



Ricerca di Sistema elettrico

Catodi per batterie litio-zolfo preparati con leganti polimerici

P.P. Prosini, M. Di Carli, G. Tarquini, A. Aurora, M. Carewska, M.
Moreno, L. Della Seta

Report RdS/PAR2016/144

CATODI PER BATTERIE LITIO-ZOLFO PREPARATI CON LEGANTI POLIMERICI IDROSOLUBILI

P.P. Prosini, M. Di Carli, G. Tarquini, A. Aurora, M. Carewska, M. Moreno, L. Della Seta.
Laboratorio Sviluppo Processi Chimici e Termofluidodinamici per l'Energia. Centro Ricerche ENEA-Casaccia, via
Anguillarese 301, Roma.

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: TRASMISSIONE E DISTRIBUZIONE DELL ENERGIA ELETTRICA

Progetto: SISTEMI DI ACCUMULO DI ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO

Obiettivo: MATERIALI E TECNOLOGIE PER L ACCUMULO D'ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PREPARAZIONE, OTTIMIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CATODI DA STESE DI SOLUZIONI ACQUOSE CONTENENTI LEGANTI POLIMERICI PER BATTERIE LI-S AD ELEVATE PRESTAZIONI.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE E PREPARAZIONE DELL Elettrodo contenente il legante polimerico idrosolubile EVA.....	6
2.1.1 VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI DEI DISPERDENTI SUL NASTRO CATODICO PER LE BATTERIE LI-S E LI-POLISOLFURI	6
2.2 VALUTAZIONE DELL EFFETTO DEI PLASTIFICANTI SULLE PROPRIETÀ MECCANICHE E SULLA STABILITÀ TERMICA DEL POLIMERO EVA E06.....	8
2.2.1 <i>Determinazione della stabilità termica del polimero EVA E06 plastificato mediante analisi termogravimetrica (TGA)</i>	9
2.2.2 <i>Valutazione dell effetto plastificante dei diversi additivi sull EVA mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC).....</i>	11
2.3 PREPARAZIONE ED OTTIMIZZAZIONE DEL FILM CATODICO	13
2.4 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA-STRUTTURALE	16
2.5 ANALISI DELLE PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE	20
3 CONCLUSIONI	33
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	33
5. ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	34

Sommario

Le batterie Litio-zolfo rappresentano una tecnologia molto promettente di prossima generazione grazie all'alta densità energetica dello zolfo. Questo elemento, infatti, ha una capacità specifica teorica di 1672 mAhg^{-1} , valore che è circa 5 volte più grande di quella dei tipici ossidi utilizzati come catodi nelle attuali batterie litio-ione. Tuttavia, nonostante i numerosi sforzi del mondo della ricerca, questo sistema presenta ancora molte debolezze da superare per arrivare ad un livello tecnologico tale da sostituire gli attuali sistemi in commercio. L'ostacolo principale è dovuto alla presenza di reazioni *shuttle* che avvengono tra il catodo di zolfo e l'anodo di litio, che sono generate dai prodotti intermedi delle reazioni redox dei polisolfuri e che non sono state ancora del tutto risolte. Inoltre, la natura isolante dello zolfo e dei polisolfuri, nonché la loro predisposizione a corrodere l'anodo di litio, causano una bassa efficienza di carica, una limitata ciclabilità ed alte auto-scariche. In questo rapporto si descrive il lavoro di preparazione e ottimizzazione dei catodi con e senza zolfo, contenenti come legante il polimero polivinilico idrosolubile EVA E06 (Vinavil s.p.a), con l'obiettivo di promuovere un'alternativa ecocompatibile e più economica rispetto all'impiego del tradizionale legante fluorurato. La scelta di un tale legante è fondamentale se si considera tutto il ciclo di vita delle batterie e si tiene conto quindi sia dell'impatto ambientale della produzione degli elettrodi che della maggiore eco-compatibilità e riciclabilità dei prodotti a fine vita.

La morfologia dell'elettrodo è stata valutata mediante microscopia elettronica (SEM) e la stabilità termica è stata testata mediante analisi TGA/DSC. Inoltre, si è studiato nel dettaglio quale fosse il parametro più rilevante nel determinare la resistenza interna e la continua diminuzione nel tempo della capacità specifica; in particolare per scindere l'effetto dei polisolfuri da quello della superficie elettrochimicamente reattiva del supporto porta corrente, sono stati confrontati elettrodi depositati su tre diversi supporti (alluminio, carbon paper e carbon cloth). Le proprietà elettrochimiche sono quindi state valutate su scala di laboratorio tramite ciclazione galvanostatica in celle con elettrolita liquido per verificarne le potenzialità in termini di capacità e ciclabilità. Questo studio ha dimostrato che il legante polimerico EVA E06 idrosolubile possiede un'elevata stabilità elettrochimica in presenza di zolfo e polisolfuri rappresentando un promettente legante alternativo ecocompatibile per le batterie Li/S e Li/polisolfuri.

1 Introduzione

La necessità di sviluppare un futuro energetico più pulito e sicuro fa presumere una generazione di batterie costituite per lo più da materiali eco-compatibili e a basso costo. Le caratteristiche elettrochimiche in termini di energia e stabilità nel tempo dipendono strettamente dalla scelta del materiale attivo. La coppia litio-zolfo (Li-S) rappresenta uno dei più promettenti sistemi di accumulo elettrochimico grazie all'elevata densità di energia teorica (2567 Wh kg^{-1}), alla capacità teorica del catodo (1675 mAh g^{-1}), al basso costo e alla reperibilità dello zolfo [1]. La capacità di immagazzinare energia è rapportata alla densità di energia, caratteristica questa che esprime la superiorità delle batterie al litio-zolfo rispetto alle batterie tradizionali. Le batterie litio-zolfo possono contenere fino a cinque volte la densità energetica delle attuali batterie agli ioni litio oggi presenti in commercio. L'alta capacità teorica dello zolfo, deriva dalla conversione dello zolfo, che può accettare fino a due elettroni per atomo dal litio, in Li_2S . Nonostante i vantaggi, molti sono ancora gli inconvenienti che ne impediscono il loro successo commerciale. In particolare, lo zolfo è noto per la sua natura isolante, pertanto la capacità teorica è difficilmente raggiunta a causa dello scarso utilizzo dello zolfo, nonostante l'aggiunta dell'agente conduttivo. In particolare, durante il processo di scarica lo S_8 , la forma allotropica più comune dello zolfo, si riduce attraverso la formazione di più intermedi di polisolfuro, di diversa solubilità a seconda della lunghezza, prima della precipitazione finale in Li_2S_2 . Si sviluppa, quindi, un processo ciclico (chiamato shuttle) di diffusione dei polisolfuri tra l'elettrodo negativo di litio e il catodo, che causa una bassa efficienza coulombica e una limitata ciclabilità nel tempo [2]. La scelta del mezzo elettrolitico rappresenta, pertanto, un aspetto chiave nella realizzazione di una batteria Li/S di elevate prestazioni elettrochimiche. Al fine di aumentare l'efficienza ciclica è stato dimostrato, che l'aggiunta del sale LiNO_3 , nell'elettrolita non solo induce la formazione di un film protettivo sul Li ma limita anche le reazioni di riduzione dei polisolfuri sull'anodo [3]. Inoltre, è stato dimostrato che l'aggiunta di polisolfuri all'interno dell'elettrolita aumenta la capacità di cella del 25-30% per 50 cicli presumibilmente in seguito ad un aumento della dissoluzione dei polisolfuri a catena più corta, rappresentando questa una valida strategia per limitare i fenomeni di shuttle [4].

Diversi studi evidenziano che le caratteristiche elettrochimiche dello zolfo sono strettamente condizionate anche dalla scelta dei materiali che costituiscono l'elettrodo come il materiale conduttivo, il carbone ed il legante [5]. In particolare, il legante utilizzato nelle formulazioni dei nastri elettrodici, svolge un ruolo importante perché in grado di influenzare le proprietà meccaniche ed elettriche dell'elettrodo. Negli ultimi anni, la ricerca si sta dirigendo verso tecnologie di produzione di elettrodi in cui i tradizionali materiali polimerici fluorurati vengono sostituiti con leganti a basso impatto ambientale disperdibili in H_2O [6, 7]. I composti comunemente usati per legare il materiale attivo e il carbone sono polimeri organici fluorurati come il Poli-Vinilidene-Fluoruro e l'Esa-Fluoro propilene, polimeri solubili in solventi organici quali l'N-metil pirrolidone. Quest'ultimo è un solvente organico volatile altamente tossico. Studi recenti hanno mostrato che gli elettrodi ottenuti mescolando materiali attivi con leganti polimerici solubili in H_2O hanno proprietà elettrochimiche promettenti [8]. In particolare, il copolimero EVA E06 prodotto dalla Vinavil S.p.A. (in seguito nel testo ci si riferirà al prodotto con il termine EVA), costituito dai monomeri di vinil acetato (polare) ed etilene (non polare), grazie all'ampia varietà di proprietà che derivano dal diverso contenuto di etilene, si è rivelato un materiale particolarmente versatile per la preparazione sia di prodotti rigidi di plastica che di prodotti gommosi ed elastici. Nonostante il copolimero EVA sia ampiamente utilizzato in vari settori dell'industria il suo utilizzo nelle batterie al litio è alquanto limitato. Le proprietà elettrochimiche degli elettrodi preparati con il legante polimerico EVA sono molto incoraggianti e rendono plausibile la realizzazione di batterie ad alta energia, alta potenza e lunga ciclabilità e, soprattutto, con ridotta perdita di capacità [9].

L'obiettivo di questo lavoro è di sviluppare batterie innovative Li/S e Li/polisolfuri, sostituendo i tradizionali leganti fluorurati utilizzati nelle batterie al litio con leganti idrosolubili, che rappresentino

una valida alternativa alle attuali batterie mostrando elevate capacità di accumulo ed un minore impatto ambientale.

2 Preparazione, ottimizzazione e caratterizzazione di catodi da stese di soluzioni acquose contenenti leganti polimerici per batterie Li-S ad elevate prestazioni.

2.1 Caratterizzazione e preparazione dell'elettrodo contenente il legante polimerico idrosolubile EVA

2.1.1 Valutazione degli effetti dei disperdenti sul nastro catodico per le batterie Li-S e Li-polisolfuri

L'elettrodo catodico di una batteria al litio-zolfo è costituito da una sospensione a base di zolfo come materiale attivo, da un conduttore elettronico, il carbone, e da un legante, tutti depositati su un supporto conduttore di corrente. Al fine di garantire una buona conducibilità ionica ed elettronica, il materiale attivo e il conduttore elettronico devono essere strettamente a contatto tra di loro. Inoltre, per un corretto funzionamento della batteria, le caratteristiche del legante benché non abbia un ruolo attivo nel funzionamento dell'elettrodo sono fondamentali. Infatti, il legante gioca un ruolo chiave nel permettere che il materiale attivo possa esprimere al meglio le proprie capacità. In questo lavoro, sono state analizzate diverse procedure di preparazione del nastro catodico per le batterie Litio-zolfo e Litio-polisolfuri, utilizzando come legante la soluzione acquosa della colla Vinavil EVA a base di copolimero vinilacetato-etilene. In particolare, il legante polimerico EVA, utilizzato in gran parte nell'industria della plastica, è stato impiegato per sostituire il tradizionale legante fluorurato comunemente utilizzato nella preparazione dei nastri catodici. Il polimero polivinilico EVA è caratterizzato da un'elevata resistenza alla flessibilità e deformabilità, da una buona adesione a vari tipi di substrato, da un'alta resistenza a processi di congelamento/scongelamento.

Con l'obiettivo di migliorare le proprietà meccaniche e di conseguenza quelle elettrochimiche del film catodico, è stato necessario aggiungere anche disperdenti che favorissero una migliore fluidità, omogeneità e aderenza dello slurry al supporto. Sono stati pertanto valutati gli effetti dovuti all'aggiunta di alcuni additivi funzionali come i disperdenti BYC 2061, BYC 2015, BYC 2012, Reotan, Hypermer (forniti da BYC e Croda) sui sistemi zolfo/carbone/EVA e carbone/EVA. Come processo preliminare, il potere bagnante dei 5 diversi fluidificanti è stato valutato semplicemente sciogliendo i disperdenti in H₂O e aggiungendo successivamente la polvere zolfo/carbone. È possibile osservare l'efficacia della dispersione nelle Figura 1 e Figura 2.

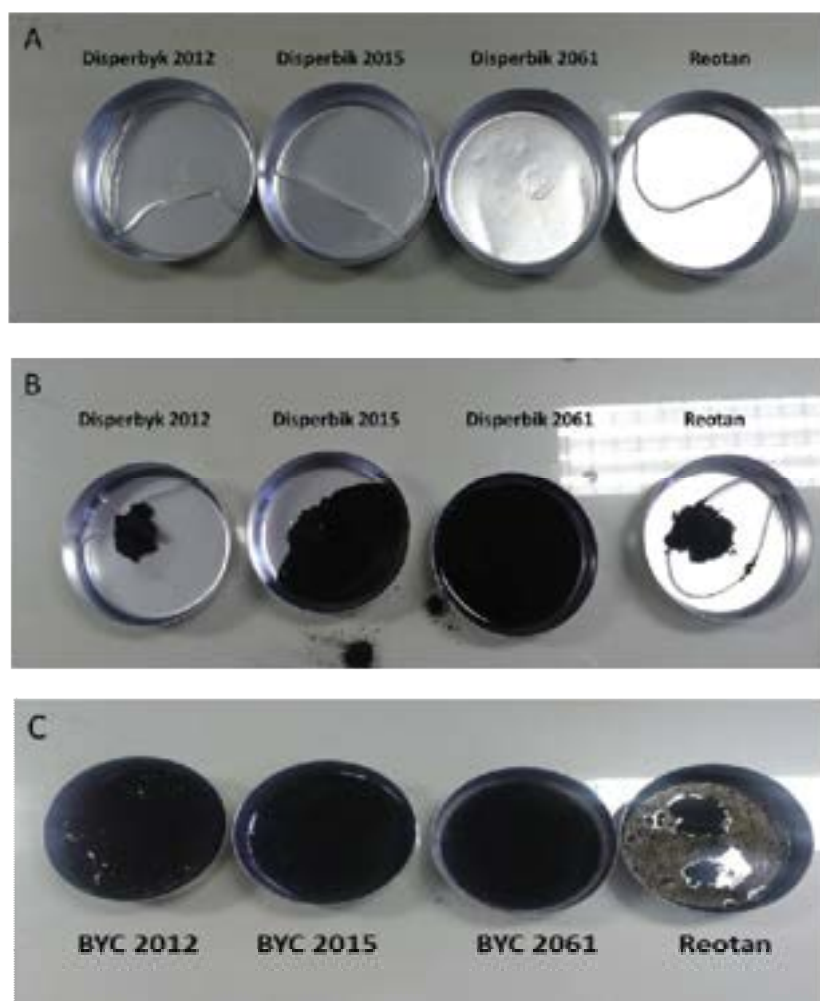


Figura 1: (A) test di valutazione delle caratteristiche di bagnabilità dei Disperbyk 2012, 2015, 2061 e del Reotan in H₂O; (B) dopo aggiunta della polvere zolfo/carbone; (C) dopo 12 h a temperatura ambiente.



Figura 2: test di valutazione delle caratteristiche di bagnabilità del disperdente Hypermer (Croda) in H₂O e mix S/Carbone nel pannello A, e stese della sospensione elettrodica mediante ottavino prima (B) e dopo 12 h di essiccamento sotto cappa a temperatura ambiente (C).

