



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di batterie complete litio-zolfo e zolfo-ione

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Mariasole Di Carli

CARATTERIZZAZIONE DI BATTERIE COMPLETE LITIO-ZOLFO E ZOLFO-IONE

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 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 PREPARAZIONE DEI NASTRI ELETTRODICI.....	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	6
3 RISULTATI.....	6
3.1 REALIZZAZIONE DELLA BATTERIA A BASE DI ZOLFO NANOSTRUTTURATO.....	6
3.2 REALIZZAZIONE DELLA BATTERIA A BASE DI NANOSFERE CAVE DI ZOLFO INCAPSULATE IN PVP.....	8
3.3 REALIZZAZIONE DELLA BATTERIA A BASE DI ZOLFO INCAPSULATO IN TITANIA.....	10
3.4 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI A BASE DI SOLFURO DI LITIO	12
3.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELL'ANODO.....	13
3.6 REALIZZAZIONE DELLA BATTERIA ZOLFO-IONE	16
4 CONCLUSIONI.....	19
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20

Sommario

Le batterie litio/zolfo o zolfo-ione rappresentano una classe di batterie molto promettenti, in grado di sostituire le attuali batterie ma a costi decisamente inferiori. In un precedente 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. In questo rapporto i materiali precedentemente sintetizzati sono stati utilizzati per la realizzazione di elettrodi e gli elettrodi sono stati caratterizzati in celle al litio metallico. La principale differenza tra le batterie litio/zolfo e quelle zolfo-ione risiede nel fatto che le prime hanno un anodo di litio metallico e nascono cariche (sono quindi batterie primarie) mentre le seconde possono avere un anodo differente, ad esempio un composto di intercalazione, una lega metallica o un elettrodo a conversione. Le batterie litio/zolfo rappresentano uno dei sistemi a più elevata densità di energia e questo a sfavore di una maggior pericolosità. Le batterie zolfo-ione pur presentando una capacità inferiore offrono sicuramente una maggior affidabilità in termini di sicurezza. In questo rapporto dopo aver caratterizzato i vari materiali verranno realizzati i due tipi di batteria per verificarne le potenzialità in termini di capacità e ciclabilità.

1 Introduzione

Con l'esaurimento dei combustibili fossili le batterie ricaricabili stanno acquistando sempre più importanza, specialmente per l'accumulo di energia da fonti rinnovabili. Finora, le batterie agli ioni di litio hanno permesso con successo l'uso di dispositivi elettronici portatili e utensili elettrici. L'accumulo di energia per uso stazionario pone severe sfide a quanto fatto finora. La necessità di batterie di scala medio-grande è aumentata incredibilmente negli ultimi anni in quanto queste sono richieste sia per l'uso in veicoli elettrici sia come sistemi di accumulo di energia stazionari per applicazione nella rete elettrica. Queste nuove esigenze richiedono un significativo aumento in densità di energia ed un concorrente diminuzione dei costi, che le batterie agli ioni di litio non sono in grado di soddisfare. In contrasto con le applicazioni veicolari che sono vincolate dal volume e peso del sistema di accumulo, l'energia specifica e la densità di energia potrebbero essere anche fattori non strettamente determinanti per i sistemi di accumulo stazionario. Invece, il costo del capitale investito e la vita ciclica rappresentano parametri fondamentali per il mercato stazionario. Prima di trovare una batteria agli ioni di litio ideale che potrebbe soddisfare i requisiti sia per lo stazionario che per applicazioni nel campo dei trasporti, gli sforzi potrebbero concentrarsi su tecnologie a basso costo e possibilmente di lunga vita. Sarebbe di particolare interesse lo sviluppo di batterie che possano dimostrare prestazioni soddisfacenti e a basso costo, anche se questo a scapito della densità di energia e dell'energia specifica. Nel campo scientifico si sta aprendo quindi il cosiddetto scenario delle batterie che vanno "oltre gli ioni di litio": le opzioni sono comunque limitate. Uno dei sistemi più promettente è la batteria Li-S, per cui un maggiore accumulo di energia può potenzialmente essere realizzato attraverso la trasformazione chimica di zolfo elementare, usato come materiale elettrodo positivo, che è convertito in solfuro di litio. Le batterie litio-zolfo e zolfo-ione rappresentano quindi una valida alternativa alle più note batterie agli ioni di litio. Questo grazie alla loro capacità di possedere fino a quattro volte più energia per unità di massa rispetto alle batterie agli ioni di litio. Grazie alla loro elevata densità di energia e al basso costo del materiale attivo, le batterie allo zolfo rappresentano un sistema di accumulo di energia promettente per diverse applicazioni, che vanno dalla stoccaggio stazionario a quello per veicoli elettrici. Tuttavia, tali batterie presentano una serie di problemi che per il momento, ne limitano la commercializzazione. Tra questi, una scarsa ciclabilità dell'elettrodo di zolfo che può depauperarsi dopo pochi cicli di carica-scarica, o la formazione dei polisolfuri che riescono ad attraversare l'elettrolita giungendo fino all'anodo dove possono essere ridotti, determinando una scarsa efficienza Coulombica del sistema. Un'altra questione che riguarda le batterie litio-zolfo è la difficoltà di garantire che esse operino in modo sicuro in quanto vi è la presenza di litio metallico, potenzialmente molto pericoloso in quanto può reagire con il solvente e formare gas esplosivi. D'altro canto la sostituzione del litio metallico con un anodo alternativo garantirebbe una maggior sicurezza anche se a scapito della densità di energia. Si verrebbe a realizzare una batteria zolfo-ione in cui il litio non è mai allo stato metallico. In questo rapporto verranno realizzate sia batterie litio/zolfo che batterie zolfo-ione e si valuteranno i loro limiti e le loro prestazioni.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione dei nastri elettrodi

In questo paragrafo è descritta in maniera generale la preparazione dei nastri elettrodi. Sono state utilizzate due procedure, una in cui è stata utilizzato polivinilacetato come legante e l'altra in cui è stato utilizzato il teflon. In generale, nella prima procedura, sono stati utilizzati 25 mg di materiale a base di zolfo e 7,14 mg di carbone (Super P, MMM Carbon, Belgio). I materiali sono stati pesati e trasferiti in un mulino meccanico. Le polveri sono state miscelate azionando il mulino per alcuni minuti. Una sospensione acquosa di vinavil LIC 01 (Vinavil SpA via Valtellina, 63 - 20159 Milano – Italia) è stata aggiunta alla miscela di polvere e mescolata azionando il mulino per alcuni minuti. La sospensione così ottenuta è stata utilizzata

per depositare uno strato sottile del composto su un foglio di alluminio con una superficie di 16 cm². Dopo evaporazione a 50-80 °C, la procedura è stata ripetuta tante volte quante necessarie per utilizzare l'intera sospensione. La composizione del nastro elettrodo era costituita da 70% (w/w) materiale a base di zolfo, 10% (w/w) colla vinavil, e il 20% (w/w) carbone Super P. Prima della caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi sono stati essiccati per riscaldamento sotto vuoto a 80 °C per 12 h. Gli elettrodi sono stati preparati ritagliando dalla stesa dei dischi con un diametro di 12 mm.

Una procedura alternativa per la preparazione del nastro elettrodo è stata eseguita per la realizzazione degli elettrodi a base di solfuro di litio che prevede l'assenza di acqua. Questo si è reso necessario in quanto il solfuro di litio in presenza di acqua si idrolizza formando idrogeno solforato di litio e idrossido di litio. Il materiale attivo costituito da solfuro di litio è stato mescolato con carbone super P e teflon rispettando il rapporto 70:20:10. In seguito al mescolamento iniziale del materiale attivo con il carbone, al fine di realizzare un'adeguata ricopertura di carbone sulle particelle di solfuro di litio, è stato aggiunto il legante polimerico. I materiali sono stati mescolati in un mortaio di agata al fine di omogeneizzare la miscela. Il nastro catodico così ottenuto è stato calandrato più volte (mediante calandra a rulli) ottenendo nastri aventi spessore attorno 100 micrometri. Gli elettrodi sono stati preparati ritagliando dalla stesa dei dischi con un diametro di 12 mm.

