



Ricerca di Sistema elettrico

## Preparazione di materiali elettrodici nanoincapsulati a base di zolfo o ioni solforo

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Mariasole Di Carli

## PREPARAZIONE DI MATERIALI ELETTRICI NANOINCAPSULATI A BASE DI ZOLFO E IONI SOLFURO

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Mariasole Di Carli (ENEA)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

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

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 GENERALITÀ SULLE BATTERIE ALLO ZOLFO.....	6
2.1 LO ZOLFO COME MATERIALE ELETTRODICO.....	6
2.2 BREVI CENNI STORICI.....	6
2.3 BATTERIE LITIO/ZOLFO.....	7
2.4 BATTERIE ZOLFO-IONE.....	9
3 PREPARAZIONE DEI MATERIALI.....	10
3.1 PREPARAZIONE DEL MATERIALE A BASE DI ZOLFO NANOSTRUTTURATO.....	10
3.2 PREPARAZIONE DEL MATERIALE A BASE DI NANOPARTICELLE DI ZOLFO RICOPERTE DA PVP.....	11
3.3 PREPARAZIONE DEL MATERIALE A BASE DI NANOPARTICELLE DI ZOLFO SUPPORTATE DA OSSIDO DI TITANIO.....	11
3.4 PREPARAZIONE DEL MATERIALE A BASE DI SOLFURO DI LITIO.....	11
4 ANALISI CHIMICO-FISICA DEI MATERIALI.....	12
4.1 ANALISI DEI MATERIALI A BASE DI ZOLFO NANOSTRUTTURATO.....	12
4.2 ANALISI DEL MATERIALE A BASE DI NANOPARTICELLE DI ZOLFO RICOPERTE DA PVP.....	14
4.3 ANALISI DEL MATERIALE A BASE DI NANOPARTICELLE DI ZOLFO SUPPORTATE DA OSSIDO DI TITANIO.....	16
4.4 ANALISI DEL MATERIALE A BASE DI SOLFURO DI LITIO.....	17
5 CONCLUSIONI.....	18
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19

## Sommario

Tra le varie tecnologie, l'accumulo in batteria è senza dubbio il sistema più efficace e più immediato per lo stoccaggio dell'energia elettrica in quanto questa non deve essere trasformata in energia meccanica. Il principale svantaggio è che le batterie non possono essere usate per accumuli massivi principalmente per ragioni di costo. Uno degli obiettivi più stringenti per il prossimo futuro riguarda proprio la necessità di dotarsi di batterie ad elevata densità di energia e con costi adeguati ad una loro produzione massiva. Per raggiungere questo obiettivo le batterie dovranno essere realizzate con materiali economici e largamente diffusi sulla crosta terrestre. Tra i differenti elementi chimici la nostra attenzione si è soffermata sullo zolfo. Lo zolfo è molto abbondante sulla crosta terrestre ed il suo costo è relativamente basso ma le sue potenzialità di accumulo sono molto elevate. L'obiettivo del progetto è quello di sviluppare batterie innovative zolfo-ione in grado di sostituire le attuali batterie conservando la stessa capacità di accumulo ma a costi decisamente inferiori. In questo rapporto è riportata la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica di quattro materiali a base di zolfo: 1) zolfo nanostrutturato, 2) nanoparticelle di zolfo incapsulate in matrice di PVP, 3) zolfo supportato da ossido di titanio e 4) solfuro di litio nanostrutturato. Questi materiali saranno successivamente utilizzati per la realizzazione di batterie litio zolfo o zolfo ione. Lo zolfo ed il solfuro di litio sono materiali con scarse proprietà di trasporto sia ionico che elettronico. Questo riduce fortemente la possibilità di utilizzare la loro elevata capacità. La formazione di nanofasi permette un più facile accesso degli elettroni e degli ioni nella struttura e pertanto consente un maggior sfruttamento dei materiali. Inoltre, dato che lo zolfo tende a formare polisolfuri dotati di una elevata solubilità negli eteri alchilici usati come solvente dell'elettrolita, si è tentato di confinare le strutture nanometriche all'interno di una matrice di polivinilpirrolidone o di supportare lo zolfo all'interno di ossido di titanio. In tal modo si spera di aumentare la capacità dell'elettrodo e di limitare i fenomeni di "shuttle" che i polisolfuri possono attuare scaricandosi all'anodo di litio e riducendo così l'efficienza Coulombica del processo di accumulo elettrochimico. I materiali a base di zolfo sono stati sintetizzati tramite tecniche di soft-chemistry condotte in soluzione acquose mentre il solfuro di litio è stato prodotto per via mecano-chimica. La morfologia dei materiali è stata indagata tramite microscopia a scansione elettronica, mentre per individuare la presenza di fasi cristalline è stata utilizzata la diffrazione a raggi X. L'analisi chimica, che si è resa necessaria per individuare i componenti all'interno del materiale, è stata condotta mediante spettroscopia di diffrazione elettronica.

## 1 Introduzione

Attualmente, nel mondo, si stima che venga immagazzinata solo il 2.5% dell'energia prodotta, ma tutti sono concordi nell'affermare che questa quota subirà presto una rapida impennata. Infatti attualmente l'energia viene in gran parte prodotta su larga scala, in pochi impianti localizzati a livello nazionale e quindi distribuita agli utenti finali. Ma l'inquinamento prodotto e i rischi associati alla produzione sono sempre meno accettati a livello mondiale; di conseguenza la tendenza è quella di andare verso una produzione delocalizzata e a basso impatto ambientale. E' prevedibile pertanto che, con l'aumento della produzione di energia da fonti rinnovabili, la necessità di accumulare energia elettrica su larga scala acquisterà sempre maggior rilevanza. Infatti, uno dei problemi legati all'uso massivo di energia da fonti rinnovabili è l'aleatorietà del processo produttivo che determina brusche variazioni di carico all'interno della rete elettrica. E' ben noto che la rete elettrica non può tollerare grandi e improvvisi sbalzi di tensione causati dalle oscillazioni nella produzione di energia che possono verificarsi a seguito di variazioni improvvise della fonte solare o eolica. Di conseguenza occorre dotare la rete elettrica di un sistema di accumulo di energia in grado di appianare i picchi e le valli di questa potenza "intermittente", immagazzinando l'energia in eccesso e restituendola al bisogno. L'accumulo elettrico permette quindi di integrare al meglio l'energia rinnovabile, prodotta da solare o eolico, nella rete elettrica ma consente la possibilità di prelevare energia anche durante la notte o nelle giornate poco assolate o meno ventose.

Non solo lo stoccaggio aiuta a superare il problema della fornitura discontinua di energia da fonti energetiche rinnovabili, ma permette alle reti elettriche di operare in modo più efficiente ed economico. La richiesta di energia dalla rete, come è ben noto, non è costante nel tempo e presenta enormi fluttuazioni durante il giorno, i giorni e le stagioni. Per soddisfare le richieste di potenza elettrica occorre dimensionare gli impianti di produzione in modo da poter fornire valori di potenza corrispondenti a quello del picco massimo, con enorme spreco di investimenti e di energia nei periodi di minor consumo: sarebbe molto più economico disporre di impianti di produzione in grado di fornire potenze poco superiori alla media, accumulando energia quando la richiesta è bassa e fornendola poi nei periodi di maggior richiesta.

Ci sono tutta una serie di tecnologie per immagazzinare energia, ad esempio tramite accumulo diretto in batterie o pompaggio idrico oppure tramite turbine azionate da aria compressa. Non esiste una risposta esauriente su quale possa essere la soluzione di stoccaggio migliore ma sicuramente un vantaggio chiave dell'accumulo è che diverse tecnologie possono essere implementate a seconda della richiesta di energia e della situazione geografica. Tra le varie tecnologie, l'accumulo in batteria è senza dubbio il sistema più efficace e più immediato per lo stoccaggio dell'energia elettrica in quanto questa non deve essere trasformata in energia meccanica. Il principale svantaggio è che le batterie non possono essere usate per accumuli massivi principalmente per ragioni di costo. Uno degli obiettivi più stringenti per il prossimo futuro riguarda proprio la necessità di dotarsi di batterie ad elevata densità di energia e con costi adeguati ad una loro produzione massiva.

Da quanto appena detto, per risolvere i problemi dovuti alle fluttuazioni energetiche delle fonti rinnovabili ed alla stabilizzazione della reti elettriche, occorre sviluppare batterie innovative, ad elevata densità di energia e di potenza, e tali da poter essere oggetto di una produzione industriale su larga scala. Per raggiungere questo obiettivo le batterie dovranno essere realizzate con materiali economici e largamente diffusi sulla crosta terrestre. Tra i differenti elementi chimici la nostra attenzione si è soffermata sullo zolfo. Lo zolfo è molto abbondante sulla crosta terrestre ed il suo costo è relativamente basso ma le sue potenzialità di accumulo sono molto elevate. L'obiettivo del progetto è quello di sviluppare batterie innovative zolfo-ione in grado di sostituire le attuali batterie conservando la stessa capacità di accumulo ma a costi decisamente inferiori.

