



Ricerca di Sistema elettrico

Batterie Li/Semi-flow upgrade del sistema

Di Carli M., Pozio A., Aurora A., Della Seta L., Prosinì P.P.

BATTERIE LITIO-ZOLFO UPGRADE DEL SISTEMA

Di Carli M., Pozio A., Aurora A., Della Seta L., Prosini P.P. (ENEA)

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	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 PREPARAZIONE DEGLI SLURRY	8
2.2 ANALISI DELLE PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE.....	12
2.3 CELLA SEMI FLOW	20
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22

Sommario

In questo rapporto si descrivono alcuni materiali catodici per l'impiego in batterie Li/S semi-flow. Il catodo delle batterie Li/S semi-flow è rappresentato da un elettrodo composito a base di carbone e zolfo e realizzato attraverso diverse metodiche. Uno dei punti fondamentali è la scelta del carbone più adatto che, in generale, deve possedere un'elevata conducibilità ionica accoppiata ad una estesa area superficiale, permettendo così alle particelle di zolfo di poter reagire con cinetiche elevate.

In questa annualità sono stati testati 3 tipi di materiali elettrodici basati su carboni a diversa area superficiale: Super P, KJB e Grafite. Lo scopo è quello di verificare le prestazioni elettrochimiche dei carboni in termini di capacità e ciclabilità e di correlare questo parametro alle caratteristiche strutturali dei materiali ottenute attraverso diverse tecniche fisico-chimiche. L'obiettivo finale è, ovviamente, quello di realizzare una cella lito-zolfo semi-flusso in un apparato sperimentale che è stato in via preliminare progettato e descritto in questo lavoro. Elettrodi preparati con i tre diversi conduttori elettronici a alta, media e bassa area superficiale in presenza di un legante polimerico idrosolubile (EVA) a base polivinilica, sono stati verificati in termini sia di capacità specifica che di stabilità nel tempo. La morfologia degli elettrodi è stata valutata mediante microscopia elettronica (SEM).

Le celle assemblate con tutti e tre i conduttori elettronici hanno mostrato un'alta efficienza Coulombica. Le celle assemblate con gli elettrodi a base di KJB e Super P mostrano prestazioni elettrochimiche più elevate in termini sia di efficienza Coulombica che di capacità specifica rispetto a quelle assemblate con elettrodi a base di grafite. In particolare quelle a base di Super P anche dopo centinaia di cicli mostrano una completa reversibilità del processo (100 %) e gli elettrodi a base di KJB, grazie alle loro caratteristiche di elevata capacità specifica e di stabilità, rappresentano dei potenziali promettenti candidati per la realizzazione di celle Li/S semi-flow.

1 Introduzione

Una batteria a flusso [1] è una batteria in cui gli elettroliti solubili, il catolita e l'anolita, vengono conservati in un recipiente esterno alla batteria e sono fatti fluire tramite una pompa all'interno della cella elettrolitica. Le due semi celle, anodo e catodo, sono divise da un separatore, consistente in una membrana selettiva, che permette il passaggio degli ioni non coinvolti nella reazione per mantenere la neutralità elettrica (**Figura 1**).

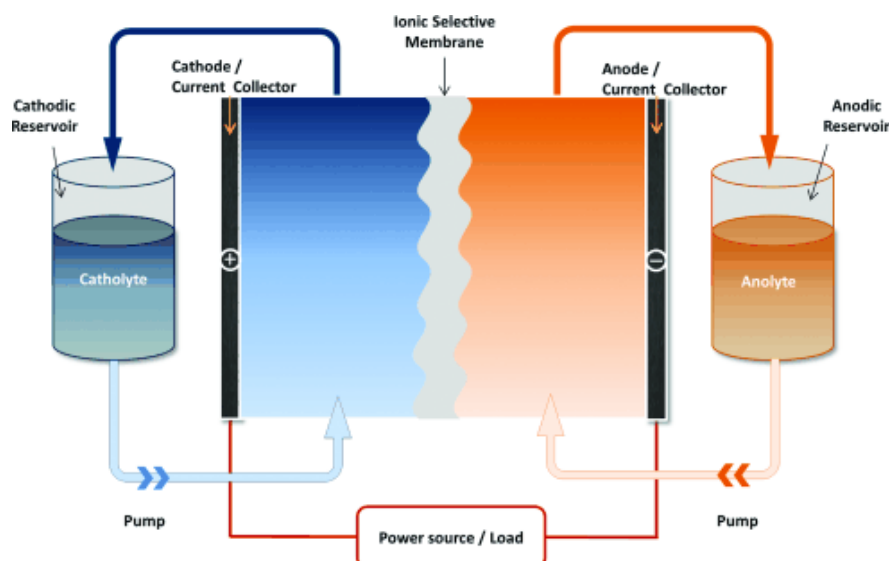


Figura 1. Esempio di schema delle batterie redox a flusso: batteria redox a flusso tutto-vanadio.

Il passaggio degli elettroliti nella cella converte l'energia chimica in energia elettrica per mezzo di una reazione di riduzione al catodo e di ossidazione all'anodo. Entrambi gli elettrodi sono in intimo contatto con i collettori di corrente. Le batterie a flusso sono pertanto spesso indicate come batterie redox a flusso (RFB).

La taglia dei serbatoi di elettrolita, quindi la quantità totale di elettrolita disponibile, determina la capacità energetica della batteria, mentre la potenza è proporzionale alla velocità di reazione redox, quindi al flusso dell'elettrolita nella cella. Le batterie a flusso rappresentano una tecnologia promettente di accumulo su larga scala e ciò è essenzialmente dovuto alla loro flessibilità nel separare la potenza dalla capacità. Il loro limite, tuttavia, è una bassa densità di energia e capacità volumetrica che limita pesantemente la loro competitività sia per applicazioni stazionarie che nel trasporto. L'incremento della densità energetica e della capacità volumetrica delle RFB è stato uno dei principali obiettivi della ricerca in questo settore ed ha portato alla realizzazione di diverse ipotesi di progettazione.

Tra le varie tipologie di batterie a flusso rientrano le cosiddette batterie semi flusso o batterie ibride, con anodo solido e catolita liquido. Batterie a flusso ibride sono ad esempio le zinco/poliidruro, o le vanadio/aria. Lu e Goodenough [2,3] hanno proposto una batteria in flusso ibrida che utilizza un metallo alcalino (Litio) ed una soluzione redox attiva (ferricianuro) come catodo separati da una membrana di fibra di vetro. Questa configurazione determina una tensione di cella elevata tra catodo acquoso e metallo alcalino. Tuttavia, l'utilizzo di litio metallico limita la scalabilità di energia e potenza dell'elettrodo paragonata a quella che può essere raggiunta in una batteria a flusso con vanadio. In ogni caso, è stata dimostrata la possibilità di realizzare una batteria che opera a circa 3.40 V con una efficienza Coulombica maggiore del 97%. Altri gruppi per garantire elevate tensioni di cella, hanno proposto di sostituire la coppia redox del ferricianuro con una soluzione acquosa di $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ [4], di $[\text{I}^-/\text{I}_3^-]$ [5] o di polisolfuro [6] allo scopo di incrementare la concentrazione del catolita mantenendo l'anodo in litio metallico.

La coppia di reagenti Li/S esibisce alta densità energetica teorica (2567 Wh kg^{-1} se si utilizzano come reagenti Li e S elementari), alta capacità catodica teorica (1675 mAh g^{-1}) e bassi costi dei materiali attivi. Lo zolfo infatti è uno degli elementi più abbondanti sulla terra ed è un materiale elettrochimicamente attivo che può accettare fino a due elettroni per atomo dal litio a 2.1V.

La reazione Li/S, a partire dal lavoro di Rauch del 1979 [7] è stata ampiamente studiata nelle batterie ricaricabili convenzionali. Li *et al.* [5] e Cakan *et al.* [8] hanno testato in particolare l'utilizzo nelle batterie Li/S di un catodo liquido ottenuto sciogliendo un polisolfuro, Li_2S_8 nell'elettrolita. L'ostacolo all'utilizzo di anodi di litio nelle batterie a flusso con catolita in soluzione acquosa è rappresentato dall'incompatibilità tra litio e soluzione acquosa, che non devono venire in contatto, soprattutto per motivi di sicurezza.

Per tale motivo, nella configurazione litio/soluzione acquosa vi è la necessità di una membrana separatrice in vetroceramica impermeabile all'acqua, che è costosa (LICGC \$ 90 cm^{-2} (<http://www.oharacorp.com/>)) rispetto ai separatori in fibra di vetro Celgard (\$ $0,1 \text{ cm}^{-2}$ (<http://www.celgard.com/>)) ed altamente resistiva (bassa conduttività ionica $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ versus $9.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) per gli elettroliti organici [6-9].

Manthiram *et al.* [10] hanno proposto per la prima volta la coppia Li-polisolfuri disciolti in configurazioni di batteria a semi-flusso. Da allora diversi studi e brevetti hanno proposto la coppia Li/S in batterie a flusso, sia con zolfo allo stato solido che sotto forma di soluzione di polisolfuri Li_2S_x [11,12].

L'alta solubilità dei polisolfuri in elettroliti non acquosi, che è un fattore limitante nella batteria Li/S tradizionale può rivelarsi vantaggioso in una batteria a flusso. Infatti, l'alta concentrazione in soluzione dei polisolfuri aumenta la densità energetica e riduce i costi a livello di sistema.

