



Ricerca di Sistema elettrico

Effetto dei polisolfuri di litio sulle prestazioni di batterie litio-zolfo

G. Tarquini, M. Di Carli, M. Moreno, P. P. Prosinì

EFFETTO DEI POLISOLFURI DI LITIO SULLE PRESTAZIONI DI BATTERIE LITIO-ZOLFO

G. Tarquini¹, M. Di Carli², M. Moreno², P.P. Prosini²

¹ Università degli Studi di Roma, Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria Via del Castro Laurenziano 7 – 00161 Roma

²Laboratorio 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 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI DEI POLISOLFURI	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTRODI CONVENZIONALI	6
2.2.1 Elettrodi Li_2S	6
2.3.2 Elettrodi S/C.....	9
2.3.2.1 Carbone	9
2.3.2.2 Sali di litio nell'elettrolita.....	12
3 CONCLUSIONI	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20

Sommario

In questo rapporto vengono riportate le prove di caratterizzazione elettrochimica di batterie litio-zolfo. Sono stati utilizzati materiali catodici convenzionali a cui sono stati addizionati polisolfuri di litio disciolti in una soluzione 1:1 di diossolano/dimetossietano. I materiali catodici utilizzati sono elettrodi composti di solfuro di litio o zolfo con carbone aggiunto come supporto conduttivo. Le caratterizzazioni hanno avuto lo scopo di verificare gli effetti dell'aggiunta dei polisolfuri sulle prestazioni di batterie Li-S convenzionali. A tal fine sono state preparate soluzioni di polisolfuri a concentrazione 0.5 M in miscela di solventi diossolano/dimetiletere. Le misure di caratterizzazione elettrochimica sono state eseguite su elettrodi di solfuro di litio (Li_2S) o su elettrodi composti S/C preparati partendo da zolfo e carbone miscelati in opportuni rapporti stechiometrici. In particolare sono stati utilizzati 2 diversi tipi di carbone, il Ketjen Black e il Super P, e 3 diversi sali di litio, il perclorato, il trifluorometansolfonato ed il bis(trifluorometan)sulfonilimmide. La caratterizzazione elettrochimica è stata condotta effettuando cicli di carica e scarica in condizioni galvanostatiche e riportando i valori di capacità specifica ed efficienza Coulombica al variare del numero di cicli.

1 Introduzione

Durante il funzionamento di una batteria litio-zolfo (Li-S) si assiste alla dissoluzione nell'elettrolita dei polisolfuri di litio. L'effetto di questi polisolfuri è molteplice: limita fortemente l'efficienza Coulombica ed il funzionamento nel tempo della batteria a causa dell'effetto shuttle tra anodo e catodo, tuttavia permette un utilizzo più efficiente dello zolfo che allo stato solido risulta scarsamente conduttivo. Gli elettrodi di zolfo convenzionali mostrano spesso dei valori di capacità molto bassi perché la formazione dei polisolfuri avviene solamente all'interfaccia con l'elettrolita, mentre la maggior parte dello zolfo risulta inattiva.

In questo documento sono studiati gli effetti dell'aggiunta di polisolfuri a batterie con elettrodi convenzionali, S/carbone e Li_2S /carbone, con lo scopo di migliorarne le prestazioni, saturando la soluzione elettrolitica ed inibendo in questo modo la dissoluzione dello zolfo presente negli elettrodi.

Complessivamente la presenza di elevate concentrazioni di polisolfuri in soluzione potrebbe causare diversi problemi durante il funzionamento della batteria. In primo luogo l'anodo di litio richiede un'efficace "protezione" per prevenire l'effetto shuttle. Inoltre le soluzioni di polisolfuri possono risultare instabili, si possono osservare precipitazioni di solfuri e polisolfuri insolubili che tendono a saturare i pori del supporto. Pertanto, nelle batterie Li-S che utilizzano soluzioni di polisolfuri è necessaria l'aggiunta nell'elettrolita di additivi che permettano la formazione di uno strato di passivazione stabile sulla superficie del litio metallico, proteggendolo in questo modo dai polisolfuri. Il principale additivo in uso per questo scopo è il nitrato di litio LiNO_3 [1-3].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi dei polisolfuri

Sono state preparate soluzioni di polisolfuri a concentrazione 0.5 M in DOL/DME.

Tutte le operazioni di manipolazione dei materiali sono state eseguite in assenza di umidità, all'interno di una camera secca.

Per la sintesi sono stati miscelati in mortaio d'agata Li_2S (46 mg) e S (224 mg), messi sotto agitazione magnetica in 2 ml di soluzione a 80°C per 7 giorni. Successivamente la soluzione è stata messa in stufa a 60°C per altri 7 giorni. Al termine dei trattamenti termici la soluzione presenta una colorazione rosso-bruno senza presenza di corpo di fondo.

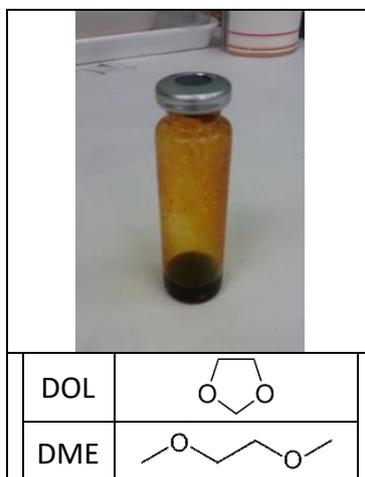


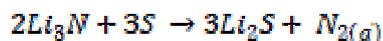
Figura 1 Polisolfuri in DOL/DME

2.2 Caratterizzazione elettrodi convenzionali

Le misure di caratterizzazione elettrochimica sono state eseguite su elettrodi convenzionali composti di Li_2S /carbone e S /carbone. Negli elettrodi convenzionali l'aggiunta dei polisolfuri ha lo scopo di proteggere le celle dall'effetto shuttle. Infatti la presenza in soluzione di polisolfuri permette la formazione di un SEI (solid electrolyte interface) estremamente stabile che protegge il litio metallico[4]. Negli elettrodi standard i polisolfuri sono stati aggiunti sotto forma di soluzioni di Li_2S_8 0.1M in DOL/DME. Le caratterizzazioni eseguite prevedono 10 cicli di carica e scarica con correnti costanti di C/10. Sono state effettuate inoltre misure con un maggiore numero di cicli o in cui è stata variata la corrente di scarica. La finestra di potenziale utilizzata nelle caratterizzazioni è compresa al massimo tra 1,5 e 3,2 V. Le diverse caratterizzazioni vengono descritte nel dettaglio nei seguenti paragrafi.

2.2.1 Elettrodi Li_2S

Vengono di seguito riportate le misure di caratterizzazione elettrochimica eseguite su elettrodi di solfuro di litio (Li_2S). Nel caso degli elettrodi di Li_2S sono state realizzate esclusivamente prove di ciclazione galvanostatica. Gli elettrodi utilizzati nelle batterie sono stati prodotti partendo da solfuro di litio prodotto per via meccano-chimica. La sintesi in laboratorio dell' Li_2S consiste nel mescolamento di Li_3N e S con un rapporto in peso 1:1. Questo rapporto è equivalente, in moli, ad un leggero eccesso di litio che serve ad eliminare l'eventuale acqua adsorbita nelle polveri. È importante che tutta l'acqua presente venga eliminata vista l'elevata igroscopicità del solfuro, che altrimenti si degraderebbe immediatamente. La miscela di Li_3N e S è stata mescolata con la tecnica del ball-milling intenso per 1h; durante il trattamento si realizza la formazione di Li_2S in base alla seguente reazione:



Successivamente, al campione di Li_2S si aggiunge carbone super P con rapporto in peso rispettivamente 9:1 e la miscela viene sottoposta a ball-milling intenso per 8h.

Il materiale prodotto è stato utilizzato per la preparazione delle stese elettrodiche; la composizione degli elettrodi testati è stata la seguente: S 70%; C 20%; PTFE 10%.

Per facilitare il confronto vengono prima riportati i grafici relativi ad uno degli elettrodi testati in una batteria Li-S senza polisolfuri aggiunti nell'elettrolita. La Figura 2 mostra i profili di tensione in carica e scarica in funzione della capacità specifica (Figura 2a). L'elettrodo è stato testato per 10 cicli con una corrente pari a C/10. La capacità specifica iniziale è circa 350 mAh/g, che corrisponde circa al 30% della capacità teorica del solfuro di litio. Durante i successivi cicli si osservano curve regolari con una buona reversibilità, anche se si assiste ad una graduale diminuzione dei valori di capacità specifica.