2.2 Caratterizzazione elettrochimica

I catodi ottenuti sono stati analizzati in celle a bottone tipo-2032 utilizzando diversi elettroliti liquidi come LiTFSI (1 M)-1,3 diossolano ed etilenglicoldietilere (1:1 v/v); perclorato di litio (1M) etilen glicol dimetil etere e dietilen glicol dimetil etere (1:1 v/v); LiTFSI (1 M), LiNO₃ (0.1 M), 1,3 diossalano e 1,2 dimetossietano (1:1 v/v). Come contro-elettrodo è stato utilizzato un disco di litio metallico (diametro = 14 mm), ed un disco di fibra di vetro (diametro pari a 18 mm) come separatore. Le celle così assemblate, sono state investigate mediante cicli di carica/scarica condotti tra 2.6 V (limite in carica) e 1.5 V (limite in scarica), a 0.1C. Ciascun elettrodo è stato testato su 2 celle analoghe al fine di garantire la riproducibilità dei risultati. Le semicelle catodiche sono state assemblate all'interno di ambienti ad atmosfera controllata (camera secca) mentre i test elettrochimici sulle semicelle sono stati condotti mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000.

3 Risultati

3.1 Realizzazione della batteria a base di zolfo nanostrutturato

In figura 1 sono rappresentate le curve di scarica relative al primo, terzo, quinto e decimo ciclo. Il materiale presenta una capacità iniziale di 570 mAh/g pari a circa il 34 % della capacità teorica dello zolfo. Tale valore decresce progressivamente, fino ad arrivare a 69 mAh/g alla fine del decimo ciclo. Come evidenziato, l'elettrodo perde l'82 % della capacità durante i primi 10 cicli.

La figura 2 riporta la capacità specifica dell'elettrodo di zolfo in carica (pallini rossi) ed in scarica (pallini verdi) in funzione del numero dei cicli. Si può notare che il valore relativo al primo ciclo, pari a 540 mAh/g, è inferiore a quello rilevato durante la scarica. Ciò sta a indicare che il Li₂S, una volta formato, non viene completamente ossidato e non partecipa interamente alle reazioni elettrochimiche successive. Inoltre, è possibile che i polisolfuri in soluzione siano stati ridotti chimicamente all'anodo a formare uno strato passivante sul litio metallico. La perdita di capacità prosegue fino al 20° ciclo riducendosi a valori veramente bassi, pari a 22 mAh/g. raggiunto questo valore la perdita di capacità si arresta.

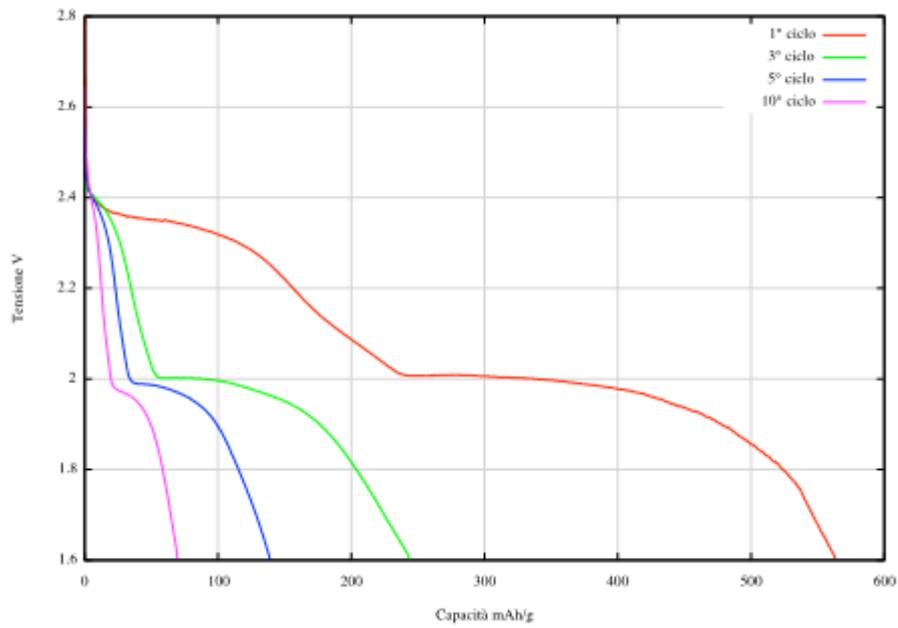


Figura 1. Profili di tensione in scarica al primo (curva rossa) al terzo (curva verde) al quinto (curva blu) ed al decimo (curva viola) ciclo di una cella contenente zolfo nanometrico come materiale attivo.

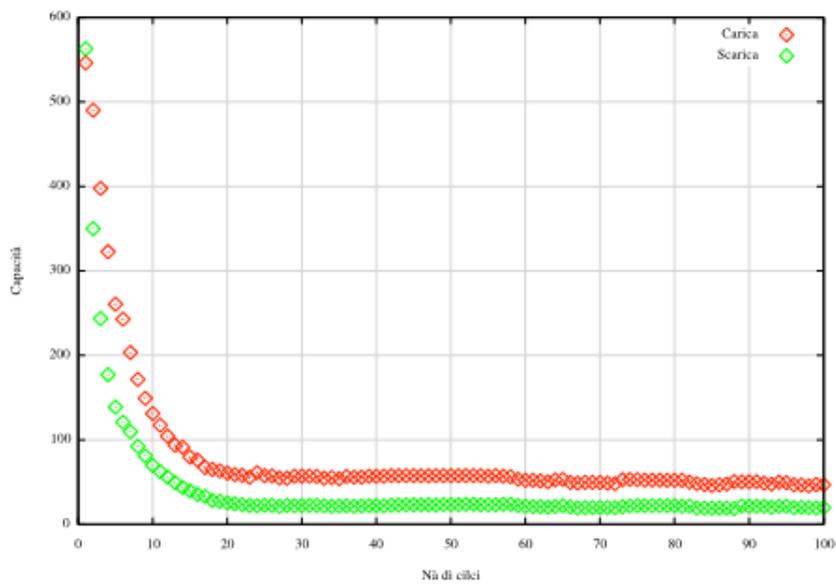


Figura 2. Capacità specifica dell'elettrodo di zolfo in scarica (pallini verdi) ed in carica (pallini rossi) in funzione del numero dei cicli.

3.2 Realizzazione della batteria a base di nanosfere cave di zolfo incapsulate in PVP

La figura 3 riporta le caratteristiche elettrochimiche delle nanosfere cave di zolfo incapsulato nel PVP come descritte da Cui et al. [1] Nella figura sono riportate i tipici profili di tensione in scarica-carica cella a base di nanosfere di zolfo incapsulato nel PVP registrate a diversi regimi di correnti (C/10, C/5 e C/2, al regime 1C corrisponde una corrente pari a 1.673 mA / g) nel potenziale gamma di 2,6-1,5 V a temperatura ambiente. Le capacità specifiche sono state calcolate sulla base della massa dello zolfo senza contare il peso del carbone o del PVP. Il carico elettrodico tipico di zolfo nell'elettrodo era di circa 1 mg cm⁻². A C/10, è stata registrata una capacità di 1.179 mAh g⁻¹, mentre a velocità di scarica più elevate pari a C/5 e C/2, l'elettrodo è stato in grado di liberare una capacità di 1.018 e 990 mAh g⁻¹ rispettivamente. I profili di tensione di scarica, a tutte e tre le densità di corrente, sono tipici di quelli di un elettrodo a base di zolfo caratterizzato da un comportamento con due plateau, il primo centrato intorno a 2.25 V ed il secondo a circa 2.0 V. In carica dopo un picco iniziale, si assiste ad un processo continuo ad una tensione inferiore ai 2.4 V.