La soluzione Li-polisolfuri assorbe ioni Li in scarica e li rilascia in carica. Le reazioni che avvengono al catodo sono (**Figura 2**):

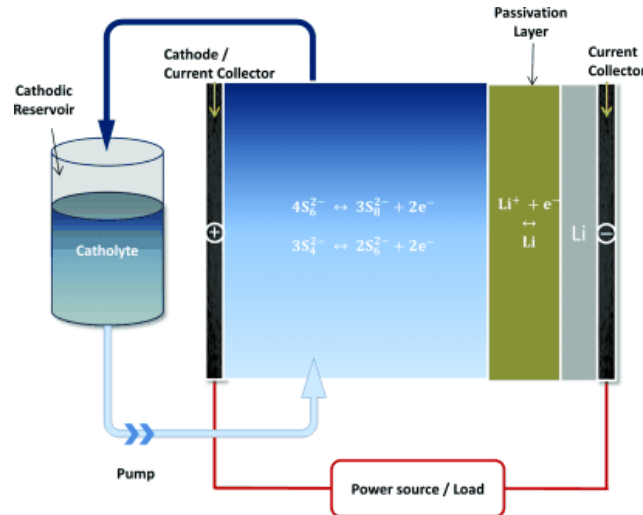
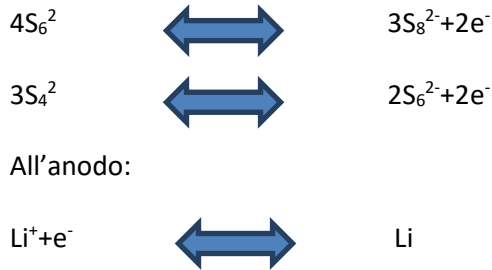


Figura 2. Reazioni chimiche in una batterie ibrida Li/polisolfuri.

La grande quantità di polisolfuri disciolti nel serbatoio esterno e inviati verso il collettore di corrente di carbone può provocare la chiusura dei pori degli elettrodi di carbone a causa della precipitazione di polisolfuri (Li_2S_2) o di solfuri (Li_2S) solidi oltre a produrre una perdita di capacità a causa di fenomeni di autoscarica. Per evitare ciò la cella deve essere ciclata solo fino a tensioni che producano unicamente polisolfuri di litio di ordine elevato nel catolita. Questo allunga la vita ciclica della batteria, ma di contro riduce la sua densità energetica, in quanto la capacità delle specie solide viene sacrificata alla stabilità ciclica del sistema.

Sempre allo scopo di eliminare la necessità di una membrana in vetroceramica ma anche per aumentare la capacità volumetrica della batterie a flusso di litio (Figura 3a), sono stati individuati due approcci principali, come illustrato nelle Figure 3b e 3c.

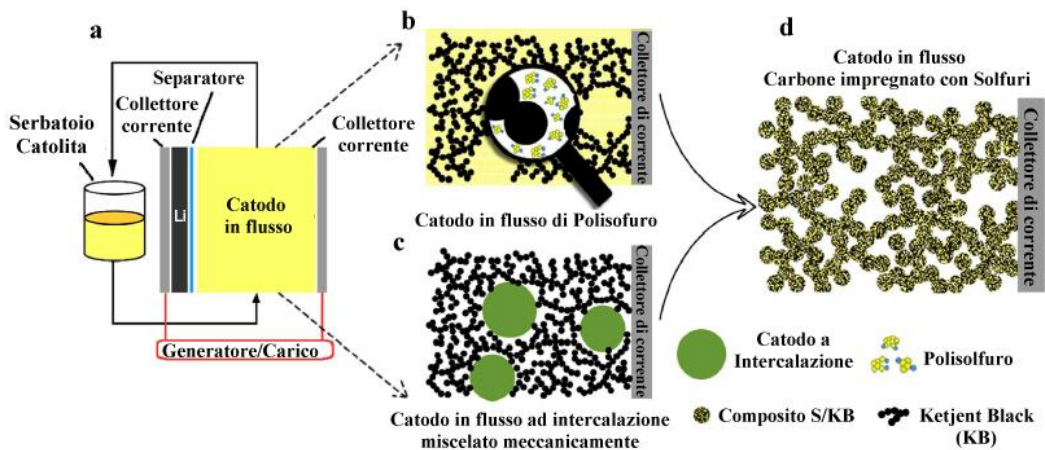


Figura 3. Batteria al litio a semi flusso (a). Catodo in flusso di polisolfuro (b), ad intercalazione meccanica e di carbone impregnato con polisolfuri (d).

In primo luogo, Yang *et al.* [13] hanno proposto l'idea di utilizzare una soluzione non acquosa di polisolfuro di litio nel catolita [13,14] (con un elettrodo collettore di corrente in fibra di carbonio). Con una soluzione di polisolfuro 5 M, in tal modo, hanno ottenuto una capacità volumetrica pari a 50 Ah l^{-1} (pari a 108 Wh l^{-1} , con una tensione di cella media di 2.2 V riferita al litio metallico) [13]. Ispirati da questo lavoro, Fan *et al.* [15] hanno sostituito il collettore di corrente in fibra di carbonio con una rete di carbone conduttivo come collettore di corrente in flusso (**Figura 3b**). Utilizzando una batteria a flusso Li/polisolfuro questi autori hanno dimostrato una capacità volumetrica pari a 117 Ah l^{-1} (234 Wh l^{-1} , con una tensione di cella media di 2.0 V riferita al litio metallico) [15]. In questo approccio, la fase solida del solfuro è stata volutamente evitata a causa della sua bassa solubilità e della natura isolante del solfuro solido, che sacrifica la capacità volumetrica teorica.

In un secondo approccio, Duduta *et al.* [16] hanno proposto l'idea di batterie semi-solidi a flusso Li/ione utilizzando materiali solidi intercalati in una rete costituita di carbone conduttivo (Ketjen black (KJB)) (Figura 3c). In questo studio, i materiali di intercalazione solidi sono stati mescolati meccanicamente con gli additivi conduttori e gli elettroliti organici per formare una sospensione, che può essere fatta circolare nel catolita (ad esempio, LiCoO_2) e nell'anolita (ad esempio, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) divisi da un separatore polimerico. La batteria a Li semisolidi proposta da Duduta *et al.* mantiene i vantaggi dell'architettura a flusso usando per gli elettrodi materiali identici a quelli usati nelle batterie a ioni Li, ma sostituendo gli elettrodi stessi con sospensioni di inchiostri conduttivi in soluzioni elettrolitiche non acquose. In questo caso gli inchiostri circolano separatamente da entrambi i lati di una membrana che regola il trasporto di ioni Li tra gli elettrodi positivo e negativo.

Recentemente, alcuni lavori hanno impiegato un approccio simile per sviluppare un catodo in flusso di LiFePO_4 semi-solido (19 Ah l^{-1} : 12.6 vol% LiFePO_4 , capacità raggiunta 160 mAh g^{-1}) [17] e un catodo in flusso di LiFePO_4 semi-solido acquoso (16 Ah l^{-1} : 10,0 vol% LiFePO_4 , capacità raggiunta 150 mAh g^{-1}) [18]. Se, da una parte, l'intercalazione meccanica mista aumenta efficacemente la capacità volumetrica delle batterie di flusso, d'altra lo scarso contatto elettrico tra le grandi particelle di intercalazione isolanti e la rete di carbonio nel catodo di flusso è un punto critico.

Chen *et al.* [19] hanno realizzato un catodo in flusso con una capacità volumetrica maggiore rispetto ai casi sopra citati che riduce i problemi relativi al contatto elettrico tra il materiale attivo isolante e la rete di carbone conduttivo. In questo sistema viene utilizzato come catodo in flusso carbone impregnato con solfuri (S/C) (**Figura 3d**) che permette di ottenere batterie al litio ad alta energia con una capacità volumetrica del catolita compresa tra 192 e 294 Ah l^{-1} a varie densità di corrente, un elevato numero di cicli (4100 cicli), un'alta efficienza Coulombica (90-94.5% al 100° ciclo) ed alta efficienza energetica (82-83.7% al 100° ciclo). La capacità volumetrica dimostrata da questo tipo di catolita è 45 volte superiore alle batterie all'avanguardia a flusso di vanadio (60 Ah l^{-1}) [20,21] e 3-6 volte superiore all'approccio Li/polisolfuro sopra evidenziato (50 - 117 Ah l^{-1}) [4,22].

Il modello di catodo in flusso composito di carbonio impregnato di zolfo (S/C) offre tre vantaggi unici rispetto a quelli precedentemente visti. In primo luogo, sfrutta lo zolfo elementare solido (S_8) come materiale attivo al posto del polisolfuro ($\text{Li}_2\text{S}_8/\text{Li}_2\text{S}_4$) dei catodi in flusso [4,22]. Questo aumenta la capacità volumetrica del catodo in flusso del 22,5% paragonata alla fase di polisolfuro ad una determinata concentrazione di S. Studi precedenti [13,15] avevano volutamente evitato di utilizzare zolfo solido a causa della sua solubilità estremamente bassa e della sua natura isolante. Qui, di proposito ci spostiamo oltre la solubilità limite dello zolfo e sfruttiamo la fase solida per raggiungere alte concentrazioni di zolfo. In secondo luogo, per risolvere il problema del carattere isolante dello zolfo solido nel catodo a flusso, impregniamo lo zolfo con carbonio KJB piuttosto che seguire l'approccio convenzionale di miscelazione meccanica utilizzato per i composti di intercalazione [16,17,23]. Il catolita impregnato di zolfo,

integra in modo uniforme il materiale attivo (zolfo solido) con la rete conduttiva di carbonio (KJB) e risolve il problema dell'utilizzo dello zolfo isolante.

Terzo punto, un vantaggio inaspettato nell'uso del S/C composito è quello legato alla viscosità del catolita composito S/C, che è significativamente inferiore rispetto al catolita S+C meccanicamente miscelato (a parità di concentrazione di S e di carbone). La riduzione della viscosità aumenta significativamente la concentrazione di zolfo massima consentita nel catolita, incrementando così la capacità volumetrica teorica del catodo di flusso. Un confronto tra le varie metodologie di preparazione di catodi in flusso a base di zolfo evidenzia quale sia la migliore strategia (**Tabella 1**). Il composito S/C è preparato mescolando opportune aliquote di S e KJB in DME (es. 22:1) con successivo trattamento ad ultrasuoni per 30 min. La miscela è seccata in aria a 25°C per rimuovere il solvente e successivamente si opera un trattamento termico a 155 °C per 6 h per l'impregnazione del solfuro nel carbone. Le sospensioni vengono invece preparate in un elettrolita 0.2M LiClO₄ and 0.1M LiNO₃ in DOL/DME (rapporto volumetrico 1:1). Il materiale attivo (zolfo o composito S/C) e KJB sono miscelati in un contenitore di vetro di 10 ml mediante ultrasuoni per 10 min.

