



Ricerca di Sistema elettrico

# Sintesi e caratterizzazione di carboni ad elevata area superficiale dopati con azoto o zolfo

S. Bodoardo, C. Francia, J. Amici, M. Moreno



POLITECNICO  
DI TORINO



## SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI CARBONI AD ELEVATA AREA SUPERFICIALE DOPATI CON AZOTO O ZOLFO

Silvia Bodoardo<sup>a</sup>, Carlotta Francia<sup>a</sup>, Julia Amici<sup>a</sup>, Margherita Moreno<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Dipartimento Di Scienza Applicata E Tecnologia – DISAT, Politecnico Di Torino

<sup>b</sup> ENEA

Dicembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi e caratterizzazione di carboni ad elevate area superficiale dopati con azoto o zolfo"

Responsabile scientifico ENEA: Margherita Moreno

Responsabile scientifico Politecnico di Torino, DISAT: Silvia Bodoardo

## Indice

<b>1</b>	<b>SOMMARIO</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>PARTE SPERIMENTALE</b> .....	<b>5</b>
3.1	PREPARAZIONE DEI CARBONI.....	5
3.2	CARATTERIZZAZIONE FESEM DEI CARBONI.....	6
3.3	CARATTERIZZAZIONE DELLA STRUTTURA POROSA E DELL'AREA SUPERFICIALE (BET).....	7
3.4	ANALISI XPS DEI CAMPIONI .....	8
3.5	ANALISI DEI CAMPIONI ATTRAVERSO LA SPETTROSCOPIA RAMAN .....	10
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	<b>12</b>

## 1 Sommario

In questo studio si è previsto la sintesi e la caratterizzazione di supporti per catalizzatori da utilizzarsi come catodi in batterie litio-aria basati su carboni ad elevate area superficiale, drogati con eteroatomi quali azoto o zolfo. I carboni sono stati preparati attraverso un processo di pirolisi seguita da attivazione con KOH. I precursori utilizzati sono materiali polimerici quali ad esempio politiofene e polipirrolo, che rappresentano dei materiali di partenza interessanti per fabbricare carboni porosi ricchi di azoto o di zolfo, in quanto intrinsecamente contenenti tali elementi. I carboni sono stati caratterizzati tramite analisi porosimetrica, analisi morfologica, analisi di superficie, analisi strutturale e spettroscopia Raman.

## 2 Introduzione

Nelle celle Litio-Aria, le reazioni elettrochimiche avvengono nell'interfaccia tra carbonio dell'elettrodo poroso in cui l'ossigeno diffonde, e l'elettrolita. Di conseguenza, un'area di superficie dell'elettrodo a gas più ampia è vitale per ottenere una cinetica più veloce e un maggiore utilizzo dell'ossigeno durante il processo di scarica.

Dal momento che la reale capacità della cella non corrisponde alla capacità teorica, ma è determinata dal catodo  $O_2$  [1], la struttura porosa del catodo è una condizione preliminare per ottenere buone prestazioni elettrochimiche.

La maggior parte degli elettroliti organici bagnano facilmente tutti i pori del catodo, come conseguenza l' $O_2$  disciolto nell'elettrolita prende parte alla reale reazione di trasferimento di carica nel processo di riduzione dell'ossigeno (RO) [1]. La solubilità dell'ossigeno negli elettroliti non acquosi è significativamente inferiore a quello degli elettroliti acquosi, imponendo limitazioni alla densità di corrente reale che si può applicare alle celle Li- $O_2$  durante la scarica. Tale corrente è di diversi ordini di grandezza inferiore a quella delle batterie Zn-aria o delle celle a combustibile [2]. Questo è punto fondamentale anche se [2] la diffusione di  $O_2$  all'interno dell'elettrolita non è il fattore limitante primario delle attuali celle Li- $O_2$ . Tuttavia, sia la diffusione che la solubilità sono correlate alla porosità del catodo e il tipo di interfaccia catodo-elettrolita [3]. La porosità incide sul comportamento del catodo, perché è proprio nel catodo che vengono ospitati i prodotti di reazione i quali hanno volume elevato e sono molto reattivi e non conduttivi elettronicamente. Inoltre, è assolutamente necessario creare una adeguata porosità per assicurare dei percorsi liberi per il trasporto degli ioni di litio dalla soluzione e dell'ossigeno all'interno dell'elettrodo [4]. Nelle celle Li- $O_2$  [5], i catodi a base di carbonio sono considerati poco stabili in quanto vi è la necessità di caricare la cella a potenziali maggiori di 3,5 V principalmente a causa del potere ossidante dei prodotti di scarica e della loro scarsa conducibilità elettronica di cui si è citato poc'anzi. Solo i catodi senza carbonio hanno mostrato una vera ricaricabilità, ma le masse pesanti dei materiali non carboniosi impongono limiti alla capacità ottenibile e una forte riduzione della densità di energia. Inoltre, i catodi a base non carboniosa presentano un alto costo e questo limita l'utilizzo per la produzione di elettrodi su larga scala. Per tali ragioni, elettrodi basati sul carbonio (nanotubi, carboni mesoporosi, graphene ridotto) rappresentano un'opzione ampiamente utilizzata, sia come supporti per catalizzatori sia come materiali catodici privi di metallo, nonostante la loro stabilità relativamente bassa.