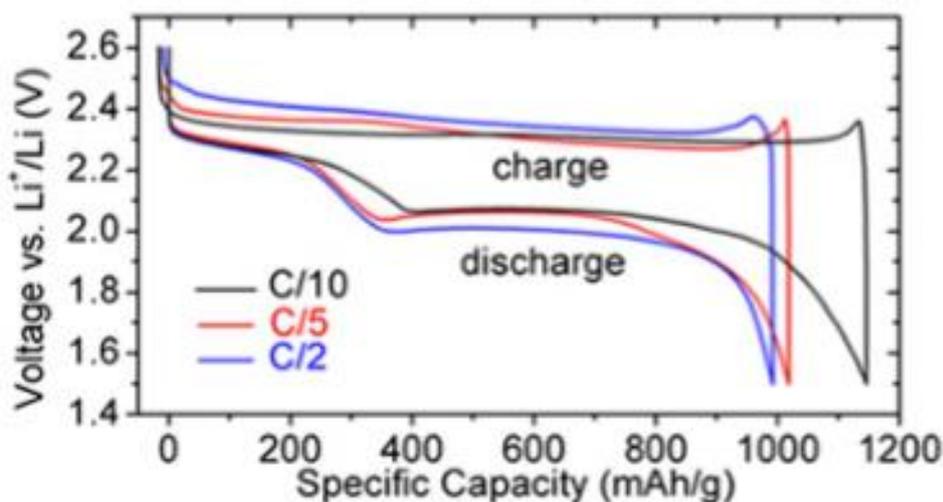


Figura 3. Profili di tensione in scarica-carica di una cella a base di nanosfere di zolfo incapsulato nel PVP così come riportate da Cui et al. registrate a diversi regimi di correnti (C/10, C/5 e C/2, al regime 1C corrisponde una corrente pari a 1.673 mA g⁻¹) nel range di tensione compreso tra 2,6-1,5 V a temperatura ambiente (figura tratta dal rif. 1).

La figura 4 riporta il profilo di carica e scarica per il materiale da noi sintetizzato seguendo il metodo di Cui et al. [1]. L'elettrodo aveva un peso di 5.74 mg ed è stato ciclato ad una corrente di 0.96 mA. Considerando la capacità specifica dello zolfo segue che la capacità dell'elettrodo era di 9.6 mAh e che la corrente di scarica usata corrisponde ad un rate di scarica pari a C/100, un rate di scarica molto basso. Si nota innanzitutto che i profili di tensione sono simili a quelli riportati da Cui et al. in cui si riscontrano i due tipici plateau dello zolfo, il primo centrato intorno a 2.2 V ed il secondo a circa 2.0 V. In carica, anche in questo caso, si assiste ad un picco iniziale seguito da un processo piatto di carica ad una tensione prima di poco inferiore e poi di poco superiore ai 2.4 V. Quello che invece è assai differente sono i valori della capacità specifica che nel nostro caso sono notevolmente più bassi (150 mA g⁻¹ vs. i 1.018 e 990 mAh g⁻¹ riportati da Cui) nonostante il rate di scarica sia particolarmente basso (C/100). la figura 5 riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli in carica e scarica. Si notano essenzialmente due cose: i) la capacità in carica è molto elevata rispetto a quella scaricata; ii) la capacità in scarica rimane praticamente ferma intorno ai 150 mAh g⁻¹

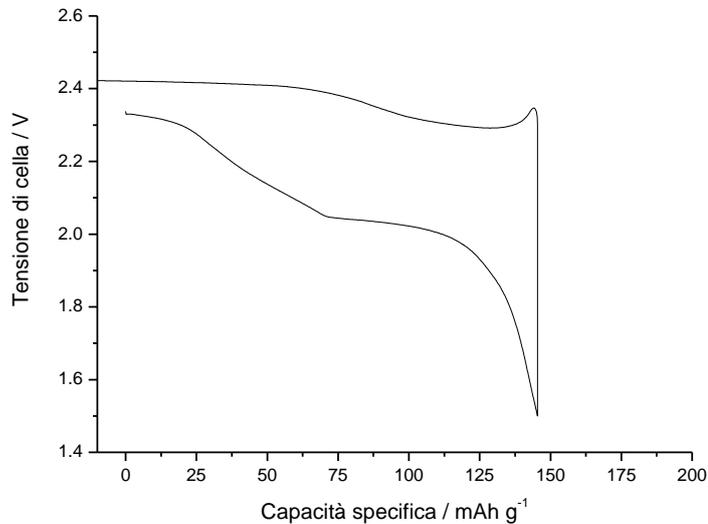


Figura 4. Profilo di tensione in scarica-carica di una cella a base di nanosfere di zolfo incapsulato nel PVP registrate a C/100 (corrisponde ad una corrente pari a 0.016 mA g^{-1}) nel range di tensioni compreso tra 2,6-1,5 V a temperatura ambiente. La quantità di materiale attivo nell'elettrodo era di 5.74 milligrammi.

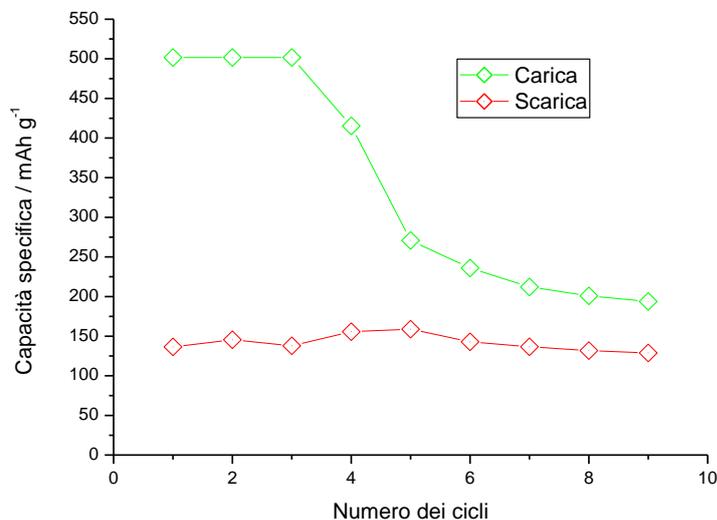


Figura 5. Capacità specifica in funzione del numero dei cicli per la cella riportata in figura 4.

A causa della elevata disperdibilità delle nanosfere S, ulteriori modificazioni superficiali su queste particelle diventano molto facili. Lo studio di Cui ha mostrato che semplicemente modificando la superficie delle nanosfere con un sottile strato di conduttore polimerico, il poli (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), la prestazione del catodo può essere ulteriormente migliorata, in particolare per quanto riguarda la capacità ad elevate velocità di scarica. Sempre seguendo il lavoro di Cui abbiamo provato a modificare la superficie delle nanosfere con il PEDOT. La figura 6 riporta il profilo di carica e scarica per il materiale ricoperto con il PEDOT. L'elettrodo aveva un peso di 5.74 mg ed è stato ciclato ad una corrente di 0.84 mA. Considerando la capacità specifica dello zolfo segue che la capacità dell'elettrodo era di 8.43 mAh e che la corrente di

scarica usata corrisponde ad un rate di scarica pari a C/100. Il profilo di tensione in carica è simile a quello registrato per il materiale senza il rivestimento in polimero conduttore: Si nota che il valore medio di tensione del primo plateau è superiore ai 2.2 V mentre il secondo è spostato leggermente in basso rispetto ai 2.0 V. Inoltre a fine scarica il materiale presenta una lunga coda che si protrae molto più a lungo rispetto al materiale precedente. Le prestazioni dell'elettrodo sono sicuramente migliorate dopo l'aggiunta del PEDOT in quanto la capacità specifica è praticamente raddoppiata portandosi ad oltre 300 mAh g⁻¹. Tale valore è comunque ancora molto distante dai valori riportati da Cui. La ciclabilità dell'elettrodo non è stata buona in quanto sono stati effettuati solo pochi cicli prima che la cella si deteriorasse. I risultati presentati sono stati ripetuti due volte per sincerarsi che fossero replicabili. Purtroppo anche nel secondo caso i risultati sono stati notevolmente inferiori a quelli riportati da Cui et al. Una delle possibili differenze è da ascrivere al basso valore del carico catodico presente nei lavori di Cui (circa 1 mg cm²) rispetto ai nostri. Occorre comunque evidenziare che nel nostro lavoro sono state utilizzate correnti di scarica molto più basse di quelle usate da Cui che avrebbero potuto compensare l'elevato carico elettrodico.

