



Ricerca di Sistema elettrico

Utilizzo di elettroliti polimerici fotoreticolati in celle Li/S

M. Moreno, G. Tarquini, A. Aurora, M. Carewska, P.P. Prosini

UTILIZZO DI ELETTROLITI POLIMERICI FOTORETICOLATI IN CELLE Li/S

M. Moreno , A. Aurora, M. Carewska, P.P. Prosini (ENEA)

G. Tarquini (Università La Sapienza di Roma)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 BATTERIE LITIO/ZOLFO.....	7
2.2 PREPARAZIONE CATOLITA DI POLISOLFURI	8
2.3 ELETTROLITA SOLIDO POLIMERICO.....	9
2.3.1 <i>Preparazione delle membrane</i>	10
2.3.2 <i>Caratterizzazione chimico-fisica delle membrane</i>	13
2.3.3 <i>Assemblaggio della cella solida</i>	18
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	19
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	25

Sommario

Questo rapporto tecnico descrive il lavoro preliminare sull'utilizzo di elettroliti solidi polimerici in un sistema litio/catolita di polisolfuri; obiettivo a lungo termine è quello di ottimizzare una cella semiflow dove la membrana fa da anolita solido e protegge il litio metallico mentre al catodo fluisce un catolita liquido composto da elettrolita più polisolfuri.

La membrana che ci è stata fornita dal politecnico di Torino è quella da loro ottimizzata per uso in batterie Li-ione, composta da PEO-LiTFSI-attivatore UV-e TEGDME. Ha ottime proprietà meccaniche, è trasparente e facilmente manipolabile.

Nella procedura di confezionamento delle coin cell contenenti la membrana, il litio metallico come anodo e carbon paper per assorbire i polisolfuri come collettore di corrente lato catodo, si rende necessario ottimizzare il contatto degli elementi solidi. Una prima serie di celle funzionanti (a rate C/50) è stata assemblata con varie metodologie; quelle che hanno dato migliori risultati in ciclazione galvanostatica sono quelle ottenute preparando in precedenza il "wafer" con i dischetti di Li metallico, membrana (di diametro maggiore), e carbon paper e mettendo questo in coffee bag sotto vuoto per 1h circa. Si è usato questo "wafer" per assemblare la coin e come ultima cosa sono stati aggiunti i polisolfuri che fungono da catolita. Il catolita è composto dall'elettrolita già ottimizzato in precedenza per la realizzazione di batterie tradizionali Li/S. È stato verificato che non è possibile eliminare il LiNO_3 che serve da additivo per proteggere il Li, perché la membrana deve essere ulteriormente ottimizzata in modo da non far passare o rallentare i polisolfuri. Abbiamo inoltre riscontrato che una sostanziale perdita di capacità è dovuta alla passivazione della superficie del carbon paper ad opera del solfuro di litio che possiede proprietà elettricamente isolanti. Per risolvere questo problema si propone di studiare l'effetto del cutoff di fine scarica sulla passivazione del carbon paper.

Alcune celle hanno comunque dimostrato una prestazione elevata in termini di durabilità anche se non hanno mostrato un'uguale buona efficienza coulombica.

Infine le membrane prodotte in ENEA e caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico hanno mostrato buone prestazioni meccaniche, ma una incompleta fotoreticolazione necessaria per un utilizzo in batteria.

In definitiva questo studio preliminare ha aperto la strada ad ulteriori sviluppi nel campo delle Li/S con elettrolita solido ponendo le basi e delineando le prossime sfide da affrontare.

1 Introduzione

L'attuale transizione dell'Europa verso un trasporto efficiente a basse emissioni e un'economia energetica sostenibile, richiede mezzi specifici per lo stoccaggio di energia. Le batterie forniscono soluzioni importanti per raggiungere l'obiettivo generale dell'elettrificazione del sistema di trasporto e l'integrazione dei sistemi di accumulo dell'energia.

Le recenti tendenze del mercato dimostrano che gli investimenti per intensificare lo sviluppo e la produzione delle batterie aumenteranno significativamente nei prossimi anni a causa dell'aumento previsto dell'adozione di veicoli elettrici e dell'uso di stazioni di immagazzinamento dell'energia.

Per questo motivo, la Commissione europea ha varato il progetto "EU Battery Alliance"[1] per sostenere la competitività delle batterie europee attraverso l'intera catena del valore. Di conseguenza, in Europa si creerebbe una nuova catena del valore industriale e manifatturiera delle celle, evitando la dipendenza tecnologica rispetto a una componente critica, creando nuovi posti di lavoro con conseguente aumento delle entrate economiche.

La Commissione europea ha anche approvato, a settembre 2016, il SET plan action 7 "battery and e-mobility"[2] ed il conseguente "implementation plan", approvato a novembre 2017,[3] per le strategie da seguire per raggiungere una serie di obiettivi concordati tra gli Stati membri, le parti interessate e la Commissione europea per diventare competitivi nel settore globale delle batterie per promuovere la mobilità elettronica e lo storage stazionario (vedi tabella 1).

Tabella 1 target di performance e costi definiti dall'implementation plan. Fonte https://setis.ec.europa.eu/system/files/batteries_targets.pdf.

	Current (2014/ 2015)	2020	*2030	
Performance targets for automotive applications unless otherwise indicated				
1	Gravimetric energy density [Wh/kg]			
	pack level	85-135	235	> 250
	cell level	90-235	350	> 400
2	Volumetric energy density [Wh/l]			
	pack level	95-220	500	> 500
	cell level	200-630	750	> 750
3	Gravimetric power density [W/kg]			
	pack level	330-400	470	> 470
	cell level		700	> 700
4	Volumetric power density [W/l]			
	pack level	350-550	1.000	> 1.000
	**cell level		1.500	> 1.500
5	Fast recharge time [min] (70-80% ΔSOC)	30	22	12
6	Battery life time (at normal ambient temperature)			
	Cycle life for BEV*** to 80% DOD [cycles]		1.000	2000
	Cycle life for Stationary to 80% DOD [cycles]	1000-3000	3000-5000	10000
	Calendar life [years]	8-10	15	20

*: Post-Lithium ion technologies are assumed relevant in this time frame

** : May also be relevant to stationary applications

*** Cycle life for PHEV must be bigger

	TARGETS	Current (2014/ 2015)	2022	2030
Cost target				
1	Battery pack cost for automotive applications [€/kWh]	180-285	90	75
2	Cost for stationary applications requiring deep discharge cycle [€/kWh/cycle]		0,1	0,05

All'interno di questa cornice sono state definite delle generazioni successive di celle che comprendono le batterie litio ione avanzate e le cosiddette chimiche alternative post litio-ione (principalmente litio-zolfo e litio-aria) come mostrato in figura 1.

Cell generation	Cell chemistry	
Generation 5	<ul style="list-style-type: none"> Li/O₂ (lithium-air) 	> 2025 ?
Generation 4	<ul style="list-style-type: none"> All-solid-state with lithium anode Conversion materials (primarily lithium-sulphur) 	~ 2025
Generation 3b	<ul style="list-style-type: none"> Cathode: HE-NCM, HVS (high-voltage spinel) Anode: silicon/carbon 	~ 2020
Generation 3a	<ul style="list-style-type: none"> Cathode: NCM622 to NCM811 Anode: carbon (graphite) + silicon component (5-10%) 	} current
Generation 2b	<ul style="list-style-type: none"> Cathode: NCM523 to NCM622 Anode: carbon 	
Generation 2a	<ul style="list-style-type: none"> Cathode: NCM111 Anode: 100% carbon 	
Generation 1	<ul style="list-style-type: none"> Cathode: LFP, NCA Anode: 100% carbon 	

Figura 1 Classificazione celle e timeline proposta dalla CE. Fonte JRC <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC108043/kjna28837enn.pdf>

Per questo motivo la ricerca di sistema elettrico si è concentrata sullo sviluppo di celle litio ione avanzate e post litio ione, per raggiungere quegli obiettivi prestazionali definiti in tabella 1 e schematizzati in figura 2. Il lavoro riportato in questo rapporto tecnico riguarda quindi la ricerca su batterie di tipo litio/zolfo ma con una configurazione tutta solida, cioè utilizzando un elettrolita polimerico ed in particolare un polimero fotoreticolato. Si tratta di uno studio preliminare con l'intento di raggiungere buone prestazioni sia in termini di densità di energia che di sicurezza.



Figura 2 Obiettivi prestazionali e di orizzonte temporale delle diverse generazioni di celle. Fonte da <http://ec.europa.eu/research/index.cfm?pg=events&eventcode=230DABFD-90AB-8F7D-083EF5BD909DD025>

Gli elettroliti polimerici, infatti, combinano i vantaggi degli elettroliti liquidi, quali elevata conducibilità e alto numero di trasporto con quelli degli elettroliti solidi come sicurezza ed affidabilità, con una conducibilità ionica compatibile con quella necessaria per la realizzazione di dispositivi elettrochimici funzionanti a temperatura ambiente. Questo in quanto i gruppi funzionali di questi polimeri sono in grado di interagire con ioni di litio e con gli elettroliti liquidi disciolti nella membrana. I derivati del poli-etileno-ossido (PEO) possono assorbire una grande quantità di elettrolita liquido. La reticolazione permette poi di far assumere a questi elettroliti una struttura meccanicamente stabile pur garantendo una buona conducibilità e una buona interfaccia con il litio. Questa attività è svolta in collaborazione con il Politecnico di Torino che vanta una grande esperienza nel campo degli elettroliti polimerici per le litio-ione[4]. La traslazione di tale elettrolita nelle celle litio/zolfo non è banale, in quanto sono presenti agenti di “disturbo” come gli anioni polisolfuro (PS) ai quali deve essere impedito di raggiungere l’anodo di litio. I polisolfuri

infatti, benché necessari per il funzionamento della cella, tendono a dissolversi nell'elettrolita e migrare all'anodo di litio durante la carica e di nuovo al catodo durante la scarica (effetto shuttle) dando luogo a reazioni parassite di ossido-riduzione con formazione di uno strato isolante sul litio causando un rapido decadimento della capacità della cella.