## 2 Generalità sulle batterie allo zolfo

### 2.1 Lo zolfo come materiale elettrodico

Lo zolfo ha simbolo atomico S (dal latino sulfur), numero atomico 16 e peso molecolare (PM) 32.064. È un inodore, insapore e relativamente molto abbondante: lo zolfo occupa il sedicesimo posto nella scala di abbondanza degli elementi chimici nella crosta terrestre e ne costituisce il  $5 \times 10^{-4}$  %. Esso è probabilmente assai più abbondante nello strato della Terra sottostante la litosfera, che si ritiene costituito principalmente da ossidi e da solfuri di metalli pesanti. La sua forma più nota e comune è quella cristallina di colore giallo intenso. Gli atomi dello zolfo cristallino sono in genere riuniti in anelli di 8 atomi; tale struttura è detta cicloottazolfo ( $S_8$ ) e può assumere due principali forme allotropiche: zolfo rombico o zolfo monoclinico. Nello stato amorfo lo zolfo è duro, scuro ed elastico; questo stato si ottiene per rapido raffreddamento dello zolfo fuso ed è instabile, trasformandosi lentamente in zolfo rombico; la cristallografia a raggi X mostra che la forma amorfa potrebbe avere forma elicoidale con 8 atomi per anello; anche lo zolfo colloidale e i fiori di zolfo sono forme amorfe che cristallizzano lentamente, sebbene queste due forme consistano di miscele di cristalli rombici e zolfo amorfo. Analisi di laboratorio hanno rivelato che lo zolfo naturale contiene principalmente cicloottazolfo ( $S_8$ ), assieme ad una piccola percentuale di cicloeptazolfo ( $S_7$ ) e una percentuale ancora più bassa di cicloesazolfo ( $S_6$ ). Lo zolfo è presente in natura in forme e stati diversi. Si trova combinato in solfuri metallici, come il solfuro di piombo o galena,  $PbS$ ; la zincoblenda,  $ZnS$ ; la pirite di rame,  $(Cu,Fe)S_2$ ; il cinabro,  $HgS$ ; la stibnite,  $Sb_2S_3$ ; e la pirite  $FeS$ . È anche presente sotto forma di solfato come la barite (o baritina),  $BaSO_4$ , la celestina,  $SrSO_4$  e il gesso,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . E' possibile trovare lo zolfo anche allo stato libero nelle zone vulcaniche dell'Islanda, del Messico e del Giappone. Importanti giacimenti si trovano anche in Italia: in Romagna, nelle Marche, ma soprattutto in Sicilia, dov'è presente, accompagnato da diversi minerali, in strati alternati a calcare. Vasti depositi sotterranei si trovano negli Stati Uniti, in Louisiana e Texas. La produzione mondiale annua di zolfo è oggi intorno ai 60 milioni di tonnellate.

Da un punto di vista elettrochimico lo zolfo ha la possibilità di essere ridotto a solfuro, acquistando due elettroni. La capacità specifica ( $C_s$ ) correlata a tale processo di riduzione può essere calcolata utilizzando la seguente formula:

$$C_s = n/PM * F/s \quad (1)$$

dove  $C_s$  è la capacità specifica espressa in Amperora (Ah),  $n$  è il numero di elettroni scambiato durante il processo di ossidoriduzione (2),  $PM$  è il peso molecolare dello zolfo (32 UMA),  $F$  è la costante di Farady (96486 Coulomb per mole) e  $s$  sono il numero di secondi contenuti in un'ora (3600). Sostituendo i valori numerici è possibile calcolare la capacità specifica che risulta pari a 1,675 Ah. Tale capacità specifica è molto alta: solo pochi elementi tra cui il litio, il magnesio e l'alluminio possiedono capacità specifiche più alte. In definitiva lo zolfo grazie alla sua abbondanza, elevata capacità e facilità di estrazione rappresenta il candidato ideale per la realizzazione di nuove batterie ad elevata energia di grandi dimensioni.

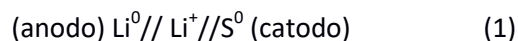
### 2.2 Brevi cenni storici

Storicamente esistono sul mercato batterie contenenti zolfo che operano ad elevata temperatura. Le prime apparse sul mercato erano costituite da un anodo di sodio ed un separatore a base di beta-allumina e per questo motivo sono anche dette Sodium-beta batteries [1]. Queste costituiscono una classe di batterie ricaricabili caratterizzate dall'impiego di un elettrolita a base di beta allumina, un materiale ceramico solido che solo ad alta temperatura presenta una conducibilità apprezzabile (la temperatura di lavoro di tali batterie si aggira attorno ai 300 °C). Il punto di forza di questa tecnologia è l'energia specifica molto più elevata di quella degli accumulatori con elettrolita acquoso (circa quattro volte quella di un accumulatore al piombo), per tale motivo essa ha visto, a partire dagli anni '70, una notevole attività di ricerca e sviluppo.

Nei 25 anni successivi, le celle Na/S sono state ulteriormente migliorate e i due principali produttori, la ABB (Asea Brown Boveri) e la CSPL (Chloride Silent Power Limited) hanno apportato numerosi cambiamenti sia alla cella che alle batterie allo scopo di migliorarne la sicurezza. Lo sviluppo della cella sodio/zolfo è stato ripreso successivamente dalla giapponese NGK, che ha apportato diverse modifiche per ridurre il grado di pericolosità, arrivando alla commercializzazione della batteria a partire dal 2002. NGK produce celle sodio/zolfo utilizzate esclusivamente in moduli ad alta potenza per applicazioni nella distribuzione di energia elettrica (power quality, load-levelling, peak shaving) e sono già presenti diverse installazioni di grossa dimensione negli Stati Uniti e in Giappone. Il principale svantaggio di tale tecnologia è legato soprattutto alla elevata temperatura che accelera fenomeni quali la corrosione, sottopone le batterie a pericolosi cicli termici e impone vincoli costruttivi abbastanza stringenti.

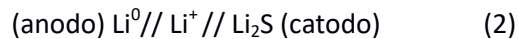
### 2.3 Batterie litio/zolfo

Più recentemente si stanno diffondendo sistemi che funzionano a temperatura ambiente. L'idea di base è molto semplice: occorre utilizzare un anodo di litio ( $\text{Li}^0$ ), un catodo formato da zolfo ( $\text{S}^0$ ) o solfuro di litio ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) mentre come elettrolita si usano eteri organici (infatti i carbonati ciclici comunemente usati nelle batterie al litio reagiscono con gli ioni solfuro decomponendosi). Utilizzando lo zolfo come catodo la batteria nasce carica e può essere rappresentata schematicamente come descritto in (1):

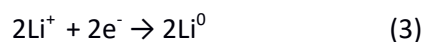


Durante il processo di scarica gli elettroni liberati dall'anodo, passando nel circuito esterno, raggiungono il catodo dove riducono lo zolfo a solfuro.

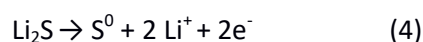
Al contrario utilizzando solfuro di litio come catodo la batteria nasce scarica e può essere rappresentata schematicamente come descritto in (2):



durante il processo di carica gli elettroni sono forzati nell'anodo dove andranno a ridurre gli ioni litio presenti in soluzione (eq. 3):



nel catodo avviene il processo di ossidazione per cui il solfuro di litio perde due elettroni e lo zolfo passa dalla forma ridotta ( $\text{S}^{2-}$ ) in quella ossidata ( $\text{S}^0$ ) e contemporaneamente rilascia due ioni litio nell'elettrolita per conservare l'elettroneutralità, come indicato nell'equazione (4):



la somma delle reazioni (3) e (4) costituisce il processo di carica della batteria (eq. 5):

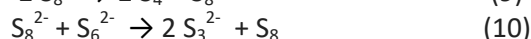


In scarica i due processi appena descritti avvengono al contrario e gli elettroni liberati dall'anodo, passando nel circuito esterno, possono generare lavoro elettrico.