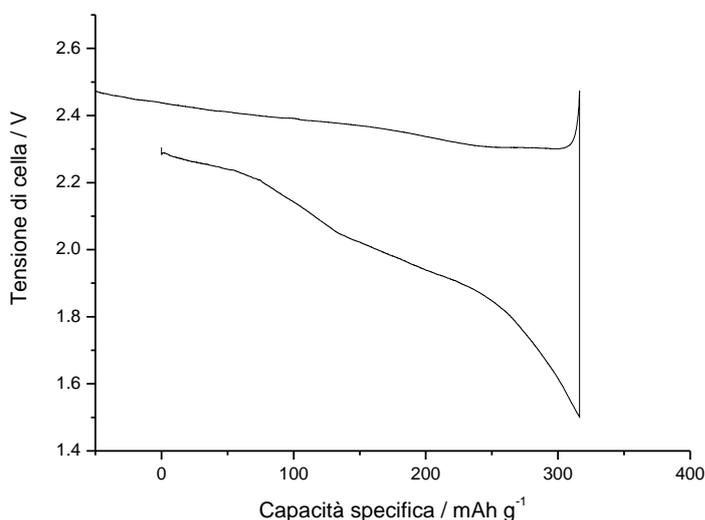


Figura 6. Profilo di tensione in scarica-carica di una cella a base di nanosfere di zolfo incapsulato nel PVP registrate a C/100 (corrisponde ad una corrente pari a 0.016 mA g⁻¹) nel range di tensioni compreso tra 2,6-1,5 V a temperatura ambiente. La quantità di materiale attivo nell'elettrodo era di 5.74 grammi.

3.3 Realizzazione della batteria a base di zolfo incapsulato in titanio

Il materiale a basi di zolfo e titanio ha dato degli ottimi risultati in termini di capacità specifica. La figura 7 mostra i profili della tensione in cella per vari cicli. La capacità rilevata nel primo ciclo di scarica è stata di 1395 mAh/g pari a circa l' 88 % del valore teorico dello zolfo. La cella mostra un valore di 1290 mAh/g e 1270 mAh/g nel terzo e quinto ciclo mentre si attesta intorno ai 1120 mAh/g alla fine del decimo ciclo. La perdita di capacità in questo tratto è del 18 % del valore iniziale.

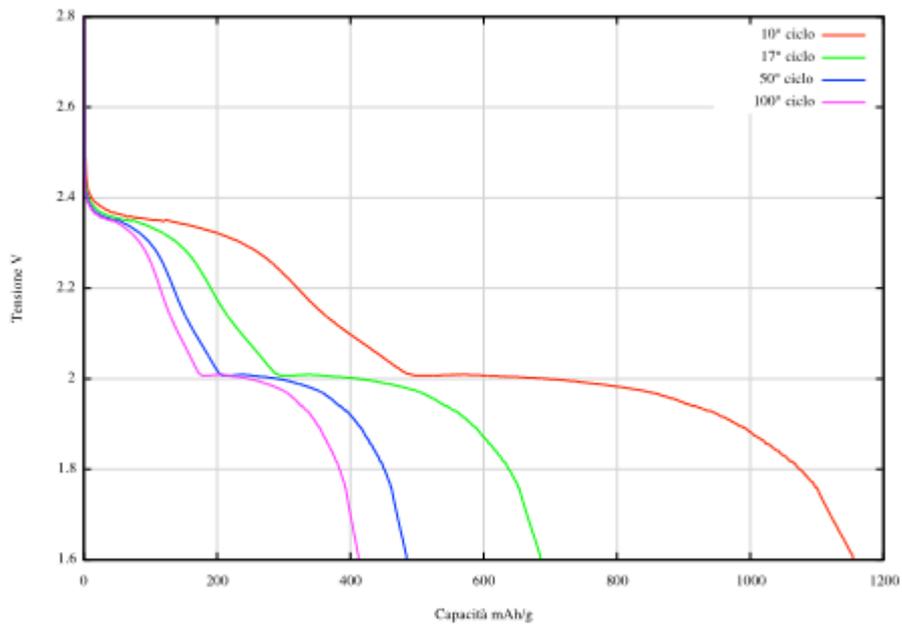


Figura 7. Profili di tensione in scarica al primo (curva rossa) al terzo (curva verde) al quinto (curva blu) ed al decimo (curva viola) ciclo di una cella contenente zolfo incapsulato in titania come materiale attivo.

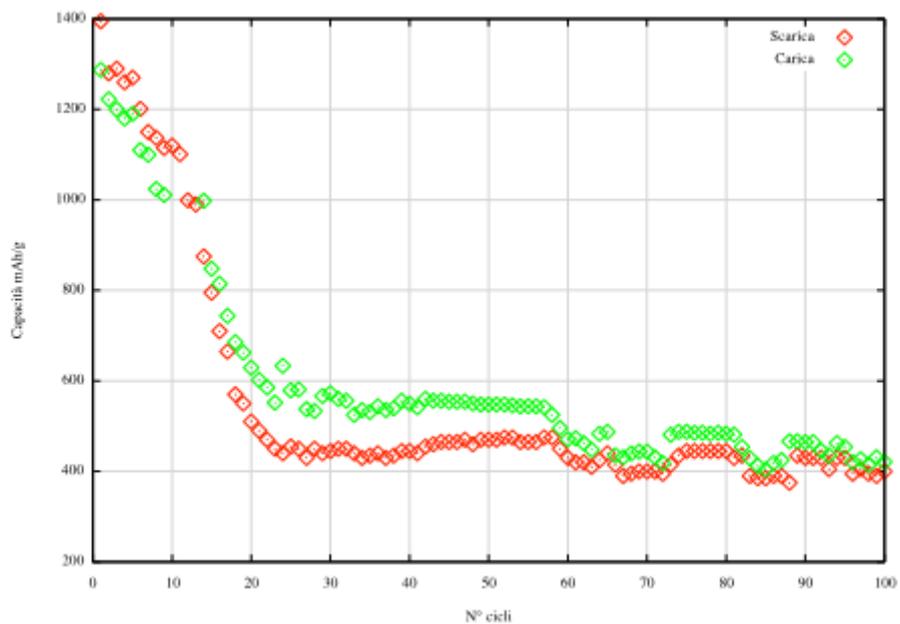


Figura 8. Capacità specifica dell'elettrodo di zolfo incapsulato in titania in carica (pallini verdi) ed in scarica (pallini rossi) in funzione del numero dei cicli.

L'andamento della capacità in funzione del numero dei cicli è presentato in figura 8. Come è possibile notare, la cella, dopo la perdita iniziale, la capacità si mantiene a circa 450 mAh/g fino alla fine del centesimo ciclo. Molto probabilmente, dopo i primi cicli di funzionamento, le continue variazioni di volume al catodo causano la distruzione della morfologia iniziale del materiale. In particolare, a seguito della scarica, la forte espansione dello zolfo elementare comporta la rottura delle rigide shell di biossido di titanio che circondano le particelle. Tuttavia, il TiO₂, oltre a costituire un limite meccanico alla mobilità dei polisolfuri può adsorbire tali ioni e impedire la loro diffusione all'interno dell'elettrolita.

3.4 Caratterizzazione dei materiali a base di solfuro di litio

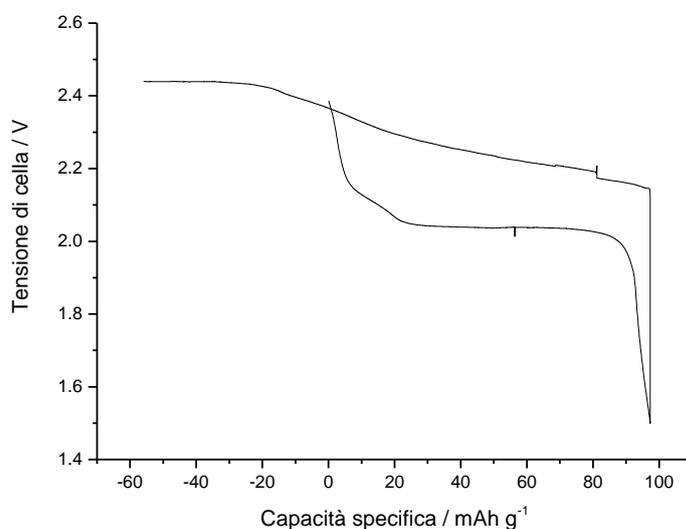


Figura 9. Profilo di tensione in scarica-carica di una cella a base di solfuro di litio preparato tramite 15 minuti di macinazione registrate a C/150 (corrisponde ad una corrente pari a 0.007 mA g⁻¹) nel range di tensioni compreso tra 2,6-1,5 V a temperatura ambiente. La quantità di materiale attivo nell'elettrodo era di 13.05 milligrammi.

