cella elementare passa da 40.88 Å³ a 1617 Å³ [8]).

Figura 2-16: struttura cristallina del silicio (a), struttura cristallina del litio a temperature superiori a -201°C (b), struttura cristallina di Li₂₂Si₅ (c), , diagramma di fase dei sistemi litio-silicio (d), reazione elettrochimica e capacità teorica in funzione della lega prodotta (e) [15]

Come è possibile vedere in Figura 2-16 (d) durante il processo di introduzione degli ioni litio si passa attraverso una serie di fasi cristalline e nello specifico LiSi, Li₁₂Si₇, Li₁₅Si₄ e infine Li₂₂Si₅ [15]. L'espansione di volume al variare delle fasi segue una relazione quasi perfettamente lineare (Figura 2-17):

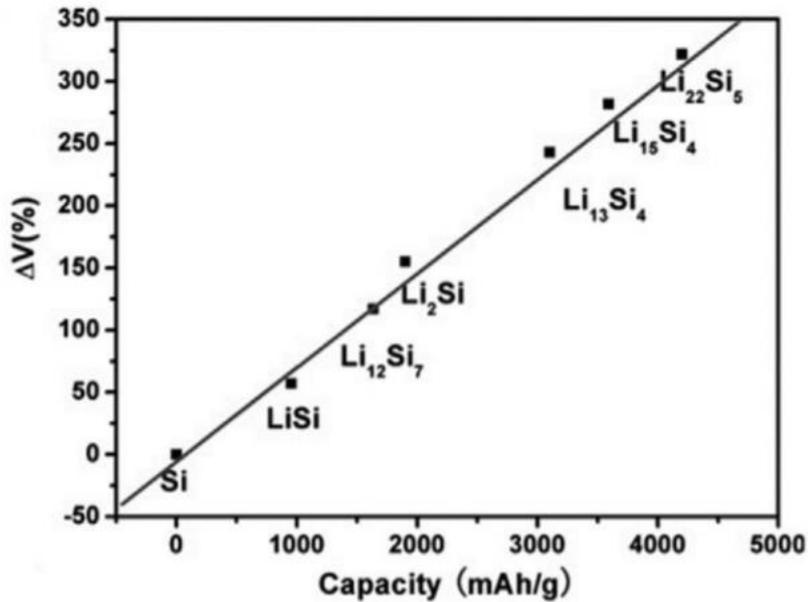
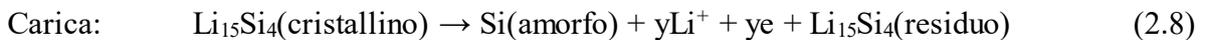
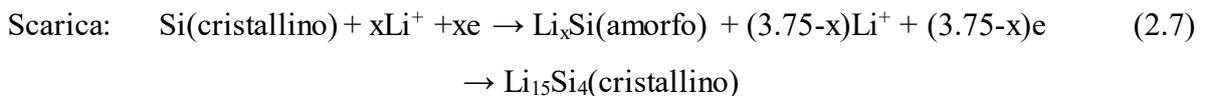


Figura 2-17: relazione che intercorre fra la variazione di volume e le fasi nel diagramma Li-Si [16]

Sebbene le fasi cristalline posseggano una minore energia di formazione, lavorando a temperatura ambiente le corrispettive fasi amorfè (Li_xSi con $x=0-3.75$) sono più stabili dal punto di vista cinetico e si formano in maniera preferenziale durante il processo elettrochimico. Si può verificare inoltre che nel momento in cui x raggiunge il valore 3.75 la fase amorfa tende a trasformarsi nella corrispettiva fase cristallina, il processo può essere così schematizzato:



Nella reazione 2.8 la quantità residua di fase cristallina può essere evitata operando con un potenziale superiore a 70 mV [17]. Durante il secondo ciclo, nel momento in cui gli ioni di litio reagiscono con il silicio amorfo non abbiamo più una regione bifase e, in accordo con l'equazione 2.6, le curve di carica e scarica assumono la forma riportata in Figura 2-18:

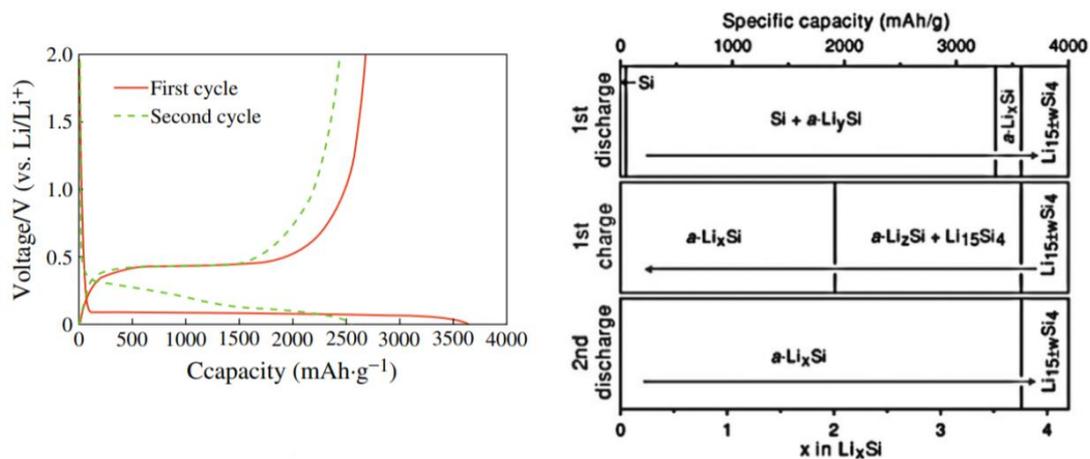


Figura 2-18: profilo di carica e scarica di un elettrodo di silicio in polvere [17] con associato il corrispondente diagramma di fase [16]

Sebbene tale meccanismo di reazione garantisca capacità molto elevate, la maggior parte della capacità viene ad essere persa irreversibilmente nel primo ciclo, fino ad arrivare a capacità molto ridotte nel giro di 10 cicli. Le ragioni del perché ciò avvenga possono essere facilmente intuite se si fa riferimento a quanto è possibile vedere in Figura 2-16 (c):

- Il grande cambiamento di volume degli anodi di Si comporta un aumento della resistenza interna, la polverizzazione delle particelle di Si e il distacco dal materiale conduttivo che agisce da collettore di corrente;
- L'espansione volumetrica va ad intaccare anche la stabilità del SEI e ciò porta ad un rapido aumento dell'impedenza durante la ciclazione, dovuto alla continua rottura e riformazione dello stesso;

Entrambi i processi sono rappresentati schematicamente in Figura 2-19 e 2-20:

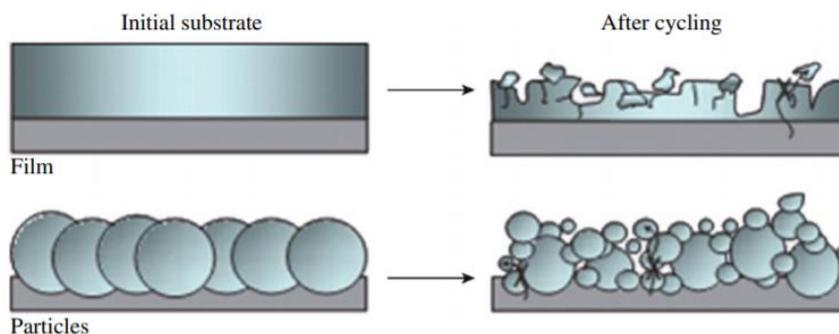


Figura 2-19: rappresentazione schematica di come varia la morfologia dell'anodo di Si durante la ciclazione [17]

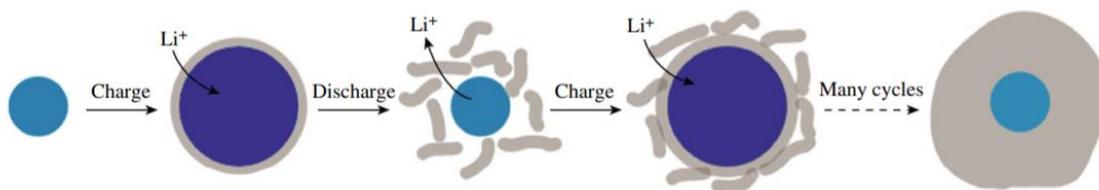


Figura 2-20: Rappresentazione schematica della formazione del SEI sull'anodo di Si [17]

Una analisi dettagliata delle metodologie utilizzate per far fronte a tale problematiche esula dalla trattazione dell'elaborato, risulta però importante evidenziare i principi base verso cui si muove la ricerca in tale ambito:

- Sintesi di anodi di Si nanostrutturati con diverse morfologie al fine di massimizzare la superficie di contatto fra il materiale attivo e l'elettrolita, facilitare la diffusione e il trasporto di elettroni e ridurre processi di diffusione non omogenei;
- Sintesi di strutture porose capaci di alleviare gli stress derivanti dalla variazione di volume e facilitare la diffusione e il contatto con l'elettrolita [18], alcuni studi sostengono inoltre che in forma di nanoparticelle porose il Si si convertirebbe nella fase amorfa, senza passare successivamente attraverso la fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a cui è legata la maggiore variazione di volume [16];
- Evitare la formazione di SEI instabili e migliorare la conducibilità del Si attraverso la sintesi di materiali compositi che ci consentano anche di prevenire l'aggregazione delle nanoparticelle;
- Realizzare strutture interconnesse che consentano di massimizzare la quantità di materiale attivo;
- Sviluppo di nuovi binder capaci di garantire alta stabilità e contenenti gruppi funzionali in grado di ripararsi in maniera automatica;
- Sviluppo di SEI stabili attraverso l'utilizzo di appositi additivi;
- Sviluppo di nuove tecniche analitiche per meglio comprendere i fenomeni che interessano gli anodi di Si;

2.2.3 Elettroliti e additivi

Sebbene trattati come paragrafo conclusivo, gli elettroliti sono componenti essenziali di ogni batteria, essi agiscono come conduttori ionici e come barriere al passaggio diretto di elettroni fra i due elettrodi. È molto importante che durante lo svolgersi delle reazioni di cella gli elettroliti mantengano la loro inerzia nei confronti dei due elettrodi. Non è un

caso se nelle batterie secondarie il modo di interagire di tali componenti vada a definire il ciclo di vita, la densità di potenza e la stabilità elettrochimica della cella. Sebbene nei dispositivi capaci di lavorare a bassi potenziali (intorno a 2 V), l'inerzia degli elettroliti è legata alla stabilità termodinamica dei vari componenti nei riguardi degli elettrodi. Nelle batterie con un potenziale operativo superiore a 3 V (come le LIB) non esiste nessun componente elettrolitico capace di resistere all'enorme forza riducente dell'anodo e ossidante del catodo. In tali batterie sono i processi di passivazione superficiale, come la formazione del SEI vista nel paragrafo 2.2.2.1, a rendere possibile l'utilizzo del dispositivo [9].

Le soluzioni elettrolitiche utilizzate nelle LIB sono sistemi molto complessi costituiti da una miscela di solventi, sali e additivi. Nello specifico, nelle LIB odierne vengono ad essere utilizzate prevalentemente soluzioni contenenti carbonato di etilene (EC è un componente indispensabile in quanto permette la formazione di un SEI stabile prevenendo l'esfoliazione della grafite [6]) e carbonati a catena lineare (etil metil carbonato EMC e dimetil carbonato DMC) come solventi organici aprotici in combinazioni con sali di litio (tipicamente LiPF_6 o LiBF_4) e additivi (utilizzati per incrementare la sicurezza di cella o assistere la formazione del SEI). Lo stato dell'arte nella miscelazione di tali componenti è un compromesso fra diversi requisiti:

- Alta conducibilità ionica e bassa conducibilità elettronica;
- Alto campo di esistenza della fase liquida;
- Alta bagnabilità nei confronti del separatore poliolefinico, la cui struttura porosa è genericamente lipofila;
- Alta inerzia nei confronti dei componenti della cella elettrochimica;
- Alta sicurezza;
- Bassa tossicità (il che rende il tutto facilmente smaltibile);
- Basso costo;

La stabilità termica di un elettrolita può essere facilmente analizzata attraverso l'utilizzo di un diagramma di fase (Figura 2-21):

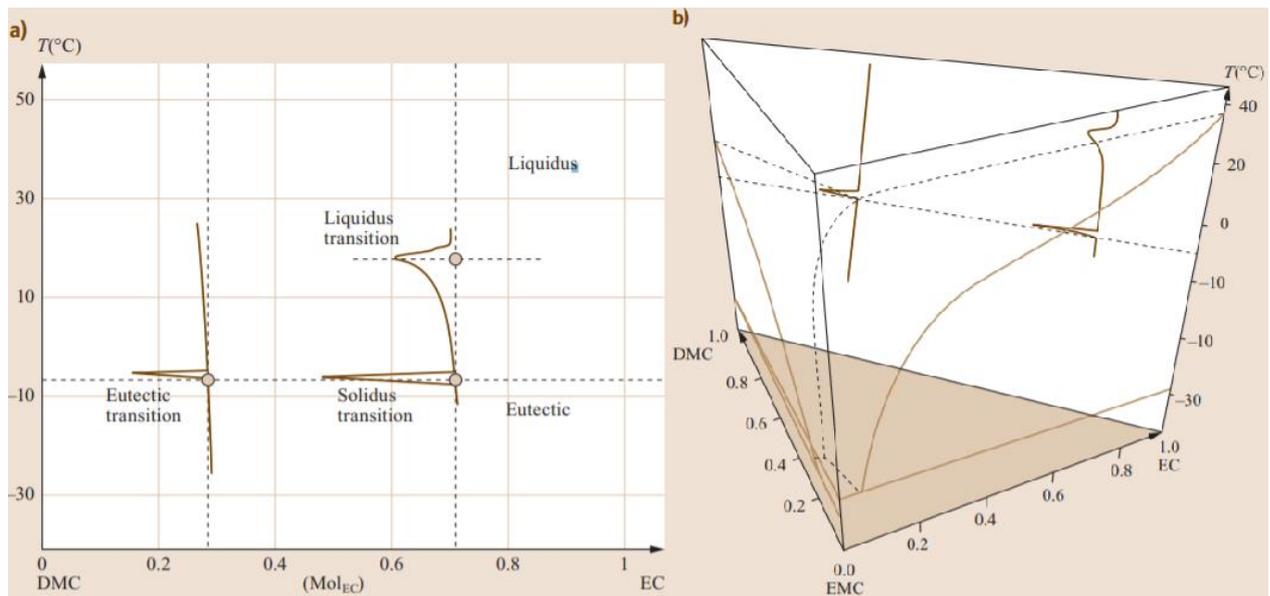


Figura 2-21: diagramma di fase binario EC/DMC (a), diagramma di fase ternario EC/DMC/EMC [9]

Come è possibile vedere da Figura 2-21 (a), una caratteristica che hanno tutti i sistemi binari caratterizzati dalla presenza di punti eutettici è l'estensione del campo di esistenza della fase liquida. Nel caso specifico, tale aumento è legato a due fattori fondamentali:

- Similarità delle strutture molecolari;
- Vicinanza dei punti di fusione dei due solventi;

Da ciò ne consegue uno dei più grandi problemi inerenti alle LIB, il disaccordo fra il punto di fusione di EC (37 °C) e EMC (-53 °C) porta ad una curva di equilibrio di liquido che tende ad essere più prossima al punto di fusione di EC per la maggior parte delle composizioni, con restringimento del campo di esistenza della fase liquida. Un simile disaccordo si verifica ogni qualvolta viene utilizzato EC nella composizione elettrolitica, tale componente è pertanto essenziale, per la formazione di un SEI stabile, ma riduce anche i ranges operativi delle LIB [9].

Una lista dei principali solventi utilizzati nelle LIB è rappresentata nella Tabella 2. Oltre ai carbonati sono utilizzati anche altre tipologie di solventi, in generale, vengono considerati tutti i solventi polari aprotici capaci di dissolvere una adeguata quantità di sali di litio e con una buona conducibilità ionica. Ovviamente, non esiste un solvente che possieda tutte le caratteristiche richieste ed è questo il motivo che spinge ad utilizzare delle miscele. L'approccio più comunemente utilizzato prevede la miscelazione di solventi con una bassa viscosità (come i carbonati a catena lineare) con solventi maggiormente viscosi ma con maggiore costante dielettrica (come EC).

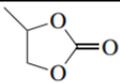
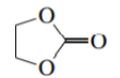
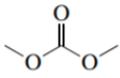
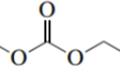
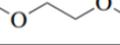
Solvent	Structure	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa s}$ (25°C)	ϵ (25°C)	$\rho, \text{g cm}^{-3}$ (25°C)
PC		-48.8	242	2.53	64.93	1.200
EC		36.4	248	1.90*	89.78	1.321
DMC		4.6	91	0.59	3.107	1.063
EMC		-53	110	0.65	2.958	1.006
DME		-58	8	0.46	7.2	0.86

Tabella 2: proprietà dei solventi più comuni utilizzati nelle LIB [6]

Altre tipologie di solventi molto interessanti sono i solventi fluorurati, tali solventi sono particolarmente stabili e sicuri, però il loro uso è genericamente limitato a co-solventi a causa delle alte viscosità che prevalgono in genere sulla polarità del legame C-F nel determinare la conducibilità ionica.

Per quanto riguarda i sali invece, essi devono intervenire in maniera benefica nella formazione di film di passivazione superficiale, essere inerti nei confronti dei collettori di corrente e stabili dal punto di vista termico. Le principali tipologie di Sali utilizzati sono riportate in Tabella 3:

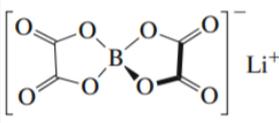
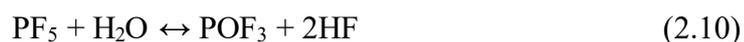
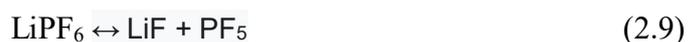
Salt	Structure	Al corrosion	$\sigma, \text{mS cm}^{-1}$ 1 M in PC (25°C)	$\sigma, \text{mS cm}^{-1}$ 1 M in EC-DMC (25°C)
LiPF ₆	Li ⁺ [PF ₆] ⁻	No	5.8	10.7
LiClO ₄	Li ⁺ [ClO ₄] ⁻	No	5.6	8.4
LiAsF ₆	Li ⁺ [AsF ₆] ⁻	No	5.7	11.1
LiBOB		No	~5.0*	~11.0*
LiTFSI	Li ⁺ [N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	Yes	5.1	9.0

Tabella 3: proprietà dei Sali più comunemente utilizzati nelle LIB [6]

Fra i sali riportati in Tabella 3 quello che mostra un miglior bilanciamento delle proprietà vista in precedenza è LiPF₆, tale sale presenta infatti alta solubilità, alta conducibilità ionica, formazione di SEI stabili in collaborazione con EC e buona stabilità termica. Non è però esente da problemi, in particolare, in presenza di tracce di acqua tende a formare HF (equazioni 2.9-10):



L'HF formato tende a dissolvere i metalli di transizione nel catodo sotto forma di cationi attraverso scambio protonico, tali cationi possono migrare all'anodo e depositarsi sulla superficie della grafite con aumento dell'impedenza e abbassamento della capacità. I metalli di transizione si possono anche depositare in forma di ossidi o fluoruri direttamente sulla superficie del catodo, ottenendo anche in tal caso un aumento dell'impedenza.

Infine, per ricollegare il discorso a quanto detto nel paragrafo 2.2.2.1, l'utilizzo di additivi è estremamente importante e può fare la differenza in termini di sicurezza e stabilità di una LIB commerciale. L'utilizzo di additivi fortemente riduttivi, capaci di reagire all'anodo prima che avvenga la formazione del SEI, porta alla formazione di superfici di passivazione preliminari, capaci di limitare reazioni collaterali e ridurre la perdita irreversibile di capacità derivante dalla formazione del SEI. Un additivo popolare in tal senso è il carbonato di vinilene polimerizzabile, tale additivo infatti mostra una riduzione della capacità irreversibile e un aumento della stabilità alla ciclazione dell'anodo di grafite. Ovviamente non è necessario che l'additivo sia polimerizzabile, ciò che si sfrutta in genere è la decomposizione dell'additivo in prodotti insolubili capaci di formare, in maniera analoga al carbonato di vinilene, film di passivazione superficiali. In alcuni casi vengono addirittura utilizzati materiali che non si decompongono affatto ma che assistono la formazione di un SEI stabile attraverso la soppressione di reazioni collaterali e attraverso la reazione con i prodotti del SEI stesso (per esempio LiBOB).

Altro punto importante che si cerca di raggiungere attraverso l'utilizzo di additivi e la soppressione di HF che si forma, nella LIB che utilizzano LiPF_6 , con i meccanismi di reazione visti nelle equazioni 2.9-10. Un additivo importante in tal senso è LiF, in tal caso non si sfrutta nessun meccanismo di reazione in particolare ma si seguono semplicemente i principi dettati dalla legge di azione di massa. Prevenire la formazione di PF_5 è utile anche in assenza di umidità, in quanto esso può reagire direttamente con i composti costituenti il SEI portando alla formazione di LiF, POF_3 e CO_2 . L'evoluzione di gas, specialmente gas tossici come POF_3 , è particolarmente problematica in quanto porta ad un aumento della pressione e a condizioni di maggior rischio. Altro approccio possibile è quello di utilizzare agenti capaci di complessare PF_5 [6].

3. Batterie Litio Zolfo

3.1 Introduzione

Sebbene le batterie LIB abbiano permesso un rapido sviluppo dell'elettronica di consumo, l'attuale tecnologia basata su processi di intercalazione ne limita fortemente la capacità e la densità di energia, soprattutto se confrontate con i requisiti richiesti dalle nuove generazioni di veicoli elettrici e ibridi. Lo zolfo, la cui produzione mondiale è in larga parte realizzata attraverso il processo Claus (che utilizza come precursori prodotti di scarto contenenti zolfo (come H_2S) provenienti dai processi di raffinazione di petrolio e gas naturale [1]), grazie al suo basso costo, alla enorme disponibilità e alla elevata capacità di teorica di $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [19] (circa un ordine di grandezza maggiore rispetto agli ossidi dei metalli di transizione visti nel capitolo 2) è ad oggi uno dei materiali catodi più interessanti per sopperire a tale problematica. Se poi viene accoppiato con un anodo di litio (quest'ultimo con capacità di $3850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), la batteria LSB che ne viene fuori presenta una capacità teorica di $1167 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [19] e una densità energetica pratica di $400\text{-}600 \text{ Wh}\cdot\text{Kg}^{-1}$, circa tre volte maggiore rispetto a quella delle comuni LIB [20].

Le batterie LSB sono costituite da un catodo di zolfo, un anodo di litio metallico, un elettrolita organico e un separatore (Figura 3-1):

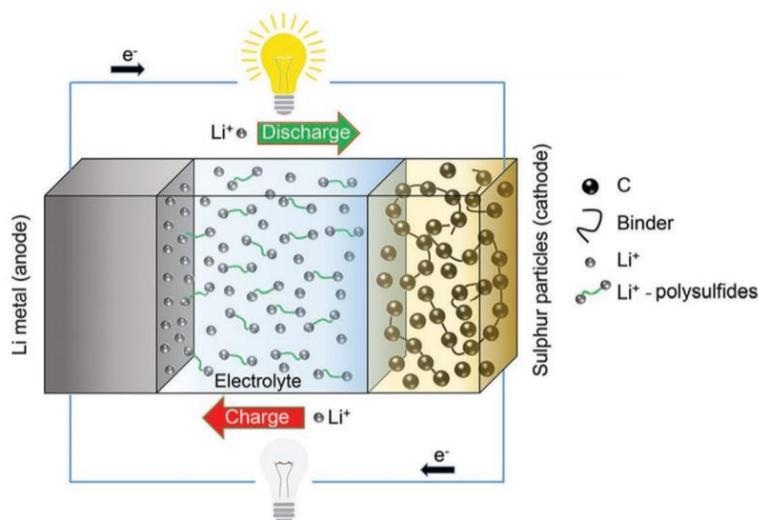


Figura 3-1: rappresentazione schematica di una batteria LSB [20]

Lo zolfo in forma atomica mostra una elevata tendenza a concatenarsi, sia in forma di lunghe catene che di cicli monoatomici di varie grandezze. Fra tutte le varie forme di zolfo, quella maggiormente stabile a temperatura ambiente è una forma ortorombica

ciclica a 8 termini (α -S₈) [19], la reazione elettrochimica su cui si basano le LSB è pertanto la reazione riportata in equazione 3.1:



Poiché lo zolfo si trova in stato di carica l'interno processo inizia con una reazione di scarica, durante tale reazione il litio metallico viene ossidato con produzione di ioni ed elettroni. I primi si muoveranno verso l'elettrodo di zolfo attraverso l'elettrolita interno, i secondi, invece, attraverso il conduttore elettronico esterno, generando in tal modo una corrente elettrica che si muove in senso opposto agli elettroni.

Le reazioni che interessano il catodo tuttavia sono la somma di vari processi che avvengono in serie e la cui presenza si riflette anche sulla forma della curva di scarica, conviene pertanto analizzare tali processi in maggior dettaglio:



All'inizio del processo di scarica i legami S-S tendono a rompersi aprendo la struttura dell'anello e portando alla formazione di S₈²⁻, tale prodotto a sua volta subisce una serie di riduzioni in successione che portano alla formazione di catene sempre più piccole fino ad ottenere i 2 prodotti finali Li₂S₂ e Li₂S. La curva di scarica derivante da tale processo, a temperatura ambiente e con elettroliti a base di eteri [21], presenta un primo plateau intorno a 2.3 V e un secondo plateau intorno a 2.1 V, il primo è associabile alle reazioni di riduzione che vanno da α -S₈ fino a Li₂S₄, il secondo è invece associato alla formazione dei prodotti insolubili finali.

Durante la successiva fase di carica le reazioni vengono percorse in senso inverso, Li₂S viene riconvertito a α -S₈, con formazione dei vari polisolfuri intermedi, e il processo è totalmente reversibile (Figura 3-2):

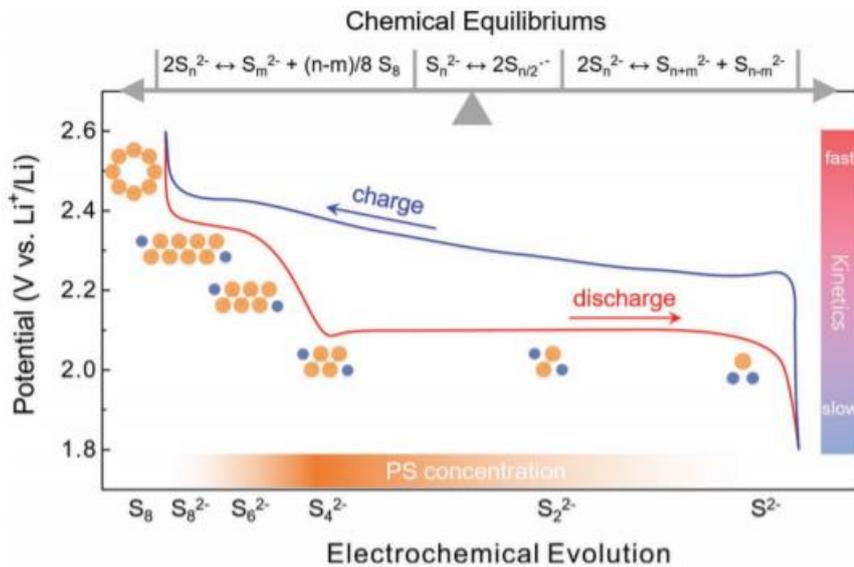


Figura 3-2: tipica curva di carica e scarica di una LSB [22]

Il potenziale associato alla reazione di cella completa (equazione 3.1) è pari a 2.15 V, valore che è circa i 2/3 del potenziale di intercalazione degli ossidi dei metalli di transizione descritti nel paragrafo 2.2.1, tale potenziale tuttavia non è limitante proprio in virtù della elevata capacità per unità di massa dello zolfo, la più alta fra tutti i materiali catodici solidi [23].

Sebbene le batterie LSB siano una delle più promettenti tecnologie post LIB, vi sono una serie di problematiche che ne impediscono l'utilizzo e la commercializzazione:

- Lo zolfo è un materiale isolante con una conducibilità molto bassa ($5 \cdot 10^{30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C [24]) che limita fortemente la cinetica delle reazioni di riduzione;
- La densità dello zolfo e del prodotto finale di scarica Li_2S sono rispettivamente $2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ il che significa che durante la reazione di scarica abbiamo un'espansione di circa l'80 % del volume iniziale [21]. L'espansione del materiale elettroattivo può portare ad un ridotto contatto con gli additivi conduttivi e alla polverizzazione della struttura elettrodica;
- L'utilizzo dell'intera capacità è molto difficile, in quanto il plateau di scarica inferiore comporta la formazione di un prodotto solido con un basso coefficiente di diffusione che rende la reazione associata più lenta [19], senza contare inoltre la natura isolante di Li_2S ;
- I polisolfuri intermedi, associati al primo plateau di scarica, sono fortemente solubili e tendono a dissolversi nei comuni solventi utilizzati, portando ad una

perdita di materiale attivo durante la ciclazione. Inoltre, spinti dal gradiente di concentrazione, i polisolfuri possono diffondere attraverso il separatore e portarsi all'anodo passivizzandolo con la formazione di Li_2S_2 e Li_2S elettrochimicamente inattivi. Tali specie possono anche ricombinarsi con altri polisolfuri in soluzione e diffondere indietro verso il catodo dove vengono ossidati nuovamente. Tale meccanismo prende il nome di “*sulfur shuttle mechanism*” e comporta rapida perdita di capacità, incremento della resistenza interna, bassa efficienza coulombica e alta autoscarica, fornendo allo stesso tempo protezione dalla sovraccarica e aumentando la sicurezza delle LSB [21];

- Inoltre, non bisogna dimenticare dei problemi derivanti dall'utilizzo di litio metallico come anodo che comportano un costante consumo di elettrolita e la formazione di dendriti (paragrafo 2.1.1);

Per risolvere tali problemi sono state proposte diverse soluzioni, tra cui, quella di bloccare lo zolfo all'interno di una matrice di carbonio conduttiva si è mostrata essere una delle più promettenti, per tale motivo, nei paragrafi successivi verranno trattati i principali materiali carboniosi utilizzati a tale scopo.

3.2 Catodi di zolfo compositi a base di carbonio

Fra tutti i materiali utilizzati per mitigare lo shuttle effect, incrementare la conducibilità e contenere l'espansione di volume dei catodi di zolfo, il carbonio grazie al suo basso peso e all'elevata conducibilità è sicuramente ad oggi quello più largamente utilizzato. Ovviamente, poiché lo zolfo è un materiale isolante il completo utilizzo dello stesso comporta la realizzazione di strutture elettrodiche in cui la connessione dei due materiali deve essere quanto più vicina possibile su scala nanometrica [21], il che implica inevitabilmente l'utilizzo di morfologie capaci di massimizzare la superficie di contatto. Nei prossimi paragrafi si daranno delle brevi descrizioni di tali morfologie, mettendone in evidenza i principali vantaggi e svantaggi.

3.2.1 Carboni porosi

Uno dei metodi più semplici per incrementare la superficie di contatto fra lo zolfo e il carbonio è quello di utilizzare come materiale di contenimento del carbonio poroso. Tale materiale consente non solo di limitare la dissoluzione dei polisolfuri ma anche di contenere, grazie alla presenza dei pori, l'espansione di volume del materiale attivo

durante la carica [24]. In accordo con la nomenclatura IUPAC possiamo classificare i materiali porosi in funzione delle dimensioni dei pori in:

- Materiali microporosi ($D < 2 \text{ nm}$);
- Materiali mesoporosi ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$);
- Materiali macroporosi ($D > 50 \text{ nm}$);

3.2.1.1 Carboni microporosi

L'utilizzo di carboni microporosi (Figura 3-3) è uno dei metodi migliori per aumentare il ciclaggio delle LSB confinando i polisolfuri all'interno del materiale catodico [24], le dimensioni dei pori sono infatti legate alle dimensioni massime dei polisolfuri in crescita durante i processi di carica:

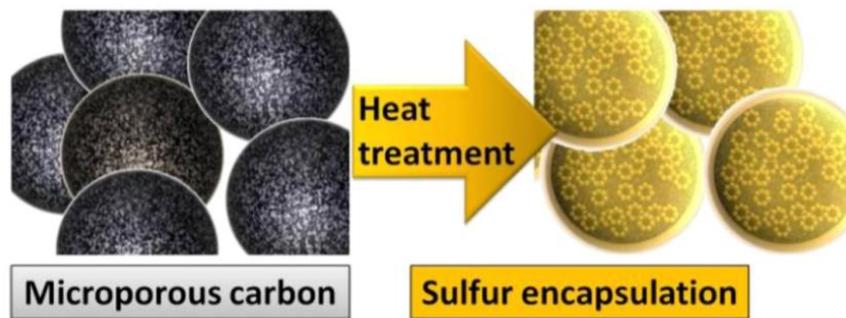
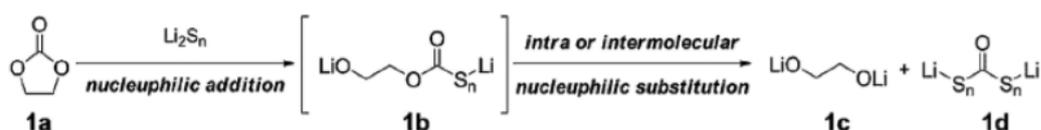


Figura 3-3: rappresentazione schematica dell'utilizzo di carboni microporosi [19]

L'utilizzo di carboni microporosi forza lo zolfo all'interno dei pori a formare allotropi metastabili non ciclici di tipo S_{2-4} , invece della classica forma ciclica $\alpha-S_8$, bypassando in tal modo la formazione di polisolfuri solubili all'interno dell'elettrolita. L'assenza di polisolfuri a catena lunga è confermata dalla presenza di un singolo plateau nella curva di scarica a 1.9 V corrispondente alla transizione $S_{2-4} \rightarrow S^{2-}$ e dalla presenza di un singolo picco nella voltammetria ciclica. Tutto ciò è molto vantaggioso se si pensa all'influenza che i solventi esercitano sulle performance delle LSB. Sebbene, infatti, gli elettroliti a base di carbonati (paragrafo 2.2.3) siano estensivamente utilizzati nelle LIB, l'utilizzo di tali elettroliti nelle LSB è impedito poiché essi tendono a reagire con i polisolfuri a catena lunga attraverso reazioni di addizione e sostituzione nucleofila (Figura 3-4) con formazione di tiocarbonati e altre molecole di piccola dimensione [19]:

(a) EC decomposition



(b) EMC decomposition

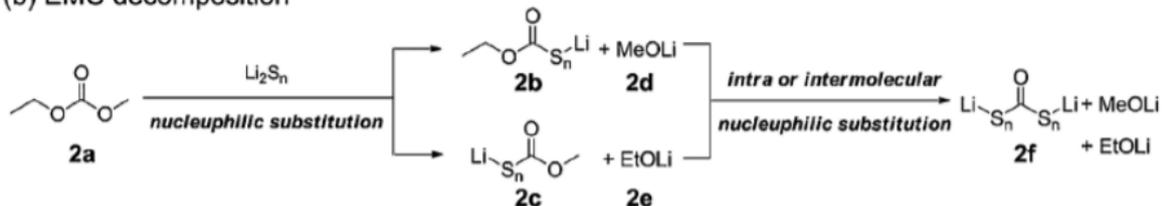


Figura 3-4: meccanismo di reazione nucleofila proposto per EC (a) e DMC (b) con i polisolfuri [19]

Il fatto che alcuni studi dimostrano che ciò non avvenga con i polisolfuri a catena corta potrebbe essere dovuto all'azione fisica esercitata dai micropori. Solventi come EC e DMC presentano infatti un diametro pari a 0.57 e 0.79 nm, pori al di sotto di tale dimensioni ne impediscono l'ingresso e, di conseguenza, la reazione con i polisolfuri. Ovviamente, tale osservazione sottolinea il fatto che i processi di litiazione e delitiazione all'interno dei micropori seguono un meccanismo di tipo solido-solido, tale meccanismo richiede molto più energia rispetto al meccanismo solido-liquido-solido presente nei materiali carboniosi con pori di dimensione maggiore [21]. Tutto ciò è confermato da alcuni studi che hanno evidenziato isteresi durante i processi di carica e scarica, attribuita all'energia addizionale richiesta per vincere l'energia di adsorbimento delle piccole catene di zolfo intrappolate nei micropori [24].

Il più grande problema derivante dall'utilizzo di carboni microporosi è però la limitata quantità di zolfo che essi sono in grado di contenere, tali materiali infatti mostrano eccellenti performance in termini di stabilità dovute però a un basso contenuto di zolfo che ne limita fortemente la densità energetica [21]. Tali problemi si presentano quando la dimensione dei pori scende al di sotto di 0.5 nm e devono necessariamente essere affrontati, se si vuole raggiungere il minimo contenuto di zolfo richiesto ($2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ circa il 65 %_p su base catodica [19]) per un'applicazione proficua delle LSB.

3.2.1.2 Carboni mesoporosi

I carboni mesoporosi (Figura 3-5), a differenza di quelli microporosi, garantiscono un ottimo contatto fra il materiale attivo e l'elettrolita e facilitano il movimento degli ioni e il trasporto di materia:

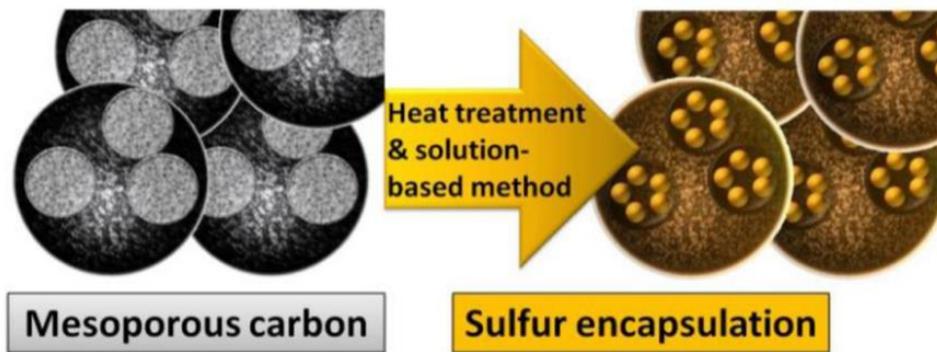


Figura 3-5: rappresentazione schematica dell'utilizzo di carboni mesoporosi [19]

Tali materiali non forzano lo zolfo ad assumere una forma di ridotte dimensioni e risentono pertanto dell'effetto shuttle in misura maggiore rispetto ai carboni microporosi. Bisogna però considerare che la presenza di polisolfuri a catena lunga porta notevoli vantaggi in termini di attività catalitica, consentendo di incrementare la cinetica dell'intero processo (Figura 3-6):

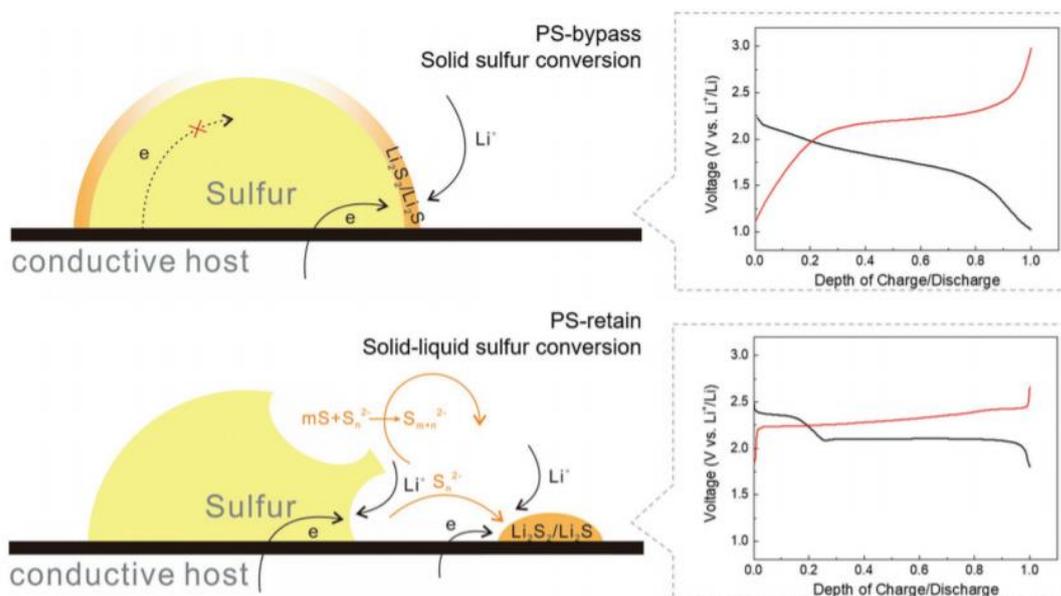


Figura 3-6: rappresentazione del comportamento elettrochimico dello zolfo e delle corrispondenti curve di carica e scarica senza (sopra) e con (sotto) la partecipazione dei polisolfuri [22]

Un possibile meccanismo per spiegare il perché di ciò è riportato in Figura 3-6. Durante la scarica la dissoluzione dei polisolfuri a catena lunga espone il nucleo interno della particella di zolfo, inizialmente non raggiungibile da ioni ed elettroni, permettendo un completo utilizzo dello stesso. Inoltre, i polisolfuri sono in grado di facilitare la reazione trascinando lo zolfo e facilitandone il contatto con l'elettrolita attraverso reazioni di comproporzione del tipo riportato in equazione 3.7:



I polisolfuri derivanti da tale processo possono facilmente ridursi sul carbonio conduttivo e l'effetto finale è una migliore distribuzione del materiale attivo sulla superficie elettrodica. Un effetto simile si verifica anche durante il processo di carica, i polisolfuri mostrano infatti un effetto catalitico anche nella reazione di ossidazione di Li_2S , come riportato in equazione 3.8:



Tali proprietà si traducono, rispetto a quanto visto con i carboni microporosi, nell'avere un processo elettrochimico nel complesso più efficiente e con una minore impedenza [22]. La presenza di tali meccanismi è confermata dalla riduzione della sovratensione che si ha durante il primo ciclo di funzionamento della LSB [25], gli anioni polisolfuro riescono infatti a riallocare lo zolfo nei punti in cui è più facile avere accesso agli elettroni e agli ioni litio, consentendo in tal modo una distribuzione dello zolfo omogenea e evitando la formazione di grossi aggregati di materiale inerte che tendono facilmente a perdere il contatto con i collettori di corrente [22].