In questo rapporto, vengono presentati i risultati più salienti relativi alla preparazione in laboratorio di carboni con porosità gerarchica ad elevata area superficiale attraverso una reazione in cui la carbonizzazione viene condotta in simultanea con un processo di attivazione, il tutto in un unico processo di sintesi. I polimeri precursori usati, polipirrolo e il politiotiofene, contengono rispettivamente N e S e quindi il carbonio risulta essere "dopato".

## 3 Parte sperimentale

### 3.1 Preparazione dei carboni

Uno schema della preparazione dei carboni ad alta area superficiale è riportato in Figura 1. Il primo stadio della sintesi prevede la preparazione di un polimero utilizzata come precursore.

In questo caso i precursori utilizzati per la preparazione dei polimeri sono il pirrolo e il,2-tiofenemetanolo che per ossidazione con  $\text{FeCl}_3$  generano il polipirrolo e il politiofene, rispettivamente.

Una volta ottenuto il polimero si procede alla successiva carbonizzazione a  $800^\circ\text{C}$  in ambiente controllato. L'aggiunta di  $\text{KOH}$  prima del trattamento termico attiva chimicamente il materiale che risulta così altamente poroso.

Partire da polipirrolo o da politiofene garantisce la possibilità di avere etero atomi nella struttura E nella fattispecie avere una superficie dopata rispettivamente con azoto e con zolfo, come si potrà verificare nelle misure XPS riportate di seguito in questo rapporto.