Nella Figura 2b viene riportata la capacità specifica in carica e scarica e la efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli. Quest'ultima tende a aumentare con il numero dei cicli, indicando un incremento della reversibilità del processo di carica e scarica. Tuttavia l'efficienza Coulombica mostra valori sempre inferiori a 0,9; questo comportamento suggerisce la presenza di reazioni parassite che influenzano le prestazioni della batteria anche nei cicli successivi al primo.

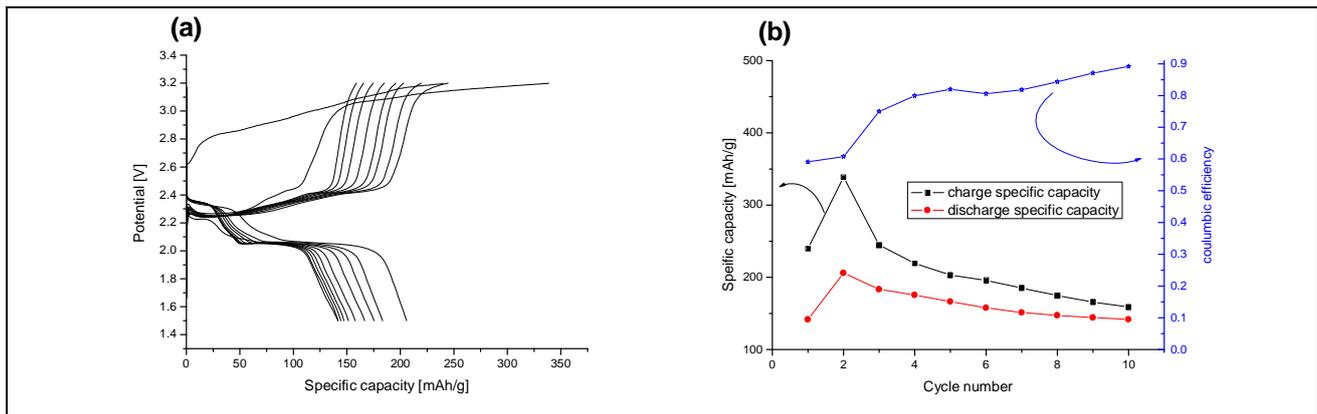


Figura 2 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

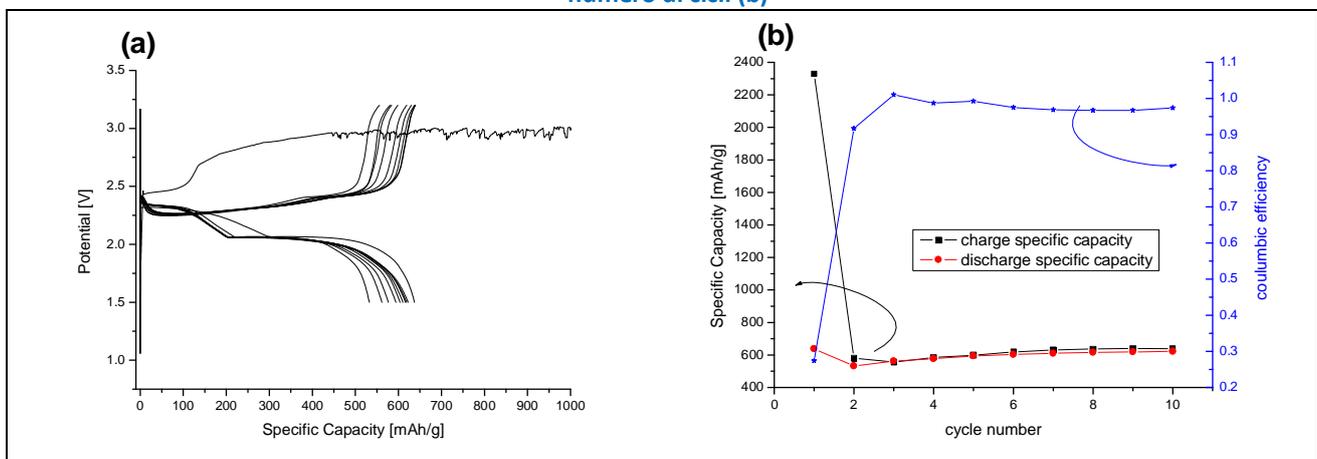


Figura 3 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ con una soluzione 0.1M di Li_2S_8 aggiunta all'elettrolita. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

I profili di potenziale riportati in Figura 3a si riferiscono ad una cella con un elettrodo composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ in cui è presente nell'elettrolita Li_2S_8 0.1 M aggiunto come additivo. Il primo profilo di tensione è simile, nella forma, a quello relativo alla cella in cui non sono stati aggiunti i polisolfuri. Quando il potenziale raggiunge un valore prossimo ai 3 V si osservano una serie di oscillazioni nei valori di tensione. Questo comportamento può essere attribuito alla parziale decomposizione dell'elettrolita sulla superficie dell'elettrodo. Si assiste in parte, alla decomposizione dei polisolfuri aggiunti che porta alla formazione del SEI. La cella non raggiunge in questo caso il potenziale di fine carica impostato, pertanto la carica è stata interrotta ad un valore di capacità specifica di 2400 mAh/g. Questo effetto, osservato durante la prima carica, scompare nei cicli successivi in cui invece viene raggiunto il potenziale di fine carica e le curve appaiono regolari. Rispetto alla cella descritta in Figura 2 **Figura 2** la capacità specifica in scarica risulta notevolmente aumentata. Nella prima scarica si osserva un incremento di capacità di 600 mAh/g rispetto al materiale senza polisolfuri aggiunti. Nella figura 3b si riportano i valori di capacità specifica in carica e scarica e l'efficienza Coulombica. La capacità diminuisce nel secondo ciclo ma aumenta nuovamente nei cicli seguenti. Si osserva una buona reversibilità; escluso il primo ciclo la efficienza Coulombica è prossima a 1. Complessivamente l'aggiunta dei polisolfuri comporta un deciso incremento nei risultati in termini di stabilità della cella e di capacità specifica. Come detto in precedenza anche dai lavori presenti in letteratura risulta che la presenza dei polisolfuri all'interno della soluzione elettrolitica facilita la formazione di un SEI più stabile [5]. Pertanto l'aggiunta di Li_2S_8 all'interno dell'elettrolita limita la dissoluzione dei polisolfuri che provengono dall'elettrodo e aumenta la reversibilità del processo elettrochimico.

Nella Figura 4 vengono riportate le misure di caratterizzazione elettrochimica a vario rate di scarica relative alla batteria con polisolfuri aggiunti. Questi test sono stati eseguiti per valutare le risposte dell'elettrodo composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ in differenti condizioni. La Figura 4a mostra i profili di potenziale vs capacità specifica per i seguenti rate di scarica: C/10, C/5, 1C, 2C, 3C, e 5C. La carica avviene sempre ad una corrente pari a C/10.