Fra le principali tipologie di carboni mesoporosi merita di essere citato il CMK-3 (Figura 3-7), materiale a struttura mesoporosa ordinata utilizzato per la prima volta da Nazar e il suo gruppo di ricerca:

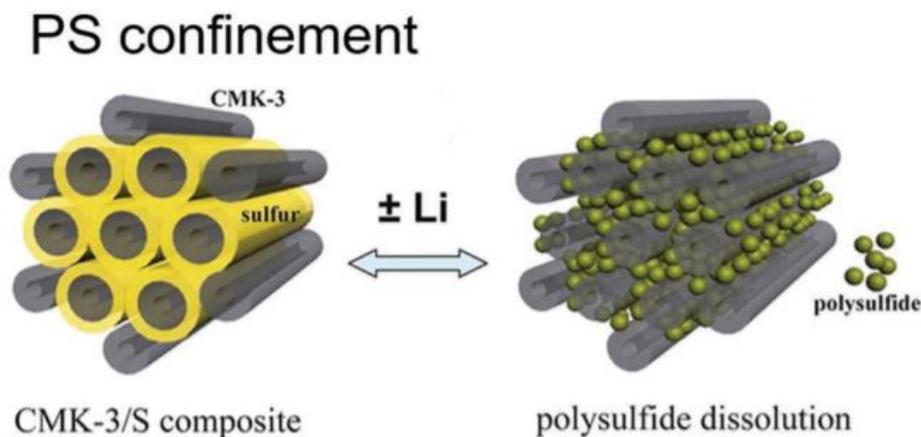


Figura 3-7: rappresentazione schematica dello zolfo confinato nei mesopori del CMK-3 [22]

Tale materiale, grazie alla grande conducibilità e alla capacità di confinare i polisolfuri agendo come un mini reattore elettrochimico [24], aprì la strada allo studio di materiali mesoporosi a struttura ordinata. A tal proposito, è utile sottolineare che la dimensione dei mesopori ha una importanza fondamentale in termini di efficienza delle LSB. Tale

affermazione trova conferma negli studi condotti su mesopori di diverse dimensioni da Li e il suo gruppo [21]. Tali studi mostrarono per la prima volta che, sebbene l'utilizzo di mesopori di maggiori dimensioni consenta di poter caricare una maggiore quantità di zolfo ottenendo buone performance di cella, in presenza di un caricamento parziale, grazie al miglior contatto elettrico con il substrato carbonioso, tali performance possono essere notevolmente migliorate [19] (anche se esistono anche altri studi che dimostrano il contrario [23]).

Soluzione di compromesso è l'utilizzo di materiali porosi ingegnerizzati con una struttura gerarchica. In tali materiali i micropori riescono ad incapsulare ed immobilizzare il materiale attivo (processo ottimizzato dal fatto che si riempiono in maniera preferenziale [23]), i macropori, se presenti, servono per garantire il contatto con l'elettrolita e i mesopori fungono da supporto alle due tipologie di pori descritte. Nello specifico, i mesopori di dimensioni inferiori fungono da supporto ai micropori nello bloccare i polisolfuri e i mesopori di dimensioni superiori facilitano il trasporto di carica, cooperando con i macropori nell'assicurare un'alta utilizzazione del materiale attivo [19].

Bisogna però considerare che il più delle volte la sintesi di tali materiali è complessa e difficilmente scalabile a livello industriale in quanto richiede l'utilizzo di un template. Nelle tecniche di hard template, in particolare, vengono utilizzati materiali solidi (genericamente ossidi) molto versatili in termini di dimensione dei pori a disposizione e geometria ma che richiedono tecniche complesse di etching, con sostanze genericamente tossiche, per poter essere rimossi. Nei metodi di soft template vengono invece utilizzate come agenti direzionali molecole anfifiliche, facilmente rimovibili ma che sono in ogni caso molto complesse da recuperare e riutilizzare [21].

3.2.2 Materiali carboniosi zero, mono, bi dimensionali

Una delle possibili tecniche, facilmente scalabile a livello industriale, per superare la natura isolante dello zolfo è l'utilizzo del solo carbon black (Figura 3.8):

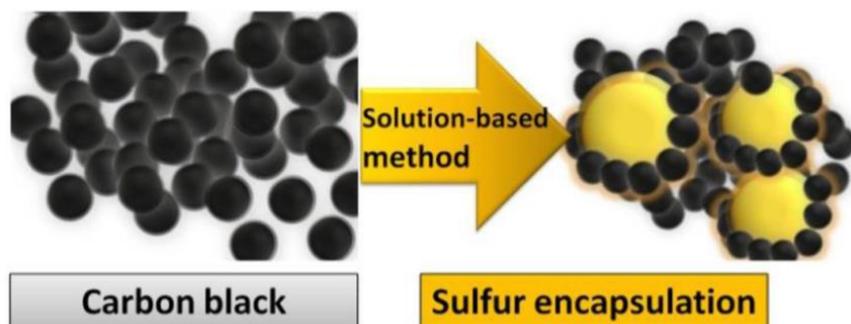


Figura 3-8: rappresentazione schematica del materiale composito S-carbon black [19]

Sebbene tale materiale sia genericamente utilizzato come additivo conduttivo nella composizione dei materiali catodici [19], l'alta disponibilità e l'elevata conducibilità ne fanno un materiale fondamentale nelle LSB. Principale problema del carbon black è quello di non riuscire a garantire un utilizzo completo del materiale attivo durante il ciclaggio con alti contenuti di zolfo nel materiale catodico.

Risultati migliori si ottengono utilizzando sfere di carbonio cave (Figura 3-9):

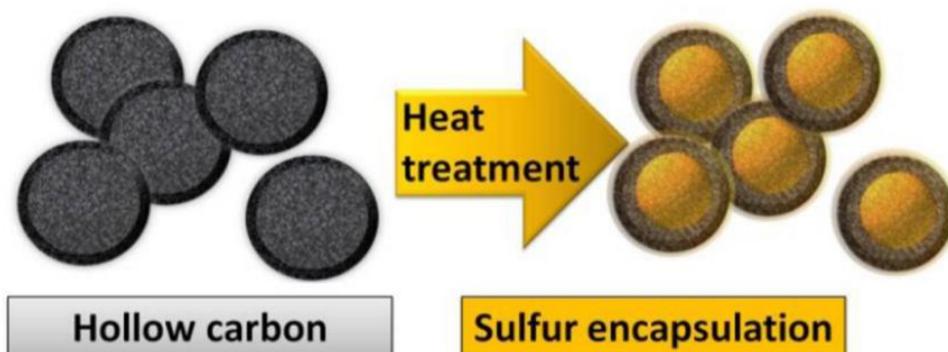


Figura 3-9: rappresentazione schematica di compositi utilizzando sfere cave di carbonio [19]

Le sfere cave agiscono in maniera molto simile alle strutture porose con struttura gerarchica, riuscendo a contenere grandi quantità di zolfo e ad accomodare l'espansione volumetrica durante la scarica, grazie al vuoto interno, e a limitare l'effetto shuttle grazie al guscio carbonioso poroso [20]. Tuttavia, i metodi di sintesi anche in tal caso passano attraverso l'utilizzo di processi di template (Figura 3-10) e valgono le stesse considerazioni fatte in precedenza:

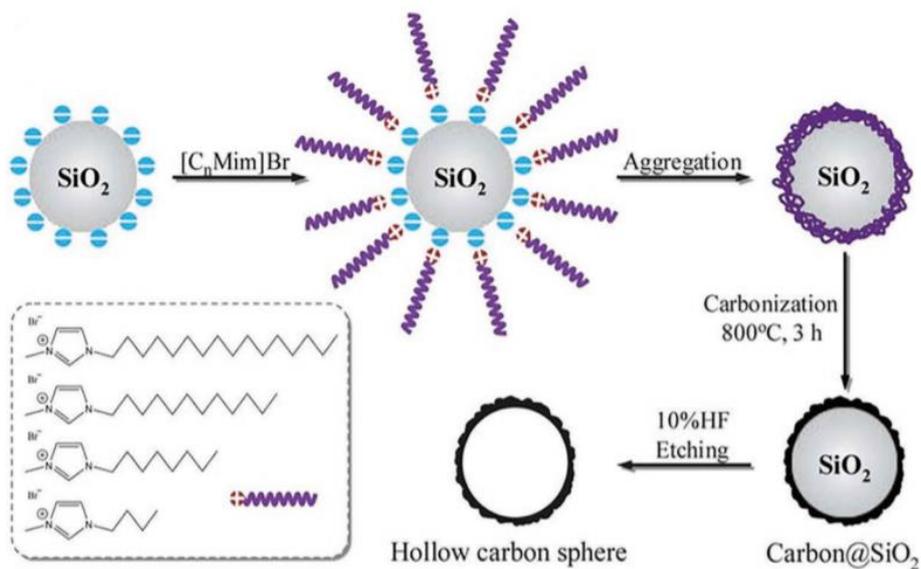


Figura 3-10: metodo di template impiegato dal gruppo di ricerca di Chen per ottenere sfere cave di carbonio dopate con azoto. Particelle di silice caricate negativamente in superficie attraggono i cationi dei liquidi ionici in cui sono immersi che tendono ad aggregarsi sulla superficie della silice. Dopo carbonizzazione ed etching si riesce ad ottenere la sfera cava di carbonio [20]

Uno degli svantaggi nell'utilizzo di strutture porose (paragrafo 3.2.1), è che durante i processi di caricamento, particelle micrometriche di zolfo spesso restano sulle superficie esterna del materiale conduttivo senza essere incapsulate all'interno dei pori. La precipitazione non omogenea di Li₂S in una situazione del genere può portare ad un ridotto utilizzo del materiale attivo durante la ciclazione [24]. L'utilizzo di matrici interconnesse di materiali a base di carbonio monodimensionali evita tale problema. I materiali più utilizzati in tal senso sono le nanofibre e i nanotubi di carbonio (Figura 3-11):

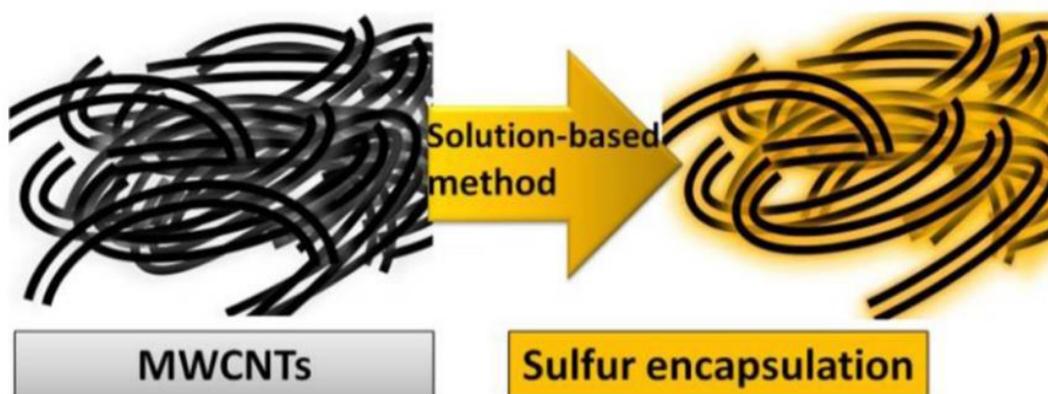


Figura 3-11: rappresentazione schematica di compositi utilizzando nanotubi di carbonio [19]

I nanotubi di carbonio, genericamente utilizzati in forma di multiwall carbon nanotube (MWCN), grazie alla loro elevata area superficiale, ideale per l'adsorbimento dei

polisolfuri, possono formare strutture tridimensionali conduttive fortemente interconnesse capaci di incrementare la velocità di trasporto degli elettroni, consentendo di ottenere maggiori capacità di scarica e una maggiore vita operativa. Tali materiali inoltre mostrano un buona abilità di assorbimento dell'elettrolita e sono capaci di incrementare la ritenzione della capacità anche solo attraverso processi di mixing meccanico con lo zolfo [19]. Tale ritenzione risulta in ogni caso essere fortemente limitata [23] e, in maniera simile a quanto viene fatto con tutti i materiali che presentano una elevata superficie esterna, il materiale attivo deve necessariamente presentare un'ulteriore protezione; ciò può essere ottenuto tramite le seguenti tecniche [21]:

- Utilizzando processi di coating;
- Funzionalizzando la superficie del materiale;
- Introducendo pori addizionali;
- Incapsulando il tutto tramite un apposito polimero;
- Utilizzando un separatore funzionalizzato in maniera tale da respingere gli anioni;

I processi di coating [26], basati sull'azione capillare fra lo zolfo e i MWCNT, mostrano una migliore ciclazione se comparati con i processi basati su una semplice azione meccanica [24]. Tramite tale processi è infatti possibile caricare all'interno del materiale una maggiore quantità di zolfo, sfruttando in maniera efficiente l'elevata area superficiale dei MWCNT e favorendo allo stesso tempo un buon utilizzo della conducibilità del materiale elettrodico. I processi di funzionalizzazione si basano invece sul dopaggio tramite eteroatomi, genericamente azoto o ossigeno, del materiale destinato a contenere lo zolfo. Infine, sebbene l'introduzione di pori sui nanotubi di carbonio facilita la diffusione degli ioni litio e crea ulteriore superficie di contatto con il materiale attivo, la ritenzione dello stesso è comunque molto limitata e può essere incrementata ricoprendo i nanotubi con uno strato polimerico conduttivo. Tale strato, oltre a favorire la cinetica dell'interno processo, riesce anche a compensare le variazioni di volume e incrementare la stabilità durante la ciclazione [21].

Essendo molto simili in termini di morfologia ai nanotubi, le nanofibre di carbonio presentano gli stessi vantaggi e, poiché descriverne i metodi di sintesi esula dagli scopi di tale elaborato, non verranno ulteriormente approfondite.

Fra i materiali bidimensionali quello più studiati e utilizzati nelle LSB sono sicuramente il grafene (Figura 3-12) e l'ossido di grafene. Il grafene presenta caratteristiche di

leggerezza, durezza e conducibilità, oltre alla capacità di avere idrofilità regolabile tramite la funzionalizzazione superficiale [23], ed essere formato da un singolo strato bidimensionale che può essere estratto a partire dalla grafite [19]:

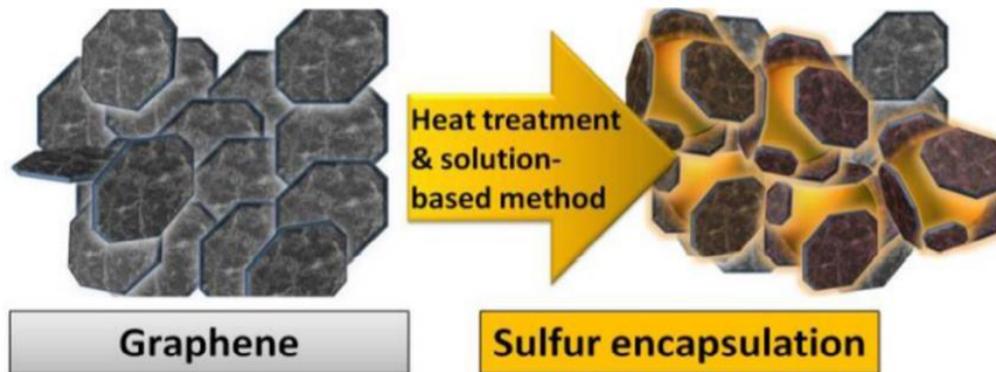


Figura 3-12: rappresentazione schematica di compositi utilizzando grafene [19]

Per la produzione di grafene esistono sostanzialmente tre metodi:

- Crescita epitassiale;
- Esfoliazione micromeccanica;
- Esfoliazione assistita da solvente;

La crescita epitassiale è spesso mediata attraverso processi di deposizione chimica in fase vapore (CVD chemical vapour deposition). L'esfoliazione micromeccanica è invece molto utilizzata per generare grafene di altissima qualità, ma è difficilmente applicabile su scale maggiori di quella di laboratorio. Il terzo metodo, infine, consente di ottenere fogli di grafene (anche se con rese molto basse) trattando polvere di grafite con opportuni solventi organici e applicando intensa sonicazione della soluzione [19].

L'ossido di grafene altro non è che grafene funzionalizzato con ossigeno sotto diverse forme (gruppi epossidici, gruppi carbonilici, gruppi idrossilici, gruppi fenolici e gruppi organosolfati) che sono legate al grado di ossidazione del metodo di sintesi. Nello specifico, nei metodi di Brodie e Staudenmaier viene utilizzato come agente ossidante una combinazione di KClO_3 e HNO_3 , nel metodo di Hummers viene invece utilizzata una combinazione di KMnO_4 e H_2SO_4 [19].

Tali materiali vengono utilizzati nelle LSB in vari modi e con varie metodologie, per citarne qualcuna, Papandrea e il suo gruppo di ricerca sono riusciti ad ottenere, attraverso una sintesi di tipo "one-pot", batterie LSB ad elevate performance che impiegano strutture

tridimensionali a base di grafene autoportanti (Figura 3-13) e con una concentrazione di zolfo pari al 90 % (3DG-S90) [20]:

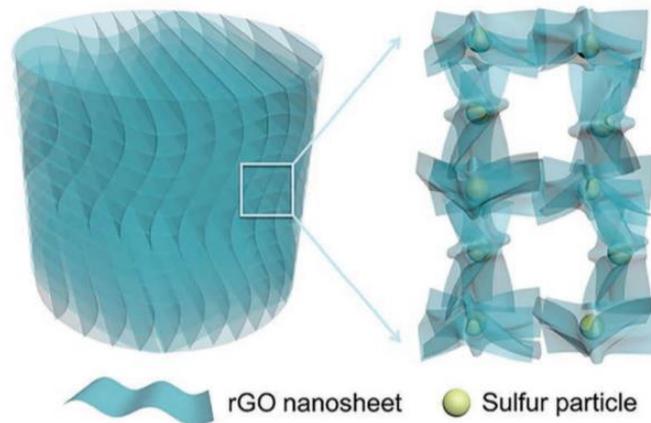


Figura 3-13: struttura composta e autoportante a base di fogli di ossido di grafene ridotto in forma tridimensionale [20]

Altre tecniche si basano invece sulle creazioni di strutture in cui gli strati di grafene allineati (Figura 3-14) bloccano al loro interno le particelle di materiale attivo [27]:

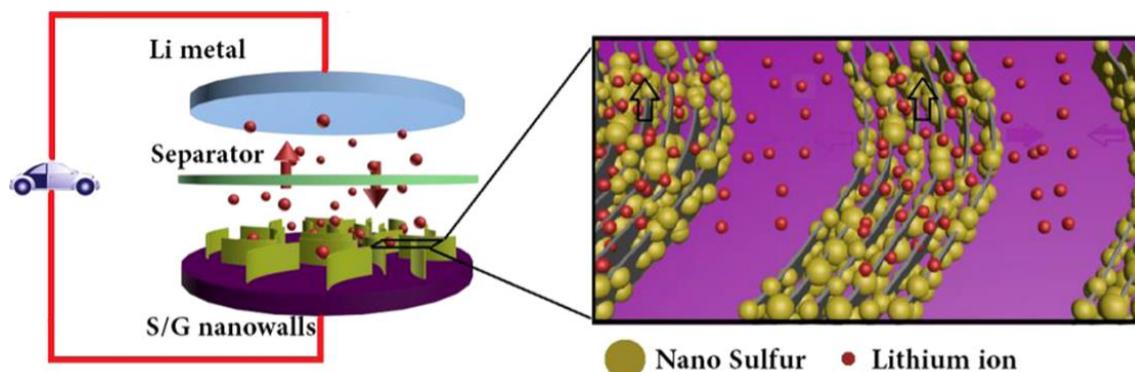


Figura 3-14: rappresentazione del catodo composito in grafene sintetizzato da L e il suo gruppo [27]

Oppure vengono utilizzate tecniche capaci di realizzare materiali di tipo core-shell (Figura 3-12) di zolfo e ossido di grafene ridotto ingegnerizzando la forza ionica della soluzione acquosa utilizzata nella sintesi, oppure stabilizzando l'aggregazione delle particelle di zolfo tramite surfattanti cationici e sfruttando le interazioni elettrostatiche con fogli di ossido di grafene anionici. Si possono persino realizzare strutture di tipo core-shell con un'ulteriore vuoto interno agendo sulla quantità di binder (genericamente polivinilpirrolidone PVP) utilizzata nel sistema di reazione [24].

L'utilizzo di ossido di grafene in forma ridotta (Figura 3-15) è sicuramente preferibile rispetto alla forma pura, in quanto minore è il grado di ossidazione, maggiore è la conducibilità elettrica del materiale. Per ottenere tale riduzione esistono diverse tecniche

in relazione alla tipologia di materiale che si vuole ottenere; i metodi di sintesi idrotermale, per esempio, sono sicuramente i migliori se si vogliono ottenere strutture contenenti strati di grafene disposti in maniera tridimensionale. La pirolisi ad alte temperature in presenza di una atmosfera inerte, oppure in condizioni di vuoto, consente invece di ottenere grafene con una conducibilità molto elevata, capace di accelerare il trasferimento elettronico favorendo la cinetica e l'utilizzazione del materiale attivo. Il metodo più semplice è però l'utilizzo di agenti riducenti [24]. Tale metodo è stato ampiamente utilizzato da Nazar e il suo gruppo di ricerca per ottenere, in un unico passaggio, la sintesi del substrato e il caricamento del materiale attivo combinando una miscela di ossido di grafene e di polisolfuri solubili $\text{Na}_2\text{S}_{2,4}$, come fonte di zolfo e agente riducente (Figura 3-15) [24]:

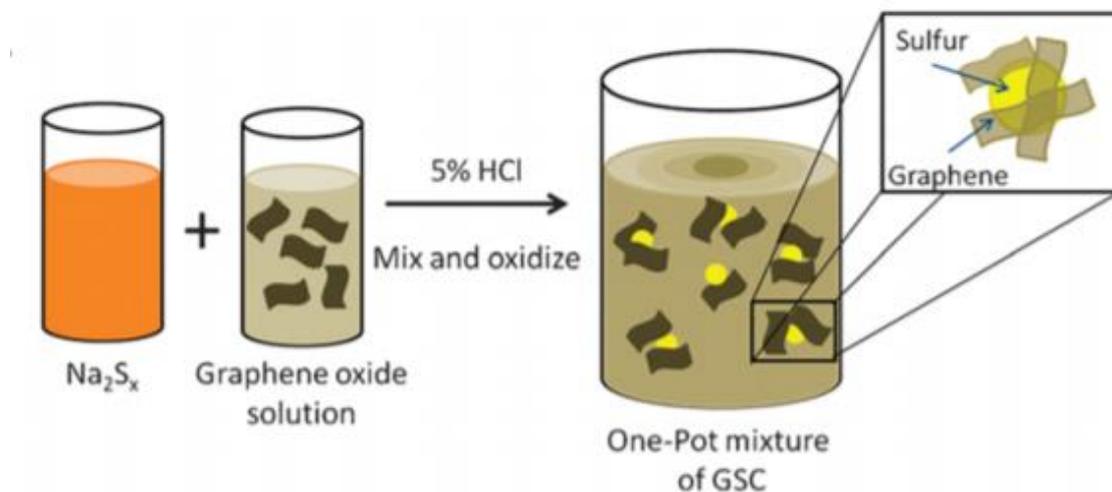


Figura 3-15: rappresentazione schematica della sintesi di tipo "one-pot" del composito a base di ossido di grafene ridotto [23]

L'utilizzo diretto di agenti riducenti è sicuramente il metodo più semplice dei tre, bisogna però puntualizzare che porta alla formazione di un materiale non perfettamente esfoliato e, di conseguenza, con performance meccaniche ed elettrochimiche inferiori. Tecniche di template possono essere utilizzate per ottenere materiali meno stratificati [24], però bisogna considerare tutti gli svantaggi citati nel paragrafo 3.2.1.2.

Infine, come per i nanotubi, anche il grafene può essere funzionalizzato al fine di trattenere meglio i polisolfuri nel catodo della LSB per via chimica. Fra i vari gruppi funzionali, buoni risultati si sono ottenuti funzionalizzando l'ossido di grafene con il gruppo sulfidrilico attraverso trattamento con la cisteamina. Tale gruppo è infatti capace di

legare covalentemente gli anelli di zolfo S_8 , dopo l'apertura, attraverso reazioni di copolimerizzazione (Figura 3-16):

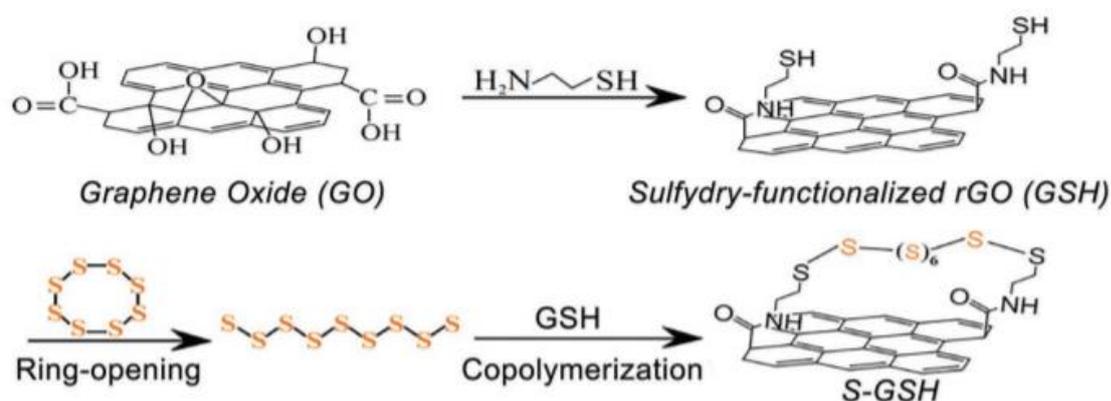


Figura 3-16: rappresentazione grafica della funzionalizzazione del grafene con la cisteamina e relativo meccanismo di funzionamento di intrappolamento dello zolfo e dei polisolfuri [20]

L'efficacia di tale funzionalizzazione è stata dimostrata attraverso gli spettri UV-visibile dell'elettrolita durante la ciclazione. Tramite tali spettri è infatti possibile dimostrare che non si ottengono picchi associabili alla presenza di polisolfuri a catena lunga [20].

Per concludere, è importante sottolineare che preservare la densità di energia è fondamentale se si vogliono ottenere batterie LSB capaci di sostituire le LIB nel prossimo futuro, a tal proposito, la riduzione dei componenti inattivi all'interno della batteria è uno dei target primari nello sviluppo delle LSB. Le strutture a base di grafene, nanotubi [28] e nanofibre di carbonio avendo un comportamento di tipo autoassemblante possono essere utilizzate per realizzare strutture autoportanti che non necessitano di binder [21]. I binder (tipicamente materiali polimerici come PVDF) vengono utilizzati per tenere insieme il materiale attivo con i vari additivi di carbonio conduttivo. Nelle batterie LSB, tuttavia, tale compito è reso notevolmente più complesso dalle variazioni morfologiche che si hanno durante la ciclazione e i binder, più che agire da collanti, corrono il rischio di trasformarsi in zone morte dove è impedita la reazione fra il materiale attivo e il litio [19]. Limitarne l'utilizzo consente pertanto di aumentare l'efficienza di utilizzo dello zolfo e, di conseguenza, aumentarne anche la quantità caricabile all'interno dell'elettrodo. Inoltre, il solvente più utilizzato per disperdere il binder e il materiale attivo è l'*N*-metil-2-pirrolidone (NMP), tale solvente è dannoso per la salute umana e per l'ambiente, limitarne l'utilizzo, eliminando il binder, consentirebbe pertanto di ottenere processi di produzione degli elettrodi più sicuri e sostenibili in termini ambientali [19].

Un quadro riassuntivo dei materiali carboniosi trattati è riportato in Figura 3-17:

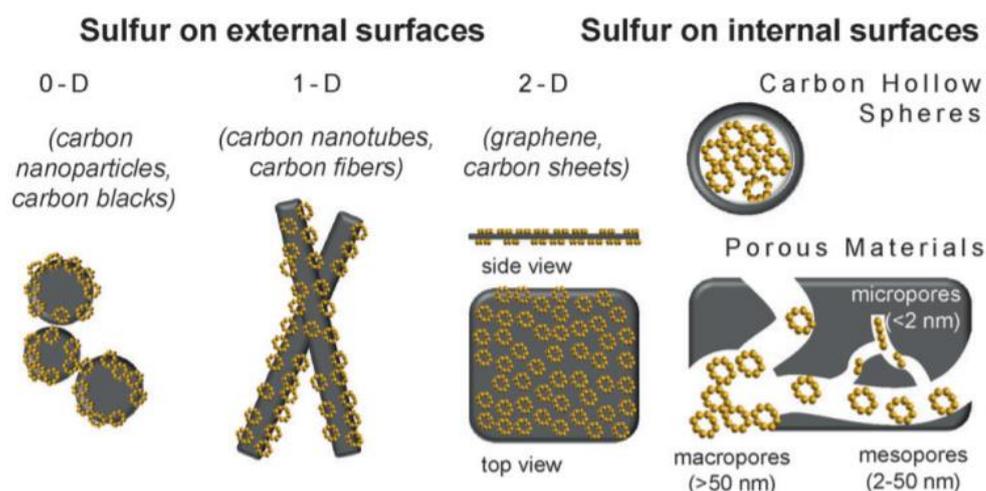


Figura 3-17: quadro riassuntivo dei materiali compositi a base di carbonio utilizzati nelle LSB [21]

Ciò che è possibile notare dagli studi presenti in letteratura è che i materiali porosi e le sfere cave sembrerebbero essere migliori, in termini di energia per unità di massa, rispetto ai materiali che presentano un'elevata superficie di contatto esterna. Bisogna però considerare che vengono prevalentemente ottenuti attraverso processi di template, ovvero processi che coinvolgono più passaggi [20] e in cui è molto complesso il riutilizzo dell'agente porogeno [21].

3.3 Metodi di caricamento dello zolfo

Sebbene alcuni studiosi a causa della formazione di polisolfuri solubili pongano poca importanza ai processi di mixing dello zolfo e dei materiali carboniosi [21], tali metodi contribuiscono a definire l'efficienza di utilizzo del materiale attivo e, nell'ottica di un eventuale sviluppo futuro, anche i costi associati al processo di produzione delle LSB. Si ritiene pertanto necessario dedicare il seguente paragrafo a tali metodi, al fine di definirne i principali vantaggi e svantaggi.

I metodi di caricamento principali possono essere suddivisi in quattro categorie principali:

- Mixing meccanico;
- Trattamenti termici;
- Infiltrazione con solvente;
- Sintesi in soluzione;

Con l'aggiunta di un'ulteriore categoria se consideriamo la formazione di legami covalenti in seguito alla funzionalizzazione del materiale conduttivo. Una rappresentazione visiva delle varie tecniche è riportata in Figura 3-18:

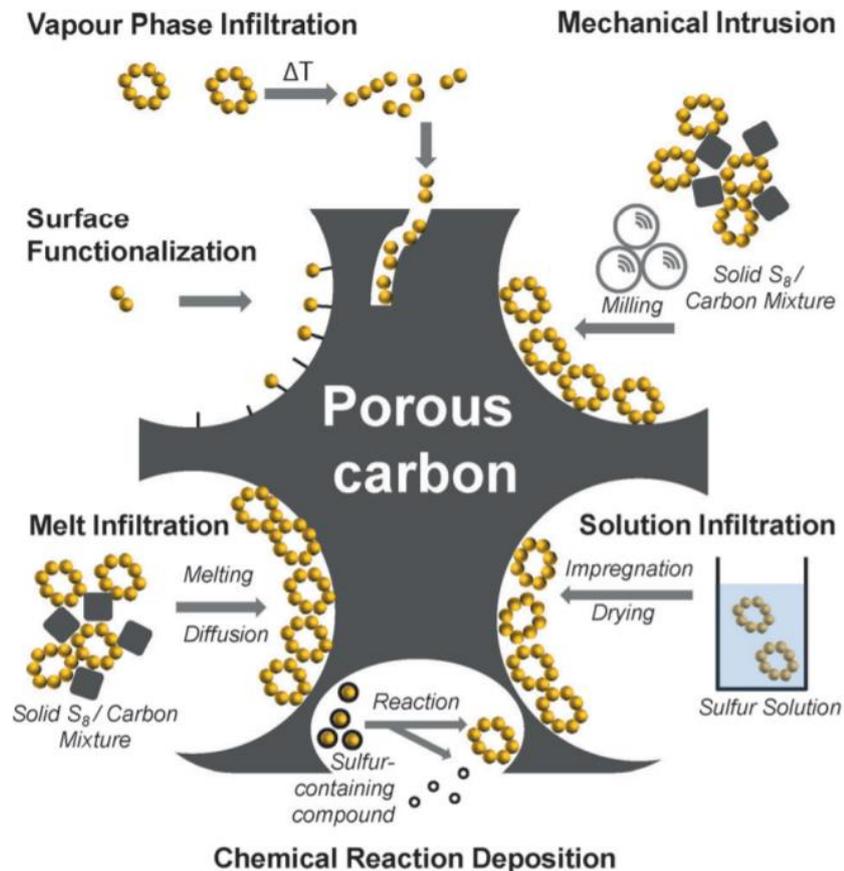


Figura 3-18: rappresentazione schematica dei vari approcci utilizzati per il caricamento dello zolfo [21]

Nei metodi di mixing meccanico si ricorre all'utilizzo di forze meccaniche attraverso processi di ball milling, pestatura o agitazione magnetica al fine di stabilire il contatto fra materiale attivo, carbonio conduttivo e binder. Tale metodo è preferibile quando si ha a che fare con materiali che hanno un'elevata area superficiale esterna [21] e fra i tre metodi è quello meno efficiente, in quanto si creano forze di legami piuttosto deboli che possono portare alla aggregazione dello zolfo e, conseguentemente, ad un'efficienza dell'utilizzo dello stesso molto bassa. Nonostante ciò, tale processo è ancora molto utilizzato su scala di laboratorio (soprattutto in forma di ball milling, più efficiente rispetto all'agitazione magnetica [19]) per la preparazione di catodi [19] ed è facilmente scalabile a livello industriale, in quanto non produce nessun tipo di rifiuto [21].

I metodi termici si basano invece sulla fusione (processo in due stadi in cui abbiamo prima la fusione e poi l'evaporazione) o sulla vaporizzazione del materiale attivo [19]. Lo zolfo

elementare, in forma ortorombica α -S, fonde alla temperatura di 120 °C passando attraverso la formazione di una forma monoclinica (β -S) intorno alla temperatura di 96 °C. In forma liquida, lo zolfo (λ -S) è costituito dagli anelli S₈ in equilibrio con altre strutture cicliche, principalmente S₆, S₇, S₉ e S₁₂. L'equilibrio fra i vari allotropi determina la viscosità del fuso, aumentando la temperatura si favorisce la formazione di catene più piccole e, conseguentemente, la riduzione di viscosità che raggiunge il valore minimo intorno alla temperatura di 155 °C. Continuando ad aumentare la temperatura, appena superati i 159 °C la polimerizzazione degli anelli di zolfo comporta un nuovo aumento di viscosità. Tale aumento perdura fino alla temperatura di 243 °C, superata la quale le catene di zolfo ricominciano nuovamente a decomporsi fino ad arrivare all'evaporazione alla temperatura di 445 °C [21]. La temperatura più adottata per i processi di melt diffusion è 155 °C, a tale temperatura si favorisce infatti la diffusione dello zolfo all'interno dei pori del materiale host [19], segue trattamento del materiale alla temperatura di 300 °C in maniera tale da rimuovere lo zolfo non adsorbito dalla superficie esterna [21], anche se tale trattamento si è dimostrato non necessario in alcuni casi [19]. Sebbene più costoso come metodo rispetto al ball milling, la melt diffusion consente di ottenere un miglior controllo del caricamento dello zolfo ed è un approccio anche esso facilmente scalabile.

La vaporizzazione sfrutta invece temperature prossime a 550 °C, a tali temperatura prevalgono gli allotropi dello zolfo di tipo S₂₋₄, il che rende tale metodo il più utilizzato se si vuole caricare lo zolfo all'interno di un materiale microporoso [21].

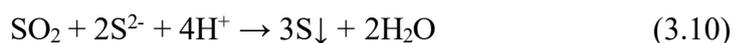
L'infiltrazione con solvente sfrutta le proprietà di solventi come il CS₂, il benzene e il toluene di solubilizzare lo zolfo al fine di favorirne il contatto con il materiale conduttore. Il problema di tale approccio è che è difficilmente scalabile, fra i solventi citati infatti l'unico che consente di solubilizzare lo zolfo in buone quantità è il CS₂ (solubilità del 35 % in peso a temperatura ambiente), tale solvente però è difficilmente riutilizzabile dopo l'evaporazione [21], oltre a presentare una tossicità tale da cancellare i vantaggi derivanti dall'utilizzo di un materiale a basso impatto ambientale come lo zolfo [19].

I processi di sintesi in soluzione si basano sul fatto che molti composti contenenti zolfo presentano una solubilità maggiore se confrontati con lo zolfo elementare. Soluzioni contenenti polisolfuri possono facilmente essere ottenute attraverso la reazione fra Na₂S e lo zolfo, disperdendo il materiale carbonioso all'interno di tali soluzioni, tramite

l'utilizzo di un surfattante, possiamo ottenere il caricamento dello zolfo trattando il tutto con un materiale ossidante (tipicamente acido formico) (equazione 3.9) [21]:



La precipitazione dello zolfo consente di ottenere una distribuzione molto omogenea all'interno del materiale carbonioso, tuttavia, la produzione di un gas tossico come H₂S potrebbe rendere complessa la scalabilità di tale processo. Esistono però anche reazioni alternative (equazioni 3.10-3.11) che non coinvolgono lo sviluppo di prodotti tossici e che potrebbero essere interessanti in vista di un futuro sviluppo delle LSB [19]:



Il corretto utilizzo di tali processi è di fondamentale importanza nelle LSB in quanto esiste un delicato equilibrio all'interno del catodo fra materiale attivo e materiale conduttivo. Sebbene infatti si ricerchi l'ottenimento di materiali catodi con un contenuto di zolfo sempre maggiore, i risultati sperimentali mostrano, a causa della natura isolante dello zolfo, una diminuzione delle performance di cella al di sopra un certo quantitativo di materiale attivo. Il corretto rapporto fra carbonio e zolfo è pertanto un parametro fondamentale se si vogliono ottenere batterie LSB con buone performance [20].

3.4 Catodi di zolfo compositi a base polimerica

Molti polimeri conduttivi, come la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene e il poli (3,4-etilendioossitiofene) (PEDOT), presentano ottima conducibilità elettronica nello stato drogato [20] e possono essere direttamente utilizzati come materiali di contenimento nelle LSB [29], in tale paragrafo verranno pertanto forniti alcuni accenni in merito all'impiego di tali materiali.

Il primo polimero conduttivo utilizzato nelle LSB è stato il poliacrilonitrile (PAN), sebbene tale polimero non sia conduttivo, se riscaldato fino a 300 °C, in presenza di zolfo elementare come agente deidrogenante. è possibile osservare la formazione di eterocicli e di catene polimeriche simili a quelle del polimero conduttivo poliacetilene (PAC). Tale meccanismo di solforazione fu a lungo materia di dibattito fra i ricercatori, Wang fu il primo a proporre la presenza di zolfo elementare intrappolato all'interno di una matrice di PAN, tramite la spettroscopia FTIR fu però possibile verificare la presenza di legami di tipo S-S, C-S e C=C confermando di fatto la formazione di eterocicli [30]. Ulteriori

passi avanti in tal senso furono fatti da Fanous e il suo gruppo di ricerca che, procedendo all'estrazione dello zolfo con toluene, dimostrarono la tendenza di quest'ultimo a formare legami covalenti unicamente con il carbonio e non con l'azoto [19]. La struttura più accreditata per il composito è riportata in Figura 3-19:

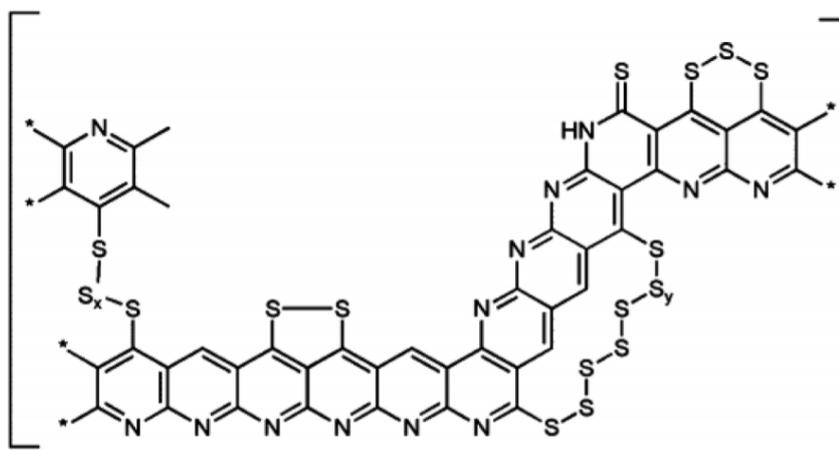


Figura 3-19: struttura proposta per il composito S-PAN [19]

Dall'osservazione delle curve di scarica è inoltre possibile dimostrare che tale struttura consente di bypassare la formazione di polisolfuri solubili. Durante il processo di scarica si verifica infatti direttamente la rottura dei legami C-S con formazione di legami coniugati C-C e di Li_2S . Durante il processo di carica, le catene polimeriche coniugate bloccano Li_2S grazie alla presenza di radicali cationici delocalizzati, conseguentemente, si riformeranno delle strutture cicliche simili a quella che si aveva originariamente [30]. Il vantaggio di tale materiale catodico è che consente l'impiego di elettroliti a base di carbonati, bisogna però considerare che è molto complesso raggiungere un caricamento dello zolfo superiore al 50 % [22].