L'utilizzo di elettroliti polimerici fotoreticolati può, in linea di principio, stabilizzare l'interfaccia anodica ed aumentare l'efficienza energetica del sistema. In questa annualità si è partiti da quanto ottimizzato nel rapporto tecnico RdS/PAR2016/146, dove si è dimostrato che utilizzando un materiale attivo catodico in soluzione (cosiddetto catolita) si riesce a sfruttare meglio la capacità dello zolfo. Lo zolfo infatti, essendo un materiale isolante, lavora bene in cella solo se raggiunto dal conduttore elettronico (carbone); permeando un dischetto di carbon paper con il catolita si riesce a far compenetrare lo zolfo in tutti i pori e a renderlo disponibile allo scambio di elettroni.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Batterie litio/zolfo

Le batterie Li/S funzionano, diversamente dalle litio-ione, con un meccanismo a conversione: il litio all'anodo si ossida a Li^+ , mentre al catodo, lo zolfo dà luogo ad una serie di riduzioni il cui termine è lo ione solfuro (S^{2-}). Le reazioni elettrochimiche e il profilo di scarica di una batteria litio/zolfo è riportato in figura 3. Il processo di scarica ha due o tre stadi di riduzione a seconda della composizione dell'elettrolita. Il primo stadio, a circa 2,4 V, riguarda un processo cinetico veloce, con capacità di scarica totale di 419 mAh/g, corrispondente alla riduzione di S_8 a Li_2S_4 . I polisolfuri di litio risultanti si dissolvono e diffondono nell'elettrolita organico. Con il progredire del processo di scarica, questi polisolfuri di alto ordine saranno ridotti a polisolfuri di basso ordine (Li_2S_n , $2 < n < 4$) e parzialmente con la formazione di Li_2S . Il secondo stadio, caratterizzato da cinetiche lente, avviene a una tensione inferiore a 2,1 V con una capacità di scarica totale di 1256 mAh/g. L'ultimo stadio nel profilo di scarica, corrispondente all'ulteriore riduzione di Li_2S_2 a Li_2S , è difficile in quanto è ostacolato dalla lenta diffusione dei reagenti entrambi allo stato solido. La tensione scende rapidamente quando il Li_2S (un materiale elettricamente isolante) copre l'intero elettrodo, con conseguente conclusione della scarica.

In carica i due processi difficilmente si riescono ad osservare separatamente dato che hanno cinetiche molto diverse ed i processi veloci si sovrappongono a quelli lenti che partono per primi.

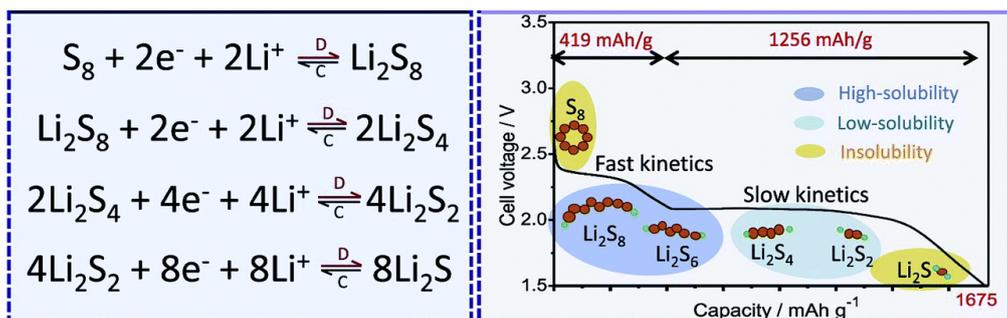


Figura 3 Reazioni e profili delle batterie Li/S [5].

I punti deboli di queste batterie potenzialmente ad elevata energia (sia gravimetrica che volumetrica) (fig 4) [6] sono però molteplici e riguardano: i) la natura isolante dello zolfo e del Li_2S ; ii) la variazione volumetrica che avviene durante la scarica/carica e iii) l'effetto shuttle dovuto alla migrazione dei polisolfuri solubili. In questo rapporto tecnico verranno presentati i risultati riguardanti l'uso di polimeri fotoreticolati con un catolita liquido, cioè partendo da materiale attivo già in forma liquida (polisolfuri ad alta catena disciolti nel solvente); questo fa sì che la prima scarica è ovviamente più bassa del valore teorico che si avrebbe partendo da S_8 . Questa perdita iniziale di capacità viene però compensata da una migliore accessibilità del materiale attivo, il quale partecipa tutto alle reazioni elettrochimiche evitando il problema della natura

isolante dello zolfo. Ovviamente nella prima carica, scegliendo di procedere oltre 2.4V, si formerà comunque dello zolfo S₈, ma formandosi tutto per via elettrochimica è più facile che si depositi in corrispondenza del carbone e quindi sia successivamente più disponibile alla riduzione (seconda scarica e successive).

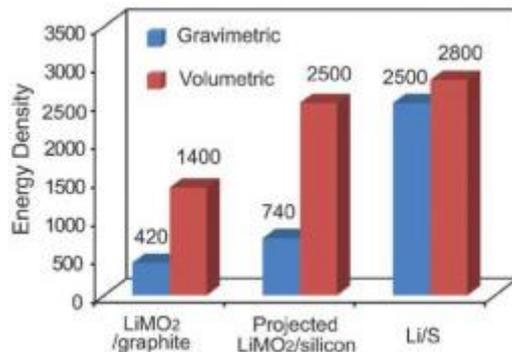
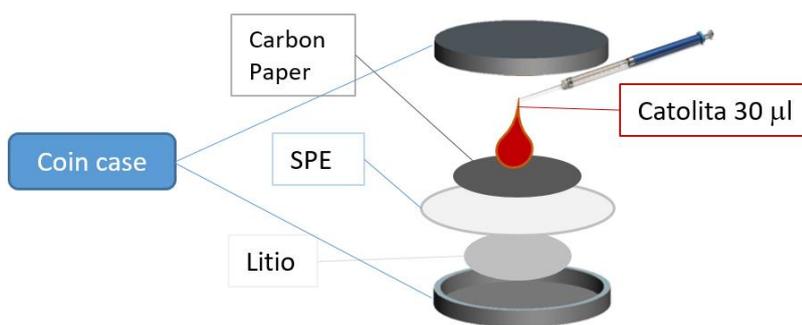


Figura 4 Confronto energie tra li-ione e li/S [6].

Nel nostro caso, utilizzando come conduttore elettrico il carbon paper, formato da numerose fibre intrecciate tra loro, risultano disponibili molti siti per elettrodepositare lo zolfo. Questa configurazione è stata oggetto di studi nella precedente annualità, in questo anno si è voluto aggiungere l’elettrolita polimerico che porta con sé vantaggi di una maggiore sicurezza e l’assenza di fuoriuscite di liquidi oltre che una possibile funzionalizzazione della membrana polimerica per proteggere l’interfaccia con il litio e bloccare il movimento dei polisolfuri. In questa prima annualità si è partiti da una formulazione standard senza funzionalizzazioni.

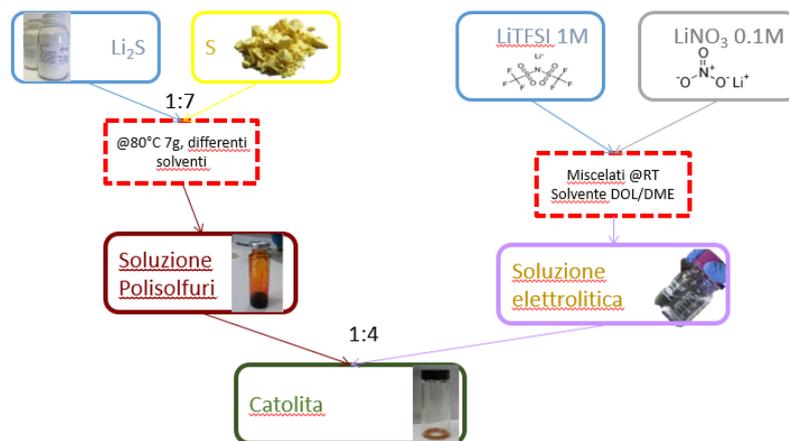
L’elettrolita solido è stato caratterizzato in coin cell tipo 2016 dove sono stati assemblati un anodo, composto da un dischetto di Li da 10 mm di diametro, la membrana polimerica, con diametro leggermente maggiore (14-16 mm) per evitare problemi di corto circuito, e un supporto conduttivo di carbon paper da 10-12 mm di diametro, all’interno del quale era stato inserito il catolita (30 µl). L’assemblaggio è rappresentato graficamente nello Schema 1.



Schema 1. Assemblaggio cella con elettrolita polimerico solido (SPE).

2.2 Preparazione catolita di polisolfuri

Il catolita liquido (vedi rapporto tecnico RdS/PAR2016/146) composto da polisolfuri a lunga catena in solvente a base eterea, tipicamente diossolano/dimethyl ether (DOL/DME) o tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME), è stato preparato a partire da zolfo e solfuro di litio per trattamento termico, ottenendo una soluzione stabile di polisolfuri a lunga catena. Questa soluzione è stata aggiunta in rapporto 1:4 alla soluzione elettrolitica contenente il sale di litio (LiTFSI) e il nitrato per migliorare la formazione del film protettivo sul litio metallico. (schema 2)



Schema 2. Flow chart della sintesi del catolita.

Dal lato catodico abbiamo usato solo catoliti di polisolfuri in DOL/DME o in TEGDME o una combinazione dei due (Tabella 2), impregnati in un supporto carbonioso molto leggero e poroso (carbon paper), secondo quanto già ottimizzato in precedenza (rapporto tecnico RdS/PAR2016/146).

Tabella 2. Composizione dei diversi catoliti utilizzati nei test elettrochimici. Nell'ultima colonna è riportata la quantità di catolita utilizzato per preparare le celle.

	Solventi elettrolita		Sali di Litio		Polisolfuri	Quantità totale
	DOL/DME 1:1 in Volume	TEGDME	1M LiTFSI	0.5 M LiNO ₃	Li ₂ S _x (x=8, 6)	μl
Catolita 1	✓	✗	✗	✗	✓ 0.5 M	15
Catolita 2	✓	✗	✓	✓	✓ 1 M	30 *
Catolita 3	✓	✓	✓	✓	✓ 0.5 M	30 *
Catolita 4	✓	✓	✓	✗	✓ 0.5 M	30 *

Nota: *questi catoliti sono stati utilizzati anche per imbibire la membrana oltre che per bagnare il carbon paper (ulteriori spiegazioni sono date nel testo).

2.3 Elettrolita solido polimerico

Come detto in precedenza, si è voluto esplorare l'utilizzo di elettroliti polimerici fotoreticolati al posto degli elettroliti liquidi per migliorare la compattezza del dispositivo, diminuire il pericolo di fuoriuscite di solventi organici, e stabilizzare l'interfaccia con il litio e, in definitiva, per ottenere un miglioramento generale delle prestazioni. Da contro la presenza di un elettrolita solido polimerico, benché interessante da molti punti di vista, ha ancora delle criticità dovute principalmente alla minore conducibilità ionica rispetto ad un classico elettrolita liquido. Questo tipo di elettroliti sono oggetto di studio da vari anni nel campo delle batterie litio-ione [4] e sono stati raggiunti interessanti risultati riuscendo in parte a migliorare la conducibilità del materiale con diverse strategie tra cui quella dell'utilizzo di additivi plasticizzanti e della fotoreticolazione. In questa annualità ci siamo quindi indirizzati verso elettroliti polimerici a base di PEO (poli etilen ossido) messi a punto dal partner del Politecnico di Torino (Game Lab) ed inizialmente sviluppati per batterie Li-ione. Questi elettroliti solidi polimerici hanno la caratteristica di usare come plasticizzante il TEGDME, già compatibile con i polisolfuri, e di garantire una buona resistenza meccanica grazie alla fotoreticolazione (fig. 5).