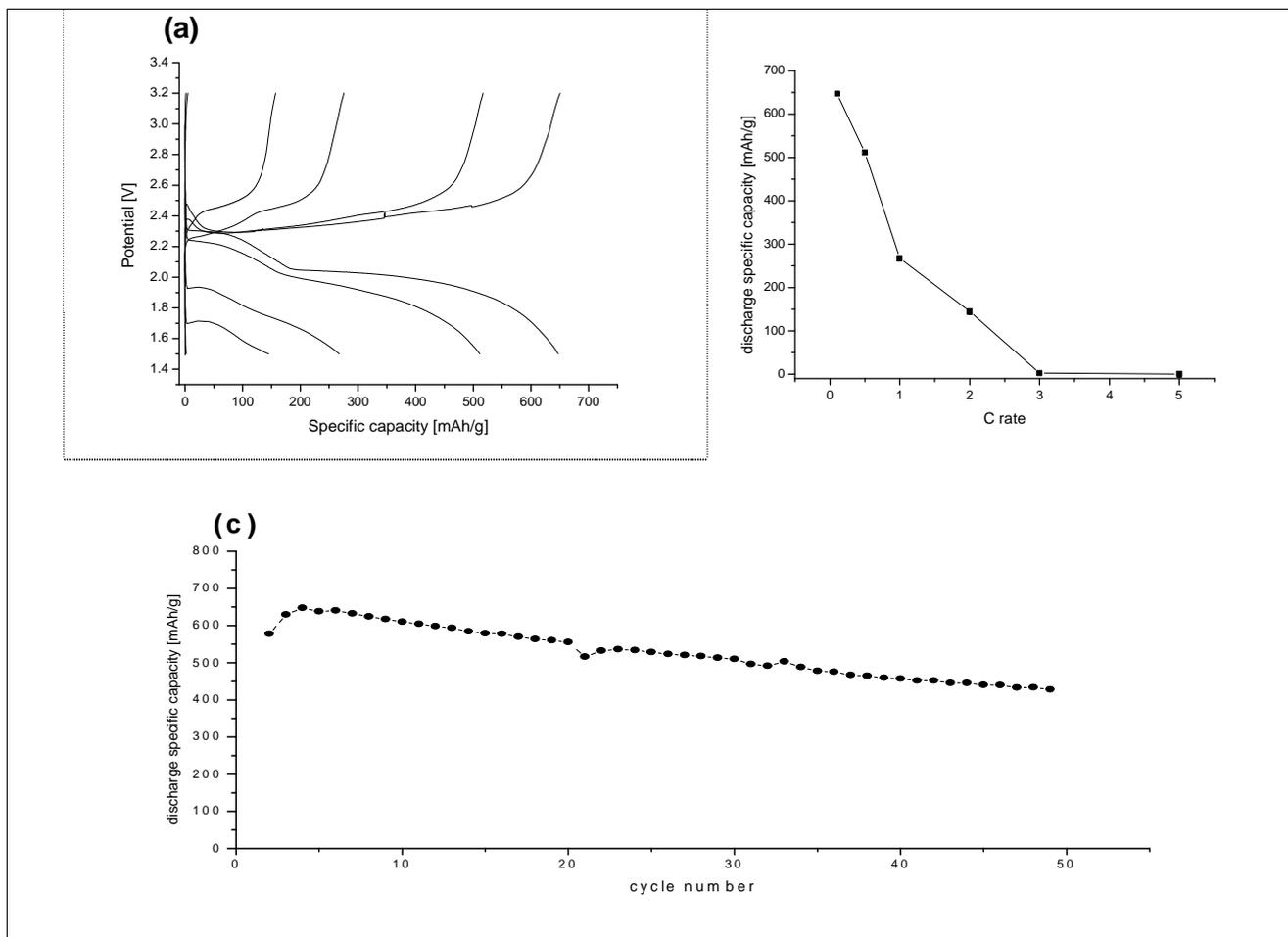


Figura 4 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ con una soluzione 0.1M di Li_2S_8 addizionata all'elettrolita. Profili di potenziale per 6 cicli in funzione della capacità specifica per un elettrodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ a differenti correnti di scarica (a); capacità specifica a differenti rate di scarica (b) comportamento nel tempo con correnti di 0.1C per 50 cicli (c).

Alla corrente di scarica più bassa (C/10) l'elettrodo riesce a fornire 650 mAh/g. Con l'aumentare della corrente diminuisce la capacità esibita. A C/5 la capacità specifica scende a 514 mAh/g, che corrisponde all'80% della capacità iniziale. A 1C la capacità specifica è meno della metà rispetto a C/10. Quando la corrente di scarica è pari a 2C la capacità è intorno al 20% rispetto a quella iniziale; per ulteriori aumenti di corrente l'elettrodo smette completamente di funzionare: la capacità specifica scende a zero. La perdita di capacità è causata dalla caduta ohmica che coinvolge l'elettrodo.

Nella Figura 4c vengono solamente riportati i valori di capacità per le scariche eseguite a C/10. Si osserva una progressiva diminuzione dei valori di capacità. Dopo 50 cicli la capacità si è ridotta a 430 mAh/g, circa il 73% rispetto al valore iniziale. Questa perdita di capacità può essere attribuita alla riduzione irreversibile dello zolfo che nelle cariche successive viene solo parzialmente formato.

Il Li_2S_8 aggiunto alla soluzione elettrolitica aumenta sensibilmente la stabilità nel tempo e la reversibilità del elettrodo composito $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$. La capacità specifica risulta aumentata di oltre 400 mAh/g passando da circa 200 a 620 mAh/g. Anche l'efficienza Coulombica misurata per 10 cicli aumenta fino a valori prossimi all'unità.

2.3.2 Elettrodi S/C

Nel caso degli elettrodi compositi S/carbone è stato osservato come il corretto funzionamento di una batteria Li/S possa essere influenzato da vari parametri come il tipo di carbone utilizzato come supporto o il sale di litio disciolto nell'elettrolita. Per questa motivazione sono state eseguite numerose misure per individuare le migliori condizioni.

Preparazione elettrodi

Gli elettrodi compositi sono stati preparati partendo da zolfo e carbone miscelati nell'opportuno rapporto in base alle proporzioni prese in esame nei differenti materiali elettrodi. In alcuni casi, in seguito la miscela di polveri è stata inserita in un reattore e portata a 155°C per un minimo di 24 ore. Questo metodo sfrutta il fatto che a 155°C lo zolfo si trova allo stato liquido e mostra il valore minimo di viscosità [6] ottenendo così un mescolamento più uniforme con il carbone.

Caratterizzazione elettrodi

I materiali elettrodi a base di S/carbone sono stati testati attraverso misure galvanostatiche per valutarne il comportamento in batteria.

Complessivamente sono stati testati:

- 2 diversi tipi di carbone, come supporto conduttivo al catodo, variando il contenuto di zolfo; riportati in Tabella 1
- 3 diversi sali di litio nell'elettrolita; riportati in Tabella 4

2.3.2.1 Carbone

I tipi di carbone utilizzati nella preparazione degli elettrodi compositi sono stati il Super P e il Ketjen Black (KJB). Sono state preparate 5 differenti tipologie di materiali elettrodi variando il tipo di carbone e la concentrazione di zolfo, mentre il contenuto percentuale di teflon è sempre stato pari al 10% in peso. Gli elettrodi sono stati utilizzati come catodi, insieme ad anodi di Li metallico in batterie Li/S. L'elettrolita utilizzato per queste misure è una miscela di DOL/DME 1:1; LITFSI 1 M; LiNO_3 0.5 M, con polisolfuri aggiunti Li_2S_8 con una concentrazione 0.1M. Le batterie sono state sottoposte a 10 cicli di carica e scarica ad una corrente di C/10.

Nella Tabella 1 vengono riassunti i risultati principali emersi dalle caratterizzazioni dei differenti campioni. In particolare vengono riportati oltre al tipo di elettrodo, la capacità specifica espressa come percentuale rispetto alla capacità teorica dello zolfo, escludendo i cicli che mostrino comportamenti anomali. Sono riportati anche i valori di efficienza Coulombica, la perdita di capacità specifica tra il primo e secondo ciclo di scarica ed infine il valore di capacità specifica misurato dopo la prima scarica.

Tabella 1 Caratterizzazione elettrochimiche di differenti elettrodi a base di zolfo e carbone (elettrolita DOL/DME 1:1; LITFSI 1 M; LiNO₃ 0.5 M; polisolfuri aggiunti Li₂S₈ 0.1M)

Composizione (tipo di preparazione)	% capacità teorica di (#cicli costanti)	Efficienza Coulombica	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo	capacità specifica prima scarica
Super P 20% - S 70% (@155°C per 24h)	14% (6)	0,85	80 mAh/g	302 mAh/g
	13% (9)	0,89	55 mAh/g	277 mAh/g
	13% (9)	0,89	50 mAh/g	279 mAh/g
Super P 81% - S 9% (mescolato)	6% (8)	0,92	15 mAh/g	132 mAh/g
	7% (8)	0,92	17 mAh/g	137 mAh/g
KJB 20% - S 70% (@155°C per 24h)	36% (10)	0,93	40 mAh/g	589 mAh/g
	33% (5)	0,98	100 mAh/g	831 mAh/g
KJB 30% - S 60% (@155°C per 24h)	39% (6)	0,98	70 mAh/g	897 mAh/g
	27% (9)	0,92	15 mAh/g	456 mAh/g
KJB 15% - S 75% (@155°C per 40h)	22% (9)	0,92	96 mAh/g	478 mAh/g

Come è possibile osservare dai dati riassunti nella tabella 1 si riscontra una decisa differenza tra le caratteristiche elettrochimiche degli elettrodi che hanno come supporto conduttivo il carbone Super P rispetto al Ketjen Black (KJB). Per quanto riguarda i valori di capacità specifica gli elettrodi con carbone Super P mostrano sempre valori inferiori rispetto ai materiali con KJB. Anche l’efficienza Coulombica risulta inferiore nel caso degli elettrodi con il “Super P”.

Per effettuare un confronto maggiormente dettagliato vengono riportati i comportamenti elettrochimici dei due campioni che hanno stessa tipologia di preparazione (155°C per 24 h), stessa concentrazione relativa tra zolfo e carbone (S 70%- C20%) ma si differenziano per il tipo di carbone utilizzato.