Altro composito importante è quello che utilizza come polimero conduttivo il PANI, tale polimero presenta infatti una buona stabilità meccanica e conducibilità elettrica nel suo stato protonato che però tende a diminuire durante la riduzione [30]. Una delle applicazioni più interessanti di tale polimero è stata ottenuta dal gruppo di ricerca di Zhou, attraverso la sintesi di strutture a guscio d'uovo (Figura 3-20) [19]:

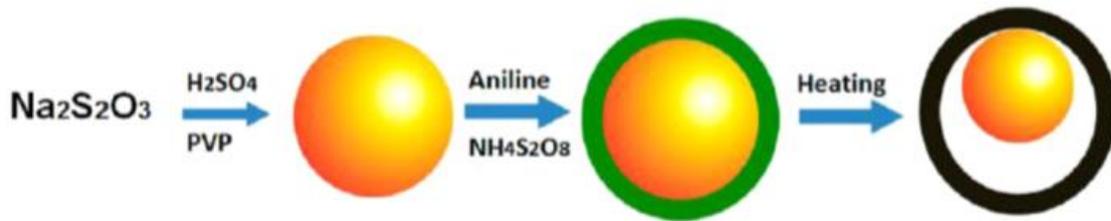


Figura 3-20: composito a guscio d'uovo [19]

La presenza di un vuoto interno è infatti essenziale nell'alleviare le variazioni di volume subite dal materiale attivo durante la ciclazione. Alcuni studi riportano inoltre la formazione di legami covalenti fra il carbonio e lo zolfo, capaci di legare polisolfuri a catena corta, attraverso reazioni di vulcanizzazione (Figura 3-21) [31]:

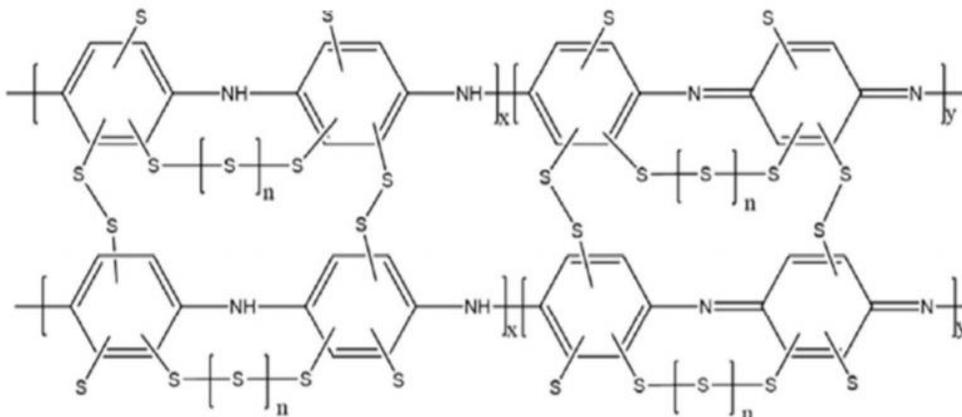


Figura 3-21: reazione di vulcanizzazione con PANI [29]

Altra applicazione interessante è quella realizzata da Liu e il suo gruppo che ha utilizzato PANI in forma di nanotubi (Figura 3-22) [23]:

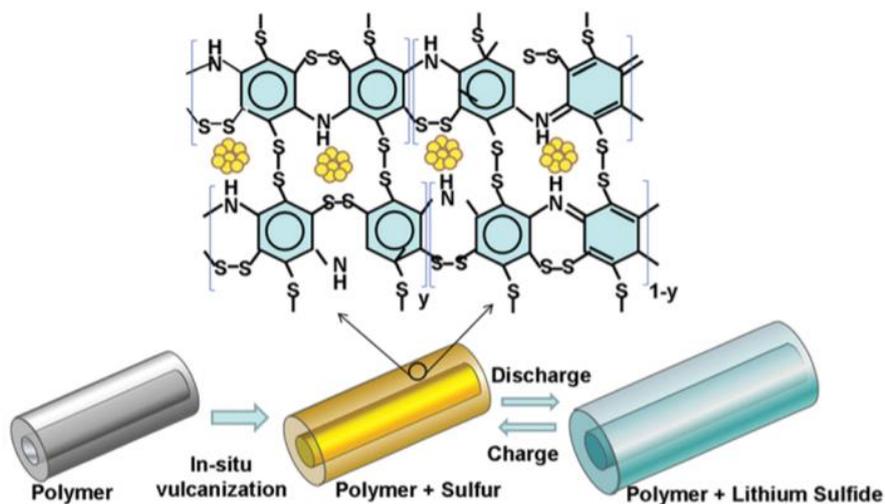


Figura 3-22: rappresentazione schematica dei processi di carica e scarica dei tubi di PANI [23]

Alla temperatura di 280 °C la reazione parziale fra lo zolfo e il PANI porta all'ottenimento di una struttura fortemente interconnessa in cui parte dello zolfo agisce da collante, legando assieme le catene di PANI, e la restante parte è invece intrappolata all'interno di tali catene [30]. Utilizzando tale materiale come catodo è stato possibile osservare un graduale aumento della capacità durante i primi cicli. Tale incremento è stato attribuito al fatto che durante la ciclazione parte dello zolfo viene convertito in polisolfuri solubili, i quali favoriscono la creazione di una porosità addizionale che facilita l'ingresso dell'elettrolita all'interno della struttura catodica. La riduzione della capacità nei cicli successivi è stata invece attribuita alla degradazione dei legami fra lo zolfo e il polimero [23]. La formazione di strutture capaci di ancorare lo zolfo covalentemente può anche essere ottenuta sostituendo gli atomi di idrogeno dell'anello benzenico del PANI con atomi di cloro, a loro volta sostituiti con i polisolfuri (Figura 3-23) [29]:

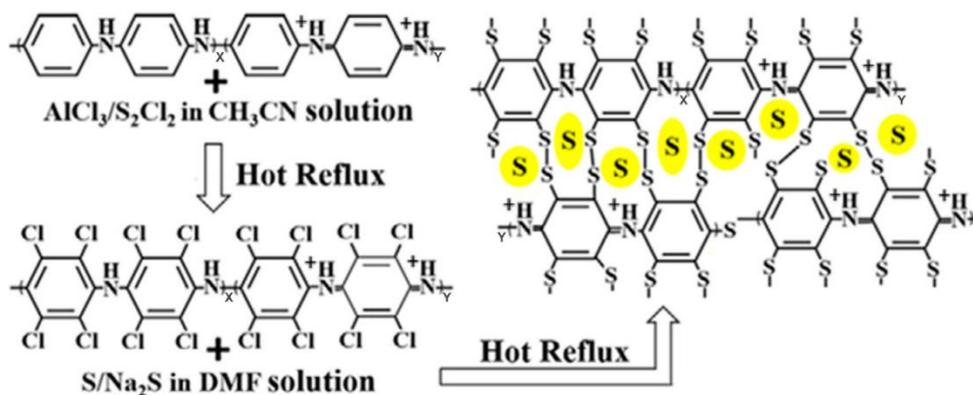


Figura 3-23: uno dei possibili metodi di fabbricazione di un composito S-PANI [29]

Altro polimero conduttivo interessante è il PPy, tale polimero riesce infatti a formare legami stabili di tipo $\text{LiS}_x\text{-H-N}$ [20] capaci di sopprimere la diffusione dei polisolfuri solubili intermedi [32]. Tale materiale inoltre, come dimostrato dal gruppo di ricerca di Wang, oltre ad agire come additivo conduttivo è anche in grado di comportarsi da materiale attivo, contribuendo alla capacità dell'elettrodo [33]. Ciò risulta particolarmente evidente se si prende in considerazione la voltammetria ciclica eseguita su un catodo di tipo S-PPy (Figura 3-24):

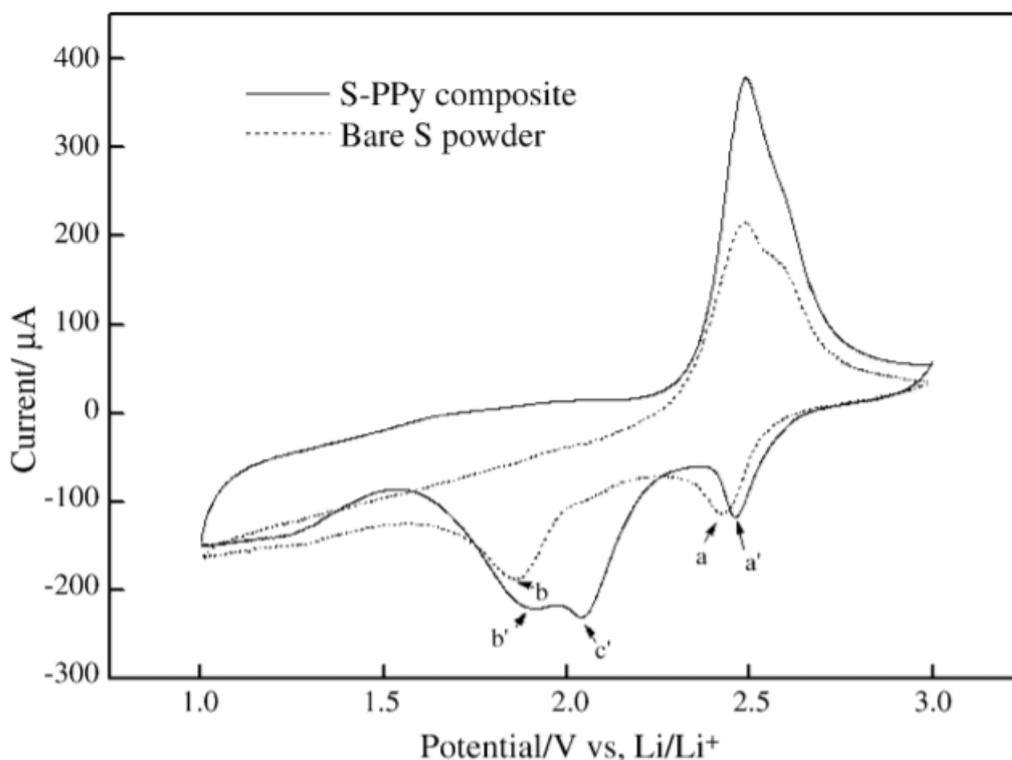


Figura 3-24: voltammetria ciclica di un elettrodo di zolfo puro e di un composto S-PPy [33]

Come è possibile vedere dalla Figura 3-24, mentre per un elettrodo di zolfo puro si osservano due picchi di riduzione attribuiti alla formazione di polisolfuri a catena lunga (picco a), e alla formazione di Li_2S (picco b), per il catodo composito si osserva un picco addizionale (picco c') attribuito alla reazione di riduzione del PPy [33].

Le applicazioni dei polimeri non sono limitate unicamente al rivestimento o all'utilizzo come materiali di contenimento ma possono interessare tutti i componenti della cella. Il polivinilpirrolidone (PVP) ad esempio è un ottimo sostituto del PVDF, in quanto, a differenza di quest'ultimo, tale polimero mostra un'elevata affinità nei confronti dei polisolfuri e di Li_2S [32], il che lo rende un binder ideale per i materiali catodici delle LSB.

Il PEDOT è un altro polimero conduttivo largamente utilizzato in nelle LSB. Gli atomi di ossigeno e di zolfo presenti all'interno di tale polimero sono infatti in grado di legare gli atomi di litio di Li_2S e generare composti di coordinazione chelati con un'alta energia di legame, molto superiore alle energie di legame derivanti dalla formazione di composti di coordinazione π - σ fra gli eteroatomi del PANI e del PPy con il litio [20].

Anche se molto promettenti, i polimeri conduttivi presentano in genere un basso contenuto di zolfo che porta ad avere una bassa energia per unità di massa e per unità di

volume, per tale motivo, genericamente vengono utilizzati in combinazione con materiali carboniosi e non direttamente come materiali catodici [20]. Tale struttura però riduce la densità volumetrica a causa della aggiunta del carbonio e limita lo sviluppo futuro di tali materiali.

3.5 Metodi chimici per il “trapping” dei polisolfuri

Sebbene i metodi fisici di contenimento dei polisolfuri (paragrafo 3.2) presentino maggiori vantaggi se confrontati con i catodi di zolfo puro, la formazione di interazioni blande con i polisolfuri intermedi non permette di ottenere batterie LSB con elevata ciclazione. Poiché l'utilizzo di materiali polari per risolvere tale problematica sta assumendo un'importanza sempre maggiore, in tale capitolo verranno brevemente riassunte le principali tipologie di materiali con relativi vantaggi e problematiche:

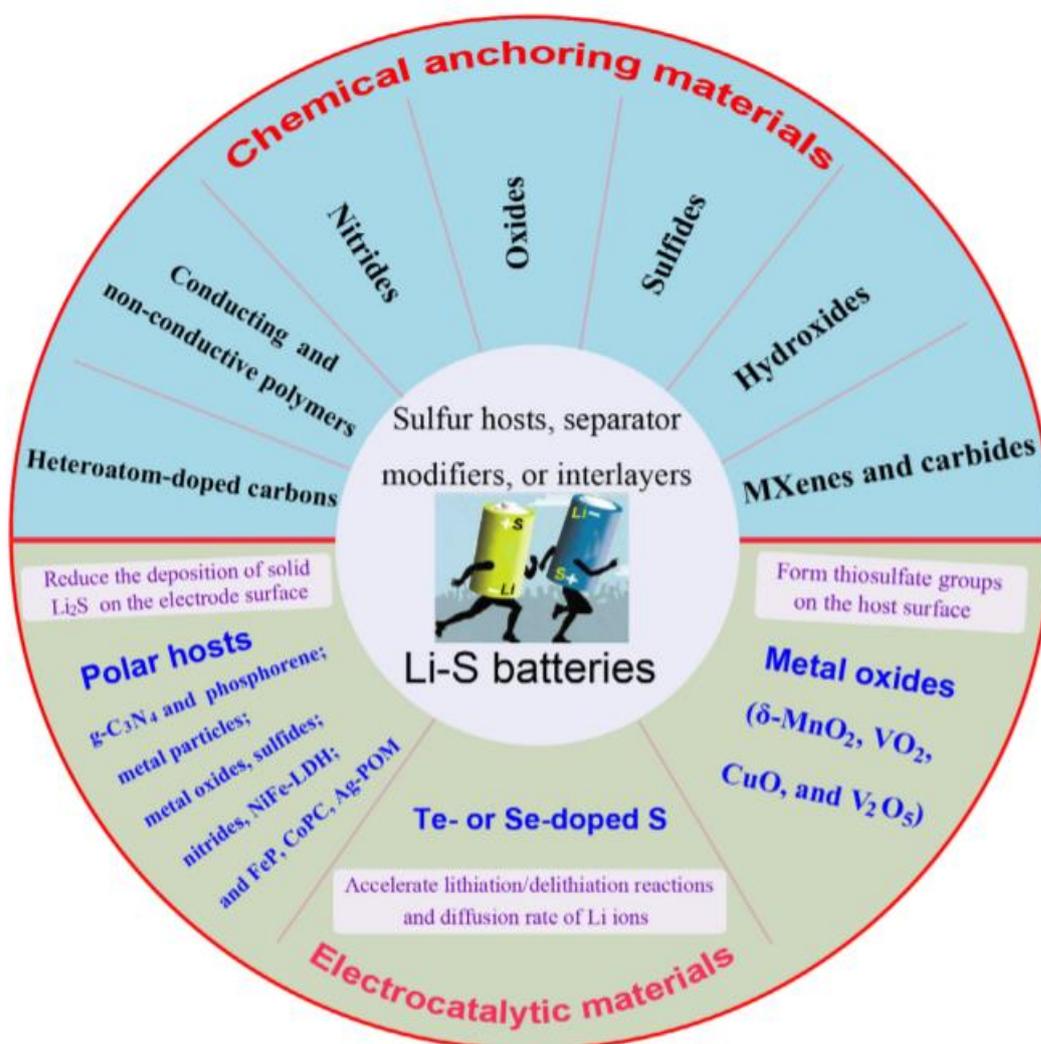


Figura 3-25: illustrazione schematica dei materiali capaci di ancorare chimicamente i polisolfuri e di esercitare un'azione elettrocatalitica [29]

Come riportato nella Figura 3-25, i materiali capaci di esercitare un'azione chimica possono essere classificati in sette categorie [29]:

- Materiali carboniosi dopati con eteroatomi;
- Polimeri conduttivi (paragrafo 3.4) e non conduttivi;
- Nitruri e carburi;
- Ossidi;
- Solfuri;
- Idrossidi;
- MXeni;

Alcuni di questi materiali sono inoltre in grado di esercitare una vera e propria azione elettrocatalitica, modulata secondo tre tipologie di meccanismi differenti. Il primo meccanismo è quello che riguarda materiali polari come g-C₃N₄, tali materiale formando legami chimici riescono ad accelerare la riduzione dei polisolfuri agendo direttamente sulla loro struttura molecolare, il secondo meccanismo comporta la formazione di gruppi tiosolfato (S₂O₃²⁻) capaci di trattenere i polisolfuri intermedi, il terzo meccanismo riguarda invece materiali dopati con Te in grado di incrementare la velocità di diffusione degli ioni Li⁺ [29].

3.5.1 Materiali carboniosi dopati con eteroatomi

Modificare la superficie dei materiali carboniosi attraverso l'introduzione di appositi eteroatomi è uno dei metodi di cattura dei polisolfuri più riportati in letteratura. Poiché l'utilizzo di alcuni di tali elementi è parte essenziale dell'elaborato, nel prosieguo del testo si farà una breve descrizione delle principali tipologie di elementi utilizzati a tal proposito.

3.5.1.1 Ossigeno

Come già visto nel paragrafo 3.2.2, l'utilizzo di materiali a base di ossido di grafene ridotto è una delle strategie più datate presenti in letteratura (Figura 3-26):

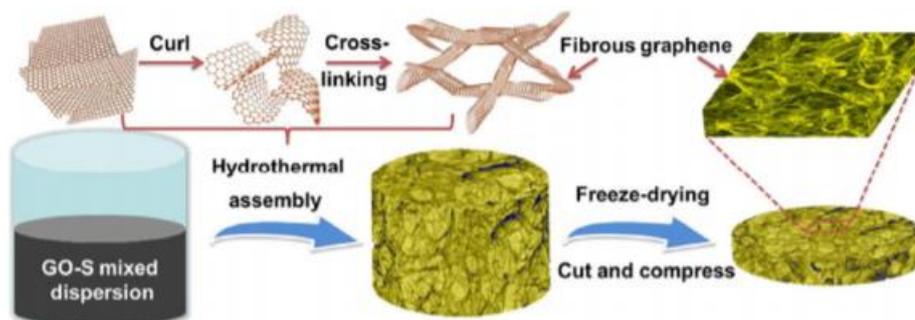


Figura 3-26: rappresentazione schematica della sintesi di compositi ossido di grafene ridotto/zolfo [32]

Attraverso analisi di tipo DFT Zhou e il suo gruppo di ricerca sono riusciti a determinare che, sebbene l'azione di gruppi epossidici e idrossilici sia trascurabile rispetto a specie neutre di tipo S_3 , i gruppi idrossilici, a causa del fatto che riescono a generare una distribuzione di carica asimmetrica rispetto alle 2 estremità della catena lineare di zolfo, sono particolarmente efficienti in presenza di specie cariche di tipo S_3^- o S_3^{2-} [32]. Studi più approfonditi hanno poi confermata che anche se la capacità viene mantenuta nei cicli iniziali, la formazione di sottoprodotti capaci di interagire con il litio porta comunque ad una inevitabile perdita di materiale attivo durante la ciclazione.

3.5.1.2 Boro

Ciò che rende il boro particolare è il fatto che presenta un'elettronegatività inferiore rispetto a quella del carbonio, pertanto la sua introduzione all'interno di uno strato di carbonio determina, oltre ad un aumento della conducibilità del materiale carbonioso, anche il chemiassorbimento degli anioni polisolfuro che sono carichi negativamente. La sua introduzione all'interno della matrice carboniosa però è complessa e genericamente limitata al di sotto dell'1%, cosa che ne limita fortemente l'applicazione come materiale dopante [32].

3.5.1.3 Azoto

Fra gli elementi dopanti è sicuramente quello che presenta migliori caratteristiche in termini di ritenzione dei polisolfuri. Tale elemento di fatto, non solo è efficiente nella ritenzione dei polisolfuri ma, grazie a forti interazioni di tipo $S_xLi \cdots N$, riesce anche a facilitare la deposizione degli stessi in maniera più omogenea sulla matrice carboniosa. Molto importante è anche la tipologia di gruppi funzionali derivanti dall'attività di doping; Qiu e il suo gruppo di ricerca, tramite analisi superficiali di tipo XPS, hanno

dimostrato che tali gruppi funzionali possono essere ricondotti in tre categorie, ovvero, N piridinico, N pirrolico e N grafítico [32]. Fra le tre tipologie, N piridinico è sicura la più efficiente nel formare legami con Li^+ utilizzando la coppia elettronica isolata.

Ovviamente sono adottate anche strategie che impiegano l'utilizzo di più materiali dopanti. Tendenzialmente si utilizza N in combinazione con un altro elemento secondario (B, P, S, O) in proporzioni più o meno grandi [29].

3.5.2 Ossidi

Essendo fortemente polari, gli ossidi metallici sono un'altra categoria di materiali che può essere adoperata come agente adsorbente nelle LSB. A prova di ciò, uno dei materiali più utilizzati in letteratura nel trapping chimico dei polisolfuri è MnO_2 ; ciò che rende tale materiale particolarmente interessante è la sua capacità di reagire con i polisolfuri trasformandoli in intermedi tiosolfati $(\text{O}_3\text{S}-\text{S})^{2-}$ e poi in complessi politionati $(\text{O}_3\text{S}_2-(\text{S})_{x-2}-\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$. Tale meccanismo è stato analizzato in dettaglio da Ni e il suo gruppo di ricerca:

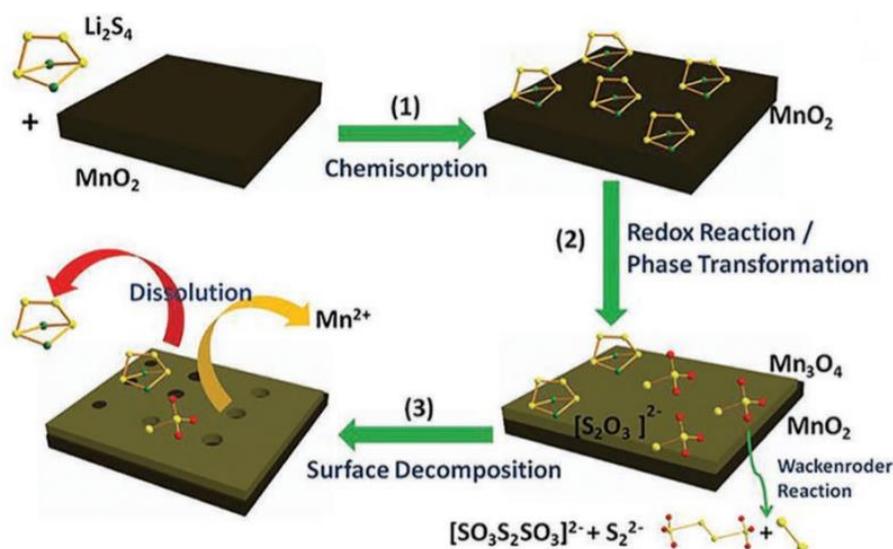
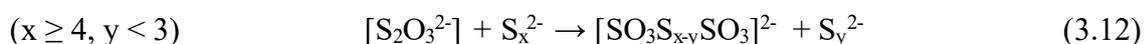


Figura 3-27: meccanismo proposto di interazione fra i polisolfuri e MnO_2 [20]

Come è possibile vedere in Figura 3-27, il meccanismo proposto da Ni comporta, oltre all'ossidazione a SO_x dei polisolfuri assorbiti sulla superficie di MnO_2 , la formazione di Mn_3O_4 e la successiva reazione di disproporzione:



La formazione del complesso politionato può accelerare il processo di scarica convertendo i polisolfuri a catena lunga in polisolfuri a catena più corta. Tuttavia, la formazione di S_y^{2-} elettrochimicamente inattivo porta ad un miglioramento unicamente

parziale. Inoltre, la trasformazione irreversibile a Mn_3O_4 causa perdita di capacità specialmente ad elevate ciclazioni [20]. Come MnO_2 , anche altri ossidi devono la loro capacità di trattenere i polisolfuri alla presenza di legami polari del tipo M-O capaci di formare interazioni chimiche [29]. Tali materiali presentano tuttavia il grande svantaggio di avere una bassa conducibilità e il loro utilizzo come materiali ospitanti il materiale attivo è molto complesso, per tale motivo tendenzialmente vengono ad essere utilizzati unicamente come additivi insieme a materiali che presentano una conducibilità maggiore [30]. Molto importante è anche la morfologia con cui si presenta il materiale. Materiali ad elevata area superficiale e porosità distribuita in maniera uniforme sono da preferirsi, in quanto, l'alta disponibilità di siti di chemiassorbimento consente di ottenere una deposizione controllata del Li_2S e conseguentemente una conversione elettrochimica completa. Basandosi su tali principi, Jun e il suo gruppo di ricerca hanno sintetizzato dei nanotubi coassiali di (PPy)- MnO_2 (Figura 3-28), tali tubi, confrontati con la controparte non contenente il materiale polare, hanno mostrato una più alta capacità reversibile e migliori performance in termini di ciclazione, confermando l'effetto di trapping chimico degli ossidi metallici [20]:

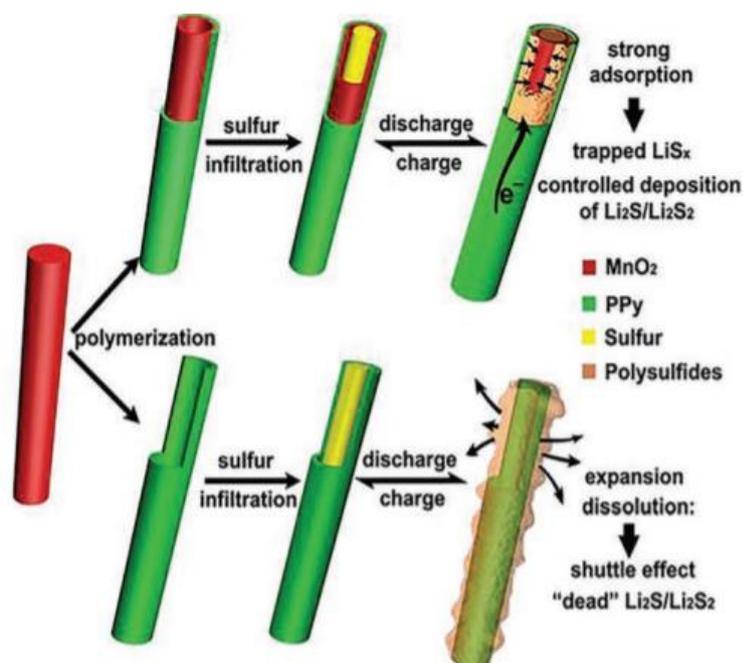


Figura 3-28: illustrazione schematica del meccanismo di azione di MnO_2 in nanotubi coassiali del tipo (PPy)- MnO_2 [20]

Altra struttura che merita di essere menzionata, già incontrate nel paragrafo 3.4, in grado di accomodare l'espansione di volume del materiale attivo ed evitare in tal modo fratture dell'ossido metallico è la struttura a guscio d'uovo [19]. Tale morfologia è stata impiegata

da Seh e colleghi (Figura 3-291) per la realizzazione di catodi compositi TiO_2/S capaci di fornire buoni risultati [32]:

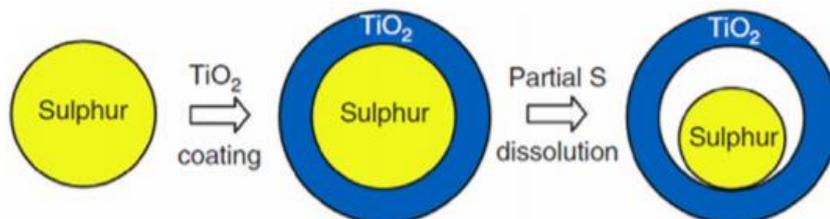


Figura 3-29: sintesi di compositi a guscio d'uovo a base di TiO_2 [29]

Come MnO_2 , anche TiO_2 è un materiale largamente utilizzato in laboratorio per ottenere batterie LSB di elevate prestazioni. Alcuni studi dimostrano inoltre la possibilità del TiO_2 di partecipare attivamente alla chimica delle LSB intercalando gli ioni litio in un range di voltaggio simile a quello dello zolfo, agendo in tal modo da materiale attivo secondario [34]. Per concludere, ossidi metallici che meritano di essere citati, in quanto negli ultimi anni stanno acquisendo sempre maggiore importanza nel campo delle LSB, sono le fasi Magneli. Tali materiali presentano ottima conducibilità elettrica e formula generale del tipo $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ e sono composti substechiometrici degli ossidi di titanio [30], il loro nome si deve al fatto che il chimico Arne Magneli fu il primo a trovare piani di dislocazione all'interno della loro struttura capaci di conferire una disposizione dei piani simile alla grafite [35].

Se consideriamo il numero di coordinazione superficiale del titanio nelle principali tipologie di ossidi trattati nelle LSB è possibile vedere che nel caso di Ti_4O_7 abbiamo 3 numeri di coordinazione, ovvero, 4,5 e 6. Nello specifico, Ti_{6c} conta per il 37.5 % mentre Ti_{4c} e Ti_{5c} per il restante 62.5 %, ciò è particolarmente importante, in quanto Ti_{4c} e Ti_{5c} non sono saturi dal punto di vista dei legami chimici e possono contribuire meglio alla cattura dei polisolfuri. Nei piani di tipo (110) di TiO_2 invece abbiamo un rapporto fra Ti_{5c} e Ti_{6c} unicamente pari a 1:1:

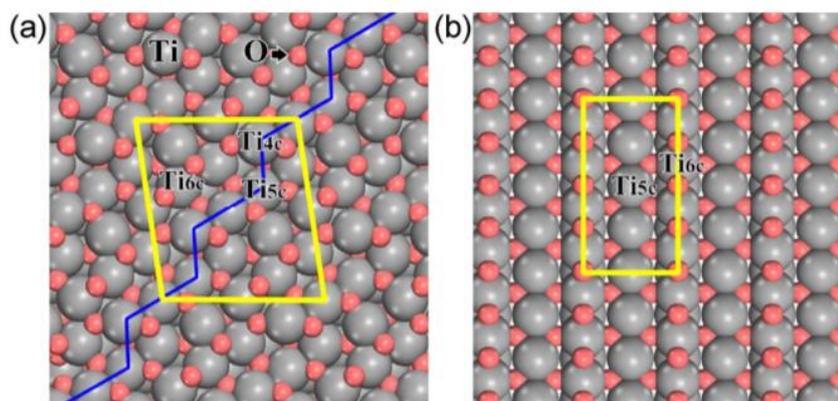


Figura 3-30: rappresentazione schematica delle superfici di Ti_4O_7 (a) e TiO_2 (110) in forma di rutilo (b) [32]

Tramite la Figura 3-30 è inoltre possibile osservare che nella struttura superficiale di Ti_4O_7 gli atomi di titanio a basso numero di coordinazione sono orientati secondo una disposizione a gradini, tale disposizione è particolarmente favorevole in quanto li rende facilmente accessibili e disponibili a interagire chimicamente con i polisolfuri. Il basso numero di coordinazione consente inoltre a tale atomi di interagire stabilmente con più cluster di zolfo di piccole dimensioni, di contro il TiO_2 (110) può solo assorbire zolfo in forma monomerica, l'assorbimento di cluster di zolfo di piccole dimensioni non è in tal caso termodinamicamente stabile [32].

3.5.3 Solfuri

Sebbene un'elevata energia di legame nei confronti dei polisolfuri possa essere considerata come una caratteristica positiva, valori troppo elevati possono determinare la comparsa di effetti indesiderati. Tali effetti sono presenti negli ossidi metallici in cui la separazione fra litio e zolfo, dovuta alle alte energie di legame, può influenzare l'integrità del materiale attivo [20]. I solfuri metallici, di contro, presentando un ottimo equilibrio fra forza di legame e integrità delle specie Li_2S_n , non soffrono di tale problematica e sono particolarmente indicati come additivi o materiali catodici nelle LSB. Solfuri metallici come il CoS_2 mostrano inoltre capacità elettrocatalitiche, agendo in maniera analoga alle particelle metalliche tali materiali sono in grado di accelerare la cinetica di riduzione dei polisolfuri liquidi intermedi (Figura 3-31) e limitare la deposizione irreversibile di specie insolubili:

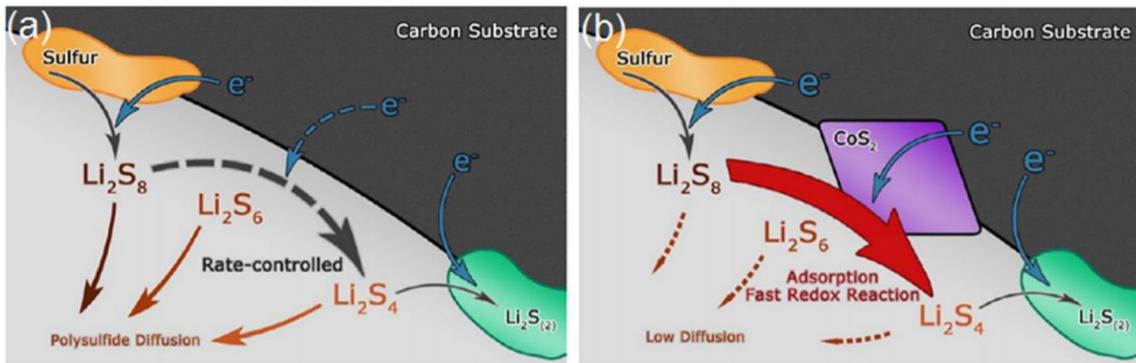


Figura 3-31: rappresentazione schematica del meccanismo di azione catalitica di CoS_2 [29]

Come è possibile vedere in Figura 3-31, analogamente agli ossidi metallici anche i solfuri presentano conducibilità non molto elevate e vengono ad essere utilizzati come additivi più che come materiali unici per il contenimento del materiale attivo. Un approccio molto comune in letteratura è quello di aggiungere dei materiali conduttivi, tipicamente carbonio, insieme all'applicazione di design e morfologie innovative. L'applicazione di strutture bidimensionali (Figura 3-32) di ossido di grafene ridotto in combinazione con MoS_{2-x} è un esempio di tale approccio:

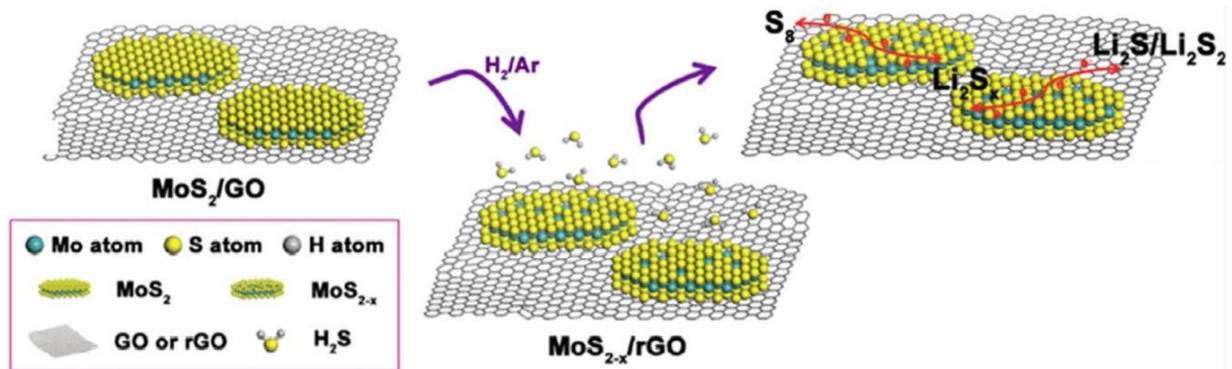


Figura 3-32: rappresentazione schematica dell'effetto elettrocatalitico esercitato da catodi di MoS_2 deficitario di zolfo in combinazione con ossido di grafene ridotto [29]

La presenza di MoS_2 deficitario di zolfo non solo è in grado di limitare la diffusione ma anche di agire come catalizzatore, favorendo la riduzione dei polisolfuri e evitando la deposizione irreversibile di prodotti insolubili [29]. A causa della tendenza all'agglomerazione dei materiali bidimensionali è tuttavia preferibile impiegare i solfuri metallici sotto forma di strutture tridimensionali (Figura 3-32) [20]:

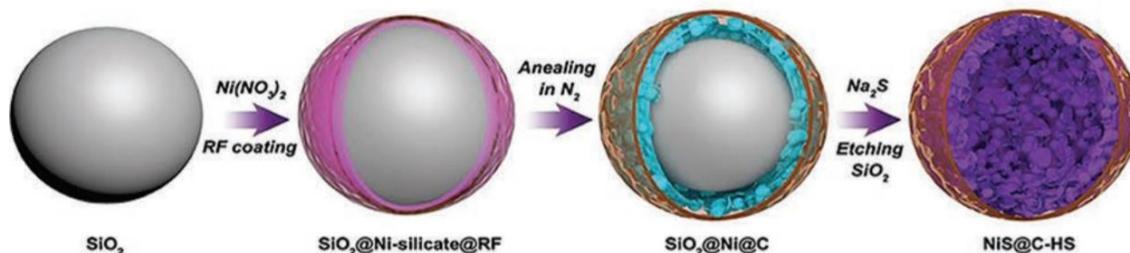
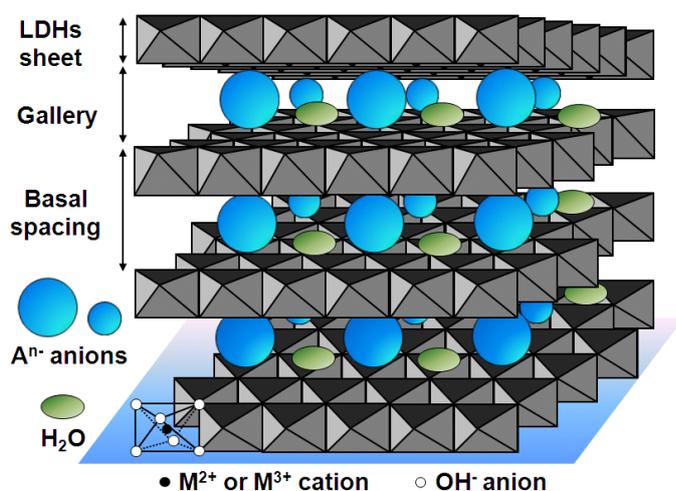


Figura 3-33: rappresentazione grafica del processo utilizzato dal gruppo di ricerca di Ye per ottenere sfere di carbonio cave avvolte con una strato di NiS [20]

3.5.4 Idrossidi metallici

Gli idrossidi metallici in forma LDH (layered double hydroxides) sono una classe di solidi ionici costituiti da una struttura a strati con sequenza del tipo $[\text{AcB Z AcB}]_n$, in cui c rappresenta lo strato di un catione metallico, A e B sono strati di OH^- e Z è uno strato di altri anioni o di molecole neutre [36]. Più in generale la loro formula generale può essere ricondotta all'espressione $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2] [\text{A}_{x/n}^{n-}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ in cui M^{2+} fa riferimento ad un catione bivalente, M^{3+} fa riferimento ad un catione trivalente e $\text{A}_{x/n}^{n-}$ in genere fa riferimento ad un altro anione (Figura 3-34).

Grazie alla presenza di gruppi funzionali M-O(H) capaci di chemiassorbire i polisolfuri gli LDH sono stati recentemente utilizzati nelle LSB sia come materiali catodici, in combinazione con altri materiali ($\text{Co}(\text{OH})_2$, NiF , grafene dopato con azoto), che come materiali di coating per prevenire la diffusione dei polisolfuri [29]. Sebbene il loro utilizzo



abbia mostrato effetti benefici sia in termini di espansione volumetrica che di contenimento della diffusione dei polisolfuri, come per gli idrossidi metallici la bassa conducibilità elettrica è un problema che ne limita le applicazioni e gli sviluppi futuri [20].

Figura 3-34: rappresentazione visiva della struttura di un generico LDH

3.5.5 Nitruri e carburi

A differenza degli ossidi, dei solfuri e degli idrossidi, i nitruri metallici presentano strutture robuste [20] capaci di resistere alle variazioni di volume durante la ciclazione, dotate di conducibilità elettrica persino superiore a quella dei materiali carboniosi, oltre alla capacità di formare forti legami chimici con i polisolfuri [29]. Fra i nitruri metallici, buoni risultati si sono ottenuti impiegando TiN, tale materiale presenta infatti una conducibilità elettrica comparabile con quella di un metallo e può essere utilizzato direttamente come materiale ospitante il materiale attivo. Sulla base di calcoli DFT tale materiale ha inoltre dimostrato una elevata capacità di trattenere i polisolfuri, nello specifico, i risultati ottenuti hanno dimostrato che mentre gli atomi di litio in Li_2S_n ($n=4, 6, 8$) / S_8 preferiscono legarsi all'atomo di azoto, gli atomi di zolfo mostrano interazioni favorevoli sia con gli atomi di N che di Ti nel piano TiN (200), l'energia di legame sono risultate inoltre superiori sia a quelle del grafene dopato con azoto che del TiO_2 [20].