La figura 9 riporta il profilo di carica e scarica per il materiale sintetizzato per via meccano-chimica per 15 minuti. L'elettrodo aveva un peso di 13.05 mg ed è stato ciclato ad una corrente di 0.1 mA. Considerando la capacità specifica dello solfuro di litio segue che la capacità dell'elettrodo era di 15 mAh e che la corrente di scarica usata corrisponde ad un rate di scarica pari a C/150. Si nota innanzitutto che il plateau a 2.2 V è quasi del tutto assente e tutta la capacità in scarica è da addebitarsi al plateau a 2.0V. La capacità specifica è bassa, inferiore a 100 mA g⁻¹. In carica il materiale carica un surplus di 60 mAh g⁻¹.

La figura 10 riporta il profilo di carica e scarica per il materiale sintetizzato per via meccano-chimica per 60 minuti. L'elettrodo aveva un peso di 13.57 mg ed è stato ciclato ad una corrente di 0.1 mA. Considerando la capacità specifica dello solfuro di litio segue che la capacità dell'elettrodo era di circa 15 mAh e che la corrente di scarica usata corrisponde ad un rate di scarica pari a C/150. Anche in questo caso il plateau a 2.2 V è del tutto assente e tutta la capacità in scarica è ascrivibile al plateau a 2.0V. La capacità specifica è salita a 180 mA g⁻¹. In carica il materiale carica un surplus di oltre 300 mAh g⁻¹ (dato non mostrato in figura). Risultati analoghi ai precedenti sono stati ottenuti con gli altri campioni macinati per tempi più lunghi.

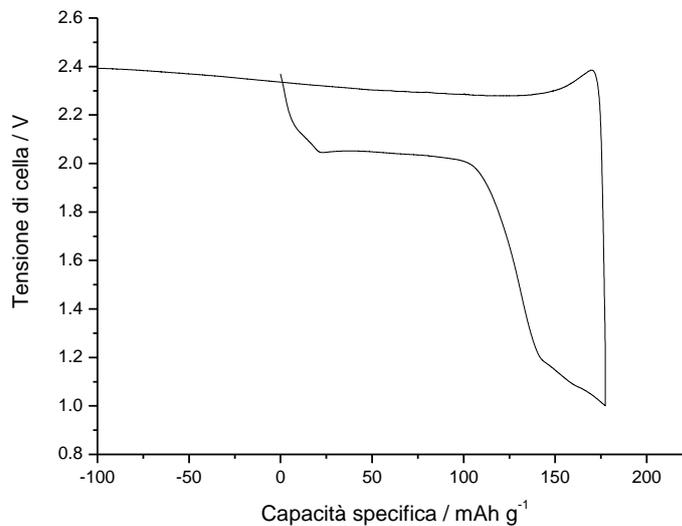


Figura 10. Profilo di tensione in scarica-carica di una cella a base di solfuro di litio preparato tramite 60 minuti di macinazione registrate a C/150 (corrisponde ad una corrente pari a 0.007 mA g^{-1}) nel range di tensioni compreso tra 2,6-1,5 V a temperatura ambiente. La quantità di materiale attivo nell'elettrodo era di 13.05 milligrammi.

3.5 Caratterizzazione elettrochimica dell'anodo

Nelle batterie agli ioni di litio l'anodo è rappresentato da un elettrodo ad intercalazione basato sulla grafite. La grafite, grazie alla sua struttura laminare, può ospitare gli ioni litio intercalandoli tra i piani mentre gli elettroni vengono delocalizzati all'interno della banda di conduzione. Durante il processo di riduzione degli ioni litio su un elettrodo di grafite, prima del vero e proprio processo di intercalazione, avvengono una serie di fenomeni che sono di fondamentale importanza. Tali fenomeni sono la decomposizione dell'elettrolita, la co-intercalazione del solvente e la formazione di un film che, per analogia con il comportamento di certi metalli, è detto di passivazione. Quando un elettrodo di grafite è immerso in una soluzione elettrolitica non acquosa (ad esempio un sale di litio sciolto in un carbonato organico) ed il suo potenziale è portato a valori minori di 100 mV vs. Li, avviene una reazione di decomposizione a carico del solvente. Tale reazione può portare alla formazione di un film sulla superficie della grafite, formato da prodotti di decomposizione dell'elettrolita e del solvente, che si comporta come una interfase elettrolita solida (SEI) [2]. Le caratteristiche del SEI sono di essere un buon conduttore ionico, saldamente legato alla superficie della grafite ed elettricamente isolante. La reazione di decomposizione dell'elettrolita si fermerà allorché lo spessore del SEI sarà abbastanza elevato da evitare fenomeni di tunneling elettronico. Quando questo avviene gli ioni litio, attraverso il SEI, potranno giungere sulla superficie della grafite ed intercalarsi in essa senza che avvengano ulteriori decomposizioni dell'elettrolita. Questa interpretazione, dovuta a Fong et al. [3], è oggi generalmente accettata per descrivere il comportamento relativo all'intercalazione di litio nella grafite. La formazione del SEI è fortemente influenzata dal tipo di solvente utilizzato nell'elettrolita. I carbonati alchilici quali l'etilen-carbonato ed il dietil-carbonato sono particolarmente efficaci nella formazione del film di passivazione al contrario del propilen-carbonato incapace di formare un film di passivazione robusto. Gao et al. [4] hanno dimostrato che le prestazioni di celle allo zolfo erano inficiate in presenza di elettroliti basate sui carbonati alchilici, anche se presenti in piccole quantità come co-solventi, a causa della reattività dei carbonati nei confronti degli ioni disolfuro, estremamente reattivi. Nel caso delle batterie allo zolfo o allo ione solfuro, il problema fondamentale è che la ossido-riduzione dello zolfo

procede attraverso una serie di polisolfuri, che sono per lo più solubili in solventi organici comuni, compresi quelli impiegati nelle soluzioni elettrolitiche impiegate nelle batterie. Quindi, nonostante il fatto che il prodotto finale (Li_2S) è essenzialmente insolubile, le fasi intermedie vedono una migrazione di specie redox-attive dal catodo verso l'anodo, dove possono reagire con il litio metallico. Negli ultimi dieci anni, un'attenzione particolare è stata posta nell'attività di ricerca per superare questa situazione concentrandosi sulla minimizzazione della solubilità di polisolfuri. Sono così stati sviluppati una serie di sistemi elettrolitici in cui la coppia litio-zolfo può funzionare egregiamente. Sulla base di quanto esposto in letteratura l'archetipo di elettrolita più adatto per la coppia Li/S oggi usato è un elettrolita liquido basato su di una miscela binaria di 1,3-diossolano (DIOX) e 1,2-dimetossietano (DME) [5]. Generalmente la proporzione di solvente è 1: 1 in volume. Il solvente è poi addizionato con bis litio (tri-fluoromethanesulfonyl) imide ($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, LiTFSI) in concentrazione 1 M. In aggiunta a questo elettrolita sono stati proposti altri elettroliti liquidi basati sul DME o analoghi del DME ad alto peso molecolare con formula generica $\text{CH}_3[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n\text{OCH}_3$, con $2 < n < 5$, composti noti anche come Glymes (G_n); diglime (G_2), triglime (G_3), tetraglime (G_4) etc. In particolare il tetraglime, noto anche come TEGDME, è stato utilizzato, sia come singolo solvente sia in miscela con DIOX. Purtroppo anche questi eteri alchilici sono incapaci di formare il film di passivazione e per tale motivo la grafite non può essere usata come elettrodo negativo. Per cercare un anodo da accoppiare al catodo basato sul solfuro di litio sono state effettuate diverse prove.