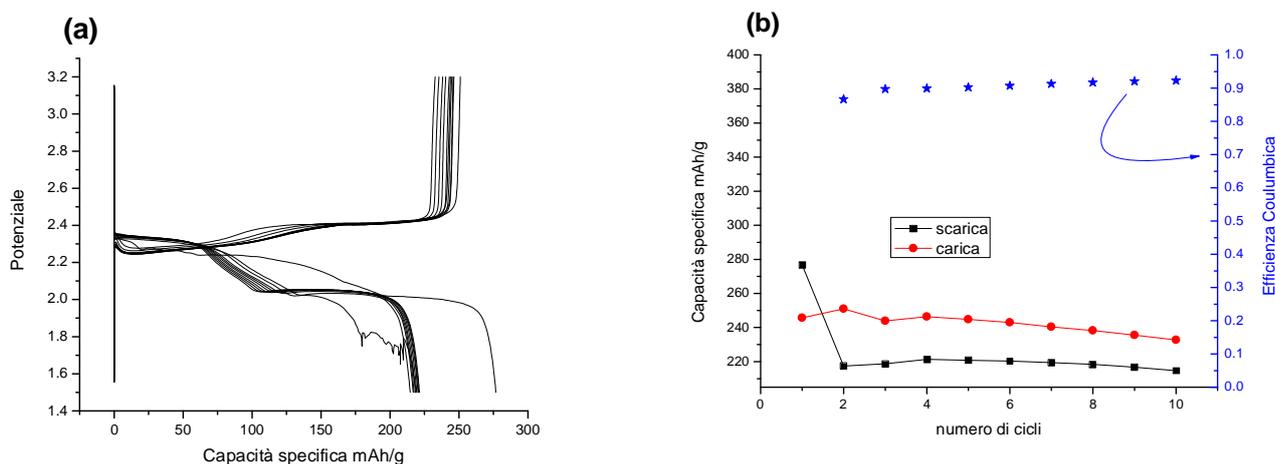


Figura 5 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo S/Carbone Super P (70:20). Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella Figura 5 viene riportato il comportamento elettrochimico dell’elettrodo composto S/carbone Super P. Si osserva una buona regolarità dei cicli di carica e scarica che mostrano un andamento costante; le curve relative ai processi di carica come di scarica risultano infatti sovrapposte tra loro. Durante il funzionamento della batteria si assiste ad una perdita di capacità per ogni ciclo di circa 1%. Nella Figura 5b si riportano i valori di capacità specifica e l’efficienza Coulombica. Si riscontra una differenza sistematica dei valori di

capacità specifica in carica rispetto alla scarica; questo comportamento indica che durante il processo di carica avviene un fenomeno elettrochimico che non avviene durante la scarica. Con buona probabilità si tratta di fenomeni associati alla degradazione dell'elettrolita o dei suoi additivi.

Complessivamente l'elettrodo composito S/carbone Super P mostra valori di capacità troppo bassi per eventuali utilizzi pratici in una batteria Li/S. La presenza dei polisolfuri aggiunti all'interno della soluzione elettrolitica permette di ottenere dei processi di carica e scarica abbastanza reversibili con una buona ritenzione di capacità. Tuttavia negli elettrodi compositi S/carbone Super P non si riesce a rendere disponibile l'intero quantitativo di zolfo per le reazioni di ossidoriduzione; questo infatti risulta nella maggior parte inattivo come indicato dai modesti valori di capacità specifica osservati.

Facendo riferimento alla Tabella 1, per quanto riguarda i vari materiali elettrodici caratterizzati, contenenti carbone Super P, si riscontrano in maniera ricorrente scarsi valori di capacità specifica e di efficienza Coulombica. Pertanto il carbone Super P non rappresenta un valido supporto conduttivo per la preparazione dei materiali catodici contenenti zolfo.

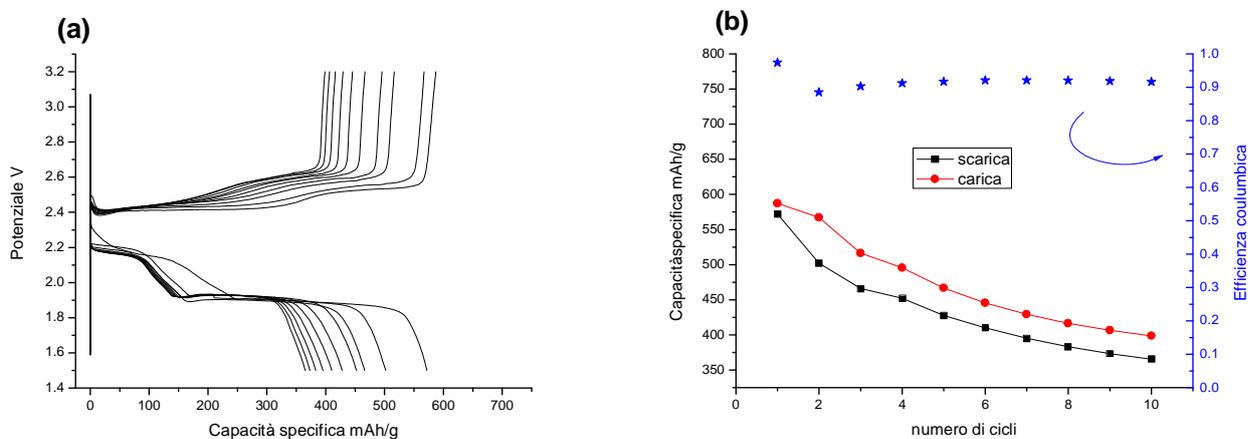


Figura 6 Prestazioni elettrochimiche di un elettrodo S/Carbone KJB (70:20). Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

La Figura 6 rappresenta le caratterizzazioni elettrochimiche degli elettrodi compositi a base di S/KJB. Nella figura 6a sono riportati i profili di tensione in funzione della capacità specifica. Anche in questo caso si osservano curve regolari e parzialmente sovrapposte. I valori di capacità specifica misurati risultano maggiori rispetto ai valori riportati in Figura 5, tuttavia sono ancora distanti dal valore teorico relativo allo zolfo. Si può inoltre osservare una perdita di capacità per ciclo maggiormente pronunciata rispetto al campione con il Super P; in questo caso si riscontra una graduale diminuzione dei valori di capacità specifica in scarica e carica. Questo comportamento si riscontra anche nel grafico riportato nella Figura 6b, la batteria esibisce una perdita di capacità per ciclo dell'ordine del 3%; la graduale diminuzione della capacità specifica dipende dalla formazione, durante il funzionamento della batteria, di specie non solubili fortemente isolanti che non partecipano alle successive reazioni elettrochimiche. Nel campione S/KJB i valori di efficienza Coulombica risultano maggiori rispetto al carbone Super P; tuttavia le batterie non funzionano in modo del tutto reversibile.

Complessivamente il carbone Ketjen Black mostra prestazioni migliori rispetto al Super P in termini di capacità specifica e di efficienza Coulombica. Nell'esempio riportato (figura 6) i valori di capacità specifica del materiale composito S/KJB sono superiori di oltre 150 mAh/g rispetto al carbone Super P; pertanto il Ketjen Black risulta più adatto per l'uso anche come supporto conduttivo per gli elettrodi di una batteria Li-S. Tuttavia il suo impiego in un elettrodo convenzionale non garantisce il completo utilizzo dello zolfo presente, che infatti rimane parzialmente inattivo.

Un'ulteriore conferma dei risultati delle caratterizzazioni elettrochimiche dei due tipi di carbone utilizzati come supporto conduttivo, è stata ottenuta dalle misure di area superficiale dei materiali che costituiscono gli elettrodi. Sono state eseguite misure BET sui due differenti tipi di carbone e sulle loro miscele con zolfo con cui sono stati preparati gli elettrodi. Nella tabella 2 vengono riportati i valori di superficie specifica misurati.

Tabella 2 Misure di superficie specifica dei materiali utilizzati negli elettrodi

<i>Materiali</i>	<i>superficie specifica</i>
Carbone Super P	52 m ² /g
S-carbone Super P 70:20	3 m ² /g
Carbone KJB	1450 m ² /g
S-carbone KJB 70:20	59 m ² /g

Si riscontra una differenza notevole tra i due tipi di carbone: il KJB ha un'area superficiale maggiore di due ordini di grandezza rispetto al Super P. Anche nella miscela con lo zolfo si osserva una netta differenza; il KJB mostrando una maggiore area superficiale offre una maggiore superficie di contatto e di conseguenza una maggiore disponibilità di siti per le reazioni di ossidoriduzione che coinvolgono lo zolfo.