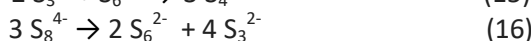
L'elettrochimica dello zolfo e dei sistemi polisolfuro è stata ampiamente studiata in solventi molecolari organici così come in alcuni sali fusi. Questi studi hanno dimostrato che la riduzione dello zolfo è un fenomeno molto complicato, in quanto, dopo che gli elettroni sono stati trasferiti allo zolfo, la specie



ridotta subisce una serie di trasformazioni chimiche che seguono ogni onda di riduzione. Questi processi dipendono dalla natura del solvente, dalla natura dell'elettrodo di lavoro, e/o dall'elettrolita di supporto. La riduzione elettrochimica di cicloottazolfo ( $S_8$ ) in solventi organici quali THF, DMF, DMSO o  $CH_3CN$ , ed utilizzando vari elettrodi di lavoro (Pt, grafite, carbonio vetroso o Au), avviene normalmente tramite due processi che coinvolgono ognuno 2 elettroni. E' generalmente accettato che il primo picco di riduzione per il composto  $S_8$  corrisponde alla sua riduzione a  $S_8^{2-}$ , processo che coinvolge chiaramente due elettroni (eq 6), spesso seguito dalle reazioni mostrate nelle eq. 7 e 8; quest'ultima reazione dà luogo alla formazione della specie radicale  $S_3^{\bullet-}$  colorata in blu. Kim e Park [2] suggeriscono sulla base di esperimenti spettro-elettrochimici nel campo di frequenza UV/vis anche la formazione di specie quali  $S_4^{2-}$  e  $S_3^{2-}$  (ottenute attraverso le reazioni di follow-up 9 e 10).



La seconda onda di riduzione è stata attribuita a differenti processi, tra cui la riduzione a 2 elettroni di  $S_8^{2-}$  a  $S_8^{4-}$  (eq.11), che può dissociarsi in  $S_4^{2-}$  (eq. 12) o la riduzione di  $S_6^{2-}$  e/o  $S_3^{\bullet-}$  a formare  $S_3^{2-}$  (equazioni 13 e 14). Nella maggior parte dei casi, una o più reazioni sono state proposte per seguire il processo di riduzione, come quelli mostrati in eq. 15 o 16. Sono state suggerite anche serie più complicate di reazioni di follow-up che coinvolgono la formazione di specie come  $S_2^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_7^{2-}$ , e/o  $S_5^{2-}$ .



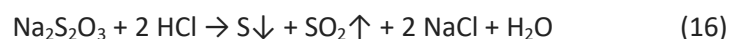
L'elettrochimica dello zolfo e dei polisolfuri è stata studiata in liquidi ionici da Manan et al. [3] Le voltammetrie cicliche relative allo zolfo elementare in tutti i liquidi ionici indagati, mostrano due onde di riduzione e una di ossidazione, contrariamente a quanto trovato in DMF o DMSO (in cui si osservano due onde di riduzione e due onde di ossidazione), ma similmente alle voltammetrie cicliche osservate in altri solventi organici (ad esempio, acetonitrile, dimetossietano, diglyme). Variando il catione o anione del liquido ionico si è riscontrato uno spostamento del potenziale di picco, probabilmente legato alla viscosità del liquido ionico o alla differente capacità di solvatazione dei liquidi ionici nei confronti delle differenti specie di zolfo presenti in soluzione. Tramite studi UV/vis di spettrofotometria in situ, i principali prodotti di riduzione sono stati identificati come  $S_6^{2-}$  (formata principalmente durante la prima onda di riduzione) e  $S_4^{2-}$  (formata durante la seconda onda di riduzione). Il primo picco è stato assegnato alla elettroriduzione di  $S_8$  a  $S_8^{2-}$ , che poi sproporziona a formare  $S_6^{2-}$  e  $S_8$  (come mostrato nelle precedenti eq. 6 e 7), mentre il secondo picco di riduzione è attribuito principalmente alla riduzione di  $S_6^{2-}$  a  $S_3^{2-}$  che si trasforma poi a  $S_4^{2-}$  che risulta pertanto il prodotto finale (equazioni 13 e 15).



Quindi le promesse di elevata capacità legate all'uso dello zolfo, devono scontrarsi con alcuni problemi fondamentali che impediscono di raggiungere le prestazioni attese. Infatti la formazione di polisolfuri



intermedi è dannosa per il corretto funzionamento della batteria e determina una riduzione notevole della capacità specifica. Altri problemi che sorgono con l'elettrodo di zolfo sono legati alla bassa conducibilità dello stesso, che limita la possibilità di drenare elettroni, riducendo le prestazioni di potenza dell'elettrodo. Per ovviare a queste problematiche, all'interno del progetto verranno utilizzati elettrodi di zolfo microstrutturati e/o nanostrutturati ed ingegnerizzati al fine di diminuire il fenomeno della formazione di polisolfuri e garantire un percorso breve degli elettroni all'interno del materiale. In tal modo si spera di aumentare sia la capacità sia la conducibilità dell'elettrodo composito. Varie nanostrutture di carbonio sono state studiate come matrice conduttiva per incapsulare lo zolfo e intrappolare i polisolfuri all'interno delle maglie del carbonio. Ad esempio, Nazar e collaboratori [4] hanno usato del carbonio mesoporoso per vincolare lo zolfo all'interno dei suoi canali. Questo approccio ha migliorato la conducibilità e garantito la cattura dei polisolfuri. Altri materiali, oltre al carbonio, sono stati utilizzati per migliorare le prestazioni di elettrodi a base di zolfo e questi includono titanio o silice. Anche se l'incapsulamento di zolfo in nanostrutture e la conseguente attenuazione di dissoluzione dei polisolfuri sono stati riconosciuti come punti chiave nel miglioramento delle prestazioni di elettrodi a base di zolfo, gli approcci usati prevedono complicati processi di fusione e infusione di zolfo in matrici formate da altri materiali. Nell'ottica di semplificazione ed ingegnerizzazione del processo di formazione di nanostrutture di zolfo adatte al confinamento di ioni polisolfuro, Cui et al. [5] hanno sviluppato un metodo semplice e scalabile per fabbricare elettrodi a base di zolfo che permettono di mantenere una elevata capacità anche nella ciclazione a lungo termine, in cui si utilizzano nano sfere di zolfo monodisperso incapsulato in un polimero organico (polivinilpirrolidone, PVP). Tale materiale è stato fabbricato utilizzando un processo di sintesi a temperatura ambiente, facilmente scalabile, che permette di risolvere i problemi legati all'elettrodo di zolfo tramite un controllo sull'architettura degli stessi. Le nano particelle di zolfo sono rivestite con un guscio di PVP in grado di minimizzare la dissoluzione dei polisolfuri; le particelle sono dotate di uno spazio cavo all'interno tale da contenere eventuali variazioni di volume verso l'interno anziché verso l'esterno; le nanoparticelle hanno dimensioni ridotte in modo da diminuire lo spazio che gli elettroni devono compiere per raggiungere il filler conduttivo (il carbone) dall'interno della particella, in tal modo si diminuisce la resistenza di trasferimento di carica. Infine le particelle monodisperse riescono più facilmente a miscelarsi tra loro e con il carbone minimizzando la formazione di blocchi di grandi dimensioni, elettricamente isolati, e permettendo così un contatto intimo con l'additivo conduttivo (il carbone). La sintesi di nanosfere di zolfo monodisperse incapsulate in polimero è basata su una semplice reazione in soluzione acquosa tra sodio tiosolfato e acido cloridrico in presenza di PVP a temperatura ambiente. La reazione può essere scritta nel modo seguente:



Rispetto ai metodi esistenti per la fabbricazione di elettrodi di zolfo nanostrutturati, la sintesi di nanosfere di zolfo qui riportata offre diversi vantaggi:

- (i) Le nanosfere di zolfo sono molto uniformi con uno strato di rivestimento polimerico in PVP che può aiutare a intrappolare i polisolfuri riducendoli a solfuro ed evitandone la dissoluzione.
- (ii) La sintesi è condotta a temperatura ambiente con un singolo passaggio. Tale processo è scalabile e facilmente impiegabile in campo industriale. Il processo è rispettoso dell'ambiente e altamente riproducibile.
- (iii) L'uso di queste particelle in elettrodi per batteria è compatibile con la tecnica di produzione di elettrodi che utilizza additivi conduttivi convenzionali (i.e. carbone), leganti (i.e. teflon o altri polimeri) ed elettroliti a base di eteri organici.