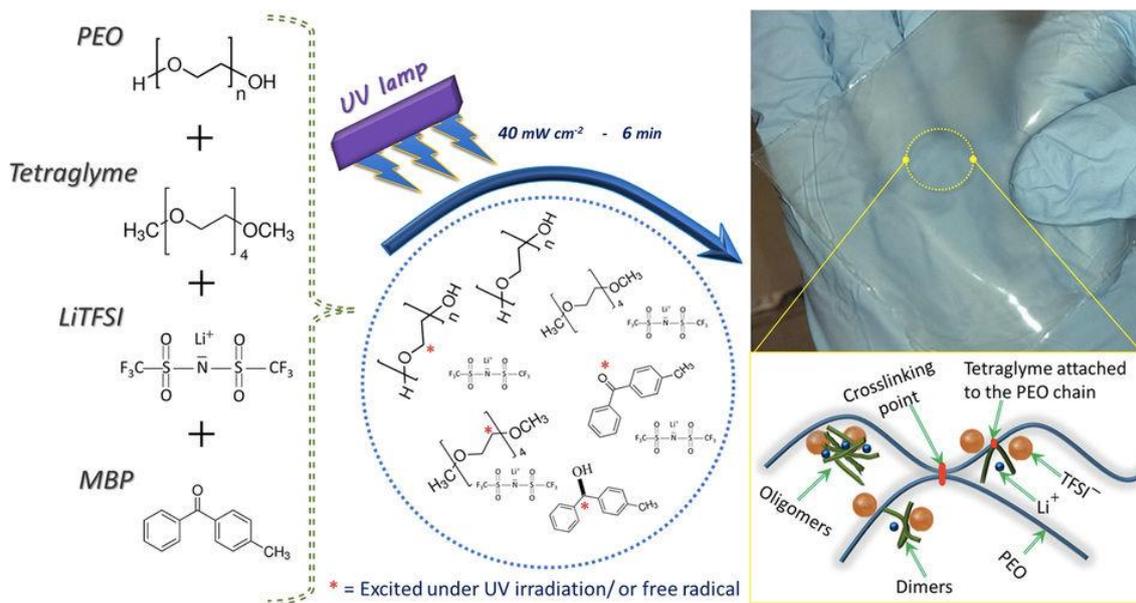


Figura 5. Composizione delle membrane fornite dal partner Politecnico di Torino [4].

Le membrane utilizzate nei test elettrochimici in cella per questa annualità sono state fornite dal Politecnico di Torino. Inizialmente sono state effettuate prove di infiammabilità sia diretta che indiretta e prove di imbibizione con l’elettrolita e i polisolfuri aggiunti che hanno dato buoni risultati. Parallelamente è stato condotto uno studio preliminare di produzione in house delle membrane seguendo una ricetta standard fornita dal partner che è poi stata ottimizzata durante questa annualità.

2.3.1 Preparazione delle membrane

Sulla base delle indicazioni riportate in letteratura [4] e delle precedenti esperienze realizzate in ENEA [7] sono stati preparati gli elettroliti polimerici per le batterie al litio. I componenti di queste membrane polimeriche sono LiTFSI, PEO, TEGDME e 4-methyl benzophenone (MBP), quest’ultimo utilizzato come iniziatore di reticolazione. La fotoreticolazione è stata portata avanti utilizzando delle lampade UV della Megatron da 4,1 mW/cm² di potenza e lunghezza d’onda 254 nm.

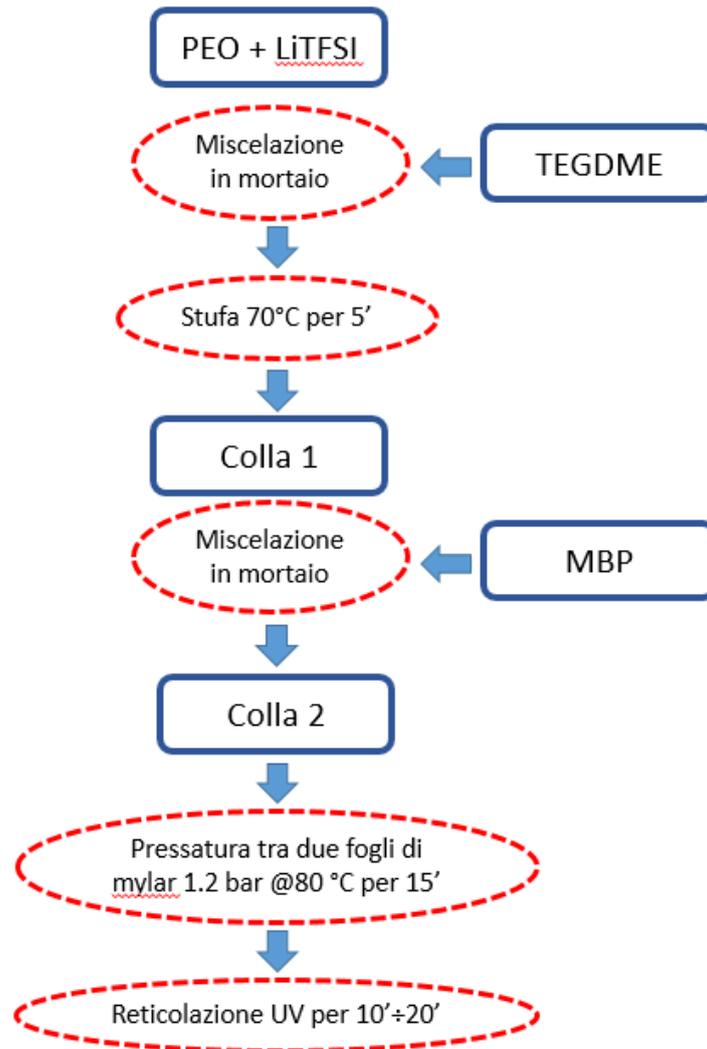
In Tabella 3 sono riportate le composizioni dell’elettrolita gel: LiTFSI/ PEO /TEGDME/MBP e dell’elettrolita con liquido ionico (IL) studiato in precedenza in ENEA [7]: LiTFSI/ PEO /IL/BP (IL: liquido ionico PYR₁₄TFSI e BP: benzophenone). Si può notare che sia il rapporto PEO/plasticante (1 per il TEGDME rispetto a 0.52 per IL), che il contenuto di iniziatore di polimerizzazione sono più alti rispetto a quelli dei gel preparati in precedenza.

Tabella 3. Confronto delle composizioni degli elettroliti polimerici (valori in % in peso)

Elettrolita	PEO	LiTFSI	IL	TEGDME	BP	MBP
PEO/IL	27.62	18.1	52.98	-	1.38	
PEO/TEGDME	38.8	15	-	38.7	-	7.5

La preparazione delle membrane è avvenuta in camera secca, ad umidità controllata. TEGDME e MBP sono stati utilizzati come ricevuti invece PEO e LiTFSI sono stati precedentemente essiccati e stoccati in dry room. Il digramma di flusso della preparazione è presentato nello schema 3; PEO e LiTFSI sono stati miscelati in mortaio fino a ottenere un composto leggermente ceroso, quindi è stato aggiunto TEGDME. Il mortaio è stato riscaldato in una stufa a 70°C per circa 5 minuti, a questa temperatura il suo contenuto è diventato semiliquido (colla1), quindi è stato aggiunto MBP e tutto è stato di nuovo amalgamato; dopo di che il materiale ha assunto consistenza simile a un parafilm (colla 2). La colla 2 è stata posata tra due fogli di mylar e pressata a 80°C per 15 minuti. Le membrane così ottenute sono poco consistenti e si rompono facilmente durante le prove di distacco. Allo scopo di migliorare la consistenza il pacchetto tal quale

(membrana tra due fogli di mylar) e stato sottoposto alla luce UV. Dopo le prime prove è emerso che il tempo dopo il quale il gel-elettrolita acquista una resistenza sufficiente per essere staccato e maneggiato è intorno a 10 minuti (figura 6). Nella figura 7 vengono presentate le foto che illustrano i diversi stadi del processo. In parallelo è stato preparato anche un campione dove tutti e quattro i componenti sono stati aggiunti insieme, miscelati in mortaio e poi riscaldati a 70°C prima della pressatura a caldo. Inoltre sono state fatte le prove di pressatura dentro una coffee-bag, in questo caso lo spessore della membrana risulta meno uniforme. La reticolazione sotto la lampada UV è stata svolta sia tra due fogli di mylar che con il foglio superiore rimosso.



Schema 3. Diagramma di flusso della preparazione della membrana polimerica: protocollo A da ricetta di letteratura [4] non ottimizzato.

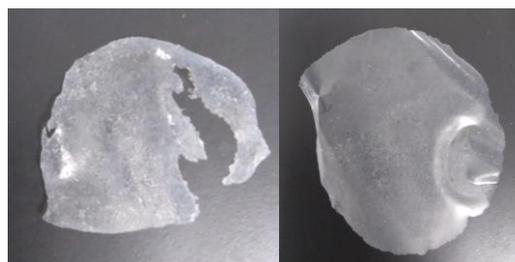


Figura 6. Campioni di membrana a diversa resistenza meccanica.

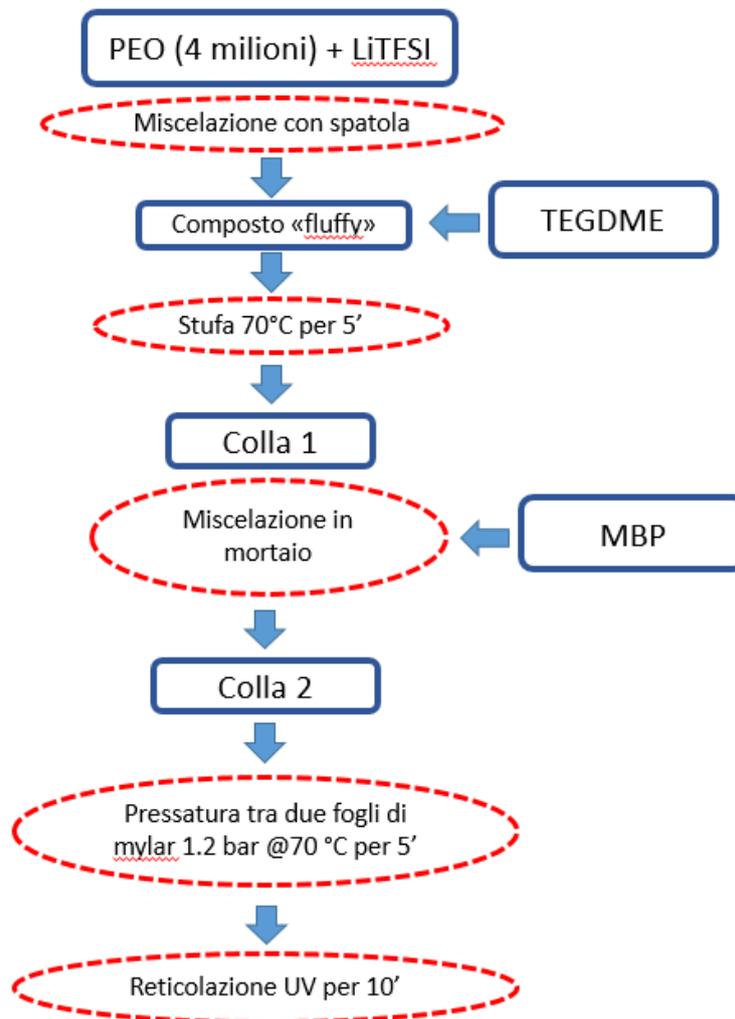


Figura 7. Fotografie dei diversi stadi del processo.