Tabella 1. Confronti tra metodologie di preparazione catodi in flusso.

Capacità volumetrica teorica di catodi in flusso	
Tipo di catodo in flusso	Capacità volumetrica/ Ah l ⁻¹
A) Polisolfuro solubile 5.0 mol S/L: Li ₂ S ₈ /Li ₂ S ₄ 5.0 mol S/L: Li ₂ S ₈ /Li ₂ S ₄	67 117
B) Intercalati con miscelazione meccanica 26 vol% LiCoO ₂ -0.8 vol% KJB 12.6 vol% LiFePO ₄ -4.4 vol% KJB	178 17
C) Intercalati con miscelazione meccanica S/C 20 vol% S- 26 vol% KJB	Agglomerato solido non flussa
D) Carbone impregnato con Zolfo 20 vol% S- 26 vol% KJB [12,9 M [S]]	670

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione degli 'slurry'

Sono stati realizzati elettrodi costituiti da tre materiali conduttivi differenti quali carbone KJB, carbone Super P e grafite ('High capacity' Gelon) che differiscono tra loro perché caratterizzati rispettivamente da alta, media o bassa estensione superficiale. La quantità

di carbone (KJB, Super P) a seguito dell'aggiunta degli additivi risulta essere 74% invece nel caso della grafite del 95% in peso.

E' stata preparata una sospensione molto diluita del materiale conduttivo e del polimero idrosolubile EVA deponendola sul separatore a base di fibra di vetro. La procedura di preparazione degli 'slurry', come esemplificato nello schema di **Figura 4**, ha previsto la dissoluzione dei disperdenti in acqua seguita dall'aggiunta della polvere di carbone Super P, carbone KJB o grafite. Dopo 3 minuti di miscelazione a 2000 rpm, utilizzando il miscelatore Thinky, sono stati aggiunti il collante, il plastificante ed infine acqua in quantità necessaria per raggiungere la consistenza giusta per stendere lo 'slurry' sul supporto rigido. Prima della preparazione dello 'slurry' è stato necessario preparare la sospensione di colla. La polvere di colla Vinavil EVA è stata disciolta in H₂O nel rapporto in peso di 1:10 e mescolata su un agitatore magnetico per 24 h in una bottiglia di vetro, fino ad ottenere una soluzione omogenea.

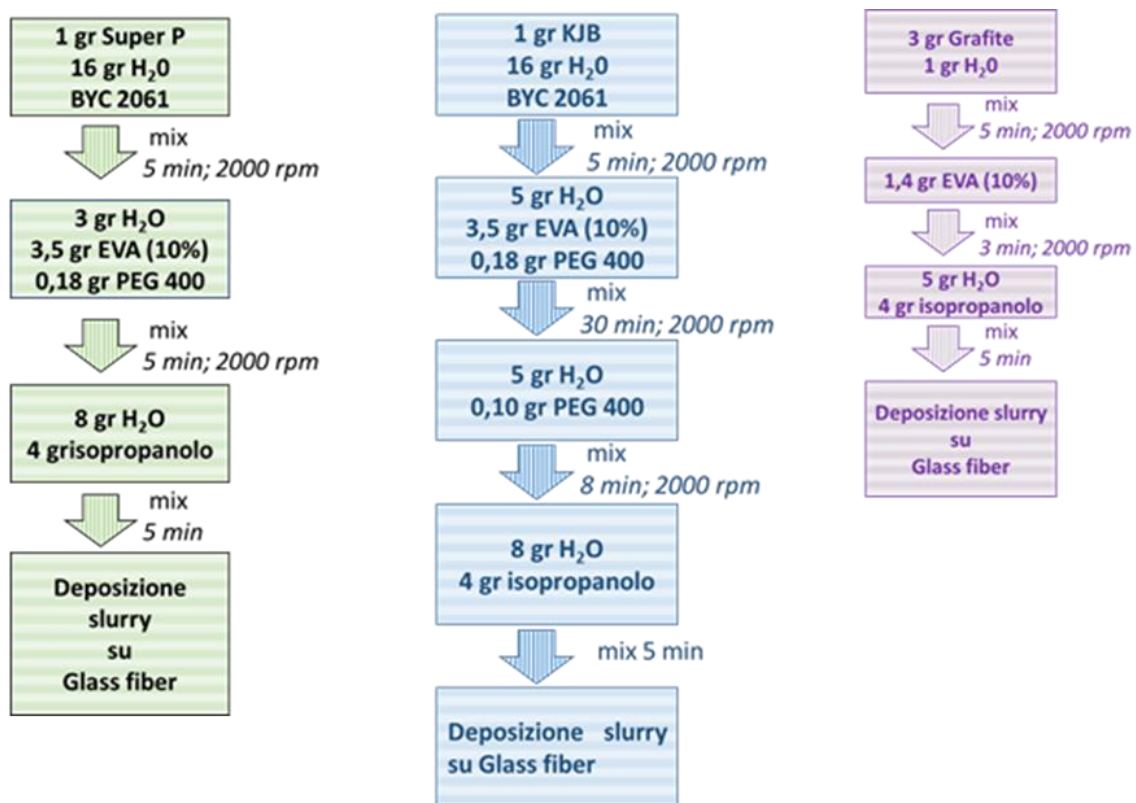


Figura 4. Schemi riassuntivi sulla preparazione delle sospensioni elettrochimiche a base di carbone Super P/EVA, carbone KJB/EVA e grafite/EVA.

Nella **Figura 5** è riportata la consistenza della dispersione ottenuta nella varie fasi della miscelazione del carbone KJB/legante/disperdenti utilizzando come miscelatore il Thinky. I singoli 'slurry' sono stati poi diluiti con H₂O/isopropanolo 1:1,5 (w/w).

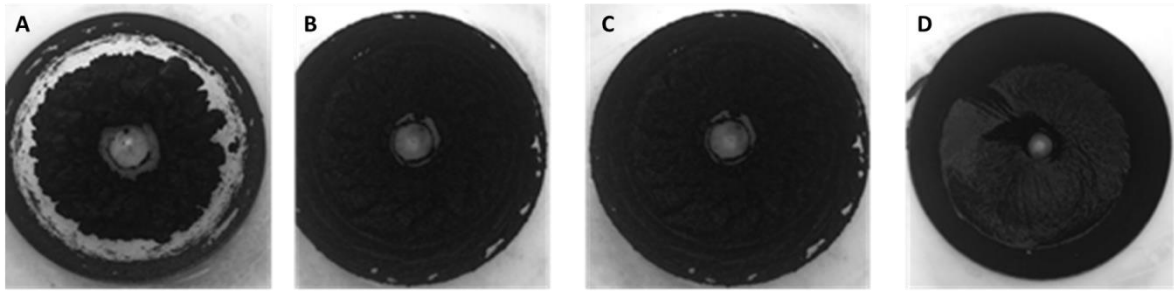


Figura 5. Le varie fasi della preparazione dello slurry a base di carbone KJB/EVA. **A:** carbone KJB, H₂O e disperdente; **B:** aggiunta di 4 gr di H₂O; **C:** aggiunta di legante EVA e plastificante PEG 300; **D:** slurry finale.

Le singole stese ottenute a partire dalle tre polveri diverse EVA/Super P, EVA/KJB e EVA/Grafite (**Figura 6**) sono state realizzate mediante pennello sul supporto costituito da un foglio di fibra di vetro e lasciate così asciugare all'aria in camera secca per 24 h. I catodi finali sono costituiti dal legante EVA in percentuali tra 5% e 26% in peso e dal carbone.

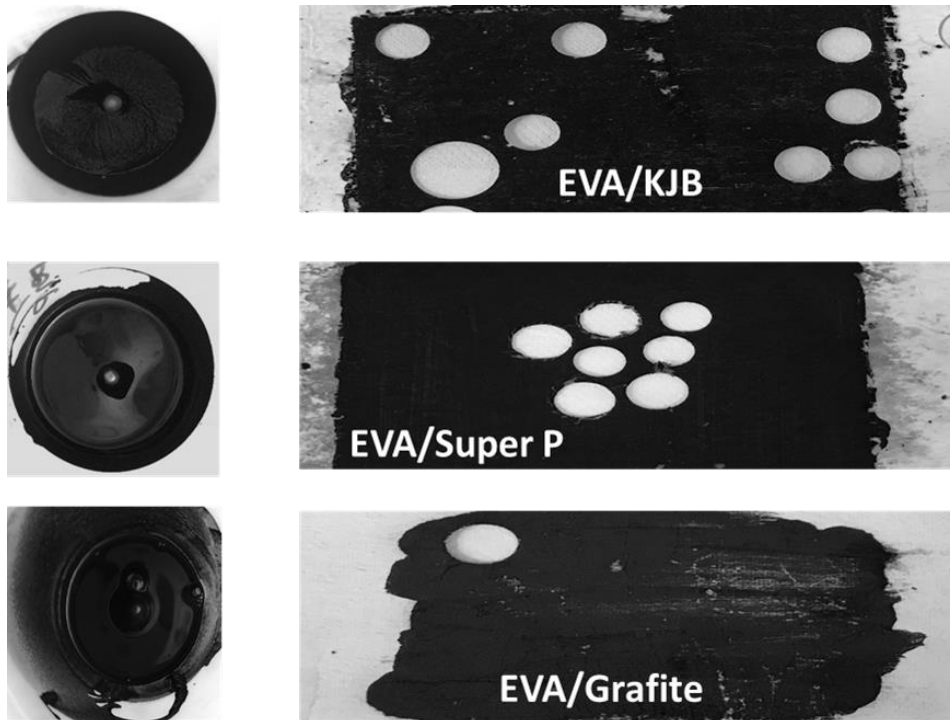


Figura 6. Nastri catodici ottenuti dopo la diluizione in H₂O/isopropanolo dello slurry, depositato sul foglio di fibra di vetro mediante utilizzo del pennello.