Partendo dai risultati ottenuti le successive misure su elettrodi convenzionali sono state eseguite utilizzando come supporto conduttivo il carbone Ketjen Black.

2.3.2.2 Sali di litio nell'elettrolita

In questo paragrafo vengono riportati i dati ottenuti dalla caratterizzazione elettrochimica di batterie Li/S variando il tipo di sale di litio utilizzato nell'elettrolita. Sono stati utilizzati tre diversi sali di litio comunemente adoperati nelle batterie al Li.

Nella Tabella 3 vengono riportati i sali di litio utilizzati con la rispettiva formula di struttura, oltre le caratteristiche di conducibilità ionica equivalente e di "donor number".

La conducibilità ionica equivalente è influenzata dalla natura degli elettroliti, dipende infatti dalla mobilità ionica, legata alla densità di carica alle dimensioni degli ioni e ad eventuali stabilizzazioni che dipendono dalla conformazione sterica degli ioni.

Il "donor number" (DN) è una misura spesso utilizzata per i solventi, e viene applicata nello studio degli elettroliti in uso nelle batterie. Indica la capacità di una sostanza o di una soluzione di cedere elettroni; fornisce quindi informazioni sulla capacità di interagire con accettori di protoni come in questo caso lo ione Li⁺. Più è alto il "donor number" maggiore è la basicità (di Lewis) dell'elettrolita. Per quanto riguarda i differenti sali di litio da utilizzare nell'elettrolita il DN viene misurato a parità di solvente e la presenza di un sale ne influenza il comportamento.

In particolare nelle batterie Li-S il "donor number" è un parametro importante al fine di controllare la solubilità dei vari polisolfuri, più risulta alto maggiore è la stabilizzazione delle catene di polisolfuri [7].

Le soluzioni elettrolitiche utilizzate sono miscele di DOL/DME 1:1, LiNO₃ 0.5 M; la concentrazione del sale di litio è 1 M. Le soluzioni sono state anche testate con l'aggiunta di polisolfuri di litio, sotto forma di Li₂S₈ con una concentrazione di 0.1M preparati in DOL/DME.

Tabella 3 Sali di litio testati

<i>Sale di litio</i>	<i>Formula di struttura</i>	<i>Conducibilità ionica mS/cm</i>	<i>Donor number</i>
(LiClO ₄) litio perclorato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{Cl}-\text{OLi} \\ \\ \text{O} \end{array}$	7	8,4
(LiTf) litio trifluorometansolfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{OLi} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2	16,9
(LiTFSI) litio bis(trifluorometan)sulfonilimmide	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{N}-\text{S}-\text{CF}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{Li} \quad \text{O} \end{array}$	11	5,4

Le celle assemblate utilizzano come catodo un elettrodo: S/carbone KJB, con la seguente composizione percentuale: S (70%) KJB (20%) PTFE (10%). Come anodo è stato usato il litio metallico. Le batterie sono state sottoposte a 10 cicli di carica e scarica ad una corrente di C/10.

Nella Tabella 4 vengono riassunti i principali risultati emersi dalle prove eseguite sui differenti campioni. In particolare vengono riportati per tipo di sale di litio, la presenza o meno di Li₂S₈, la capacità specifica espressa come percentuale rispetto alla capacità teorica dello zolfo, non sono stati considerati i cicli che hanno mostrato comportamenti anomali. Sono riportati anche i valori di efficienza Coulombica media, la perdita di capacità specifica tra il primo e secondo ciclo di scarica ed infine il valore di capacità specifica misurato dopo la prima scarica.

Tabella 4 Caratterizzazione elettrochimiche di differenti sali di litio utilizzati nell'elettrolita in presenza o meno di polisolfuri (elettrolita DOL/DME 1:1 ; sale di litio 1 M; LiNO₃ 0.5 M; polisolfuri aggiunti Li₂S₈ 0.1M)

Sali di litio	Li ₂ S ₈ 0.1M	% capacità teorica (#cicli costanti)	Efficienza Coulombica media	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo	capacità specifica prima scarica
LiClO₄	no	32% (8)	0,90	749	1326
	si	48% (9)	1,03*	348	1304
LiTf	no	36% (8)	1,02*	417	1142
	si	30% (10)	0,96	30	602
LiTFSI	no	39% (8)	1,03*	355	1192
	si	31% (10)	0,95	150	722

Dal confronto dei dati della tabella 4 si evidenzia l'effetto dei polisolfuri durante il funzionamento delle batterie. In tutti i campioni in cui è presente Li₂S₈ si riscontra una minore perdita di capacità tra il primo ed il secondo ciclo di scarica, rispetto alle batterie in cui i polisolfuri non sono aggiunti. Questo comportamento si osserva a causa della formazione del SEI sulla superficie del litio metallico. In presenza di polisolfuri aggiunti l'interfaccia elettrodo-elettrolita risulta più stabile rendendo il funzionamento delle batterie maggiormente reversibile.

Nella colonna riguardante l'efficienza Coulombica media si rilevano delle celle i cui il valore riportato è maggiore di 1. Questo risultato sembra essere in contraddizione con la definizione di efficienza Coulombica, infatti nei primi cicli la capacità specifica in scarica è maggiore di quella in carica. Tuttavia, come è possibile osservare nei grafici riportati in seguito (Figura 7a, Figura 9a, Figura 12a), questo comportamento si osserva principalmente nei primi cicli, ed è causato dalla parziale riduzione del nitrato di litio. La riduzione irreversibile del LiNO_3 , fornisce un contributo parziale alla capacità totale osservata in scarica, causando una conseguente alterazione dei valori dell'efficienza Coulombica.

Un ulteriore dato che emerge dalla Tabella 4 riguarda i valori di capacità specifica dopo la prima scarica: le celle in cui non sono presenti polisolfuri aggiunti mostrano i valori più alti. Con buona probabilità questo fenomeno dipende dal fatto che nelle celle in cui sono presenti i polisolfuri aggiunti i valori di capacità specifica osservati corrispondono alle reazioni redox dei soli polisolfuri aggiunti; parte dello zolfo presente nell'elettrodo rimane inattivo. In questo modo la capacità specifica dopo la prima scarica risulta minore rispetto alle celle senza Li_2S_8 aggiunto. Tuttavia, come indicato in precedenza, le batterie in cui sono aggiunti i polisolfuri mostrano una perdita di capacità nei cicli successivi contenuta.

Vengono di seguito riportati i grafici relativi alle misure galvanostatiche dei vari campioni analizzati.

LiClO₄ - litio perclorato

Per quanto riguarda il perclorato di litio si osserva nella Figura 7 il comportamento elettrochimico delle batterie senza polisolfuri aggiunti. Nella figura 7a sono riportati i profili di tensione in funzione della capacità specifica. Si riscontra una complessiva disomogeneità in particolare durante i processi di carica, infatti le curve sono differenti nei vari cicli. Il processo di scarica invece risulta maggiormente regolare, le curve in questo caso sono parzialmente sovrapposte tra loro. Si può osservare nelle curve relative alla scarica il contributo elettrochimico del LiNO_3 (plateau intorno a 1,6 V) che non rimane costante nei vari cicli ma tende a diminuire senza tuttavia scomparire del tutto.

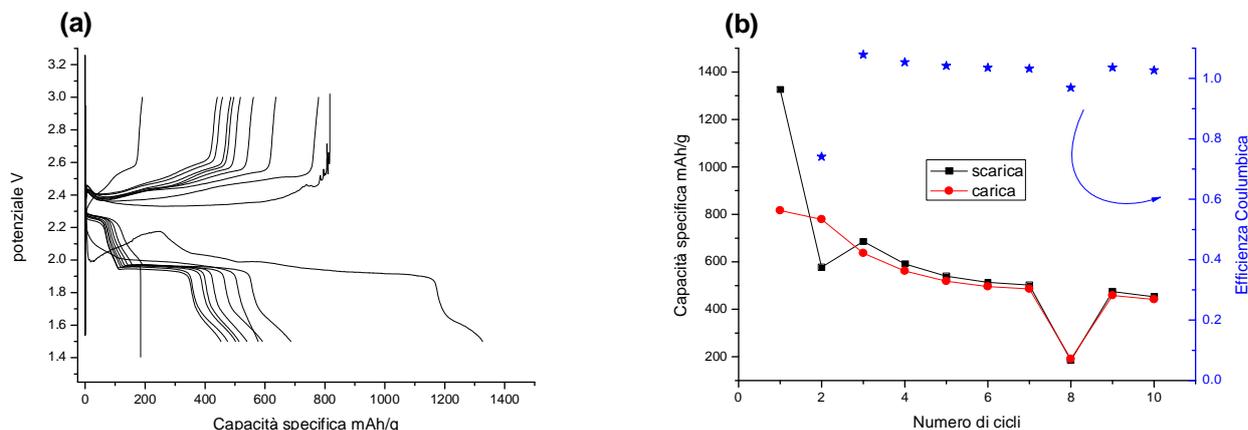


Figura 7 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiClO_4 . Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 7b si riportano la capacità specifica in carica e scarica e l'efficienza Coulombica. Si può osservare una graduale diminuzione dei valori di capacità che risulta simultanea in carica e scarica; questo comportamento indica una buona reversibilità del processo elettrochimico. L'efficienza Coulombica in alcuni cicli esibisce valori maggiori di 1 a causa del contributo elettrochimico legato alla riduzione irreversibile del nitrato di litio durante il processo di scarica.