## 2.4 Batterie zolfo-ione

A parte l'uso dello zolfo, appare altrettanto interessante quello del solfuro di litio. La reazione di ossidazione del solfuro di litio è riportata nell'equazione 4. Utilizzando la formula riportata nell'equazione 1 si può calcolare che la capacità specifica correlata al processo di ossidazione. Considerando che il numero di elettroni scambiato durante il processo di ossidoriduzione è sempre 2, che il peso molecolare del solfuro di litio è 46 UMA, la costante di Farady (96486 Coulomb per mole), la capacità specifica ( $C_s$ ) risulta pari a 1.165 Ah, leggermente inferiore a quella di catodi di zolfo. Il litio solfuro, rispetto allo zolfo, ha il vantaggio di essere una sorgente di litio per cui può essere accoppiato con vari materiali anodici Li-free, evitando così il ricorso all'uso di un anodo di Li-metallico. Rimangono comunque aperte numerose problematiche che, al fine di rendere le batterie allo zolfo una realtà, devono essere affrontate e superate. Il materiale attivo, lo zolfo elementare, ed i prodotti di riduzione (il  $\text{Li}_2\text{S}$ ) sono entrambi elettricamente isolanti [6], e questo porta ad una scarsa efficienza energetica e perdita di capacità all'aumentare della velocità di scarica. La grande espansione di volume ( $\sim 80\%$ ) che si origina durante la reazione di conversione dello zolfo (densità =  $2,03 \text{ g cm}^{-3}$ ) in solfuro di litio (densità =  $1,66 \text{ g cm}^{-3}$ ) causa la polverizzazione dei materiali e indebolisce i loro contatti elettrici con il carbone utilizzato per aumentare la conducibilità elettrica dell'elettrodo, limitando la vita ciclica delle batterie [7]. Inoltre, i vari polisolfuri intermedi ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ;  $3 \leq n \leq 8$ ) che si formano durante la conversione dello zolfo in solfuro di litio risultano essere solubili negli elettroliti [8]. Tra questi polisolfuri solubili, quelli a lunga catena ( $6 \leq n \leq 8$ ) riescono a muoversi avanti e indietro tra il catodo di zolfo e l'anodo di litio, portando ad un cosiddetto "effetto shuttle" [9]. Durante questo processo di spostamento, si possono formare composti insolubili quali il  $\text{Li}_2\text{S}_2$  o lo stesso  $\text{Li}_2\text{S}$  che si depositano all'interno della cella con conseguente perdita di materiale attivo, bassa efficienza coulombiana e rapida perdita di capacità durante il funzionamento della cella. In aggiunta ai problemi relativi ai catodi di zolfo, diversi problemi di instabilità possono essere imputati all'anodo di Li metallico usato come elettrodo negativo. Una non-uniforme deposizione dello strato di passivazione (il cosiddetto SEI, Solid Electrolyte Interface) che si forma all'interfaccia Li/elettrolita, può portare alla deposizione dendritica del Li [10] e a strutture porose di litio metallico. Queste strutture sono elettricamente disconnesse dal resto dell'elettrodo ed un eccesso di Li è richiesto per compensare le perdite registrate su ciascun ciclo di carica. L'eccesso di Li inoltre abbassa notevolmente la densità energetica complessiva del dispositivo [11]. Tra i problemi sopra elencati, le difficoltà legate ad un anodo di litio metallico possono essere superate adottando catodi litiati (ad esempio,  $\text{Li}_2\text{S}$ ). Il solfuro di litio ad esempio può essere accoppiato con anodi che non contengono litio nella loro struttura come la grafite, il silicio, e gli ossidi metallici per la realizzazione di batterie litio-ione. Tuttavia, se abbinato con anodi di silicio (con una capacità di oltre  $2.0 \text{ Ah g}^{-1}$ ) è possibile realizzare dispositivi con energia specifica tre volte superiore a quella del sistema  $\text{LiCoO}_2/\text{grafite}$  [12]. La sua alta energia, il basso costo, e le ridotte preoccupazioni per la sicurezza stanno portando il  $\text{Li}_2\text{S}$  a diventare il principale candidato per la realizzazione di batterie ad alta energia. Tuttavia, i problemi legati all'ottenimento di catodi funzionanti a base di  $\text{Li}_2\text{S}$  non sono più facili di quelli incontrati per i catodi a base di zolfo elementare. Come detto in precedenza, il  $\text{Li}_2\text{S}$  è elettricamente e ionicamente isolante; quindi, è un materiale da considerare elettrochimicamente inattivo [13]. È stato solo recentemente che è stata dimostrata la possibilità di attivazione del  $\text{Li}_2\text{S}$ , aprendo così tutta una serie di studi sul suo possibile utilizzo [14].

### 3 Preparazione dei materiali

#### 3.1 Preparazione del materiale a base di zolfo nanostrutturato

Al fine di realizzare catodi a base di zolfo, sono state sintetizzate nanosfere di zolfo come descritto dall'eq. (17). Il processo di preparazione ha previsto una reazione tra il sodio tiosolfato e l'acido cloridrico in soluzione acquosa a temperatura ambiente. In generale la reazione è stata condotta sciogliendo del sodio tiosolfato in acqua distillata. Per favorire la reazione di idrolisi è stato aggiunto dell'acido cloridrico in soluzione concentrata o diluito con acqua distillata. La reazione di sintesi è stata fatta procedere per 2 h a

temperatura ambiente. La soluzione è stata quindi centrifugata per isolare il precipitato. Nel successivo processo di lavaggio, il precipitato è stato lavato con acqua e centrifugato nuovamente.

### *3.2 Preparazione del materiale a base di nanoparticelle di zolfo ricoperte da PVP*

Per la sintesi di questo materiale sono stati preparati 50 ml di soluzione acquosa 80 mM di tiosolfato di sodio. A questi sono stati aggiunti 40 ml di soluzione acquosa di (PVP, Carlo Erba, MW = 20-30000) 0.4 molare. La molarità è stata calcolata a partire dal peso molecolare dell'unità ripetitiva di vinilpirrolidone. Dopo avere miscelato le due soluzioni sono stati aggiunti 40 ml di acido cloridrico concentrato (HCl, Carlo Erba, 12M) in modo da favorire la reazione di decomposizione del tiosolfato e determinare la precipitazione delle particelle di zolfo. La reazione è stata mantenuta sotto agitazione per 2h mediante agitazione magnetica. Tale procedimento porta alla formazione di strutture core-shell di zolfo e PVP, cave all'interno. Al fine di separare le particelle la soluzione è stata centrifugata per 1h a 4000 rpm. Il materiale prodotto è stato lavato mediante una soluzione 0.8 M di PVP in acqua distillata e successivamente centrifugato a 4000 rpm per 15 min. Il precipitato è stato asciugato a temperatura ambiente sotto vuoto per tutta la notte. Dopo questi trattamenti il materiale si presenta come una polvere molto fine di colore bianco.

### *3.3 Preparazione del materiale a base di nanoparticelle di zolfo supportate da ossido di titanio*

Le nanoparticelle di zolfo sono state preparate con il metodo descritto in precedenza utilizzando tiosolfato di sodio alla concentrazione di 210 g/l ed una quantità in rapporto stechiometrico di 1:2 in moli di acido cloridrico è stata diluita in 200 ml di acqua distillata. Separatamente, è stato prelevato 1 ml di titanio isopropil-ossido ( $C_3H_9O)_4Ti$  che è stato diluito in 20 ml di alcool isopropilico. La soluzione è stata aggiunta goccia a goccia alla sospensione colloidale prima ottenuta assieme a 10 ml di acido cloridrico sotto agitazione magnetica. La reazione è stata lasciata procedere per 2h. La sospensione così ottenuta è stata centrifugata a 4000 rpm per 30 min. Il materiale depositato è stato lavato in acqua distillata e centrifugato di nuovo a 4000 rpm per 15 min.