Le tre superfici sono assai differenti. Lo strato di KJB è molto sottile (ca. 20 μm), si vede bene nella **Figura 7** in cui appaiono le fibre del setto poroso sottostante sotto lo strato carbonioso.

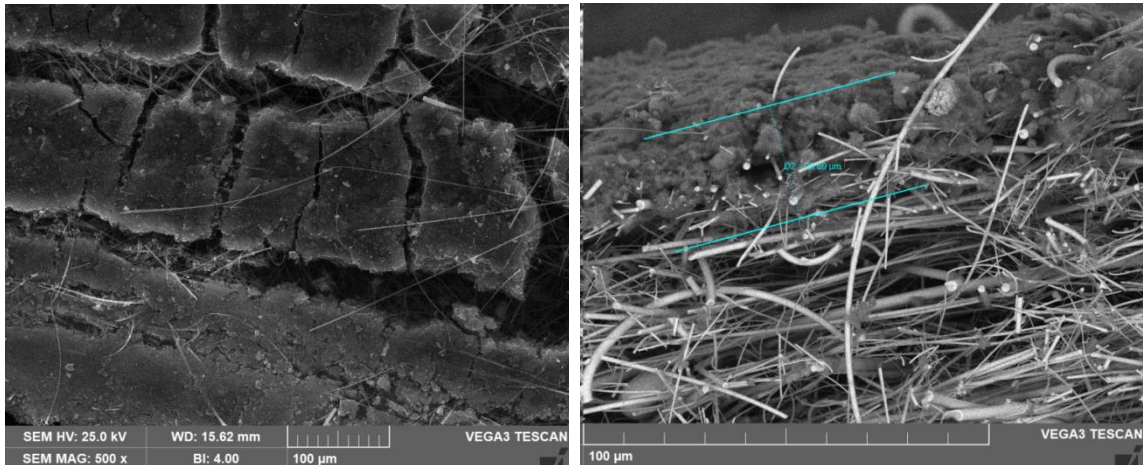


Figura 7. EVA/KJB, superficie (sx), sezione (dx)

La superficie dello strato di Super P è invece caratterizzata da crepe diffuse con uno spessore dello strato di circa 30 µm, paragonabile a quello del carbone KJB (**Figura 8**).

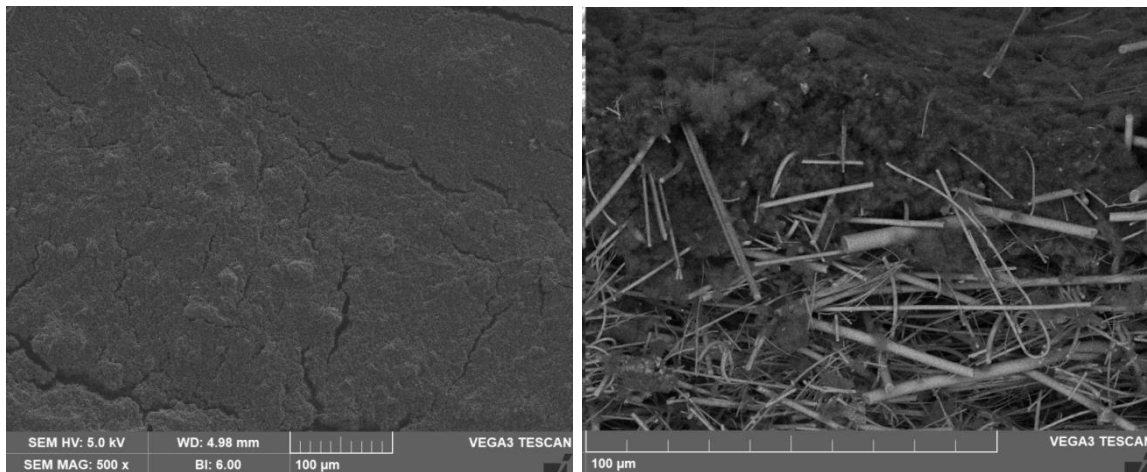


Figura 8. EVA/Super P: superficie (sx), sezione (dx).

Infine, la grafite presenta una struttura molto caratteristica formata da granuli sferici simili a ciottoli (pebbles). Lo strato è superiore a quello di KJB e Super P (circa 50 µm) ben compatto e si taglia senza deformazione. La morfologia degli strati è certamente influenzata dalla tipologia di carbone e dalla dimensione delle particelle. A puro titolo qualitativo sono state individuate le aree superficiali BET dei carboni che sono molto diverse tra loro, rispettivamente 1435 m² g⁻¹ per il carbone KJB, 50-60 m² g⁻¹ per il Carbone Super P e 3 m² g⁻¹ per la grafite.

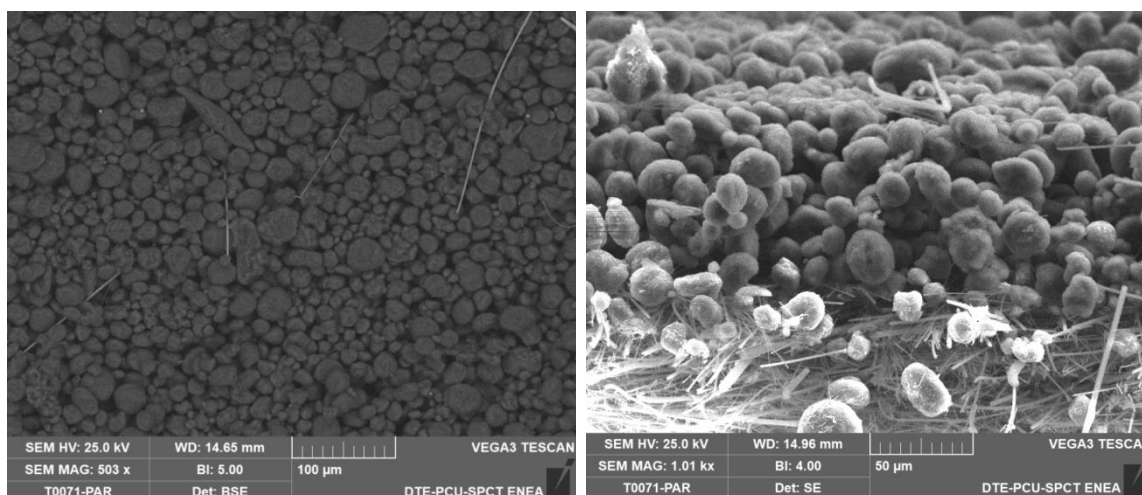


Figura 9. EVA/Grafite: superficie (sx), sezione (dx).

2.2 Analisi delle prestazioni elettrochimiche

Per migliorare le prestazioni di una batteria Li/S si può agire su tre elementi principali; il separatore, l'elettrolita e gli elettrodi, con l'intento di aumentare la capacità, ridurre l'effetto 'shuttle' dei polisolfuri (PS) e prolungare il ciclo di vita della batteria stessa. Per le batterie Li/S, il carbonio poroso rappresenta un materiale attraente per la sue proprietà di intrappolare lo zolfo nei suoi pori agendo così, sia da matrice conduttiva per il trasporto di elettroni che da matrice contenitiva impedendo la diffusione dei polisolfuri dai pori. Al fine di valutare quale fosse la composizione elettrodica più stabile e più performante, in questo lavoro è stato valutato quanto le caratteristiche diverse di morfologia del carbone e della grafite potessero influire sul contatto tra lo zolfo/polisolfuri e la matrice conduttiva e quindi sul miglioramento delle prestazioni elettrochimiche della batteria. Sono stati così confrontati gli elettrodi preparati con tre diversi conduttori elettronici ad alta, media e bassa area superficiale come il carbone Super P, carbone KJB e grafite, rispettivamente, in presenza del legante polimerico idrosolubile EVA a base polivinilica, in termini sia di capacità specifica che stabilità nel tempo. Inoltre il foglio di alluminio tipicamente utilizzato come supporto porta corrente nelle litio-ione per le sue prestazioni e per la sua leggerezza, nel rapporto precedente ha dimostrato subire fenomeni di corrosione e reazioni parassite da parte dei polisolfuri generando una sovratensione. In questo lavoro i nastri catodici sono stati depositati mediante pennello direttamente sul setto separatore a base di fibra di vetro, carta Whatman. Uno strato sottilissimo di materiale conduttivo è stato depositato sul supporto separatore agendo così da substrato catalitico per il processo di ossidoriduzione dei polisolfuri. Per la realizzazione degli elettrodi è stato aggiunto come legante il polimero idrosolubile EVA, descritto nel precedente rapporto tecnico, stabile e resistente ai polisolfuri di litio. Questo approccio ha permesso sia di limitare al massimo la quantità di materiale conduttivo presente sull'elettrodo in modo da evitare che su di esso possano precipitare i polisolfuri, sia di alleggerire il peso della cella aumentandone la densità energetica. L'elettrodo così formato può essere utilizzato direttamente per la preparazione delle batterie semplicemente accoppiandolo con l'anodo di litio metallico.

I tre elettrodi quindi ottenuti mescolando le polveri conduttive in presenza del legante polimerico idrosolubile EVA e degli additivi funzionali (PEG 400, Byk 2061) sono stati testati nelle successive analisi elettrochimiche. In queste celle l'unica fonte di zolfo, quindi di materiale attivo, è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri aggiunti nell'elettrolita. Questa configurazione per il lato catodico è paragonabile a quella delle batterie a flusso, dove quindi la soluzione di polisolfuri aggiunti all'elettrolita rappresenta il "catolita". In questa configurazione

“ibrida”, che potrebbe portare ad uno sviluppo di batterie a “semi-flusso”, sono state valutate le prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica, efficienza Coulombica e stabilità nel tempo delle celle a corrente costante.