I disperdenti Disperbyc 2061 e 2015 hanno mostrato un potere di bagnabilità elevato ed inoltre sono quelli che dopo 12 h a temperatura ambiente hanno evidenziato una migliore aderenza ai supporti porta corrente non mostrando fratture sulla superficie (Figura 3).

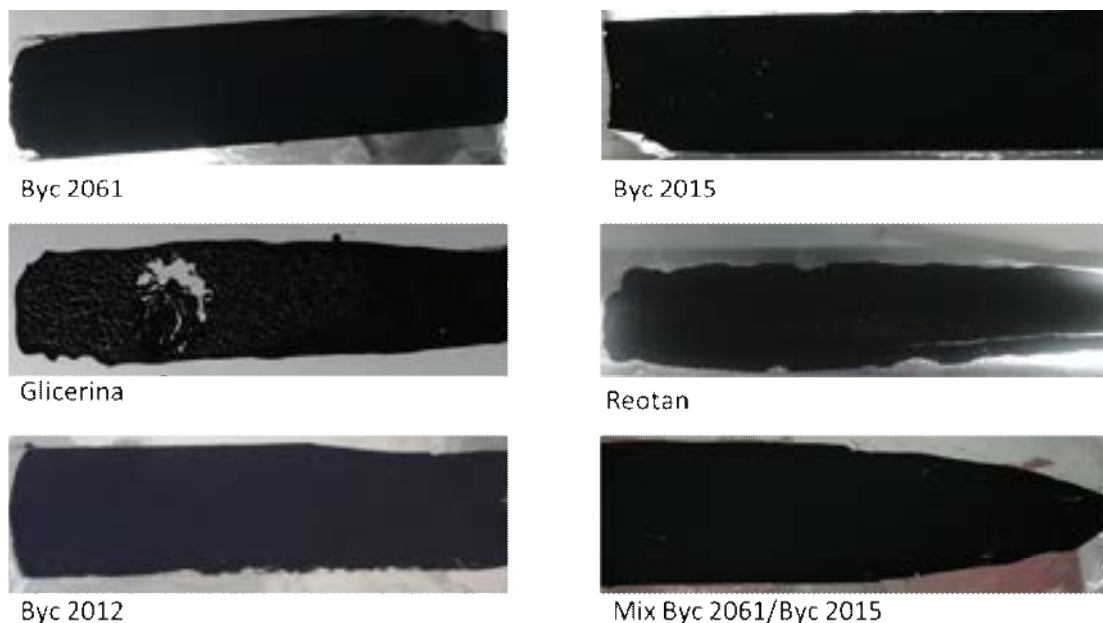


Figura 3: Stese dei nastri catodici sul supporto di alluminio utilizzando i disperdenti BYC 2061, BYC 2012, BYC 2015, mix BYC 2061/2015, la Glicerina e il Reotan.

2.2 Valutazione dell'effetto dei plastificanti sulle proprietà meccaniche e sulla stabilità termica del polimero EVA E06

L'efficienza e la durata dell'elettrodo, nonché l'applicabilità a processi industriali/automatici di produzione, sono fortemente influenzate, oltre che dalla composizione chimica, da alcune caratteristiche di natura meccanica e reologica quali l'alta omogeneità della sospensione, buona plasticità, la capacità di non formare crepe o crateri sulla superficie delle stese, buona aderenza della sospensione al supporto. Per questa ragione, oltre al materiale attivo e al materiale conduttore è necessario aggiungere alla sospensione degli additivi in grado di conferire queste caratteristiche come il disperdente (vedi paragrafo precedente), il plastificante e un legante. In questo paragrafo, nello specifico, viene riportato lo studio sistematico che è stato fatto per valutare la stabilità termica del sistema collante/plastificante e l'effetto del plastificante sul legante.

In virtù della sua importanza commerciale e della sua solubilità in ambienti acquosi, abbiamo scelto di usare come plastificante il Glicole Polietilenico (o PEG) provandone alcuni a diverso peso molecolare medio. Naturalmente le proprietà fisiche variano in base alla lunghezza media delle macromolecole che lo costituiscono mentre le proprietà chimiche restano pressoché inalterate. In particolare ci siamo soffermati sui PEG 300, 400, 600 e 4000, ove i numeri corrispondono al peso molecolare medio del polimero espresso in g/mol.

Per identificare il PEG da usare, si è provveduto a miscelare la soluzione acquosa di 10 wt % EVA ogni volta con un PEG (Glicole Polietilenico) a diverso peso molecolare medio nel rapporto EVA: plastificante di 3:1.

È stata fatta anche una prova con glicerina, che è stata invece aggiunta nella quantità di circa il 13% in peso. Le soluzioni sono state fatte seccare all'aria su un foglio di Mylar e poi analizzate alla SDT e DSC, appunto per determinarne la stabilità termica e l'avvenuta plastificazione.

L'analisi visiva evidenzia che per i PEG con peso molecolare superiore a 600 il dischetto è molto indurito e tende più a spaccarsi che a deformarsi.

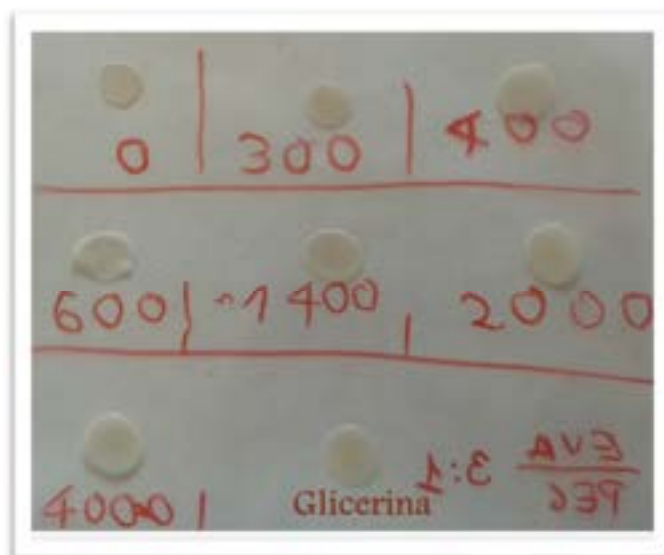


Figura 4: I polimeri PEG 300, PEG 400, PEG 600, PEG 1400, PEG 2000, PEG 4000 e la glicerina sono stati mescolati rispettivamente con la colla EVA E06 nel rapporto 3:1, al fine di valutarne le proprietà plastificanti.

2.2.1 Determinazione della stabilità termica del polimero EVA E06 plastificato mediante analisi termogravimetrica (TGA)

Per le misure termogravimetriche è stato utilizzato l'SDT Q600 (TG-DTA simultaneo) della TA Instruments. La temperatura è stata calibrata usando come riferimento il punto di Curie del nickel. La massa è stata calibrata mediante standard ceramici forniti con lo strumento. Come materiale di riferimento è stato usato un ossido di alluminio calcinato di elevata purezza. Tutte le misure sono state condotte in flusso di N_2 con una velocità di riscaldamento di $10^\circ Cmin^{-1}$.

In Figura 5 vengono presentate le curve termogravimetriche (TGA) del polimero EVA tal quale e con l'aggiunta della glicerina come plastificante. Nel caso del polimero puro, non si osserva nessuna perdita di peso fino a circa $200^\circ C$, indicando che il polimero è stabile fino a questa temperatura. La curva termogravimetrica dell'EVA con glicerina è presentata in verde. L'iniziale perdita di peso riscontrata tra i $90^\circ C$ e i $200^\circ C$ è da attribuire alla decomposizione della glicerina. La percentuale in peso del 13,2%, infatti, corrisponde circa al quantitativo di glicerina che è stato disciolto nell'EVA nella formulazione iniziale della miscela. Oltre i $200^\circ C$, inizia la decomposizione a due stadi dell'EVA, con il primo stadio che comincia intorno a $200^\circ C$ con il rilascio del gruppo acetato, seguito dal secondo stadio dove avviene la rottura dei legami C-C [10]. L'aggiunta della glicerina non altera in nessun modo il profilo termogravimetrico dell'EVA sopra i $200^\circ C$ (tracciato rosso). Infatti, oltre questa temperatura, la curva è praticamente sovrapponibile al campione di EVA puro. Nel fondo del crogiolo rimane comunque poco meno del 10% in peso del residuo carbonioso causato dalla decomposizione della sostanza organica in assenza di ossigeno e dalla presenza di altri addensanti nel polimero.

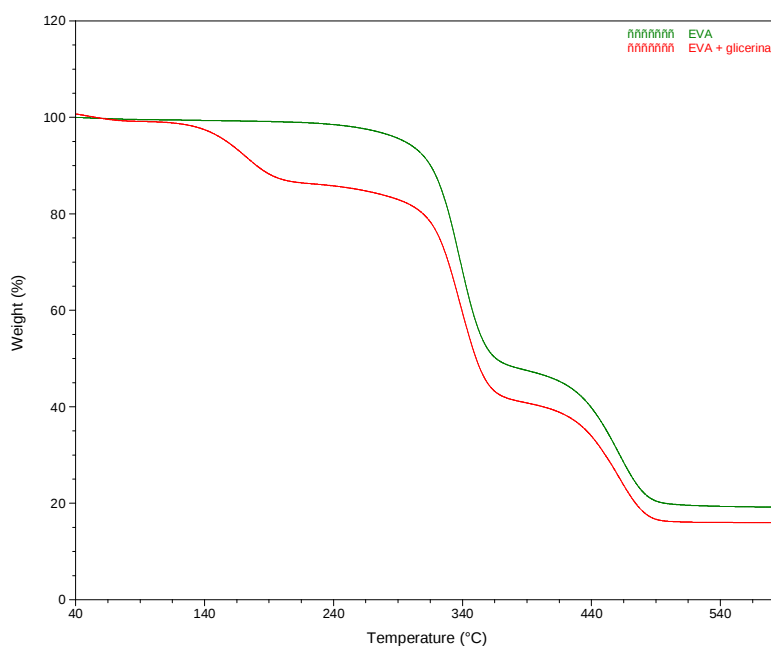


Figura 5: Le curve TGA di EVA tal quale (verde) e con l'aggiunta di glicerina (rosso).

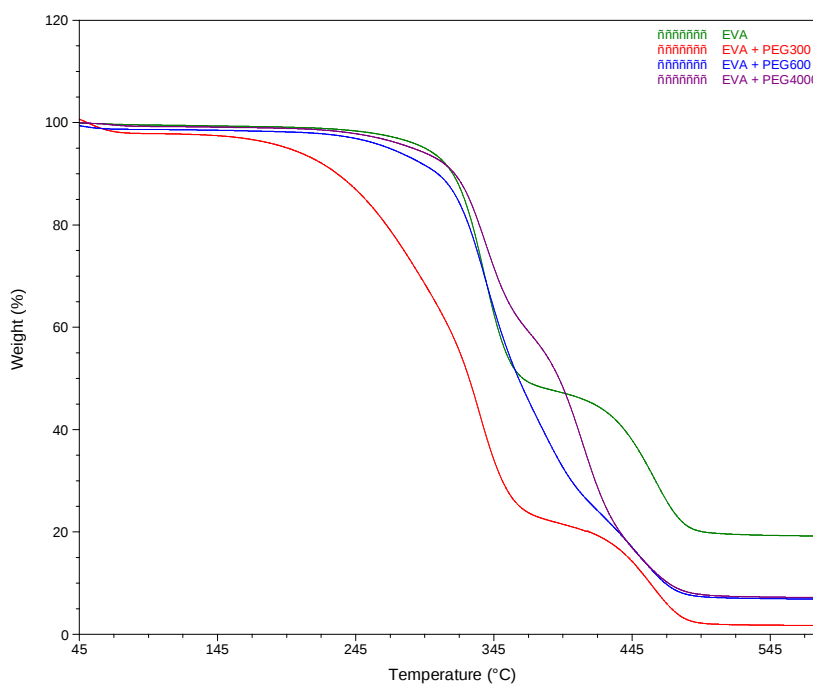


Figura 6: curve TGA di EVA tal quale (verde) a confronto con EVA a cui è stato aggiunto PEG 300 (rosso), PEG 600 (blu) e PEG 4000 (viola).

Nel caso di EVA plastificata con il PEG 300, si osserva una perdita di peso con inizio intorno a 120°C (Figura 6, curva rossa), mentre nel caso dei PEG 600 e PEG4000, la TGA è stabile fino a oltre 200°C (Figura 6, curve blu e viola). Il PEG4000, sebbene termicamente stabile in questo intervallo di temperatura come visto nella Figura precedente, mostra un picco endotermico attribuibile alla fusione del plastificante, attorno ai 60°C, ben visibile nella curva DTA (Figura 7).

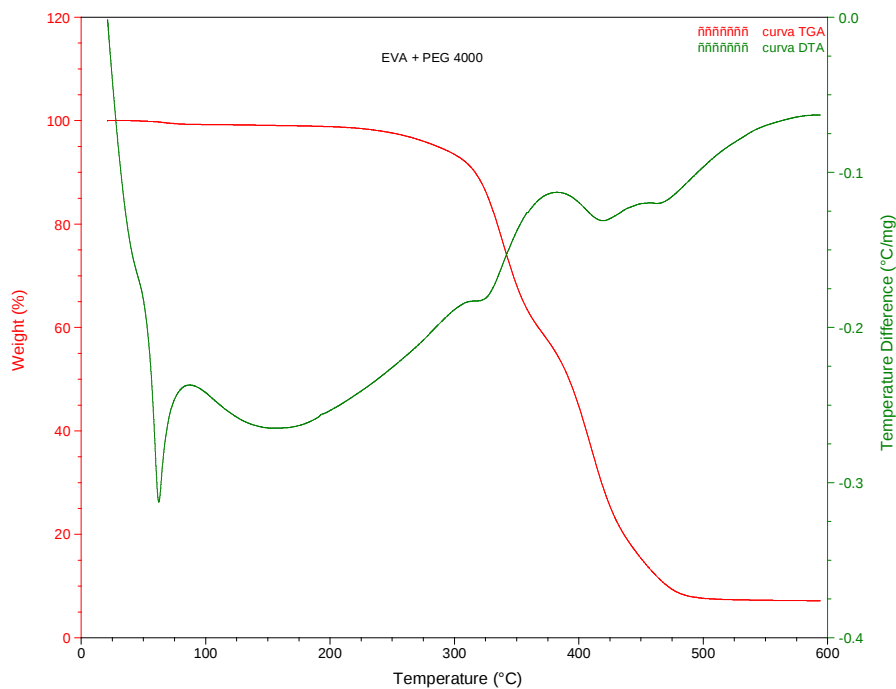


Figura 7: TGA/DTA di EVA con l'aggiunta di PEG4000.

2.2.2 Valutazione dell'effetto plastificante dei diversi additivi sull'EVA mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Le misure DSC sono state effettuate utilizzando DSC Q100 della TA Instruments tra -120°C e 100°C, con una velocità di scansione di 10°Cmin⁻¹. Sono stati analizzati campioni di EVA con l'aggiunta di PEG a basso peso molecolare 300, 400, 600 o di glicerina. Nella Figura 8 sono presentate le curve del campione di EVA tal quale (curva verde), dell'EVA a cui è stato aggiunto PEG 300 (curva rossa) e dell'EVA a cui è stato aggiunto PEG400 (curva blu).