### *3.4 Preparazione del materiale a base di solfuro di litio*

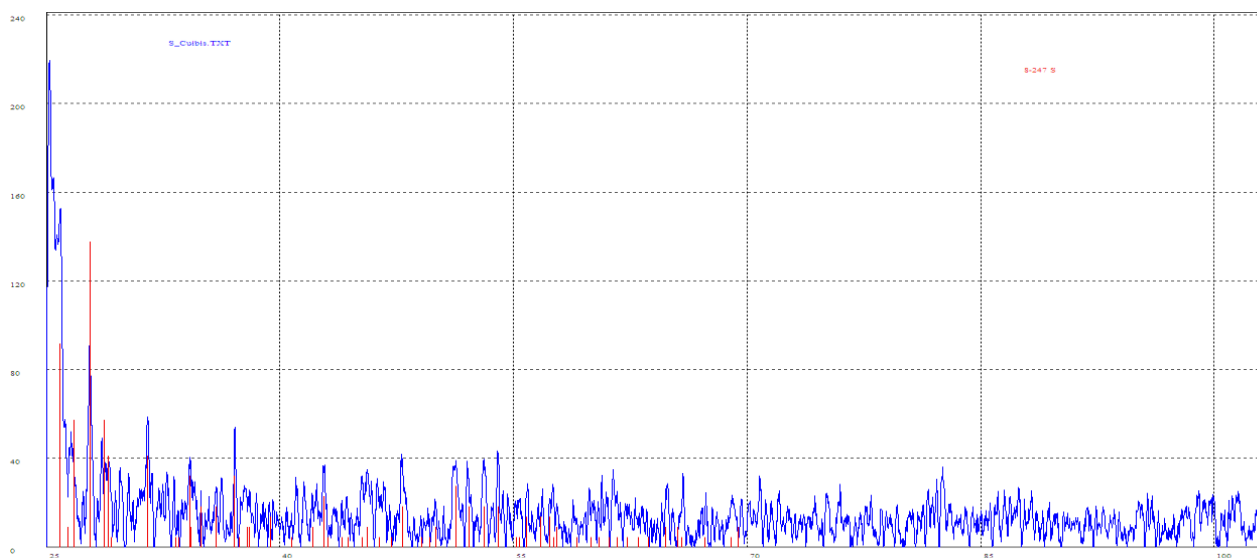
Il solfuro di litio ( $Li_2S$ ) è più desiderabile di zolfo come materiale catodico elevata capacità perché permette l'uso di una varietà di materiali anodici oltre al litio. Recentemente sono emersi un certo numero di studi sul  $Li_2S$  con risultati molto promettenti. Alcuni autori hanno macinato il solfuro di litio commerciale per ridurre le dimensioni delle particelle a dimensioni micrometriche [14]. Inoltre, la macinazione con mulino ad alta energia è stata utilizzata anche per la preparazione di composti con migliorate proprietà chimiche. Iio et al. [15] hanno sintetizzato litio materiali conduttori nel sistema  $Li_3N-SiS_2$  mediante macinazione meccanica (MM) a temperatura ambiente utilizzando  $Li_3N$  come sorgente di litio. La MM è una tecnica di elaborazione di polveri solide tramite un regime di mescolamento ripetuto che causa la fratturazione e la risaldata delle particelle di polvere. Questo processo è effettuato all'interno di un mulino a palle ad alta energia. Originariamente sviluppata per produrre ossidi di dispersione di nichel e superleghe a base di ferro, la MM si è dimostrata capace di sintetizzare una varietà di fasi di equilibrio e di non equilibrio. Le fasi di non equilibrio sintetizzati includono soluzioni sovrassature solide, cristalline metastabile e fasi quasi cristalline, nanostrutture e leghe amorfe. Inoltre, è stato provato che le miscele di polveri possono essere attivate meccanicamente per indurre reazioni chimiche, cioè, reazioni mecano-chimiche a temperatura ambiente o comunque a temperature molto più basse di quelle normalmente richiesto per produrre il materiale. Nel presente studio abbiamo sintetizzato il solfuro di litio mediante macinazione di zolfo elementare e  $Li_3N$  con mulino ad alta energia (SPEX 8000, CertPrep, Metuchen, NJ) a temperatura

ambiente. Sono state utilizzate quantità anagrammi dei due composti per cui essendo il peso molecolare dello zolfo (32 UMA) leggermente inferiore rispetto a quello del nitrato di litio (35 UMA) il rapporto stechiometrico S:Li era leggermente superiore a 1:2 (rapporto stechiometrico S:Li = 1:2.7. Sono state effettuate diverse preparazioni variando i tempi di macinazione.

## 4 Analisi chimico-fisica dei materiali

### 4.1 Analisi dei materiali a base di zolfo nanostrutturato

Il campione di zolfo nanostrutturato è stato sottoposto ad una analisi cristallografica per evidenziare la presenza di strutture cristalline e il relativo diffrattogramma è mostrato in figura 1. Pur non evidenziandosi dei picchi di grande intensità, nel campione è possibile individuare tutti i picchi appartenenti allo zolfo cristallino nella forma ortorombica ( $\alpha$ -zolfo) così come riportato da De Wolff [16] (JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Card n°8-247). Questa è la forma in cui lo zolfo si trova stabilmente in natura sotto i 95°C. Al fine di stimare la taglia delle particelle prodotte il campione è stato analizzato tramite un sistema dinamico di luce scatterata (Dynamyc Light Scattering, DLS). La tecnica DLS - conosciuta anche come spettroscopia a correlazione fotonica o Light Scattering quasi-elastico- è una tecnica che permette il dimensionamento di particelle fino a 1 nm di diametro.

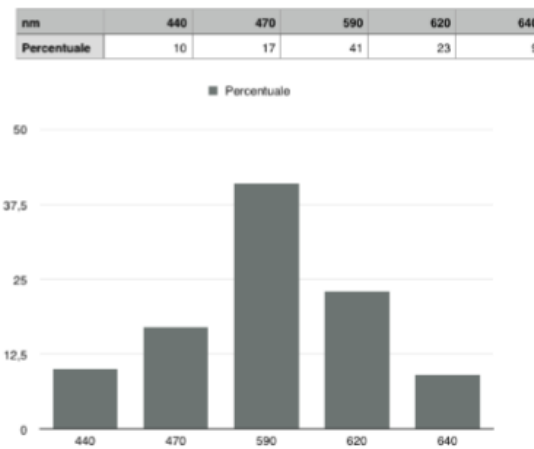


**Figura 1. La linea azzurra mostra il diffrattogramma relativo al campione di zolfo nanostrutturato. In rosso sono riportati i picchi relativi allo zolfo nella forma allotropica rombica ( $\alpha$ -zolfo).**

Il principio di base è semplice: Il campione viene illuminato da un raggio laser e le fluttuazioni della luce diffusa vengono rilevati ad un angolo di diffusione noto da un rivelatore di fotoni veloce. Sperimentalmente si caratterizza la fluttuazione di intensità calcolando la funzione di correlazione in funzione del tempo, la cui analisi fornisce il coefficiente di diffusione delle particelle (noto anche come costante di diffusione). Il coefficiente di diffusione  $D$  è quindi legata al raggio  $R$  delle particelle mediante l'equazione di Stokes-Einstein:

$$D = k_B \cdot T / 6\pi\eta R$$

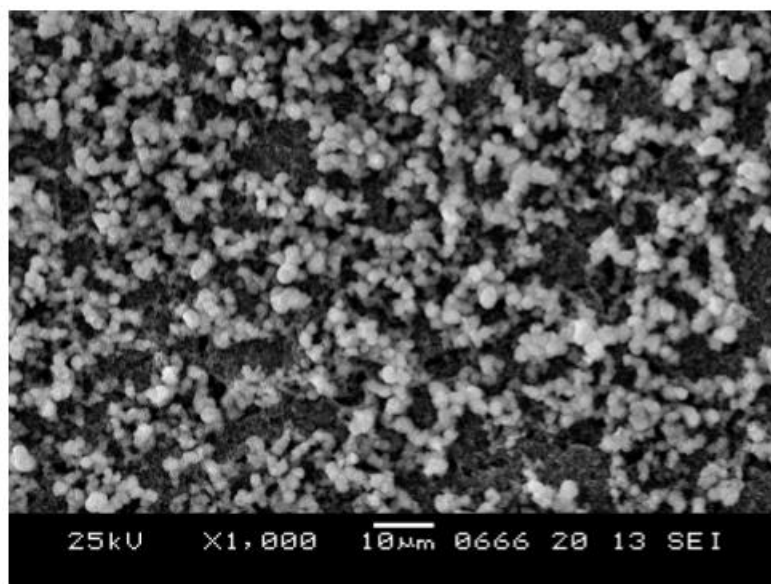
Dove  $k_B$  è la Boltzmann-Konstant,  $T$  la temperatura e  $\eta$  la viscosità.



**Figura 2. Distribuzione granulometrica di particelle di zolfo in soluzione colloidale prodotte mediante precipitazione.**

Per rendere omogeneo il campione prima della misura la soluzione di zolfo nanostrutturato è stata posta in un bagno ultrasonico per 10 min. In Figura 2 sono riportati i risultati dell'analisi. Il maggior numero di particelle risulta avere un diametro medio compreso tra i 580 e i 600 nm.

In Figura 3 è possibile notare le nanoparticelle di zolfo e la loro distribuzione granulometrica. L'immagine mostra un diametro medio di queste tra gli 800 nm e 1200 nm. I valori osservati sono superiori a quelli riscontrati durante le misure al DLS. Tenuto conto che tali misure vengono effettuate in soluzione, è probabile che le particelle abbiano subito agglomerazione nel processo di essiccazione, da cui le discrepanze nelle dimensioni calcolate con le due tecniche di misura. In Figura 4 si mostra un dettaglio delle particelle in un'immagine a 10000 ingrandimenti. Oltre alla forma sferica si nota una caratteristica struttura lamellare.