La figura 8 si riferisce alle caratterizzazioni eseguite su batterie con LiClO_4 come sale di litio con l'aggiunta di Li_2S_8 nella soluzione elettrolitica. Nel grafico rappresentato in figura 8a è riportato l'andamento del potenziale vs la capacità specifica; come si può osservare le curve risultano maggiormente regolari e sovrapposte rispetto al precedente campione. Solamente la prima carica e scarica differiscono nella forma rispetto alle successive; questo comportamento dipende dalle specie che partecipano alle reazioni redox, in particolare durante la prima scarica si osserva chiaramente il contributo elettrochimico relativo alla riduzione irreversibile del LiNO_3 . Si può notare inoltre una sostanziale diminuzione della sovratensione che si osserva durante il processo di carica. Nella cella senza polisolfuri la carica avviene ad un potenziale più alto mediamente di 0,3 V rispetto al campione che contiene i polisolfuri. Pertanto l'aggiunta dei polisolfuri migliora la conducibilità complessiva diminuendo la polarizzazione dell'elettrodo di zolfo ed in questo modo il contributo ohmico della sovratensione.

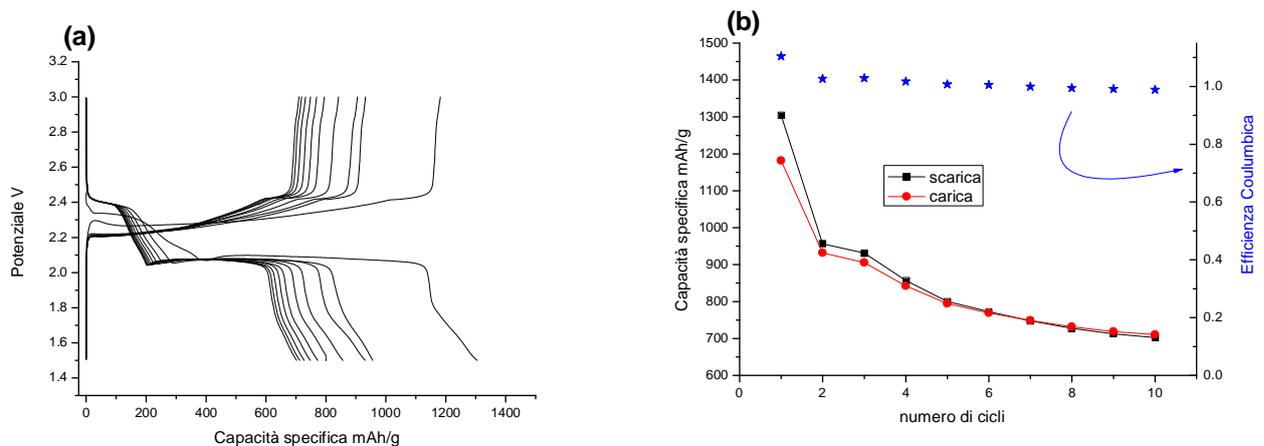


Figura 8 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiClO_4 + polisolfuri aggiunti. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a) capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 8b si riportano i valori di capacità specifica e l'efficienza Coulombica vs il numero di cicli. Si può notare anche in questo caso una graduale diminuzione della capacità specifica con l'aumentare del numero di cicli; questo comportamento dipende dalla formazione di specie insolubili e scarsamente conduttive durante i processi di carica e scarica. I valori di efficienza Coulombica sono prossimi all'unità, la batteria mostra un comportamento reversibile.

Per quanto riguarda il perclorato di litio come sale nell'elettrolita le batterie mostrano buoni valori di capacità specifica; l'aggiunta di polisolfuri garantisce una maggiore ripetibilità dei processi di carica e scarica. Nel complesso le celle non raggiungono una stabilità sufficiente, infatti sono caratterizzate da una costante e graduale diminuzione della capacità specifica erogata.

LiTf - litio triflato

Nella figura 9 viene riportato il comportamento elettrochimico di una cella che contiene come sale di litio Litf. I profili di tensione riportati in figura 9a mostrano un andamento regolare. Le curve in carica e scarica, escluso il primo ciclo, hanno uno sviluppo simile tra loro, tuttavia si assiste ad una graduale variazione del potenziale di reazione in particolare nei primi tre cicli di carica. Questo comportamento può essere causato da una parziale variazione della concentrazione delle specie che partecipano alla reazione redox. Si può osservare il plateau a 1,6V in modo pronunciato durante la prima scarica e successivamente in maniera più attenuata.

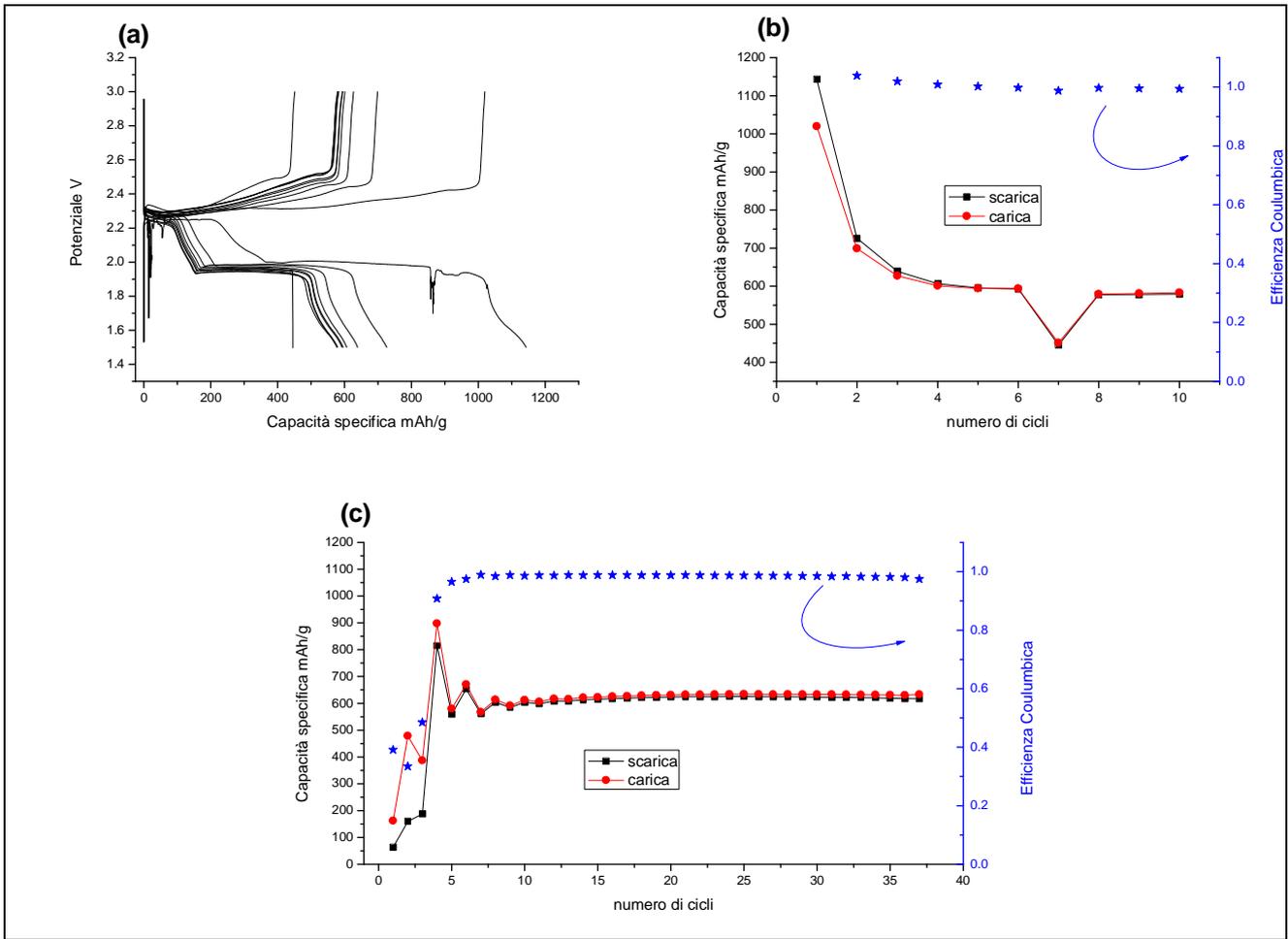


Figura 9 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTf. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b); ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (c)

I valori di capacità specifica in carica e scarica sono riportati nella figura 9b, si osserva una diminuzione della capacità specifica nei primi tre cicli superiore a 500 mAh/g. Nei cicli successivi invece si rileva un'elevata stabilità; la perdita di capacità per ciclo è di circa 0,5% ed i valori in carica e scarica sono uguali tra loro. Questo duplice comportamento indica una notevole reversibilità del processo elettrochimico.