Altro nitruro dotato di buona conducibilità e che ha dato buoni risultati, testato mediante DFT, in termini di interazioni con i polisolfuri è VN. In letteratura si trovano varie applicazioni di tale materiale nel campo delle LSB, una delle più interessanti dal punto di vista della morfologia del materiale è quella realizzata dal gruppo di ricerca di Ma. Tale gruppo ha infatti proposto e sintetizzato per la prima volta strutture riconducibili a nanobolle di VN (Figura 3-35) dotate di alta conducibilità, alta porosità e forte polarità oltre alla capacità di assorbire chimicamente i polisolfuri [20]:

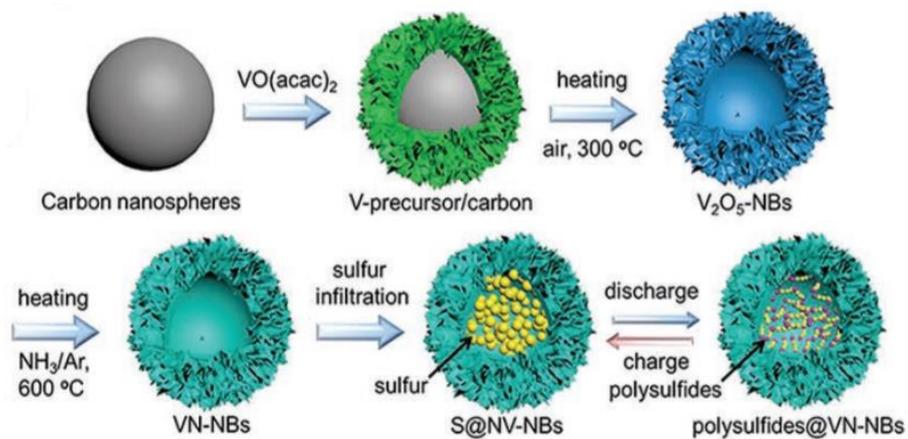


Figura 3-35: sintesi di nanobolle porose di VN, precursori del vanadio sono introdotti e dispersi uniformemente sulla superficie di nanosfere di carbonio, riscaldando il prodotto in aria si rimuove il template di carbonio e si ottengono nanobolle di V_2O_5 , riscaldando il tutto in atmosfera ricca di NH_3/Ar è possibile infine ottenere la conversione a nanobolle porose di VN [20]

Molto interessante è anche lo sviluppo di nitruri non metallici come il nitruro di boro e di carbonio (capitolo 4).

Anche alcuni carburi mostrano comportamenti metallici e sono ben noti per la loro elevata conducibilità elettrica. Nelle LSB l'utilizzo di carburi, come i nitruri, garantisce il trapping dei polisolfuri, attraverso la formazione di forti legami chimici, ma anche un incremento della cinetica di elettrodo attraverso la modulazione della frammentazione dei polisolfuri [29]. Fra le varie tipologie di carburi metallici W_2C è particolarmente interessante, in quanto presenta, sia teoricamente che sperimentalmente, migliori caratteristiche in termini di efficienza nella catalisi delle reazioni di ossidazione e riduzione [20].

In conclusione, rispetto agli altri materiali catodi visti, sia i nitruri che i carburi presentano un migliore bilanciamento in termini di chemiassorbimento e diffusione dei polisolfuri sulla superficie elettrodica, conseguentemente, una buona capacità di agire da catalizzatori elettrochimici, una buona conducibilità elettrica e delle strutture robuste capaci di accomodare l'espansione di volume. Ciononostante, la difficoltà di caricare elevate quantità di zolfo e i costosi processi di sintesi, difficilmente scalabili a livello industriale, sono fattori che ne limitano fortemente lo sviluppo e le applicazioni future [20].

3.5.6 *MXeni*

I MXeni sono una classe di materiali bidimensionali costituiti da carburi e carbonitruri derivanti dalla corrosione con HF di materiali del tipo $M_{n+1}AX_n$, in cui M è un metallo di transizione appartenente ai gruppi dal IIIB al VIIB della tavola periodica, A è un elemento appartenente ai gruppi IIIA o IVA, X è C e/o N con n pari a 1,2 o 3. La formula generale dei MXeni è invece riconducibile alla espressione $M_{n+1}X_nT_x$, in cui T rappresenta il gruppo funzionale terminale presente in superficie (-OH, -F, -O) [20]. Tali materiali, grazie alla elevata conducibilità (variabile tra 6000 e 8000 $S \cdot cm^{-1}$ [29]) e all'elevata superficie attiva, capace di catturare i polisolfuri attraverso interazioni metallo-zolfo, sono ad oggi una delle realtà più promettenti e innovative nelle batterie LSB. I primi tentativi di capire il comportamento dei MXeni nelle batterie LSB risalgono al 2015, quando il gruppo di ricerca di Liang [29] osservò per la prima volta come Ti_2CT_x si comportava in presenza dei polisolfuri. Tali studi portarono successivamente Nazar e il suo gruppo di ricerca ad ipotizzare un meccanismo in due passaggi (Figura 3-36), nel

primo i gruppi –OH terminali reagendo con i polisolfuri portano alla formazione di gruppi tiosolfati, esponendo in tal modo in maniera ulteriore gli atomi di Ti. Successivamente, tali atomi tendono a comportarsi come acidi di Lewis, ovvero, accettando elettroni da altri polisolfuri presenti all'interno dell'elettrolita determinano la formazione di legami Ti-S:

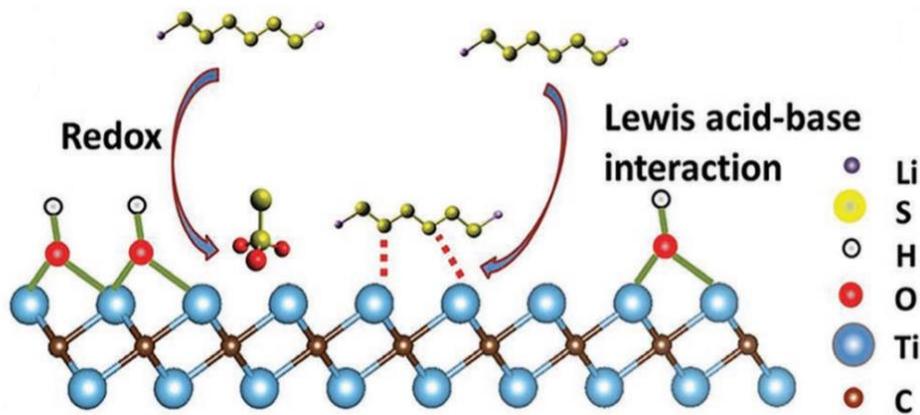


Figura 3-36: illustrazione schematica del meccanismo di interazione in due passaggi fra MXeni e polisolfuri [20]

A causa dei forti legami tra M ed X si ritiene inoltre che gli ioni si muovano unicamente tra i fogli di MXene, per tale motivo, MXeni del tipo M_2X sono più promettenti, in termini di capacità gravimetrica, rispetto a M_3X_2 o M_4X_3 [20]. Tale meccanismo è stato ulteriormente confermato dal gruppo di ricerca di Tang mediante la creazione di un inchiostro viscoso, binder free, a base di $Ti_3C_2T_x$ e zolfo (Figura 3-37) [29]:



Figura 3-37: processo di sintesi di uno slurry binder free a base di $Ti_3C_2T_x$ e zolfo, applicabile direttamente nei processi di slurry-casting o filtrazione [29]

Caricando tale materiale su una membrana di polietilene e osservandone direttamente il comportamento venne proposto un meccanismo molto simile a quello visto in Figura 3-36. In tale meccanismo (Figura 3-38), dopo una prima reazione fra i gruppi superficiale e Li_2S_x , a seguito della scissione dei gruppi ossidrilici si ha la formazione di gruppi tiosolfato. Tali gruppi, combinandosi con Li_2S_x portano alla formazione di uno strato di

solfati che agisce come barriera protettiva impedendo la migrazione dei polisolfuri e favorendo un migliore utilizzo del materiale attivo [20]:

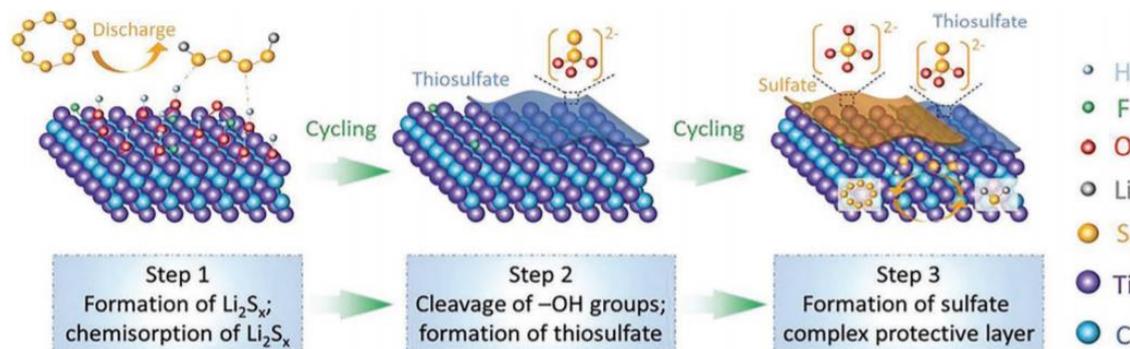


Figura 3-38: possibile meccanismo di interazione tra $Ti_3C_2T_x$ e i polisolfuri [20]

In conclusione, i MXeni sono molto promettenti come materiali catodici in quanto capaci di legare i polisolfuri attraverso forti interazioni acido-base di Lewis e di poter essere utilizzati direttamente come materiali ospitanti il materiale attivo, tali materiali inoltre possono essere modificati chimicamente, al fine di introdurre diversi gruppi funzionali sulla superficie capaci di mitigare la diffusione dei polisolfuri e fornire siti attivi capaci di controllare la formazione irreversibile di Li_2S durante la scarica. Esistono tuttavia vari problemi che ne limitano l'applicazione, la tendenza a stratificarsi dei materiali bidimensionali per esempio è molto sentita nei MXeni e ulteriori studi sono necessari se si vuole garantire il mantenimento di un'elevata area superficiale [20].

3.6 Complementi sui materiali anodici

A dispetto dei notevoli progressi che negli ultimi anni hanno interessato i materiali catodici, lo sviluppo dei materiali anodici è sporadicamente riportato in letteratura. Tuttavia, l'ottenimento di catodi sempre più performanti ha fatto sì che in molti studi non è il catodo ma l'anodo a limitare la stabilità durante la ciclazione [21], il che ha stimolato la ricerca in tal campo portando allo sviluppo di alcune soluzioni, brevemente descritte in tale paragrafo.

Il litio metallico, grazie alla alta capacità specifica ($3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) e al basso potenziale (-3.040 V vs SHE), è il materiale più utilizzato attualmente come anodo nelle batterie LSB. L'utilizzo del litio metallico, in combinazione con i catodi a base di zolfo (paragrafi 3.2-3.4-3.5), è ciò che consente a tali batterie di raggiungere le performance necessarie a rendere obsoleto l'utilizzo delle LIB. L'eccessivo consumo di litio durante i processi di shuttling, la bassa efficienza coulombica, l'elevata reattività con gli elettroliti e la

formazione di SEI instabili, capaci di generare dendriti durante la ciclazione e cortocircuitare la cella [20], sono tuttavia problemi intrinseci all'utilizzo di tale materiale che bisogna attenuare se si vuole ottenere una futura commercializzazione. L'ingegnerizzazione degli anodi, al fine di evitare tali problematiche, passa attraverso lo sviluppo di due strategie differenti, la prima, non che più adottata, è la realizzazione di uno strato protettivo, la seconda, più complessa, è la sostituzione del materiale anodico [22]. Vi è inoltre la possibilità di evitare modifiche superficiali utilizzando un elettrolita solido [21], tale soluzione esula tuttavia dagli scopi dell'elaborato e non verrà trattata nel prosieguo del testo.

3.6.1 Strati protettivi e interlayer anodici

Nelle LSB in cui si fa uso di elettroliti liquidi, la creazione di uno strato superficiale può essere realizzata sia esternamente, utilizzando interlayer o materiali di coating, che "internamente", attraverso l'utilizzo di appositi elettroliti e additivi elettrolitici (paragrafo 3.7) capace di generare un SEI stabile. Per dimostrare la validità di tali approcci, Ma e il suo gruppo di ricerca, attraverso la reazione diretta fra azoto gassoso e litio metallico, sono riusciti ad ottenere uno strato uniforme di Li_3N capace di agire come SEI stabile e inibire reazioni collaterali fra il litio metallico e l'elettrolita organico (Figura 3-39 (b)):

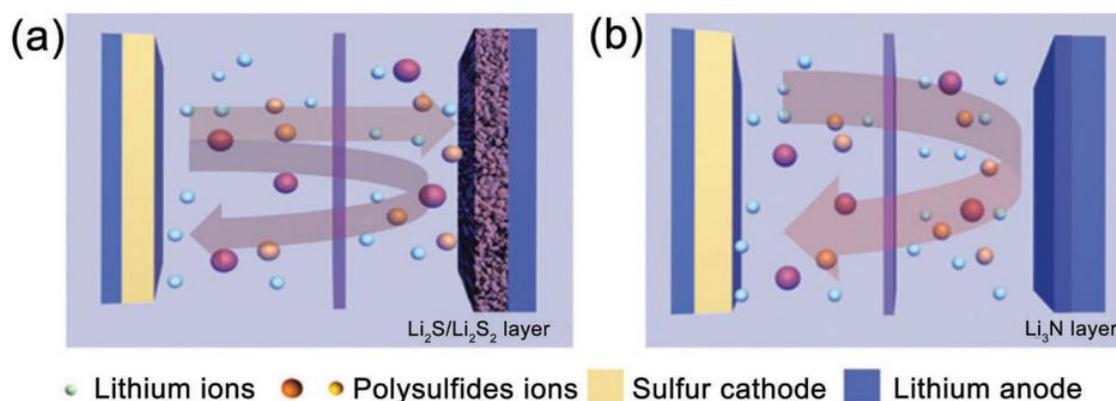


Figura 3-39: rappresentazione schematica di una comune batteria litio zolfo (a) e della batteria recante uno strato protettivo di Li_3N lato anodico (b) [20]

Per confronto con una comune batteria LSB (Figura 3-39 (a)), i danni cumulativi sull'anodo di litio e la corrosione durante la ciclazione possono essere notevolmente contenute adottando uno strato protettivo di Li_3N [20]. L'introduzione di interlayer capaci di confinare i polisolfuri lato catodo e poi di riutilizzarli è un'ulteriore possibilità molto sperimentata in ambito di ricerca, tale approccio consentirebbe infatti di semplificare il processo produttivo della batteria, non dovendo eseguire alcuna modifica sul materiale

anodico [20]. Huang e il suo gruppo di ricerca furono dei pionieri in tal senso, introducendo per la prima volta un anodo ibrido costituito da grafite connessa elettricamente al litio metallico (Figura 3-40):

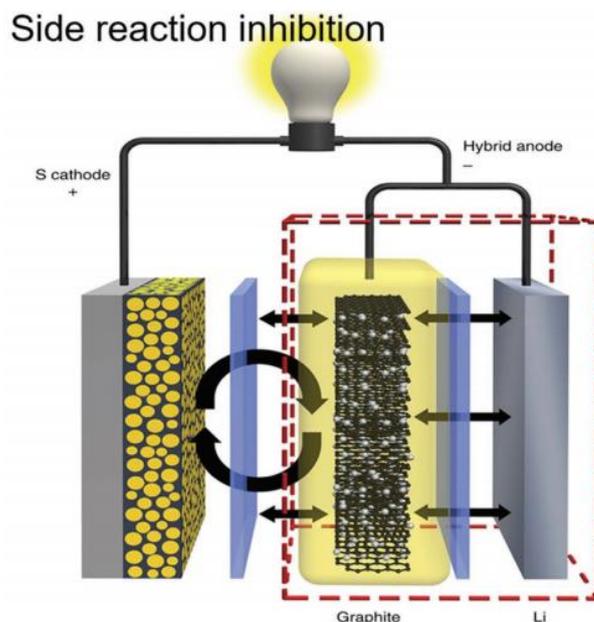


Figura 3-40: rappresentazione visiva della protezione dalla corrosione del litio metallico attraverso l'utilizzo di un interlayer di grafite [22]

L'introduzione di uno strato intermedio di grafite litiata non solo minimizza il contatto diretto fra polisolfuri e litio metallico [20] ma riesce anche a rendere più regolare il trasporto degli ioni Li^+ [22]. Un'altra tecnica molto adottata, come introdotto in precedenza, è la creazione di SEI stabili attraverso l'utilizzo di appositi elettroliti ed additivi, essendo tale tecnica importante in una certa misura anche per le LSB si preferisce rimandarne la trattazione ad un paragrafo dedicato a parte (paragrafo 3.7).

3.6.2 Anodi alternativi al litio metallico

In maniera analoga a quanto visto con le LIB, la sostituzione del litio metallico con materiali quali il silicio o lo stagno capaci di fornire elevate capacità attraverso la formazione di leghe con il litio, stabilità all'aria e maggiore sicurezza, è una opzione ricercata anche nelle LSB. Il silicio in particolare, grazie alla sua elevata capacità specifica teorica ($3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, assumendo completa conversione a $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [21], paragrafo 2.2.2) e alla elevata densità energetica [20], è il principale candidato sostitutivo del litio metallico nelle LSB. I problemi relativi a tale anodo sono già stati trattati nel paragrafo 2.2.2, nello specifico, l'elevata espansione di volume durante la ciclazione (anche maggiore del 300 %) e la conducibilità non troppo elevata sono i principali fattori

che ne limitano l'applicazione nel campo delle batterie secondarie. Tali fattori possono essere comunque limitati utilizzando polveri di silicio nanometriche e il confinamento all'interno di matrici carboniose. A dispetto della bassa capacità ($990 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) lo stagno è un altro materiale che può essere utilizzato come anodo nelle LSB [20]. Ovviamente, l'utilizzo di anodi alternativi al litio richiede un ulteriore passaggio di prelitiazione degli stessi all'interno del processo produttivo globale. Un'alternativa a ciò è quella di assemblare, similmente alle LIB, anche le LSB in stato di scarica adottando come materiale catodico Li_2S .

3.6.3 Catodi di Li_2S

La possibilità di poter utilizzare Li_2S come materiale catodico è stata dimostrata per la prima volta dal gruppo di ricerca di Young, il quale, sottoponendo ad un processo di carica particelle micrometriche di Li_2S ha riscontrato la presenza di una barriera di potenziale di $\sim 1 \text{ V}$ all'inizio della prima carica (Figura 3-41 (a)). Sulla base di tale osservazione si è poi proposto il modello riportato in Figura 3-41 (b):

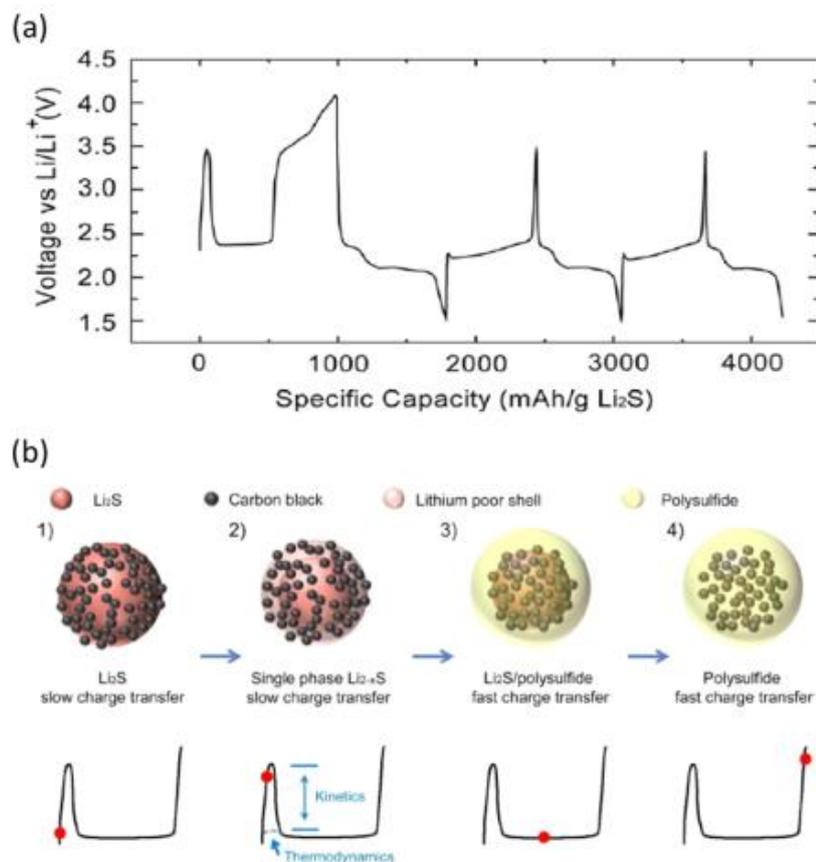


Figura 3-41: (a) andamento del potenziale per un catodo di Li_2S puro durante i primi tre cicli di carica e scarica, in cui è possibile notare il più alto voltaggio di cutoff applicato durante il primo ciclo; (b) modello proposto per spiegare il funzionamento del catodo di Li_2S [19]

Come è possibile osservare in tale modello, negli step 1 e 2 si ha la presenza di una reazione a singola fase, Li_2S è parzialmente delitiato e si ha la formazione di un composto di formula Li_{2-x}S che presenta la stessa struttura cristallina di Li_2S . Il trasferimento di carica in tale processo è molto lento ed è questo il motivo per cui si ha un'elevata barriera di potenziale. Nello step 3 iniziano a formarsi i polisolfuri, il che rende più semplice il processo di trasferimento di carica rispetto al passaggio precedente, tutto ciò culmina nello step 4 dove abbiamo la conversione completa di Li_2S in polisolfuri. Dopo la prima carica, la presenza di nuclei polisolfurici all'interno dell'elettrolita consente di velocizzare il trasferimento di carica nei cicli successivi [19].

L'utilizzo di catodi a base di Li_2S con capacità specifica teorica di $1166 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ presenta rispetto allo zolfo notevoli vantaggi in termini pratici, eliminando totalmente lo stress indotto dalle variazioni di volume. L'alta stabilità termica di Li_2S permette inoltre la realizzazione di strutture molto compatte in cui lo zolfo è perfettamente incapsulato, determinando, in tal modo, una ridotta dissoluzione dei polisolfuri, una maggiore efficienza volumetrica e un più alto mass loading [22] (Figura 3-42):

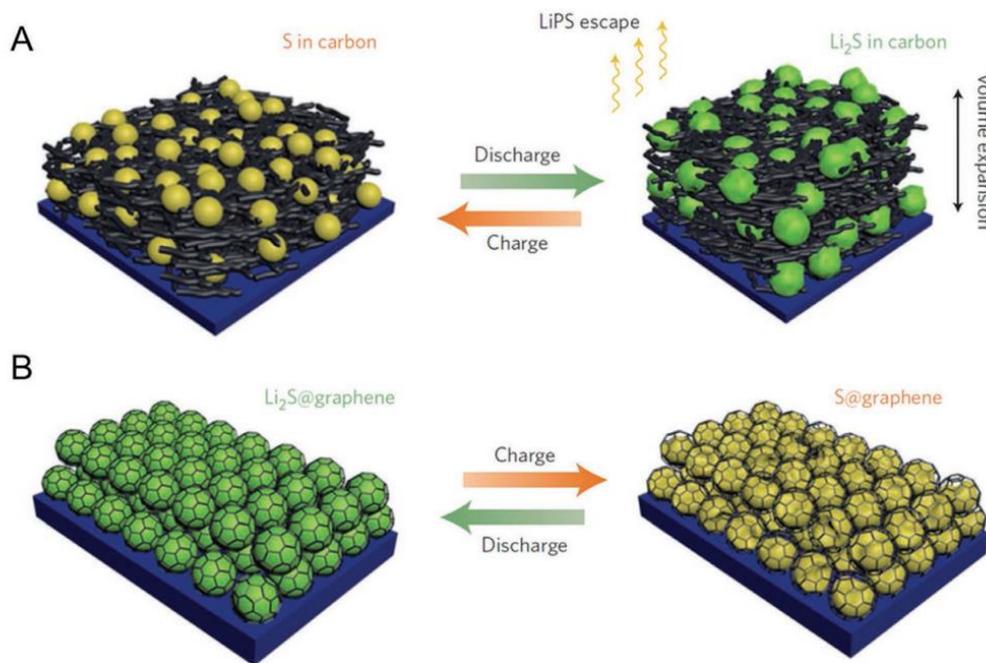


Figura 3-42: (a) rappresentazione dei catodi ibridi maggiormente adottati nelle comuni LSB, con zolfo in forma elementare disperso all'interno di una impalcatura porosa ed elettricamente conduttiva a base di carbonio; (b) catodo a base di nanoparticelle di Li_2S compatte e perfettamente incapsulate tramite grafene [22]

Tuttavia, la bassa conducibilità, l'elevata sensibilità all'umidità e all'ossigeno, gli elevati costi e la difficoltà di realizzare processi di produzione facilmente scalabili sono problemi che rendono complessa l'applicazione di tale materiale. Esistono tuttavia processi che

contemplano l'ottenimento del materiale attraverso coating del precursore (per esempio LiOH e carbonio conduttivo) sul collettore di corrente, seguito da un trattamento in presenza di un flusso di H₂S. Tale meccanismo di sintesi consente di operare per la maggior parte del tempo a pressione atmosferica, essendo Li₂S il prodotto finale, e mostra notevoli prospettive commerciali a livello di applicazioni future [20].

3.7 Elettroliti, e additivi

Gli elettroliti sono componenti essenziali di ogni batteria (paragrafo 2.2.3), senza cui non si avrebbe il trasporto degli ioni fra i due elettrodi. Gli elettroliti liquidi (tendenzialmente miscele di solventi) in combinazioni con sali a base di litio sono correntemente quelli maggiormente utilizzati nelle LSB, in tale paragrafo verrà pertanto fornita una breve descrizione degli elettroliti maggiormente utilizzati, tralasciando la descrizione di sistemi più complessi quali elettroliti solidi, liquidi ionici e gel polimerici.

Gli elettroliti sono uno dei componenti più sottovalutati nelle batterie LSB, la loro influenza sulla chimica della batteria non è tuttavia di poco conto, la stabilità ad elevate ciclazioni e la capacità sono infatti fortemente connesse al rapporto presente fra quantità di elettrolita e quantità di materiale attivo [21]. Nella maggior parte degli studi accademici è infatti molto comune l'utilizzo di un notevole eccesso sia di litio che di elettrolita all'interno della batteria. La realizzazione commerciale di batterie LSB richiede tuttavia un rapporto elettrolita/zolfo $< 3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, il raggiungimento di tale rapporto pone numerose sfide sia in termini di bagnabilità degli elettrodi che di disseccamento della cella [21], in seguito alla reazione dell'elettrolita con il litio durante la ciclazione. A differenza delle LIB, nelle LSB possono essere utilizzati tutti i solventi con una finestra di stabilità oltre i 2.5 V, in genere è convinzione diffusa che la scelta del solvente abbia un ruolo fondamentale nella chimica delle LSB, la scelta del sale non ha invece nessuna grossa ricaduta sul comportamento della batteria. La scelta del solvente in genere ricade su miscele binarie di eteri capaci di assicurare alta conducibilità ionica, bassa viscosità e alta stabilità elettrochimica [21]. La viscosità nello specifico è un parametro molto importante, un elettrolita dotato di elevata viscosità può infatti causare la passivazione superficiale dell'elettrodo di zolfo a causa della bassa diffusione dei polisolfuri. Molto importante è anche la capacità di solvatazione dell'elettrolita, grandi concentrazioni di solventi, come ad esempio il 1,3-diossano (DOL) ampiamente utilizzato nelle LSB per via della viscosità non troppo elevata, possono determinare insufficiente capacità di solvatazione e persino la polimerizzazione del solvente [19]. La soluzione più

comunemente adottata prevede l'impiego di soluzioni 1 M di LiTFSI in miscele 1:1 di DOL e 1,2-dimetossietano (DME), altri solventi studiati sono il TEGDME, il PEGDME e il THF [20]. L'utilizzo di eteri come solventi assicura alta utilizzazione dello zolfo ma allo stesso tempo promuove il meccanismo di shuttling dei polisolfuri. Una rappresentazione schematica delle principali tipologie di solventi e Sali utilizzati nelle LSB è riportata in Figura 3-43:

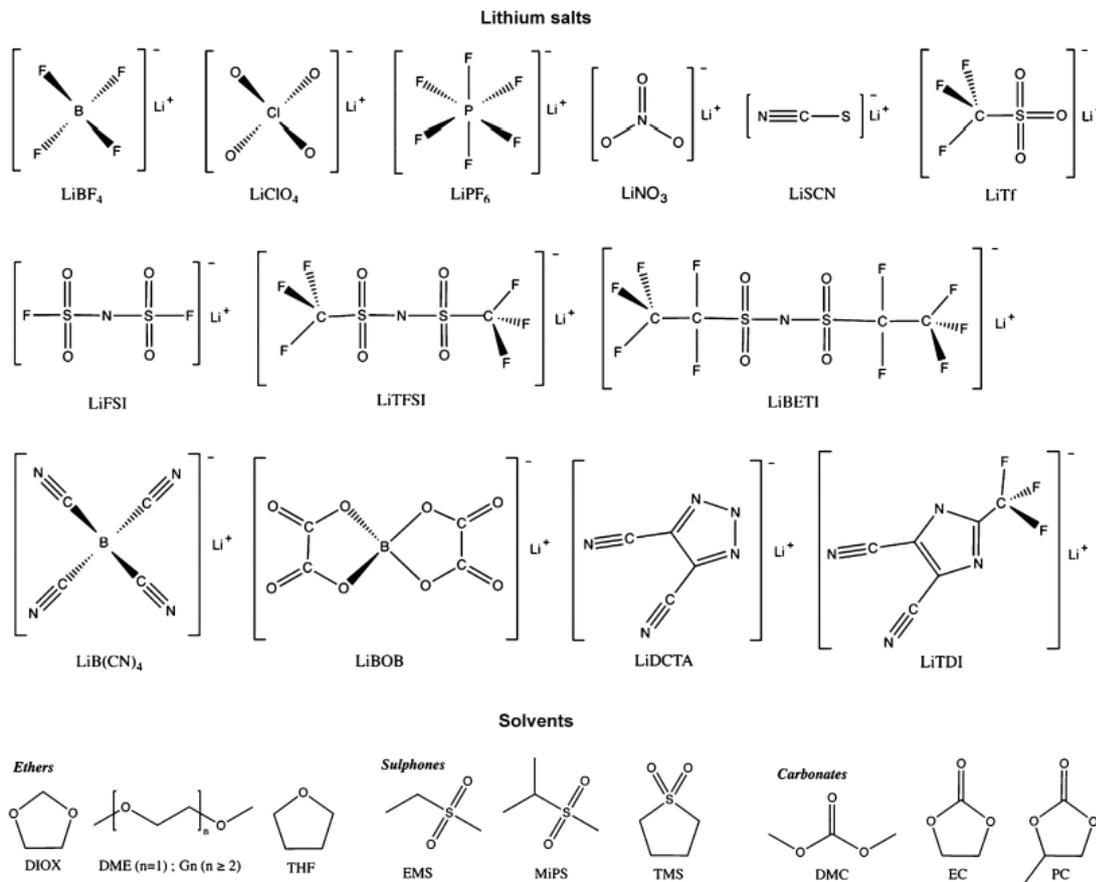


Figura 3-43: rappresentazione schematica dei principali sali e solventi utilizzati nelle LSB [21]

I sali più utilizzati nelle comuni batterie LSB sono LiTFSI e LiPF₆ [20]. Sia i Sali che gli elettroliti sono particolarmente importanti anche per l'anodo di litio, in quanto in grado di definire la composizione e la microstruttura dello strato di passivazione superficiale. Il DOL ad esempio durante i processi di carica e scarica tende a ridursi formando specie ROLi e oligomeri con gruppo di tipo -OLi, tali specie sono in grado di aumentare la flessibilità dello strato di passivazione e facilitare in tal modo i cambi morfologici del litio durante la ciclazione. Fra gli additivi utilizzati per incrementare la stabilità del SEI quello maggiormente impiegato è sicuramente LiNO₃. La riduzione da parte del litio di tale sale porta alla formazione di specie del tipo Li_xNO_y, l'ossidazione da parte del sale delle specie contenenti zolfo porta invece alla formazione di composti

del tipo Li_xSO_y , tali specie passivizzando il litio metallico riescono ad alleviare le reazioni parassite fra lo stesso e i polisolfuri [19]. Un aspetto negativo di tale sale è però la reazione irreversibile con il catodo a potenziali inferiori a 1.6 V capace di impattare negativamente sulla capacità e la reversibilità della batteria [21], tale effetto implica l'impossibilità di scaricare la batteria al di sotto di 1.6 V, inoltre il consumo progressivo di LiNO_3 con il continuo sviluppo di nuove dendriti lato anodo e la continua passivazione del litio, limita la capacità di tale additivo di stabilizzare la superficie del litio per elevate ciclazioni o presenza di soluzioni ricche di polisolfuri [19]. I polisolfuri sono inoltre molto utilizzati come additivi in quanto la loro presenza nell'elettrolita è in grado di diminuire la dissoluzione dei polisolfuri dal catodo [21], i polisolfuri sono inoltre costituenti essenziale del SEI all'anodo di litio. La struttura del SEI sembra infatti sia costituita da 2 sublayer, un top layer costituito da prodotti derivanti dall'ossidazione dei polisolfuri e un bottom layer costituito dai prodotti di riduzione dei polisolfuri e LiNO_3 [19].

3.8 Cenni sui separatori

Il separatore ha la funzione di isolare l'anodo dal catodo e prevenire in tal modo il cortocircuito della cella, funzionando allo stesso modo come membrana selettiva per il passaggio degli ioni litio. I separatori maggiormente utilizzati nelle LSB sono costituiti essenzialmente da poliolefine, fra cui le più comunemente utilizzate sono il polipropilene PP e il polietilene PE. Tali separatori tuttavia falliscono nel confinare i polisolfuri solubili al catodo, pratica comune nelle LSB è pertanto la funzionalizzazione del separatore attraverso processi di coating con varie tipologie di materiali (Figura 3-44) [20]:

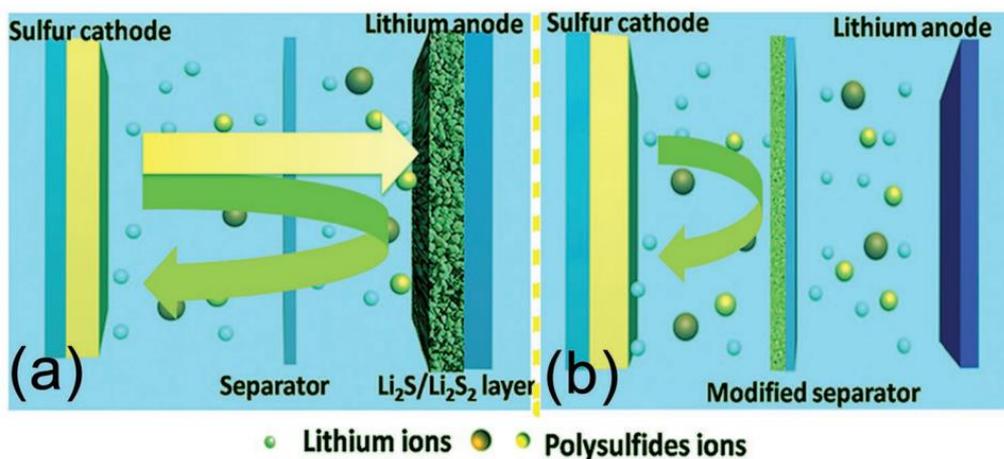


Figura 3-44: (a) rappresentazione schematica di una LSB dotata di un comune separatore; (b) rappresentazione schematica di una LSB dotata di un separatore funzionalizzato [20]

La scelta dei materiali da utilizzare come interlayer o per la funzionalizzazione del separatore è molto complessa, l'utilizzo di strutture porose è un fattore rilevante nella intercettazione dei polisolfuri, lo spessore è un altro fattore rilevante, strutture molto spesse hanno una capacità maggiore di contenere i polisolfuri [19] ma sono capaci di influenzare la bagnabilità dell'elettrolita e aumentano la resistenza alla diffusione degli ioni di litio [20], le dimensioni dei pori sono inoltre molto importanti, micropori e piccoli mesopori hanno una migliore capacità di intercettare i polisolfuri ma mesopori di maggiori dimensioni sono necessari se si vuole favorire il trasporto del litio e la realizzazione di un passaggio interconnesso per l'elettrolita. La capacità di assorbire l'elettrolita e la conducibilità dell'interlayer sono altri fattori fondamentali nel definire la capacità di stabilizzare l'elettrolita contenente i polisolfuri e la riutilizzazione degli stessi. La stabilità chimica e meccanica è un altro fattore essenziale nel definire un buon interlayer, la presenza di strutture flessibili contribuisce infatti a mitigare le variazioni di volume del catodo durante la ciclazione [19]. La funzionalizzazione del separatore attraverso membrane contenenti gruppi carichi negativamente come il nafion, oppure attraverso polimeri ad elevata bagnabilità come il PPy, sono altre tecniche adottate e presenti nello stato dell'arte delle LSB.

4. Nitruro di carbonio grafatico, struttura e proprietà

4.1 Sintesi, struttura e proprietà

In tale capitolo verranno descritte brevemente le proprietà del nitruro di carbonio grafatico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) e il suo utilizzo come agente capace di intrappolare e catalizzare la conversione dei polisolfuri.