**Figura 3. Immagine SEM dello zolfo prodotto mediante precipitazione da soluzione colloidale a 1000 ingrandimenti.**

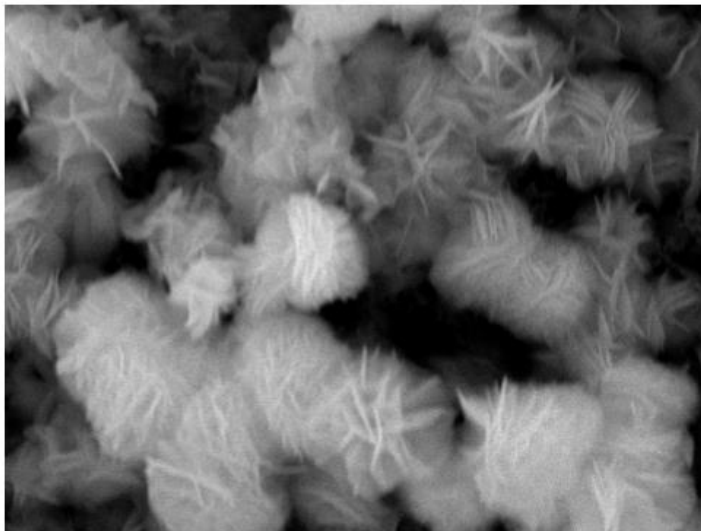


Figura 4. Immagine SEM dello zolfo prodotto mediante precipitazione da soluzione colloidale a 10000 ingrandimenti.

#### 4.2 *Analisi del materiale a base di nanoparticelle di zolfo ricoperte da PVP*

La caratterizzazione microscopica del materiale è stata effettuata ponendo una goccia della soluzione colloidale di zolfo e PVP, prelevata prima del processo di centrifugazione, e depositandola su uno stub. Quindi la soluzione è stata fatta evaporare a temperatura ambiente per tutta la notte. La figura 5 mostra il materiale dopo il processo di evaporazione.

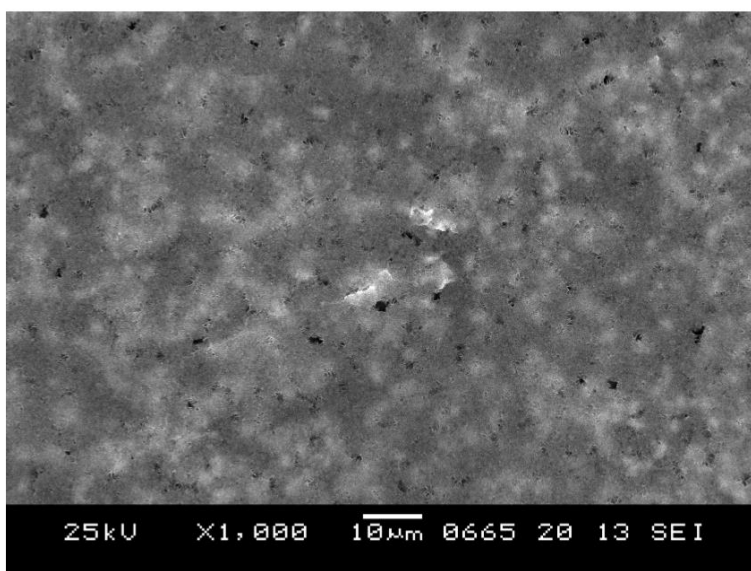
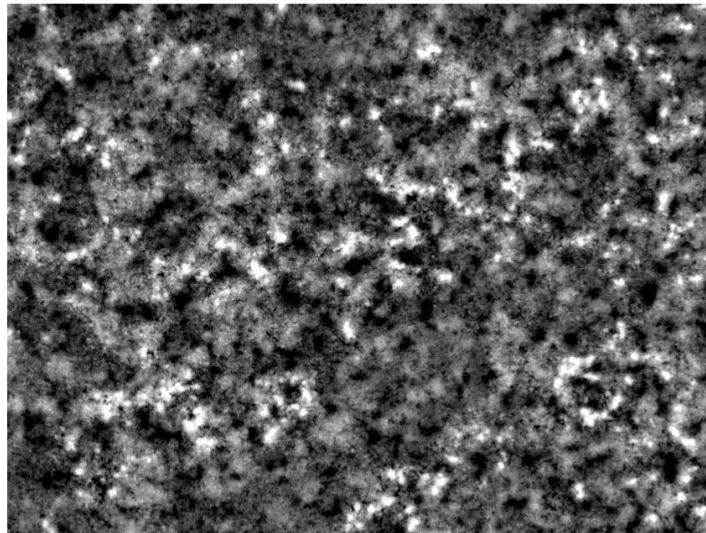


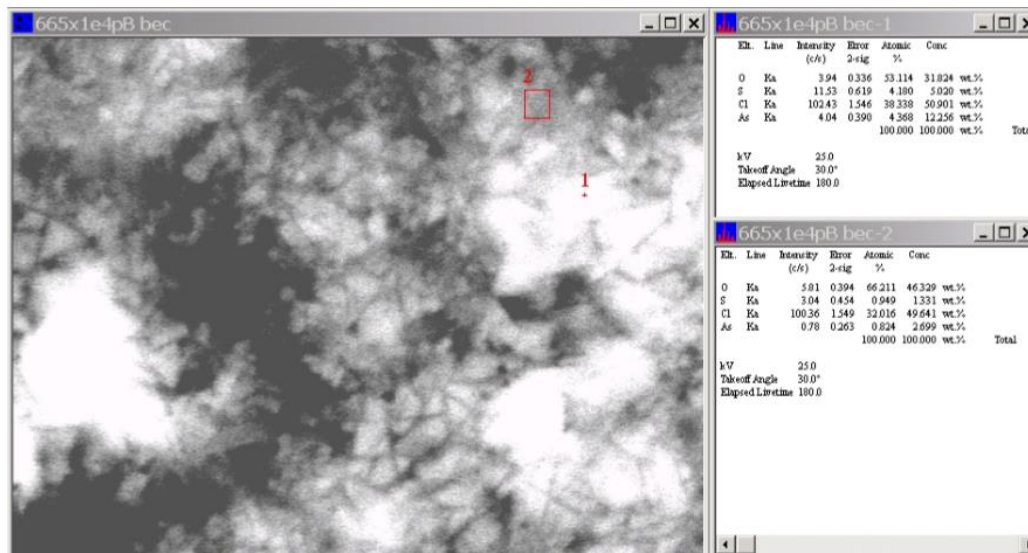
Figura 5. Immagine SEM dello zolfo prodotto mediante precipitazione da soluzione colloidale e ricoperto da PVP a 1000 ingrandimenti.



Risulta evidente che le particelle di zolfo sono interamente ricoperte da parte del PVP. Infatti le particelle di zolfo, ben evidenziate nel processo di sintesi senza PVP, in questo caso sono appena visibili e la loro presenza può essere evinta dalla presenza di zone più chiare nell'immagine agli elettroni secondari. Esse sembrano essere ben disperse e con una dimensione media intorno al micron. In figura 6 viene riportata l'immagine ottenuta mediante l'analisi degli elettroni retro-diffusi in cui è più facilmente osservare le particelle di zolfo come punti chiari. L'analisi EDX, presentata in figura 7, mostra lo spettro in energia registrato in due punti diversi del materiale (indicati in figura con i numeri 1 e 2).



**Figura 6. Immagine SEM agli elettroni retro-diffusi dello zolfo prodotto mediante precipitazione da soluzione colloidale e ricoperto da PVP a 1000 ingrandimenti.**



**Figura 7. Analisi EDX puntuale dello zolfo colloidale in presenza di PVP.**

Oltre alla presenza dello zolfo risulta molto marcato il picco relativo al carbonio e al cloro. Il carbonio deriva dalla porzione organica del PVP mentre il cloro ed il sodio sono impurità collegate alla presenza di cloruro di sodio, prodotto di scarto della reazione di produzione dello zolfo colloidale. Dalla figura si evince che, nei punti più luminosi è presente una percentuale maggiore di cloro, ciò può essere dovuto alla formazione di



agglomerati di cloruro di sodio che sono dispersi nella matrice di PVP. Dalle immagini non è stato possibile osservare particelle singole di zolfo ricoperte da PVP ma piuttosto siamo di fronte a particelle di zolfo inglobate in una matrice di PVP. Questo risultato è probabilmente dovuto all' agglomerazione delle particelle di zolfo durante il processo di essiccazione. Tuttavia, le particelle di zolfo risultano ben disperse all'interno della matrice organica che in ogni modo può comportarsi come uno strato barriera limitando la diffusione dei polisolfuri.