Di tutti i plastificanti analizzati, il PEG 300 è l'unico che, di fatto, modifica l'EVA. Infatti si osserva uno slittamento di temperatura della transizione vetrosa (T_g) verso temperature più basse, da circa 15°C dell'EVA a circa 0°C dell'EVA con il PEG 300 (curva rossa). La seconda T_g a -76°C (curva rossa) è attribuibile a quella del PEG 300 in eccesso, attesa proprio attorno a questa temperatura.

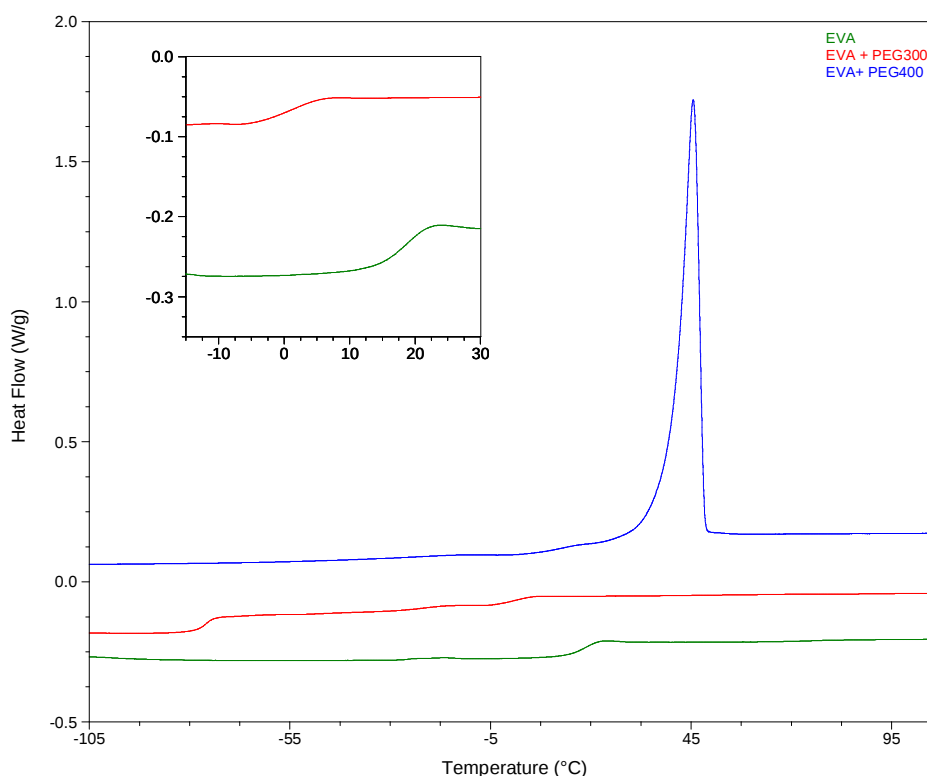


Figura 8: curve dell EVA (curva verde) a cui è stato aggiunto DSC PEG300 (curva rossa) e PEG400 (curva blu).

Il picco di fusione dei PEG 400 e 600 cade proprio sopra la T_g dell EVA, pertanto nulla si può dire sull'effetto plastificante dell'additivo. Il valore della T_g dell EVA non cambia neanche con l'aggiunta di glicerina. Si osserva solo una ulteriore transizione vetrosa a circa -85°C attribuibile alla glicerina (Figura 9 curva rossa).

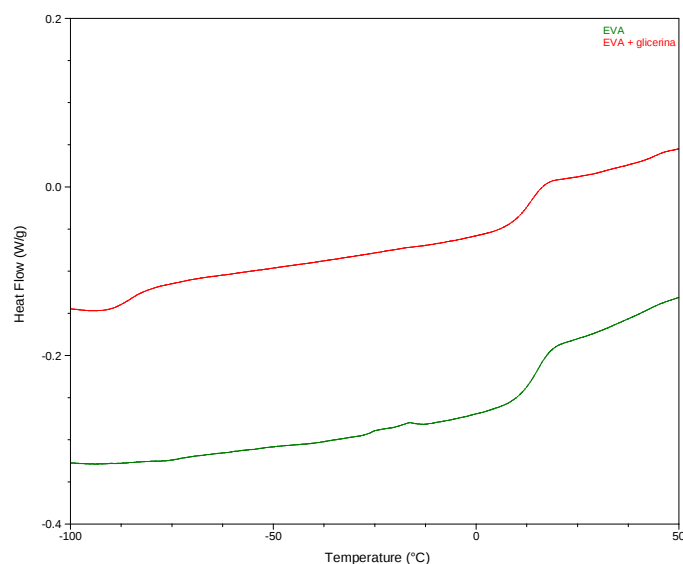


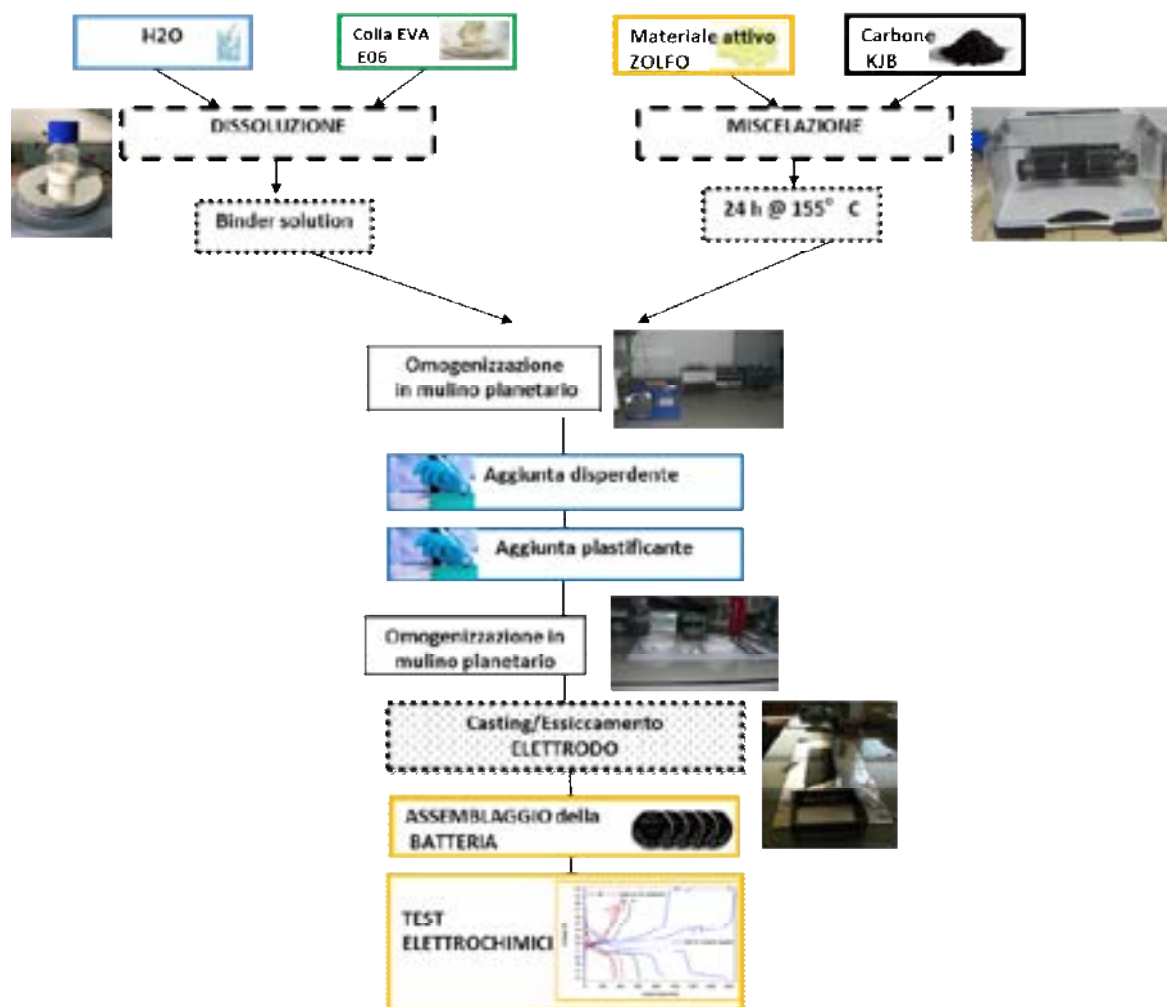
Figura 9: curva DSC di EVA + glicerina.

In conclusione, tra i vari plastificanti provati, possiamo dire che il migliore risultato si ottiene con il PEG 300 perché la sua aggiunta al polimero EVA abbassa la temperatura di transizione vetrosa

modificando le proprietà del materiale. Tuttavia, anche i campioni dell'EVA con i PEG 400 e 600, più stabili termicamente, potrebbero essere presi in considerazione.

2.3 Preparazione ed ottimizzazione del film catodico

L'ottimizzazione dello slurry e delle stese è stata eseguita provando e combinando PEG di pesi molecolari medi diversi, 4 tipi di disperdenti e loro miscele in diversi rapporti. Il lavoro ci ha consentito di ottenere informazioni sull'efficacia degli additivi quali colla (EVA), disperdente e plastificante in acqua, sui quantitativi da usare e sui loro effetti incrociati, sull'importanza dell'ordine di inserimento dei reagenti e sugli effetti della modalità e durata di miscelazione delle componenti.



Schema 1: diagramma a blocchi che descrive il processo di preparazione degli elettrodi.

Come esemplificato nello Schema 1, la procedura finale di preparazione prevede inizialmente la dissoluzione dei disperdenti in acqua, poi l'aggiunta della polvere precedentemente miscelata Carbone-S. Dopo due ore di miscelazione si aggiungono collante, plastificante ed infine acqua in quantità necessaria per raggiungere la consistenza giusta per stendere lo slurry sul supporto rigido. Il tempo di miscelazione totale in mulino è di circa 4 h. Prima della preparazione dello slurry sono necessarie alcune operazioni preliminari che influenzano la omogeneità del risultato finale:

- 1) la polvere di colla Vinavil EVA viene disciolta in H₂O nel rapporto in peso di 1:10, mescolando su un agitatore magnetico 24 h in una bottiglia di vetro fino ad ottenere una soluzione omogenea;
- 2) La miscela costituita dal materiale attivo S e dal carbone viene passata 3 volte al setaccio da 250 µm e successivamente mescolata per 12 h in un giragire a rulli con delle sfere di vetro.

Gli slurry sono stati preparati utilizzando Zolfo come materiale attivo, miscelato con KJB Carbon (4: 1 w/w) o con Carbone Super P, sempre nel rapporto in peso 4:1 (w/w), ma anche con solo carbone KJB senza Zolfo. Le stese vengono inizialmente lasciate asciugare all'aria e poi e riscaldate a 155 ° C per 24 h. Per semplicità, nel corso del testo ci riferiremo agli slurry nel seguente modo: **K/O** (slurry con solo carbone KJB); **K/S** (slurry con carbone KJB e Zolfo); **P/S** (slurry con carbone SuperP e Zolfo).

DETTAGLI RICETTA (g)	K/O	K/S	P/S
C	0	0,20	0,22
Materiale Attivo	1,00	0,80	0,88
EVA	0,35	0,1	0,08
PEG300	0,07	0,09	0,02
PEG400	0	0	0
PEG600	0,1	0,06	0
Disperbik 2012	0	0	0
Disperbik 2015	0,020	0,020	0,020
Disperbik 2061	0,02	0,006	0,004
Hypermer	0	0	0
PESO TOTALE SECCO	1,56	1,28	1,22
H ₂ O	16,15	8,84	3,46
PESO TOTALE	17,71	10,12	4,68

Tabella 1: Dettaglio della composizione degli slurry K/O, K/S, P/S.

In Tabella 1 sono riportate le ricette ottimizzate con quantità in peso dei componenti della miscela. È stato evidenziato il peso della fase secca e la quantità di acqua totale aggiunta alla miscela di polveri. Rispetto a quella del carbone Super P che si aggira attorno a 60 m²g⁻¹, il carbone KJB ha una elevatissima area superficiale che si aggira attorno ai 1400 m²g⁻¹ e quindi, come si nota in tabella, per ottenere lo slurry è necessaria una maggiore quantità di acqua e di disperdente. Si noti infatti che rispetto ad una quantità confrontabile di parte secca, il quantitativo di acqua aggiunto è oltre il doppio rispetto al sistema con il carbone superP e zolfo e quadruplicato rispetto al KJB senza zolfo.

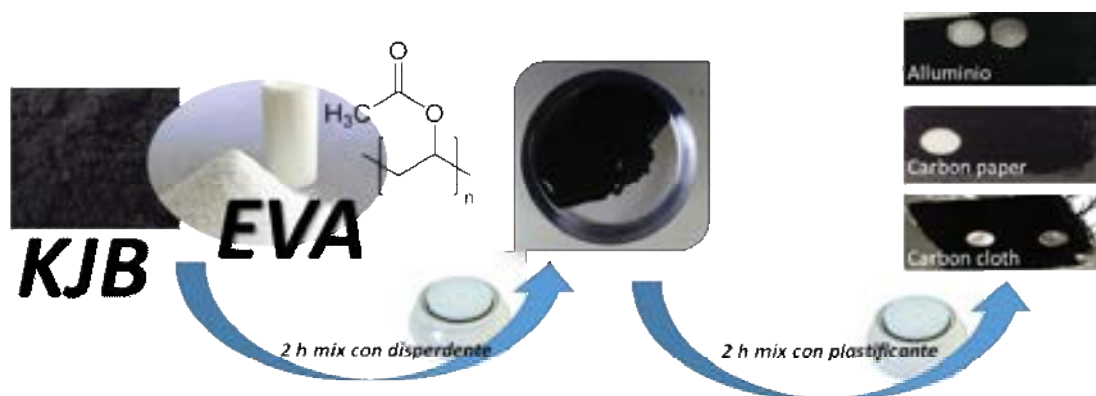


Figura 10: preparazione di elettrodi a base di Carbone KJB e legante polimerico EVA E06 disperso in H_2O , utilizzando tre diversi supporti porta corrente: alluminio, carbon paper, carbon cloth.

2.4 Caratterizzazione morfologica-strutturale

L'osservazione morfologica è stata effettuata utilizzando un microscopio elettronico a scansione GSM 5510 LV con sorgente al W e con tensioni di accelerazione tra 20kV e 25 kV. Sono state osservate le matrici di Carbone (Super P e KJB), i supporti su cui sono state fatte aderire le stese e gli elettrodi, preparati secondo le modalità descritte nel paragrafo precedente. I risultati sono stati confrontati poi con le proprietà elettrochimiche. Partendo dalle polveri si osserva che le singole particelle hanno delle dimensioni pressoché equivalenti e si aggirano attorno a 20-30 nm (Figura 12). Le particelle di Super P (Fig. 12 B) tuttavia hanno una forma piuttosto sferica mentre quelle del KJB (Fig. 12 A) hanno una struttura a *chips*. La distribuzione delle dimensioni delle particelle è piuttosto stretta per entrambi i campioni.