I nastri catodici preparati direttamente su fibra di vetro, stesso materiale che si utilizza per il separatore, dopo essere stati essiccati 12 h a T ambiente in camera secca, sono stati ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando come elettrolita liquido una miscela di 1,3-diossolano (DOL) e 1,2-dimetossietano (DME) nel rapporto 1:1 (v/v), litio bistrifluorometanesulfonilimide (LiTFSI) 1 M, nitrato di litio (LiNO_3) 0.1 M con una miscela di polisolfuri 0.1 M (**Figura 10**). L’anodo è costituito da un disco sottile di 12 mm di diametro di Li metallico ed il separatore è rappresentato dal retro dello stesso dischetto dove è depositato l’elettrodo. Il separatore è stato imbevuto con 30 μl di soluzione di catolita. Il contenuto di zolfo nel catolita è di circa 0,8 mg / cm^2 . Sono state quindi assemblate batterie a semi-flusso, utilizzando celle a bottone tipo-2016. Il peso dei dischi elettrodici è circa 7 mg di cui circa 0.75 mg erano imputabili all’elettrodo. Il carico specifico dell’elettrodo (carbone + polimero) era circa 0.66 mg cm^{-2} . Le prestazioni elettrochimiche sono state analizzate mediante cicli di carica/scarica utilizzando un intervallo di potenziale tra 1.7 V e 2.8 V. Le misure galvanostatiche sono state eseguite a corrente costante alla velocità di C/10. Ciascun elettrodo è stato testato su 2 celle analoghe al fine di garantire la riproducibilità dei risultati. Le celle a semi-flusso sono state assemblate all’interno della camera secca (dry room) mentre i test elettrochimici sono stati condotti mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000.

La soluzione di polisolfuri di litio (Li_2S_8) è stata preparata mescolando Li_2S e zolfo elementare nel rapporto molare 1:7 in tetraetilenglicol dimetil etere (TEGDME). La miscela così ottenuta è stata riscaldata a 80 °C sotto agitazione magnetica per almeno 48 h dando origine ad una soluzione di colore marrone scuro. La concentrazione finale di Li_2S_8 è stata stimata essere 0.5 M (**Figura 10**).

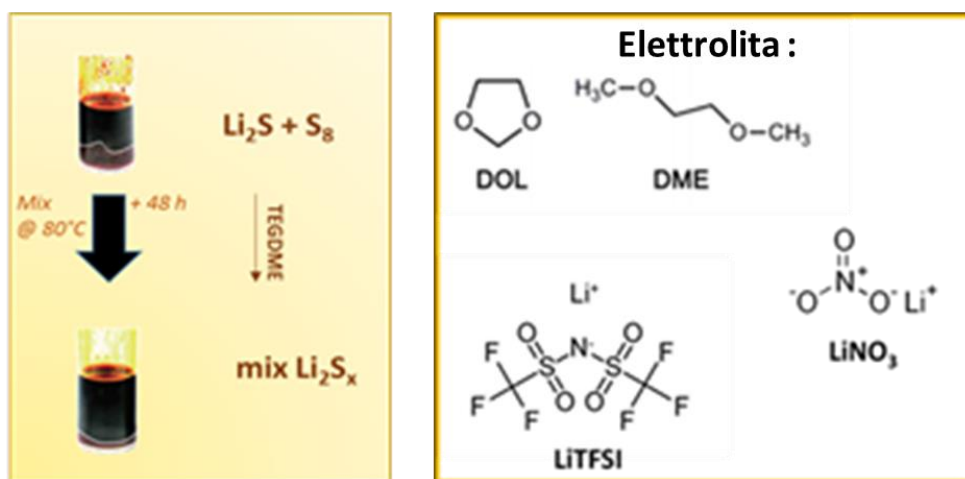


Figura 10. Preparazione dei polisolfuri nel solvente TEGDME dopo 48 h di mescolamento su agitatore magnetico @ 80 °C; componenti chimici dell’elettrolita DOL/DME.

Gli elettrodi a base di EVA/Super P hanno mostrato valori di capacità specifica di 1.550 mAhg^{-1} al primo ciclo, per poi subire un drastico decremento intorno al terzo e quarto ciclo fino a circa 950 mAhg^{-1} (**Figura 11a**). Questo valore di capacità specifica si mantiene costante e stabile nei cicli successivi con una perdita di capacità trascurabile ed un’efficienza Coulombica nel range del 99-100% (**Tabella 2**), come mostrato anche nella **Figura 11b**. Durante la scarica è possibile osservare due distinti plateau centrati a 2.4 e 2.0 V, mentre durante la carica si osserva il tipico

plateau che si estende tra 2.2 e 2.4 V corrispondente all'ossidazione della specie maggiormente presente, il Li_2S_4 , il principale intermedio redox presente nella soluzione DOL/DME.

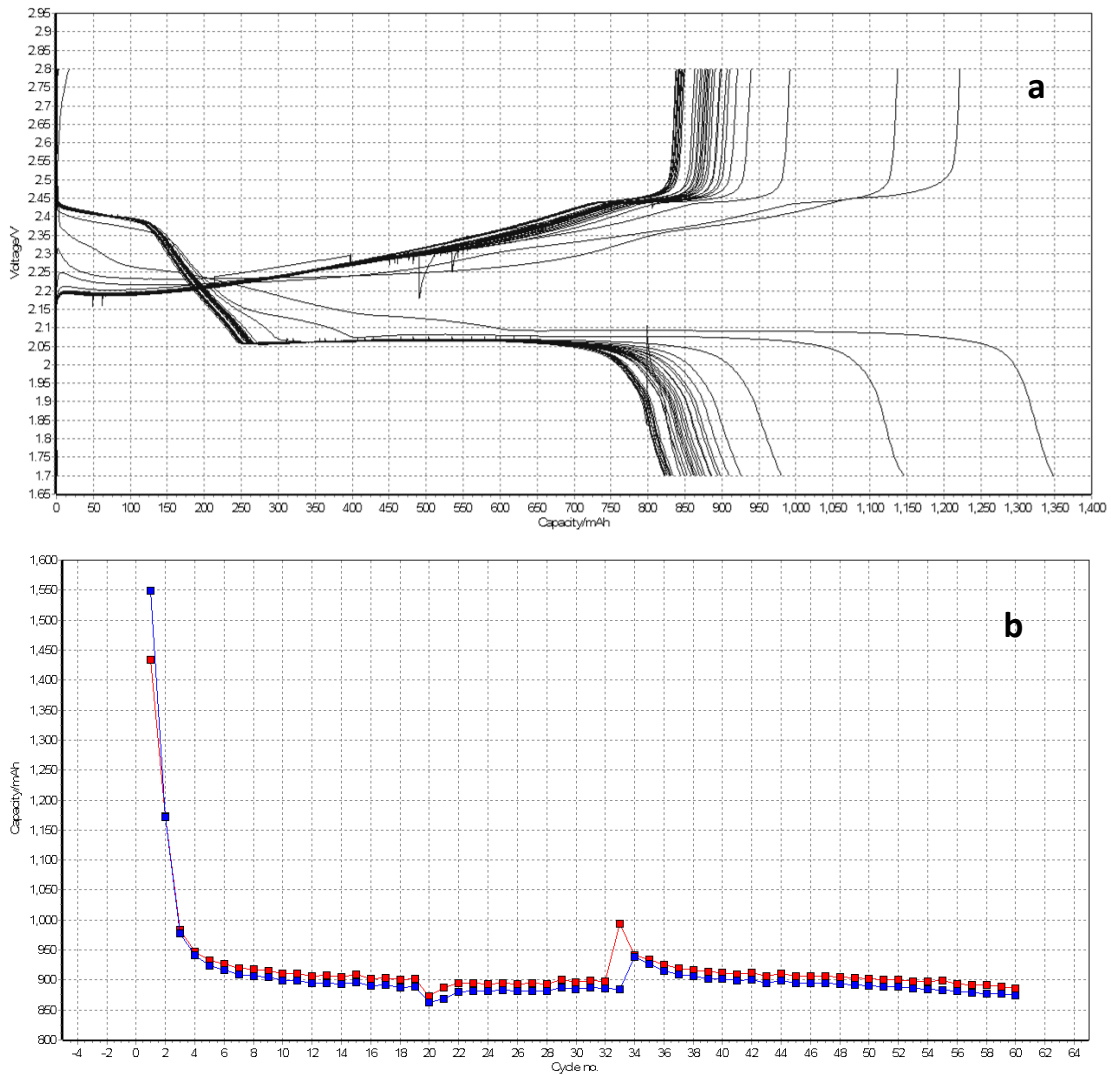


Figura 11. Profili di tensione degli elettrodi EVA/Super P depositati su fibra di vetro in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di Li_2S_x aggiunti come catolita mediante l'elettrolita DOL/DME, durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità $C/10$ (a). Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei primi 60 (b).

Gli elettrodi a base di EVA/KJB mostrano una capacità specifica iniziale al primo ciclo di circa 1800 mAhg^{-1} , che diminuisce fino a 1400 mAhg^{-1} intorno al decimo ciclo, per poi decadere con un andamento graduale e continuo nei cicli successivi con una perdita di capacità fino a 500 mAhg^{-1} dopo 200 cicli (**Figura 12a**). L'efficienza Coulombica osservata tra il 10° e 100° ciclo è nel range del 99.25-98.85%, sintomo questo di una buona reversibilità del processo, come mostrato anche nella **Figura 12b** in cui è riportata la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. I profili di tensione sono caratterizzati dai tipici 'plateau' di carica delle batterie Li/S.