### 4.3 Analisi del materiale a base di nanoparticelle di zolfo supportate da ossido di titanio

La figura 8 presentata due micro fotografie relative alle particelle core-shell zolfo-biossido di titanio. Queste si presentano di forma sferica e sufficientemente mono-disperse. La dimensione media può essere stimata osservando la microfotografia in figura 8 a destra dalla quale si evince che il diametro delle particelle è di circa 90 nm. Nella figura 9 a sinistra è stata inquadrata una porzione del materiale e sulla stessa è stata effettuata un'analisi EDX per valutare la composizione qualitativa del materiale. Nella stessa figura a destra sono riportati gli spettri in energia corrispondenti. Si notano i picchi relativi allo zolfo e al titanio a dimostrare l'avvenuta sintesi del materiale. Oltre a questi, si rilevano l'alluminio che deriva dal substrato utilizzato per effettuare la misura e contaminazioni di cloro, silicio e sodio derivanti dal processo

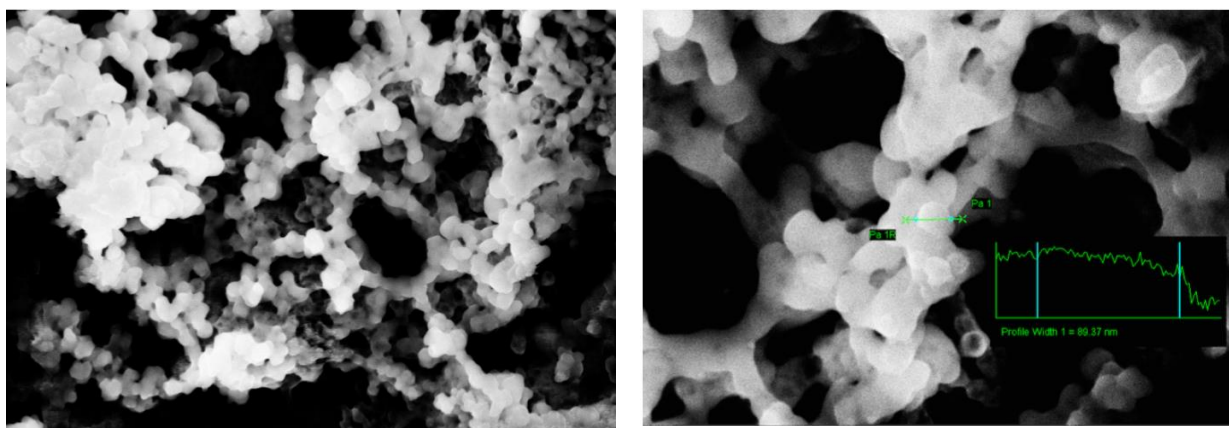


Figura 8. Immagini SEM di particelle di S@TiO<sub>2</sub>

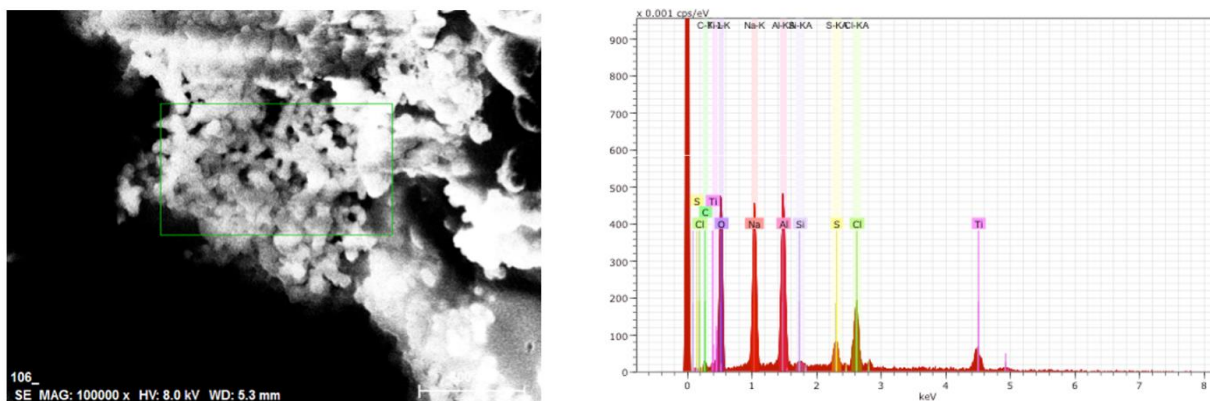
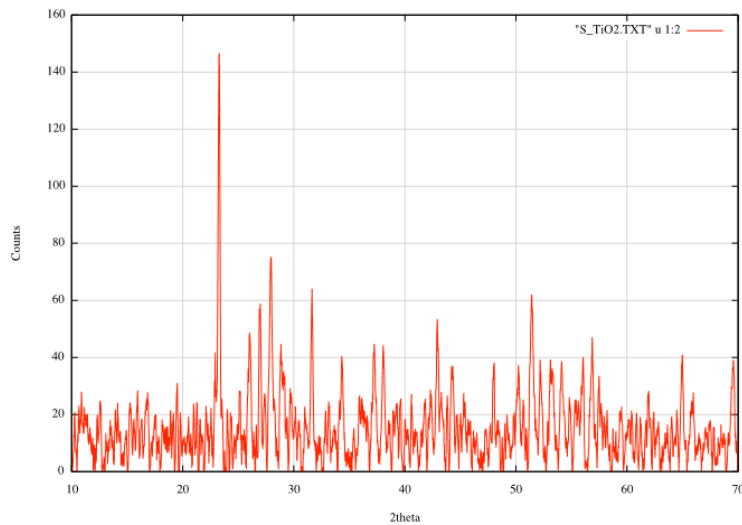


Figura 9. Immagine SEM di particelle di S@TiO<sub>2</sub> e corrispondente spettro EDX.

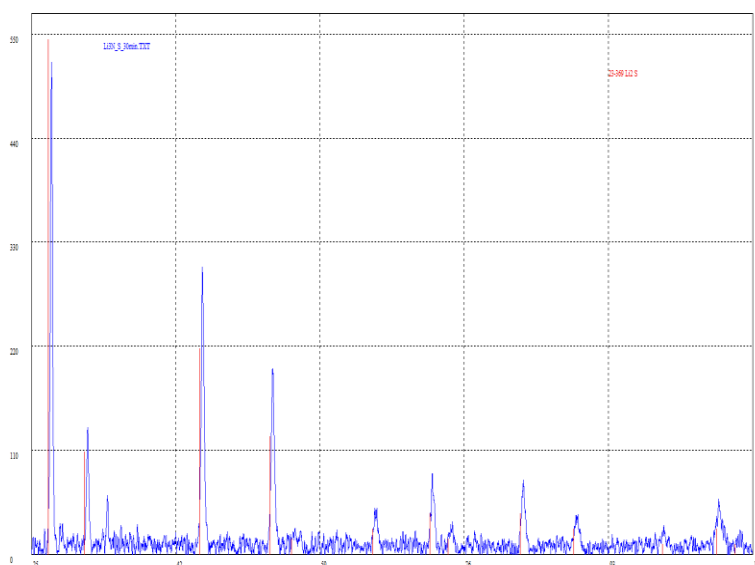


**Figura 10. Diffratogramma relativo al campione di S@TiO<sub>2</sub>. In rosso sono riportati i picchi relativi al solfuro di litio (JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Card n°23-369).**

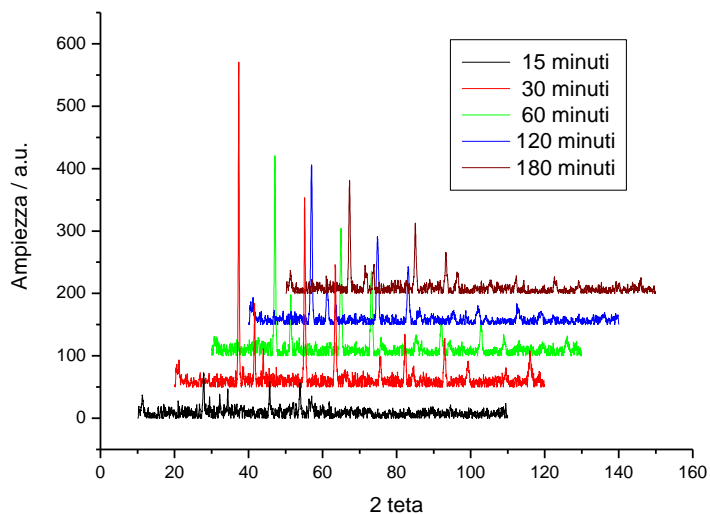
di sintesi. Le polveri di S@TiO<sub>2</sub> sono state analizzate mediante la diffrazione ai raggi X e sono riportate in figura 10. Dalla loro analisi si rivela la presenza dei picchi relativi allo zolfo ortorombico mentre sono assenti quelli corrispondenti al TiO<sub>2</sub>. Ciò sta ad indicare che il TiO<sub>2</sub> prodotto per idrolisi del precursore organico è precipitato in forma amorfa.