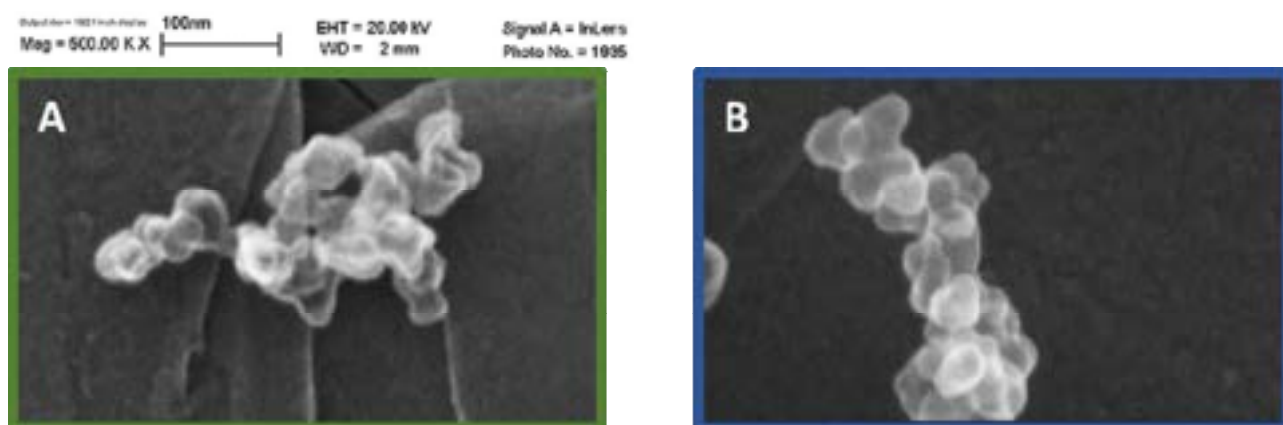


Figura 11: Immagini SEM (500 X) delle polveri di carbone Ketjenblack (A) Super P (B).

Il supporto a base di Carbon Cloth (Figura 13-sinistra), come si osserva dall'insero ad alto ingrandimento, è caratterizzato da fibre con diametro di poco inferiore a 10 μm . Le fibre di carbone sono lineari e distribuite secondo una struttura ordinata. Le dimensioni degli spazi vuoti tra le fibre sono piuttosto piccoli, conferendo complessivamente una struttura compatta. Il Carbon Paper ha invece una struttura molto più disordinata e molto meno compatta (Figura 13-destra). Essendo una struttura caotica, lo spazio tra le fibre

è ampio e mediamente non inferiore ai 100 μm . Lo spessore delle singole fibre è anche in questo caso attorno ai 10 μm .

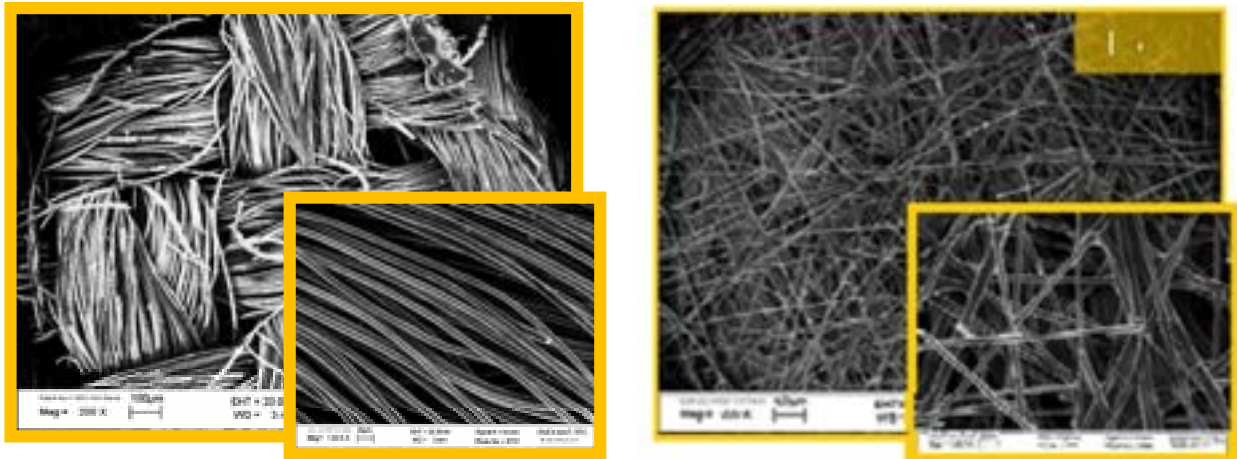


Figura 12: Immagini SEM (200 X) di (sinistra) Carbon cloth e Carbon paper (destra) con inserto a 1000X.

Inoltre, nella figura Figura 14 A/B e 14-C/D sono riportate le immagini, acquisite rispettivamente con elettroni secondari (SE) ed elettroni retrodiffusi (BSE), della polvere KJB Carbon/S miscelata nel rapporto 1:4 (w/w). La polvere presenta grossi agglomerati sulla cui superficie aderiscono particelle di pochi μm di diametro. La composizione è omogenea e lo S appare ben distribuito su tutto il campione come si vede dal colore omogeneo dei BSE.

L'elettrodo mostra invece un aspetto morfologicamente più omogeneo. Si osservano, infatti, grani di dimensioni simili, che si aggirano tra i 5 e i 15 μm . Di contro, la distribuzione dello S perde di omogeneità. Sebbene sia presente su tutta la superficie, si notano delle zone a più alta concentrazione di S in contrasto con la diffusa distribuzione dello stesso nella polvere prima dell'aggiunta degli additivi e quindi della realizzazione della stesa. Data l'insolubilità dello S in mezzo acquoso, si può immaginare che l'uso dell'acqua abbia condotto lo S ad agglomerarsi per ridurre la superficie di contatto con il solvente.

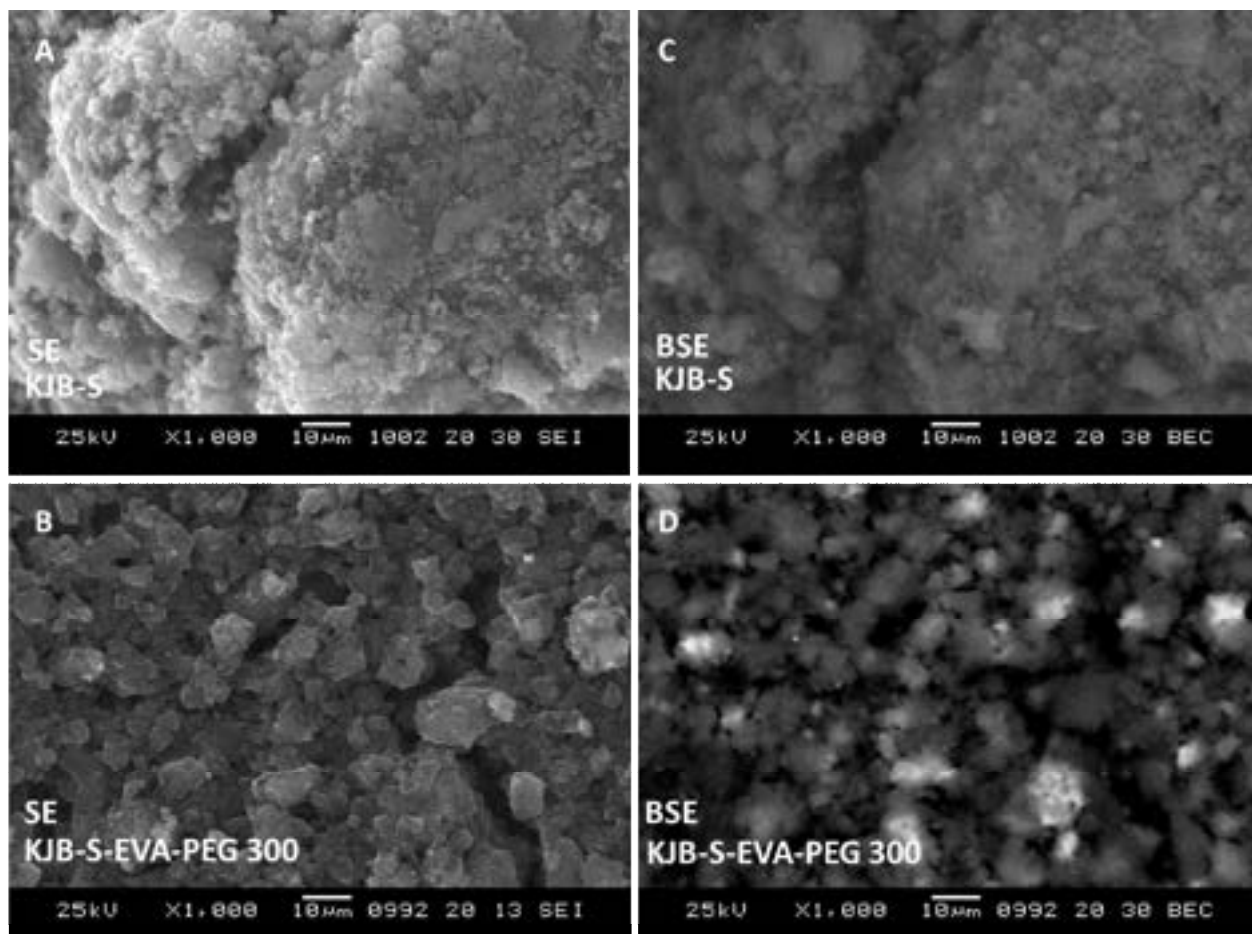


Figura 13: immagini SEM delle polveri KJB-S (A) e del nastro catodico KJB-S-EVA-PEG 300 (C) con le immagini dei retrodiffusi (B-D), rispettivamente.

Inoltre, gli elettrodi a base di S/Carbone Super P e S/ Carbone KJB sono stati analizzati mediante diffrazione ai raggi X per evidenziare la presenza di strutture cristalline. I diffrattogrammi sono stati acquisiti tra i 15° e i 120° con il diffrattometro Rigaku (Smart Lab) equipaggiato con sorgente Cu K α . Nel campione S/Carbone Super P è possibile individuare tutti i picchi appartenenti allo zolfo cristallino nella forma ortorombica (α -zolfo) così come riportato da Wolff [11] (JCPDSInternational Centre for Diffraction Data, Card n°8-247), che è la forma allotropica più stabile dello zolfo a temperature al di sotto di 95°C (Fig. 15).

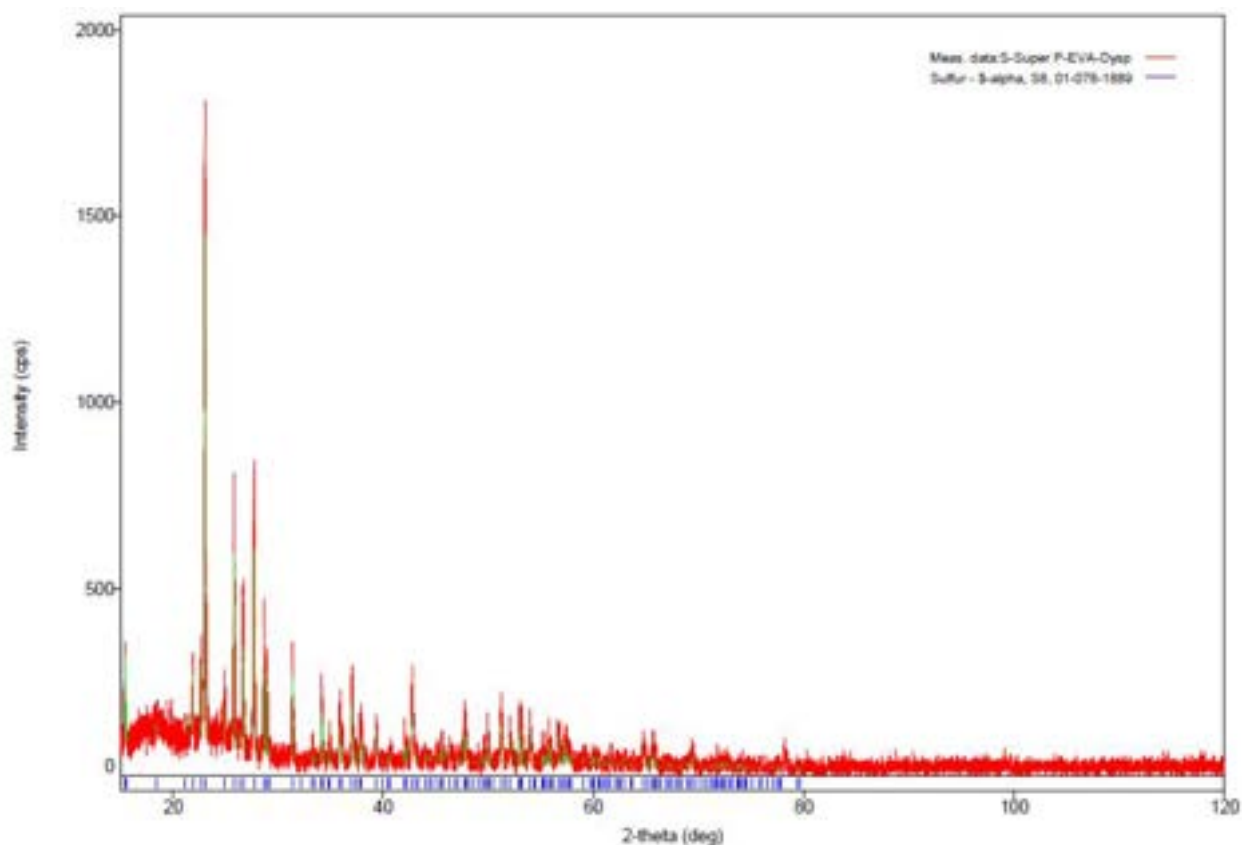


Figura 15: diffattogramma dell elettrodo a base di S/Carbone Super P.

Gli elettrodi a base S/ Carbone KJB (Figura 16) mostrano uno spettro completamente differente dal precedente con un picco accentuato attorno ai 23° ed uno più debole a 44° che corrispondono ai riflessi (002) e (001) che provengono da dei piccoli domini costituiti da fogli di grafene che si trovano all'interno della struttura del KJB. Si nota anche la totale assenza dei picchi dello S [12]. Possiamo ipotizzare che lo S sia diventato amorfo e che quindi non sia visibile al diffattogramma o che la struttura cristallina non sia più visibile perché lo zolfo completamente incorporato nella struttura del carbone [13]. Certamente la comprensione dello spettro sarà oggetto di ulteriore indagine nel corso delle prossime attività.