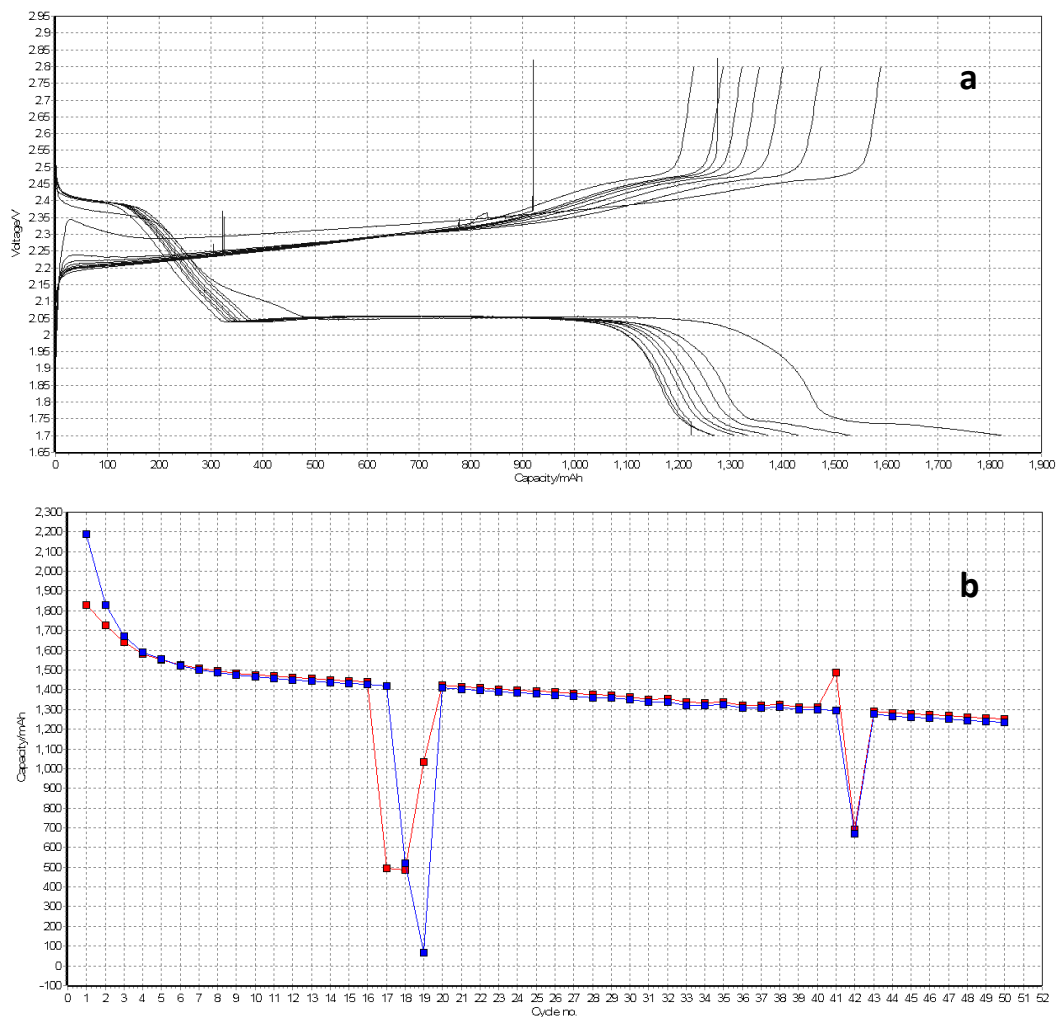


Figura 12. Profili di tensione degli elettrodi EVA/KJB depositati su fibra di vetro in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di Li_2S_x aggiunti come catolita mediante l'elettrolita DOL/DME, durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10 (a). Variazione della capacità specifica in funzione dei primi 50 cicli (b).

La capacità specifica iniziale delle celle assemblate con l'elettrodo a base di EVA/Grafite è di 950 mAh g^{-1} al primo ciclo (Figura 13a), diminuisce bruscamente nei primi 10 cicli fino a raggiungere i valori di 550 mAh g^{-1} per poi continuare una lenta e graduale perdita di capacità nei cicli successivi. Dai profili di tensione in scarica si osserva come il secondo plateau centrato a 2.0 V nel corso già dei primi cicli subisca una brusca riduzione, traducendosi quindi in una minore capacità specifica raggiunta ed una bassa stabilità nel tempo rispetto alle celle assemblate con gli elettrodi a base di carbone (**Figura 13b**). L'efficienza Coulombica osservata è nel range del 99.25-98.85 % (**Tabella 2**).

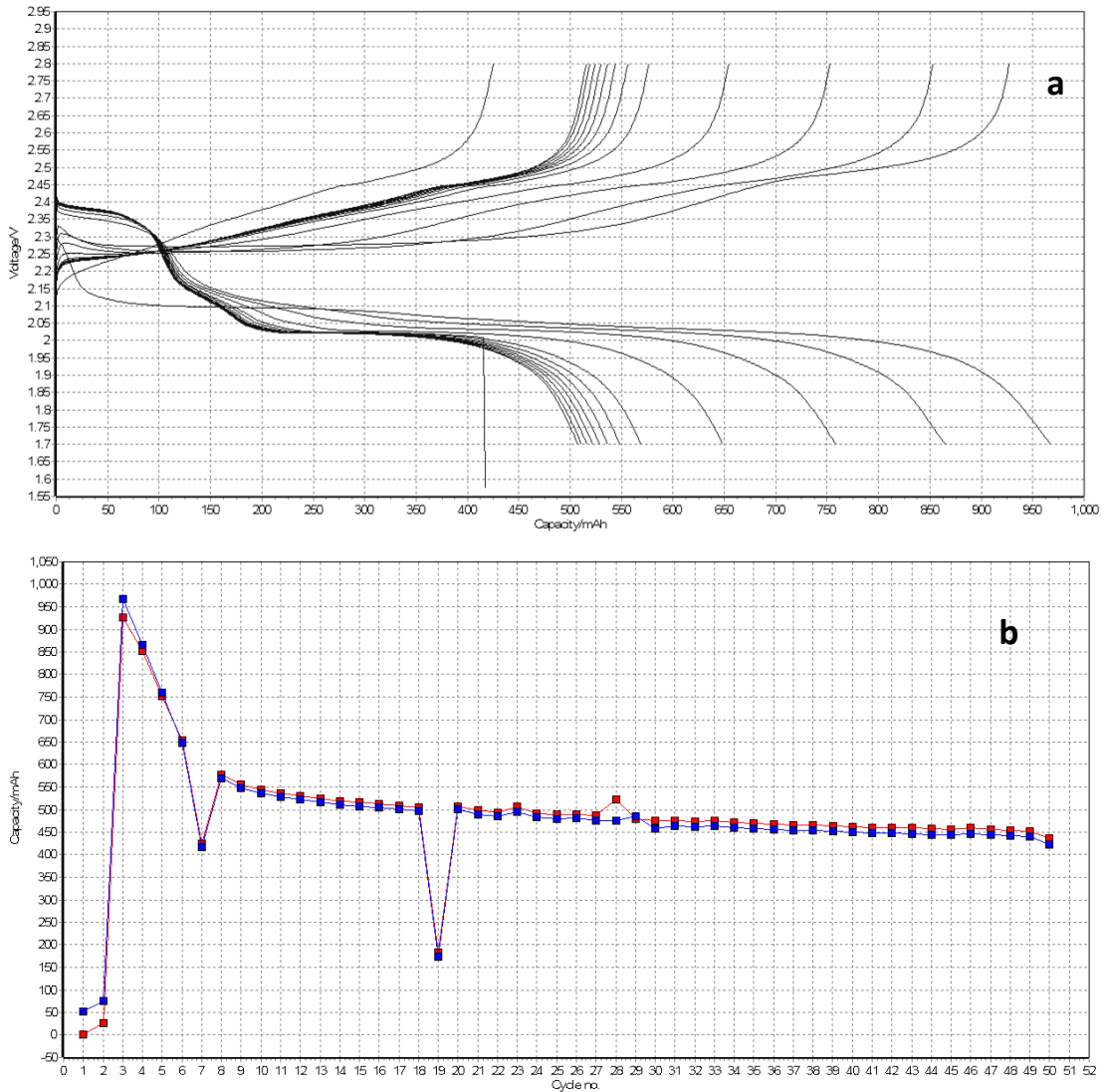


Figura 13. Profili di tensione degli elettrodi EVA/Grafite depositati su fibra di vetro in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di Li_2S_x aggiunti come catolita mediante l'elettrolita DOL/DME, durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10 (a). Variazione della capacità specifica in funzione del numero di 50 cicli (b).

Tabella 2. Prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di EVA/Super P, EVA/KJB e EVA/Grafite in presenza di additivi BYC 2061 e PEG 400, depositati su fibra di vetro con aggiunta della soluzione di polisolfuri 0.1 M tramite l'elettrolita, in termini di numero di cicli stabili C/10, di capacità teorica (%) ed efficienza Coulombica (%).

	N° cicli @ C/10	% Capacità teorica (1673 mAh/g)	% Efficienza Coulombica 10°ciclo	% Efficienza Coulombica 100°ciclo
EVA/Super P	160	83	99	100
EVA/KJB	240	86	99.86	99.4
EVA/Grafite	500	30	99.25	98.85

Le celle assemblate con gli elettrodi a base di EVA/KJB e EVA/Super P mostrano prestazioni elettrochimiche sensibilmente più elevate in termini sia di efficienza Coulombica che di capacità

specifica rispetto a quelle assemblate con elettrodi a base di EVA/grafite. In particolare gli elettrodi a base di EVA/KJB hanno mostrato prestazioni più alte dal punto di vista della capacità specifica e della stabilità anche se il 'fading' è maggiore rispetto agli elettrodi EVA/Super P. Tutte le celle assemblate con i tre i conduttori elettronici hanno mostrato un'alta efficienza Coulombica, in particolare quelle a base di EVA/Super P anche dopo 100 cicli mostrano una completa reversibilità del processo.