È stata proposta un'ulteriore metodologia di preparazione della membrana, rappresentata nello schema 4. Il PEO (4 MDa) ed il sale di litio, LiTFSI, vengono miscelati delicatamente con una spatola. Dopo circa 1 minuto le due polveri modificano la loro consistenza iniziale per formare un materiale plastico estremamente soffice (fluffy). Tuttavia se i fiocchi di PEO-LiTFSI continuano ad essere mescolati perdono questa consistenza, per formare un composto lucido e compatto. Il materiale fluffy mostra una buona affinità per il TEGDME, che viene incorporato facilmente formando un materiale plastico (colla 1). Al contrario il composto compatto non riesce ad assorbire completamente il TEGDME. La colla 1 viene messa in stufa a 70°C per 5 minuti ed in seguito si aggiunge il MBP e si amalgama il tutto fino ad ottenere un materiale appiccicoso (colla 2).

La colla 2 è stata posta tra due fogli di mylar e pressata a 70°C per 15 minuti. Le membrane così ottenute mostrano una buona consistenza. Non si riscontrano particolari difficoltà durante le prove di distacco. Per

facilitare il confronto con la metodica precedente la membrana viene sottoposta a trattamento UV per 10 minuti, anche se non si riscontrano particolari miglioramenti per quanto riguarda le proprietà meccaniche.



Schema 4. Diagramma di flusso della preparazione della membrana polimerica: protocollo B ottimizzato rispetto alla procedura di letteratura.

Infine sono stati preparati differenti campioni, valutando anche l'uso di PEO a diverso peso molecolare (300 kDa, 1 MDa e 4 MDa). Queste membrane sono state caratterizzate sia da un punto di vista termico, attraverso l'analisi termica differenziale, sia da un punto di vista di resistenza meccanica (fig 6), e sia attraverso prove di solubilità nell'elettrolita a base di eteri, simili, di fatto, al monomero del PEO. Nella prossima sezione sono riportati i risultati di tali caratterizzazioni.

2.3.2 Caratterizzazione chimico-fisica delle membrane

La caratterizzazione chimico fisica (analisi termica e di solubilità) ha avuto lo scopo di valutare la bontà delle membrane preparate e, in ottica dell'ottimizzazione della procedura, per evidenziare l'effetto della reticolazione e quindi avere una metodologia per verificare l'efficacia di reticolazione delle lampade UV in dotazione al nostro laboratorio.

ANALISI TERMICA

Le misure DSC (Calorimetria a Scansione Differenziale) sono state effettuate utilizzando un DSC Q100 della TA Instruments. L'analisi è stata effettuata partendo dalla temperatura di standby di 35°C; i campioni sono stati poi immediatamente raffreddati. Ogni campione è stato sottoposto ad una rampa di raffreddamento

controllato fino a -120°C ed una successiva rampa di riscaldamento fino a 80°C , in entrambi i casi alla velocità di $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Le misure sono state condotte in flusso di He a 50mL min^{-1} .

Tabella 4. Sigle dei campioni forniti da PoliTo ed analizzati tramite DSC con associata la loro descrizione.

MF273	Reticolato da PoliTo
MF273NC	Campione PoliTo non reticolato
MF273 ENEA	Membrane preparata da PoliTo e prova di reticolazione in ENEA

Le membrane preparate dal Politecnico di Torino sono state realizzate seguendo la stessa procedura; una è stata analizzata tramite DSC tal quale, una è stata analizzata dopo essere stata sottoposta ad irraggiamento direttamente a Torino; la terza è stata misurata dopo irraggiamento con la lampada in dotazione all'ENEA. Nel grafico in figura 8 sono messe a confronto le curve DSC dei tre campioni. Dal paragone risulta subito chiaro che l'esposizione alla lampada UV del nostro laboratorio non è assolutamente efficace a innescare la reticolazione. Infatti, la curva della membrana reticolata in ENEA (curva rossa) è sovrapponibile con quella della membrana non reticolata (curva verde).

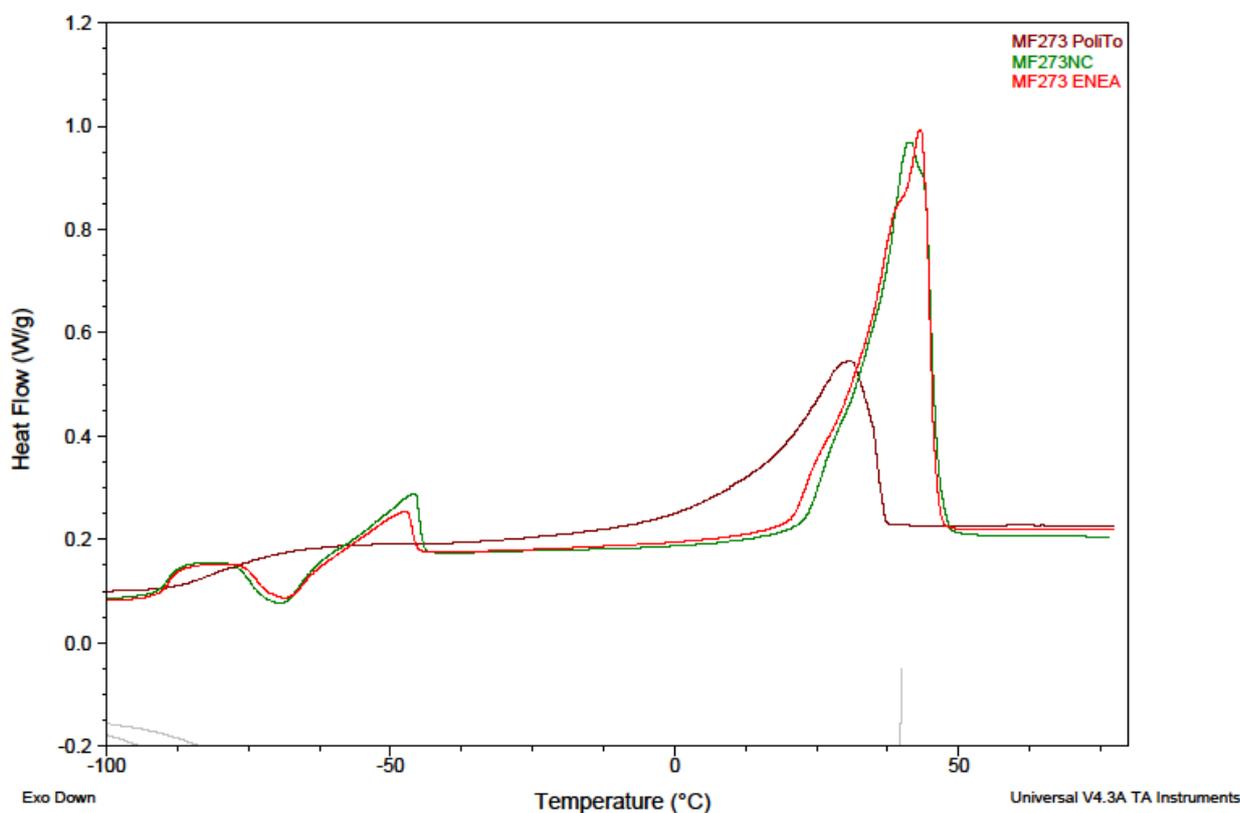


Figura 8. Curve DSC a confronto della membrana non reticolata (curva verde); membrana reticolata dal PoliTO (curva marrone) e in ENEA (curva rossa).

Le curve della membrana non reticolata (MF273NC) mostrano una transizione vetrosa (T_g) a -89°C . Essa è attribuibile alla porzione della miscela PEO-LiTFSI amorfa. Salendo di temperatura, si osserva a $-69,5^{\circ}\text{C}$ un picco esotermico associabile al TEGDME (anche se l'identificazione è ancora in corso di verifica) e successivo picco di fusione (endotermico) delle stesso a $-45,8^{\circ}\text{C}$ [8]. Il picco endotermico a T_{max} di $43,2^{\circ}\text{C}$ è stato attribuito alla fusione del PEO.

Nella curva DSC della membrana reticolata presso il Politecnico di Torino, scompare la sequenza dei picchi endo- ed esotermici nel range di temperatura da -77°C a -40°C attribuibili al TEGDME. La T_g e il picco endotermico tuttavia rimangono. Nel caso della T_g , la temperatura si sposta a valori maggiori ($-81,4^{\circ}\text{C}$) e il range di temperatura risulta più ampio (ΔT di 20°C per la membrana reticolata e ΔT di solo 3°C per quella

non reticolata); il picco di fusione del PEO si è spostato a temperature più basse (30,8°C) ed è molto più largo.

L'aumento della temperatura della transizione vetrosa indica un aumento della rigidità del sistema PEO-LiTFSI, probabilmente dovuto alla penetrazione del TEGDME nelle maglie del PEO-LiTFSI a seguito del curing. Per lo stesso motivo, il picco di fusione del PEO-LiTFSI si trova a temperature più basse: il TEGDME, penetrando dentro la struttura del PEO e del sale attraverso il curing, rende la fase cristallina meno stabile anticipando il processo di fusione [4].

Nel complesso, i picchi della membrana reticolata appaiono più larghi. Questo fenomeno può essere anch'esso una conseguenza della reticolazione. La radiazione UV, infatti, inizia dei processi di frammentazione che rompono le catene polimeriche in frazioni più piccole di dimensione variabile per poi ricomporsi a formare la struttura reticolata. Rispetto alla natura del PEO iniziale, costituito da un range piuttosto ristretto di pesi molecolari, la situazione post irraggiamento è più eterogenea e questo si riflette in un allargamento dei picchi DSC.

Anche se l'assegnazione definitiva dei picchi è tuttora in corso, l'analisi termica differenziale DSC si è rivelato un sistema di valutazione dell'efficacia del processo di curing e della qualità del processo di reticolazione.

Tabella 5. Membrane prodotte con rispettive caratteristiche.

	PEO 4*10 ⁶	PEO 3*10 ⁵	No Tratt. UV	Si Tratt. UV	KJB	PS 0.5M	Note
Sample 0	✓		✓				Protocollo A
Sample 1	✓			✓			Protocollo A
Sample 2		✓	✓				Protocollo A
Sample 3		✓		✓			Protocollo A
Sample 4	✓			✓	✓	✓	Protocollo B
Sample 5	✓		✓				Protocollo B
Sample 6	✓			✓	✓	✓	Protocollo B
Sample 7	✓			✓			Protocollo B

Inoltre è stato studiato il comportamento termico di diverse membrane realizzate in laboratorio variando il peso molecolare del PEO e modificando alcune procedure di inserimento dei componenti (protocollo A e B). In tabella 5 sono riportate le varie membrane prodotte con le rispettive caratteristiche.

Non tutte le membrane sono state analizzate al DSC: ad esempio quelle che a seguito del curing non hanno mostrato nessuna plasticità o rigidità (a causa di un curing inefficace) non sono state analizzate (sample 4 e sample 6).