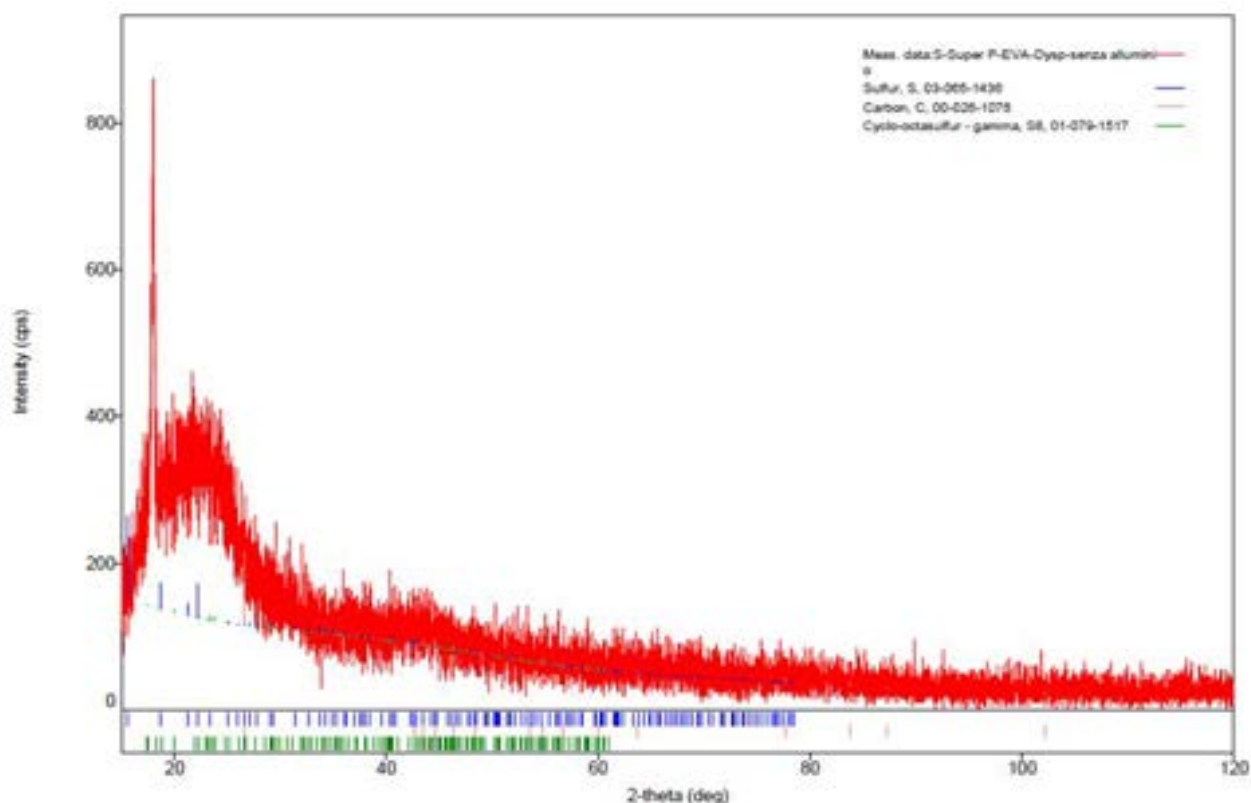


Figura 16: diffratogramma dell'elettrodo a base di S/Carbone KJB.

2.5 Analisi delle prestazioni elettrochimiche

Lo zolfo nella sua forma nativa è per lo più organizzato in otto atomi ad anello a formare il cicloottazolfo S_8 che riducendosi forma varie specie di polisolfuri. La reazione generale è data da: $S_8 + 16 Li^0 + 16 e^- \rightarrow 8 Li_2S$. Lo zolfo durante il processo di scarica si riduce formando diversi intermedi ed il primo a formarsi è lo S_8^{2-} , che viene poi successivamente ridotto a S_6^{2-} . È stato proposto che la specie S_6^{2-} forma radicali liberi come $S_3^{\cdot-}$ che vengono però rapidamente ridotti a S_4^{2-} e a S_2^{2-} [5]. Nel frattempo il litio si ossida all'anodo cedendo elettroni e reagisce con lo zolfo formando i polisolfuri di litio (Figura 17). Tre sono i principali problemi che limitano efficacemente la stabilità e la capacità delle batterie Li/S. In primo luogo, le proprietà isolanti dello zolfo, che richiedono pertanto un mescolamento con un materiale sufficientemente conduttivo per un trasporto efficace degli elettroni. Inoltre, il meccanismo di dissoluzione/deposizione tra lo zolfo e il Li_2S durante il ciclo di carica/scarica può causare una indesiderata ridistribuzione dello zolfo all'interno dell'elettrodo accompagnata da una variazione di volume. Questo fenomeno causa quindi un indebolimento dei contatti elettrici con il carbone utilizzato per aumentare la conducibilità elettrica dell'elettrodo, limitando così la vita ciclica delle batterie. Infine il problema più importante, è rappresentato dall'effetto shuttle (navetta) dei polisolfuri, caratterizzato dalla diffusione attraverso il separatore delle specie solubili di polisolfuri di ordine superiore verso l'anodo, dove possono essere direttamente ridotti per formare specie di ordine più basso. Queste nel processo di carica possono di nuovo raggiungere la superficie del catodo dove si ossidano nuovamente a formare i polisolfuri a catena più lunga. Ne consegue così una migrazione continua dei polisolfuri tra anodo e catodo che comporta una notevole riduzione dell'efficienza della batteria evidenziandosi soprattutto nei profili di potenziale come carica significativamente prolungata. Il lavoro svolto da Ji et al. [14] ha dimostrato che intrappolare efficacemente lo zolfo, in modo che sia ben trattenuto nell'elettrodo, previene l'effetto shuttle dei polisolfuri.

consentendo di ottenere batterie Li/S con buone prestazioni elettrochimiche. In particolare ci sono tre principali aree su cui lavorare per migliorare le prestazioni di una batteria, il separatore, l'elettrolita e gli elettrodi, con l'intento di aumentare la capacità, ridurre l'effetto shuttle dei polisolfuri (PS), e prolungare il ciclo di vita delle batterie. Per le batterie Li/S, il carbonio poroso rappresenta un materiale attraente per la sue proprietà di intrappolare lo zolfo nei suoi pori agendo così sia da matrice conduttiva per il trasporto di elettroni che da matrice contenitiva impedendo la diffusione di PS dai pori. Al fine di valutare quale fosse la composizione elettrodica più stabile e più performante, in questo lavoro è stato valutato quanto le caratteristiche diverse di morfologia del carbone potessero influire sul contatto tra lo zolfo attivo e la matrice conduttiva e quindi sul miglioramento delle prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo. Sono stati così confrontati elettrodi preparati con carbone Super P e carbone KJB in presenza del legante polimerico idrosolubile EVA, in termini sia di capacità specifica che stabilità nel tempo. Gli elettrodi a base di carbone KJB sono quelli che hanno mostrato prestazioni elettrochimiche più efficaci mostrandosi stabili in presenza dei polisolfuri. È stata così ipotizzata una correlazione tra la maggior area superficiale del KJB e le migliori proprietà elettrochimiche dell'elettrodo. In particolare il carbone è stato trattato a 155 °C con lo zolfo per favorire l'entrata dello zolfo all'interno dei pori del carbone e garantire così un intimo contatto elettrico tra zolfo e carbone. Gli elettrodi quindi costituiti dal carbone KJB, dal legante polimerico idrosolubile EVA, dagli additivi funzionali (PEG 300, mix Byc 2015/2061) con e senza lo zolfo come materiale attivo sono quelli che sono stati testati nelle successive analisi elettrochimiche. Diverse celle a base di elettrodi contenenti zolfo ed elettrolita con e senza polisolfuri aggiunti sono state fatte ciclare a corrente costante per verificare quanto effettivamente il carico di zolfo nell'elettrodo fosse attivamente coinvolto nelle reazioni elettrochimiche. Questo può essere valutato considerando il peso del materiale attivo e la sua capacità teorica: la percentuale di capacità rispetto a quella teorica può dare un'idea di quanto effettivamente il materiale attivo partecipa alla reazione elettrochimica.

Inoltre sono stati studiati elettrodi privi di zolfo in cui l'unica fonte di zolfo e quindi di materiale attivo fosse rappresentato dalla soluzione di polisolfuri aggiunti all'elettrolita. Questa configurazione è simile a quella delle batterie a flusso, ma solo per il lato catodico e quindi d'ora in poi chiameremo la soluzione di polisolfuri aggiunti all'elettrolita catolita. In questa nuova configurazione ibrida, che potrebbe portare ad uno sviluppo di batterie a semi-flusso, sono state valutate le prestazioni in termini di capacità specifica, efficienza coulombica e stabilità nel tempo delle celle.

In letteratura troviamo diversi studi dove vengono proposte le batterie che utilizzano la coppia Li-polisolfuri in soluzione Li_2S_x in una configurazione semi-flusso [15].

Nel nostro lavoro, la configurazione di cella elettrochimica semi liquida (semi-flow) a base di Li/polisolfuri, ha mostrato parametri elettrochimici più performanti rispetto alle batterie Li/zolfo. Inoltre, in questo lavoro, elettrodi depositati su tre diversi collettori di corrente sono stati paragonati in termini di stabilità ed efficienza coulombica con l'obiettivo di valutare il ruolo del supporto nel promuovere miglioramenti elettrochimici delle celle. In particolare è stato osservato che l'aggiunta di polisolfuri nell'elettrolita di elettrodi depositati su supporti di carbon paper e carbon cloth ha determinato un miglioramento significativo delle prestazioni elettrochimiche.

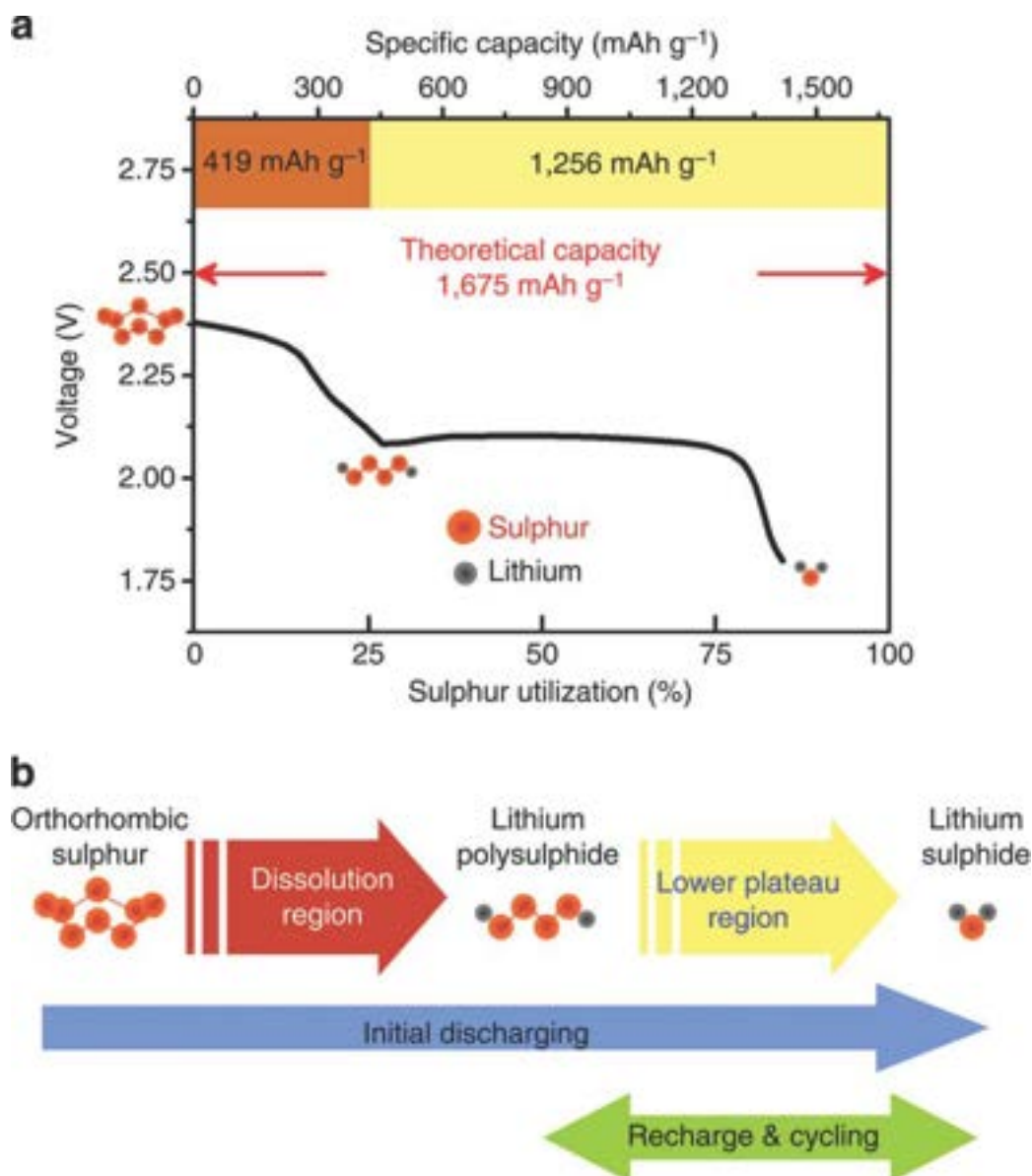


Figura 17: tipico profilo di tensione di una batteria litio-zolfo durante la scarica. [1]

2.5.1 Valutazione delle prestazioni elettrochimiche delle batterie Li-S

I nastri catodici a base di zolfo preparati su alluminio, carbon paper e carbon cloth, dopo essere stati essiccati 12 h sotto vuoto a 80 °C, sono stati ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 9 mm di diametro. Il peso degli elettrodi era compreso tra 4 mg e 7 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 6 mg cm^{-2} e 9 mg cm^{-2} . Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando come elettrolita liquido una miscela di 1,3-diossolano (DOL) e 1,2-dimetossietano (DME) nel rapporto 1:1 (v/v), litio bistrifluorometanesulfonilimide (LiTFSI) 1 M, nitrato di litio (LiNO_3) 0.1 M con e senza polisolfuri 0.1 M (Figura 18).

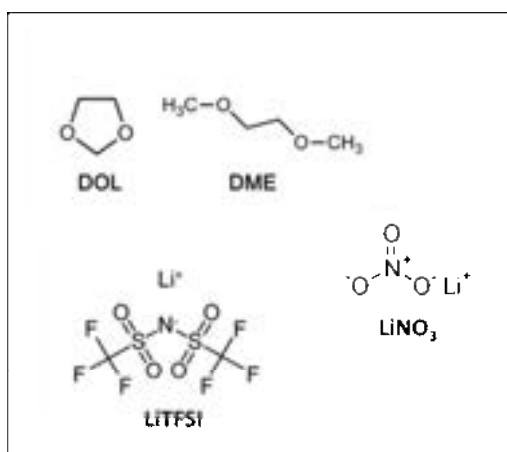


Figura 18: Formula chimica dei costituenti dell'elettrolita a base di DOL, DME, LiTFSI, LiNO₃.

L'anodo è costituito da un disco sottile di 12 mm di diametro di Li metallico e il separatore da un disco di 14 mm di diametro di micro fibra di vetro Whatman. Le celle così assemblate, sono state fatte ciclare in galvanostatica entro una finestra di potenziale compresa tra 1.5 V (limite in scarica) e 3.2 V (limite in carica) a C/10, che vuol dire che una carica e una scarica teoriche durano 10 ore ciascuna. Ciascun elettrodo è stato testato su almeno due celle analoghe al fine di garantire la riproducibilità dei risultati. Le semicelle catodiche sono state assemblate all'interno della camera secca (dry room) mentre i test elettrochimici sono stati condotti mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000.

La soluzione di polisolfuri di litio (Li₂S₈) è stata preparata mescolando Li₂S e zolfo elementare nel rapporto molare 1:7 in una miscela 1:1 (v/v) di DOL-DME. La miscela così ottenuta è stata riscaldata a 80 °C sotto agitazione magnetica per almeno 48 h. La concentrazione finale di Li₂S₈ è stata stimata essere 0.5 M. La maggior parte di Li₂S₈ è dissolta nell'elettrolita a base di DOL / DME, con una precipitazione trascurabile dopo 48 h di agitazione a caldo, dando origine ad una soluzione di colore marrone scuro (Fig. 19).