Nella figura 9c si riportano i valori di capacità specifica e l'efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli; in questo caso sono riportati i valori per 37 cicli di carica e scarica. I primi 6 cicli sono caratterizzati da una complessiva instabilità, nei successivi si riscontra invece un'elevata stabilità. La capacità specifica a partire dal sesto ciclo è di circa 620 mAh/g. Il funzionamento della cella è contraddistinto da una considerevole reversibilità. La perdita di capacità per ciclo è inferiore allo 0,1% e l'efficienza Coulombica assume valori prossimi a 1.

La figura 10 mostra il comportamento elettrochimico di una cella che contiene nella soluzione elettrolitica polisolfuri aggiunti, oltre a LiTf come sale di litio. In questo caso le curve sono molto regolari, risultano inoltre sovrapposte nel susseguirsi dei cicli. Durante il processo di scarica non si osserva in maniera evidente il contributo legato alla riduzione del nitrato di litio. La figura 10b mostra i valori di capacità con il variare del numero di cicli. Si riscontra una differenza di circa 20 mAh/g tra le capacità ottenute durante il processo di carica e di scarica, per questo motivo l'efficienza Coulombica mostra valori intorno a 0,95. Il processo elettrochimico non risulta quindi perfettamente reversibile, tuttavia nel complesso la cella manifesta una buona ritenzione di capacità, infatti la perdita di capacità per ciclo si stabilizza, dopo i primi tre cicli, intorno all'1,5%.

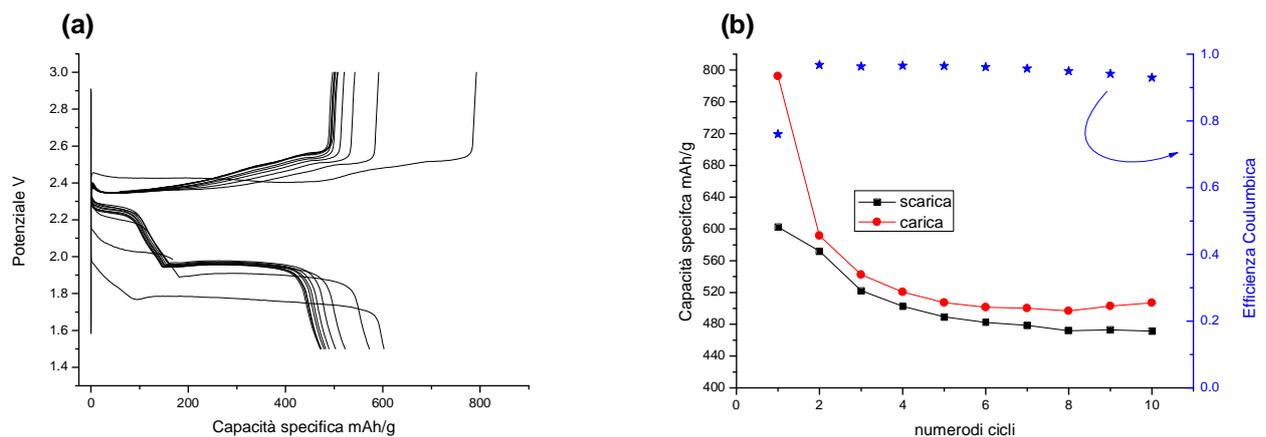


Figura 10 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTf + polisolfuri aggiunti. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Complessivamente le batterie con il LiTf come sale di litio nell'elettrolita hanno mostrato un interessante comportamento elettrochimico, in particolare la caratteristica più importante è legata alla stabilità nel tempo. Le curve relative ai processi di carica e scarica risultano regolari e non si assiste ad alterazioni associabili a reazioni causate dalla parziale degradazione dell'elettrolita.

In presenza o meno di polisolfuri aggiunti, durante i primi tre cicli, si assiste ad una significativa diminuzione delle prestazioni delle batterie, tuttavia nei successivi cicli di carica e scarica i valori di capacità risultano stabili e le prestazioni in termini di capacità specifica diminuiscono in maniera ridotta. Pertanto durante i primi tre cicli vengono "consumate" delle specie elettrochimicamente attive, e nei successivi viene rilevato il contributo di specie che partecipano al processo di carica e scarica in maniera quasi completamente reversibile.

LiTFSI - litio bis(trifluorometan) sulfonilimmide

Viene di seguito descritto il comportamento elettrochimico delle batterie che usano come sale di litio LiTFSI. Nella figura 11 si riporta la caratterizzazione elettrochimica relativa all'elettrolita senza polisolfuri aggiunti; i profili di potenziale in funzione della capacità specifica vengono mostrati nella figura 11a. Le curve relative al processo di carica hanno una complessiva regolarità ma evidenziano una progressiva variazione della composizione del materiale attivo; infatti le curve hanno tra loro la medesima forma ma si spostano progressivamente verso potenziali più alti riducendo inoltre la capacità specifica erogata. Durante il processo di scarica si osserva il contributo elettrochimico del nitrato di litio, in particolare durante la prima scarica la capacità specifica associata alla riduzione del LiNO_3 è di circa 200 mAh/g, che corrisponde ad un 1/6 della capacità specifica totale ottenuta durante il primo processo di scarica.

Complessivamente si riscontra una netta separazione tra il potenziale a cui avviene il processo di carica e quello di scarica, inoltre questa separazione tende ad aumentare con il numero di cicli. La presenza di una sovratensione che aumenta nel tempo, associata alla diminuzione complessiva della capacità specifica, indica un significativo "depauperamento" del materiale attivo presente nel catodo; si formano specie inattive da un punto di vista elettrochimico.

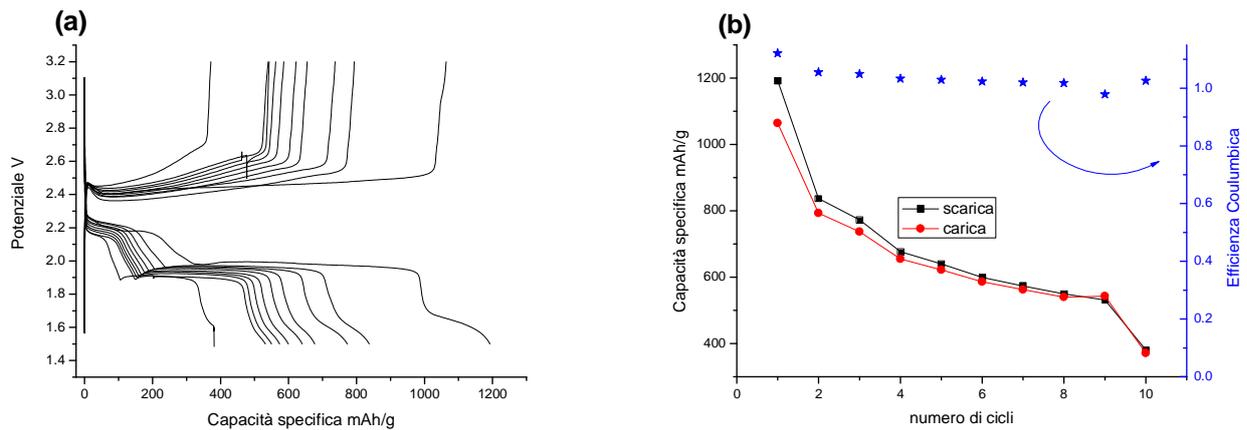


Figura 11 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTFSI. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 11b si può osservare chiaramente la perdita di capacità durante i vari cicli, dopo 10 cicli si è ridotta del 66%. In questa cella si può osservare, nell'arco dei vari cicli, il contributo elettrochimico del nitrato di litio; l'efficienza Coulombica risulta quindi maggiore di 1.