I primi studi verso l'ottenimento del nitruro di carbonio si devono a Berzelius, il quale creò uno dei primi polimeri di sintesi conosciuti (chiamato *melon* da Liebig nel 1834 [37]) con struttura molto complessa e riconducibile in prima approssimazione a quella del C_3N_4 , con molti gruppi amminici liberi. Tale polimero può essere ottenuto tramite la polimerizzazione di sostanze quali cianammide, dicianammide, melamine [37] e in generale composti contenenti legami di C-N [38], attraverso un complesso meccanismo che coinvolge sia processi di policondensazione che di poliaddizione (Figura 4-1):

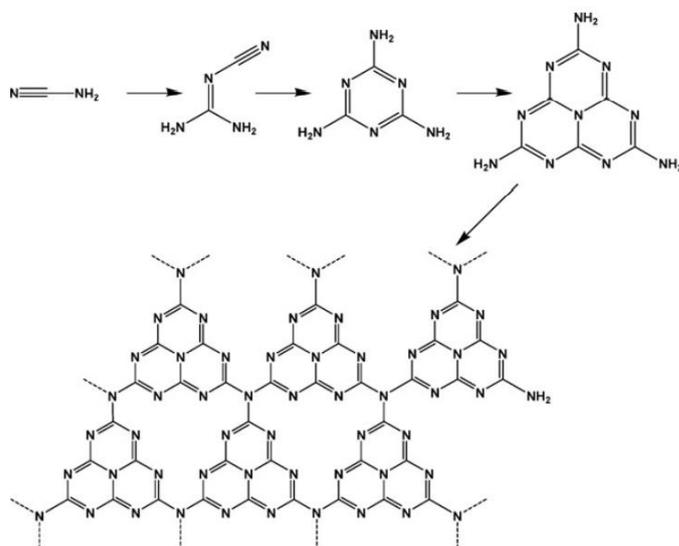


Figura 4-1: meccanismo di reazione rappresentante la formazione di C_3N_4 a partire dalla cianammide [37]

Nel primo stadio del meccanismo di reazione abbiamo la condensazione del precursore con formazione di melamina, nel secondo passaggio tramite un'ulteriore condensazione, e conseguente rilascio di ammoniaca, abbiamo la formazione delle strutture di tris-s-triazina che subiranno la poliaddizione nell'ultimo stadio del meccanismo. Molto importante è la temperatura a cui tali processi si verificano, per temperature fino a $350\text{ }^\circ\text{C}$ nel sistema reattivo si può distinguere unicamente la presenza di triazine, le tris-s-triazine iniziano invece a formarsi a temperature intorno ai $390\text{ }^\circ\text{C}$. La reazione si ritiene completa a temperature intorno ai $520\text{ }^\circ\text{C}$, superati i $600\text{ }^\circ\text{C}$ il materiale diventa instabile e arrivati

ai 700 °C il materiale inizia a decomporsi in azoto e in singoli frammenti contenenti gruppi ciano [37]. La presenza di strutture base di triazine o eptazine è ancora materia di dibattito (Figura 4-2):

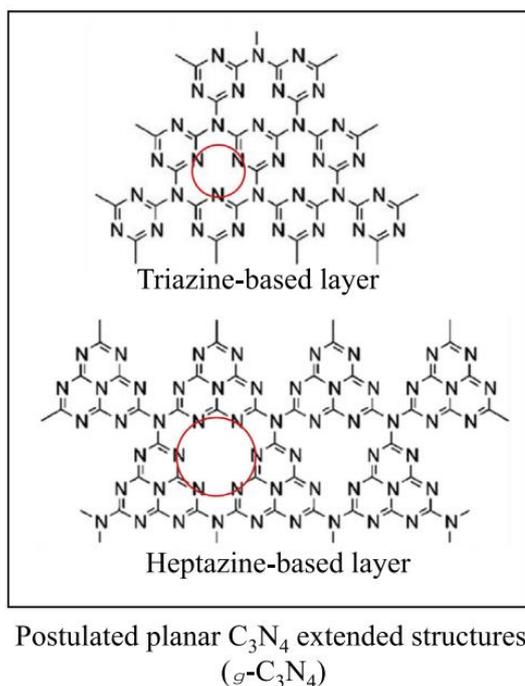


Figura 4-2: strutture base in piano proposte per il $g-C_3N_4$, i cerchi rossi evidenziano la presenza di vacanze intrinseche circondate da atomi di azoto [38]

Entrambe le strutture sono costituite da anelli a sei termini con legami basati su orbitali ibridati sp^2 fra atomi di C ed N, la struttura in piano è molto simile a quella della grafite ma con vacanze intrinseche circondate da atomi di azoto [38]. Sulla base di calcoli DFT la struttura a base di eptazine sembrerebbe essere quella preferenziale (Figura 4-3), la presenza di tale struttura è in qualche modo favorita anche da evidenze di tipo sperimentale. Sperimentalmente è infatti possibile individuare la presenza di intermedi metastabili di dimeri melaminici (chiamati melam), tali dimeri favorirebbero la formazione del melem (strutture tri-s-triaziniche o eptaziniche) che a sua volta tende a formare dimeri di dimelem la cui condensazione porta ad ottenere il melon, polimero lineare con unità monomeriche tri-s-triaziniche e infine il C_3N_4 [37]:

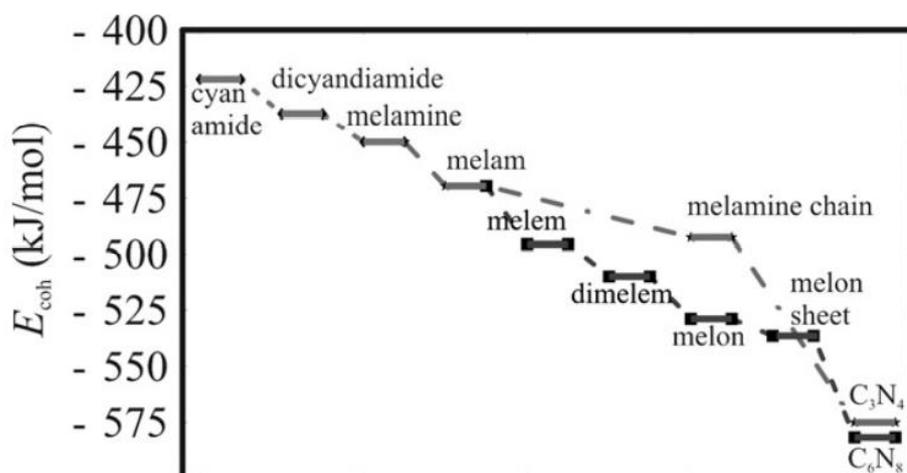


Figura 4-3: calcoli DFT relativi alle energie delle strutture triaziniche ed eptaziniche del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [37]

Considerando inizialmente le catene lineari di melon, la lunghezza della catena è dovuta ad un bilancio fra il guadagno energetico derivante dall'estensione della stessa e la repulsione fra le coppie elettroniche solitarie degli atomi di azoto nelle unità tri-s-triaziniche, per lo stesso motivo tali catene più che lineari presentano strutture fortemente deformate a forma di scala [37]. La stessa cosa si verifica nei piani di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dove la presenza di vacanze intrinseche e la deformazione, indotta dalla prossimità degli atomi di azoto, rende complessa la crescita di strutture piane di grande dimensioni [38]. Per tale motivo, il singolo layer di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sembrerebbe presentare una struttura leggermente deformata (Figura 4-4) e semiconduttiva, con un band gap di circa 2.8 eV in forma eptazinica:

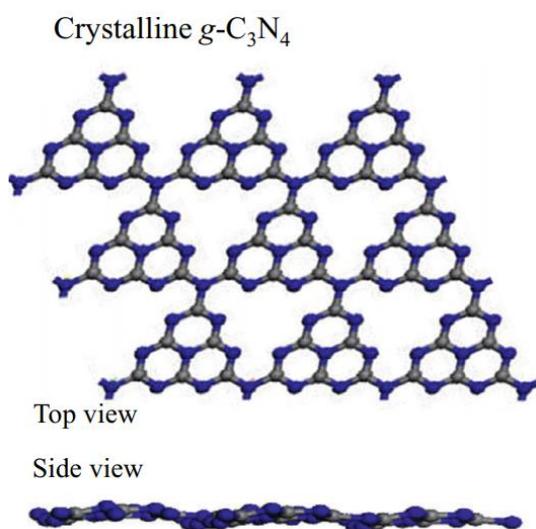


Figura 4-4: illustrazione schematica del singolo layer di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sulla base di calcoli DFT, gli atomi in blu rappresentano N e in grigio C

In un piano con estensione infinita la deformazione sarebbe talmente severa da avere una struttura con andamento sinusoidale che si estende nelle tre direzioni con una ampiezza massima di 0.7 Å. La deformazione aumenta la distanza fra atomi di azoto prossimali da 2.44 Å (distanza che si avrebbe in una struttura perfettamente piana) a 2.5-2.7 Å [37], ciò è vantaggioso dal punto di vista energetico ma implica l'impossibilità di ottenere strutture altamente periodiche. Tutto ciò è in accordo con ciò che si ricava sottoponendo il campione ad una analisi di tipo XRD (Figura 4-5):

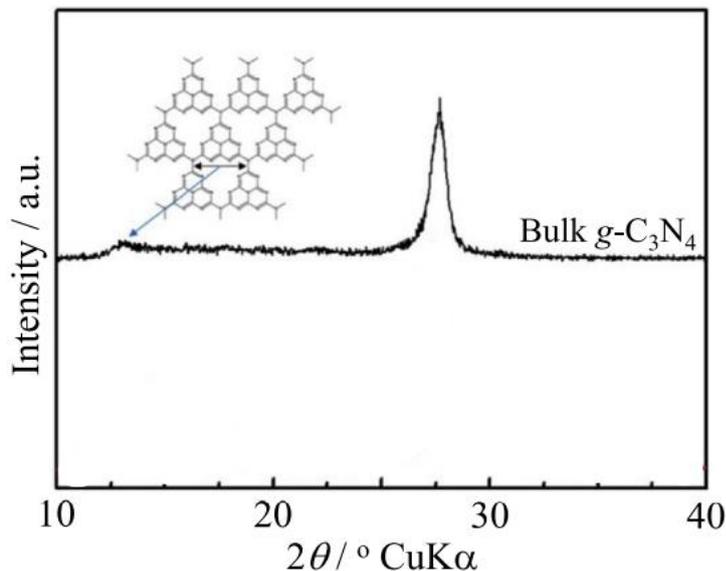


Figura 4-5: pattern XRD comunemente riscontrato nei campioni di g-C₃N₄ [38]

Come è possibile osservare in Figura 4-5, il tipico pattern XRD del g-C₃N₄ mostra due picchi chiaramente visibili a 2θ intorno a 27° e a 13°, nello specifico, il picco a 27° corrisponde ai piani (002) del materiale grafítico [39], il picco a 13° è invece dovuto al motivo strutturale interno dei singoli strati. Anche in campioni fortemente cristallini è difficile ricavare picchi a 2θ superiori, ciò può essere riconducibile al mancato impilamento parallelo di un gran numero di strati e al fatto che le distanze nel piano e tra gli strati differiscono leggermente da dominio a dominio [38]. Calcolando, tramite l'intensità dei picchi, le distanze fra i singoli piani e fra le vacanze in piano è possibile ricavare che l'impilamento dei piani avviene ad una distanza molto compatta, inferiore persino a quello dei piani di grafene nella grafite, e che la distanza fra le vacanze di piano è in genere inferiore a quella che si ha considerando un'unica unità eptazinica (0-73 nm) [37], confermando la deformazione prevista con i calcoli DFT analizzati in precedenza. Infine, per capire perché tale materiale è particolarmente versatile bisogna considerare

quali orbitali molecolari sono presenti nelle singole unità eptaziniche di melem (Figura 4-6):

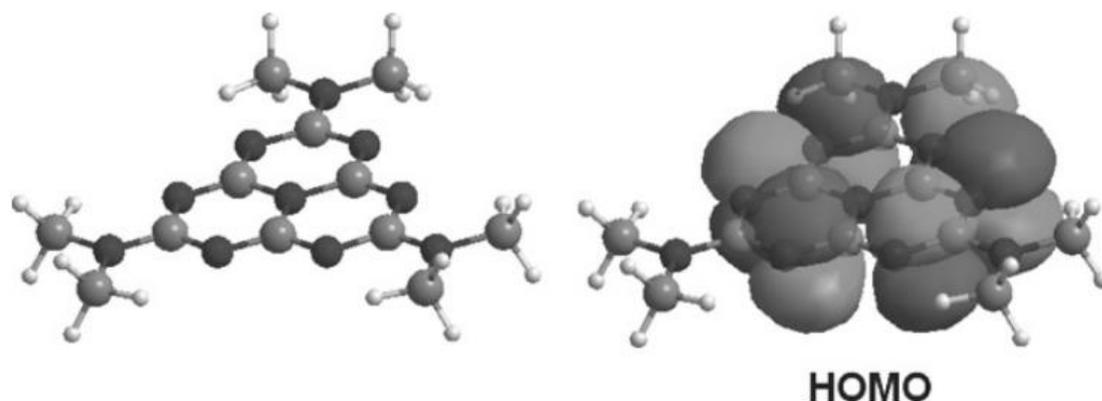


Figura 4-6: geometria ottimale del melem con relativa rappresentazione degli orbitali molecolari di tipo HOMO (highest occupied molecular orbitals)

Come è possibile vedere dalla Figura 4-6, i 3 orbitali HOMO presentano una simmetria π , l'Homo-3 deriva inoltre dalla combinazione degli orbitali atomici antifase che descrivono le coppie elettroniche solitarie degli orbitali di azoto aromatici [37]. Gli elettroni presenti in tali orbitali sono ciò che rende interessante l'applicazione del g- C_3N_4 nei processi di attivazione dell'anello aromatico e nelle LSB, come si vedrà nei paragrafi 4.2-4.5.

4.2 g- C_3N_4 e trapping dei polisolfuri

Riassumendo brevemente quanto visto nel capitolo 3, l'approccio più utilizzato attualmente per trattenere i polisolfuri nel catodo delle LSB si basa prevalentemente sull'utilizzo di materiali carboniosi (carboni porosi, grafene, nanotubi di carbonio e nanofibre). Sebbene tali materiali siano in grado di sopperire alla bassa conducibilità elettrica del materiale attivo e favorire la stabilità strutturale, il solo adsorbimento non polare non è efficace nel prevenire l'effetto di shuttling dei polisolfuri durante la ciclazione. L'utilizzo di materiali polari (ossidi metallici, solfuri metallici, nitruri metallici ecc..) capaci di interagire chimicamente con i polisolfuri è invece in grado di ridurre fortemente tale problematica, al costo però di incidere negativamente sulla densità di energia e, in alcuni casi, sulla conducibilità elettrica e sull'area superficiale [40]. Inoltre, sebbene il processo di stabilizzazione dei polisolfuri sia molto importante, accelerare la lenta cinetica delle reazioni redox in cui sono coinvolti è spesso un aspetto su cui viene posta poca attenzione [41]. Come visto nel paragrafo 3.5.1.3, uno dei modi migliori per venire in contro a tali esigenze è quello di utilizzare come materiale di

contenimento dello zolfo materiali carboniosi dopati con azoto. Sebbene tale procedura si sia mostrata efficiente in numerosi studi, l'ottenimento di materiali capaci di fornire elevate prestazioni è fortemente limitato dalla quantità massima di agente dopante introducibile all'interno della struttura (14.5 % atomi in teoria, meno del 5 % in pratica) [42]. L'utilizzo del nitrato di carbonio grafitico, con una concentrazione di azoto anche superiore al 60 % (con siti piridinici dominanti) riesce a sopperire a tale mancanza e a fornire una grande quantità di siti capaci di interagire fortemente con i polisolfuri, promuovendo allo stesso tempo una rapida conversione durante i processi di carica e scarica [43]. Le interazioni fra il nitrato di carbonio e i polisolfuri sono dovute prevalentemente alle regioni elettron-ricche, centrate attorno agli atomi di N dei piani di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e alla natura polare dei polisolfuri, dovuta alla differenza di elettronegatività fra gli atomi di litio e di zolfo. La natura di tali interazioni è tuttavia ancora dibattuta e, sebbene si tenda a pensare alla formazione di veri e propri legami di tipo Li-N, non mancano studi dove applicando la teoria DFT si nota un trasferimento di carica trascurabile con formazioni di interazioni riconducibili ad interazioni elettrostatiche (Figura 4-7) [41]:

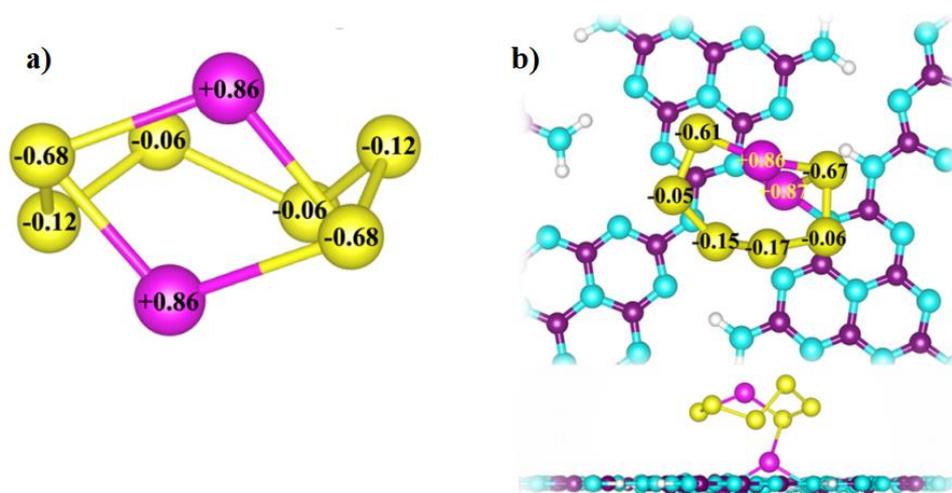


Figura 4-7: (a) charge population di una molecola isolata di Li_2S_6 ; (b) charge population di Li_2S_6 interagente con un piano di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [41]

Tali studi tuttavia non sempre trovano riscontro nella sperimentazione pratica. Nazar e Pang, ad esempio, analizzando lo spettro XPS 1s del Li in Li_2S_4 dopo interazione con $g\text{-C}_3\text{N}_4$ hanno ricavato una chiara evidenza del trasferimento elettronico, dovuta allo shift del picco relativo a Li-S ad energia inferiore [42]. Da analisi DFT condotte da altri gruppi di ricerca è inoltre emerso che il grado di interazioni dovute a forze di dispersione in $g\text{-C}_3\text{N}_4$

C_3N_4 è presumibilmente inferiore al 28 % per Li_2S_8 e tende a raggiungere valori molto inferiori man mano che la lunghezza dei polisolfuri diminuisce durante la scarica [44]. Ovviamente, le interazioni che interessano lo zolfo S_8 e i polisolfuri con un numero elevato di atomi di zolfo, anche nel caso del nitrato di carbonio, sono da ascrivere prevalentemente a forze di dispersione. Tali studi affermano inoltre che il trasferimento di carica avvenga dal nitrato di carbonio verso i polisolfuri a catena lunga, durante la scarica, e in direzione contraria durante la carica, effetto che favorisce la cinetica dell'intero processo. Altra ipotesi plausibile, nel descrivere le interazioni del g- C_3N_4 con i polisolfuri, è pertanto il distacco degli atomi di litio con formazione di molecole di tipo $Li_{2-x}PS$, e con interazioni assimilabili a legami ionici [44]. Gli atomi di zolfo terminali dei polisolfuri tendono inoltre a caricarsi negativamente [42]e, in alcuni studi, si parla anche di legami covalenti di tipo C-S [44]. Ciò però su cui tutti gli studi inerenti a tale materiale sono in accordo, è che la maggior parte delle interazioni sarebbero dovute agli atomi di azoto con coordinazione ridotta [45] (2/3 del totale), e non con coordinazione tripla (1/3 del totale), presenti nei siti vacanti di piano (Figura 4-8):

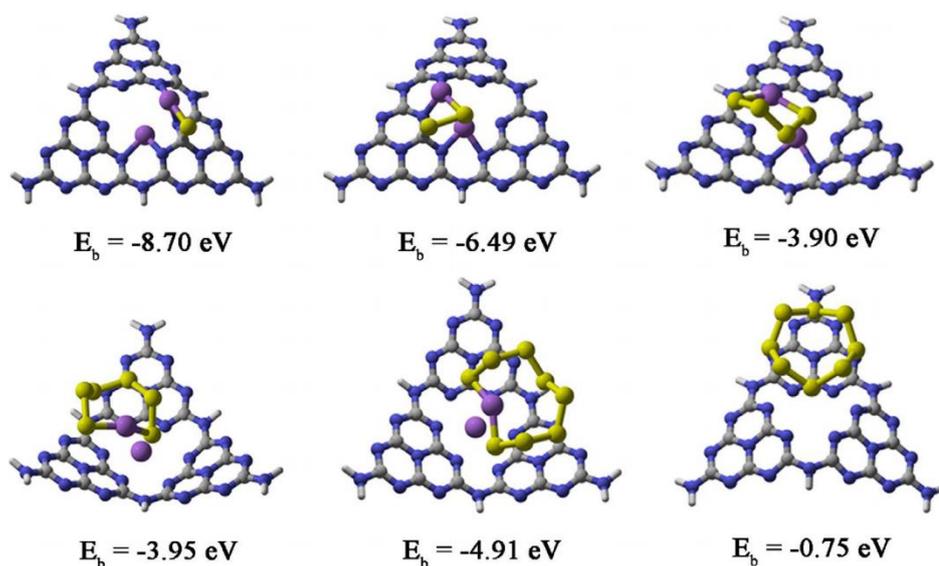


Figura 4-8: strutture maggiormente stabile dei polisolfuri e dello zolfo sul g- C_3N_4 con le rispettive energie derivanti da calcoli di tipo DFT [44]

L'importanza dei siti di legame viene messa ulteriormente in luce performing calcoli DFT con concentrazioni di Li_2S elevate. Tali calcoli, infatti, dimostrano come le varie molecole di Li_2S preferiscano ancorarsi sul nitrato di carbonio piuttosto che agglomerarsi in cluster a bassa conducibilità capaci di limitare l'utilizzo del materiale attivo. Sempre applicando calcoli di tipo DFT è inoltre anche possibile verificare come, rispetto ai

materiali carboniosi, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ presenti una più alta energia di legame con i polisolfuri rispetto a quella delle miscele eteree (DME/DOL) comunemente utilizzate come solventi. Di fatto, anche eseguendo i calcoli considerando molecole solvate tali interazioni restano superiori a quelle presenti fra il solvente e l'elettrolita [41]. Confrontando inoltre catodi S/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con catodi S/Super P, mediante analisi di tipo EIS, è possibile verificare come tale materiale presenti una minore resistenza al trasferimento di carica che può essere attribuita ad un miglior trasporto degli ioni di litio e alla grande superficie a contatto con il materiale attivo [39]. La minore distanza fra i polisolfuri e i piani di $g\text{-C}_3\text{N}_4$, dovuta alle interazioni chimiche descritte in precedenza, porta di fatto ad una distorsione della configurazione molecolare dei polisolfuri che sembrerebbe facilitare il trasferimento di carica. Gli atomi di azoto maggiormente elettronegativi sono inoltre in grado anche di attrarre gli ioni litio presenti all'interno dell'elettrolita, essendo più forti le interazioni rispetto a quelle che si hanno con le molecole di eteri utilizzate come solventi. Ciò causa un ambiente ricco di ioni litio sui piani che, insieme alla struttura lamellare [39], facilita il processo di litiazione [41].

Tali caratteristiche, unite alla leggerezza e alla capacità di attenuare le variazioni di volume fanno del nitrato di carbonio uno dei materiali più adatti ad essere integrati nelle LSB, tramite la funzionalizzazione dell'anodo, del separatore e del catodo.

4.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ integrazione anodica

Come analizzato nei capitoli 2 e 3, le problematiche legate all'utilizzo di un anodo di litio, formazione di dendriti e corrosione dovuta al meccanismo di shuttling dei polisolfuri, sono uno dei maggiori ostacoli che riducono la sicurezza e impediscono lo sviluppo di batterie LSB di elevata performance. Gli approcci ad oggi utilizzati per alleviare tali problematiche possono essere classificati principalmente in approcci intrinseci ed estrinseci. Nel primo caso, mediante l'utilizzo di opportuni additivi si cerca, in maniera analoga a quanto visto con la grafite nelle LIB (paragrafo 2.2.2), di sfruttare la composizione interna della batteria per ottenere la formazione di SEI stabili sulla superficie del litio metallico. La creazione di strutture rigide capaci di isolare il litio dall'ambiente elettrolitico, garantendo allo stesso tempo processi di trasporto veloci, rapidi e omogenei degli ioni di litio, è tuttavia un qualcosa di molto complesso e non facilmente realizzabile. Nelle batterie LSB, come accennato al paragrafo 3.6.1, tale approccio si basa prevalentemente sull'utilizzo di polisolfuri e di LiNO_3 . L'instabilità dell'anodo di litio viene tuttavia unicamente tamponata e il continuo consumo di LiNO_3

porta inevitabilmente alla penetrazione dendritica del SEI, una volta esaurita la concentrazione di quest'ultimo all'interno della soluzione elettrolitica (Figura 4-10):

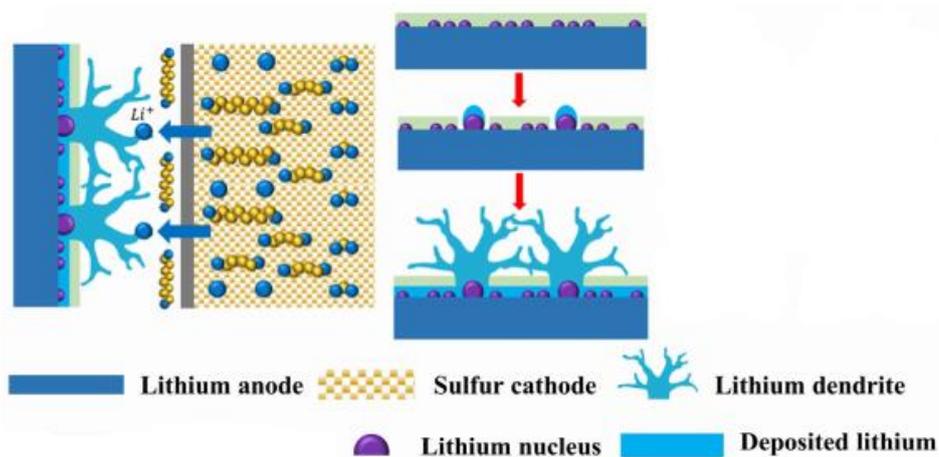


Figura 4-9: rappresentazione schematica della penetrazione dendritica dei SEI [46]

Grazie alla presenza di elevate quantità di azoto capace di interagire con gli ioni litio, il $g-C_3N_4$ è un materiale particolarmente adatto ad essere integrato estrinsecamente sull'anodo di litio delle LSB, in quanto in grado di fornire un trasporto veloce e omogeneo degli ioni litio, portando allo stesso tempo ad una deposizione uniforme degli stessi [46]. La presenza della distorsione dovuta alla prossimità delle coppie elettroniche isolate del $g-C_3N_4$ (paragrafo 4.1), con formazione di strutture sottili costituite dalla compattazione di un piccolo numero di piani, lo rende inoltre un materiale particolarmente adatto ad essere utilizzato nei processi di coating in quanto l'aggregazione dei singoli piani è impedita [46]. Tali effetti sono stati estensivamente trattati da Xiong e il suo gruppo di ricerca, attraverso la caratterizzazione elettrochimica di celle contenenti un anodo di litio e un catodo di rame ricoperto con uno strato di $g-C_3N_4$. Variando il potenziale, in maniera tale da generare processi di stripping e deposizione degli ioni litio, e confrontando il tutto con una analoga cella non funzionalizzata, ciò che è emerso per la batteria con il doppio strato anodico è una elevata efficienza coulombica del 98 %, mantenuta per più di 250 cicli, con una minore efficienza durante il primo ciclo di carica e scarica. Di contro, l'utilizzo della batteria non funzionalizzata ha portato invece al cortocircuito della stessa dopo circa 100 cicli [46]. La minore polarizzazione riportata dalla batteria, misurata attraverso curve galvanostatiche di carica e scarica, e la minore resistenza al trasferimento di carica, misurata tramite delle analisi EIS, hanno inoltre portato gli autori a ipotizzare che tali effetti siano dovuti ad un aumento della conducibilità ionica, ad una riduzione della barriera energetica al trasferimento di carica e ad una riduzione della caduta ohmica,

dovuta al fatto che lo strato protettivo impedisce reazioni collaterali fra il litio depositato e l'elettrolita, prevenendo in tal modo la formazione di uno strato spesso dovuto alla degradazione dei materiali. La minore efficienza coulombica iniziale è stata invece attribuita alla naturale presenza di un layer isolante di ossidi e carbonati, layer che tende a scomparire per reazione con l'elettrolita durante i primi cicli di caratterizzazione [46]. L'utilizzo di LiNO_3 , inoltre, porta alla formazione di un layer protettivo che è strutturalmente fragile e non riesce a tamponare le variazioni di volume presenti durante la ciclazione. Il nitrato di carbonio, con un modulo elastico tangenziale di 21.6 GPa, quattro volte maggiore rispetto a quello del litio (4.9 GPa), non solo favorisce i processi di trasferimento di carica e di ioni, ma riesce anche ad inibire la crescita dendritica dovuta ai continui processi di deposizione non omogenea e stripping.

Bisogna infine menzionare il fatto che la reale densità di energia di una batterie litio-zolfo è fortemente legata al rapporto fra la quantità di materiale attivo e di elettrolita. Se si vogliono raggiungere densità di energia comparabili con quelle delle batterie litio ione commercializzate attualmente, lavorare con una minore quantità di elettrolita è un requisito fondamentale per ottenere la commercializzazione delle LSB in un prossimo futuro [46]. In tale ottica, la funzionalizzazione dell'anodo con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sembrerebbe essere un valido approccio per raggiungere batterie di elevate performance sia teoriche che pratiche.

4.4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ integrazione al separatore

Altro metodo molto sperimentato in letteratura per limitare lo *shuttle effect* dei polisolfuri (paragrafo 3.8) è la funzionalizzazione diretta del separatore attraverso processi di coating con materiali carboniosi. Sebbene molto leggeri e conduttivi, a causa delle blande interazioni fisiche l'utilizzo di tali materiali non garantisce l'ottenimento di batterie LSB con performance adeguate ad una futura commercializzazione. Il $\text{g-C}_3\text{N}_4$, di contro, grazie alla presenza di numerosi siti di azoto piridinico, capaci di interagire con i polisolfuri e controllare la precipitazione di Li_2S , è un materiale che può essere utilizzato per ottenere batterie LSB di alte prestazioni anche come agente di *coating* del separatore. In uno studio recentemente condotto da Huangfu e il suo gruppo di ricerca, utilizzando $\text{g-C}_3\text{N}_4$ come agente funzionalizzante il separatore, mediante trattamenti di filtrazione sottovuoto di sospensioni contenenti 95 %_p di $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e il 5 %_p di carbossimetilcellulosa, gli autori sono riusciti ad ottenere batterie capaci di erogare una capacità reversibile di $829 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dopo 200 cicli condotti a 0.2C, capacità molto più alta di quella che si ottiene utilizzando un

comune separatore poliolefinico ($532 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) [47]. Sebbene infatti, la presenza di pori di grandi dimensioni (100 nm da analisi SEM [47]) sia un parametro fondamentale per un separatore polimerico, in quanto permette allo stesso di non ostacolare il movimento degli ioni litio durante i processi di carica e scarica, una struttura del genere non è in grado di evitare la diffusione dei polisolfuri e fornisce poca protezione dal meccanismo di shuttle. L'utilizzo di un secondo film sottile di g- C_3N_4 in forma di flakes laminati, con un basso caricamento per unità di area ($0.15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) consente di bloccare i pori e ridurre fortemente il trasporto dei polisolfuri, sia per via fisica che per via chimica, incrementando però allo stesso tempo la resistenza al trasporto degli ioni litio che sono costretti a muoversi a zig zag fra i flakes del materiale. Tramite analisi del numero di trasporto degli ioni litio, in celle costituite da elettrodi di litio separati dal separatore funzionalizzato (numero di trasporto 0.31) e non funzionalizzato (numero di trasporto 0.34), e del coefficiente di diffusione medio ottenibile applicando l'equazione di Randles-Sevick in analisi di voltammetria ciclica, Huangfu e il suo gruppo di ricerca sono tuttavia riusciti a dimostrare che tale riduzione è minima e l'introduzione di un film di g- C_3N_4 non blocca il trasporto degli ioni litio ma bensì favorisce una sua accelerazione, garantendo l'ottenimento di migliori performance durante la ciclazione [47]. Nello specifico, ciclando a diversi C-rate due batterie con un contenuto di zolfo nel catodo pari a $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, la batteria con il separatore funzionalizzato ad un C-rate di 5C è in grado di erogare una capacità pari a $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, molto maggiore rispetto ai $20 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ erogati dalla batteria con il separatore non funzionalizzato, riportando dopo 50 cicli la corrente a 0.2C è inoltre ancora in grado di erogare una capacità di $830 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [47]. Tutto ciò è un'ulteriore conferma che funzionalizzando il separatore mediante un layer sottile di g- C_3N_4 si riesce effettivamente ad ottenere una batteria LSB di elevata stabilità. Le performance ottenibili dai catodi funzionalizzati con g- C_3N_4 possono, inoltre, essere ulteriormente aumentati mediante dopaggio del materiale con metalli e non metalli.

Uno degli studi più completi in merito all'utilizzo di separatori funzionalizzati con g- C_3N_4 dopato con metalli è stato fatto da Chen e dal suo gruppo di ricerca in un recente lavoro pubblicato nel 2019. In tale studio, la sintesi e il doping del g- C_3N_4 venivano ottenuti utilizzando NaCl come agente template in miscela con melammina, lattosio e sali metallici. Dopo la polimerizzazione e la coniugazione del g- C_3N_4 e del carbonio amorfo, ottenuta a temperature relativamente basse, ciò che gli autori osservavano era inoltre che all'aumentare della temperatura di pirolisi il metallo tendeva ad agire come catalizzatore,

permettendo la formazione di domini di carbonio cristallino che venivano mantenuti anche dopo il successivo processo di etching. Processo in seguito al quale veniva persa buona parte del metallo, mentre la restante parte in coordinazione chimica, mediante legami M-N, tendeva a disporsi nei vuoti di piano del materiale [48]. Caratterizzando il materiale ottenuto attraverso analisi di tipo BET, ciò che gli autori osservavano era una minore area superficiale per unità di massa (381.11, 230.90, 231.67, 210.57 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ rispettivamente per g-C₃N₄/C, Fe-g-C₃N₄/C, Co-g-C₃N₄/C e Ni-g-C₃N₄/C) e una struttura, rispetto a quella del g-C₃N₄, caratterizzata da mesopori di maggiori dimensioni (prevalentemente 37 e 18 nm) capaci di facilitare la diffusione degli ioni litio e allo stesso tempo garantire una migliore cooperazione del materiale con i polisolfuri [48]. Tramite analisi XPS veniva inoltre dimostrata la capacità dei metalli di transizione di catalizzare, oltre alla cristallizzazione del carbonio amorfo, anche le reazioni di condensazione tipiche del g-C₃N₄, permettendo di ottenere strutture con un maggiore contenuto di siti piridinici e con un comportamento semimetallico, e in alcuni casi metallico (Ni-g-C₃N₄/C), capaci di modulare la dinamica del trasferimento elettronico interfacciale [48]. Tale effetto veniva facilmente messo in evidenza utilizzando catodi con il materiale dopato, in celle simmetriche contenenti Li₂S₆ come elettrolita, sottoposte a voltammetria ciclica. Da tali analisi emergeva di fatto che la cella con il materiale funzionalizzato era capace di fornire una maggiore intensità di corrente, rispetto alla cella con il materiale non funzionalizzato, attribuibile a una distribuzione maggiormente diffusa del materiale attivo e ad una maggiore reversibilità del processo elettrochimico dovuta alla presenza di siti catalitici metallici. Tali siti oltre a fornire legami di tipo M-S, che si vanno ad aggiungere ai legami di tipo N-Li caratteristici del g-C₃N₄, riescono infatti a diminuire l'energia di dissociazione di Li₂S, la cui conversione irreversibile è considerata essere una delle maggiori cause di perdita di capacità delle LSB [48] e a ridurre allo stesso tempo la barriera di diffusione che si oppone al trasporto degli ioni litio. In particolare, l'utilizzo di celle LSB con separatore funzionalizzato con Ni-g-C₃N₄/C permetteva agli autori di ottenere celle con capacità di 1253, 1203, 1000, 881 e 835 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ con una quantità di zolfo di 2.8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0,1, 0,2, 0,5, 1 e 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, molto maggiori di quelle ottenibili con il solo separatore modificato con g-C₃N₄/C (1187, 991, 736, 627, 531 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a pari C-rate) [48].

Fra i materiali non metallici utilizzati per dopare g-C₃N₄ uno dei più interessanti che vale la pena trattare in dettaglio è sicuramente il fosforo. Uno degli studi più promettenti

sull'utilizzo di g-C₃N₄ dopato con fosforo per funzionalizzare il separatore è stato condotto da Do e colleghi nel 2019. Dopo una prima sintesi ottenuta pirolizzando urea (CH₄N₂O) in presenza di fosfato di diammonio ((NH₄)₂HPO₄) come agente dopante a diverse concentrazioni in peso (0, 7.2, 14, 22, 29, 36 %_p), per ottimizzare la concentrazione di fosforo all'interno della struttura, ciò che gli autori osservavano era un aumento della resa di sintesi che passava dal 3.6 %_p al 16.8 %_p per il composto con il 22 %_p di agente dopante. Quest'ultimo in particolare, utilizzato per funzionalizzare il separatore attraverso la realizzazione di uno slurry contenente CNP22, super P, fibre di carbonio e PVDF in rapporto (7:1:1:1) portava ad ottenere batterie capaci di erogare capacità di 1079 mAh·g⁻¹ dopo 100 cicli condotti a 0.5C, con una ritenzione della capacità del 90 % e una capacità iniziale di 1204 mAh·g⁻¹ (72 % della capacità teorica). Di contro, la stessa cella realizzata con il separatore in g-C₃N₄ e ciclata nelle stesse condizioni era capace di erogare una capacità iniziale di 704 mAh·g⁻¹ (42 % della capacità teorica) che si riduceva a soli 589 mAh·g⁻¹ (84 % della capacità iniziale) [49]. Indagando sulla struttura del materiale, per meglio comprendere la provenienza di tale incremento di prestazioni, Do e colleghi nel loro lavoro riportano inoltre che, a differenza di quanto succede con i materiali metallici, il doping con materiali non metallici come il fosforo non è di tipo interstiziale ma bensì sostituzionale. Nello specifico, tramite calcoli di tipo DFT è possibile dimostrare che solo la sostituzione di P agli atomi di C che collegano le unità eptaziniche porta all'ottenimento di una struttura simmetrica, stabile e amorfa. Il P rispetto al C presenta infatti un maggiore raggio atomico e la sua presenza all'interno della struttura altera la costante reticolare di piano che tende ad aumentare da 7.14 a 8.49 Å. Tale effetto, qui enunciato dal punto di vista teorico, veniva facilmente dimostrato da Do e colleghi mediante l'analisi dei picchi caratteristici del g-C₃N₄ (Paragrafo 4.1) con tecnica XRD e mediante analisi XPS della morfologia strutturale del campione [49]. Analisi che confermava inoltre la presenza di legami di tipo P-S dovuti alla comparsa di un ulteriore picco a 164 eV. La caratterizzazione elettrochimica condotta da Do e colleghi su celle LSB con il separatore funzionalizzato con CNP22, portava inoltre ad ottenere risultati molto simili a quelli trovati da Chen e colleghi nel caso del doping metallico, con la presenza di picchi in voltammetria ciclica molti intensi e dotati di minore polarizzazione, attribuiti dagli autori ad un maggiore utilizzo del materiale attivo generato dal separatore funzionalizzato e alla sua capacità di agire come materiale catalitico; e picchi di uguale voltaggio in riduzione nel caso della cella funzionalizzata e della cella

non funzionalizzata, effetto invece attribuito dagli autori alla bassa resistenza addizionale introdotta dal layer di materiale funzionalizzante.

A conclusione del paragrafo, bisogna ricordare che l'utilizzo di separatori funzionalizzati con materiali elettrochimicamente inerti porta inevitabilmente ad una riduzione della densità energetica della batteria. L'utilizzo di g-C₃N₄ in forma pura o dopata è nonostante ciò particolarmente adatto ad introdursi come materiale funzionalizzante, in quanto, come analizzato nel seguente paragrafo, sia in forma pura che dopata è capace di esercitare un'azione elettrocatalitica che porta ad un maggiore utilizzo del materiale attivo e ad una completa compensazione della perdita dovuta all'inerzia del materiale funzionalizzante.

4.5 g-C₃N₄ integrazione catodica

Uno degli studi più promettenti in merito all'integrazione catodica del g-C₃N₄ è lo studio che Qu e colleghi hanno condotto nel 2019. In tale studio, dopo la preparazione iniziale di un catodo zolfo/carbonio, mediante metodo termico di melting (paragrafo 3.3), contenente 0.5 g di KJB e 0.5 g di S, veniva ottenuta la sintesi di fogli di grafene (GS) mediante riduzione di ossido di grafene assistita da microonde. Tale materiale veniva infine utilizzato per la preparazione di un composito contenente 60 mg di g-C₃N₄ e 40 mg di GS a sua volta assemblato, con il materiale attivo, ad ottenere catodi con una concentrazione di zolfo variabile tra 0.9-1.1 mg·cm⁻². Sebbene il grafene sia uno dei materiali più utilizzati a livello di ricerca nelle LSB (paragrafo 3.2.2), raramente viene ad essere utilizzato da solo, il suo utilizzo è in genere accompagnato dalla creazione di interlayer formati da grafene in combinazione con alti materiali carboniosi. Le prestazioni del catodo funzionalizzato ottenibili mediante l'utilizzo di tale materiale sono spesso la risultante fra l'omogeneità con cui i materiali sono disposti all'interno dell'interlayer e la capacità di interagire con i polisolfuri. Ciò che rende particolarmente interessa lo studio condotto da Qu e colleghi, risiede proprio nel fatto che la presenza di compositi a base di grafene e g-C₃N₄ riesce a garantire elevate interazioni con i polisolfuri e, allo stesso tempo, la presenza di strutture fortemente eterogenee costituite dall'alternanza di pochi layer separati da forze di tipo elettrostatico [50]. La presenza di forti interazioni veniva messa in evidenza sia mediante analisi di voltammetria ciclica che di tipo XPS condotte ex situ. Nello specifico, il materiale catodico sottoposto a voltammetria ciclica mostrava un primo picco catodico a 2.27 V associabile alla riduzione dello zolfo elementare a polisolfuri a catena lunga (Li₂S_n 4 ≤ n ≤ 8), e un secondo picco a 2 V associabile alla riduzione finale a Li₂S. Si osservava inoltre la presenza di due picchi anodici ben definiti

a 2.37 e 2.42 V associabili alla completa ossidazione dei prodotti di scarica a zolfo elementare. Nel secondo ciclo si osservava inoltre uno shift dei picchi catodici di 20 mV verso potenziali più alti e uno shift dei picchi anodici di 50 e 20 mV verso potenziali più bassi, attribuito dagli autori ad un riarrangiamento del materiale attivo nel primo ciclo di formazione, che veniva mantenuto inalterato nei successivi 5 cicli. Di contro, operando un'analoga analisi con il catodo non funzionalizzato gli autori ricavano la presenza di un unico picco anodico, intorno a 2.44 V, attribuito ad una limitata capacità di delitiazione di Li_2S nel catodo puro. Analizzando inoltre la maggiore intensità di corrente legata al secondo picco catodico, e confrontando quest'ultima con quella fornita dal catodo di zolfo, era possibile vedere come l'elettrodo puro presentasse una minore capacità di trasferimento di carica. Le curve di carica e scarica condotte utilizzando il catodo funzionalizzato a 0.1C presentavano inoltre un plateau maggiore, capace di fornire una capacità di 1232.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, e un plateau minore capace di fornire 489.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, con una capacità totale di scarica di 1721.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Tale capacità, molto maggiore della capacità teorica di scarica (1675 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), veniva attribuita dagli autori alla presenza della struttura laminata di $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GS}$ (Figura 4-10):

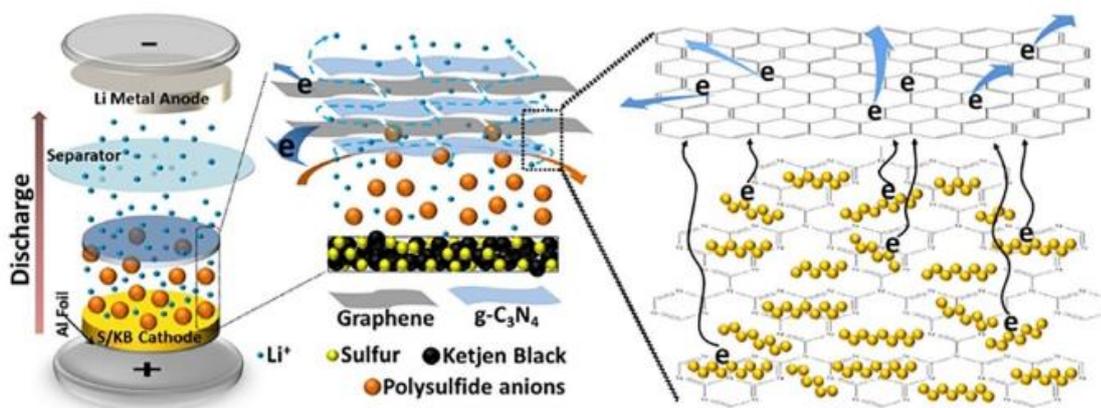


Figura 4-10: rappresentazione schematica della cella con il catodo funzionalizzato con la struttura laminata di $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GS}$ [50]

L'ipotesi veniva successivamente confermata mediante la realizzazione di catodi puri di $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GS}$, la cui capacità era pari a 93.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.1C nel primo ciclo e si riduceva a 5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ nei cicli successivi. Il riarrangiamento del materiale attivo descritto nella voltmetria ciclica era inoltre visibile anche all'interno delle curve di scarica, con plateau di scarica che tendevano a ridursi dal primo al secondo ciclo e a presentarsi in maniera sovrapposta dal terzo al quinto ciclo [50]. L'utilizzo del catodo funzionalizzato

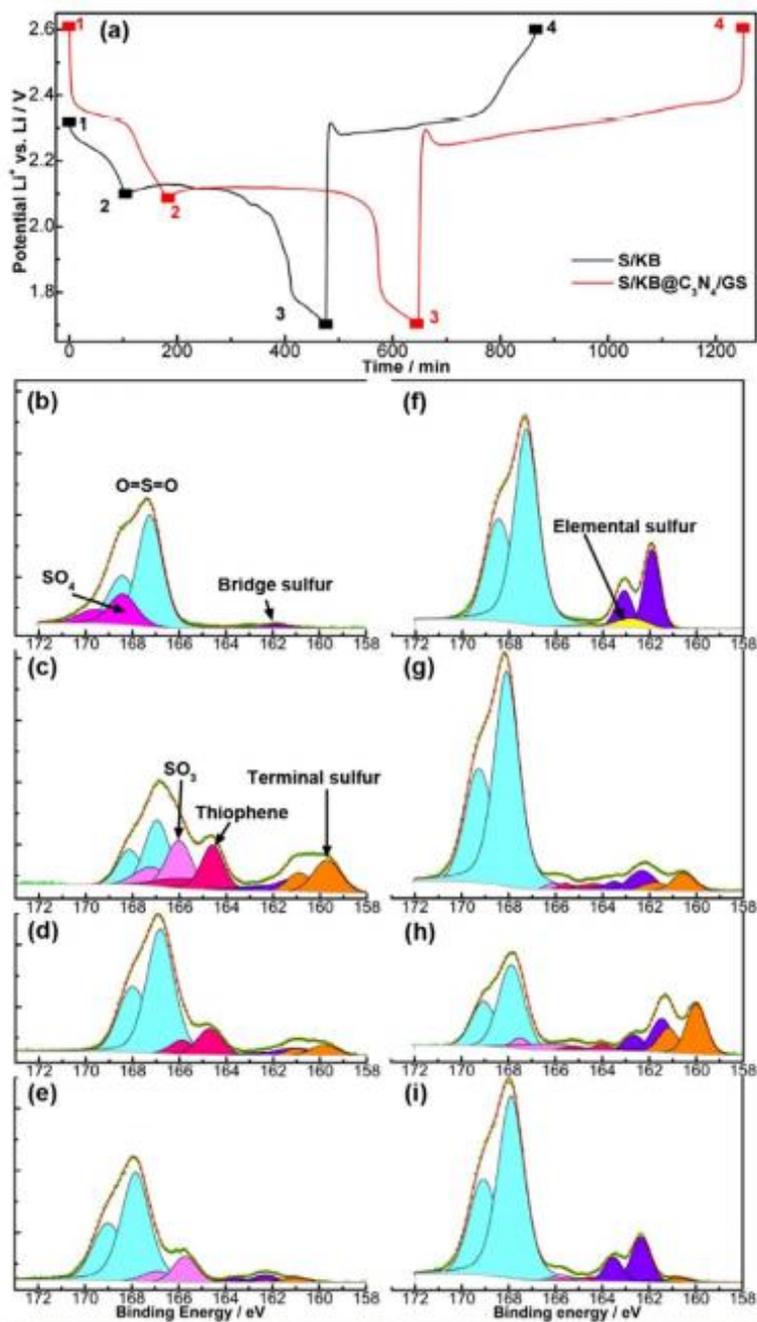


Figura 4-11: (a) curve di carica e scarica iniziale a 0.1C per un catodo di zolfo e carbonio e per il catodo funzionalizzato con g-C₃N₄/GS con i punti caratteristici su cui è condotta l'analisi XPS; (b) analisi XPS [50]

con g-C₃N₄/GS non solo era in grado di aumentare la capacità di scarica ma anche di ridurre la perdita di capacità originata dal riarrangiamento del materiale attivo durante i primi cicli di carica e scarica.