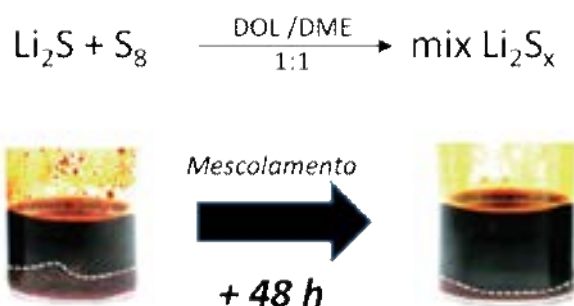


Figura 19: Preparazione dei polisolfuri nel solvente dell'elettrolita DOL/DME e solubilità dopo 48 h di mescolamento su agitatore magnetico @ 80 °C.

Le proprietà elettrochimiche degli elettrodi contenenti lo zolfo come materiale attivo, preparati sul supporto di alluminio rispettivamente con i due diversi materiali conduttivi Carbone KJB e Super P mescolati al legante polimerico EVA sono state confrontate (Figura 20). Entrambi gli elettrodi sono stati preparati mescolando S/Carbone (9:1) con il legante polimerico (50%-50%). Gli elettrodi preparati con il Carbone Super P hanno raggiunto al primo ciclo di scarica una capacità specifica di 220 mAh g⁻¹ relativamente bassa se confrontata con la capacità specifica di 680 mAh g⁻¹ ottenuta invece per quelli preparati con il carbone KJB. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante per 10 cicli ad un rate di

scarica C/10. Al termine dei cicli impostati abbiamo osservato una capacità specifica per gli elettrodi preparati con il carbone Super P di 270 mAh g^{-1} e di 500 mAh g^{-1} per quelli preparati con il carbone KJB, rispettivamente. Gli elettrodi composti dal carbone KJB hanno mostrato una buona reversibilità del processo e migliori prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica raggiunta in scarica, e pertanto sono stati selezionati come elettrodi di partenza per le analisi successive.

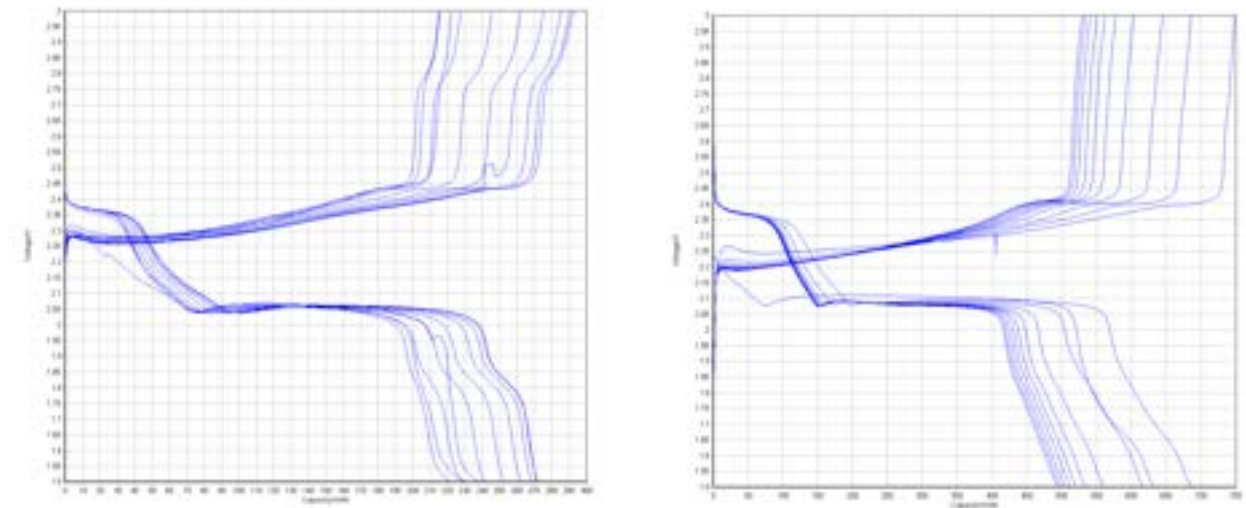


Figura 20: Profili di tensione (1.5 V-3.2 V) per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base di zolfo come materiale attivo, il legante polimerico EVA, additivi PEG 300 e disperdenti Byc 2015/2016, mescolati con il carbone Super P (sinistra) e con il carbone KJB (destra), depositati su alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Fissato quindi il materiale conduttivo ottimale, si è voluto verificare la resistenza del portacorrente all'ambiente del sistema elettrochimico delle Li-S. Tipicamente, nelle litio-ione ad esempio, il miglior materiale in termini di prestazioni e di leggerezza è il foglio di alluminio che potrebbe però essere soggetto a fenomeni di corrosione e reazioni parassite da parte dei polisolfuri generando una sovratensione. Come screening iniziale, quindi, abbiamo testato due supporti molto differenti, l'alluminio e il carbon cloth, in assenza di polisolfuri aggiunti.

Gli elettrodi preparati con S/KJB (4:1) con aggiunta di EVA 10% e additivi funzionali secondo il protocollo ottimizzato (paragrafo 2.3, tabella 2), utilizzando l'elettrolita a base di DOL/DME, senza polisolfuri aggiunti, sono stati depositati sia su alluminio che su carbon cloth come riassunto nella tabella 3.

S/EVA(Peg 300)-KJB	su Alluminio	su Carbon Cloth
% capacità teorica (1673 mAh/g)	30% - 40%	15%-30%
% Efficienza coulombica	97% - 99%	95%-99%

Tabella 3. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di S/KJB/EVA/additivi depositati su alluminio e carbon cloth in termini di capacità teorica (%) ed efficienza coulombica (%).

Gli elettrodi su alluminio hanno mostrato valori di capacità specifica di 1.150 mAhg^{-1} al primo ciclo, per poi subire un decremento continuo fino a 680 mAhg^{-1} al decimo ciclo, come mostrato anche nella Figura 21 in cui è riportata la capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

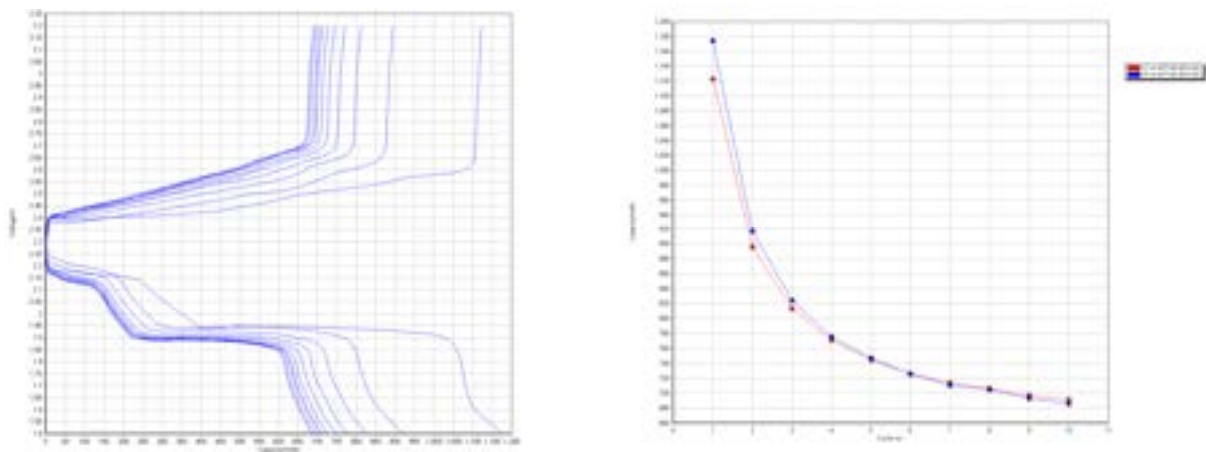


Figura 21. Profili di tensione (1.5 V-3.2 V) degli elettrodi S/KJB/EVA/additivi funzionali depositati su alluminio con elettrolita DOL/DME e variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli ad una velocità di scarica C/10, a corrente costante.

Gli elettrodi su carbon cloth mostrano una capacità specifica iniziale di circa 600 mAhg⁻¹, che si mantiene stabile solamente per i primi cicli (Figura 22). Riassumendo le celle preparate con gli elettrodi depositati su alluminio hanno mostrato migliori prestazioni elettrochimiche rispetto a quelle su carbon cloth, soprattutto per quanto riguarda l'efficienza coulombica del 97-99%, sintomo questo di una buona reversibilità del processo (Figura 23).

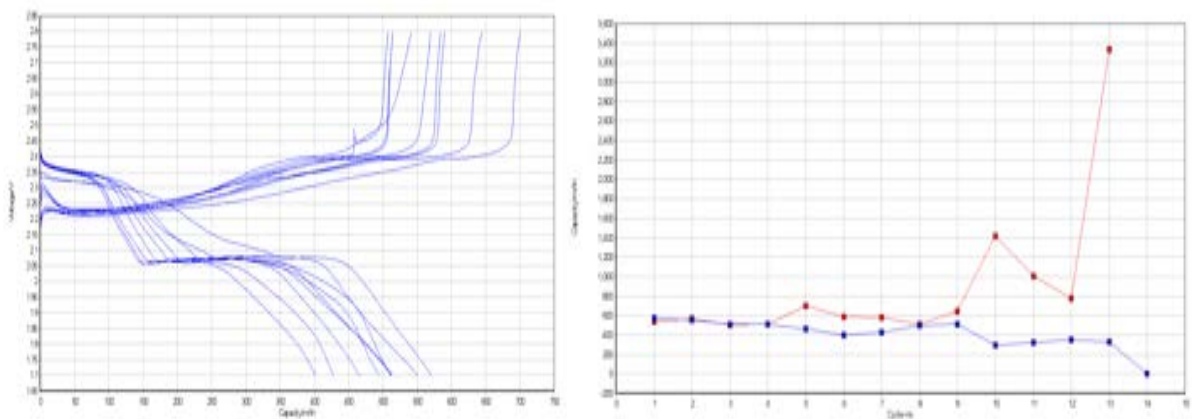


Figura 22. Profili di tensione (1.5 V-3.2 V) degli elettrodi S/KJB/EVA/additivi funzionali depositati su carbon cloth con elettrolita DOL/DME e variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli ad una velocità di scarica C/10, a corrente costante.

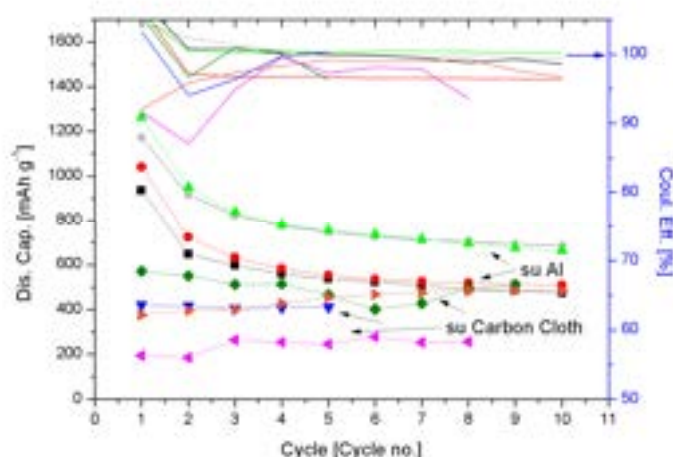


Figura 23. Confronto delle prestazioni elettrochimiche delle celle preparate con gli elettrodi S/KJB/EVA/additivi depositati sia su alluminio che carbon cloth, in termini di capacità di scarica specifica (mAh g^{-1}) ed efficienza coulombica (%). Linee continue: efficienza coulombica; linee e punti: capacità specifica in scarica a C/10.

Tuttavia anche aumentando il contenuto di S nel catodo dal 63 % all' 80 % (dati non riportati) non abbiamo osservato un miglioramento delle capacità, ipotizzando che lo zolfo per lo più è confinato all'interno dell'elettrodo partecipando solo parzialmente alle reazioni redox coinvolte nei processi di carica/scarica. Con l'obiettivo di migliorare le prestazioni elettrochimiche oltre allo zolfo attivo incluso nel catodo, secondo la ricetta ottimizzata (tabella 2), sono state assemblate celle in cui è stato aggiunto un ulteriore carico di materiale attivo costituito dalla soluzione di polisolfuri mediante l'elettrolita a base di DOL/DME, come riassunto nella tabella 4.

S/EVA(Peg 300)-KJB/S (+ PS)	Su Alluminio	Su Carbon Paper	Su Carbon Cloth
numero di cicli stabili @ C/10	40	150	<10
% capacità teorica. (1673 mAh/g)	20% - 40%	30% - 60%	10% - 14%
% efficienza coulombica	90% - 98%	98% - 99%	95% - 97%

Tabella 4. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di S/KJB/EVA/additivi depositati su alluminio, carbon paper e carbon cloth con aggiunta della soluzione di polisolfuri 0.1 M tramite l'elettrolita, in termini di capacità teorica (%) ed efficienza coulombica (%).

Gli elettrodi depositati sul supporto di alluminio hanno mostrato valori di capacità specifica di 750 mAhg^{-1} al primo ciclo, per poi subire un decremento fino a 460 mAhg^{-1} al decimo ciclo, con un'efficienza coulombica del 95%. E infatti possibile notare una netta separazione dei valori di capacità specifica tra la carica e la scarica, indicando pertanto una bassa reversibilità del processo elettrochimico (Figura 24).

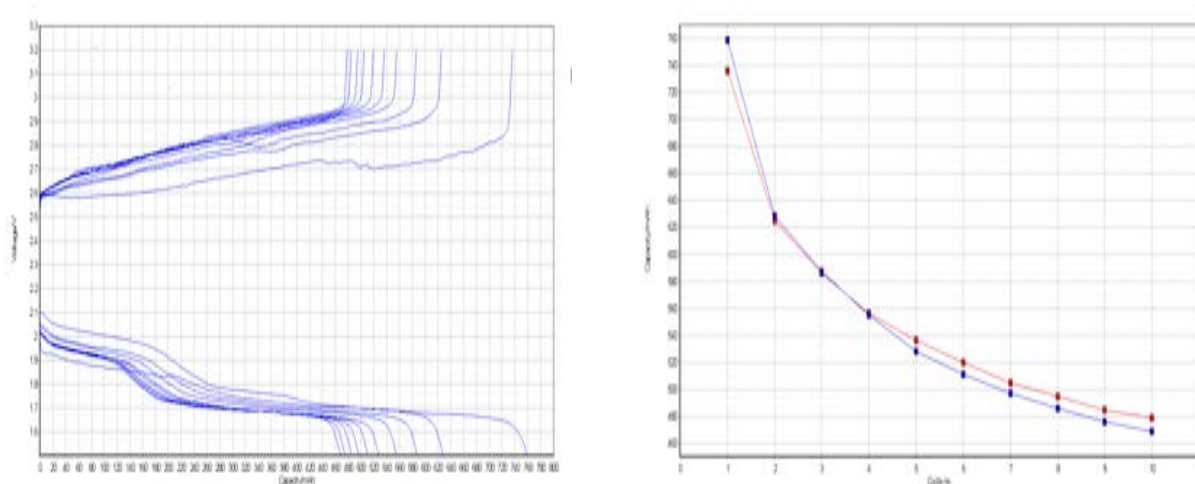


Figura 24. Profili di tensione (1.5 V-3.2 V) degli elettrodi a base di S/KJB/EVA/additivi depositati su alluminio con miscela di polisolfuri 0.1 M aggiunta mediante l'elettrolita DOL/DME, alla velocità di scarica C/10 e a corrente costante (sinistra). Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli a destra.