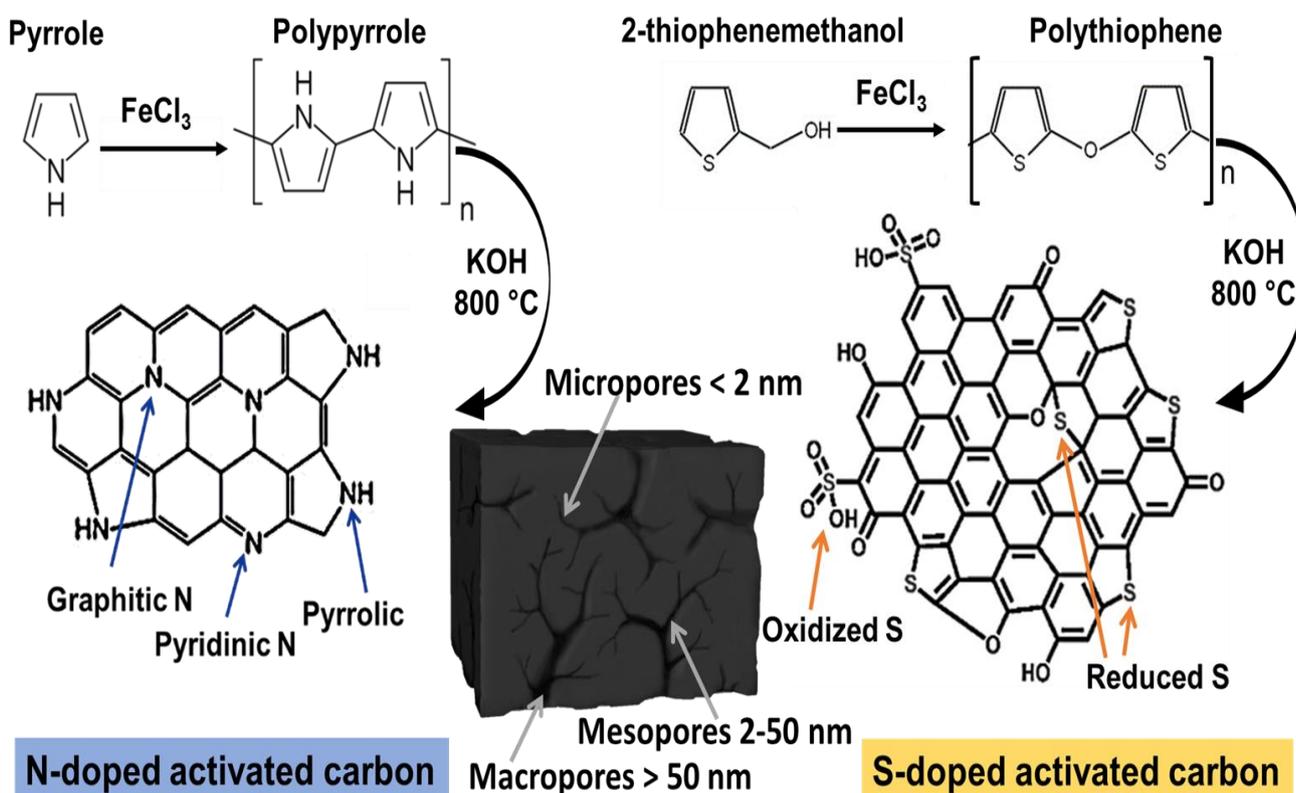


Figura 1. Schema della preparazione dei carboni ultraporosi

### 3.2 Caratterizzazione FESEM dei carboni

La morfologia dei polimeri precursori (PPyr, PThio) e dei carboni da essi derivati (C\_PPyr, C\_PThio), è riportata in Figura 2, dove si possono osservare le immagini microscopiche ottenute al FESEM. Queste immagini evidenziano una struttura molto porosa e spugnosa per il polipirrolo. Il polipirrolo risulta essere formato da particelle interconnesse tra loro.

Il politiofene, invece presenta una struttura a microsferiche di dimensioni di qualche micron. Queste morfologie evidenziano uno sviluppo della porosità decisamente elevata e possono garantire una ampia superficie di contatto tra le particelle e l'agente attivante (KOH). Dopo la carbonizzazione, il polipirrolo presenta una morfologia irregolare e altamente porosa, mentre il politiofene presenta dei macropori e altri residui carboniosi nella forma di microparticelle.