Per meglio analizzare cambiamenti nell'interfaccia catodo/elettrolita, gli autori effettuavano anche delle misure di XPS ex situ condotte sulla superficie catodica all'inizio del processo di scarica, alla fine del primo e del secondo plateau e alla fine del processo di carica. I risultati che venivano fuori da tali analisi sono particolarmente interessanti e vale pertanto la pena di approfondirli in maniera dettagliata. Nello specifico, analizzando lo spettro S2p del catodo S/KB al punto iniziale di scarica erano visibili picchi associabili alla presenza di solfoni (O=S=O) a 168.4 e 167.3 eV, altri picchi a 169.6 e 168.4 eV venivano invece originati da solfati (SO₄), solo pochi picchi a 163.0 e 161.8 erano invece associabili alla presenza degli atomi

di zolfo intermedi delle specie polisolfuriche. Alla fine del primo plateau lo spettro tendeva a diventare più complesso, con la presenza di picchi a 167.2 e 166 eV associabili alla presenza di gruppi solfiti (SO₃) e picchi a 165.8 e 164.6 attribuiti alla presenza di tiofeni generati dalla decomposizione dell'elettrolita. Vi era inoltre la presenza di picchi a 160.9 e 159.7 eV associabili alla presenza di zolfo terminale. Il rapporto fra l'area dei picchi dello zolfo terminale e l'area dei picchi dello zolfo intermedio (1.50) indicava

inoltre la presenza sia di Li_2S_4 che di Li_2S_3 . Alla fine del processo di scarica l'intensità dei picchi sia dello zolfo terminale che dello zolfo intermedio tendeva ovviamente a ridursi rispetto a quella presente al punto 2. L'intensità di tali picchi scompariva quasi del tutto alla fine del processo di carica. Di contro, per il catodo funzionalizzato lo zolfo elementare era ben visibile all'inizio del processo di scarica e i picchi relativi allo zolfo intermedio erano maggiori sia all'inizio della scarica che alla fine del processo di carica. Alla fine del primo plateau il rapporto fra l'area dei picchi relativi allo zolfo terminale e intermedio era inoltre pari a 0.98, valore che indicava la presenza di Li_2S_4 (Figura 4-11). Lo shift dei picchi relativo allo zolfo intermedio e terminale verso energie più alte era inoltre attribuito dagli autori alle maggiori interazioni che $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GS}$ esercitava verso i polisolfuri. Dalla Figura 4-11 (c) è inoltre possibile notare come il segnale relativo ai picchi caratteristici dello zolfo tendeva a shiftare verso minori energie di legame dopo il secondo plateau di scarica, fenomeno legato alle minori interazioni che $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GS}$ era capace di esercitare nei confronti dei polisolfuri a catena corta, rispetto ai polisolfuri a catena lunga [50]. In conclusione, i risultati raggiunti da Qu è il suo gruppo di ricerca dimostrano la possibilità di utilizzare $\text{g-C}_3\text{N}_4$ anche come materiale funzionalizzante il catodo,

Descrivere tutti i lavori in cui $\text{g-C}_3\text{N}_4$ viene utilizzato come materiale funzionalizzante le LSB è un qualcosa che esula dagli scopi del seguente elaborato, in Tabella 4 è possibile in ogni caso trovare un riassunto delle principali performance ottenibili impiegando il $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in diverse modalità e morfologie.

<i>Materiale</i>	<i>S</i> (<i>mg·cm⁻²</i>)	<i>S</i> <i>%_p</i>	<i>Elettrolita</i> (<i>μL·mg⁻¹</i>)	<i>C-rate</i>	<i>Capacità</i> <i>specifica</i> (<i>mAh·g⁻¹</i>)	<i>Cicli</i>	<i>Anno</i>	<i>Rif.</i>
<i>Host del materiale attivo</i>								
g-C ₃ N ₄ ossigenato	-	56	-	0.5	447.3 229.7	500 2000	2015	[51]
g-C ₃ N ₄	-	-	-	0.1	600	200	2017	[52]
g-C ₃ N ₄ a basso peso	1.5	75	15	0,5 1	620 730	500 200	2016	[42]
MoS ₂ /g-C ₃ N ₄	1.5-4.3	59.1	18	2 4 8	521 572 430	400 400 400	2019	[53]
<i>Funzionalizzazione anodica</i>								
Layer protettivo di g-C ₃ N ₄	1.5	64	23.59	0.1	800	180	2019	[46]
<i>Funzionalizzazione separatore</i>								
g-C ₃ N ₄ /P	3.2	-	-	0.5	850	700	2019	[49]
g-C ₃ N ₄	4.0	45	20	0.2	829	200	2018	[47]
M-g-C ₃ N ₄ /C	4.6	-	6	3.3	999	300	2020	[48]
g-C ₃ N ₄ /B	1.2-5.0	-	60 μL	1	553	500	2020	[54]
<i>Funzionalizzazione catodica</i>								
g-C ₃ N ₄ /GS	0.9 - 1.1	50.9	-	1 2	612.4 407.4	1000 1000	2019	[50]
Struttura Core-Shell Carbonio poroso/g-C ₃ N ₄	1.0	-	15.57	0.2 1	885 718.7	100 500	2020	[55]

Tabella 4: raccolta e performance di alcuni dei principali lavori che utilizzano g-C₃N₄ come materiale integrante in LSB

5. Lavoro sperimentale a supporto dell'analisi compilativa

Il lavoro sperimentale condotto a supporto dell'analisi compilativa prende spunto dall'articolo recentemente pubblicato da Do e colleghi (paragrafo 4.4), in cui gli autori testavano le potenzialità derivanti dalla funzionalizzazione del separatore di una LSB mediante g-C₃N₄ dopato con fosforo. Obiettivo che ci si è posti è stato quello di provare ad utilizzare lo stesso materiale, integrandolo però al catodo tramite realizzazione di strutture doppio strato. Per fare ciò, il materiale è stato sintetizzato e dopato con diverse concentrazioni in peso di agente dopante (5-10-20 %_p), al fine di ottimizzare la concentrazione di fosforo all'interno della struttura. Successivamente si è proceduti alla sua caratterizzazione morfologica mediante analisi BET, e strutturale mediante analisi FTIR, XPS e XRD. Infine, si sono testate le performance elettrochimiche mediante realizzazione di materiali catodici doppio strato, assemblati sotto forma di *coin cell* e testati attraverso differenti tecniche elettrochimiche.

5.1 Sintesi dei materiali

La sintesi del materiale è spesso realizzata mediante l'utilizzo di precursori quali cianammide (CH₂N₂), diciandamide ((NH₂)₂CN(CN)) o melammine (C₃H₆N₆). Nel presente lavoro di tesi si è però optato per utilizzare l'urea (CH₄N₂O) come precursore e il fosfato di diammonio ((NH₄)₂HPO₄) come agente dopante. Inizialmente i materiali sono stati pesati, nelle giuste proporzioni (5-10-20 %_p di (NH₄)₂HPO₄), e disciolti all'interno di un becher mediante acqua ultrapura (Milli-Q). Tramite evaporazione di quest'ultima, condotta con l'ausilio di una piastra riscaldante dotata di agitatore magnetico (Figura 5-1), si è poi ottenuta la cristallizzazione [56] e l'intimo contatto fra materiale dopante e precursore in vista del successivo processo di sintesi:



Figura 5-1: piastra e agitatore magnetico utilizzati per la cristallizzazione dei materiali

I cristalli così ottenuti (Figura 5-2 (a)) sono stati ulteriormente essiccati, mediante trattamento in stufa a 80 °C per 15 minuti, pesati e introdotti all'interno di un crogiuolo, a sua volta sigillato e introdotto in un reattore tubolare (Figura 5-2 (b)) operante in presenza di un flusso di argon inerte:

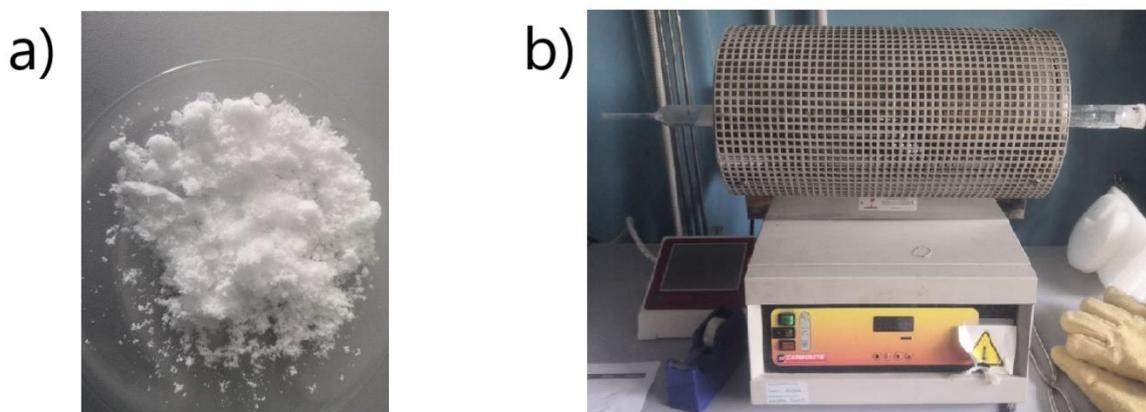


Figura 5-2: (a) cristalli di materiali fotografati previa essiccazione finale in stufa; (b) reattore tubolare utilizzato per le sintesi

La sintesi è stata condotta impostando un *heating rate* pari a 2.5 °C·min⁻¹ e un tempo di permanenza a 550 °C di 180 min, seguito da un lento raffreddamento (Figura 5-3):

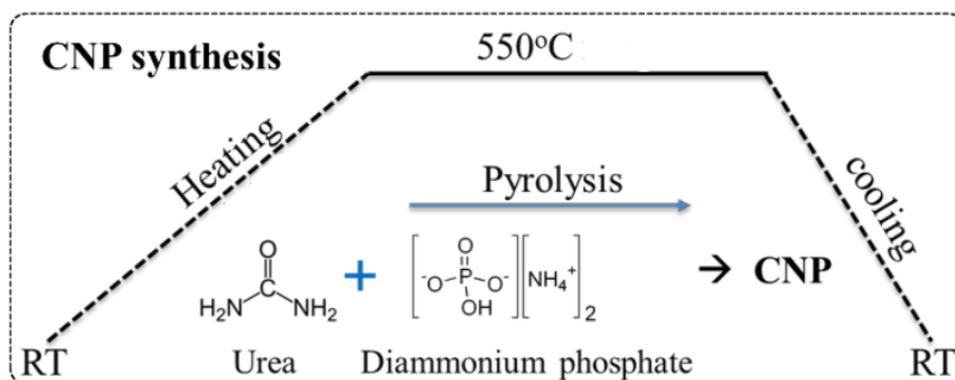


Figura 5-3: rappresentazione grafica del procedimento di sintesi utilizzato

Come visto al paragrafo 4.1, la reazione si ritiene completa intorno a temperature pari a 520 °C, operare a 550 °C assicura di ottenere gruppi piridinici ben formati, garantendo allo stesso tempo la presenza di una struttura aperta e poco compatta. L'utilizzo dell'urea come precursore, mediante lo sviluppo di elevate quantità di ammoniaca, favorisce inoltre l'ottenimento di una struttura con maggiore area superficiale e maggiore porosità. Tale struttura è essenziale se si vuole garantire la presenza di un'elevata quantità di siti attivi liberi capaci di interagire con i polisolfuri [57]. Di contro, l'utilizzo di urea comporta

anche l'ottenimento di basse rese. Nello specifico, sebbene Do e il suo gruppo di ricerca riportino nel loro lavoro rese del 3.6 %_p per il composto puro, con un aumento a 16.8 %_p per il composto dopato al 22 %_p [49], nel presente lavoro di tesi è emersa una resa variabile tra 1-9 %_p non influenzata in alcun modo dalla quantità di sostanza dopante (Tabella 5):

<i>Sintesi</i>				
<i>Data</i>	<i>Nome</i>	<i>Peso iniziale</i> [g]	<i>Peso finale</i> [g]	<i>Resa %_p</i>
18/09/2020	UR_P5_550_180	5.091	0.416	8.171
24/09/2020	UR_P10_550_180	5.487	0.419	7.636
25/09/2020	UR_P20_550_180	5.189	0.460	8.856
05/10/2020	UR_P0_550_180	5.980	0.157	2.627
08/10/2020	UR_P10_550_180	4.750	0.248	5.221
13/10/2020	UR_P5_550_180	4.987	0.299	6.001
20/10/2020	UR_P20_550_180	5.589	0.184	3.285
21/10/2020	UR_P20_550_180	5.093	0.332	6.525
27/10/2020	UR_P10_550_180	5.286	0.223	4.404
28/10/2020	UR_P5_550_180	5.384	0.050	0.929

Tabella 5: sintesi effettuate con relativa resa espressa come percentuale in peso

Una volta ottenuta la sintesi dei campioni si è proceduti alla pesatura degli stessi, al fine di ricavarne la resa (Tabella 5), e al successivo lavaggio per eliminare eventuali impurezze residue dal processo di sintesi. Nello specifico, previa introduzione dei campioni in una provetta falcon a fondo tondo, sono stati eseguiti tre lavaggi in centrifuga con acqua Milli-Q, impostando una velocità di 10000 rpm e un tempo di 15 minuti, e un ultimo lavaggio con etanolo, impostando una velocità di 12000 rpm e un tempo di 10 minuti. Il campione così ottenuto è stato infine essiccato in stufa a 80 °C per 24 ore, pronto per essere utilizzato per la funzionalizzazione doppio strato del materiale standard catodico.

5.2 Caratterizzazione morfologica e strutturale

Dalla letteratura è noto che il processo di dopaggio del g-C₃N₄ con il fosforo non sia di tipo interstiziale ma bensì sostituzionale, nello specifico, la sostituzione dovrebbe interessare unicamente gli atomi di carbonio periferici delle unità tri-s-triaziniche (Figura 5-4) [49]:

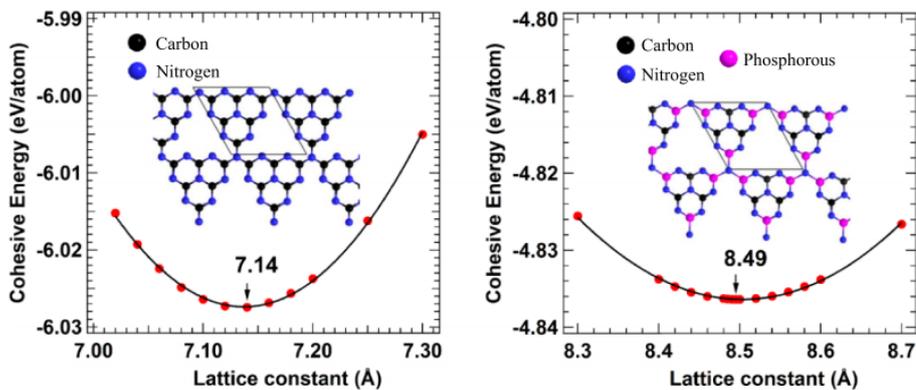


Figura 5-4; confronto delle strutture e delle relative costanti reticolari di piano del materiale puro e del materiale dopato con concentrazione di P pari al 22%_p [49]

Per verificare ciò, i materiali ottenuti sono stati inizialmente caratterizzati attraverso analisi spettroscopica FTIR in trasmittanza (Figura 5-5):

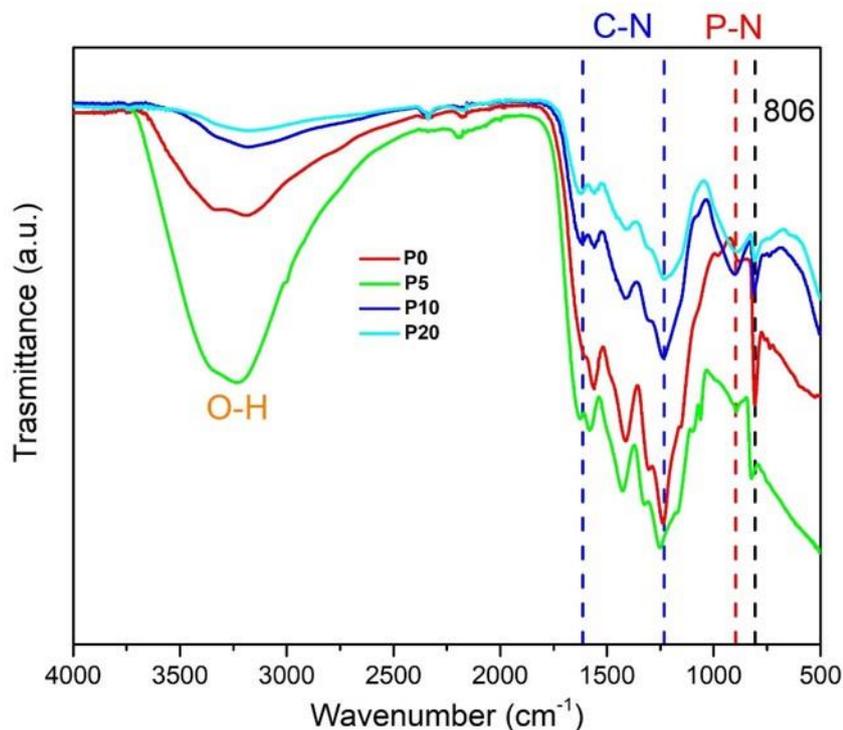


Figura 5-5: spettri FTIR di nitrato di carbonio puro e dopato con fosforo al 5, 10, 20%_p

Dalla analisi degli spettri dei diversi campioni (Figura 5-5) è risultata evidente la presenza di un picco a 806 cm⁻¹, associabile alla *breathing mode* delle unità triaziniche, e un intervallo di picchi nella regione compresa tra 1250-1650 cm⁻¹, associabili ai modi di *stretching* degli eterocicli con legami C-N [39]. La presenza di tali picchi è stata pertanto utilizzata per confermare l'ottenimento di una struttura stratificata e compatta di g-C₃N₄. Osservando le curve dei campioni dopati, e confrontando il tutto con il campione puro, è

inoltre stato possibile osservare la comparsa di un picco, intorno ai 900 cm^{-1} , di intensità crescente all'aumentare della concentrazione di sostanza dopante. Tale picco, dovuto alla presenza di legami di tipi P-N, è stato utilizzato per confermare la struttura proposta per via teorica grazie all'utilizzo di calcoli DFT (Figura 5-4). L'ampia banda di assorbimento compresa nella regione $3400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ è invece associabile allo stretching dei gruppi O-H dovuti alla presenza di acqua fisicamente adsorbimento sul campione dall'atmosfera, per tale motivo tale banda presenta ampiezza variabile nei diversi campioni. È stato infine possibile verificare la comparsa di numerosi piccoli picchi intorno a 2500 cm^{-1} associabili alla presenza di impurezze interne ai campioni.

La presenza del fosforo all'interno della struttura del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ è stata ulteriormente verificata anche effettuando analisi XPS dei campioni dopati e del campione puro. Nello specifico, rispetto al campione puro, in tutti e tre i campioni dopati è stato possibile notare l'effettiva comparsa di un picco addizionale associabile all'orbitale 2p del fosforo. Tale picco è stato inoltre deconvoluto per tutti e tre i campioni dopati in due ulteriori picchi, al fine di ricavare l'effettiva sostituzione del fosforo agli atomi di carbonio periferici delle unità eptaziniche. A titolo di esempio, in Figura 5-6 si riporta il picco associato all'orbitale 2p del fosforo nel campione dopato al 10 %_p con relativa deconvoluzione:

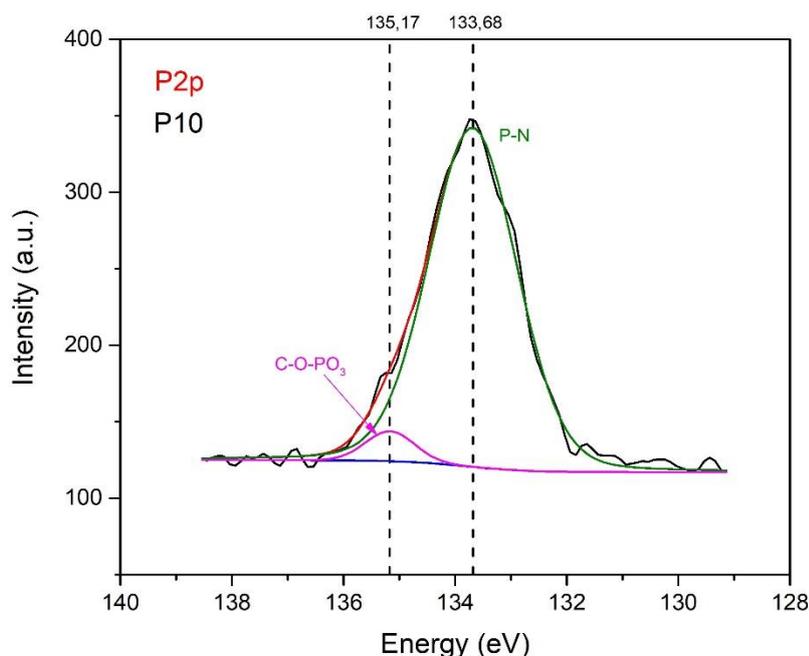


Figura 5-6: spettro XPS associabile all'orbitale 2p del P relativo al campione di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P}$ al 10 %_p con relativa deconvoluzione

Come è possibile notare dalla Figura 5-6, la deconvoluzione dei picchi 2p del fosforo in due picchi, di cui un picco intorno ai 133 eV associabile alla presenza di legami P-N, è stata utilizzata come ulteriore conferma dell'attendibilità della struttura proposta per via teorica con calcoli DFT (Figura 5-4). Al fine di ricavare la presenza dei gruppi piridinici e pirrolici, responsabili delle interazioni elettrostatiche/ioniche del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, è stata inoltre eseguita anche la deconvoluzione degli orbitali 1s dell'azoto. Prendendo come riferimento quanto ottenuto con il composto puro, in Figura 5-7 è possibile notare un chiaro esempio di quanto ricavato:

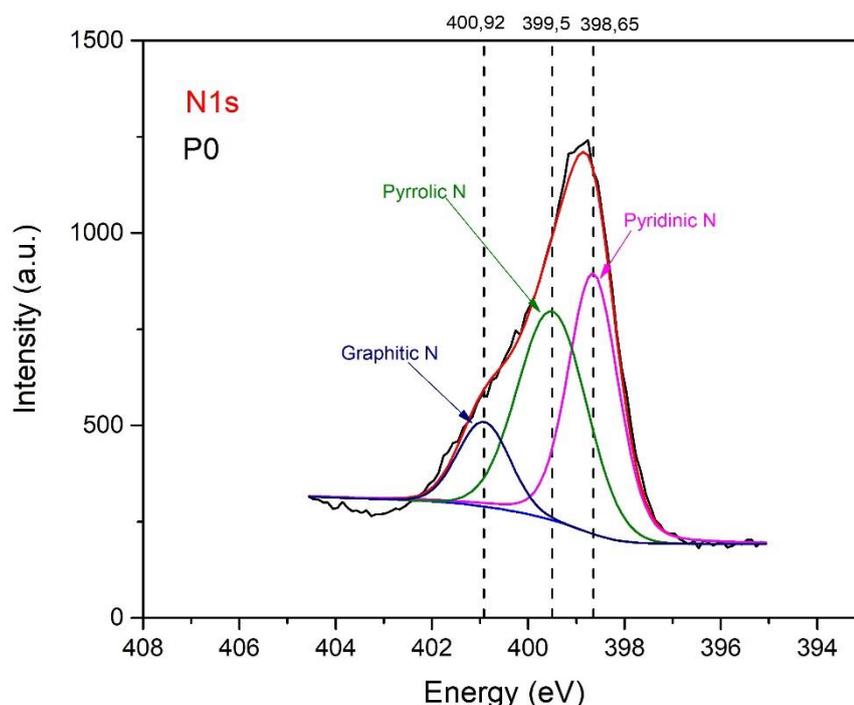


Figura 5-7: spettro XPS associabile all'orbitale 1s di N relativo al campione puro di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con relativa deconvoluzione

Dalla Figura 5-7 è di fatto possibile osservare come, in tutti i campioni, la deconvoluzione del picco N1s abbia portato alla comparsa di tre picchi di energia intorno a 400, 399.5 e 398.65 eV associabili rispettivamente alla presenza di N grafitico, N pirrolico e N piridinico. In Figura 5-8, prendendo come riferimento il campione dopato al 5 %_p, si riporta inoltre la deconvoluzione ottenuta dei picchi caratteristici dell'orbitale 1s del carbonio:

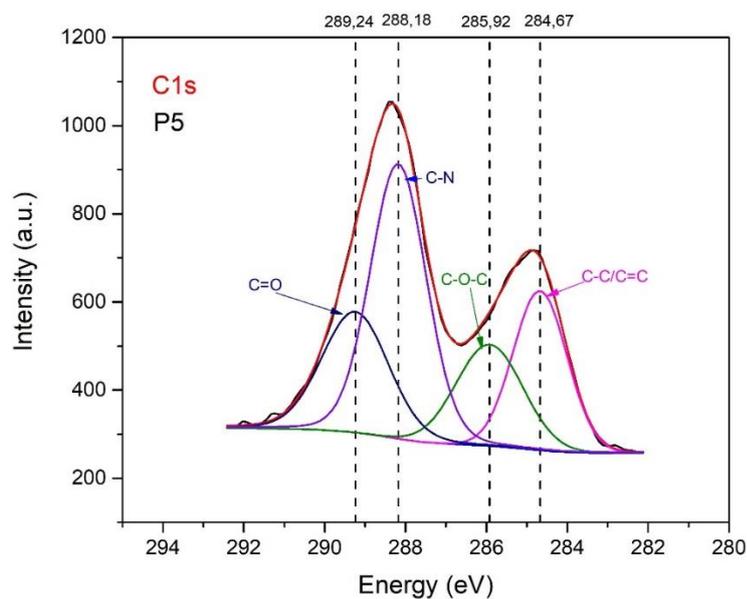


Figura 5-8: spettro XPS associabile all'orbitale 1s di C relativo al campione di g-C₃N₄/P dopato al 5 %_p con relativa deconvoluzione

La deconvoluzione degli spettri relativi all'orbitale C1s (Figura 5-8) in 4 grandi picchi, di cui uno intorno a 288 eV associabile alla presenza di legami C-N, e nessuno associabile invece alla presenza di legami C-P, è stata utilizzata come conferma finale del fatto che la sostituzione del P interessa solo atomi di carbonio periferici. Tali spettri sembrerebbero anche suggerire la presenza superficiale di legami fra carbonio e ossigeno. Presenza ulteriormente confermata dalla deconvoluzione del picco 1s relativo all'ossigeno, di cui in Figura 5-9 è possibile osservare un esempio ottenuto prendendo come riferimento il campione dopato al 20 %_p:

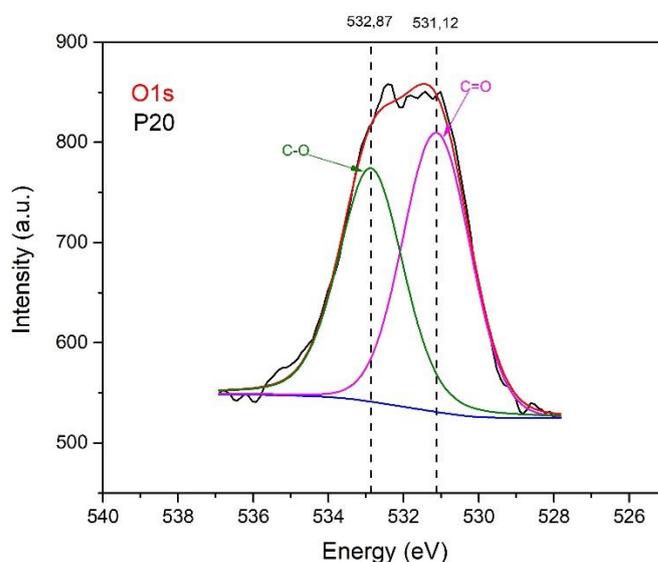


Figura 5-9: spettro XPS associabile all'orbitale 1s di O relativo al campione di g-C₃N₄/P dopato al 20 %_p con relativa deconvoluzione

La presenza di legami C=O e C-O sulla superficie dei campioni (Figura 5-9), capaci di legare specie polisolfuriche e Li₂S [42], rappresenta un ulteriore vantaggio derivante dall'utilizzo dei campioni ottenuti in fase di sintesi. Nelle Tabelle 6,7,8 è possibile trovare un quadro riassuntivo dei picchi, con relative aree associate, degli orbitali C1s, N1s e P2p dei campioni ottenuti:

C1s								
<i>Campioni</i>	<i>C=O</i> [eV]	<i>C-N</i> [eV]	<i>C-O-C</i> [eV]	<i>C-C/C=C</i> [eV]	<i>C=O</i> % Area	<i>C-N</i> % Area	<i>C-O-C</i> % Area	<i>C-C/C=C</i> % Area
P0	289.56	288.36	285.74	284.83	4.12	69.75	11.33	14.81
P5	289.24	288.18	285.92	284.67	21.12	40.44	16.94	21.50
P10	289.61	288.35	285.99	284.77	3.80	53.89	10.54	31.76
P20	289.48	288.25	285.74	284.68	10.84	61.42	12.55	15.19

Tabella 6: quadro riassuntivo dei picchi e delle aree, ad essi associate, dell'orbitale C1s ricavato mediante analisi XPS dei campioni sintetizzati

N1s						
<i>Campioni</i>	<i>Pyridinic N</i> [eV]	<i>Pyrrolic N</i> [eV]	<i>Graphitic N</i> [eV]	<i>Pyridinic N</i> % Area	<i>Pyrrolic N</i> % Area	<i>Graphitic N</i> % Area
P0	398.65	399.5	400.92	43.25	43.47	13.27
P5	398,19	399.41	400.99	32.19	53.07	14.73
P10	398.86	399.96	400.95	74.56	16.75	8.69
P20	398.44	399.5	400.91	49.72	38.95	11.33

Tabella 7: quadro riassuntivo dei picchi e delle aree, ad essi associate, dell'orbitale N1s ricavato mediante analisi XPS dei campioni sintetizzati

P2p				
<i>Campioni</i>	<i>C-O-PO₃</i> [eV]	<i>P-N</i> [eV]	<i>C-O-PO₃</i> % Area	<i>P-N</i> % Area
P5	134.48	133.42	46.72	53.28
P10	135.17	133.68	4.38	95.62
P20	134.79	133.49	15,3	84.7

Tabella 8: quadro riassuntivo dei picchi e delle aree, ad essi associate, dell'orbitale P2p ricavato mediante analisi XPS dei campioni sintetizzati

Infine, per valutare ulteriormente l'effettiva introduzione del fosforo all'interno della struttura del g-C₃N₄ è stata eseguita un'ultima analisi di diffrazione dei raggi X (Figura 5-10):

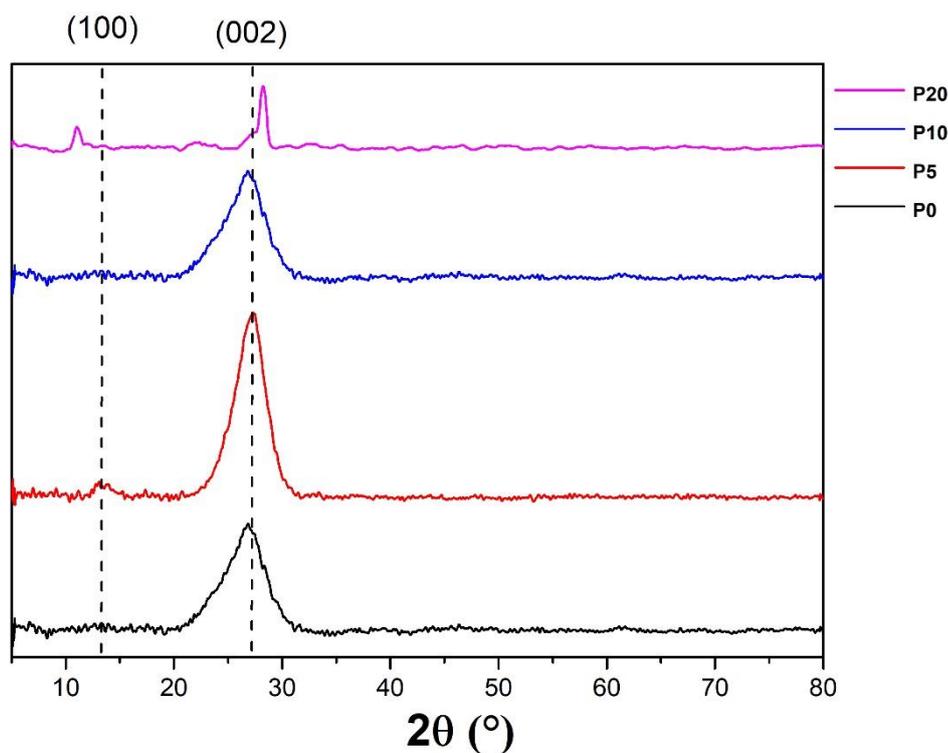


Figura 5-10: XRD del campione puro e dei campioni dopati al 5, 10 e 20 %_p

Come è possibile vedere in Figura 5-10, in accordo con quanto reperibile in letteratura, dalla analisi del campione puro e del campione dopato al 5 %_p è emersa la presenza di un picco leggermente visibile intorno a 13°, associabile alle periodicità in piano dei singoli strati. In tutti i campioni è inoltre emersa la presenza, ben visibile, di un picco a 27°, associabile all'impilamento interplanare dei piani aromatici [37]. Ciò che è interessante osservare è che l'intensità dei picchi tende a ridursi all'aumentare della quantità di sostanza dopante utilizzata in fase di sintesi. In accordo con la struttura riportata in Figura 5-4, all'aumentare del numero di atomi di C periferici sostituiti con atomi di P la costante reticolare di piano tende ad aumentare da 7.14 Å, per il composto puro, a 8.49 Å, per il composto dopato con una quantità di additivo intorno al 20 %_p. Tutto ciò è dovuto al fatto che il fosforo presenta un raggio atomico superiore rispetto al carbonio, e si traduce in un graduale shift dalle strutture cristalline del campione puro e del campione dopato al 5 %_p, alla struttura più amorfa del campione dopato al 20 %_p. L'effettiva diminuzione dell'intensità dei picchi, all'aumentare della quantità di sostanza dopante, è inoltre un chiaro indizio del fatto che il fosforo tenda effettivamente ad entrare nella struttura e non si abbia saturazione nel passaggio dal 10 al 20 %_p.

È stata inoltre condotta una caratterizzazione morfologica, mediante analisi BET, al fine di verificare la capacità della ammoniaca, prodotta dalla condensazione dell'urea, di agire come agente porogeno e incrementare l'area superficiale dei campioni:

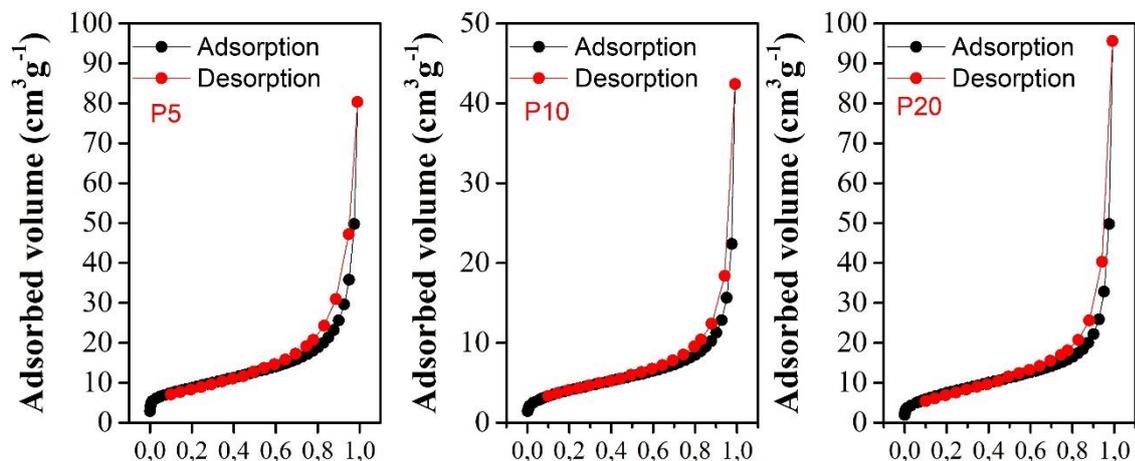


Figura 5-11: isoterme di adsorbimento del campione di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P}$ dopata al 5 %_p (a); al 10 %_p (b) e al 20 %_p

Le isoterme di adsorbimento (Figura 5-11), riconducibili a isoterme di tipo IV, ottenute in seguito a tale analisi sono state utilizzate per confermare visivamente la presenza di micro e mesopori all'interno dei campioni. Tale presenza è stata infine ulteriormente confermata dalla analisi della distribuzione dei pori all'interno dei campioni (Figura 5-12):

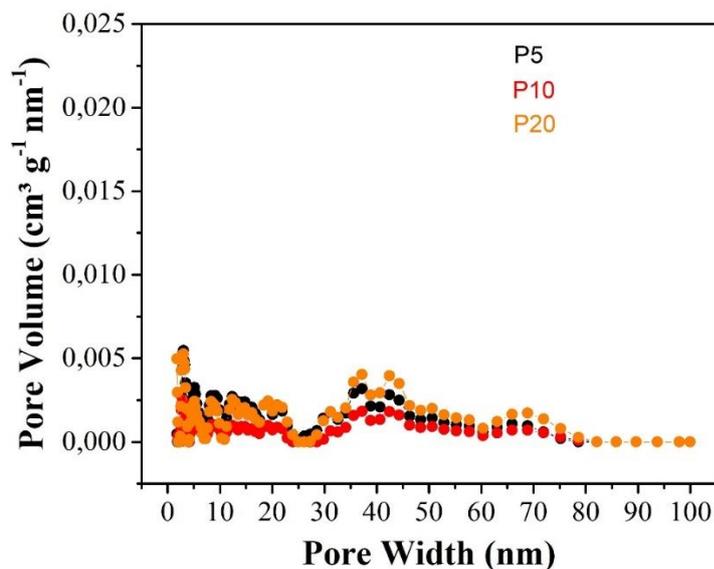


Figura 5-12: distribuzione dei pori a confronto

Dalla Figura 5-12 è infatti evidente che la struttura dei tre campioni presenti una distribuzione dei pori prevalentemente micro ($D_p < 2 \text{ nm}$) e mesoporosa ($2 < D_p < 50 \text{ nm}$).

Tale struttura è particolarmente adatta ad essere integrata nelle batterie LSB, in quanto, la presenza di micropori permette al doppio strato di g-C₃N₄/P di esercitare un'azione fisica, oltre che chimica, sul trapping dei polisolfuri, mentre la presenza di mesopori facilita l'accessibilità ai siti attivi piridinici garantendo, oltre ad un efficace *trapping* di tipo chimico, un buon contatto fra il materiale attivo e l'elettrolita e la rapida diffusione degli ioni litio. La presenza di pori, inoltre, agisce in maniera favorevole anche nel contenere le tensioni generate durante la ciclazione. Dalla approssimazione delle isoterme mediante la teoria BET è stato inoltre possibile ricavare un'area superficiale specifica di 31.0018 m²·g⁻¹ per il campione dopato al 5 %_p, 14.5040 m²·g⁻¹ per il campione dopato al 10 %_p (valore minore probabilmente dovuto ad una imperfetta macinazione del campione) e di 26.2143 m²·g⁻¹ per il campione dopato al 20 %_p. Per confronto con i dati reperibili in letteratura, la sintesi di g-C₃N₄ ottenuta utilizzando come precursori diciandiammide, melammine, cianammide e tiourea porta rispettivamente a delle aree superficiali di 12, 8.6, 10 e 11.3 m²·g⁻¹ [57]. Le maggiori aree superficiali ottenute sono state pertanto utilizzate per confermare la capacità della ammoniaca, sviluppata dalla condensazione dell'urea, di agire da agente di template nel corso della sintesi del g-C₃N₄.