Nella figura 12 vengono riportati i grafici relativi al comportamento elettrochimico di una cella in cui sono stati aggiunti nell'elettrolita dei polisolfuri sotto forma di Li_2S_8 . I profili di tensione riportati in figura 12a forniscono varie informazioni sull'effetto dei polisolfuri aggiunti. Anche in questo caso la capacità specifica relativa alla prima scarica assume valori inferiori rispetto alla prima scarica del campione in cui non è stato aggiunto Li_2S_8 . Si riscontra una complessiva diminuzione della sovratensione, infatti le curve di carica e scarica sono tra loro più vicine. Le curve sono caratterizzate da un'elevata ripetibilità, risultano infatti sovrapposte tra loro; questo comportamento si osserva sia in carica che in scarica.

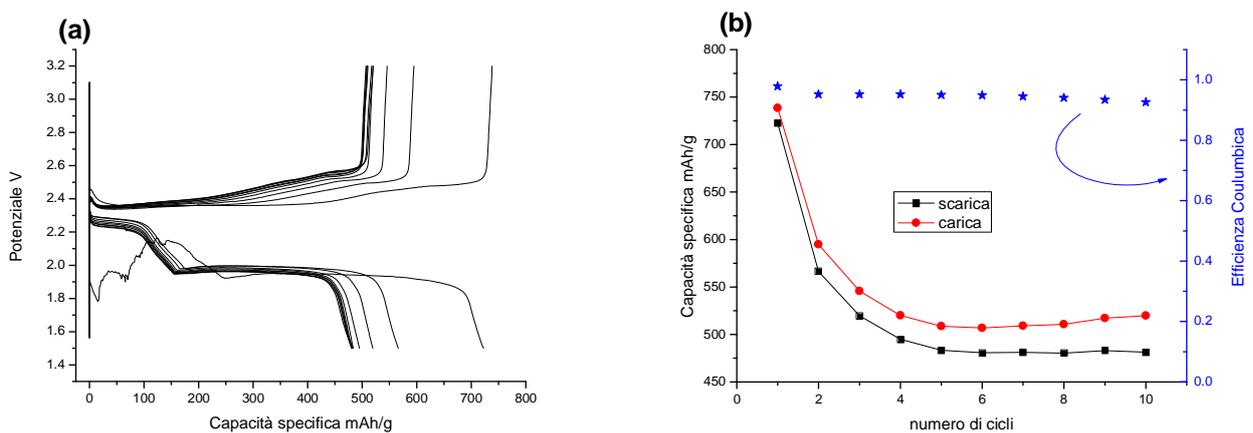


Figura 12 Prestazioni elettrochimiche elettrodo S/KJB con sale di litio LiTFSI + polisolfuri aggiunti. Profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (a); capacità specifica (in carica e scarica), efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (b)

Nella figura 12b sono riportati i valori di capacità specifica ed efficienza Coulombica al variare del numero di cicli. Si può osservare una significativa diminuzione dei valori dalla capacità specifica nei primi due cicli; a partire dal quarto ciclo si riscontra una elevata stabilità con una ritenzione di capacità di 0,2% per ciclo. L'efficienza Coulombica in questo caso assume mediamente un valore di 0,95 infatti si osserva una differenza di circa 30 mAh/g tra i valori di capacità osservati in carica e quelli osservati in scarica.

Complessivamente le celle con LiTFSI come sale di litio hanno un comportamento ben distinto nel caso in cui siano presenti o meno i polisolfuri aggiunti. In particolare si osserva un deciso miglioramento nella ritenzione di capacità. Un ulteriore effetto che si osserva in presenza dei polisolfuri aggiunti è il miglioramento della ripetibilità del processo di carica e scarica e la diminuzione del contributo ohmico della sovratensione.

In conclusione le batterie in cui sono stati utilizzati vari sali di litio mostrano comportamenti differenti. In assenza di polisolfuri le batterie in cui si riscontrano i migliori risultati sono quelle che utilizzano LiTf. I valori di capacità specifica ottenuti sono ancora lontani dalla capacità teorica dello zolfo, tuttavia le celle con *triflato di litio* mostrano una elevata ritenzione di capacità, unita ad un'alta efficienza Coulombica. Quindi in presenza del sale LiTf lo zolfo presente nel catodo viene sfruttato nel modo migliore; questo comportamento dipende dal fatto che lo ione triflato, rispetto agli altri sali di litio testati, riesce a stabilizzare in maniera più efficace i polisolfuri che si formano durante il funzionamento della cella. Come riportato nella tabella 2 questa caratteristica dipende dall'elevato valore di "donor number" del LiTf.

Nelle celle in cui sono stati aggiunti i polisolfuri i migliori risultati in termini di ritenzione di capacità sono stati ottenuti utilizzando come sale di litio LiTFSI. Anche in questo caso i valori di capacità specifica non sono sufficienti per prevedere un utilizzo pratico in una cella Li-S, tuttavia si osserva una buona stabilità nel tempo. Pertanto il sale di litio LiTFSI permette il miglior utilizzo dei polisolfuri aggiunti, che in questo caso risultano maggiormente stabilizzati.

L'aggiunta dei polisolfuri comporta quindi un generale miglioramento delle prestazioni delle batterie Li-S in particolare in termini di reversibilità e stabilità nel tempo.

3 Conclusioni

Le caratterizzazioni effettuate sulle batterie litio-zolfo con elettrodi convenzionali a base di $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ e S/C hanno evidenziato un miglioramento delle prestazioni in presenza di polisolfuri aggiunti.

Per le batterie con materiale catodico a base di solfuro di litio si riscontra un duplice effetto: un miglioramento dei valori di capacità specifica misurati, che aumenta di oltre 400mAh/g; si osserva inoltre un complessivo incremento della reversibilità del processo elettrochimico.

Le caratterizzazioni eseguite sugli elettrodi a base di $\text{S}/\text{carbone}$ hanno indagato l'influenza della composizione dell'elettrodo e dell'elettrolita. Per la composizione dell'elettrodo l'uso del carbone Ketjen black come supporto conduttivo permette migliori prestazioni in termini di stabilità nel tempo e di reversibilità del processo elettrochimico di ossidazione a zolfo e riduzione a solfuro di litio. La presenza dei polisolfuri aggiunti in soluzione migliora le prestazioni ottenute dalle batterie con qualunque tipo di supporto conduttivo utilizzato. L'indagine riguardante l'effetto dei diversi sali di litio disciolti nell'elettrolita ha mostrato un comportamento duplice: in assenza di polisolfuri aggiunti il sale LiTf permette di sfruttare al meglio lo zolfo presente nel catodo, in presenza di polisolfuri aggiunti il sale LiTFSI mostra le migliori prestazioni in termini di reversibilità e stabilità nel tempo.

Nel complesso i polisolfuri aggiunti alle batterie litio-zolfo con catodi tradizionali comportano un generale miglioramento delle prestazioni delle batterie stesse, tuttavia i valori di capacità specifica ottenuti sono ancora distanti da valori che possano permettere un utilizzo pratico di tali batterie.

4 Riferimenti bibliografici

1. S.S. Zhang, J.A. Read. "A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries" *Journal of Power Sources* 200 (2012): 77– 82.
2. Zhang, Sheng S. "A new finding on the role of LiNO_3 in lithium-sulfur battery." *Journal of Power Sources* 322 (2016): 99-105.
3. de Godoi, Fernanda Condi, et al. "Dependence of LiNO_3 decomposition on cathode binders in Li-S batteries." *Journal of Power Sources* 288 (2015): 13-19.
4. Li, Weiyang, et al. "The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth." *Nature communications* 6 (2015).
5. Liu, Jun, et al. " Li_2S cathode modified with polyvinylpyrrolidone and mechanical milling with carbon." *Journal of Power Sources* 273 (2015): 1136-1141.
6. Borchardt, Lars, Martin Oschatz, and Stefan Kaskel. "Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries—Ten Critical Questions." *Chemistry-A European Journal* 22.22 (2016): 7324-7351.
7. Scheers, Johan, Sébastien Fantini, and Patrik Johansson. "A review of electrolytes for lithium–sulphur batteries." *Journal of Power Sources* 255 (2014): 204-218.