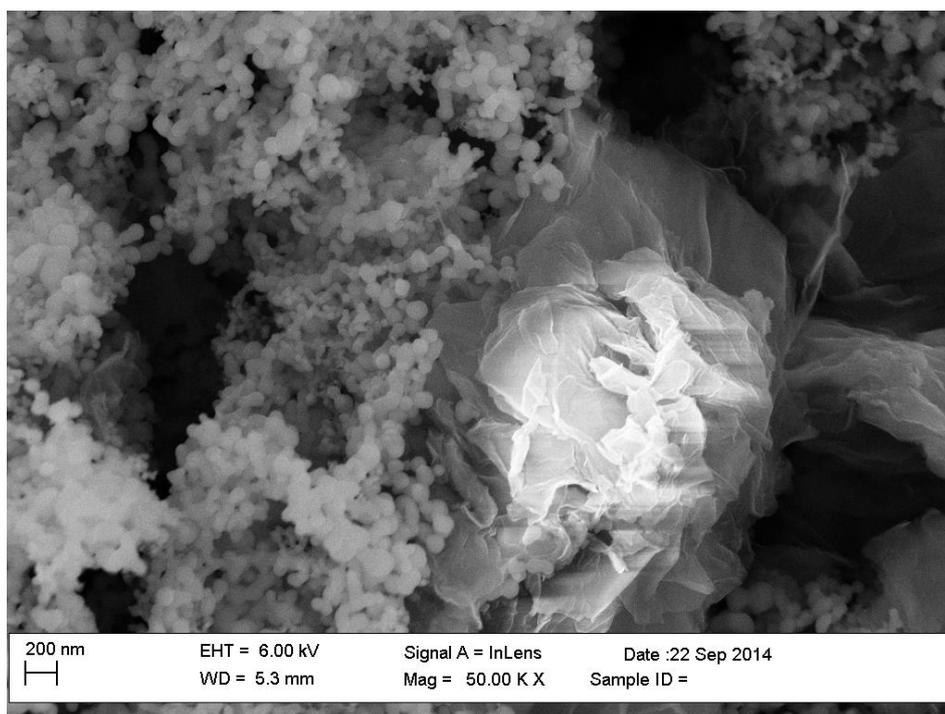


Figura 11. Fotografia al microscopio elettronico a scansione del materiale formato da nanosfere di silicio depositate su ossido di grafene ridotto.

Molti dei materiali si sono rivelati inadatti. Tra tutti però il silicio nanometrico supportato da fogli di grafene si è rivelato adatto a lavorare con l'elettrolita sviluppato per le batterie allo zolfo. Questo materiale era stato già sviluppato come anodo per le batterie litio ione tradizionali. La figura 11 riporta una foto SEM del materiale. Si osserva la struttura del silicio metallico sottoforma di sfere di dimensioni nanometriche depositato sulla superficie di ossido di grafene ridotto. I fogli di grafene sono impilati tra loro a formare una struttura a forma di rosa del deserto. Le sfere di silicio hanno un diametro intorno ai 100 nm e sono abbastanza uniformi tra loro. Questo materiale è stato utilizzato per la realizzazione di un elettrodo

circolare da 1.0 cm di diametro e testato in una cella che utilizza litio come contro-elettrodo. La figura 12 mostra i primi dieci cicli di carica e scarica della cella riempita con una soluzione di 1,3-diossolano (DIOX) e 1,2- dimetossietano (DME) 1:1/ LiTFSI 1M. Durante il primo ciclo di scarica la cella è capace di scaricare circa 1.6 mA (in questo caso non è stata calcolata la capacità specifica in quanto non si conosceva bene il carico elettrodico del silicio) ad una tensione media di scarica di 120 mV vs. Li. Durante la successiva carica vengono restituiti circa 1.1 mA. La tensione media di carica è di 400 mV. La capacità irreversibile persa durante il primo ciclo di scarica è di 0.5 mA. Dopo questa primo ciclo la cella inizia a funzionare in maniera abbastanza reversibile.

La figura 13 mostra la capacità in scarica e carica e l'efficienza Coulombica cioè il rapporto tra la capacità recuperata in carica (Q_c) e quella necessaria per la scarica (Q_s) per i primi dieci cicli. Questo rapporto è circa 0.65 durante il primo ciclo e migliora sensibilmente sin dal secondo ciclo portandosi a 0.95 e dopo 10 cicli è salito a 0.97. Le capacità in carica e scarica si mantengono costanti ad un valore di poco superiore a 1.0 mA.

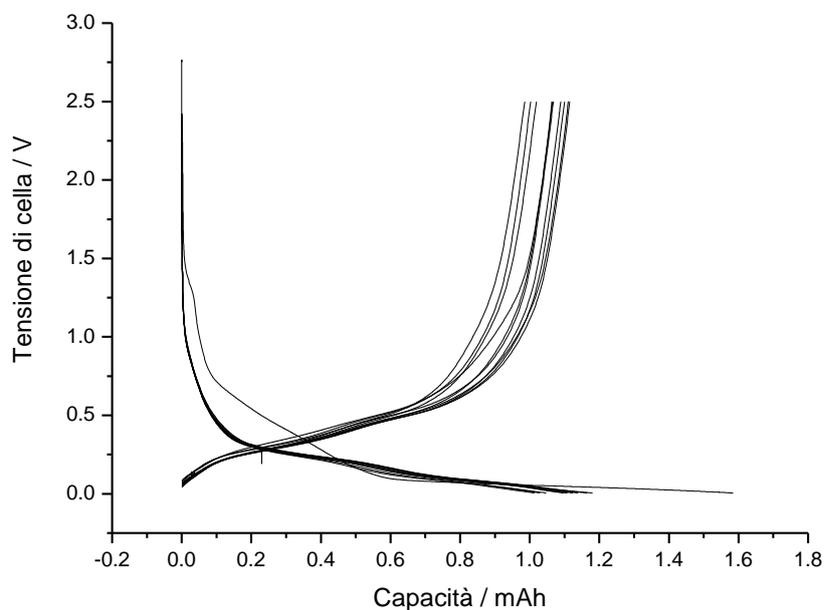


Figura 12. Profili di tensione in scarica-carica di una cella a base di nanosfere di silicio supportate da grafene ciclata ad una corrente pari a 0.1 mA in 1,3-diossolano (DIOX) : 1,2- dimetossietano (DME) 1:1/ LiClO₄ 1M.

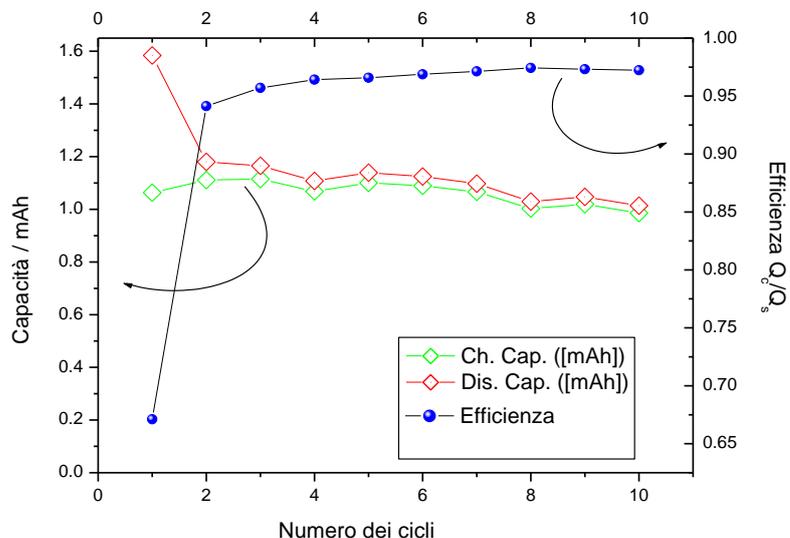


Figura 13. Capacità specifica (a sinistra) ed efficienza Coulombica (a destra) in funzione del numero dei cicli per la cella riportata in figura 12.