5.3 Preparazione dei catodi e assemblaggio delle celle

La preparazione dei materiali catodici è stata realizzata mediante l'utilizzo di un metodo di coating assistito con doctor blade (Figura 5-13). Nello specifico, inizialmente si è proceduto alla realizzazione del materiale standard tramite l'ottenimento di una soluzione solida contenente zolfo al 70 %_p, KJB, come additivo carbonioso conduttivo, al 20 %_p e PVDF al 10 %_p come binder. Tale soluzione, ben amalgamata mediante l'utilizzo di un mortaio e diluita in NMP, è stata introdotta in una piccola provetta eppendorf a fondo tondo, insieme a due palline di zirconia, per essere trattata al vibromulino (impostando un tempo di 15 minuti e una frequenza di 30 Hz) al fine di ottenere il contatto fra lo zolfo e il materiale attivo (paragrafo 3.3):

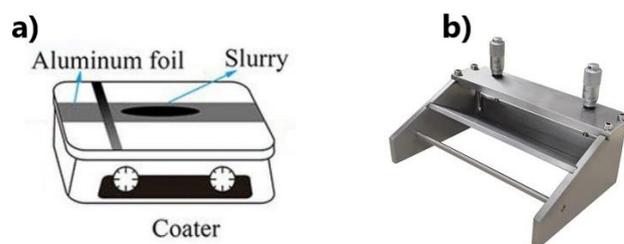


Figura 5-13: (a) rappresentazione schematica del processo di coating utilizzato per la realizzazione del materiale catodico; (b) doctor blade dotato di micrometro utilizzato per la stesura dello slurry

Lo *slurry* ottenuto in seguito al trattamento al vibromulino è stato successivamente steso, mediante l'utilizzo del doctor blade (settato attraverso il micrometro associato ad uno spessore di stesa pari a 200 μm), su un collettore di corrente in alluminio carbon coated. La stesa così ottenuta è stata infine essiccata in stufa, impostando una temperatura di 50 $^{\circ}\text{C}$ e un tempo di permanenza di 90 minuti, pronta per la successiva realizzazione del doppio strato catodico. La procedura di realizzazione del doppio strato è sostanzialmente analoga a quella vista per il materiale standard. Inizialmente si è proceduti alla realizzazione di una soluzione solida contenente il materiale di sintesi g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{P}$ (5-10-20 %_p) all'80 %_p, anche in tal caso, KJB come additivo carbonioso conduttivo, in concentrazione pari al 10 %_p, e PVDF come binder in concentrazione pari al restante 10 %_p. Tale soluzione, ben amalgamata mediante l'utilizzo di un mortaio, è stata diluita in NMP e introdotta in una piccola provetta eppendorf a fondo tondo, insieme a due palline di zirconia, per essere trattata al vibromulino con le stesse modalità descritte per lo standard. Lo *slurry* ottenuto in seguito a tale processo è stato infine utilizzato per la funzionalizzazione catodica, mediante stesura dello stesso sulla stesa standard ottenuta in precedenza, settando il doctor blade ad uno spessore di stesa pari a 100 μm :

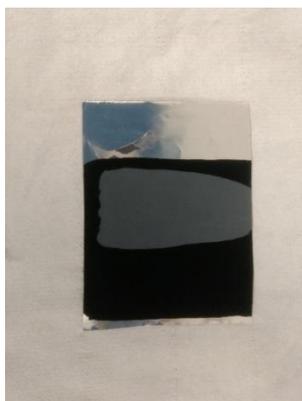


Figura 5-14: materiale catodico funzionalizzato, nella immagine è bene evidente in nero il materiale standard e in grigio il doppio strato in g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{P}$

La stesa così ottenuta (Figura 5-14) è stata infine essiccata in stufa, impostando una temperatura di 50 °C e un tempo di permanenza di 30 minuti, e tagliata in dischetti dal diametro di 15 mm, pronti per essere assemblati in forma di celle complete. Essendo molto complesso ottenere delle celle con quantità di zolfo e di $g-C_3N_4/P$ perfettamente comparabili, l'ottimizzazione degli *slurries* e delle stese è stata fatta sul rapporto fra tali quantità fissando come rapporto di riferimento un rapporto unitario (Tabella 9):

<i>Materiale catodico</i>	<i>STD</i> [mg]	<i>DBL</i> [mg]	<i>S</i> [mg]	<i>g-C₃N₄</i> [mg]	<i>g-C₃N₄/S</i>	<i>Spessore_STD</i> [μm]	<i>Spessore_DBL</i> [μm]
STD_S_ALC_70_DBL_P20 25/09/2020	9.50	11.00	1.26	1.20	0.95	15.67	34.17
STD_S_ALC_70_DBL_P0 14/10/2020	10.57	12.50	2.01	1.21	0.77	24.67	52.67
STD_S_ALC_70_DBL_P5 19/10/2020	9.53	11.00	1.28	1.17	0.91	20.00	26.88
STD_S_ALC_70_DBL_P10 09/10/2020	10.28	12.52	1.80	1.79	0.99	16.25	51.25
STD_S_ALC_70_DBL_P20 26/10/2020	10.47	13.20	1.94	1.48	1.12	20.00	40.75
STD_S_ALC_70 19/10/2020	10.47	/	1.94	/	/	20.00	/

Tabella 9: Stese scelte per ottimizzare il lavoro e garantire la comparabilità dei risultati

L'assemblaggio delle celle è stato condotto in glove box in atmosfera di argon inerte ($O_2 < 0.1$ ppm; $H_2O < 0.1$ ppm) al fine di evitare il contatto del litio con l'umidità atmosferica e conseguenti reazioni indesiderate (equazione 2.1). Le celle utilizzate sono tutte riconducibili alla tipologia a bottone (coin cell) (Figura 5-15):

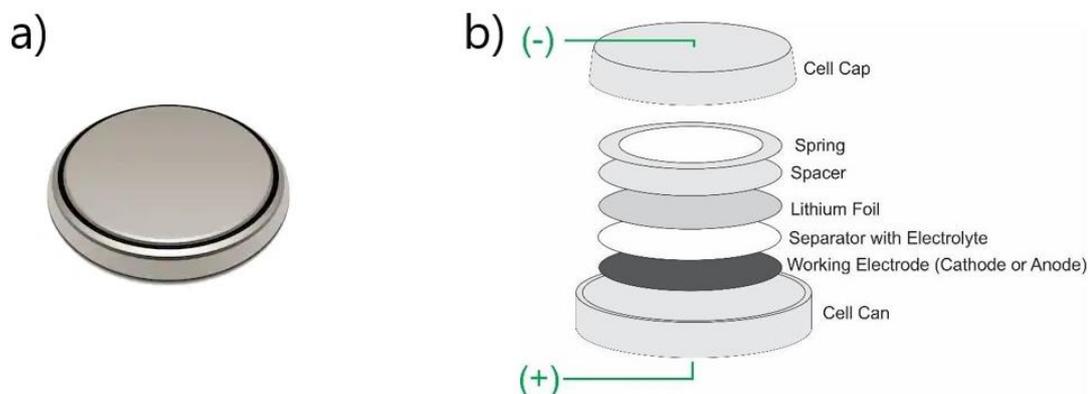


Figura 5-15: (a) immagine visiva della geometria tipica delle coin cell; (b) rappresentazione schematica delle varie parti costituenti una coin cell

Nelle Figura 5-15 (b) è possibile vedere una rappresentazione grafica dei vari componenti interni a tali celle. Nello specifico, a partire dal bottom della cella (cell cap), dopo l'introduzione di una molla e di uno spacer da 0.5 mm, come anodo è stato utilizzato un dischetto di litio di diametro comparabile al materiale catodico ($\varphi=15$ mm) e come separatore un separatore Celgard 2500 in PP di diametro leggermente superiore ($\varphi=20$ mm) al fine di evitare eventuali cortocircuiti in fase di assemblaggio. Su tale separatore sono stati depositati, tramite pipetta, 20 μL di un tipico elettrolita utilizzato nelle batterie LSB (soluzione 1 M di LiTFSI in DIOX/DME in rapporto 1:1 contenente 0.3 M di LiNO_3 come additivo passivizzante l'anodo di litio, per renderlo più stabile durante la ciclazione), infine è stato inserito il dischetto di materiale catodico ottenuto in fase di preparazione. Rispetto alla Figura 5-15 (b) le celle sono state assemblate introducendo un ulteriore *spacer* da 0.5 mm prima di introdurre il top della cella (cell can). Le celle così ottenute sono state infine utilizzate nella successiva fase di caratterizzazione elettrochimica.

5.4 Caratterizzazione elettrochimica

In tutte le analisi effettuate, dopo un iniziale periodo di rest, le celle ottenute in fase di preparazione sono state sottoposte a tre cicli di formazione mediante imposizione di un C-rate di C/10. Dopo tali cicli iniziali, la caratterizzazione elettrochimica è stata condotta sia a bassi C-rate (C/5) che ad alti C-rate, mediante analisi di ritenzione della capacità in *rate capability*. Come è possibile vedere in Figura 5-16:

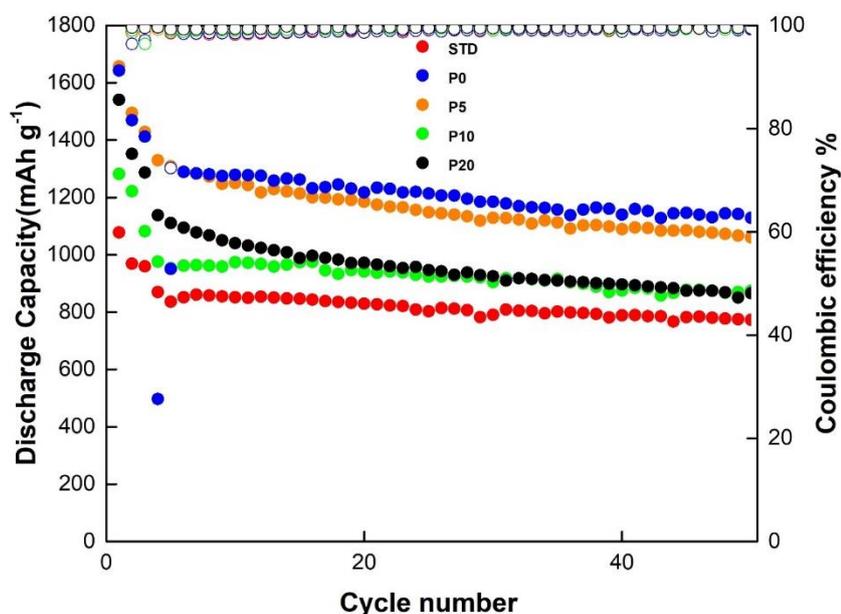


Figura 5-16: capacità specifica ottenute al variare del numero di cicli, con relativa efficienza coulombica, per le celle testate con un C-rate di C/5

Dalle analisi condotte a ciclazioni lente è emersa una capacità iniziale di 1642, 1656, 1281, 1540 e 1078 mAh·g⁻¹ rispettivamente per il campione con g-C₃N₄ puro, g-C₃N₄/P5, g-C₃N₄/P10, g-C₃N₄/P20 e per lo standard non funzionalizzato. Tali capacità si riducevano a loro volta a 1412 (g-C₃N₄/P0), 1427 (g-C₃N₄/P5), 1082 (g-C₃N₄/P10), 1286 (g-C₃N₄/P20), 959 mAh·g⁻¹ (STD) dopo i primi cicli di formazione.

Le più alte capacità dei materiali funzionalizzati con g-C₃N₄/P, rispetto allo standard, potrebbero essere attribuibili al fatto che l'introduzione del fosforo all'interno della struttura comporta un aumento della conducibilità del materiale che facilita i processi di carica e scarica iniziali, nonostante la presenza di un doppio strato catodico. La più alta capacità del g-C₃N₄/P0 potrebbe essere dovuta al fatto che la quantità di materiale attivo all'interno della stesa sia maggiore (Tabella 9), ciò starebbe ad indicare che gli atomi di azoto piridinico, uniti all'elevata area superficiale dei campioni, sono attivi nel facilitare il trapping dei polisolfuri fin dal primo processo di scarica. La minore capacità dello standard potrebbe infatti essere legata ad una maggiore perdita di materiale attivo durante il primo ciclo di carica/scarica.

Un trend simile lo si ritrova anche nei successivi cicli, con lo standard che fornisce una capacità di scarica di soli 790 mAh·g⁻¹ dopo 30 cicli, mentre g-C₃N₄/P5 è in grado di fornire una capacità ben più elevata di 1129 mAh·g⁻¹.

Dalla Figura 5-16 è inoltre possibile vedere che le efficienze coulombiche (CE= capacità specifica di scarica/capacità specifica di carica) per il campione standard e i campioni funzionalizzati con doppio strato di g-C₃N₄/P0 e g-C₃N₄/P risultano essere molto simili e tutte prossime al 100 %. Tale effetto potrebbe essere dovuto al fatto che l'utilizzo di LiNO₃, come additivo passivizzante l'anodo di litio durante la ciclazione, vada a nascondere gli effetti derivanti dall'utilizzo del materiale funzionalizzato in termini di CE.

Dal confronto delle curve di carica e scarica dei materiali, dopo i primi cicli di formazione (Figura 5-17):

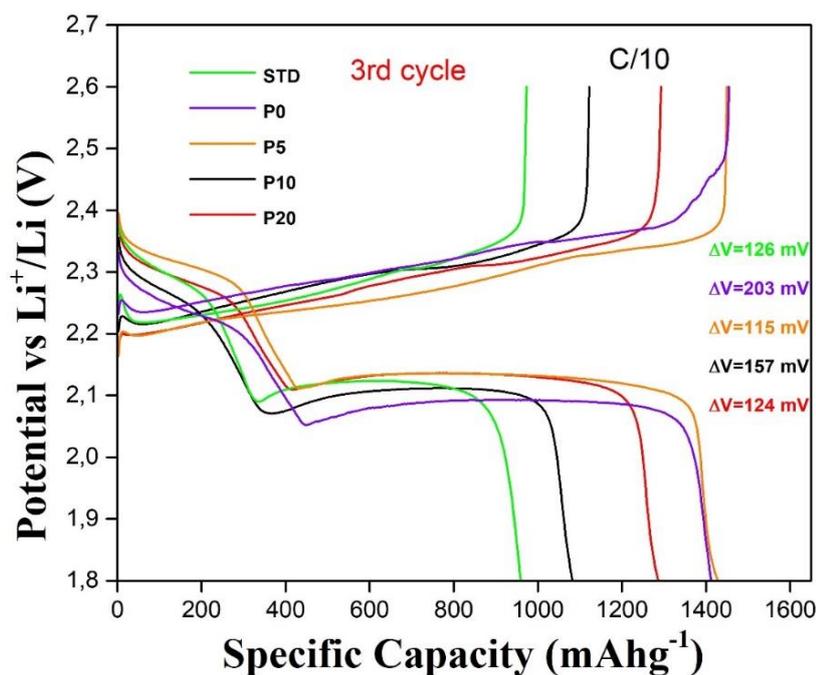


Figura 5-17: curve di ciclazione galvanostatica, valutate dopo il terzo ciclo di formazione, riferite allo STD al materiale di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro e ai campioni dopati al 5, 10 e 20 %_p

È possibile confermare ulteriormente quanto descritto in Figura 5-16, con lo standard che perde la maggior parte della capacità nei primi cicli e il materiale funzionalizzato con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P0}$ che presenta la capacità superiore. Tale capacità, di contro, viene però ottenuta con un aumento della polarizzazione (203.19 mV) che comporta una riduzione del voltaggio associato ai due plateau di scarica e conseguentemente, la riduzione dell'energia fornita dalla cella. L'utilizzo di materiali catodici funzionalizzati con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P}$, a differenza di quanto succede con la cella contenente il doppio strato in $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P0}$, sembrerebbe limitare tale fenomeno, con una polarizzazione comparabile con quella del materiale catodico STD (125.84 mV) di 157.55 mV per il campione funzionalizzato con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P10}$, che risulta essere persino inferiore se si utilizzano $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P20}$ (123.77 mV) e $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ (114.97 mV). Sebbene ben visibile dopo i primi cicli di formazione condotti a C/10, l'effetto della polarizzazione tende ad accentuarsi sempre di più con l'aumentare del numero di cicli, a soli 30 cicli condotti a C/5 il materiale standard presenta una polarizzazione di 164.4 mV e una capacità di soli 790 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, il doppio strato di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P0}$ presenta invece una capacità molto elevata di 1185 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ che viene però controbilanciata da una polarizzazione di 440 mV (Figura 5-18):

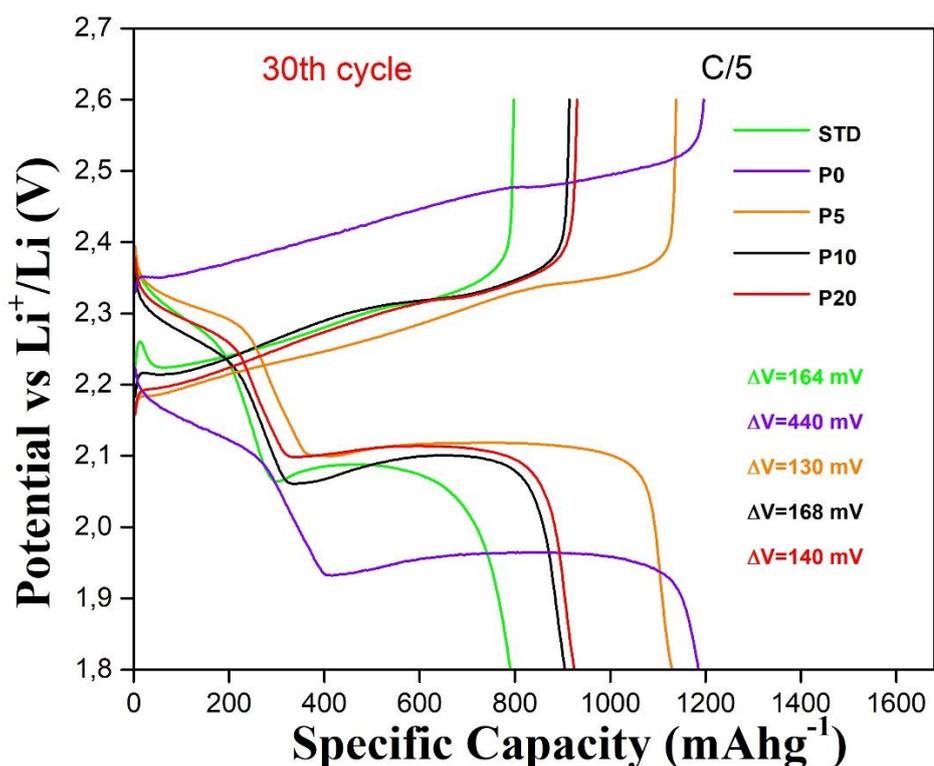


Figura 5-18: curve di ciclazione galvanostatica, valutate dopo il trentesimo ciclo, riferite allo STD al materiale di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro e ai campioni dopati al 5, 10 e 20 %_p

Di contro, come è possibile vedere in Figura 5-18, i materiali catodici funzionalizzati con il doppio strato di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P10}$ e $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P20}$ presentano un buon comportamento sia in termini di capacità ($905 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ per $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P10}$, $924.76 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ per $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P20}$) che di polarizzazione (167.78 mV per $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P10}$, 140.40 mV per $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P20}$). I migliori risultati si ottengono però impiegando il materiale catodico funzionalizzato con il doppio strato di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$, tale materiale dopo trenta cicli condotti a C/10 è infatti in grado di fornire una capacità di $1129 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, comparabile con quella del campione funzionalizzato con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P0}$ ($1184 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), con una polarizzazione persino inferiore a quella del materiale catodico standard (164.40 mV) di soli 129.75 mV . Tale effetto è particolarmente importante, in quanto, la capacità di trasferimento di carica di una LSB è direttamente proporzionale alla cinetica di reazione [49] che è a sua volta connessa alla polarizzazione osservabile nelle curve di ciclazione galvanostatica. La minore polarizzazione della cella funzionalizzata col doppio strato di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ sta ad indicare la presenza di un maggior numero di siti attivi, dovuti ad atomi di C, N e P, che migliorano l'affinità del $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ verso il materiale attivo e l'agente conduttivo e aumentano allo stesso tempo il *trapping* dei polisolfuri e la conducibilità elettrica del materiale. La polarizzazione riscontrabile al primo ciclo con i catodi funzionalizzati con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P10}$ e

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P20}$ (120 mV, 107 mV) risulta inoltre essere comparabile con quella del materiale standard (107 mV), e persino inferiore nel caso di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ (81 mV), tutto ciò sta ad indicare che la presenza di un doppio strato funzionalizzato con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P}$ non incide in termini di impedenza sul trasporto di carica iniziale. Per il catodo con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ si ha inoltre un aumento di polarizzazione praticamente trascurabile durante la ciclazione ($\Delta V_1 \sim 81$ mV, $\Delta V_{30} \sim 130$ mV), il che è un'ulteriore conferma della presenza di uno strato particolarmente stabile.

I risultati più interessanti si sono però ottenuti sottoponendo le celle ad analisi di rate capability a rapida ciclazione. Nello specifico, dopo tre cicli di formazione condotti con un C-rate di C/10, le celle sono state sottoposte a dieci cicli di scarica con un C-rate di C/5, seguiti da dieci cicli a C/2 e dieci cicli a 1C. Riportando inoltre le celle a bassi C-rate, con tre cicli condotti a C/5 seguiti da altri tre cicli condotti a C/10, si è andata a verificare la capacità del doppio strato catodico di agire come agente di trapping dei polisolfuri, e l'impedenza derivante dalla riorganizzazione degli stessi all'interno del doppio strato catodico al variare del C-rate (Figura 5-19):

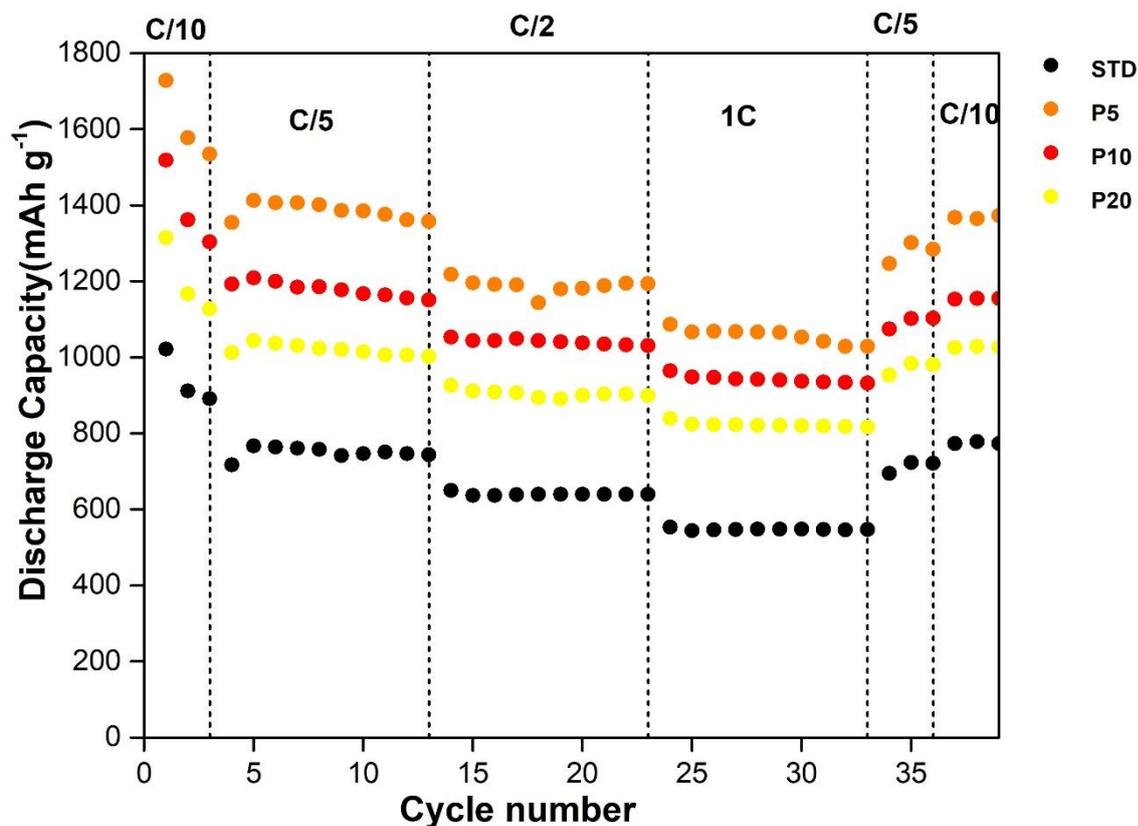


Figura 5-19: analisi di rate capability della cella standard e delle celle con materiale catodico funzionalizzato con doppio strato di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P0}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P10}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P20}$

Come è possibile notare in Figura 5-19, anche in tal caso nei cicli di formazione iniziali le celle mostrano un andamento simile a quello delle celle sottoposte a lenta ciclazione (Figura 5-16), con la cella non funzionalizzata che presenta la capacità più bassa ($1021 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), probabilmente dovuta alla perdita di materiale attivo durante il primo ciclo di scarica, seguita dalle celle funzionalizzate con $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{P20}$ ($1315 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{P10}$ ($1518 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) e $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ ($1728 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). L'alta capacità iniziale della cella funzionalizzata con $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$, maggiore di quella teorica ($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), è stata inoltre ulteriormente analizzata mediante analisi di voltammetria ciclica, condotta su una cella ottenuta utilizzando come materiale catodico unicamente $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ senza materiale attivo, al fine di indagare la possibilità del doppio strato dopato di intercalare gli ioni litio e agire come materiale attivo secondario (Figura 5-20):

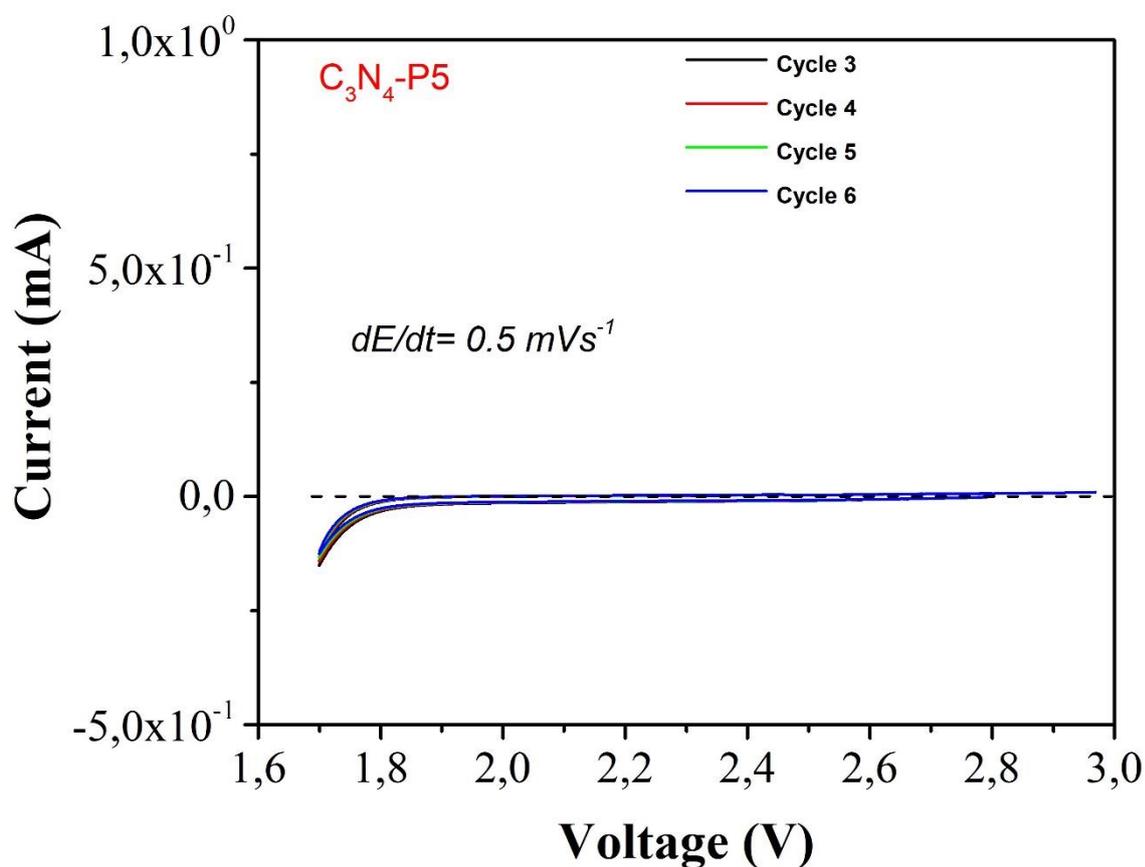


Figura 5-20: CV di una cella ottenuta utilizzando come materiale catodico unicamente $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$

Da tale analisi non sono però emersi picchi evidenti legati all'intercalazione. L'elevata capacità potrebbe pertanto essere dovuta a reazioni irreversibili con i componenti elettrolitici che avvengono nei primi cicli di formazione della cella.

Come è evidente considerando l'andamento delle capacità dello STD durante i cicli di scarica a 0.5-1 C, le batterie LSB, a causa del fenomeno di shuttle dei polisolfuri, non sono particolarmente adatte a lavorare ad alti C-rate. La grande capacità iniziale di 1021 mAh·g⁻¹ tende infatti a ridursi a 639 mAh·g⁻¹ dopo i cicli condotti a C/2, e a soli 547 mAh·g⁻¹ dopo i cicli condotti a 1C. Di contro, l'utilizzo del materiale catodico funzionalizzato con un doppio strato di g-C₃N₄/P20 e g-C₃N₄/P10, grazie alla presenza di legami P-S e all'aumento di conducibilità dovuto alla sostituzione del fosforo all'interno della struttura, consente di ottenere capacità di 899 (g-C₃N₄/P20) e 1031 mAh·g⁻¹ (g-C₃N₄/P10) dopo i cicli condotti a C/2, che restano ancora molto elevate anche dopo i cicli condotti a 1C (817 mAh·g⁻¹ per g-C₃N₄/P20, 932 mAh·g⁻¹ per g-C₃N₄/P10). Anche ad alti tassi di scarica, le migliori performance sembrerebbero però apparentemente associabili alla cella contenente il catodo funzionalizzato con doppio strato di g-C₃N₄/P5. Nello specifico, tale cella è in grado di erogare capacità molto elevate di 1193 mAh·g⁻¹ a C/2 che si mantengono alte anche a 1C (1028 mAh·g⁻¹), con un aumento della capacità durante la ciclazione a C/5, probabilmente dovuto ai migliori processi di adsorbimento e desorbimento dei polisolfuri con reazioni nel complesso più veloci e reversibili, e una ritenzione della capacità, una volta riportato il tasso di scarica da C a C/10, del 79 %; maggiore di quella che si ottiene con la cella funzionalizzata con g-C₃N₄/P10 (76 %), g-C₃N₄/P20 (78 %) e con il solo materiale standard (75%).

Bisogna però considerare che, poiché l'ottimizzazione delle stese è stata fatta sulla base del rapporto fra la quantità di nitrato di carbonio e di materiale attivo presente, la maggiore capacità della cella funzionalizzata con g-C₃N₄/P5 potrebbe derivare dal minore spessore del doppio strato, rispetto a g-C₃N₄/P10 e g-C₃N₄/P20 (Tabella 9), e dal minore quantitativo di materiale attivo presente. Essendo infatti lo zolfo un isolante elettrico, maggiori quantitativi di materiale attivo forniscono una maggiore capacità, a livello teorico, difficilmente utilizzabile a livello pratico. Concentrando l'analisi, come fatto con la ciclazione lenta, sulla polarizzazione è stato possibile osservare che:

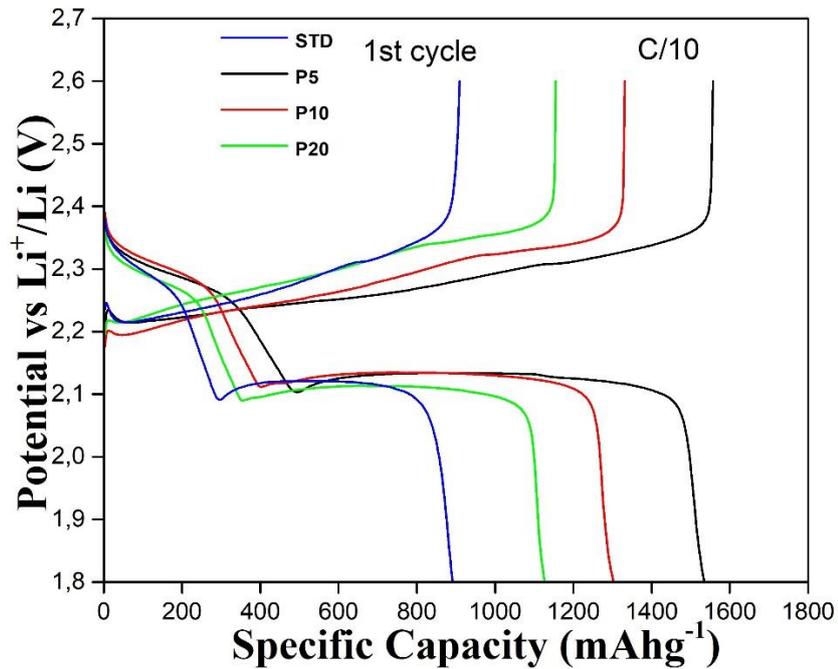


Figura 5-21: curve di ciclazione galvanostatica, valutate al primo ciclo di formazione di rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P}$ dopati al 5, 10 e 20 %_p

Sebbene la polarizzazione al primo ciclo di scarica (Figura 5-21) segua un ordine analogo a quello visto con le celle sottoposte a ciclazione lenta, con la cella contenente $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P5}$ che fornisce i risultati migliori in termini di polarizzazione, e tale comportamento si ripeta in maniera analoga anche alla fine dei cicli condotti a C/5 (Figura 5-22):

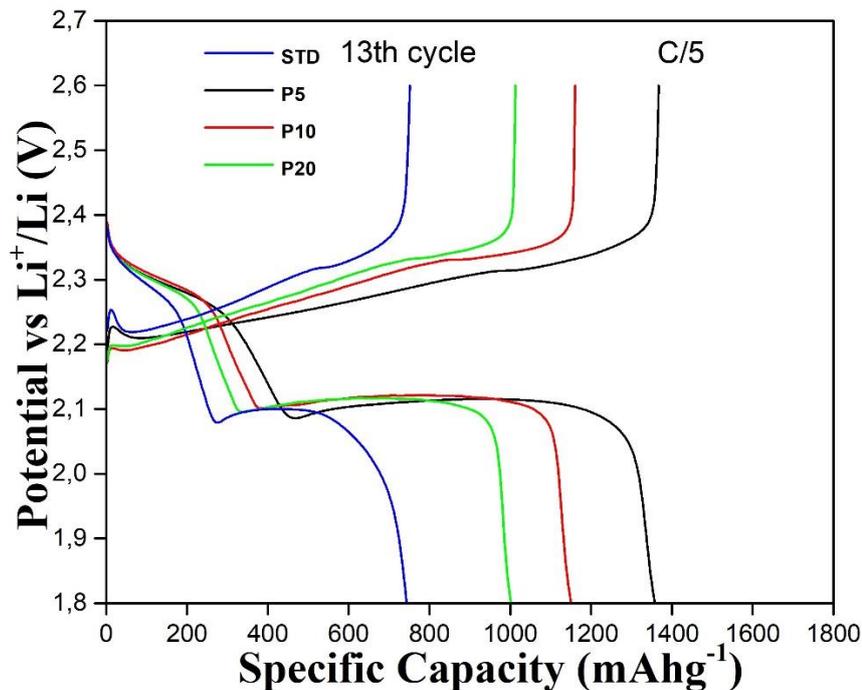


Figura 5-22: curve di ciclazione galvanostatica, valutate alla fine della ciclazione a C/5 (13esimo ciclo) in rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{P}$ dopati al 5, 10 e 20 %_p

All'aumentare del tasso di scarica, le celle con il materiale catodico funzionalizzato con g-C₃N₄/P10 e g-C₃N₄/P20 iniziano a fornire migliori performance in termini di polarizzazione. Tale comportamento inizia ad essere visibile già a C-rate di C/2 (Figura 5-23):

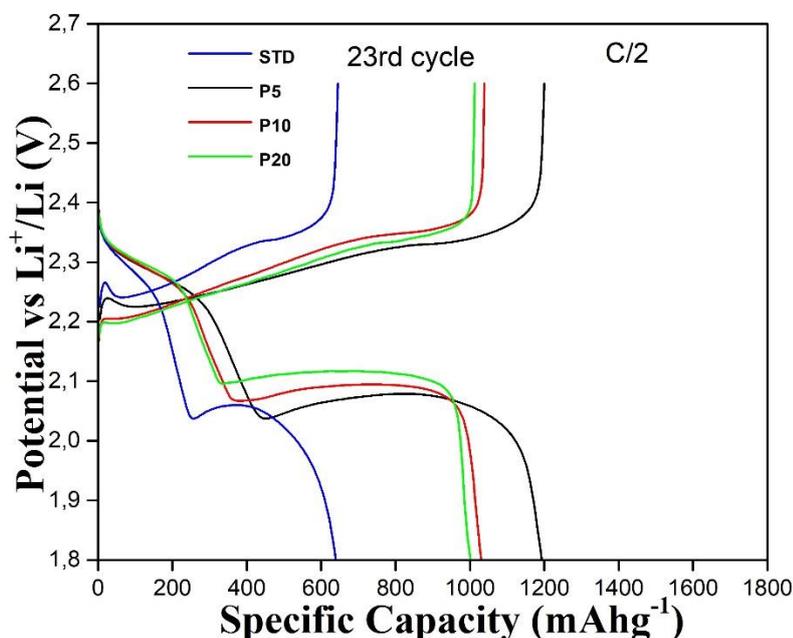


Figura 5-23: curve di ciclazione galvanostatica, valutate alla fine della ciclazione a C/2 (23esimo ciclo) in rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con g-C₃N₄/P dopati al 5, 10 e 20 %_p

Ed è particolarmente evidente se si considerano i cicli condotti a 1C (Figura 5-24):

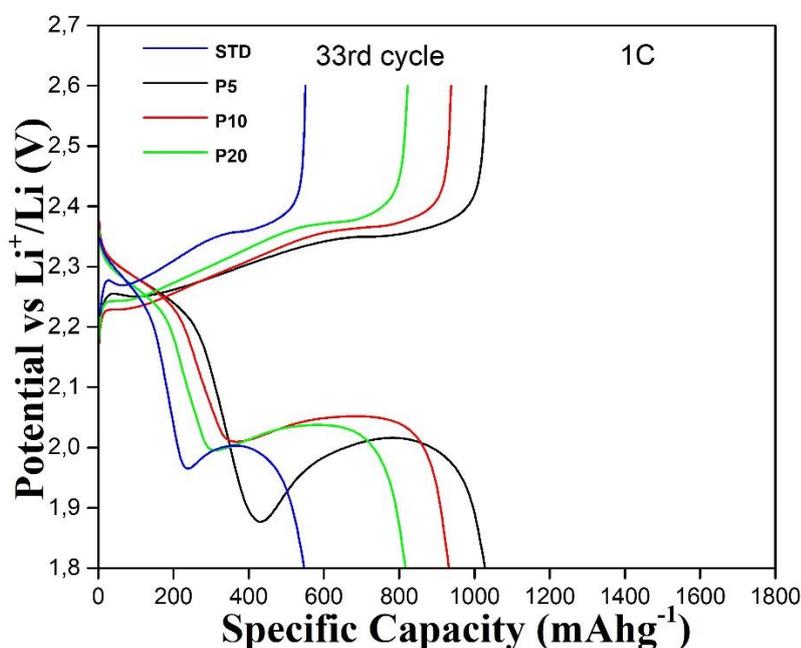


Figura 5-24: curve di ciclazione galvanostatica, valutate alla fine della ciclazione a 1C (33esimo ciclo) in rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con g-C₃N₄/P dopati al 5, 10 e 20 %_p

Tale comportamento potrebbe essere legato all'aumento di conducibilità dovuto all'introduzione del fosforo all'interno della struttura del g-C₃N₄. Maggiori quantitativi di fosforo sembrerebbero infatti facilitare la reversibilità delle reazioni di carica e scarica, specialmente ad altri C-rate (1C), con le migliori performance, in termini di polarizzazione, ottenibili impiegando catodi funzionalizzati con g-C₃N₄/P10. Minori quantitativi di fosforo sembrerebbe invece favorire la reversibilità delle reazioni elettrochimiche a bassi C-rate (C/10, C/5), con le migliori performance in termini di polarizzazione e capacità, ottenibili impiegando catodi funzionalizzati con g-C₃N₄/P5.