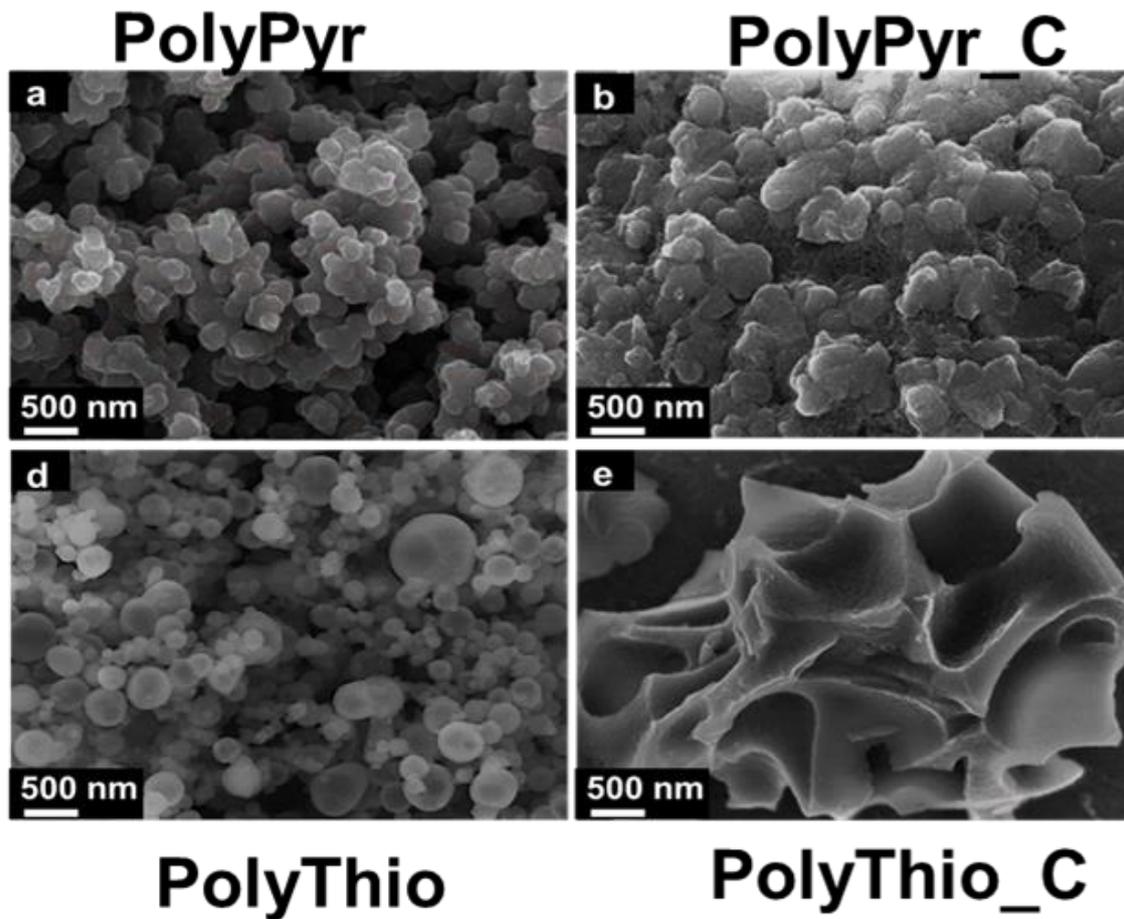


Figura 2. Immagini FESEM dei polimeri precursori (a, d) e dei rispettivi carboni (b, e).

### 3.3 Caratterizzazione della struttura porosa e dell'area superficiale (BET)

La microstruttura e la porosità dei carboni presi in esame è stata analizzata tramite le isoterme di adsorbimento e desorbimento dell'azoto a 77K. L'area superficiale dei campioni è stata calcolata attraverso il metodo BET mediante l'utilizzo del modello Langmuir, nel campo di pressione tra 0 e 1. Il volume dei pori e la distribuzione dei pori sono stati calcolati attraverso la teoria "Non-local density functional theory" (NLDFT).

La microstruttura e la porosità dei due carboni sono riportate in Tabella 1 insieme alla resa di reazione. Si può osservare che i valori nell'area superficiale sono molto vicini tra due campioni così come volume dei

pori, dimostrando così che i metodi di preparazione porta a ottenere campioni con porosità paragonabili e le possibili differenze sono solo negli etero atomi introdotti durante la sintesi grazie al diverso polimero percussore utilizzato.

Tabella 1. Resa della reazione, BET, volume e dimensione dei pori per i carboni ultraporosi

	Yield	$S_{BET}$	Pore Volume	Pore Size
Sample	%	$m^2 / g$	$cm^3 / g$	nm
PolyPyr	21	2903	3.456	1.2/2.3
PolyThio	28	3028	3.50	1.13/2.5

In Figura 3 si osserva che il carbone da polipirrolo mostra un adsorbimento significativo alle basse pressioni relative che indica la presenza di microporosità che possono essere adatte all’inserimento del gas ossigeno, ma meno adatti ad ospitare i prodotti di reazione che solitamente presentano un volume elevato: da questo campione potremmo aspettarci il cosiddetto clogging dei pori Durante la ciclazione, rendendo così il campione meno reversibile. Si osserva poi un aumento dell’adsorbimento a pressioni maggiori indice della presenza di mesopori.

Nel caso invece del campione ottenuto partendo dal polimero a base di politiofene, tale carbone è caratterizzato da un’elevata quantità di micropori.