Alcune membrane si differenziano tra loro solo per il passaggio sotto la lampada UV (i.e. Sample 0/1, Sample 2/3 e Sample 5/7). Come aspettato dalle considerazioni fatte in precedenza sull'inefficacia della lampada UV, anche in questo caso le curve DSC tra questi campioni risultano sovrapponibili (Figure 9) e questo vale per entrambi i protocolli testati.

L'utilizzo di PEO a diverso peso molecolare determina uno spostamento del picco di fusione da 49,3°C per il PEO 4*10⁶ a 46,2°C per il PEO 3*10⁵.

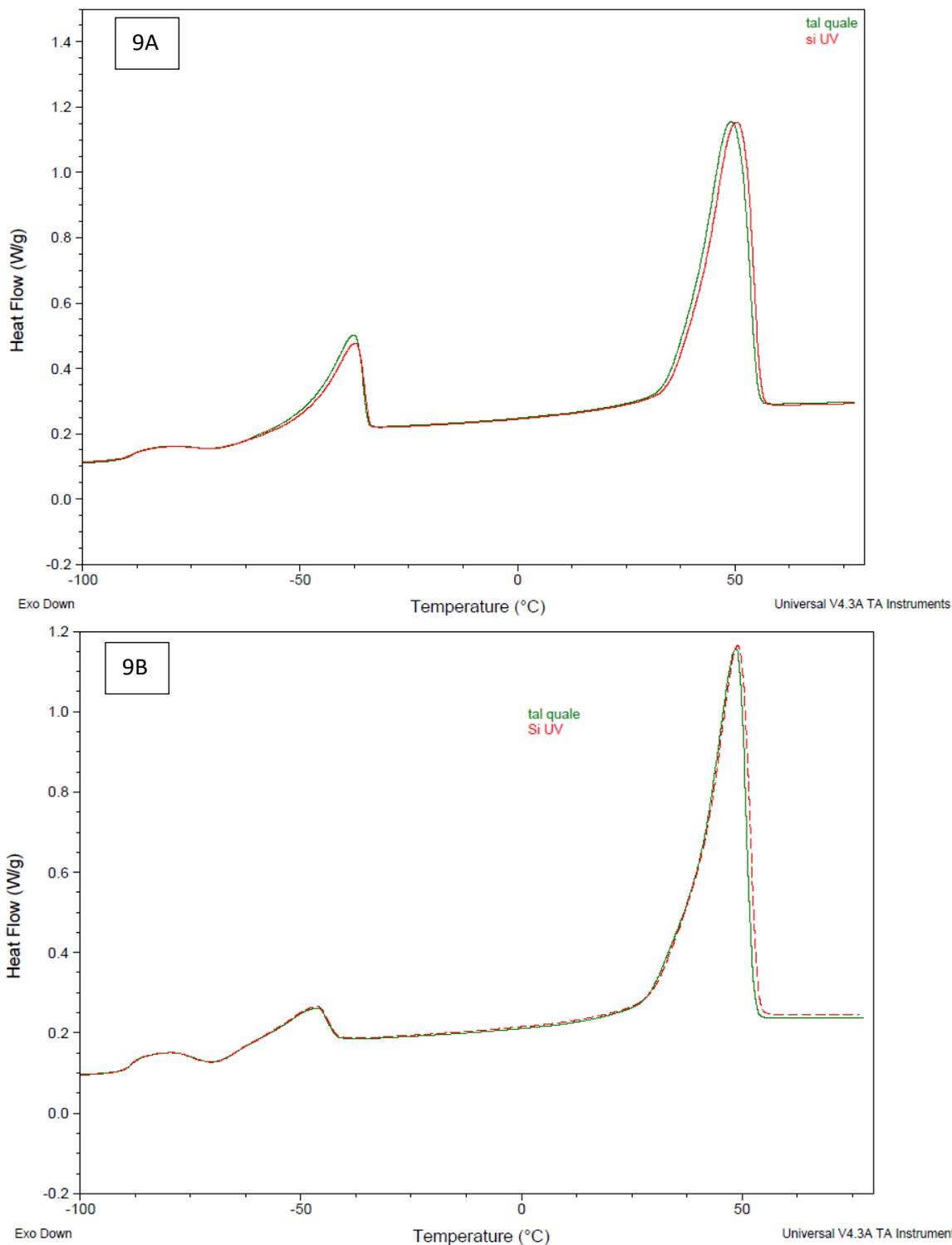


Figura 9. a) Confronto dei campioni Sample 0 e 1; b) confronto dei campioni Sample 5 e 7.

Le differenze più significative (figura 10) si riscontrano nel momento in cui è stata modificata la procedura di dissoluzione del TEGDME, passando dal Protocollo A al Protocollo B (vedi paragrafo precedente).

La curva DSC conferma la maggiore efficacia del mescolamento. Nel caso della nuova ricetta (Protocollo B, curva verde in figura 10), il picco di fusione del TEGDME si riduce drasticamente ad indicare un mescolamento più intimo, come se si inserisse nella matrice del PEO-LITFSI.

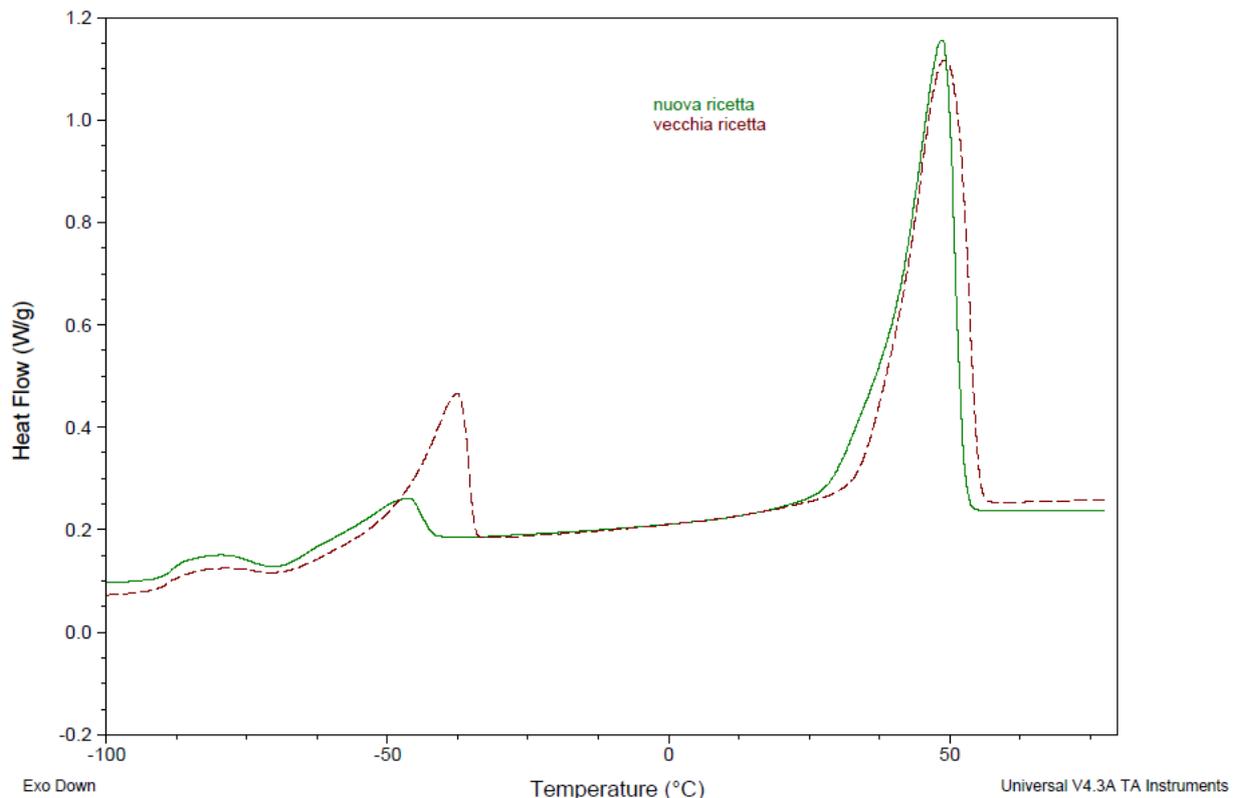


Figura 10. Confronto della curva DSC delle membrane ottenute con il Protocollo A (vecchia ricetta, Sample 0) e B (nuova ricetta, Sample 5).

Per completare l'analisi delle membrane e la verifica dell'avvenuta reticolazione sono state fatte delle prove di solubilità. La tabella 6 riporta le prove di solubilità ottenute immergendo un pezzo di campione nel catolita composto da elettrolita (DOL/DME 1:1, LiTFSI 1M e LiNO₃ 0.5M) e polisolfuri 0.5 M in TEGDME. Il riferimento resta il campione reticolato del Politecnico di Torino e quello non reticolato.

Tabella 6. Risultati del test di solubilità nel catolita liquido dei vari campioni di membrane esaminati. MF273 fa da controllo positivo e MF273NC da controllo negativo.

	PEO	Tattamento UV	Solubile in catolita
MF273	1*10 ⁶	✓	No
MF273NC	1*10 ⁶	✗	Sì, molto velocemente
Sample 0	4*10 ⁶	✗	Sì, lentamente
Sample 1	4*10 ⁶	✓	No
Sample 2	3*10 ⁵	✗	Sì, lentamente
Sample 3	3*10 ⁵	✓	No