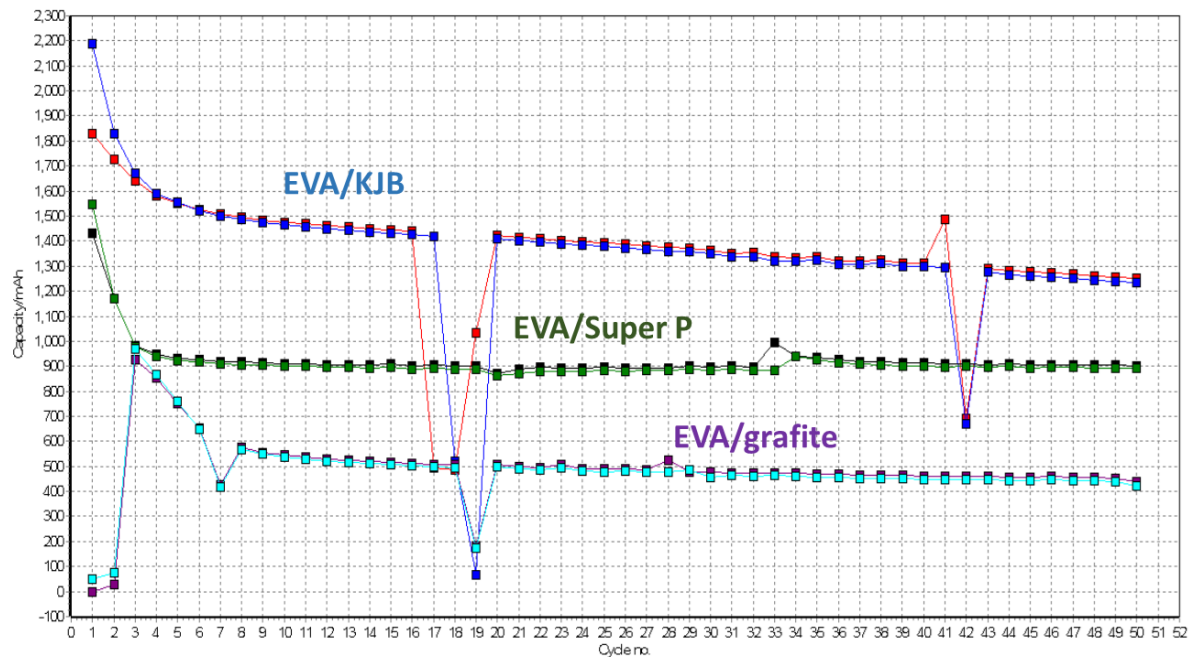


Figura 14. Capacità carboni in funzione del numero di cicli.

Sono state ottenute celle in cui è stata raggiunta una capacità di 900 mAh g^{-1} stabile anche dopo più di 100 cicli, con un'efficienza Coulombica che varia dal 99 %- al 100%. Pertanto l'elettrodo a base di carbone EVA/Super P depositato su fibra di vetro rappresenta un potenziale candidato per le celle semi-flusso Li/polisolfuri.

Le celle assemblate con gli elettrodi a base di EVA/Super P mostrano prestazioni elettrochimiche sensibilmente più elevate in termini di efficienza Coulombica, pari al 100% anche dopo i primi 100 cicli, e di capacità specifica rispetto a quelle assemblate con elettrodi EVA/KJB. La morfologia degli elettrodi è stata valutata mediante microscopia elettronica (SEM). Il polimero EVA utilizzato come legante nei vari elettrodi si conferma essere elettrochimicamente stabile in presenza dei polisolfuri favorendo ciclazioni a lungo termine e a buoni valori di capacità specifica, rappresentando un valido legante alternativo ecocompatibile per le batterie Li/polisolfuri.

L'analisi mediante spettroscopia di impedenza è stata effettuata utilizzando il modello di Deng et al. [24] (Figura 15) per questo tipo di cella.

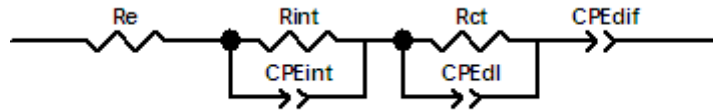


Figura 15 – Circuito equivalente per la cella Zolfo/Litio [24].

In questo modello R_e rappresenta la resistenza dell'elettrolita. R_{int}/CPE_{int} è la resistenza di contatto all'interfase e la sua capacità relativa nel corpo dell'elettrodo. Questi elementi simulano il trasferimento elettronico fra i grani del carbone. R_{ct}/CPE_{dl} rappresentano la resistenza al trasferimento di carica della specie elettroattiva e la sua capacità relativa all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Infine CPE_{dif} rappresenta l'impedenza diffusiva che riferita al processo di diffusione degli ioni Litio.

L'analisi dell'impedenza è stata effettuata sul migliore dei materiali compositi, EVA/Super P. Le celle assemblate con gli elettrodi a base di EVA/Super P evidenziano che l'interfaccia dell'elettrodo cambia in modo drastico dopo il primo ciclo di carica/scarica. Inizialmente il diagramma di Nyquist mostra un solo semicerchio con un massimo ad una frequenza di circa 315 Hz ed un diametro di circa 760 Ω seguito da un caratteristico aumento dell'impedenza immaginaria tipica di un elettrodo limitato da un processo di diffusione (in questo caso presumibilmente si tratta del Litio). In questa situazione in cui la batteria non ha ancora ricevuto la prima scarica/carica, sia il processo di trasferimento elettronico fra i grani di cui è composto l'elettrodo a base di carbone che la diffusione della specie redox all'interfase elettrodo/soluzione, in questo caso presumibilmente Li_2S_4 , sono limitate.

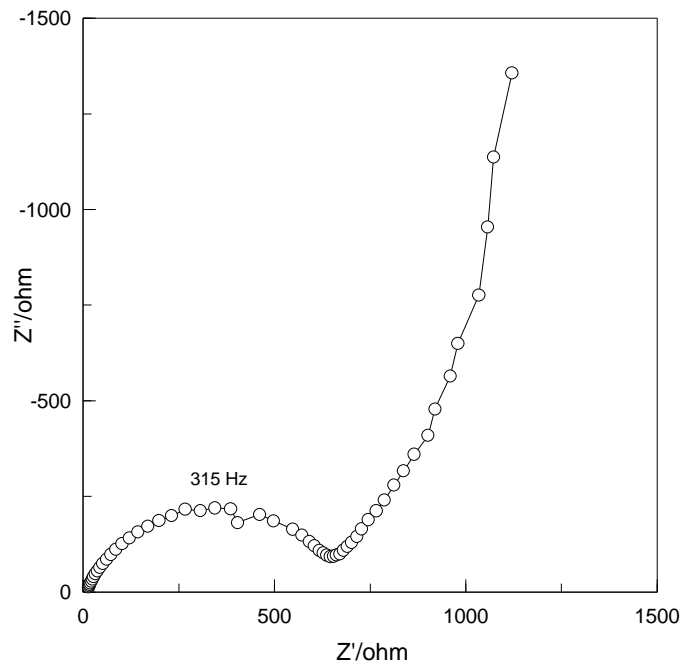


Figura 16. Diagramma di Nyquist iniziale per cella con elettrodo EVA/Super P.

Al secondo ciclo di carica e scarica la situazione si è modificata radicalmente. L'impedenza si riduce di un fattore 10. Il circuito equivalente proposto riesce a fittare in modo eccellente i dati sperimentali ed è possibile ricavare i diversi parametri fisici correlati allo spettro.

In primo luogo si osserva che il primo semicerchio ha il massimo ad una frequenza molto più alta compresa tra 2511 e 3971 Hz. In questo caso la specie elettroattiva riesce a passare attraverso l'interfase e si osserva un secondo semicerchio a frequenze molto più basse comprese tra 1.25 e 3.16 Hz che è correlato alla resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Tuttavia si osserva una differenza tra processo di carica e processo di scarica. In scarica la resistenza di contatto intergranulare evidenziata dal diametro del

semicerchio ad alte frequenze e circa doppia (103Ω) che in carica (44Ω). Anche la resistenza al trasferimento di carica evidenziata dal secondo semicerchio è maggiore in scarica (161Ω) che in carica (60Ω).

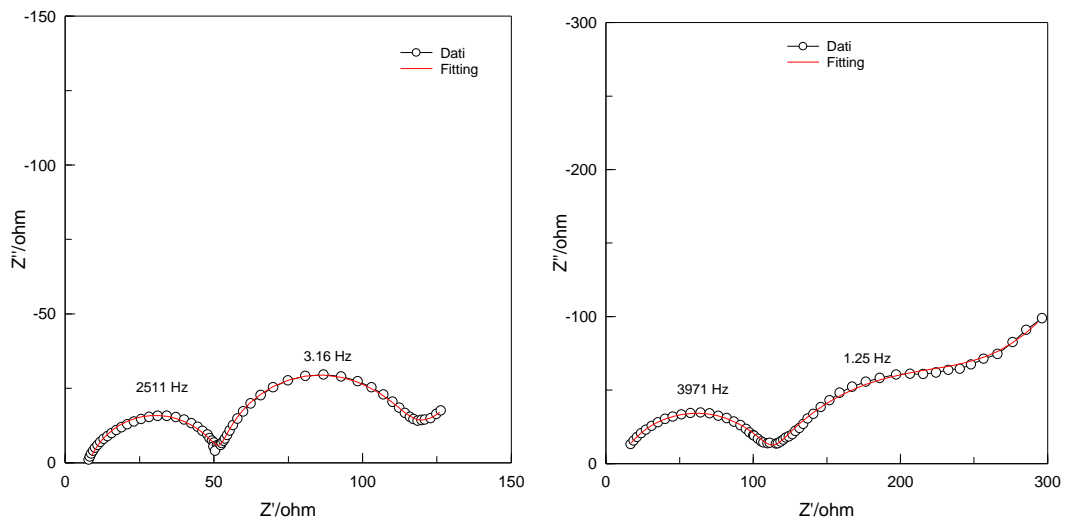


Figura 17. Diagramma di Nyquist dopo seconda carica (sx) e scarica (dx) per cella con elettrodo EVA/Super P.

Dopo 10 cicli la situazione si è ulteriormente modificata. Le frequenze sono rimaste dello stesso ordine di grandezza ma la resistenza di contatto intergranulare evidenziata dal diametro del semicerchio ad alte frequenze è diminuita sia in carica che in scarica a circa 20Ω . Anche la resistenza al trasferimento di carica evidenziata dal secondo semicerchio è diminuita ma rimane sempre maggiore in scarica (142Ω) che in carica (30Ω).