3.6 Realizzazione della batteria zolfo-ione

Sono state realizzate delle batterie zolfo-ione con la seguente configurazione:

Li₂S/1,3-diossolano (DIOX) e 1,2- dimetossietano (DME) 1:1/ LiTFSI 1M/Si su grafene

Come catodo è stato utilizzato il materiale preparato aggiungendo del carbone e del pirrolo al solfuro di litio e precedentemente caratterizzato. Il materiale durante la prima carica presentava una capacità specifica di 440 mAh g⁻¹ ed una capacità reversibile di circa 300 mAh g⁻¹. Il peso dell'elettrodo era di 7.0 mg cui corrisponde una capacità al primo ciclo di 3.0 mA ed una reversibile di 2.1 mA. Come anodo è stato utilizzato il materiale formato da nanosfere di silicio supportate da ossido di grafene ridotto. E' stato preparato un elettrodo negativo da 1 cm². La caratterizzazione di un elettrodo di tale materiale aveva dato come risultato una capacità irreversibile pari a 2.05 mA ed una reversibile di circa 1.41 mA. I due elettrodi sono stati accoppiati in una cella a bottone. La cella è stata riempita con una soluzione di 1,3-diossolano (DIOX) e 1,2- dimetossietano (DME) 1:1/ LiTFSI 1M contenente anche 0.1 M di LiNO₃. la cella è stata caratterizzata da un punto di vista elettrochimico facendola ciclare tra 3.25 V in carica e 0.5 V in scarica ad una corrente di 1.7 mA. La figura 14 riporta il profilo di tensione in funzione della capacità. Si osserva come il primo ciclo di carica sia ben sviluppato. La cella partendo da una tensione di circa 0.4 V aumenta progressivamente con il progredire della carica portandosi ad un plateau localizzato a 1.25 V. Quindi dopo aver accumulato circa 1.0 mA (corrispondente approssimativamente al 50% della carica totale accumulata durante il primo ciclo) sale bruscamente per portarsi sopra ai 2.0 V per poi continuare a crescere in maniera più lenta fino a raggiungere la tensione di fine carica. La capacità totale accumulata corrisponde a 2.5 mA, superiore alla capacità dell'anodo. Purtroppo nella successiva scarica la cella non riesce a restituire che una piccola frazione di questa capacità (meno dell'1%) e la tensione di cella si porta velocemente al valore di fine scarica. Nei successivi cicli di carica e scarica si assiste ad un altalenare della tensione di cella tra il valore massimo e quello minimo senza accumulare praticamente che una piccola frazione della capacità

teorica del materiale. Per cercare di capire il motivo del fallimento della cella è stata preparata una seconda cella a T in polipropilene nella quale un terzo elettrodo di litio metallico fungeva da pseudo elettrodo di

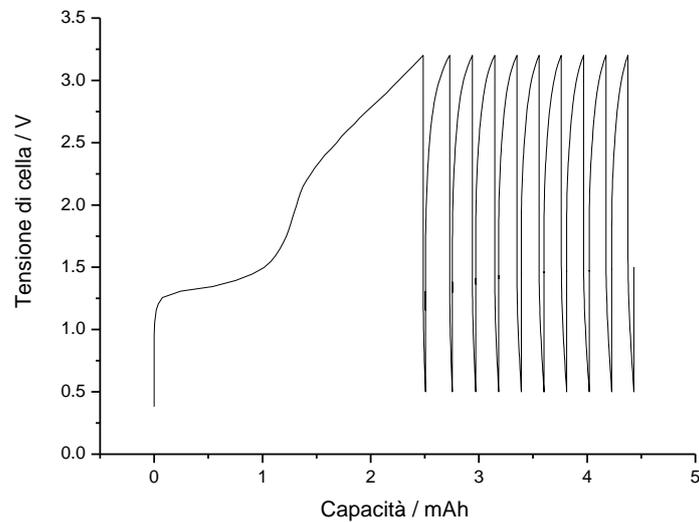


Figura 14. Tensione di cella in funzione della capacità per la cella zolfo-ione formata da solfuro di litio e nanosfere di silicio.

riferimento. La cella è stata riempita con una soluzione di 1,3-diossolano (DIOX) e 1,2- dimetossietano (DME) 1:1/ LiTFSI 1M contenente anche LiNO_3 . La figura 15 riporta la tensione dell'anodo e del catodo in funzione della capacità specifica (calcolata tenendo in considerazione solo il peso dell'elettrodo più leggero cioè dell'anodo) rispetto al terzo elettrodo di litio.

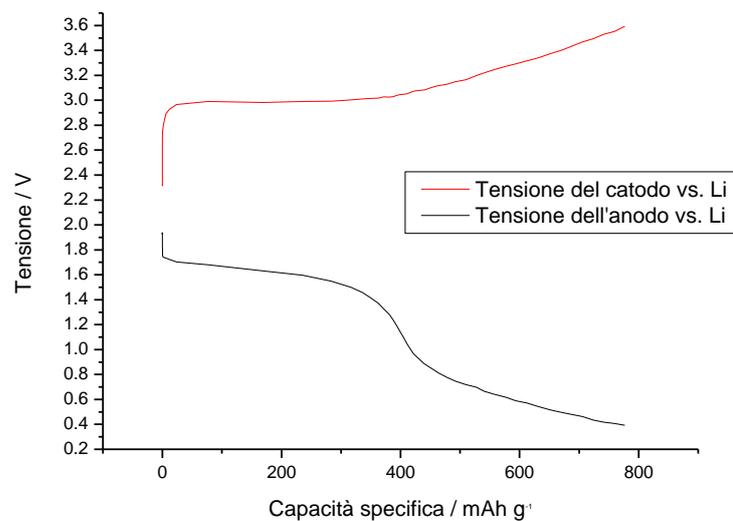


Figura 15. Tensione del catodo e dell'anodo in funzione della capacità per la cella zolfo-ione formata da solfuro di litio e nanosfere di silicio rispetto ad un terzo elettrodo di litio metallico durante il primo ciclo di carica.

Si può osservare come il profilo in carica dell'elettrodo catodico sia molto simile a quello mostrato dall'elettrodo quando ciclato in una cella al litio. Al contrario la tensione registrata risulta più alta rispetto ai 2.4 V come registrato in precedenza. Infatti la tensione si porta dagli originali 2.32 V a circa 3.0 V e rimane pressoché costante con il progredire della carica. Quando la capacità ha raggiunto circa 400 mA g^{-1} la tensione del catodo riprende lentamente a salire fino a raggiungere i 3.5 V al termine del processo di carica. Al contrario il profilo dell'anodo risulta profondamente diverso da quanto registrato in una cella al litio. L'anodo si porta su un plateau centrato a 1.6 V e lo mantiene fin quando la capacità accumulata è di circa 400 mA g^{-1} . Quindi la tensione inizia a scendere prima bruscamente e poi più lentamente ed al termine della carica la stessa ha raggiunto i 380 mV. Dal confronto con il materiale ciclato nella cella al litio appare chiaro che lo stesso, quando è utilizzato nella batteria zolfo-ione, non si riesce a litiare in quanto la tensione non scende ai valori tipici della formazione della lega Li-Si. La figura 16 riporta la tensione dell'anodo e del catodo in funzione della capacità specifica rispetto al terzo elettrodo di litio durante il successivo ciclo di scarica. In questa figura si nota chiaramente che mentre l'elettrodo catodico si porta ad una tensione di scarica, tipica dell'elettrodo a base di solfuro di litio a circa 2.0 V vs. Li, quello anodico parte da poco meno di 1.0 V per terminare a 1.2 V, valori praticamente non coerenti con la formazione della lega Li-Si.

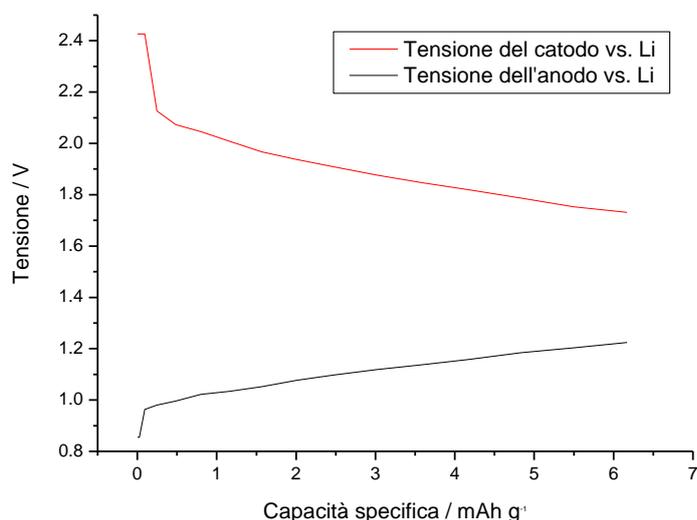


Figura 16. Tensione del catodo e dell'anodo in funzione della capacità per la cella zolfo-ione formata da solfuro di litio e nanosfere di silicio rispetto ad un terzo elettrodo di litio metallico durante il primo ciclo di carica.