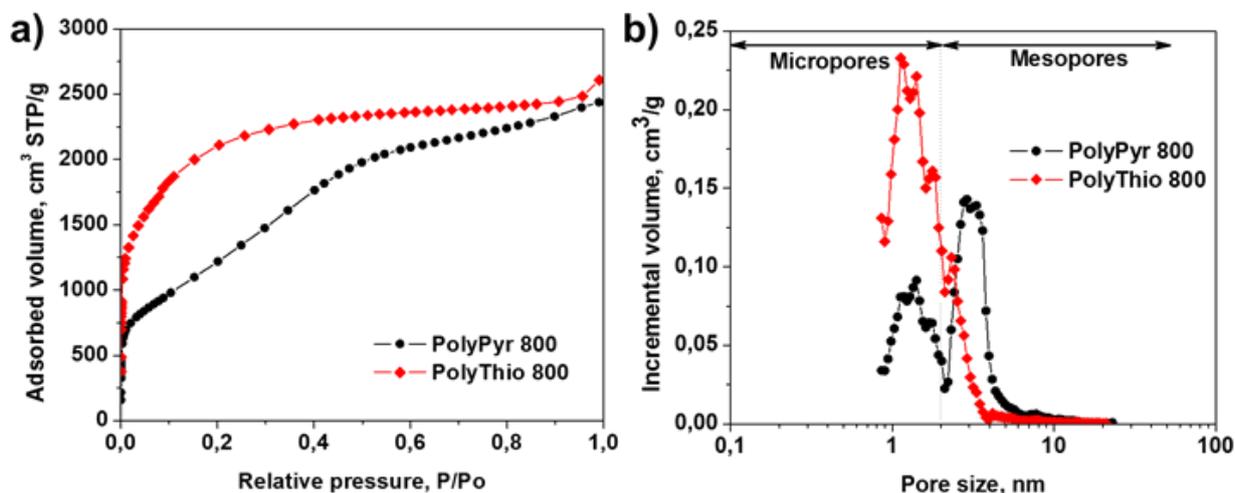


Figura 3. Curve di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77K

### 3.4 Analisi XPS dei campioni

L’analisi attraverso la spettroscopia XPS dei carboni è stata effettuata al fine di studiare ed analizzare la presenza di elementi dopanti quali N e S all’interno dei materiali preparati. Tali elementi sono attesi campioni finali, perché si è partiti da polimeri precursori che li contengono. Gli spettri XPS hanno messo in evidenza la presenza di N e S unitamente al C e O, rispettivamente per il carbone ottenuto partendo dal polimero polipirrolo e E per il carbone ottenuto partendo dal polimero politiofene (Figura 4).

Il carbone da polipirrolo mostra un contenuto di N atomico pari all'1.96% che è parte dei gruppi N quaternari (N grafitici) e dei gruppi pirrolici e piridinici, osservabili alle energie di 401.3 eV, 399.6 eV and 396.6 eV.

La presenza di N grafitico è molto importante perché garantisce una elevata conducibilità elettronica del carbone e soprattutto perché può anche esercitare un effetto catalitico nella reazione di riduzione dell'ossigeno durante la scarica della batteria litio-aria. Questo è un tema molto importante per quanto riguarda i sistemi litio aria, ed è per questa ragione che solitamente vengono introdotte di catalizzatori metallici all'interno delle matrici carboniosa. Tali catalizzatori sono solitamente metalli nobili quali platino e palladio, che presentano com'è noto costi molto elevati e criticità per la loro disponibilità sulla crosta terrestre. Il fatto di poteresostituire tali metalli con elementi molto semplici abbondanti quali azoto e zolfo assicura un notevole vantaggio di tipo economico ed ecologico.

Per quanto riguarda il carbone prodotto da politiofene, lo S presente come dopante si trova a sua volta legato direttamente al carbonio (-C-S-) oppure sempre legato al carbonio ma nella forma ossidata (-C-SOx). Inoltre, entrambi i carboni presentano gruppi carbonilici e carbossilici, come si osserva dallo spettro XPS ad alta risoluzione del C1s.