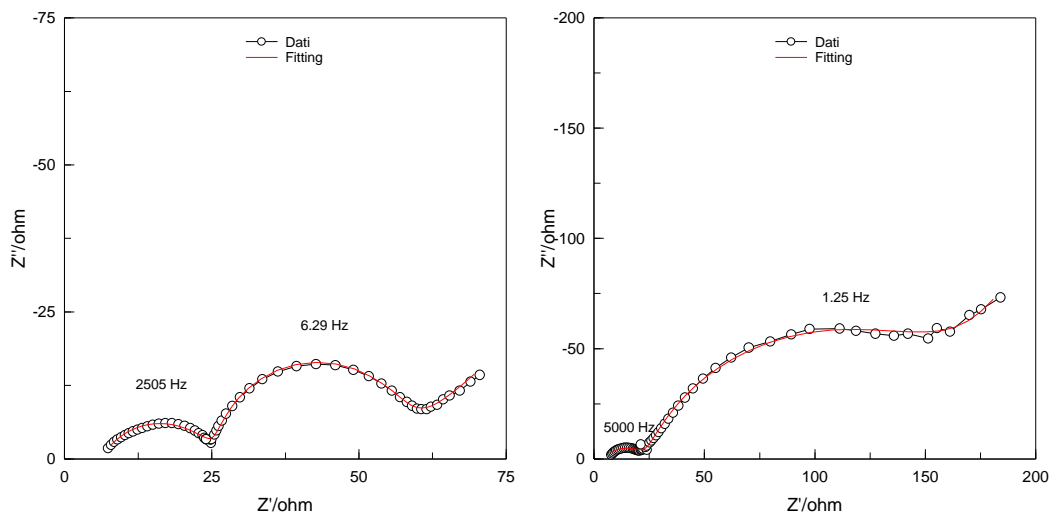


Figura 18 – Diagramma di Nyquist dopo decima carica (sx) e decima scarica(dx) per cella con elettrodo EVA/Super P.

L'impedenza indica abbastanza chiaramente che il processo di carica e scarica è limitato dal trasferimento di carica all'interfase elettrodo/soluzione delle specie elettroattive che in scarica è peggiore che in carica. In ogni caso la diminuzione il materiale evidenzia un miglioramento sia nel processo di carica e scarica (diminuzione di R_{ct}) che nel processo di trasferimento elettronico fra i grani del carbone (diminuzione di R_{int})

Tabella 3. Parametri Fitting secondo il circuito di Fig. 19.

	R_e/Ω	CPE_{int}/F	R_{int}/Ω	CPE_{dl}/F	R_{tct}/Ω
Inizio	5.3	6.9E-7	696	-	-
2 carica	7.9	1.0E-5	44	9.5E-4	60
2 scarica	8.7	4.9E-6	103	1.7E-3	161
10 carica	6.2	5.2E-5	19	8.8E-4	30
10 scarica	4.2	1.5E-4	20	1.5E-3	142

2.3 Cella semi flow

Le prove dei materiali relativi alle Batterie Li/S semiflow verranno effettuate attraverso il sistema di prova schematizzato in **Figura 19**. Sarà utilizzata una cella singola a T in teflon ed acciaio. La cella con un volume interno libero di ca. 1 cm³ è costituita da due portacorrente in acciaio inox del diametro di 0.785 cm² tra i quali viene inserita la batteria costituita da un catodo in carbon paper ed un anodo in litio separati da una membrana in fibra di vetro. L'elettrolita è costituito da una miscela DOL/DME LiTFSI 1 M e LiNO₃ 0.2 M a cui viene aggiunto il catolita liquido TEG/DME Li₂S₈ 0.5 M. Tale soluzione sarà fatta circolare nella cella attraverso i fori di adduzione (IN) e di scarico (OUT) posti sulla sommità e sul lato della cella, per mezzo di una micro pompa peristaltica (Takasago). La pompa a portata fissa pari a 0.45 ml min⁻¹ pesca in un piccolo serbatoio di accumulo di volume 10 ml. Un ciclatore (Maccor) connesso al sistema consentirà la caratterizzazione elettrochimica.



Figura 19. Schema del sistema di prova allestito per la misura delle celle semi flow.

3 Conclusioni

Riepilogando tre diversi tipi di materiale conduttivo quali il carbone Super P, il carbone KJB e la grafite a diversa area superficiale sono stati testati per valutare il loro effetto sulle prestazioni elettrochimiche della cella. Le celle sono state assemblate secondo la configurazione semi-flusso, in cui l'unico carico di zolfo attivo è rappresentato da una soluzione mista di polisolfuri aggiunta unicamente mediante l'elettrolita. Questo permette di avere un'elevata disponibilità dello zolfo tanto è vero che al primo ciclo la batteria assemblata con i carboni ad alta e media area superficiale possiedono una capacità prossima a quella teorica. La presenza di un catolita liquido rende l'assemblaggio della cella estremamente facile. Infatti è possibile allestire la cella allo stato solido ed introdurre la soluzione di polisolfuri solo al termine dell'assemblaggio. Le celle assemblate con gli elettrodi a base di KJB e Super P mostrano dunque prestazioni elettrochimiche più elevate in termini sia di efficienza Coulombica che di capacità specifica rispetto a quelle assemblate con elettrodi a base di grafite. Tuttavia, tutte le celle assemblate con i tre i conduttori elettronici hanno mostrato un'alta efficienza Coulombica, in particolare quelle a base di Super P anche dopo centinaia di cicli mostrano una completa reversibilità del processo (100 %). In particolare gli elettrodi a base di KJB grazie alle loro caratteristiche di elevata capacità specifica e di stabilità rappresentano dei potenziali candidati promettenti per la realizzazione di celle Li/S semi-flow.

4. Abbreviazioni ed acronimi

LIB: batterie agli ioni litio
KJB: Ketjenblack
LITFSI: litio bistrifluorometanesulfonilimide
EVA: etilen vinil acetato
DOL: 1,3 diossolano
DME: dimetossietano
TEGDME: tetraetilenglicol dimetil etere
LiNO₃: nitrato di litio

4 Riferimenti bibliografici

- ¹ A. Z. Weber M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick and Q. Liu, "Redox flow batteries: a review" *J. Appl. Electrochem* (2011) 41, 1137-1164
- ² Lu, Y. & Goodenough, J. B. Rechargeable alkali-ion cathode-flow battery. *J. Mater. Chem.* 21, 10113–10117 (2011).
- ³ Lu, Y., Goodenough, J. B. & Kim, Y. Aqueous cathode for next-generation alkali-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 5756–5759 (2011).
- ⁴ Wang, Y., Wang, Y. & Zhou, H. A Li-liquid cathode battery based on a hybrid electrolyte. *ChemSusChem* 4, 1087–1090 (2011).
- ⁵ Zhao, Y., Wang, L. & Byon, H. R. High-performance rechargeable lithiumiodine batteries using triiodide/iodide redox couples in an aqueous cathode. *Nat. Commun.* 4, 1–7 (2013).
- ⁶ Li, N. et al. An aqueous dissolved polysulfide cathode for lithium-sulfur batteries. *Energy Environ. Sci.* 3307–3312 (2014).
- ⁷ Rauh, D., et al. "A lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte" *J. Electrochem. Soc.* (1979) 126, 523-527
- ⁸ R. Demir-Cakan "Li/S batteries: simple approaches for superior performance" *Energy Environ. Sci.* 6, (2013), 176
- ⁹ Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* 104, 4303–4417 (2004).
- ¹⁰ A. Manthiram, Y. Fu and Y.S. Su "Challenges and Prospects of Li/S batteries" *.Acc. Chem. Res.* (2013), 46,1125-1134
- ¹¹ a) L. C. Jonghe , D. J. Visco , Y. S. Nimon , B. D. Katz , US Patent US8758914 B2 , 2011 ; b) J. Xiao , J. Zhang , G. L. Graff , J. Liu , W. Wang , J. Zheng , W. Xu , Y. Shao , Z. Yang , US Patent 20130260204 ,2012 ; c) J. Xiao , J. Liu , H. Pan , W. A. Henderson , US Patent 14/530,442 , 2014
- ¹² K. Dong, S. Wang and J. Yu "A lithium/polysulfide semi-solid rechargeable flow battery with high output performance" *RSC Adv.*, 2014, 4, 47517-47520
- ¹³ Yang, Y., Zheng, G. & Cui, Y. A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage. *Energy Environ. Sci.* 6, 1552–1558 (2013).
- ¹⁴ Rauh, R. D., Abraham, K. M., Pearson, G. F., Surprenant, J. K. & Brummer, S. B. Lithium-dissolved sulfur battery with an organic electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 126, 523–527 (1979).
- ¹⁵ Fan, F. Y. et al. Polysulfide flow batteries enabled by percolating nanoscale conductor networks. *Nano Lett.* 14, 2210–2218 (2014).
- ¹⁶ Duduta, M. et al. Semi-solid lithium rechargeable flow battery. *Adv. Energy Mater.* 1, 511–516 (2011).
- ¹⁷ Hamelet, S. et al. Non-aqueous Li-based redox flow batteries. *J. Electrochem. Soc.* 159, A1360–A1367 (2012).
- ¹⁸ Li, Z. et al. Aqueous semi-solid flow cell: demonstration and analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 15833–15839 (2013).
- ¹⁹ Chen, H., Zou, Q., Liang, Z., Liu, H., Li, Q., Lu, Y., Sulphur-impregnated flow cathode to enable high-energy-density lithium flow batteries. *Nature Communications* (2015).
- ²⁰ Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M. H., Hajimolana, S. A., Mjalli, F. S. & Saleem, M. Progress in flow battery research and development. *J. Electrochem. Soc.* 158, R55–R79 (2011).
- ²¹ Li, L. et al. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage. *Adv. Energy Mater.* 1, 394–400 (2011).
- ²² Song, Z. & Zhou, H. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials. *Energy Environ. Sci.* 6, 2280–2301 (2013).
- ²³ Hamelet, S., Larcher, D., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Silicon-based nonaqueous anolyte for Li redox-flow batteries. *J. Electrochem. Soc.* 160, A516–A520 (2013).
- ²⁴ Deng Z., Zhang Z., Lai Y., Liu J., Li J., Liu X., *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (4) A553-A558 (2013)