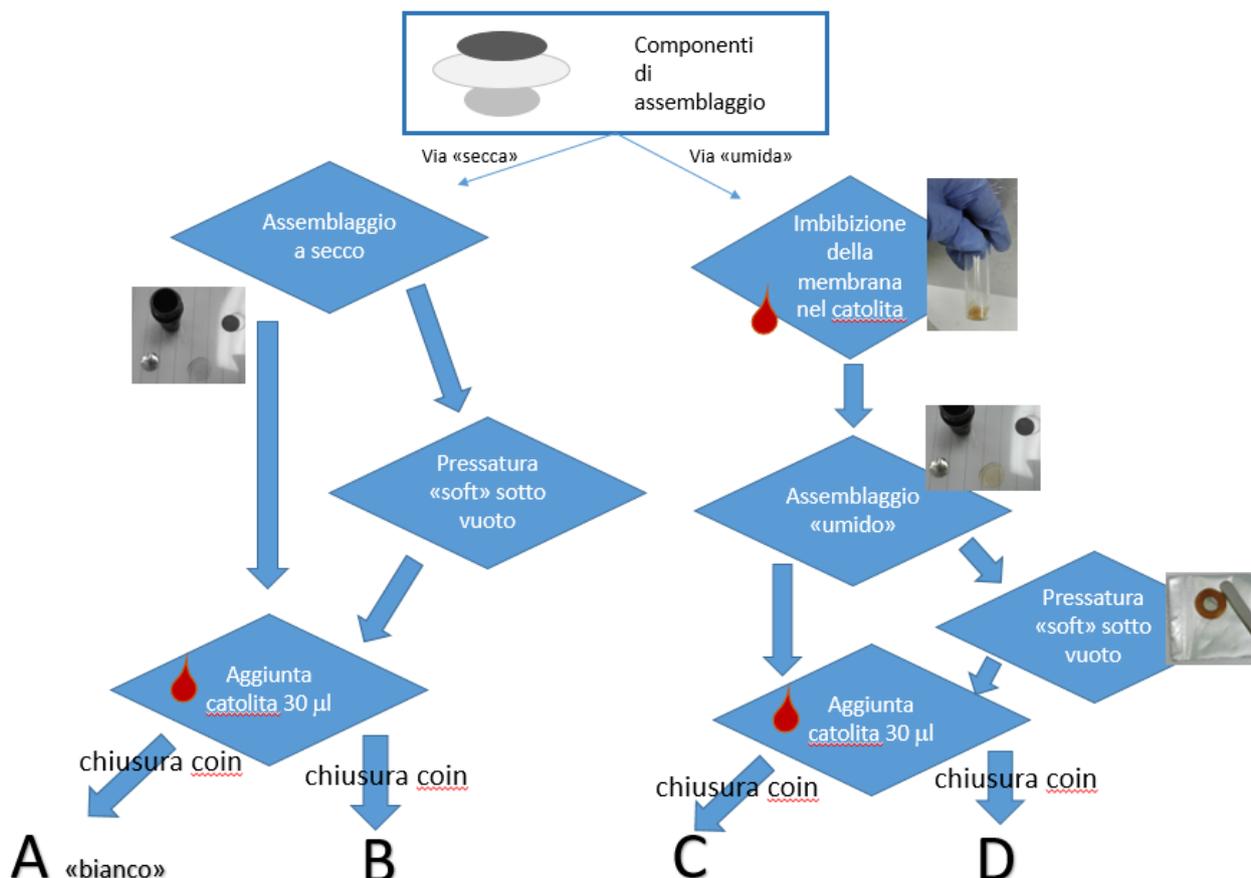
I campioni prodotti in ENEA, che da un punto di vista termico non mostrano differenze misurabili rispetto a quelli non reticolati, non si sciolgono contrariamente a quello che avviene nei campioni di controllo. Ciò può stare ad indicare che la lampada UV Megatron provoca una reticolazione superficiale della membrana che, comunque, è sufficiente a rendere il campione resistente alla dissoluzione.

Per concludere, dall'analisi termica e dal confronto con le membrane prodotte dal Politecnico si è verificato che la potenza delle lampade UV in dotazione al nostro laboratorio non è sufficiente per innescare a pieno

la reazione di fotoreticolazione. Si è però valutato che la modifica della strategia di sintesi da noi introdotta porta ad una membrana con comportamento plastico migliore.

2.3.3 Assemblaggio della cella solida

Da un punto di vista più strettamente tecnologico la messa a punto di una batteria con membrana solida è resa difficoltosa perché si deve trovare un modo semplice e facilmente scalabile per garantire un ottimo contatto tra elettrolita ed elettrodi. Ciò è banale nel caso dell'elettrolita liquido in quanto il contatto tra elettrodi e quest'ultimo è garantito dalla natura intrinseca dei fluidi che occupano tutto il volume a loro disposizione nell'elettrodo o, nel nostro caso, nel supporto di carbon paper.



Schema 5. Rappresentazione schematica delle diverse vie di assemblaggio dei componenti solidi della cella.

Partendo da membrane già formate dal Politecnico, sono state valutate due vie di assemblaggio e, all'interno delle stesse, due diverse opzioni così come rappresentato graficamente nello Schema 5:

1. Una via “secca” dove prima si assemblano i componenti solidi nella coin e infine si imbibisce il carbon paper con il catolita (30 µl) (chiamato tipo A nello schema 5). Un miglioramento di questo tipo di assemblaggio è dato dal pre-assemblaggio dei tre dischi solidi che vengono poi stoccati in coffee-bag sotto vuoto per almeno sette giorni in modo da ridurre al minimo le micro bolle d’aria che non garantiscono un buon contatto elettrico dei componenti (tipo B).
2. Una via “umida” dove prima di tutto la membrana viene immersa nel catolita: si imbibisce e si rigonfia. Dopodiché la cella può essere assemblata come da Schema 1, aggiungendo poi ulteriore catolita sul carbon paper (30 µl) (tipo C). Infine anche in questo caso si è valutata l’efficacia di aggiungere uno step di pressatura sotto vuoto in coffee-bag dei tre dischetti, dove però si perdono parte dei solventi volatili del catolita, causando nella membrana un effetto di “rubberizzazione”. (tipo D) C’è da notare che la via “umida” rende difficoltoso il conteggio dell’effettiva quantità di materiale attivo che è stato stimato per pesata differenziale.

2.4 Caratterizzazione elettrochimica

Le celle sono state sottoposte a cicli galvanostatici a bassa corrente (C/50 rate) per caratterizzare le proprietà elettrochimiche e valutare quale tra gli approcci usati fosse il migliore. Avendo a disposizione quattro tipologie di assemblaggio e quattro diverse composizioni del catolita sono possibili sedici diverse combinazioni per cui si è tentato un approccio sinergico della gestione delle variabili piuttosto che una pedissequa produzione e test di tutte le possibili combinazioni. In tabella 7 è riportata la griglia con la scelta degli esperimenti più rappresentativi (tipo design of experiment). Tale scelta si è fatta considerando che le condizioni “estreme” (cioè via secca “semplice” e catolita senza additivo) erano meno probabili al funzionamento, come infatti è stato confermato dalle prove sperimentali.

Tabella 7. Griglia degli esperimenti di ciclazione. In verde quelli selezionati.

	Catolita 1	Catolita 2	Catolita 3	Catolita 4
Tipo A	Tipologia A1	Tipologia A2	Tipologia A3	Tipologia A4
Tipo B	Tipologia B1	Tipologia B2	Tipologia B3	Tipologia B4
Tipo C	Tipologia C1	Tipologia C2	Tipologia C3	Tipologia C4
Tipo D	Tipologia D1	Tipologia D2	Tipologia D3	Tipologia D4

In tabella 8 sono riportati: il numero massimo di cicli effettuati dalle celle; i valori di capacità in scarica ottenuti rispetto al valore teorico delle Li/S al decimo e centesimo ciclo e i relativi valori di efficienza coulombica. I dati sono stati suddivisi in funzione della tipologia di assemblaggio (Tipo A-D dello schema 5) e del catolita utilizzato (così come riassunto in tabella 2). Il numero massimo di cicli corrisponde al numero di cicli effettuati prima che la capacità della cella scenda a valori prossimi allo zero o prima che intervengano reazioni parassite, come l'effetto shuttle, che compromettono una corretta ciclazione. I valori di capacità in scarica ottenuti rispetto al valore teorico delle Li/S al decimo e centesimo ciclo sono stati inseriti per valutare a colpo d'occhio se le prestazioni delle celle hanno subito un rapido calo oppure no in questo intervallo. Il valore dell'efficienza coulombica (che è data dal rapporto tra capacità in scarica rispetto a quella in carica) ci mostra quanta dell'energia fornita viene effettivamente immagazzinata per un successivo utilizzo in scarica. Anche in questo caso è stato fatto il raffronto tra la reversibilità del processo al decimo ed al centesimo ciclo.

Tabella 8. Riassunto delle proprietà elettrochimiche relative alle diverse celle nei cicli galvanostatici @20°C.

Caratteristiche assemblaggio	Performance elettrochimiche (valori medi per le repliche)				
	Numero massimo di cicli @ C/50	% Capacità teorica (1673 mAh/g) al 10° ciclo	% Efficienza Coulombica al 10° ciclo	% Capacità teorica (1673 mAh/g) al 100° ciclo	% Efficienza Coulombica al 100° ciclo
Tipo A Catolita 1	0	-	-	-	-
Tipo B Catolita 3	350	40%	96%	7%	96%
Tipo D Catolita 3	700 (più di 8 mesi)	40%	70%	20%	70%
Tipo C Catolita 3	70-120	15%-30%	93%-96%	2%	91%
Tipo C Catolita 2	35	15%	90%	-	-
Tipo C Catolita 4	<10	-	-	-	-

I cicli sono stati effettuati con un ciclatore MACCOR 4000 e le coin sono state mantenute a 20 °C. Per una delle celle, che ha lavorato per più di 8 mesi, si sono riscontrati numerosi eventi esterni che hanno interferito con la misura: quali alcuni black-out, ma soprattutto, intorno al 50° ciclo, la rottura della termoregolazione che ha portato la cella a 40°C per qualche giorno (Figura 11). Dopo che la cella ha subito questo stress si è notata una forte diminuzione della capacità con il progredire della ciclazione. Occorre considerare che 40°C è una temperatura usata nei test di invecchiamento accelerato delle batterie. Questa unica cella (di tipo D, con catolita 3), tra altre della sua stessa tipologia, ha dimostrato una inaspettata longevità e una resistenza a involontarie prove di abuso che fanno ben sperare per il prossimo futuro. C'è da sottolineare infatti che in questo caso sono state utilizzate membrane non ottimizzate per le litio/zolfo e delle procedure di assemblaggio non ideali. È sicuramente auspicabile minimizzare i problemi di contatto progettando un catodo composito contenente al suo interno anche lo stesso elettrolita della membrana. Questo potrebbe anche rendere possibile un aumento della velocità di ciclazione e migliori performance anche in termini di efficienza coulombica.

Dall'analisi della tabella 8 si può notare che: i) la presenza del TEGDME nel catolita porta ad una maggiore efficienza coulombica e durabilità delle celle (confronto tra tipologia C2 e C3); ii) la pressatura a secco porta a prestazioni comparabili a quelle ottenute con l'imbibizione preventiva delle membrane (la tipologia B3 e C3 hanno buone prestazioni entrambe); iii) l'imbibizione genera probabilmente più problemi di reazioni parassite che si riflette in un generale peggioramento dell'efficienza coulombica delle tipologie C3 e D3 rispetto a B3 anche se l'imbibizione e la pressatura insieme, tipologia D3, porta ad una migliore ritenzione di capacità.