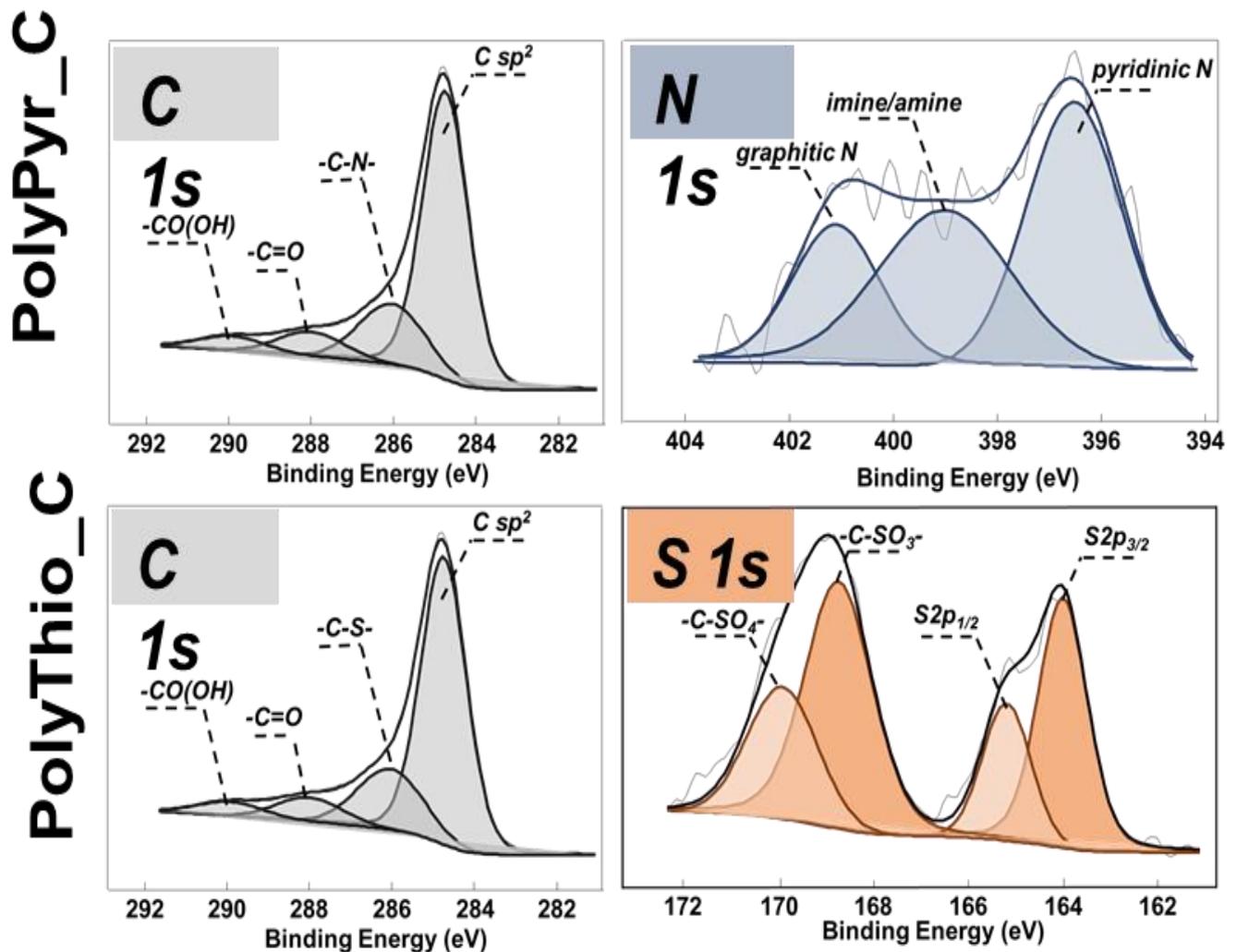


Figura 4. Spettri ad alta risoluzione XPS per il carbonio, azoto e zolfo nei due tipi di carboni sintetizzati

### 3.5 Analisi dei campioni attraverso la spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi molto interessante per la caratterizzazione di campioni a base carboniosa il particolare per studiare i modi vibrazionali dei legami che caratterizzano tale materiale. Infatti per i campioni a base carboniosa non è possibile utilizzare le più comuni tecniche FTIR quale spettroscopia per lo studio dei modi vibrazionali.