La figura 25 mostra i grafici relativi alle ciclazioni galvanostatiche di una cella con un elettrodo a base di S/KJB/EVA/additivi preparato secondo la ricetta ottimizzata descritta in precedenza (tabella 2). La stessa elettrodo è stata depositata su un foglio di carbon paper, utilizzato come collettore di corrente. Come soluzione elettrolitica è utilizzata una miscela di DOL/DME con polisolfuri disciolti (30 μ l di Li_2S_8 0.1M). Dopo il primo ciclo di carica e scarica si osserva una capacità specifica di 1.030 mAhg^{-1} , nei quattro cicli successivi si riscontra una netta diminuzione dei valori di capacità specifica, che si riduce di circa 400 mAhg^{-1} . Nei successivi 40 cicli di carica e scarica la batteria è caratterizzata da una elevata stabilità: la capacità specifica misurata risulta costante, l'efficienza Coulombica è pari al 99%.

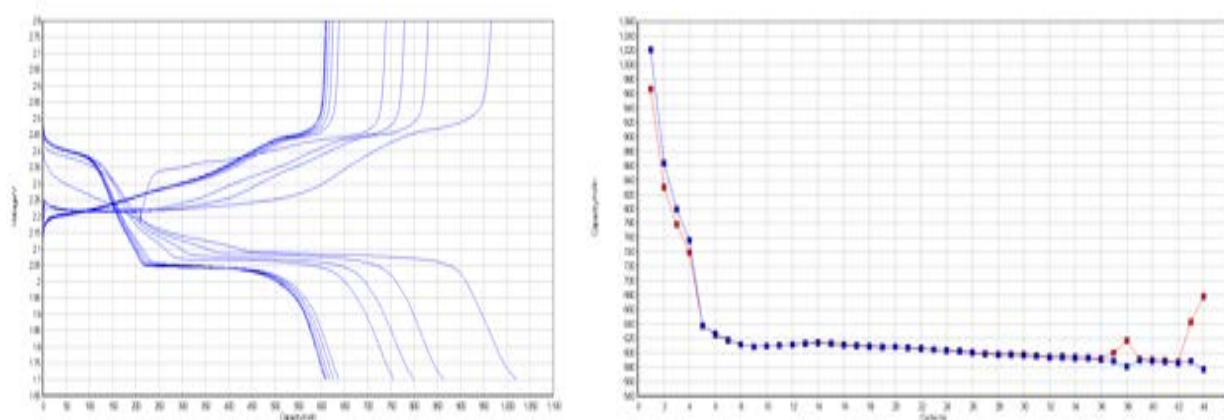


Figura 25. Profili di tensione (1.7 V-2.8 V) degli elettrodi su carbon paper a base di S/KJB/EVA/additivi con miscela di polisolfuri 0.1 M aggiunta all'elettrolita DOL/DME, velocità di scarica C/10, corrente costante. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli a destra.

Infine si riporta (Figura 26) il comportamento degli elettrodi a base di S preparati sempre secondo la stessa ricetta ottimizzata (tabella 2), ma depositati su foglio di carbon cloth. Sono stati aggiunti 30 μ l di soluzione di polisolfuri disciolti nell'elettrolita a base di DOL/DME. Le celle mostrano valori di capacità specifica di 200 mAhg^{-1} al primo ciclo. Questo valore rimane costante solamente per pochi cicli, fino al decimo ciclo in una

cella e fino al terzo nell'altra cella. L'efficienza coulombica risulta compresa tra il 95%-97% nelle due batterie riportate (Figura 27).

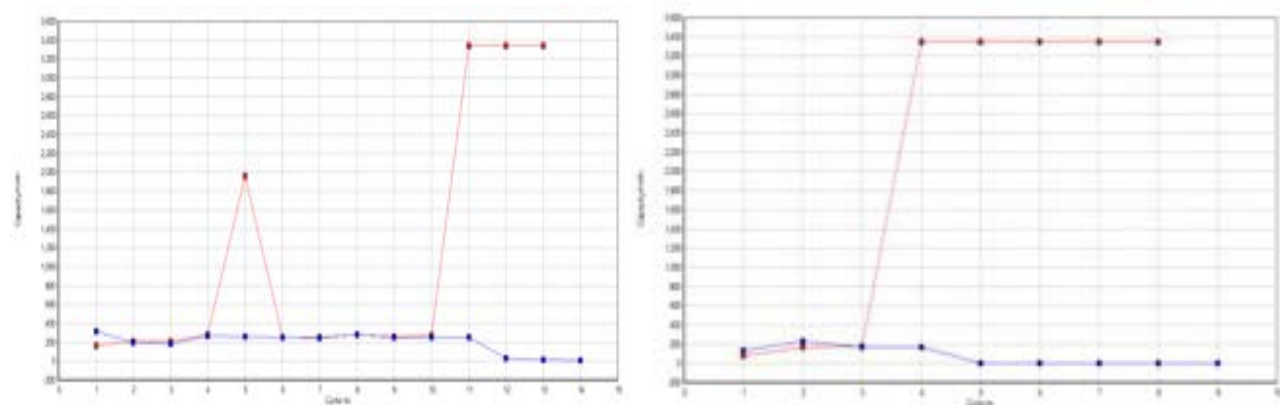


Figura 26: variazione della capacità specifica (1.7 V-2.8 V) in funzione del numero dei cicli degli elettrodi S/KJB/EVA/additivi depositati su carbon cloth con aggiunta della soluzione di polisolfuri all'elettrolita DOL/DME, velocità di scarica a corrente costante, velocità C/10.

L'aggiunta della soluzione di polisolfuri all'elettrolita DOL/DME all'elettrodo costituito da S/KJB/EVA/additivi depositato sul supporto carbon cloth, non ha apportato miglioramenti nelle proprietà elettrochimiche della cella, dove sin dai primi cicli non vengono raggiunti i potenziali di fine carica come si evidenzia dal caratteristico fenomeno di shuttle tipico dei polisolfuri.

In generale abbiamo osservato un sensibile miglioramento delle proprietà elettrochimiche in seguito all'aggiunta dei polisolfuri mediante l'elettrolita come ulteriore carico di materiale attivo oltre allo S presente nel catodo. Dal confronto delle prestazioni elettrochimiche dei vari elettrodi depositati sui tre diversi supporti, si osserva che gli elettrodi depositati su foglio di alluminio mostrano una minore capacità specifica di scarica ed una più bassa efficienza coulombica rispetto soprattutto ai valori ottenuti con elettrodi depositati su carta carbone. In particolare, l'alluminio ha dimostrato di non essere cataliticamente inerte nei confronti dei polisolfuri causando un aumento della resistenza interna che induce un incremento eccessivo del potenziale ed una perdita di capacità solo dopo pochi cicli di carica/scarica della cella. Il supporto a base di carbon paper come collettore di corrente ha permesso quindi di migliorare le proprietà elettrochimiche in termini di capacità ed efficienza coulombica: 30-60 % della capacità specifica e 98-99% dell'efficienza coulombica (Tabella 4), rispettivamente. Gli elettrodi infatti sono risultati essere stabili per 50 cicli con una capacità specifica in scarica costante di circa 600 mAhg⁻¹ (Figura 28).

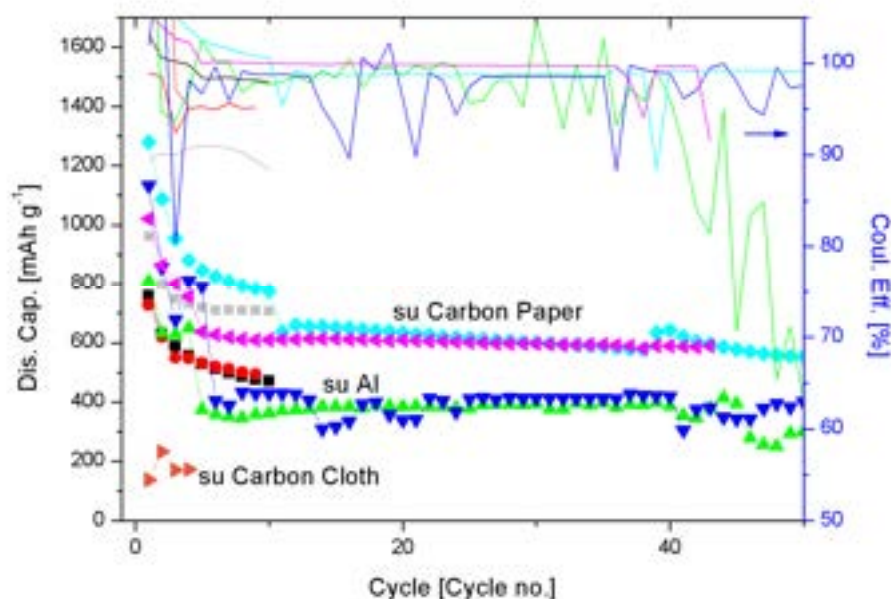


Figura 28. Confronto delle prestazioni elettrochimiche delle celle preparate con gli elettrodi S/KJB/EVA/additivi con aggiunta della soluzione di polisolfuri 0.1 M tramite l'elettrolita depositati su alluminio, carbon paper e carbon cloth in termini di capacità di scarica specifica (mAhg^{-1}) ed efficienza coulombica (%). Linee continue: efficienza coulombica; linee e punti: capacità specifica in scarica a C/10.

2.2.2 Valutazione delle prestazioni elettrochimiche delle batterie semi-flusso Li-polisolfuri

In seguito ai risultati incoraggianti ottenuti per l'aggiunta dei polisolfuri tramite l'elettrolita abbiamo pensato di valutare le prestazioni elettrochimiche delle celle assemblate con elettrodi privi di zolfo nel catodo dove il solo carico di zolfo attivo fosse rappresentato dalla miscela di polisolfuri. Anche in questa analisi sono stati considerati i tre differenti supporti al fine di valutare quanto la scelta di ciascuno potesse incidere sulla resa elettrochimica (Tabella 5). In particolare i nastri catodici composti dalla miscela KJB, legante EVA e additivi funzionali (tabella 2), preparati su alluminio, carbon paper e carbon cloth dopo essere stati essiccati 12 h sotto vuoto a 80 °C sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro per le batterie semi-flusso Li/polisolfuri. Il materiale catodico in questo caso è costituito dalla soluzione di polisolfuri (catolita) aggiunto mediante l'elettrolita costituito da una miscela di DOL-DME 1:1 (v/v), LiTFSI 1 M, LiNO_3 0.1 M. La soluzione catolita è stata preparata aggiungendo 10 ml della soluzione Li_2S_8 (0,5 M) a 40 ml di elettrolita per ottenere una concentrazione finale di Li_2S_8 di 0,1 M. È stato già dimostrato che aggiungendo polisolfuri quali bis (hydroxyorganyl)polysulfides la capacità di cella è aumentata del 25-35% per 50 cicli, presumibilmente in seguito all'aumento della solubilità del Li_2S e Li_2S_2 nelle catene dei polisolfuri [4].

L'anodo è costituito anche in questo caso da un disco di 12 mm di un foglio di Li metallico e il separatore da un disco di 14 mm di micro fibra di vetro Whatman. Il separatore è stato imbevuto con 30 μl di soluzione di catolita. Il contenuto di zolfo nel catolita era di circa 1,20 mg / cm^2 . Sono state quindi assemblate batterie a semi-flusso, utilizzando celle a bottone tipo-2016 e le prestazioni elettrochimiche sono state analizzate mediante cicli di carica/scarica utilizzando un intervallo di potenziale tra 1.7 V e 2.8 V. Le misure galvanostatiche sono state eseguite a corrente costante alla velocità di C/10. Ciascun elettrodo è stato testato su 2 celle analoghe al fine di garantire la riproducibilità dei risultati. Le celle a semi-flusso sono state

assemblate all'interno della camera secca (dry room) mentre i test elettrochimici sono stati condotti mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000.

EVA(Peg 300)-KJB (+ PS)	Su Alluminio	Su Carbon Paper	Su Carbon Cloth
numero dei cicli stabili @ C/10	20	80	160
% capacità teorica (1673 mAh/g)	15% - 30%	50% - 75%	45% - 70%
% efficienza coulombica	92% - 95%	75% - 97%	85% - 99%

Tabella 5. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di KJB/EVA/additivi depositati su alluminio, carbon paper e carbon cloth con aggiunta della soluzione di polisolfuri 0.1 M tramite l'elettrolita, in termini di capacità teorica (%) ed efficienza coulombica (%).

La capacità specifica delle celle assemblate con l'elettrodo depositato su alluminio, è di 430 mAh g⁻¹ al primo ciclo per poi scendere dopo 10 cicli ai valori di 300 mAh g⁻¹ con un'efficienza coulombica del 92-95%. Dai profili di tensione in scarica si osserva come il primo plateau centrato a 2.4 V sia solamente accennato, traducendosi quindi in una minore capacità specifica raggiunta ed una bassa stabilità nel tempo (Figura 29).

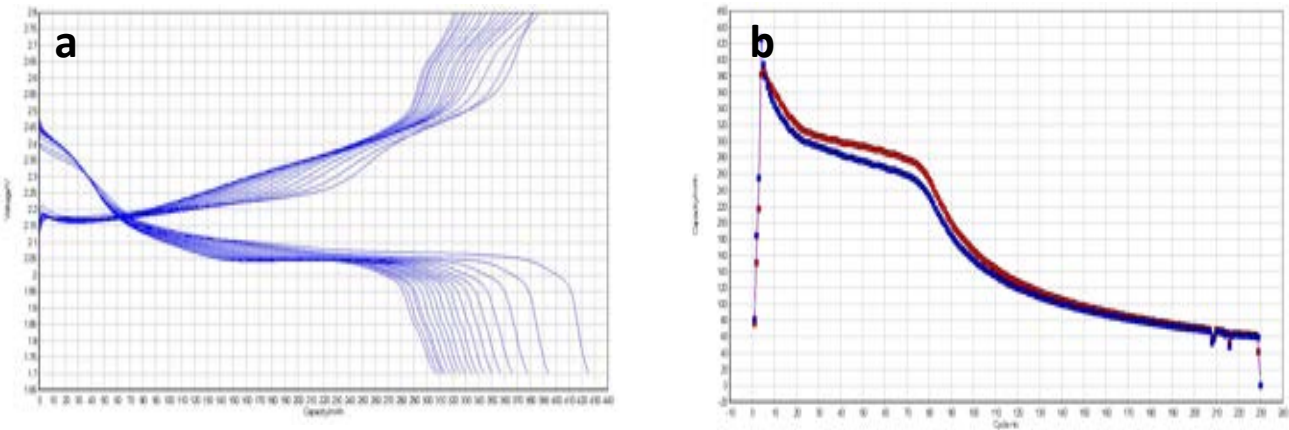


Figura 29. 4287-15-1620.028 Profili di tensione degli elettrodi depositati su alluminio in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di Li₂S_x aggiunti come catolita mediante l'elettrolita DOL/DME, durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10 (a). Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli (b).

La capacità specifica delle celle assemblate con l'elettrodo depositato su carbon paper, è di 1650 mAh g⁻¹ al primo ciclo per poi scendere dopo 20 cicli ai valori di 1100 mAh g⁻¹ con un'efficienza coulombica del 75-97 % (tabella 5). I profili di tensione sono molto simili alle tipiche curve di carica-scarica di una batteria Li / S. Durante la scarica è possibile osservare due distinti plateau centrati a 2.4 e 2.0 V, mentre durante la carica si osserva il tipico plateau che si estende tra 2.2 e 2.4 V corrispondente all'ossidazione della specie maggiormente presente, il Li₂S₄, il principale intermedio redox presente nella soluzione DOL / DME (Figura 30).