La minore polarizzazione e la maggiore reversibilità elettrochimica ad alti tassi di scarica, derivanti dall'utilizzo di g-C₃N₄/P ad alte concentrazioni di fosforo, sono state ulteriormente indagate mediante analisi di voltammetria ciclica condotte sulla cella funzionalizzata con g-C₃N₄/P20 (Figura 5-25):

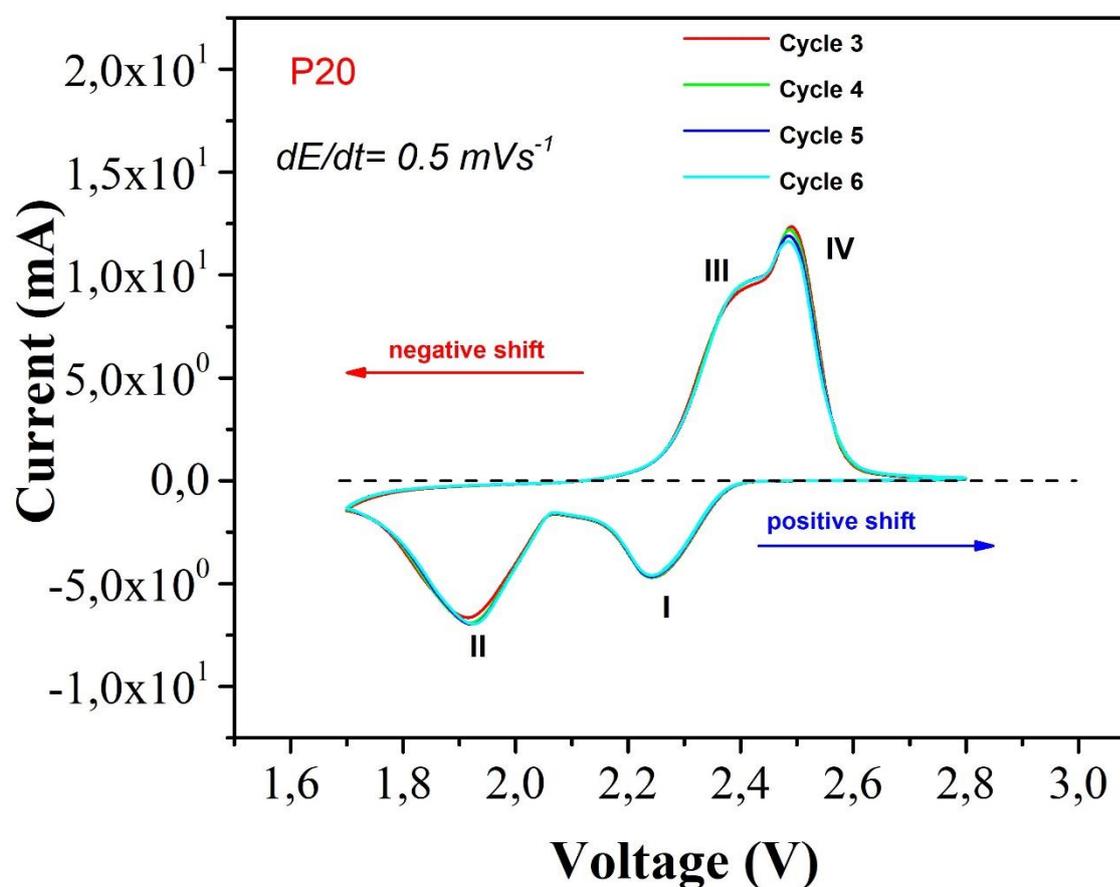


Figura 5-25: CV condotta ad alti scan rate ($0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) della cella funzionalizzata con g-C₃N₄/P20

Dalla Figura 5-25 è possibile vedere anche nella CV la comparsa di un primo picco catodico (picco I), intorno a 2.3 V, associabile alla conversione dello zolfo elementare S₈ a Li₂S₄, e di un secondo picco catodico (picco II), intorno a 1.9 V, associabile all'ulteriore

riduzione fino ai prodotti finali di scarica ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$). Nel ramo anodico i picchi III e IV sono invece associabili alle reazioni di ossidazione dei prodotti finali di scarica verso i polisolfuri a catena lunga, fino all'ottenimento dello zolfo elementare. Possiamo inoltre osservare, all'aumentare del numero di cicli, una minima riduzione dell'intensità dei picchi (indice del fatto che il materiale sia effettivamente attivo nel limitare i fenomeni di shuttle), unita ad una riduzione della polarizzazione, dovuta a shift dei picchi anodici verso minori potenziali di riduzione e shift dei picchi catodici verso maggiori potenziali di riduzione. La presenza di due picchi anodici chiaramente definibili è inoltre un'ulteriore conferma della capacità del fosforo di garantire una conversione elettrochimica completa e stabile ad alti regimi di carica e scarica. Tali risultati confermano la capacità delle celle funzionalizzate con g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{P}$, ad alte concentrazioni di fosforo, di agire da forti catalizzatori elettrochimici, capaci di mantenere elevate performance anche ad alti regimi di scarica.

In ogni caso, dai risultati ottenuti sia dalle analisi di ciclazione lenta che di rate capability, è stato possibile affermare con certezza che l'utilizzo di catodi doppio strato, funzionalizzati con g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{P}$, consenta effettivamente l'ottenimento di batterie LSB di maggiori performance. Rispetto all'utilizzo del solo g- C_3N_4 , l'introduzione del fosforo consente infatti di ridurre la maggiore polarizzazione (rispetto al solo materiale STD), dovuta alla presenza di un doppio strato catodico, facilitando allo stesso tempo il trasferimento di carica e l'ottenimento di basse impedenze.

Oltre alle analisi in ciclazione lenta e alla rate capability, tale fenomeno è stato ulteriormente osservato tramite analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica condotte sulle celle sottoposte a rate capability, dopo il primo periodo di rest, dopo i cicli di formazione a C/10 e alla fine della ciclazione. Nello specifico, prendendo come riferimento la cella funzionalizzata con g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{P}10$ e confrontandola con il materiale STD, dalla Figura 5-26 è possibile verificare come sebbene l'impedenza del doppio strato sia comparabile con quella del materiale standard dopo il periodo iniziale di rest e dopo i cicli di formazione, alla fine della ciclazione la presenza di fosforo all'interno della struttura, unitamente all'effetto di trapping chimico mediato dai siti piridinici, permetta l'ottenimento di minori impedenze:

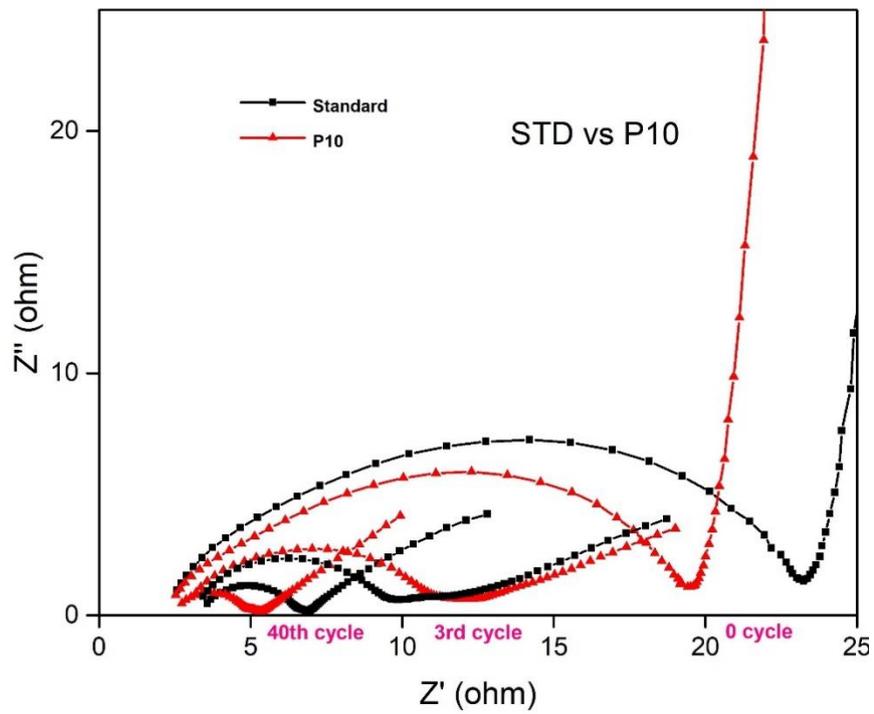


Figura 5-26: analisi EIS condotta sulla cella standard e sulla cella con il catodo doppio strato di $g-C_3N_4/P10$, dopo il periodo iniziale di rest, dopo i cicli di formazione condotti a C/10 e a fine ciclazioni (40 cicli) di rate capability

6. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi, causa emergenza sanitaria, è stata inizialmente sviluppata un'analisi compilativa dettagliata sulle batterie litio-ione, litio-zolfo e sull'integrazione del g-C₃N₄ in quest'ultima tecnologia. Solo in seguito, grazie alla possibilità di accedere ai laboratori, le potenzialità del g-C₃N₄ sono state testate anche a livello sperimentale, mediante realizzazione di strutture catodiche doppio strato del materiale dopato con fosforo. I risultati ottenuti sono stati raccolti in un capitolo introdotto a supporto dell'analisi compilativa.

Nella fase iniziale del lavoro sperimentale è stata eseguita la sintesi del g-C₃N₄/P utilizzando come precursore l'urea e come agente dopante (NH₄)₂HPO₄ a diverse concentrazioni in peso (5, 10, 20 %_p). La sintesi è stata condotta mediante pirolisi dei precursori in un reattore tubolare a temperatura di 550 °C. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati sia dal punto di vista strutturale, mediante analisi XPS, FTIR e XRD, che dal punto di vista morfologico, mediante analisi di adsorbimento.

Dalla caratterizzazione strutturale, tramite l'analisi degli spettri FTIR e XPS, è stato possibile confermare la buona riuscita della sintesi, grazie alla presenza di picchi associabili ad N piridinico, N pirrolico e N grafítico (caratteristici del g-C₃N₄), e una integrazione del P all'interno della struttura di tipo sostituzionale. Nello specifico, è stata possibile verificare la presenza di soli legami P-N e, di conseguenza, la sostituzione del P a soli atomi di C. Mediante analisi degli spettri XRD, del campione puro e dei campioni dopati, è stato possibile avere ulteriore conferma dell'effettiva introduzione del fosforo all'interno della struttura, con ottenimento di strutture sempre più amorse all'aumentare della quantità di fosforo, e l'assenza di saturazione nel passaggio dal campione dopato al 10 %_p a quello dopato al 20 %_p.

Dalla caratterizzazione morfologica è stato invece possibile verificare la possibilità dell'NH₃, sviluppata a seguito della condensazione dell'urea, di agire come agente porogeno capace di fornire elevate aree superficiale e una struttura prevalentemente micro e mesoporosa.

Per quanto riguarda l'assemblaggio delle celle; i materiali catodi sono stati realizzati mediante una prima stesura, assistita dal doctor blade, di *slurry* ottenuti mediante trattamento al vibromulino di soluzioni contenenti il materiale attivo in concentrazioni

pari al 70 %_p. Seguita da una seconda stesura (doppio strato), con analoghe modalità, di un secondo *slurry* contenente il materiale sintetizzato (g-C₃N₄/P) in concentrazione pari all'80 %_p. Infine, il tutto è stato assemblato in forma di coin cell e caratterizzato elettrochimicamente.

Dalla caratterizzazione elettrochimica, condotta sia a basse che ad alte correnti, confrontando le celle funzionalizzate con g-C₃N₄/P rispetto alle celle contenenti catodi non funzionalizzati e funzionalizzati con doppi strati di solo g-C₃N₄; è stato possibile confermare che l'effetto del fosforo all'interno della struttura, grazie ad un aumento della conducibilità, consenta di ottenere reazioni maggiormente reversibili e nel complesso più rapide e complete. Sebbene però tali risultati siano abbastanza evidenti, considerando le celle funzionalizzate con g-C₃N₄/P10 e g-C₃N₄/P20, sottoposte ad alte correnti di ciclazione e ad analisi di voltammetria ciclica a rapida velocità di scansione (0.5 mV·s⁻¹); a basse correnti le migliori performance si sono ottenute impiegando la cella funzionalizzata con una minore quantità di fosforo g-C₃N₄/P5. Tale problematica, difficilmente spiegabile con i dati attuali, potrebbe essere dovuta ad una non perfetta comparabilità delle celle in termini di quantità di materiale attivo e g-C₃N₄/P nei singoli catodi, ed è suscettibile di ulteriore approfondimento in vista di analisi future.

Essendo le batterie litio-zolfo, a causa del fenomeno di *shuttle* dei polisolfuri, poco adatte a lavorare ad alte correnti di scarica; tale lavoro fornisce un primo approccio verso l'ottenimento di batterie litio-zolfo di elevata capacità, in grado di lavorare con cinetiche rapide e reversibili, anche ad alte correnti di scarica. L'utilizzo di precursori a basso costo, quali l'urea e (NH₄)₂HPO₄, e di metodi di preparazione dei materiali attivi scalabili a livello industriale, sono inoltre un piccolo passo verso l'ottenimento di elevate performance scalabili anche in un'ottica di processo industriale.

7. Indice figure e indice tabelle

7.1 *Indice figure*

Figura 1-1: andamento del fabbisogno energetico globale [1].....	1
Figura 1-2: differenza di potenziale che si viene a creare fra il conduttore metallico e il bulk della soluzione elettrolitica.....	4
Figura 1-3: Struttura del doppio strato elettrico secondo il modello di Grahame: 1. Strato di Helmholtz interno 2. Strato di Helmholtz esterno 3. Film diffusivo 4. Ioni solvatati 5. Ioni adsorbiti 6. Molecole di solvente	5
Figura 1-4: andamento del potenziale elettrochimico dalla superficie dell'elettrodo al bulk della soluzione elettrolitica.....	5
Figura 1-5: semicella galvanica [4].....	7
Figura 1-6: semicella galvanica [4].....	7
Figura 1-7: SHE.....	8
Figura 1-8: semplice rappresentazione di una pila di Daniell [5]	10
Figura 1-9: reazione che si ottiene immergendo una lamina di zinco in una soluzione di CuSO_4	10
Figura 1-10: andamento della energia di coesione reticolare attraverso la serie dei metalli di transizione (i metalli a più bassa energia sono più stabili) [5].....	12
Figura 1-11: (a) grafico delle entalpie di idratazione come funzione del energia totale di ionizzazione.; (b) energia di ionizzazione in acqua, in rosso, mentre in blu troviamo l'energia libera tenendo conto anche del contributo entropico [5].....	13
Figura 2-1: rappresentazione schematica delle formazione delle dendriti su anodo di litio dovute ai ripetuti cicli di carica e scarica [8].....	20
Figura 2-2: configurazione della batteria commercializzata dalla Sony nel 1991 (utilizzava come anodo coke di petrolio, come catodo LCO e come elettrolita una soluzione di PC contenente LiPF_6) [10].....	21
Figura 2-3: modello della struttura cristallina di LCO	22
Figura 2-4: OCV di Li_xCoO_2 in funzione di x [9].....	23
Figura 2-5: profilo di scarica di $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ con x variabile tra 0.3 e 1.8 [6].....	24
Figura 2-6: diagramma triangolare NMC in funzione della frazione dei 3 metalli di transizione [9].....	25
Figura 2-7: struttura LFP [6]	27
Figura 2-8: struttura cristallina della grafite [12]	28

Figura 2-9: rappresentazione schematica dei carboni morbidi (a) e duri (b)	28
Figura 2-10: relazione che intercorre fra capacità specifica e temperatura di trattamento di carboni morbidi e duri [12]	29
Figura 2-11: curve di carica e scarica della grafite naturale al 1 ciclo operando in soluzione 1 M LiClO ₄ /EC+DEC(1:1 in volume) [12].....	29
Figura 2-12: (a) rappresentazione grafica del fenomeno di staging (b) disposizione degli ioni di litio sul singolo piano di grafene [12]	30
Figura 2-13: Curve di carica e scarica di carboni morbidi (a) e duri (b) [12].....	31
Figura 2-14: rappresentazione grafiche delle sequenzialità e delle regioselettività del SEI (a) meccanismo di formazione del SEI (b) [9]	33
Figura 2-15: rappresentazione 3D di film di LTO nanometrici a vari stati di carica e scarica: in forma pura (a), al 50% di scarica (b),scarica a 1.5 V (c), carica a 1 V (d), al 50 % di carica (e), carica a 2 V (f) [14].....	35
Figura 2-16: struttura cristallina del silicio (a), struttura cristallina del litio a temperature superiori a -201°C (b), struttura cristallina di Li ₂₂ Si ₅ (c), , diagramma di fase dei sistemi litio-silicio (d), reazione elettrodica e capacità teorica in funzione della lega prodotta (e) [15]	36
Figura 2-17: relazione che intercorre fra la variazione di volume e le fasi nel diagramma Li-Si [16].....	37
Figura 2-18: profilo di carica e scarica di un elettrodo di silicio in polvere [17] con associato il corrispondente diagramma di fase [16]	38
Figura 2-19: rappresentazione schematica di come varia la morfologia dell'anodo di Si durante la ciclazione [17]	38
Figura 2-20: Rappresentazione schematica della formazione del SEI sull'anodo di Si [17]	39
Figura 2-21: diagramma di fase binario EC/DMC (a), diagramma di fase ternario EC/DMC/EMC [9]	41
Figura 3-1: rappresentazione schematica di una batteria LSB [20]	45
Figura 3-2: tipica curva di carica e scarica di una LSB [22]	47
Figura 3-3: rappresentazione schematica dell'utilizzo di carboni microporosi [19].....	49
Figura 3-4: meccanismo di reazione nucleofila proposto per EC (a) e DMC (b) con i polisolfuri [19].....	50
Figura 3-5: rappresentazione schematica dell'utilizzo di carboni mesoporosi [19].....	51

Figura 3-6: rappresentazione del comportamento elettrochimico dello zolfo e delle corrispondenti curve di carica e scarica senza (sopra) e con (sotto) la partecipazione dei polisolfuri [22].....	51
Figura 3-7: rappresentazione schematica dello zolfo confinato nei mesopori del CMK-3 [22]	52
Figura 3-8: rappresentazione schematica del materiale composito S-carbon black [19]	54
Figura 3-9: rappresentazione schematica di compositi utilizzando sfere cave di carbonio [19].....	54
Figura 3-10: metodo di template impiegato dal gruppo di ricerca di Chen per ottenere sfere cave di carbonio dopate con azoto. Particelle di silice caricate negativamente in superficie attraggono i cationi dei liquidi ionici in cui sono immersi che tendono ad aggregarsi sulla superficie della silice. Dopo carbonizzazione ed etching si riesce ad ottenere la sfera cava di carbonio [20]	55
Figura 3-11: rappresentazione schematica di compositi utilizzando nanotubi di carbonio [19].....	55
Figura 3-12: rappresentazione schematica di compositi utilizzando grafene [19].....	57
Figura 3-13: struttura composita e autoportante a base di fogli di ossido di grafene ridotto in forma tridimensionale [20].....	58
Figura 3-14: rappresentazione del catodo composito in grafene sintetizzato da L e il suo gruppo [27].....	58
Figura 3-15: rappresentazione schematica della sintesi di tipo “one-pot” del composito a base di ossido di grafene ridotto [23]	59
Figura 3-16: rappresentazione grafica della funzionalizzazione del grafene con la cisteamina e relativo meccanismo di funzionamento di intrappolamento dello zolfo e dei polisolfuri [20].....	60
Figura 3-17: quadro riassuntivo dei materiali compositi a base di carbonio utilizzati nelle LSB [21].....	61
Figura 3-18: rappresentazione schematica dei vari approcci utilizzati per il caricamento dello zolfo [21].....	62
Figura 3-19: struttura proposta per il composito S-PAN [19].....	65
Figura 3-20: composito a guscio d’uovo [19]	66
Figura 3-21: reazione di vulcanizzazione con PANI [29]	66
Figura 3-22: rappresentazione schematica dei processi di carica e scarica dei tubi di PANI [23]	66

Figura 3-23: uno dei possibili metodi di fabbricazione di un composito S-PANI [29] ..	67
Figura 3-24: voltammetria ciclica di un elettrodo di zolfo puro e di un composito S-PPy [33]	68
Figura 3-25: illustrazione schematica dei materiali capaci di ancorare chimicamente i polisolfuri e di esercitare un'azione elettrocatalitica [29]	69
Figura 3-26: rappresentazione schematica della sintesi di compositi ossido di grafene ridotto/zolfo [32]	71
Figura 3-27: meccanismo proposto di interazione fra i polisolfuri e MnO ₂ [20]	72
Figura 3-28: illustrazione schematica del meccanismo di azione di MnO ₂ in nanotubi coassiali del tipo (PPy)-MnO ₂ [20]	73
Figura 3-29: sintesi di compositi a guscio d'uovo a base di TiO ₂ [29]	74
Figura 3-30: rappresentazione schematica delle superfici di Ti ₄ O ₇ (a) e TiO ₂ (110) in forma di rutilo (b) [32]	75
Figura 3-31: rappresentazione schematica del meccanismo di azione catalitica di CoS ₂ [29]	76
Figura 3-32: rappresentazione schematica dell'effetto elettrocatalitico esercitato da catodi di MoS ₂ deficitario di zolfo in combinazione con ossido di grafene ridotto [29]	76
Figura 3-33: rappresentazione grafica del processo utilizzato dal gruppo di ricerca di Ye per ottenere sfere di carbonio cave avvolte con una strato di NiS [20]	77
Figura 3-34: rappresentazione visiva della struttura di un generico LDH	77
Figura 3-35: sintesi di nanobolle porose di VN, precursori del vanadio sono introdotti e dispersi uniformemente sulla superficie di nanosfere di carbonio, riscaldando il prodotto in aria si rimuove il template di carbonio e si ottengono nanobolle di V ₂ O ₅ , riscaldando il tutto in atmosfera ricca di NH ₃ /Ar è possibile infine ottenere la conversione a nanobolle porose di VN [20]	78
Figura 3-36: illustrazione schematica del meccanismo di interazione in due passaggi fra MXeni e polisolfuri [20]	80
Figura 3-37: processo di sintesi di uno slurry binder free a base di Ti ₃ C ₂ T _x e zolfo, applicabile direttamente nei processi di slurry-casting o filtrazione [29]	80
Figura 3-38: possibile meccanismo di interazione tra Ti ₃ C ₂ T _x e i polisolfuri [20]	81
Figura 3-39: rappresentazione schematica di una comune batteria litio zolfo (a) e della batteria recante uno strato protettivo di Li ₃ N lato anodico (b) [20]	82
Figura 3-40: rappresentazione visiva della protezione dalla corrosione del litio metallico attraverso l'utilizzo di un interlayer di grafite [22]	83

Figura 3-41: (a) andamento del potenziale per un catodo di Li_2S puro durante i primi tre cicli di carica e scarica, in cui è possibile notare il più alto voltaggio di cutoff applicato durante il primo ciclo; (b) modello proposto per spiegare il funzionamento del catodo di Li_2S [19]	84
Figura 3-42: (a) rappresentazione dei catodi ibridi maggiormente adottati nelle comuni LSB, con zolfo in forma elementare disperso all'interno di una impalcatura porosa ed elettricamente conduttiva a base di carbonio; (b) catodo a base di nanoparticelle di Li_2S compatte e perfettamente incapsulate tramite grafene [22].....	85
Figura 3-43: rappresentazione schematica dei principali sali e solventi utilizzati nelle LSB [21]	87
Figura 3-44: (a) rappresentazione schematica di una LSB dotata di un comune separatore; (b) rappresentazione schematica di una LSB dotata di un separatore funzionalizzato [20]	88
Figura 4-1: meccanismo di reazione rappresentante la formazione di C_3N_4 a partire dalla cianammide [37].....	91
Figura 4-2: strutture base in piano proposte per il g- C_3N_4 , i cerchi rossi evidenziano la presenza di vacanze intrinseche circondate da atomi di azoto [38].....	92
Figura 4-3: calcoli DFT relativi alle energie delle strutture triaziniche ed eptaziniche del g- C_3N_4 [37].....	93
Figura 4-4: illustrazione schematica del singolo layer di g- C_3N_4 sulla base di calcoli DFT, gli atomi in blu rappresentano N e in grigio C	93
Figura 4-5: pattern XRD comunemente riscontrato nei campioni di g- C_3N_4 [38]	94
Figura 4-6: geometria ottimale del melem con relativa rappresentazione degli orbitali molecolari di tipo HOMO (highest occupied molecular orbitals).....	95
Figura 4-7: (a) charge population di una molecola isolata di Li_2S_6 ; (b) charge population di Li_2S_6 interagente con un piano di g- C_3N_4 [41].....	96
Figura 4-8: strutture maggiormente stabile dei polisolfuri e dello zolfo sul g- C_3N_4 con le rispettive energie derivanti da calcoli di tipo DFT [44]	97
Figura 4-9: rappresentazione schematica della penetrazione dendritica dei SEI [46].....	99
Figura 4-10: rappresentazione schematica della cella con il catodo funzionalizzato con la struttura laminata di g- C_3N_4 /GS [50]	105
Figura 4-11: (a) curve di carica e scarica iniziale a 0.1C per un catodo di zolfo e carbonio e per il catodo funzionalizzato con g- C_3N_4 /GS con i punti caratteristici su cui è condotta l'analisi XPS; (b) analisi XPS [50].....	106

Figura 5-1: piastra e agitatore magnetico utilizzati per la cristallizzazione dei materiali	109
Figura 5-2: (a) cristalli di materiali fotografati previa essiccazione finale in stufa; (b) reattore tubolare utilizzato per le sintesi.....	110
Figura 5-3: rappresentazione grafica del procedimento di sintesi utilizzato	110
Figura 5-4; confronto delle strutture e delle relative costanti reticolari di piano del materiale puro e del materiale dopato con concentrazione di P pari al 22 % _p [49].....	112
Figura 5-5: spettri FTIR di nitruro di carbonio puro e dopato con fosforo al 5, 10, 20 % _p	112
Figura 5-6: spettro XPS associabile all'orbitale 2p del P relativo al campione di g-C ₃ N ₄ /P al 10 % _p con relativa deconvoluzione	113
Figura 5-7: spettro XPS associabile all'orbitale 1s di N relativo al campione puro di g-C ₃ N ₄ con relativa deconvoluzione	114
Figura 5-8: spettro XPS associabile all'orbitale 1s di C relativo al campione di g-C ₃ N ₄ /P dopato al 5 % _p con relativa deconvoluzione	115
Figura 5-9: spettro XPS associabile all'orbitale 1s di O relativo al campione di g-C ₃ N ₄ /P dopato al 20 % _p con relativa deconvoluzione	115
Figura 5-10: XRD del campione puro e dei campioni dopati al 5, 10 e 20 % _p	117
Figura 5-11: isoterme di adsorbimento del campione di g-C ₃ N ₄ /P dopata al 5 % _p (a); al 10 % _p (b) e al 20 % _p	118
Figura 5-12: distribuzione dei pori a confronto.....	118
Figura 5-13: (a) rappresentazione schematica del processo di coating utilizzato per la realizzazione del materiale catodico; (b) doctor blade dotato di micrometro utilizzato per la stesura dello slurry.....	120
Figura 5-14: materiale catodico funzionalizzato, nella immagine è bene evidente in nero il materiale standad e in grigio il doppio strato in g-C ₃ N ₄ /P	120
Figura 5-15: (a) immagine visiva della geometria tipica delle coin cell; (b) rappresentazione schematica delle varie parti costituenti una coin cell	121
Figura 5-16: capacità specifica ottenute al variare del numero di cicli, con relativa efficienza coulombica, per le celle testate con un C-rate di C/5	122
Figura 5-17: curve di ciclazione galvanostativa, valutate dopo il terzo ciclo di formazione, riferite allo STD al materiale di g-C ₃ N ₄ puro e ai campioni dopati al 5, 10 e 20 % _p	124
Figura 5-18: curve di ciclazione galvanostativa, valutate dopo il trentesimo ciclo, riferite allo STD al materiale di g-C ₃ N ₄ puro e ai campioni dopati al 5, 10 e 20 % _p	125

Figura 5-19: analisi di rate capability della cella standard e delle celle con materiale catodico funzionalizzato con doppio strato di g-C ₃ N ₄ /P0, g-C ₃ N ₄ /P5, g-C ₃ N ₄ /P10, g-C ₃ N ₄ /P20	126
Figura 5-20: CV di una cella ottenuta utilizzando come materiale catodico unicamente g-C ₃ N ₄ /P5	127
Figura 5-21: curve di ciclazione galvanostatica, valutate al primo ciclo di formazione di rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con g-C ₃ N ₄ /P dopati al 5, 10 e 20 % _p	129
Figura 5-22: curve di ciclazione galvanostatica, valutate alla fine della ciclazione a C/5 (13esimo ciclo) in rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con g-C ₃ N ₄ /P dopati al 5, 10 e 20 % _p	129
Figura 5-23: curve di ciclazione galvanostatica, valutate alla fine della ciclazione a C/2 (23esimo ciclo) in rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con g-C ₃ N ₄ /P dopati al 5, 10 e 20 % _p	130
Figura 5-24: curve di ciclazione galvanostatica, valutate alla fine della ciclazione a 1C (33esimo ciclo) in rate capability, riferite allo STD e ai campioni funzionalizzati con g-C ₃ N ₄ /P dopati al 5, 10 e 20 % _p	130
Figura 5-25: CV condotta ad alti scan rate (0.5 mV·s ⁻¹) della cella funzionalizzata con g-C ₃ N ₄ /P20	131
Figura 5-26: analisi EIS condotta sulla cella standard e sulla cella con il catodo doppio strato di g-C ₃ N ₄ /P10, dopo il periodo iniziale di rest, dopo i cicli di formazione condotti a C/10 e a fine ciclazioni (40 cicli) di rate capability.....	133

7.2 *Indice tabelle*

Tabella 1: tabella riportante parte dei potenziali di riduzione in condizioni standard	8
Tabella 2: proprietà dei solventi più comuni utilizzati nelle LIB [6]	42
Tabella 3: proprietà dei Sali più comunemente utilizzati nelle LIB [6]	42
Tabella 4: raccolta e performance di alcuni dei principali lavori che utilizzano g-C ₃ N ₄ come materiale integrante in LSB	108
Tabella 5: sintesi effettuate con relativa resa espressa come percentuale in peso.....	111
Tabella 6: quadro riassuntivo dei picchi e delle aree, ad essi associate, dell'orbitale C1s ricavato mediante analisi XPS dei campioni sintetizzati	116
Tabella 7: quadro riassuntivo dei picchi e delle aree, ad essi associate, dell'orbitale N1s ricavato mediante analisi XPS dei campioni sintetizzati	116

Tabella 8: quadro riassuntivo dei picchi e delle aree, ad essi associate, dell'orbitale P2p ricavato mediante analisi XPS dei campioni sintetizzati	116
Tabella 9: Stese scelte per ottimizzare il lavoro e garantire la comparabilità dei risultati	121

8. Bibliografia

- [1] D. Larcher e J.-M. Tarascon, «Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage,» *nature chemistry*, 2014.
- [2] M. Winter e R. j. Brodd, «What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?,» 2004.
- [3] W. R. Browne, *Electrochemistry*, Oxford: Oxford university press, 2017.
- [4] S. Pasquetto e L. Patrone, *Chimica fisica*, Zanichelli, 2010.
- [5] K. Schmidt-Rohr, «How Batteries Store and Release Energy: Explaining Basic Electrochemistry,» 2018.
- [6] F. Schipper e D. Aurbach, «A Brief Review: Past, Present and Future of Lithium Ion Batteries,» *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016.
- [7] C. Arbizzani, S. Fantinelli e M. Mastragostino, «BATTERIE AL LITIO PER DISPOSITIVI BIOMEDICALI,» *La Chimica e l'industria*, 2006.
- [8] A. Ulvestad, «A Brief Review of Current Lithium Ion Battery Technology and Potential Solid State Battery Technologies».
- [9] C. A. Lundgren, K. Xu, T. R. Jow, J. Allen e S. S. Zhang, «Lithium-Ion Batteries and Materials,» 2017.
- [10] M. A. Navatta, G. B. Appetecchi, S. Brutti, F. Croce, P. Reale, S. Panero e S. Passerini, «IL NOBEL 2019 PREMIA LO SVILUPPO DELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO,» *LA CHIMICA E L'INDUSTRIA*, 2019.
- [11] B. C. Satishkumar, M. B. Dawn e L. Lingyun, «A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, 2014.
- [12] W. A. van Schalkwijk e B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, 2002.

- [13] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, P. R. Zaccaria e C. Capiglia, «Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, 2014.
- [14] M. G. Verde, L. Baggetto, N. Balke, G. M. Veith, J. K. Seo, Z. Wang e Y. S. Meng, «Elucidating the Phase Transformation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithiation at the Nanoscale,» *ACS Nano*, 2016.
- [15] X. Chen, H. Li, Z. Yan, F. Cheng e J. Chen, «Structure design and mechanism analysis of silicon anode for lithium-ion batteries,» *SCIENCE CHINA MATERIALS*, 2019.
- [16] W.-F. Ren, Y. Zhou, J.-T. Li, L. Huang e S.-G. Sun, «Si anode for next-generation lithium-ion battery,» 2019.
- [17] D. Ma, Z. Cao e A. Hu, «Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review,» 2014.
- [18] X. Zuo, Y. Xia, Q. Ji, X. Gao, S. Yin, W. Meimei, X. wang, B. Qui, A. Wei, Z. Sun, Z. Liu, J. Zhu e Y.-J. Cheng, «Self-Templating Construction of 3D Hierarchical Macro-/Mesoporous Silicon from 0D Silica Nanoparticles,» *ACS Nano*, 2017.
- [19] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu e Y.-S. Su, «Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries,» *CHEMICAL REVIEWS*, 2014.
- [20] T. Li, X. Bai, U. Gulzar, Y.-J. Bai, C. Capiglia, W. Deng, X. Zhou, Z. Liu, Z. Feng e R. P. Zaccaria, «A Comprehensive Understanding of Lithium–Sulfur Battery Technology,» *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 2019.
- [21] L. Borchardt, M. Oschatz e S. Kaskel, «Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries—Ten Critical Questions,» *CHEMISTRY a European Journal*, 2016.
- [22] G. Li, S. Wang, Y. Zhang, M. Li, Z. Chen e J. Lu, «Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries,» *ADVANCED MATERIALS*, 2018.

- [23] S. Evers e L. F. Nazar, «New Approaches for High Energy Density Lithium-Sulfur Battery Cathodes,» *Accounts of chemical research*, 2012.
- [24] X. Gu, L. Hencz e S. Zhang, «Recent Development of Carbonaceous Materials for Lithium-Sulphur Batteries,» 2016.
- [25] Y.-S. Su e A. Manthiram, «Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer,» *Nature Communication*, 2012.
- [26] K. Jin, X. Zhou, L. Zhang, X. Xin, G. Wang e Z. Liu, «Sulfur/Carbon Nanotube Composite Film as a Flexible Cathode for Lithium-Sulfur Batteries,» *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 2013.
- [27] B. Li, S. Li, J. Liu, B. Wang e S. Yang, «Vertically Aligned Sulfur-Graphene Nanowalls on Substrates for Ultrafast Lithium-Sulfur Batteries,» *NANO LETTERS*, 2015.
- [28] M. Hagen, S. Dörfler, H. Althues, J. Tübke, M. J. Hoffmann, S. Kaskel e K. Pinkwart, «Lithium-sulphur batteries e binder free carbon nanotubes electrode examined with various electrolytes,» *Journal of Power Sources*, 2012.
- [29] X. Hong, R. Wang, Y. Liu, J. Fu, J. Liang e S. Dou, «Recent advances in chemical adsorption and catalytic conversion materials for Li-S batteries,» *Journal of Energy Chemistry*, 2020.
- [30] S.-Y. Li, W.-P. Wang, H. Duan e Y.-G. Guo, «Recent progress on confinement of polysulfides through physical and chemical methods,» 2018.
- [31] C.-H. Tsao, C.-H. Hsu, J.-D. Zhou, C.-W. Chin, P.-L. Kuo e C.-H. Chang, «Vulcanized polymeric cathode material featuring a polyaniline skeleton for high-rate rechargeability and long-cycle stability lithium sulfur batteries,» *Electrochimica Acta*, 2017.
- [32] M. Liu, F. Ye, W. Li, H. Li e Y. Zhang, «Chemical routes toward long-lasting lithium/sulfur cells,» *Nano Research*, 2016.

- [33] J. Wang, J. Chen, K. Kostantinov, L. Zhao, S. H. Ng, G. X. Wang, Z. P. Guo e H. K. Liu, «Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries,» *Electrochimica Acta*, 2006.
- [34] C. Li, Z. Li, Q. Li, Z. Zhang, S. Dong e L. Yin, «MOFs Derived Hierarchically Porous TiO₂ as Effective Chemical and Physical Immobilizer for Sulfur Species as Cathodes for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries,» *Electrochimica Acta*, 2016.
- [35] «MAGNELI MATERIALS, LLC,» [Online]. Available: <https://www.magnelimaterials.com/what-we-do>.
- [36] «Wikipedia - Layered double hydroxides,» [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Layered_double_hydroxides#:~:text=Layered%20double%20hydroxides%20\(LDH\)%20are,molecules%20\(such%20as%20water\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Layered_double_hydroxides#:~:text=Layered%20double%20hydroxides%20(LDH)%20are,molecules%20(such%20as%20water))
..
- [37] A. Thomas, A. Fisher, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Muller, R. Schlogl e J. M. Carlsson, «Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts,» *Journal of Materials Chemistry*, 2008.
- [38] M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto e M. Toyoda, «Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials,» *Carbon*, n. 141, 2018.
- [39] Z. Jia, H. Zhang, Y. Yu, Y. Chen, J. Yan, X. Li e H. Zhang, «Trithiocyanuric acid derived g-C₃N₄ for anchoring the polysulfide in Li-S batteries application,» *Journal of Energy Chemistry*, 2020.
- [40] Z. Deng, Q. Wang, P. Song, Y. Chen, X. Xia e H. Liu, «Hierarchical porous g-C₃N₄/reduced graphene oxide architecture as light-weight sulfur host material for high-performance lithium-sulfur batteries,» *Ionics*, 2019.
- [41] J. Liang, Y. Lichang, X. Tang, H. Yang, W. Yan, L. Song, H.-M. Cheng e F. Li, «Kinetically Enhanced Electrochemical Redox of Polysulfides on Polymeric

- Carbon Nitrides for Improved Lithium–Sulfur Batteries,» *Applied materials & interfaces*, 2016.
- [42] Q. Pang e L. F. Nazar, «Long-Life and High-Areal-Capacity Li–S Batteries Enabled by a Light-Weight Polar Host with Intrinsic Polysulfide Adsorption,» *ACS Nano*, 2016.
- [43] J. Ma, M. Yu, H. Ye, H. Song, D. Wang, Y. Zhao, W. Gong e H. Qiu, «A 2D/2D graphitic carbon nitride/N-doped graphene hybrid as an effective polysulfide mediator in lithium–sulfur batteries,» *Materials Chemistry Frontiers*, 2019.
- [44] Y. Zheng, H. Li, H. Yuan, H. Fan, W. Li e J. Zhang, «Understanding the anchoring effect of Graphene, BN, C₂N and C₃N₄ monolayers for lithium–polysulfides in Li–S batteries,» *Applied Surface Science*, 2018.
- [45] K. Liao, P. Mao, N. Li, M. Han, J. Yi, P. He, Y. Sun e H. Zhou, «Stabilization of polysulfides via lithium bonds for Li-S batteries,» *Journal of Materials Chemistry*, 2016.
- [46] C. Xiong, Y. Ren, H. Jiang, M. Wu e T. Zhao, «Artificial Bifunctional Protective layer Composed of Carbon Nitride Nanosheets for High Performance Lithium-Sulfur Batteries,» *Journal of Energy Storage*, 2019.
- [47] Y. Huangfu, T. Zheng, K. Zhang, X. She, H. Xu, Z. Fang e K. Xie, «Facile fabrication of permselective g-C₃N₄ separator for improved lithium-sulfur batteries,» *Electrochimica Acta*, 2018.
- [48] M. Chen, X. Zhao, Y. Li, P. Zeng, H. Liu, H. Yu, W. Ming, Z. Li, D. Shao, C. Miao, G. Chen, H. Shu, Y. Pei e X. Wang, «Kinetically elevated redox conversion of polysulfides of lithium-sulfur battery using a separator modified with transition metals coordinated g-C₃N₄ with carbon-conjugated,» *Chemical Engineering Journal*, 2020.
- [49] V. Do, Deepika, M. Sek Kim, M. Seop Kim, K. Ryeol Lee e W. Il Cho, «Carbon Nitride Phosphorus as an Effective Lithium Polysulfide Adsorbent for Lithium–Sulfur Batteries,» *Applied materials & interfaces*, 2019.

- [50] L. Qu, P. Liu, Y. Yi, T. Wang, P. Yang, X. Tian, M. Li, B. Yang e S. Dai, «Enhanced Cycling Performance for Lithium–Sulfur Batteries by a Laminated 2D g-C₃N₄ Interlayer,» *Chemsuschem*, 2019.
- [51] J. Liu, W. Li, L. Duan, X. Li, L. Ji, Z. Geng, K. Huang, L. Lu, L. Zhou, Z. Liu, W. Chen, L. Liu, S. Feng e Y. Zhang, «A Graphene-like Oxygenated Carbon Nitride Material for Improved Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries,» *Nano letters*, 2015.
- [52] Z. Li, Y. Du, K. Zhu, A. Meng e Q. Li, «Porous g-C₃N₄ with high pyridine N/sulfur composites as the cathode for high performance lithium-sulfur battery,» *Materials Letters*, 2017.
- [53] S. Majumder, M. Shao, Y. Deng e G. Chen, «Ultrathin sheets of MoS₂/g-C₃N₄ composite as a good hosting material of sulfur for lithium–sulfur batteries,» *Journal of Power Sources*, 2019.
- [54] R. Jiang, M. Jiang, Z. Huang, J. Wang, Y. Kuang e C. Fu, «Constructing light-weight polar boron-doped carbon nitride nanosheets with increased active sites and conductivity for high performance lithium-sulfur batteries,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.
- [55] H. Dunya, Z. Yue, M. Ashuri, X. Mei, Y. Lin, K. Kucuk, S. Aryal, C. U. Segre e B. K. Mandal, «A new graphitic carbon nitride-coated dual Core–Shell sulfur cathode for highly stable lithium–sulfur cells,» *Materials Chemistry and Physics*, 2020.
- [56] P. She, J. Li, H. Bao, X. Xu e Z. Hong, «Green synthesis of Ag nanoparticles decorated phosphorus doped g-C₃N₄ with enhanced visible-light-driven bactericidal activity,» *Journal of Photochemistry & Photobiology*, 2019.
- [57] S. Yao, S. Xue, S. Peng, M. Jing, X. Qian, X. Shen, T. Li e Y. Wang, «Synthesis of graphitic carbon nitride at different thermal-pyrolysis temperature of urea and its application in lithium–sulfur batteries,» *Journal of Materials Science*, 2018.

9. Ringraziamenti

Il più grande ringraziamento va alla mia famiglia, mio padre, mia madre, mia sorella e i miei nonni, con una speciale menzione per mia nonna Rosina. Ringrazio tutti gli amici che mi hanno accompagnato in questo percorso, in particolar modo Marco, Vincenzo e Enzo. Ringrazio la professoressa Bodoardo per avermi fatto da relatrice, e per avermi permesso di vedere il modo dell'elettrochimica e delle batterie da una angolazione totalmente nuova e interessante. Un ringraziamento dovuto va a tutto il gruppo di elettrochimica del politecnico, e in particolar modo a Daniele per avermi accompagnato dall'inizio alla fine di questo strano lungo ma corto percorso.