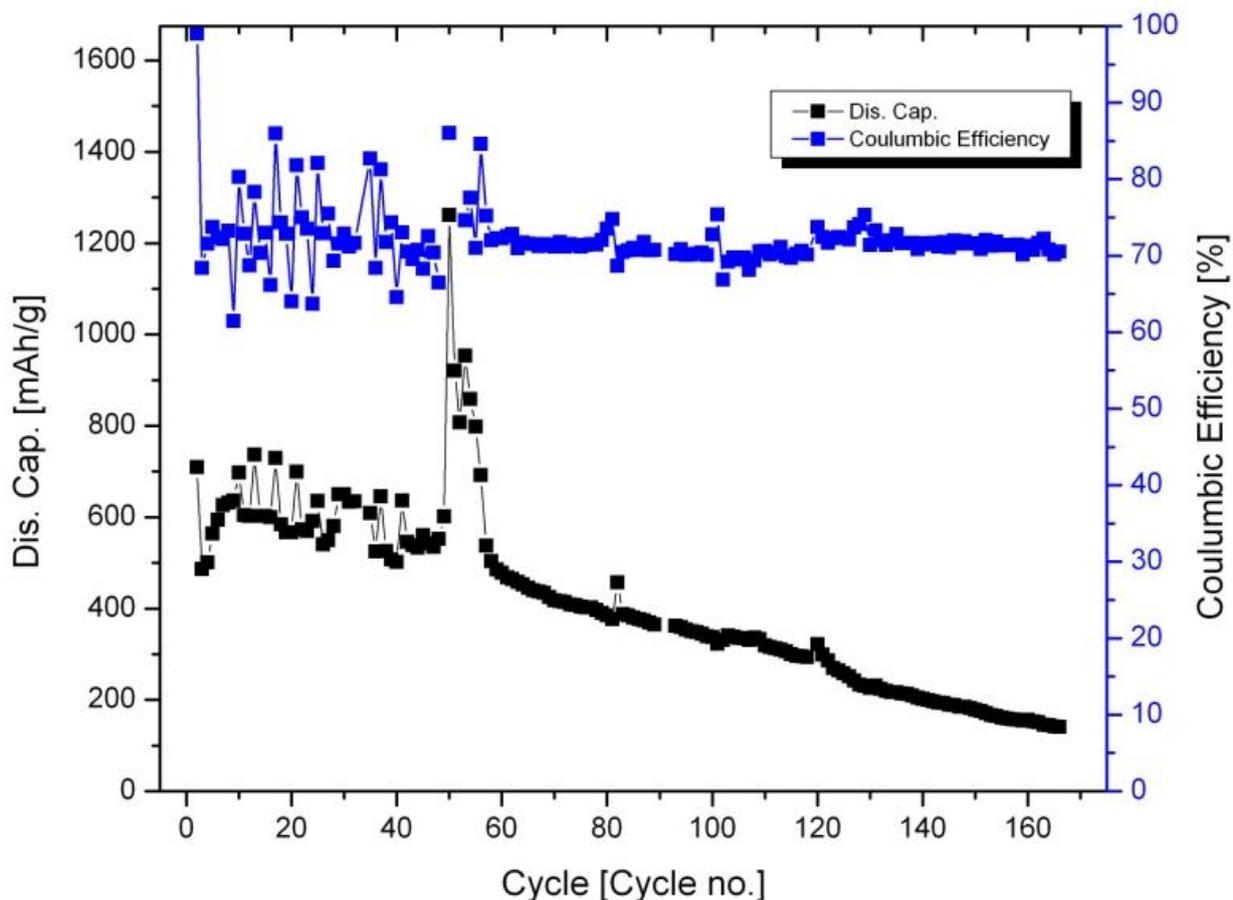


Figura 11. Cicli di carica e scarica a corrente costante (C/50). Per semplicità di lettura è riportato il solo valore di capacità in scarica e in blu il valore di efficienza coulombica. Il picco intorno al 50° ciclo è dovuto all'aumento della temperatura causato dalla perdita della termoregolazione.

In figura 12 sono messe a confronto le prestazioni delle quattro tipologie di cella che hanno dato luogo ai migliori risultati tra le sei testate. Mentre la cella prodotta con la via di assemblaggio più semplice (tipologia A1) non ha proprio funzionato, quella realizzata senza nitrato (C4) ha avuto un calo di capacità immediato che dimostra come, con queste membrane non ottimizzate, l'interfaccia con il litio vada in ogni caso protetta con l'aggiunta del nitrato (che forma sulla superficie del litio un film di passivazione stabile).

La figura 12 conferma quanto detto in precedenza: la tipologia D3 è quella con valori più costanti; la pressatura secca (B3), pur partendo meglio, raggiunge presto valori simili alla semplice imbibizione senza pressatura (C3); il catolita senza TEGDME (C2) non ha buone prestazioni.

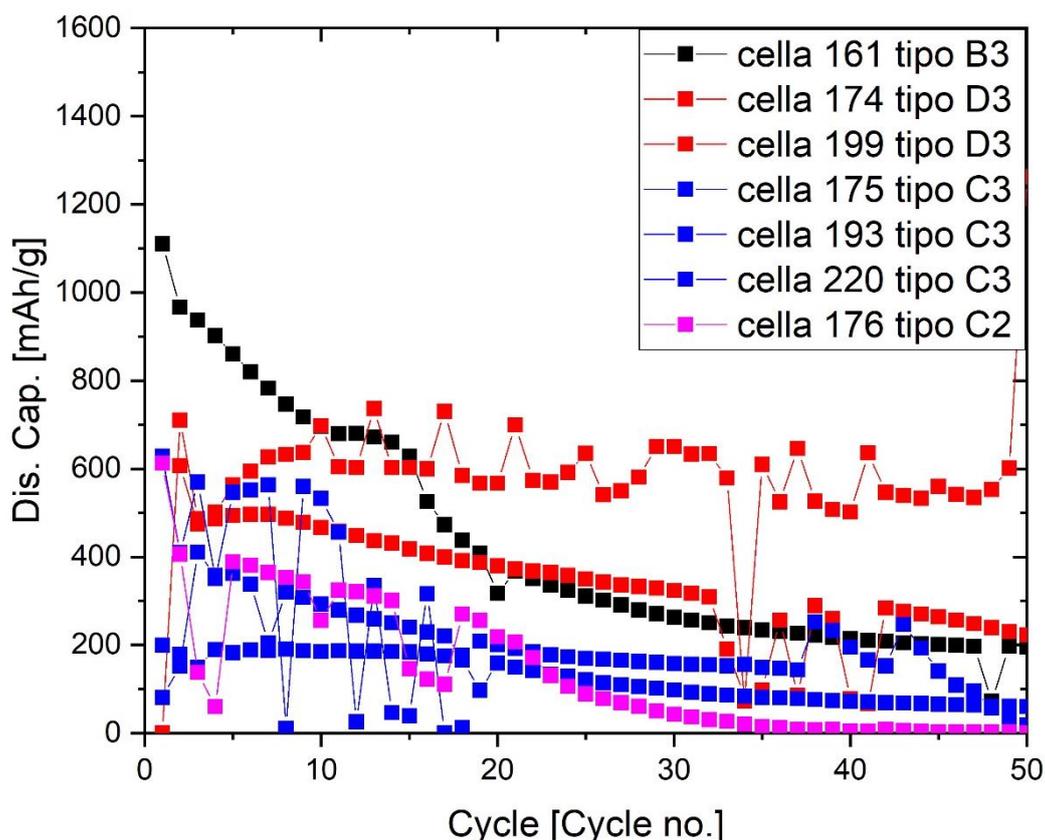


Figura 12. Cicli di carica e scarica a corrente costante (C/50) delle varie tipologie di celle testate. Si è preferito limitare la rappresentazione grafica al 50° ciclo per maggior chiarezza.

In figura 13 sono riportati i primi 20 profili di carica e scarica di una delle celle analizzate, nello specifico la cella 161 di tipologia B3. In figura 14 è rappresentato un dettaglio dei profili di tensione di cella all'inizio della fase di carica in funzione della capacità. L'aumento repentino della tensione di cella che si osserva all'inizio della fase di carica è generalmente attribuito alla presenza del Li_2S , solido isolante e insolubile, e alla sua lenta dissoluzione nell'elettrolita (con la formazione di PS solubili). All'inizio della carica infatti le superfici di carbonio sono coperte da uno strato solido $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ che determinano un'elevata polarizzazione. Successivamente i solidi Li_2S_2 e Li_2S vengono ossidati in PS solubili che entrano in fase liquida, con conseguente riduzione della polarizzazione [9]. Questo processo determina una diminuzione del sovrapotenziale come risultato della transizione di fase solido-liquido da Li_2S_2 e Li_2S insolubili a PS solubile. La dissoluzione del Li_2S può essere talmente lenta da portare ad una sua non completa ossidazione alla fine della carica [10,11].

Dall'analisi della figura 13 si può notare come, durante il primo ciclo di scarica, la tensione di cella parte da un basso potenziale corrispondente al primo plateau (situato a poco meno di 2.3 V) molto breve e successivamente raggiunge il secondo plateau abbastanza esteso a 2.1 V entrambi tipici del sistema

litio/zolfo. Questi plateau corrispondono il primo alla riduzione polisolfuri di alto ordine (Li_2S_n , $8 < n < 6$) ed il secondo alla riduzione dei polisolfuri di basso ordine (Li_2S_n , $2 < n < 4$) a Li_2S . Questa seconda riduzione è caratterizzata da cinetiche lente. la riduzione di capacità cui si assiste a partire dal secondo ciclo di scarica fino al 15° ciclo circa, è principalmente dovuta ad un accorciamento del secondo plateau. Inoltre si nota un abbassamento del valore di potenziale di tale plateau, fenomeno collegato ad un generale aumento della resistenza. L'aumento della resistenza porta ad una continua perdita di capacità nei cicli successivi ed è probabilmente correlata a problemi di trasferimento di carica dovuti alla passivazione della superficie del carbone causata dall'accumulo di Li_2S . Dopo il 15° ciclo avviene una drastica diminuzione in quanto si riducono entrambi i plateau di scarica e aumentano le sovratensioni. Una possibile interpretazione potrebbe essere che la cella ha raggiunto un punto di "rottura" in cui i materiali solidi e isolanti si siano accumulati a formare delle vere e proprie isole che impediscono fortemente il normale funzionamento della cella.

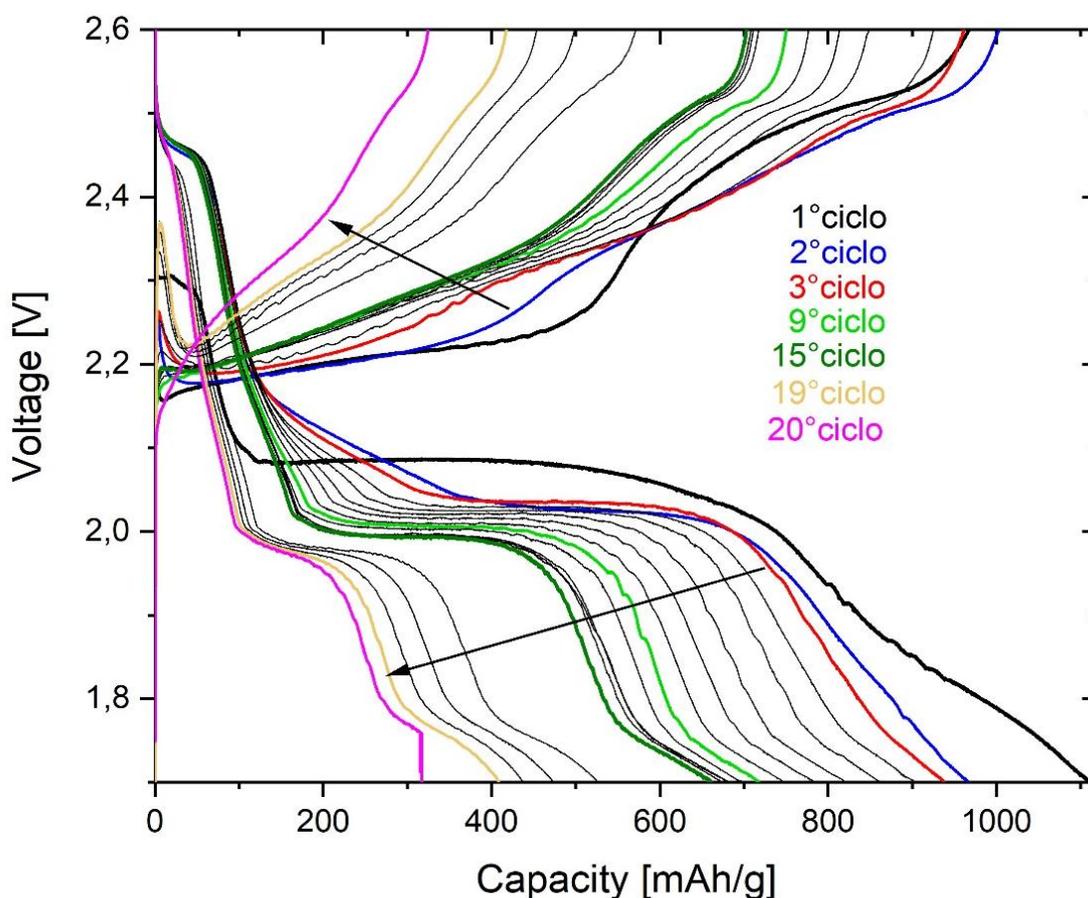


Figura 13. Profili di carica e scarica a corrente costante (C/50 ovvero 0,03 A) dei primi 20 cicli di una cella di tipo B3.