La spettroscopia Raman è dunque stata utilizzata come tecnica di analisi per entrambi i campioni. Nel nostro specifico caso, questa tecnica è stata utile per studiare il livello di grafittizzazione dei carboni (Figura 5). Entrambi i carboni hanno mostrato una banda-D e una banda-G a  $1350\text{ cm}^{-1}$  and  $1580\text{ cm}^{-1}$  rispettivamente, che è tipica di strutture grafittiche. Il valore del rapporto ID/IG per i due carboni è di 0.9 che corrisponde a un grado moderato di grafittizzazione e quindi di conducibilità elettronica. Si può osservare nella figura che il grado di grafittizzazione risulta essere più evidente per il campione contenente azoto in quanto presenta dei picchi con una intensità maggiore. Questo è ovviamente un risultato che ci si aspettava e di cui si è parlato all'inizio di questo rapporto, in quanto l'azoto garantisce di ottenere carbonico una Maggiore conducibilità elettronica che può essere scritta proprio al fatto che quest'azoto garantisce la presenza di legami multipli il numero maggiore carattere grafittico.

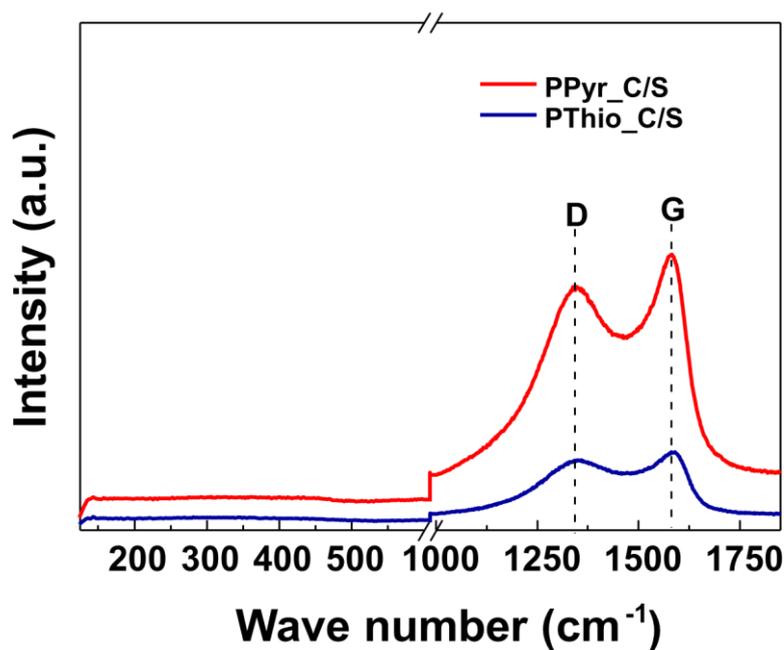


Figura 5. Spettri RAMAN dei materiali sintetizzati

## 4 Conclusioni

Sono stati preparati con successo due tipi di carboni ultraporosi ad elevata area superficiale, con un'area superficiale BET di circa 3000 m<sup>2</sup>/g.

L'analisi XPS ha permesso di evidenziare la presenza di azoto e zolfo presenti come dopanti. Si è inoltre messo in evidenza un alto tenore di gruppi atomi diazoto grafatici (nel carbone ottenuto dal polipirrolo). Tali specie risultano essere particolarmente interessanti per la catalisi della riduzione / evoluzione dell'ossigeno nelle batterie litio aria.

Infine, la spettroscopia Raman ha evidenziato un buon grado di grafitizzazione dei suddetti carboni. Ciò è necessario per garantire una sufficiente conduttività del materiale. Questi carboni, per la loro struttura micro-mesoporosa risultano particolarmente promettenti per applicazioni quale catodo delle celle litio-aria.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] Zhang SS, Foster D, Read J (2010) *J. Power Sources* 195.
- [2] Lu Y-C, Kwabi DG, Yao KPC, Harding JR, Zhou J, Zuin L, Shao-Horn Y (2011) *Energy Environ Sci.* 4: 2999.
- [3] R. Padbury, X. Zhang, *J. Power Sources*, 2011, 196, 4436.
- [4] M. M. O. Thotiyl, S. A. Freunberger, Z. Peng, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2013, 494.
- [5] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, P. G. Bruce, *Science*, 2012, 337, 563.