#### 4.4 Analisi del materiale a base di solfuro di litio

La preparazione del solfuro di litio cristallino è stata effettuata tramite sintesi meccano-chimica tra zolfo elementare e nitrato di litio. La figura 11 riporta il diffratogramma del campione trattato per 30 minuti. I picchi in rosso corrispondono a quelli del solfuro di litio identificato tramite la JCPDS-International Centre for Diffraction Data Card n°23-369.



**Figura 11. La linea azzurra mostra il diffratogramma relativo al campione di solfuro di litio preparato per via meccano-chimica tramite ball milling di 30 minuti. In rosso sono riportati i picchi relativi al solfuro di litio (JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Card n°23-369).**



**Figura 12. diffratogramma dei materiali ottenuto tramite ball milling di zolfo e nitrato di litio per differenti durate del trattamento. Il tempo del trattamento è riportato nel grafico.**

Sono stati preparati differenti materiali a base di solfuro di litio variando il tempo di macinazione. Si è partiti da 15 minuti, salendo poi a 30, 60, 120 e 180 minuti. La figura 12 riporta i diffratogrammi dei diversi materiali ottenuti. Il campione trattato per 15 minuti presenta dei picchi di debolissima intensità mentre quello trattato per 30 minuti presenta dei picchi ben sviluppati. Per ulteriori aumenti del tempo di macinazione si nota una progressiva diminuzione dell'intensità dei picchi. Tale comportamento potrebbe essere ascritto al fatto che 15 minuti non sono sufficienti per dar luogo alla reazione mecano-chimica di formazione del solfuro di litio che invece avviene dopo 30 minuti di macinazione. Da qui in poi qualsiasi aumento del tempo di macinazione determina una riduzione della cristallinità del materiale per cui l'intensità dei picchi tende a diminuire con il progredire del tempo di macinazione.

## 5 Conclusioni

In questo rapporto sono riportate la sintesi e la caratterizzazione morfologica e strutturale di una serie di materiali nanostrutturati a base di zolfo o solfuro di litio potenzialmente utili come materiali elettrodi per la realizzazione di catodi per batterie litio-zolfo e zolfo-ione. Alla base del processo di sintesi delle particelle di zolfo nanostrutturate vi è la reazione di idrolisi del tiosolfato di sodio promossa dall'acido cloridrico. Questa reazione può essere effettuata a temperatura ambiente ed è abbastanza rapida tanto che può essere facilmente scalata per la realizzazione di grandi quantità di materiale nanostrutturato. Il prodotto della reazione, prima di poter essere utilizzato per la realizzazione degli elettrodi, è recuperato per centrifugazione, lavato con acqua ed asciugato. La reazione può essere effettuata in presenza di agenti filmanti o di supporto in grado di formare uno strato protettivo all'interno del quale sono depositate le particelle di zolfo. In particolare, in questo rapporto, sono stati utilizzati due materiali: il polivinilpirrolidone e l'ossido di titanio. Al contrario il solfuro di litio è stato preparato tramite reazione allo stato solido per via mecano-chimica tra lo zolfo ed il nitrato di litio. L'analisi tramite diffrazione laser del materiale prodotto ha mostrato che il metodo permette di ottenere il maggior numero di particelle con un diametro medio compreso tra i 580 e i 600 nm. L'analisi al microscopio elettronico ha invece mostrato particelle leggermente più grandi con un diametro medio compreso tra gli 800 nm e 1200 nm. Tale discrepanza è stata messa in relazione con il fatto che nel primo caso le misure vengono effettuate in soluzione mentre nel secondo vengono effettuate dopo essiccazione per cui è probabile che le particelle possano aver subito un'agglomerazione durante il processo di essiccazione. Ad elevato ingrandimento si nota che le particelle di zolfo posseggono una caratteristica sotto-struttura lamellare. Pur non essendo molto

cristalline, si riconosce che lo zolfo è presente con una struttura di tipo ortorombica. L'aggiunta di PVP determina la formazione di un film continuo all'interno del quale son intrappolate le particelle di zolfo. le particelle sembrano essere ben disperse e con una dimensione media intorno al micron. L'analisi EDX, ha permesso di evidenziare, oltre alla presenza dello zolfo e di carbonio, il cloro ed il sodio che sono prodotti secondari della reazione di produzione dello zolfo colloidale. Quando lo zolfo colloidale è prodotto in presenza di ossido di titanio si formano delle nanoparticelle S@TiO<sub>2</sub> con diametro di circa 90 nm. L'analisi EDX ha mostrato, oltre ai picchi relativi allo zolfo e al titanio, quelli dell'alluminio, che deriva dal substrato utilizzato per effettuare la misura, e contaminazioni di cloro, silicio e sodio derivanti dal processo di sintesi. L'analisi di diffrazione ai raggi X ha rilevato la presenza dei picchi relativi allo zolfo ortorombico mentre sono assenti quelli corrispondenti al TiO<sub>2</sub> che probabilmente è presente in forma amorfa. Per quanto riguarda il solfuro di litio è stato dimostrato che è possibile ottenere solfuro di litio di dimensioni nanometriche per reazione meccanochimica tra zolfo e nitrato di litio. Sono stati preparati differenti materiali variando il tempo di macinazione. Si è partiti da 15 minuti, salendo poi a 30, 60, 120 e 180 minuti. Il campione trattato per 15 minuti presenta dei picchi di debolissima intensità mentre quello trattato per 30 minuti presenta dei picchi ben sviluppati. Per ulteriori aumenti del tempo di macinazione si nota una progressiva diminuzione dell'intensità dei picchi. Tale comportamento è stato spiegato considerando che mentre 15 minuti non sono sufficienti per dar luogo alla reazione questa invece avviene dopo 30 minuti di macinazione. Da qui in poi qualsiasi aumento del tempo di macinazione determina una riduzione della cristallinità del materiale per cui l'intensità dei picchi tende a diminuire con il progredire del tempo di macinazione.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. Z. Wen, Y. Hu, X. Wu, J. Han, Z. Gu, "Main Challenges for High Performance NAS Battery: Materials and Interfaces", *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 1005-1018.
2. B.S. Kim, S.M. Park, " *In Situ* Spectroelectrochemical Studies on the Reduction of Sulfur in Dimethyl Sulfoxide Solutions", *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 115-122.
3. N.S.A. Manan, L. Aldous, Y. Alias, P. Murray, L.J. Yellowlees, M.C. Lagunas, C. Hardacre, "Electrochemistry of Sulfur and Polysulfides in Ionic Liquids", *Phys. Chem. B* 115 (2011) 13873-13879.
4. X. Ji, K.T. Lee, L.F. Nazar, "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries", *Nat Mater* 8 (2009) 500-506.
5. W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z. W. Seh, N. Liu, Y. Cui, "High-performance hollow sulfur nanostructured battery cathode through a scalable, room temperature, one-step, bottom-up approach", *PNAS* 110 (2013) 7148-7153.
6. M.J.A.R.C. Weast, W.H. Beyer. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL (1988).
7. D.W. Wang, Q.C. Zeng, G.M. Zhou, L.C. Yin, F. Li, H.M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, "Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: status and prospects", *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 9382-9394.
8. R.D. Rauh, K.M. Abraham, G.F. Pearson, J.K. Surprenant, S.B. Brummer, "Lithium-dissolved sulfur battery with an organic electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 523-527.
9. Y.V. Mikhaylik, J.R. Akridge, "Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1969-A1976
10. Z. Li, J. Huang, B.Y. Liaw, V. Metzler, J.B. Zhang, "A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries", *J. Power Sources*, 254 (2014) 168-182
11. P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, "Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage", *Nat. Mater.*, 11 (2012) 19-29
12. Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M.F. Toney, Y. Cui, "High-Capacity Micrometer-Sized Li<sub>2</sub>S Particles as Cathode Materials for Advanced Rechargeable Lithium-Ion Batteries" *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 15387-15394.

13. M.N. Obrovac, J.R. Dahn, "Electrochemically active lithia/metal and lithium sulfide/metal composites", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A70–A73.
14. K. Cai, M. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, " Nanostructured  $\text{Li}_2\text{S-C}$  Composites as Cathode Material for High-Energy Lithium/Sulfur Batteries", *Nano Lett.* 12 (2012) 6474–6479.
15. K. Iio, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, "Mechanochemical synthesis of high lithium ion conducting materials in the system  $\text{Li}_3\text{N-SiS}_2$ " *Chem. Mater.* 14 (2002) 2444-2449.
16. Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid (1972).