Dal dettaglio di figura 14 si nota un andamento interessante del picco osservato all'inizio della carica. Durante i primi tre cicli il sovrapotenziale aumenta raggiungendo un massimo al terzo ciclo. Quindi nei cicli successivi tende a diminuire fin quasi ad annullarsi raggiungendo un minimo al 9° ciclo. Con il progredire delle ciclazioni si assiste nuovamente alla crescita del sovrapotenziale. Al 15° ciclo il sovrapotenziale è paragonabile al valore raggiunto al 3° ciclo. Dal ciclo successivo si assiste ad una variazione nella forma del picco e dei valori raggiunti, che risultano essere notevolmente maggiori rispetto ai primi: al 19° ciclo il sovrapotenziale è quasi raddoppiato. Questo comportamento potrebbe essere spiegato considerando che dopo una iniziale diminuzione della resistenza dovuta ad un assestamento del sistema, si assiste ad un progressivo aumento legato alla formazione del Li_2S sulla superficie del carbone. L'aumento repentino della

resistenza di cella che interviene dopo il 15° ciclo è legato ad un differente processo (che come detto in precedenza potrebbe essere dovuto alla formazione di isole slegate dal supporto conduttivo). È interessante notare che al 20° ciclo il picco praticamente scompare. Questo in quanto la scarica non è stata completa poichè, a causa di un black-out del ciclatore, si è interrotta a circa 1.78 V impedendo in tal modo la formazione del Li_2S . Questo andamento conferma quindi che l'aumento repentino della tensione di cella osservato all'inizio della fase di carica è proprio legato alla presenza del Li_2S .

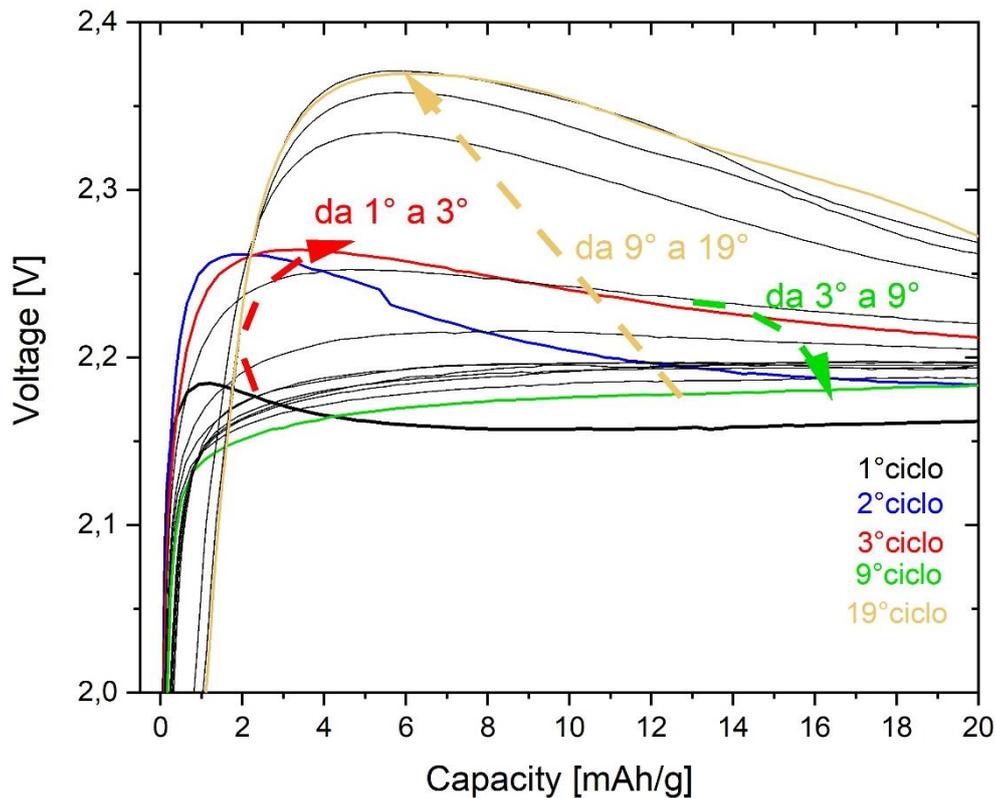


Figura 14. Dettaglio dei profili di tensione di cella all'inizio della fase di carica rappresentati in figura 13.

Le membrane imbibite e secche, di spessori uniformi tra loro, sono state caratterizzate anche tramite spettroscopia di impedenza con un potenziostato Solartron 1287/1260 riscontrando un miglioramento di un ordine di grandezza delle membrane imbibite rispetto a quelle tal quali. In tabella 9 sono riportati i valori della resistenza dell'elettrolita ottenuta dalle misure di impedenza condotte sulle membrane in cella simmetrica. Si nota che le membrane imbibite mostrano una bassa resistenza variabile tra 3.4 e 9.0 Ohm. Al contrario per le membrane secche si assiste ad una grande variabilità nei valori misurati: le resistenze delle membrane variano da 44 a 90 Ohm.

Tabella 9. Resistenza dell'elettrolita misurata tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica delle membrane fotoreticolate fornite dal Politecnico di Torino imbibite e secche @20°C.

Configurazione	Resistenza dell'elettrolita
Acciaio/membrana MF273 secca/Acciaio	44.0 Ohm
Acciaio/membrana MF273 imbibita/Acciaio	3.4 Ohm
Acciaio/membrana MF273NC imbibita/Acciaio	5.0 Ohm
Litio/membrana MF273 secca/Litio	90.0 Ohm
Litio/membrana MF273 imbibita/Litio	9.0 Ohm
CP/membrana MF273 secca/CP	72.0 Ohm
CP/membrana MF273 imbibita/CP	5.0 Ohm

3 Conclusioni

I principali risultati ottenuti in questo studio preliminare sull'utilizzo di elettroliti polimerici fotoreticolati possono essere suddivisi in due categorie: risultati di natura tecnico-pratica e quelli di natura elettrochimica. Quelli più di natura pratica sono i seguenti:

- La via umida di assemblaggio delle celle è risultata complessivamente la migliore. Per ottenere ulteriori miglioramenti occorrerà garantire una migliore interconnessione tra il catodo e l'elettrolita polimerico. Il catodo deve pertanto essere composto oltre che dei componenti attivi elettricamente (carbone) e elettrochimicamente (polisolfuri) anche di materiale plastico (PEO).
- Lo studio sulle membrane prodotte nel nostro laboratorio ha portato ad una formulazione e una procedura ottimizzata, ma si è evidenziata la necessità di testare lampade ad UV di potenza maggiore.

Da un punto di vista scientifico sono stati rilevanti i risultati ottenuti durante le ciclazioni galvanostatiche:

- Una delle celle è riuscita a ciclare per più di 6 mesi, nonostante disturbi esterni dovuti a black-out e perdita della termostatazione che hanno portato la cella a subire degli involontari stress-test.
- Così configurate le membrane non sembrano proteggere a sufficienza l'anodo di litio e per tanto l'additivo LiNO_3 è ancora necessario, nel proseguimento delle attività si valuteranno altri approcci di protezione.
- È stato confermato che il sovrapotenziale osservato all'inizio della carica è legato alla presenza di Li_2S sulla superficie dell'elettrodo e che l'aumento di resistenza interna, artefice della perdita di capacità con il progredire del numero dei cicli, è probabilmente legato alla formazione di zone isolate dal network conduttivo.

Questo studio ci ha permesso di indirizzare le successive attività verso una produzione integrata membrana/elettrodo con reticolazione UV post assemblaggio: questo sarà il nocciolo dell'attività del prossimo futuro.

4 Riferimenti bibliografici

1. https://ec.europa.eu/growth/industry/policy/european-battery-alliance_it
2. <https://setis.ec.europa.eu/implementing-integrated-set-plan/batteries-e-mobility-and-stationary-storage-ongoing-work>
3. https://setis.ec.europa.eu/sites/default/files/set_plan_batteries_implementation_plan.pdf
4. L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella, J. R. Nair “Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries” Scientific Reports. Open Access Volume 6 (2016), 19892.
5. B. Yan, X. Li, Z. Bai, X. Song, D. Xiong, M. Zhao, D. Li and S. Lu, “A Review of Atomic Layer Deposition Providing High Performance Lithium Sulfur Batteries”, J. Power Sources, 2017, 338, 34–48
6. Y. Yang, G. Zheng and Y. Cui “Nanostructured sulfur cathodes” Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 3018
7. a) Kim G.T., Appetecchi G.B., Carewska M., Joost M., Balducci A., Winter M., Passerini S. UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids. Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 18, 15 September 2010, Pages 6130-6137;
b) E. Simonetti, M. Carewska, M. Di Carli, M. Moreno, M. De Francesco, e G. B. Appetecchi, “Towards improvement of the electrochemical properties of ionic liquid-containing polyethylene oxide-based electrolytes”, Electrochimica Acta 2017, 235, 323-331.
8. Ferrari S., Quartarone E., Tomasi C., Bini M., Galinetto P., Fagnoni M., Mustarelli P., J. Electrochemical Society, 162 (2) A3001-A3006 (2015)
9. Sheng S. Zhang, “Improved Cyclability of Liquid Electrolyte Lithium/Sulfur Batteries by Optimizing Electrolyte/Sulfur Ratio”, Energies 2012, 5, 5190-5197
10. M. Wild, L. O’Neill, T. Zhang, R. Purkayastha, G. Minton, M. Marinescu and G. J. Offer, “Lithium sulfur batteries, a mechanistic review”, Energy Environ. Sci., 2015, 8, 3477
11. T. Zhang, M. Marinescu, S. Walus, P. Kovacic, and G. J. Offer “What Limits the Rate Capability of Li-S Batteries during Discharge: Charge Transfer or Mass Transfer?”, Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165 (1) A6001-A6004.