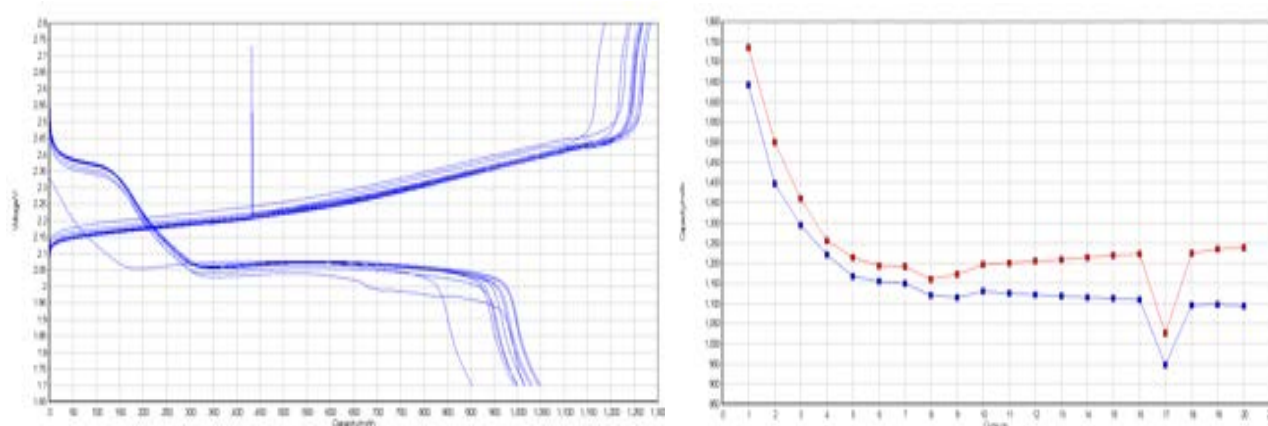


Figura 30. 4302-85-4936.027 Profili di tensione degli elettrodi depositati su carbon paper in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri a base di Li_2S_8 aggiunti come catolita mediante l'elettrolita DOL/DME, durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10 (sinistra). Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli (destra).

La capacità specifica delle celle assemblate con gli elettrodi depositati su carbon cloth, è di 1400 mAh g^{-1} al primo ciclo per poi scendere dopo 10 cicli ai valori di 1000 mAh g^{-1} e a 600 mAh g^{-1} dopo 90 cicli con un'efficienza coulombica che varia dall'85 %- al 99%. Dai profili di tensione è evidente come i plateau di carica e scarica siano comparabili a quelli tipici delle batterie Li / S (Figura 31).

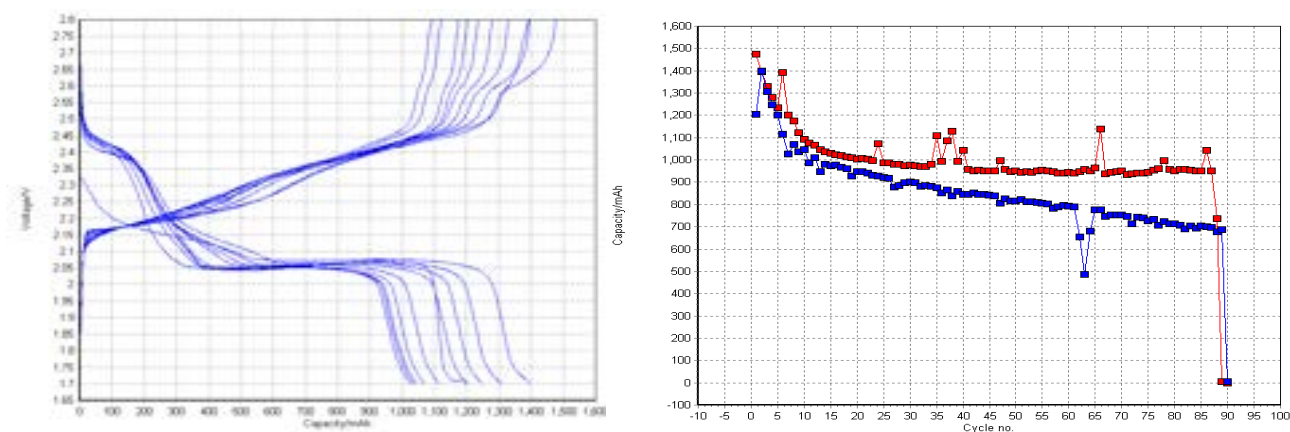


Figura 31. 4393-64-4942.017 Profili di tensione degli elettrodi depositati su carbon cloth senza zolfo, il carico dei materiali attivi è rappresentato solo dalla soluzione di polisolfuri a base di Li_2S_8 aggiunti come catolita mediante l'elettrolita DOL/DME. Profili di tensione durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10. Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli.

Le celle assemblate con gli elettrodi depositati su carbon cloth e carbon paper mostrano prestazioni elettrochimiche sensibilmente più elevate in termini di efficienza coulombica, di capacità specifica e di ciclabilità rispetto a quelle assemblate con elettrodi depositati su alluminio (Tabella 5; Figura 32).

Una spiegazione plausibile potrebbe essere perchè l'alluminio non è un substrato elettrochimicamente inerte in presenza dei polisolfuri, fenomeno questo che crea un aumento di resistenza interna e quindi di sovra potenziale.

Inoltre possiamo affermare che le prestazioni degli elettrodi in generale sono indubbiamente migliorate aggiungendo lo zolfo come fonte di polisolfuri tramite l'elettrolita secondo una configurazione di cella a semi-flusso. Questo dato, pertanto, indicherebbe che nel catodo solamente una parte del carico di zolfo viene coinvolta attivamente nelle reazioni elettrochimiche.

Inoltre possiamo affermare dalle analisi elettrochimiche, dagli studi di stabilità e dalle analisi morfologico strutturali che la colla EVA utilizzata come legante nei vari elettrodi in presenza di zolfo e polisolfuri risulta essere elettrochimicamente stabile favorendo ciclezioni di carica/scarica a lungo termine a buoni valori di capacità specifici.

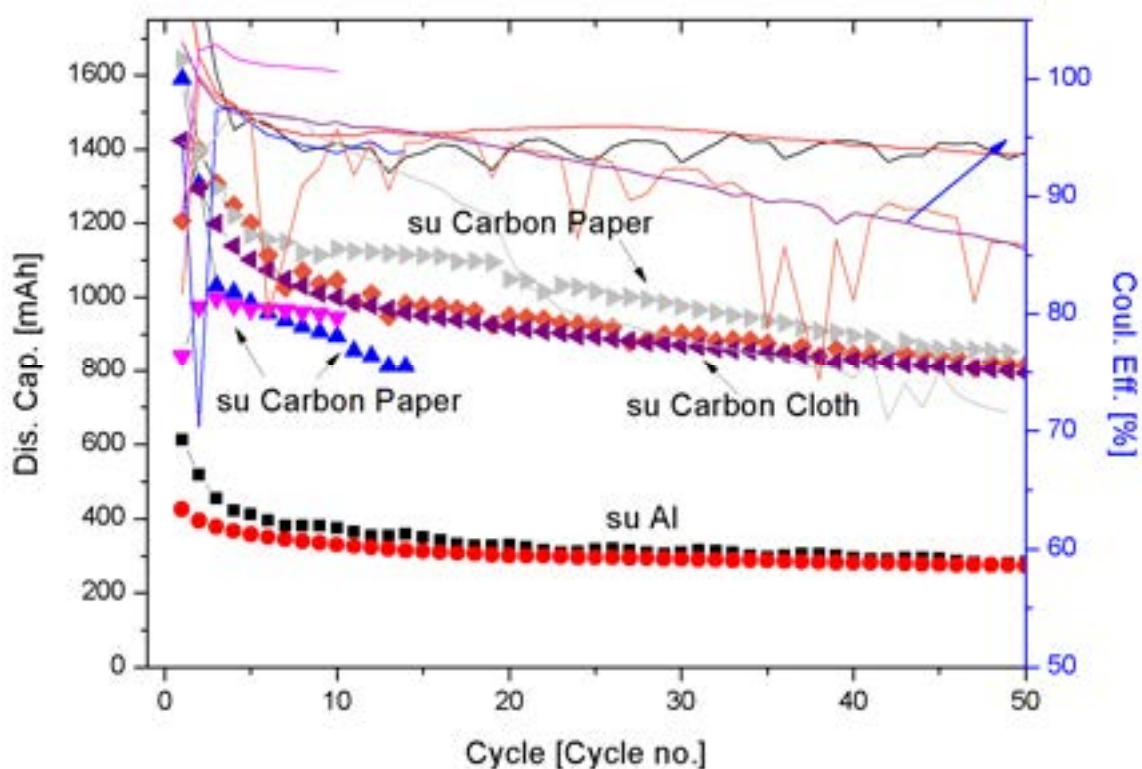


Figura 32. Confronto delle prestazioni elettrochimiche delle celle preparate con gli elettrodi KJB/EVA/additivi depositati su alluminio, carbon paper e carbon cloth con aggiunta della soluzione di polisolfuri 0.1 M tramite l'elettrolita in termini di capacità di scarica specifica (mAh g^{-1}) ed efficienza coulombica (%). Linee continue: efficienza coulombica; linee e punti: capacità specifica in scarica a C/10.

3 Conclusioni

La scelta dei materiali gioca un ruolo critico nello sviluppo della tecnologia delle batterie litio-zolfo. In particolare la necessità di sostituire materiali tossici con quelli eco-compatibili sta diventando un'esigenza sempre più impellente. In questo sono state studiate ed investigate le proprietà e le caratteristiche del copolimero EVA E 06, una combinazione di monomeri a base di etilene e vinile acetato, dispersibile in H_2O , come legante nei nastri catodici al fine di ottenere batterie litio-zolfo con buone prestazioni elettrochimiche. Sono stati preparati ed ottimizzati elettrodi combinando il polimero EVA con additivi funzionali quali plastificanti e disperdenti al fine di favorire una migliore omogeneità e aderenza dei nastri catodici ai supporti porta corrente, migliorando di conseguenza le successive prestazioni elettrochimiche. Inoltre, nella preparazione degli elettrodi sono stati utilizzati due diversi tipi di carbone quali il Super P e il KJB per valutare il loro effetto sulle prestazioni elettrochimiche della cella. È stato quindi evidenziato quanto gli elettrodi preparati con il KJB siano risultati più stabili e più performanti, probabilmente tale miglioramento è da correlare all'alta area superficiale tipica del KJB, che ha permesso plausibilmente allo zolfo di essere globalmente incorporato nei pori della struttura del carbone. La morfologia degli elettrodi è stata valutata mediante microscopia elettronica (SEM), diffrazione ai raggi X e la stabilità termica del copolimero è stata testata mediante analisi TGA/DSC. Sono stati confrontati elettrodi depositati su tre diversi supporti come l'alluminio, il carbon paper e il carbon cloth per poter valutare il loro eventuale coinvolgimento nelle rese elettrochimiche. In particolare è stato osservato quanto le celle preparate con elettrodi depositati su alluminio mostrino un'alta resistenza interna ed una continua perdita di capacità nel tempo in presenza dei polisolfuri aggiunti mediante l'elettrolita. Questo ha permesso di ipotizzare che l'alluminio non rappresenta il supporto ideale per le batterie litio-zolfo, in quanto non è poi così elettrochimicamente inerte allo zolfo e ai polisolfuri.

Infine, risultati promettenti sono stati ottenuti preparando celle secondo la configurazione semi-flusso, in cui l'unico carico di zolfo attivo è rappresentato da una soluzione mista di polisolfuri aggiunta unicamente mediante l'elettrolita. Sono state ottenute celle in cui è stata raggiunta una capacità di 600 mAh g^{-1} stabile anche dopo 90 cicli, con un'efficienza coulombica che varia dall'85% al 99%. Pertanto l'elettrodo a base di carbone KJB/EVA depositato su carbon paper o carbon cloth rappresenta un potenziale candidato per le celle semi-flusso Li/polisolfuri.

In conclusione questo studio ha dimostrato che il legante polimerico EVA E06 idrosolubile possiede un'elevata stabilità elettrochimica in presenza di zolfo e polisolfuri rappresentando un valido legante alternativo ecocompatibile per le batterie Li/S e Li/polisolfuri. L'idea futura è quella di selezionare e valutare leganti idrosolubili diversi con i quali realizzare stese elettrodeiche e valutarne la stabilità elettrochimica.

4 Riferimenti bibliografici

1. X.Fang and H. Peng. A Revolution in Electrodes: Recent Progress in Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries . Small 11(13) (2015), 1488-511.
2. H. J. Peng, J. Q. Huang and Q. Zhang. A review of flexible lithium sulfur and analogous alkali metal chalcogen rechargeable batteries . Chem. Soc. Rev., 46 (2017), 5237-5288.
3. S.S. Zhang, J.A. Read. A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries . J. of Power Sources 200 (2012), 77-82.
4. Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui. A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage . Energy Environ. Sci. 6 (2013), 1552-1558.
5. P. T. Dirlam, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun. The use of polymers in Li-S batteries: A review . Polymer Chemistry, 55 (2017), 1635-1668.
6. S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow. Evaluation on a water-based binder for the graphite anode of Li-ion batteries . J. Power Sour., 138 (2004), 226-231.

7. A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib. LiFePO_4 water-soluble binder electrode for Li-ion batteries . J. Power Sour., 163 (2007), 1047-1052.
8. Z. Chen, L. Christensen, J. R. Dahn. Comparison of PVDF and PVDF-TFE-P as binders for electrode materials showing large volume changes in lithium-ion batteries . J. Electrochem. Soc., 150 (2003), A1073-A1078.
9. P. P. Prosini, M. Di Carli, L. Della Seta, M. Carewska, I. Fuso Nerini. Ethylene vinyl acetate-based binder a promising material to produce high power and high energy electrodes with a prolonged cycle life . Solid State Ionics, 301 (2017), 15-22.
10. M. L. Marín, A. Jiménez, J. López, J. Vilaplana. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate). Kinetic analysis of thermogravimetric data . Journal of Thermal Analysis, 47 (1996), 247-258.
11. P. Wolff, Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid (1972).
12. A. Kichambare, J. Kumar, S. Rodrigues, B. Kumar. Polymer ceramic composite electrolytes: conductivity and thermal history effects . Journal of Power Sources 196 (2011) 3310-3316.
13. J. Xiulei, L. Kyu Tae and L. F. Nazar. A highly ordered nanostructured carbon sulphur cathode for lithium sulphur batteries . Nature Materials, 8 (2009), 500-506.
14. J. Xiulei and L. F. Nazar. Advances in Li-S batteries . J. Mater. Chem., 20 (2010), 9821-9826.
15. A. Manthiram, Y. Fu, and Y.-S. Su. Challenges and Prospects of Lithium-Sulfur Batteries . Acc. Chem. Res., 46 (2013), pp 1125-1134

5. Abbreviazioni ed acronimi

EVA E06: etilen vinile acetato E06

KJB: Ketjenblack

LITFSI: litio bistrifluorometanesulfonilimide

DOL: 1,3-diossolano

DME: 1,2-dimetossietano

LiNO_3 : nitrato di litio

PS: polisolfuri

Li-S: litio-zolfo

PEG: glicole Polietilenico

TGA: analisi termogravimetrica

DTA: analisi termica differenziale

DSC: calorimetria differenziale a scansione