Per descrivere il comportamento della cella possiamo ipotizzare che durante il processo di carica il catodo è soggetto ad un processo di ossidazione corretto con la trasformazione del solfuro in zolfo. Con buona probabilità, ed in accordo con i dati riportati in letteratura, questo zolfo si lega al solfuro di litio formando dei polisolfuri solubili che migrano nell'elettrolita fino a raggiungere l'anodo. L'anodo di silicio purtroppo non risente dell'effetto passivante del nitrato di litio e il litio che si è legato al silicio reagisce con i polisolfuri per formare di nuovo solfuro di litio. Pertanto, la shuttle di polisolfuro tra il catodo e l'anodo consuma il litio nell'anodo distruggendo la lega Li-Si. tale andamento è riportato graficamente nella figura 17. Di conseguenza la tensione dell'elettrodo negativo non scende mai ai valori tipici della lega Li-Si. Durante il successivo processo di scarica la tensione dell'elettrodo negativo sale rapidamente in quanto non c'è litio legato al silicio. Inoltre nei successivi cicli di carica e scarica non può essere ciclata nessuna capacità in quanto il catodo, che rappresenta l'unica fonte di litio, è stato completamente depletato del suo contenuto di litio.

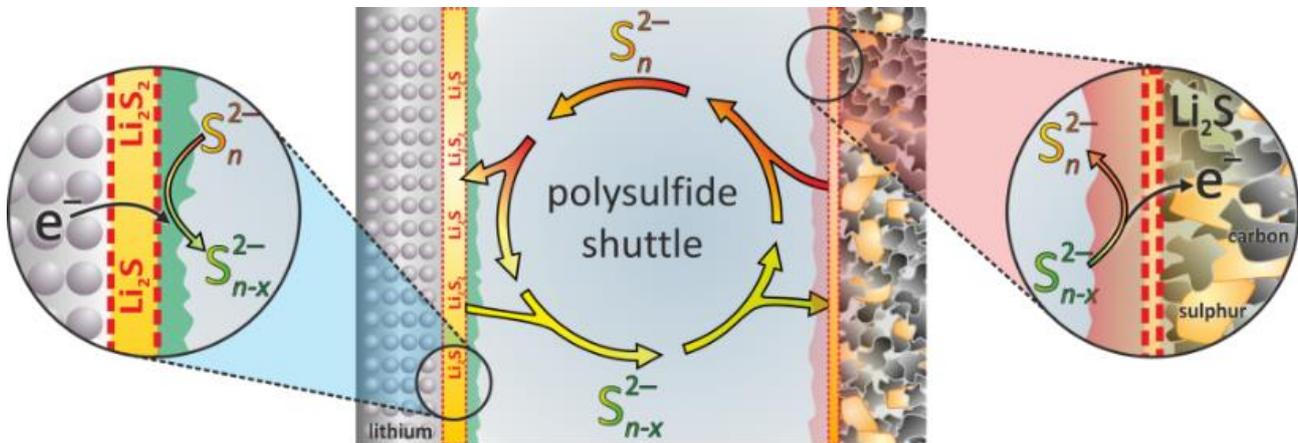


Figura 17. Descrizione del processo di shuttle responsabile del mancato funzionamento della batteria zolfo-ione. Il litio contenuto nella lega Li/Si (a sinistra) cede elettroni ai polisolfuri (S_n^{2-}) che si sono formati sul catodo e che tramite l'elettrolita hanno raggiunto la superficie dell'anodo per formare specie a più alto grado di riduzione (S_{n-x}^{2-}). Queste si solubilizzano nell'elettrolita e possono di nuovo raggiungere la superficie del catodo dove cedono elettroni ossidandosi a formare di nuovo i polisolfuri e chiudendo così il ciclo di shuttle. Immagine tratta da Adelhelm et al. [5].

4 Conclusioni

L'obiettivo di introdurre una tecnologia di batterie di nuova generazione che superino in prestazione le batterie agli ioni di litio ed abbiano un costo accessibile può essere raggiunto utilizzando lo zolfo come materiale catodico. La ricerca sulle batterie allo zolfo, iniziate in sordina nel lontano 1960 sta in questi ultimi anni facendo grandi passi avanti. Il contenimento dello zolfo all'interno del catodo è risultata critica per raggiungere elevate capacità specifiche. Il materiale ottenuto racchiudendo lo zolfo in ossido di titanio ha permesso la realizzazione di una batteria litio-zolfo con una capacità al primo ciclo di scarica di 1395 mAh/g pari a circa l'88 % del valore teorico dello zolfo. La capacità è diminuita nei cicli successivi fino alla fine del 25° ciclo. Quindi la capacità si mantiene a circa 450 mAh/g fino alla fine del centesimo ciclo. I risultati ottenuti dimostrano l'efficacia della configurazione core-shell nella progettazione multifunzionale di un catodo a base di zolfo. In particolare, l'elevata capacità osservata durante i primi cicli è da imputare alle ridotte dimensioni delle particelle che consentono un utilizzo quasi totale del materiale attivo. Inoltre, la presenza delle shell di TiO_2 rappresenta una barriera contro la diffusione dei polisolfuri. Nonostante il materiale sia ancora inadatto per la costruzione di una batteria commerciale, i risultati ottenuti costituiscono un importante passo avanti nella risoluzione dei problemi legati alla perdita di capacità in una cella Li-S. ulteriori miglioramenti sono ancora necessari al catodo per arrivare alla realizzazione di un prodotto commerciale. Il contenimento di polisolfuri è fondamentale per aumentare la durata del ciclo e ridurre al minimo la perdita di capacità. Il raggiungimento delle piene prestazioni è di vitale importanza per migliorare la densità di energia. Studi fondamentali sono necessari per comprendere e controllare meglio questo processo. Occorre inoltre un approccio più realistico e scalabile alla progettazione dei materiali per fornire un'elevata densità di energia a basso costo. Per quanto riguarda le batterie zolfo-ione queste, pur se è stato dimostrato che è possibile estrarre efficacemente ioni litio dal catodo di solfuro di litio, è stato anche dimostrato che le batterie zolfo-ione non riescono a restituire che una piccola frazione di questa

capacità (meno dell'1%) in quanto la tensione di cella si porta velocemente al valore di fine scarica. Nei successivi cicli di carica e scarica si assiste ad un altalenare della tensione di cella tra il valore massimo e quello minimo senza accumulare praticamente che una piccola frazione della capacità teorica del materiale. Questo comportamento è stato spiegato considerando che il litio contenuto nell'anodo cede elettroni ai polisolfuri che si sono formati al catodo e che tramite l'elettrolita hanno raggiunto la superficie dell'anodo in modo da formare specie a più alto grado di riduzione. Queste si solubilizzano nell'elettrolita e possono di nuovo raggiungere la superficie del catodo dove cedono elettroni ossidandosi a formare di nuovo i polisolfuri e chiudendo così il ciclo di shuttle. In conclusione, tenendo sempre ben presente che occorrono innovazioni fondamentali sull'elettrodo negativo per ridurre le preoccupazioni dovute alla presenza di litio metallico e che occorre confinare molto efficacemente gli ioni polisulfuro nel catodo per evitare i fenomeni di shuttle, possiamo affermare che lo zolfo rimane senza dubbio un materiale catodico praticabile per il futuro dell'accumulo energetico.

5 Riferimenti bibliografici

1. E. Peled, "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model", *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 2047-2051.
2. Fong, U. Von Sacken and J. Danh, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2009-2013.
3. Gao, M.A. Lowe, Y. Kiya, D. Abru, " Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies ", *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011)25132-25137.
4. J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson, "A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries" *Journal of Power Sources*, 255 (2014) 204-218.
5. P. Adelhelm, C.L. Hartmann, M. Busche, C. Eufinger, J. Janek, "From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries", *Beilstein Journal of Nanotechnology* (2015) 6, 1016-1055.
6. 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.